JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Kémia Tanszék Könyvtára

Magyar

Kémiai Folyóirat

Kémiai Közlemények

105. ÉVFOLYAM, 1999

1

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Kémia Tanszék Könyvtára
Lelt. napló: VI. 5
Lelt. szám: 4117

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE TUDOMÁNYOS FOLYÓIRATA
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI
MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT 105. ÉVFOLYAM, 1. SZÁM 1–38. OLDAL, BUDAPEST 1999. JANUÁR

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények

CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 1. szám, 1999. január

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

A Magyar Kémiai Folyóirat szerkesztőbizottsága:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Kapui Imre, Gyurcsányi E. Róbert, Tóth Klára, Nagy Géza, Meral Arca, Emin Arca és *Wolfgang Frei:* Sztirol-metakrilsav-blokk-kopolimer micellákkal módosított polipirrolfilmek vizsgálata pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás módszerrel 1

Vértes Attila, Klencsár Zoltán, Kuzmann Ernő és *Gál Miklós:* Fullerén(ferrocén)$_2$ és dekametil-ferrocén ^{57}Fe-Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata 10

Novák Tibor, Keglevich György, Imre Tímea, Bakó Péter, Újszászy Kálmán, Ludányi Krisztina és *Tőke László:* Foszfonoalkil-oldalláncot tartalmazó azakoronák szintézise és komplexképzési tulajdonságainak a vizsgálata 16

Gáspár Atila, Sógor Csilla és *Posta József:* Cr(III) és Cr(VI) on-line dúsítása és lángatomabszorpciós spektrometriás meghatározása cigarettamintákban 22

Kovácsné Hadady Katalin, Lukács Mónika és *Barcsa Gabriella:* Ionpár-rétegkromatográfia OPLC-vel, III. 28

Kovácsné Hadady Katalin, Lukács Mónika és *Barcsa Gabriella:* Ionpár-rétegkromatográfia OPLC-vel, IV. 34

CONTENTS

I. Kapui, R. Gyurcsányi, G. Nagy, K. Tóth, M. Arca, E. Arca and *W. Frey:* Investigation of styrene-methacrylic acid block copolimer micelle doped polypyrrole films by scanning electrochemical microscopy 1

A. Vértes, Z. Klencsár, M. Gál and *E. Kuzmann:* Mössbauer study of fullerene(ferrocene)$_2$ and decamethyl-ferrocene 10

T. Novák, Gy. Keglevich, T. Imre, P. Bakó, K. Újszászy, K. Ludányi and *L. Tőke:* Synthesis and complex forming ability of phosphonalkyl-azacrown ethers 16

A. Gáspár, Cs. Sógor and *J. Posta:* Determination of Cr(III) and Cr(VI) in tobacco by on-line preconcentration flame atomic absorption spectrometry 22

K. Kovács-Hadady, M. Lukács and *G. Barcsa:* Ion-pair thin-layer chromatography by means of OPLC, III. 28

K. Kovács-Hadady, M. Lukács and *G. Barcsa:* Ion-pair thin-layer chromatography by means of OPLC, IV. 34

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. január

Sztirol - metakrilsav - blokk - kopolimer micellákkal módosított polipirrolfilmek vizsgálata pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás módszerrel*

KAPUI Imre[1], GYURCSÁNYI E. Róbert[1], TÓTH Klára[1], NAGY Géza[2], Meral ARCA[3], Emin ARCA[4], Wolfgang FREY[5]

[1]*MTA Műszaki Analitikai Kémiai Tanszéki Kutató Csoport, Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, 1111. Budapest, Gellért tér 4.*

[2]*Janus Pannonius Tudományegyetem, TTK, Általános és Fizikai Kémiai Tanszék 7601. Pécs, Ifjúság u. 6.*

[3]*Department of Chemistry, University of Kocaeli, 41000 Kocaeli, Turkey*

[4]*Department of Chemical Engineering, University of Kocaeli, 41000 Kocaeli, Turkey*

[5]*Department of Biomedical Engineering, Duke University, NC 27708, USA*

Különböző funkciójú kémiailag módosított elektródokat gyakran készítenek úgy, hogy elektrokémiai úton vezető polimer filmmel vonják be az elektródok felületét. E folyamatban igen gyakran frissen desztillált pirrolt használnak reagensként az elektrokémiai oxidációhoz. A pirrol oxidációja az elektródfelületet bevonó oldhatatlan filmet eredményez. A különböző módon készített polipirrolfilmek rendszerint maguk is elektroaktívak. A polipirrolfilmekben végbemenő áramvezetés mechanizmusának megismerésével a filmek redoxi sajátságainak vizsgálatával kiterjedt irodalom foglalkozik[1].

Elektrokémiailag készített, térhálós polipirrol-mátrixok különböző anyagféleségeket zárhatnak magukba. Ennek megfelelően enzimmel[2,3], antitestekkel[4], ionofórokkal, optikailag vagy elektrokémiailag aktív komponensekkel[5] módosított polipirrolfilmek hozhatók létre. Enzim szenzorok, elektrokatalitikus elektródok, immunanalitikai érzékelők, ion-szelektív vagy mintaelődúsító filmek készíthetők ilyen módon. A vezető polimer filmek tulajdonságait és viselkedését megváltoztathatjuk a töltéskompenzáló ionok alkalmas megváltoztatásával, kicserélésével is. Jól ismert, hogy az immobilizált polimer filmek redoxi- reakcióival egyidőben az oldat és a film között ion- transzport-folyamatok játszódnak le. Az iontranszport-folyamat sajátságait kihasználva különböző, gyakorlatilag fontos funkciók nyerhetők. Így például ionkromatográfiásan elválasztott elektroinaktív ionok[6] amperometriás detektációja végezhető el[7] vezető polimerrel bevont elektródok segítségével. Készíthetők olyan elektródok is, amelyek képesek adott ionos farmakont coulombmetriás pontossággal élő szervezetbe juttatni[8]. Egy ilyen elektród ultramikro változata nagy térbeli felbontást biztosíthat.

Érdekes módon bizonyos speciálisan készített polipirrolfilmek esetében lehetőség van arra, hogy az ioncserélő sajátságot megváltoztassuk, egy anioncserélő filmet a mátrix redoxi állapotának megváltoztatásával kationcserélővé alakítsunk[9].

A polipirrolfilmek vezetési sajátságai és elektrokémiai viselkedése nagymértékben függ a készítési körülményektől és a mátrixba zárt anyagféleségek tulajdonságaitól. Nagyszámú közlemény[10,11,12,13] foglalkozik a töltéskiegyenlítő ionoknak a film redoxireakcióival – azaz átkapcsolásával – együttjáró adszorpciós, deszorpciós folyamataival. Ha polianionokat zárunk be polipirrolfilmbe, akkor ezek nagy méretük miatt nem vehetnek részt az elektrokémiai átkapcsoláshoz szükséges, az elektroneutralitást biztosító töltéskiegyenlítő iontranszport-folyamatban. Ekkor más, mozgékony ionoknak kell semlegesíteni a membrán töltését, az említett esetben tehát az ellenkező irányba mozgó kisméretű kationoknak[10,14].

A különböző monomerekből készített blokkok összekapcsolásával képzett polimer láncot blokk-kopolimernek hívjuk. Várható, hogy a blokk--kopolimerek specifikus viselkedésükből adódóan a gyakorlati élet különböző területein nyernek alkalmazást a jövőben. Ezzel kapcsolatban a festékek, bevonatok, ragasztók készítését, elektronikus eszközök gyártási csúcstechnológiáit, a bioszenzorkutatást, a gyógyászati és fototechnológiai felhasználásokat szokásos leggyakrabban említeni.

A blokk-kopolimerek sajátosan viselkednek, ha olyan szelektív oldószerekben oldjuk fel őket, amelyek az egyik blokkot jól oldják, de a másikat kevéssé. Ebben az esetben a rosszul oldódó blokkot tartalmazó zárt, koncentrált

*Angolul megjelent: Journal of Physical Chemistry B, 102(49). 9934-9939. 1998.

magból és a jól oldódó blokkból képződő koronából álló szférikus micellákká szerveződnek[15,16]. A blokk-kopolimer micellák a klasszikus detergens micelláktól jelentősen különböznek, azoknál jóval stabilabbak és nagyobb méretűek.

Várható volt, hogy a blokk-kopolimerek illetve a blokk-kopolimer-micellák megfelelő körülmények között bezárhatók elektrolitikusan képzett polipirrolfilmbe. Az is valószínűnek látszott, hogy speciálisan kialakított blokk-kopolimer-egységek beépítésével a film sajátságai megváltoztathatók és így bizonyos alkalmazások számára alkalmassá tehetők.

A módosított vezető polimer filmek környezetében végbemenő transzportfolyamatok vizsgálatára különböző módszereket használtak. Közöttük különböző elektrokémiai, spektroelektrokémiai módszerek, ellipszometria[17], elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg[18,19,20,21] - technika érdemel említést elsősorban.

A pásztázó elektrokémiai mikroszkópia (SECM) egy új módszer, amely hatékonyan alkalmazható lokális koncentrációprofilok mikroskálán történő tanulmányozására. Újabban Arca és munkatársai[22] tanulmányozták polipirrol-rétegek viselkedését pásztázó elektrokémiai mikroszkópiásan. Mukájukban amperometriás ultramikro platinakorong mérőcsúcsot használtak. Kísérleteikben sikerült kétséget kizáró módon igazolni az elektrokémiai redoxifolyamatok következtében fellépő filmből kifelé, illetve a film felé irányuló ionfluxusokat. Sikerült detektálni a töltéskiegyenlítő ionok mozgását a határfázisban. Az eredmények alapján lehetőség volt a különböző kísérleti feltételek mellett végzett elektrokémiai reakció során kialakuló anionkizárás - kation-abszorpció arány mennyiségi viszonyainak becslésére. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal az is igazolható volt, hogy az elektroncsere-folyamat a polimer film - elektrolitoldat határfelületen játszódik le.

Hasonló módon Denuault és munkatársai[23] pásztázó elektrokémiai mikroszkópot használtak arra, hogy megfigyeljék a kloridkoncentráció változásait polianilinfilm közelében. Munkájukban ezüst-kloriddal bevont ezüst-mikrokorong-elektródot használtak potenciometriás üzemmódban. Anson és Kwak[24] a $Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4-}$ töltéskiegyenlítő ionok polivinil-piridin filmből történő kiáramlását monitorálta, míg Anson és Lee[25] $Os(bpy)_3^{3+}$/$Os(bpy)_3^{4+}$ fluxusokat tanulmányozott Nafion/víz határfelületen.

Az alábbiakban leírt kísérleteinkben sztirol - metakrilsav blokk-kopolimerből szerveződött micellákat zártunk be polipirrolfilmbe és az így képzett elektródmódosító film sajátságait vizsgáltuk elektrokémiai módszerekkel és pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás technika alkalmazásával.

A használt kopolimer esetében a sztirol-blokk hidrofób, míg a metakrilsav hidrofil karakterű[26,27]. Ezek különböző módon oldódnak különböző oldószerekben. A micellák spontán kialakulását dioxán:víz 80:20 (térfogat:térfogat) oldószerelegyben segítettük elő. A dioxán mindkét blokkot jól oldja, a víz azonban a polisztirol-blokknak nem jó oldószere. Ebben az oldószer-elegyben a micellák méreteloszlása szűk és azok polisztirol magja a dioxán jelenléte miatt duzzadt.

Kísérleti rész

Vegyszerek.

A pirrolt (Ventron, Karlsruhe, Németország) használat előtt frissen desztilláltuk vákuum alatt. Néhány napig nitrogénatmoszférában hűtőszekrényben tároltuk. Az ionszelektív káliumelektród-membrán készítéséhez használt anyagok közül a poli-(vinil-klorid) (PVC), a 2-nitrofenil-oktiléter (oNPOE), a kálium-tetrakis-(4-klorofenil)-borát (KTpClPB) és a tetrahidrofurán (THF) a Fluka (Buchs, Svájc) terméke volt. Az aktív ligandumként alkalmazott BME-44 anyagot (2,2'-bis[3,4-(15-korona-5)-2-nitrofenilkarbamoximetil]-tetradekán) a Budapesti Műszaki Egyetem Szerveskémiai Technológia Tanszékén szintetizálták[28].

A sztirol - metakrilsav blokk-kopolimert a University of Texas at Austin Kémiai és Biokémiai Tanszékén és Polimer Kutató Centrumában szintetizálták és jellemezték a 27,29,30 irodalmakban részletezettek szerint. A blokk-kopolimer Petr Munk professzor önzetlen ajándéka volt.

A blokk-kopolimer (PS-b-PMMA) az alábbi fizikai tulajdonságokkal volt jellemezhető: gélkromatográfiásan mért molekulatömeg: 47700, a polisztirol NMR-rel mért tömegaránya: 55.0%, a micellák moláris tömege dioxán : víz 80:20 térfogatarányú oldószerelegyben $3,7 \times 10^6$, a micella-mag mérete: 18 nm.

Az alkalmazott szervetlen só vegyszereket (KCl, $CaCl_2$ és $Cd(NO_3)_2$) a Fluka (Buchs, Svájc) cégtől vásároltuk. Az oldatokat kétszer desztillált vízzel készítettük.

Elektródok

A pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás mérőcsúcsokat 25 μm átmérőjű platina- és arany-huzalokból készítettük Bard és munkatársai[31] által kidolgozott módszer szerint. Az elektródokat minden kísérlet előtt nedvesen políroztuk 0.05 μm szemcsenagyságú alumínium-oxid polírozó szuszpenzióval. Az aranyelektródot néhány

másodpercre higanytócsába mártva alakítottuk amalgámelektróddá.

Az irodalomban[32,33] megadott módon készített káliumion-szelektív-elektródokat használtunk a K^+ ionfluxusok monitorálására. Az ionszelektív koktél összetétele a következő volt: 4 tömeg % BME-44, 10 tömeg % PVC, 86 tömeg % oNPOE és 70 mól % KTpClPB.

500 μm átmérőjű platinahuzalt (Goodfellow, Cambridge, UK) használtunk a pirrolréteget hordozó elektród készítéséhez. Ekkor úgy jártunk el, hogy a platinahuzal kb. 10 mm hosszú darabját beforrasztott végű üvegkapillárisba helyezve kb. 5 mm hosszan üvegoszlopba olvasztottuk vákuum alkalmazásával. E művelet során vigyáztunk, hogy a platinadrót végét szabadon hagyjuk a kapilláris belsejébe nyúlni az elektromos kontaktus biztosítására. Ezután az üvegoszlop véglapját csiszolóvászonnal addig csiszoltuk, míg a platinahuzal korongként megjelent a véglap centrumában. Majd a véglapot több lépésben mind finomabb (1 - 0,05 μm szemcseméretű) alumínium-oxid-szuszpenzióval políroztuk nedvesen. Az elektromos kontaktus biztosítására a kapilláris belsejébe ezüst epoxipasztát és rézhuzalt juttattunk és az elektródot két órára 105 C°-os szárítószekrénybe tettük. Az így készített elektród platinakorongját vontuk be elektrokémiai úton a vizsgálandó polipirrolréteggel.

A pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás méréseket egy 15 ml térfogatú Pyrex-üvegből készült mérőcellában végeztük. Az amperometriás mikroszkópiás kísérletekben platinahuzalt használtunk segédelektródként. Vonatkozási elektródként kettős sóhidas kalomelelektródot alkalmaztunk 0.1 mol/l-es KNO_3 sóhíd elektrolittal. A blokk-kopolimer micellákkal módosított polipirrolréteget hordozó 500 μm átmérőjű szubsztrátelektród potenciáljának és az amperometriás áramerősséget regisztráló amalgámozott aranyelektród mérőcsúcs potenciáljának szimultán kontrollálására bipotenciosztátot (BIPAD, Tacussel, Lyon, Franciaország) használtunk.

A potenciometriás elektrokémiai mikroszkópiás mérésekben Radelkis OP-208/1 pH mérővel mértük a mérőcsúcs elektródpotenciálját. Ebben az esetben 0.1 mol/l-es lítium-acetát-oldatot töltöttünk az itt használt kettős sóhidas telített kalomelelektród külső áramkulcsába elektrolitként. A szubsztrátelektród potenciáljának kontrollálására, átkapcsolására egy speciális, laboratóriumunkban készített, elemmel meghajtott elektródpotenciál-programozót alkalmaztunk.

A laboratóriumunkban épített pásztázó elektrokémiai mikroszkóp felépítését, működését a korábbiakban[34] részletesen leírtuk. A készülék három nagyfelbontású, precíziós, léptetőmotor meghajtású pozicináló szerkezetre (Newport, Evry, Franciaország) épül, melyek működését és az adatgyűjtést személyi számítógép irányítja PC-Lab 812 interfész (Advantech, Sunnyvale, CA, USA) segítségével.

A polipirrolfilm készítése

A polipirrolfilm készítéséhez 5 mg sztirol - metakrilsav blokk-kopolimert oldottunk fel 5 ml keverékoldószerben (80 térfogat % dioxán: 20 térfogat % víz). A micellák spontán kialakulására 15 percet vártunk. Eközben ultrahangos rázást alkalmaztunk, hogy megakadályozzuk a klaszterképződést. Ezután 500 μl frissen desztillált pirrolt adtunk a micellákat tartalmazó oldathoz és az oxigént nagytisztaságú nitrogénnel kiűztük. Előzetes kísérletek során megállapítottuk, hogy a nagyobb pirrolkoncentráció nagyobb filmképződési sebességet eredményez. Ugyanakkor azonban a micellákat tartalmazó oldat stabilitása csökken a pirrolkoncentráció növelésével. Az elektródfelület-bevonási kísérleteinkben alkalmazott pirrolkoncentráció, amely megválasztásához próbálgatással jutottunk, jó kompromisszumnak bizonyult. Kielégítő filmképzési idő mellett a micellatartalmú oldat stabilitása is megfelelőnek bizonyult.

A polimer filmet 1.9 V munkaelektród-potenciál melletti potenciosztatikus elektrokémiai oxidációval alakítottuk ki az 500 μm átmérőjű platinakorong-elektródon. Potenciosztátként BAS-100 B/W elektrokémiai munkaállomást (Bioanalytical System, West Lafayette, IN, USA) használtunk. Az elektropolimerizációhoz kloridozott ezüsthuzalból kialakított Ag/AgCl vonatkozási elektródot alkalmaztunk, legalább 90 perces elektrolízisidő mellett. A frissen készített filmet a kísérletek megkezdése előtt ioncserélt vízzel öblítettük le.

Pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás eljárás

A polisztirol - polimetakrilsav micellákkal módosított filmet két különböző módon telítettük kationokkal. Az egyik eljárás szerint a filmet 0.01 mol/l-es $Cd(NO_3)_2$ oldatban elektrokémiailag redukáltuk. A kísérletek másik részében a filmet hordozó elektródot egy éjszakán át 0.1 mol/l-es KCl oldatban áztattuk. A filmet minden alkalommal alaposan mostuk, mielőtt az elektródot a mikroszkóp mérőcellájába vittük.

A mikroszkópiás kísérletek megkezdése előtt a vizsgálandó a filmmel bevont szubsztrátelektródot a cellába juttattuk felületével vízszintesen, felfelé fordítva. A Cd^{2+}-ion-kibocsátás nyomonkövetésekor a cellába 0.1 mol/l koncentrációjú KCl-oldatot, a K^+-kibocsátási

kísérletekkor pedig 0.1 mol/l koncentrációjú $CaCl_2$-oldatot pipettáztunk. Az oxigént a mérőcellából nagytisztaságú nitrogén átbuborékoltatásával űztük ki, vagy az oxigén eltávolítása érdekében néhány Na_2SO_3-kristályt és nyomnyi mennyiségű Cu^{2+}-ionokat adtunk az alapelektrolithoz.

A polipirrol - polisztirol-polimetakrilsav filmből kiáramló ionfluxus monitorálását előre megválasztott szubsztrát-elektródpotenciál mellett végeztük, a töltéskiegyenlítő kationok sajátságának megfelelően ionszelektív elektródot tartalmazó potenciometriás-, vagy amperometriás mérőcsúcsot használva. A kationok kiáramlásának előidézésére a szubsztrátelektród potenciálját egy megfelelő negatív értékről alkalmas pozitív értékre változtattuk feltételezve, hogy a polipirrol oxidációja a filmben lévő, feleslegessé váló kationok oldatbalépésével jár együtt.

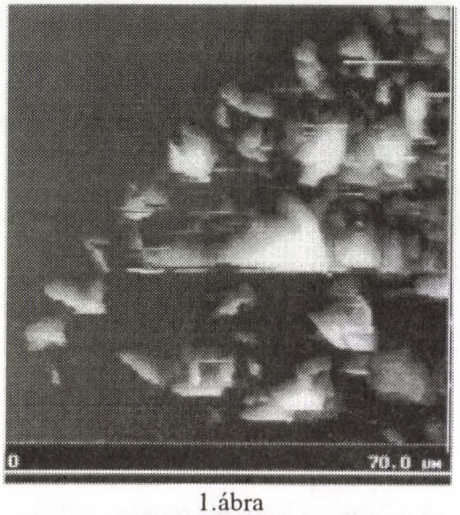
Az amperometriás mérések során a mikroszkóp mérőcsúcsát telített kalomel-elektróddal szemben -0.8 V-on tartottuk. Ebben az esetben a 25 μm átmérőjű arany-amalgám-elektródot függőlegesen mozgatva annak mérőfelületét a polimer film közelébe, attól kb. 10 μm távolságra pozicionáltuk és regisztráltuk a mérőcsúcson jelentkező amperometriás áram intenzitását. A kationkiáramlási kísérletek során az oxigénredukció áramát megfigyelve a negatív visszacsatolási hatás alapján becsültük a mérőcsúcs - film távolságot és ennek az alapján végeztük a pozicionálást.

Az elektrokémiailag készített film potenciálfüggő visszacsatolási sajátságának pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal történő vizsgálatához 2 mmol/l koncentrációjú ruténium-hexamin-klorid ($Ru(NH_3)_6Cl_3$) mediátort, 0.1 mol/l -es KCl-alapoldatot és a 25 μm átmérőjű platina-korong mérőcsúcsot használtunk.

Kísérleti eredmények és értékelésük

A polipirrol - polisztirol-polimetakrilát-film rétegvastagságának meghatározása

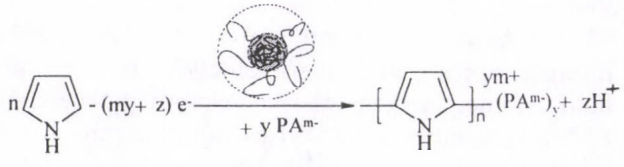
A polipirrol rétegvastagságát a platina-elektród felületén Bioscope-típusú (Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA) atomerő-mikroszkóp segítségével mértük meg. A polipirrollal módosított elektródot függőleges helyzetben rögzítettük egy vastag műanyag talpazatban. A talpazat tetejére egy cellát ragasztottunk, amit vízzel töltöttünk fel úgy, hogy az elektród módosított felülete a cellában tartózkodott, annak érdekében, hogy a mérés során a kapilláris erők okozta zavarásokat kiküszöböljük. Az elektródot a cellával együtt a mikroszkóp tárgyasztalára rögzítettük. Egy videomikroszkóp segítségével a mérőcsúcsot az üveg és a polipirrol határfelület közvetlen közelébe helyeztük. Ezután egy 70x70 μm területet végigpásztáztunk úgy, hogy a mikroszkópiás kép mind az üveg mind pedig a polipirrol réteg egy részét tartalmazza (1. ábra). A mérések azt mutatták, hogy a polipirrol felülete nagyon egyenetlen, a felületvastagságot az üveg- illetve a polipirrolfilm-területeken mért Z távolság-értékek különbségéből számítottuk ki. A mérések során 1-15 μm közötti filmvastagságokat kaptunk.



1.ábra
Atomerőmikroszkópiás felvétel a polipirrolfilm és a filmet körülvevő üveg közötti határfelületről. A felület nagysága 70x70 μm, a bal felső sarokban a sötét szín az üveg felületet mutatja, míg a világos színnel ábrázolt domborulatok a polipirrolfilmnek felelnek meg

A polipirrol - polisztirol-polimetakrilát-film előzetes elektrokémiai vizsgálata

A pirrol elektrokémiai polimerizációja során az alapelektrolit negatív töltésű ionjai beépülnek a képződő polimer film szerkezetébe. Munkánk során sikerült a pirrol elektrokémiai oxidációját úgy végeznünk, hogy a keletkezett polimer film mátrix nagyméretű, polianion karakterű sztirol - metakrilsav blokk-kopolimer micellákat (PA) zárt magába, amint az alábbiakban látható:



Felmerülhet a kérdés, hogy vajon az elektrokémiai oxidációra biztosított viszonylag hosszú idő alatt a vonatkozási elektródból származó kloridionok képesek-e elősegíteni a filmképződést a negatív töltésű kopolimer micellák távollétében. Ennek ellenőrzésére a pirrol elektrokémiai polimerizációját megkíséreltük elvégezni a kísérleti részben leírt feltételektől csak annyiban eltérve, hogy a blokk-kopolimer-micellákat nem adtuk az

oldathoz. Megfigyelésünk szerint ilyen feltételek mellett nem képződött polimer film a platina-elektród felületén. Ez valószínűsíti, hogy a micella-anionok beépülnek a polimer filmbe az elektropolimerizáció során.

A polimer film redoxireakciójának mechanizmusa a filmbe épült anionok sajátságától függ. Kísérleteinkben –mivel a filmet nagyméretű polianionok jelenlétében készítettük– a beépült anionok mobilitása kicsiny a filmben. Ezért a polipirrol (PPY) redoxi-átalakítása során a töltéskompenzációt kationok végzik:

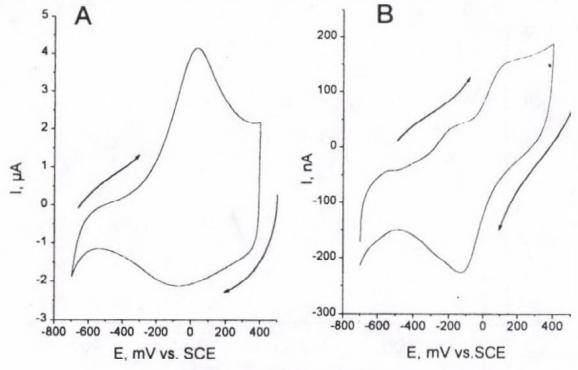
$$PPY / nPA^{m-} pC^{q+} \xleftrightarrow{pqe^-} PPY^{qp+} nPA^{m-} + pC^{q+},$$

ahol C^{q+} jelenti a kationokat.

Az 2. ábra különböző módon készített polipirrolfilmek ciklikus voltammogramjait hasonlítja össze. Az "A" voltammogram mozgékony kloridionok jelenlétében készített film esetében készült (1 mol/l KCl, 0.8 V elektródpotenciál, 30 s elektrolízisidő). A "B" voltammogramot pedig a blokk-kopolimer-micella-anionok jelenlétében készült film esetében kaptuk. A két voltammogram közötti különbség nyilvánvaló. Ez ugyancsak azt valószínűsíti, hogy a micellák jelenlétében képződő polimer magába zárja a micellaanionokat. A blokk-kopolimer-micellákat tartalmazó polimer elektrokémiai oxidációja két "hullámot" eredményez a voltammogramon, amelyek i_p értéke viszonylag kicsiny, e mellett az oxidációs elektródpotenciál a magasabb értékek felé tolódik. Ez jelzi, hogy a töltéskiegyenlítő ion mozgása gátolt az oxidáció során.

Az amperometriás, aktív mérőcsúccsal végzett pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás mérések során a céltárgy felszínére vonatkozó kémiai információt a visszacsatolási jelenség képezi. Elektrokémiailag reverzibilis amperometriás választ adó anyag oldatának jelenlétében elektromosan vezető felület közelsége a mérőcsúcson átalakult anyagot regenerálva növeli az amperometriás jelet (pozitív visszacsatolás). Ha azonban az elektródot szigetelő felülethez közelítjük az áram csökken (negatív visszacsatolás), mivel a céltárgy blokkolja az elektródfelületre irányuló elektroaktívanyag-diffúziót. Kérdéses, hogy ilyen vonatkozásban hogyan viselkedik a polimer film oxidált és redukált állapotában.

Ennek felderítése érdekében munkánkban megvizsgáltuk a blokk-kopolimer-micella tartalmú polipirrolfilm két állapotának amperometriás visszcsatolási sajátságát. A kísérletek során úgy jártunk el, hogy a polipirrolfilmet hordozó szubsztrátelektródot előzetesen -0.4 V-on redukáltuk vagy + 0.4 V-on oxidáltuk. Ezután a cella fenéklapján lévő furaton keresztül az elektródot vízszintesen felfelé fordítva a mérőcellába vezettük és a nyílást tömítve rögzítettük.



2. ábra
Különböző módon készített polipirrolfilmmel módosított platinaelektródok ciklikus voltammogramja. A polipirrolfilmet 500 μm átmérőjű platina-korongelektródon képeztük. A - a polipirrolfilm ellenionként mobilis Cl^- ionokat tartalmaz. Polarizációsebesség 50 mV/s, háttérelektrolit 0.1 mol/l KCl; B - a polipirrolfilm a töltéskiegyenlítésre anionos sajátságú sztirol - metakrilsav blokk-kopolimer-micellákat tartalmaz, Polarizációsebesség 50 mV/s, háttérelektrolit 0.1 mol/l KNO_3

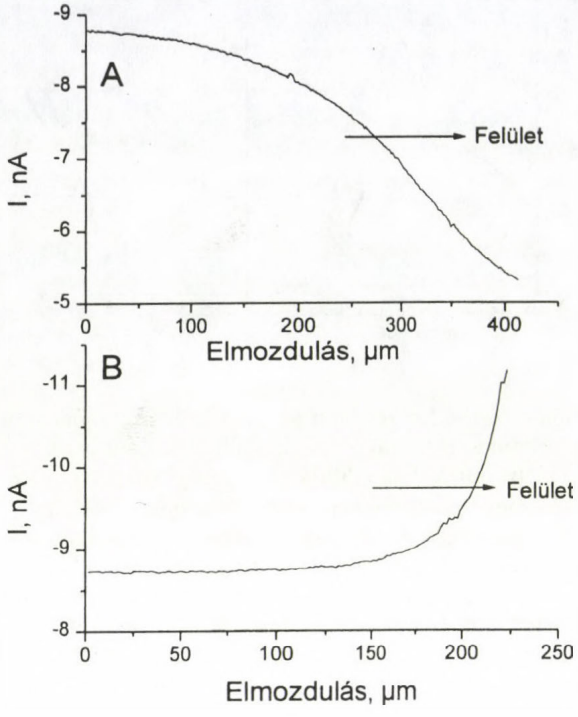
2 mmol/l koncentrációjú ruténium-hexamin klorid ($Ru(NH_3)_6Cl_3$) mediátort használva 25 μm átmérőjű platinakorong-mérőcsúcsot közelítettünk a film felületéhez, miközben regisztráltuk az amperometriás áramintenzitást -0.4 V elektródpotenciál mellett telített kalomelelektróddal szemben, oxigénmentesített 0.1 mol/l koncentrációjú KCl-háttérelektrolitban. Eközben a polimerrel bevont elektródra nem kapcsoltunk külső feszültséget. A kapott, gyakran "közelítő görbének" nevezett áramerősség - távolság görbéket a 3. ábrán láthatjuk. Az "A" regisztrátumot redukált film esetében kapuk, míg a "B" görbe az oxidált állapotú, blokk-kopolimer micella-tartalmú polipirrolfilm visszacsatolási sajátságát mutatja.

A két görbét összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a redukált és az oxidált állapotú film az amperometriás visszacsatolás szempontjából eltérően viselkedik. Amint az látható, a redukált polimer film esetében a negatív visszacsatolás, az oxidált film esetében pedig a pozitív visszacsatolás gyakorol hatást az amperometriás áramintenzitásra.

A polipirrol - polisztirol-polimetakrilát filmből kiáramló iontranszport monitorálása

A pásztázó elektrokémiai mikroszkópia jól alkalmazható lokális ionfluxusok tanulmányozására. Munkánkban célunk volt a

blokk-kopolimer-micellát tartalmazó polipirrol-filmek elektrokémiai redoxireakciója során végbemenő töltéskiegyenlítő elleniontranszportot vizsgálni e módszer segítségével.

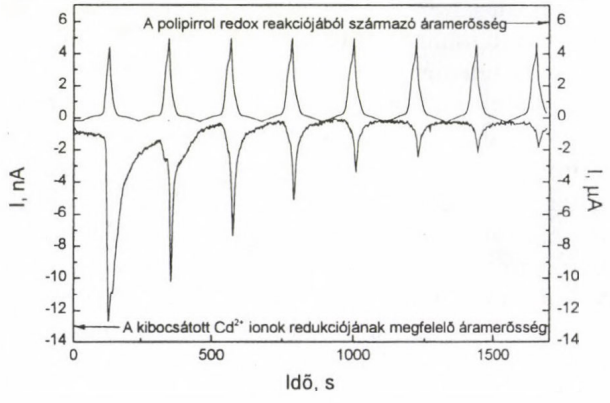


3. ábra.
A mérőcsúcsot kopolimer micellákat tartalmazó polipirrolfilmet hordozó elektródhoz közelítve készített amperometriás áramerősség - távolság függvények.
A- a filmet előzetesen -0.4 V-on redukáltuk
B- a filmet előzetesen +0.4 V-on oxidáltuk
Mérőcsúcs: 25 µm átmérőjű platina-korongelektród, mérőcsúcspotenciál: -0.4 V vs. telített kalomel- elektród, mediátor: 2 mmol/l koncentrációjú $Ru(NH_3)_6Cl_3$, alapoldat: 0.1 mol/l KCl

Valószínűnek látszott, hogy ha negatív töltésű blokk-kopolimer gömböcskéket zárunk be a polipirrolmátrixba, akkor a töltéskiegyenlítés szerepét mozgékony kationok veszik át, hasonlóan ahhoz, ahogy az más, nagyméretű anionok beépülése esetében történik. A kationfluxus-detektálás megkönnyítése érdekében Cd^{2+} -ionokat választottunk ellenionként. A Cd^{2+} -ionok kis koncentrációja is jól mérhető ugyanis oxigénmentesített oldatban amalgámozott arany-korong mikroelektróddal. Irreverzibilisen elektroaktív anyagot választva a visszacsatolási hatásokból eredő zavarok is kiküszöbölhetők. Kísérleteinkben blokk-kopolimer micellákat tartalmazó platina-korongelektród felületén kialakított polipirrolfilmet Cd^{2+} -ionokkal töltöttünk fel úgy, hogy a filmet telített kalomelelektróddal szemben -0.6 V-on 15 percen keresztül redukáltuk 10 mmol/l koncentrációjú $Cd(NO_3)_2$ -oldatban.

Ioncserélt vízzel való mosás után a polimer filmmel bevont platina-korongelektródot az elektrokémiai mikroszkóp mérőcellájába helyeztük és a cellát 1 mol/l koncentrációjú KNO_3 -oldattal töltöttük fel. A mikroszkópba szerelt 25 µm átmérőjű amalgámozott arany-korongmérőcsúcsot kb. 10 µm-re a polimer film fölé pozicionáltuk és potenciálját a Cd^{2+} -ionok reduktív amperometriás detektációjához szükséges -0.8 V-ra állítottuk (telített kalomelelektróddal szemben). Így a mérőcsúcson jelentkező áram intenzitása a polimer filmből származó Cd^{2+} ionok lokális koncentrációját tükrözte.

Kísérleteinkben a polimerrel bevont felületű szubsztrátelektród potenciálját -0.7 - +0.5 V között ciklikusan változtattuk és regisztráltuk az idő függvényében mind a szubsztrát elektródon jelentkező áramot, mind a mérőcsúcson mért amperometriás áramintenzitást. Ilyen feltételek mellett kapott regisztrátumot mutat a 4. ábra.

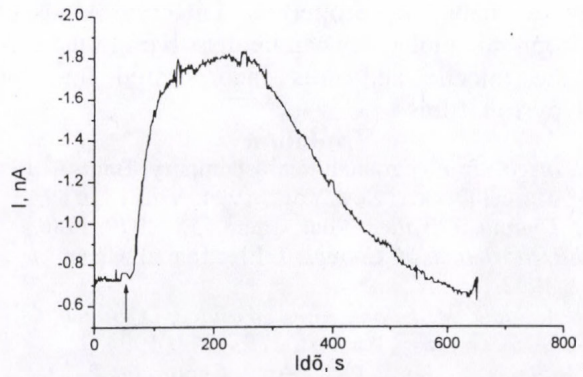


4. ábra.
A micellákkal módosított polipirrolfilmet hordozó szubsztrátelektród potenciáljának ciklikus változtatása mellett regisztrált áramerősség - idő függvények. Az egyik regisztrátum (pozitív értékek) a szubsztrát elektródon jelentkező voltammetriás áram időbeli változását, a másik a 25 µm átmérőjű arany-amalgám-korongelektród mérőcsúcson mért amperometriás áram időfüggvényét mutatja. A negatív áramerősség a kadmiumionok mérőcsúcson történő redukcióját jelenti. A polimer filmet előzetesen Cd^{2+} ionokkal telítettük a filmet redukálva 15 percig -0.6 V-on 10 mmol/l koncentrációjú Cd^{2+} oldatban. Mérőcsúcspotenciál: -0.8 V, ciklizálás potenciáltartománya: -0.7 - +0.5 V.

Jól látható a regisztrátumon, hogy a film oxidációjával egyidőben a mérőcsúcson redukciós áramcsúcs jelentkezik azt mutatva, hogy a film elektrokémiai oxidációja kadmiumionok kiáramlásával jár együtt. Ahogy a film redukálódni kezd, megindulhat a Cd^{2+} -ionok visszatérése. Az amalgámelektródon jelentkező csúcsok azonban egyre kisebbek lesznek, mutatva, hogy a Cd^{2+} -ionok jelentős része az oldat tömegébe távozik és a film Cd^{2+} -iontartalma mind kisebbé válik. Minden bizonnyal az oldatban nagy koncentrációban

jelenlévő K^+ -ionok mind inkább átveszik a redoxi-folyamat lejátszódásához szükséges töltéskiegyenlítő funkciót.

Állandó oxidációs potenciál mellett is vizsgáltuk a micellákat tartalmazó polipirrol-filmből történő Cd^{2+} -ionkiáramlást. Ekkor a Cd^{2+}-ionok filmbeli akkumulációját telített kalomelelektróddal szemben -0.5 V-on 20 percen át 10 mmol/l $Cd(NO_3)_2$ oldatban történő redukcióval idéztük elő, a Cd^{2+} -ionokkal így feltöltött polimer filmet pedig +0.5 V elektródpotenciál mellett oxidáltuk. A további kísérleti feltételek az előzőekkel meggyezőek voltak. A kísérlet során regisztrált mérőcsúcsáram intenzitás – idő függvényt az 5. ábra mutatja.

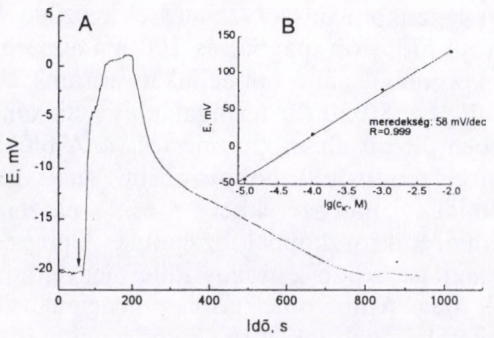


5. ábra
Állandó, +0.5 V elektródpotenciál melletti elektrokémiai filmoxidáció során regisztrált amperometriás áramerősség - idő függvény. A nyíl mutatja az oxidációs potenciál elektródra kapcsolásának időpillanatát. Mérőcsúcs: 50 μm sugarú arany amalgám korongelektród, mérőcsúcspotenciál: -0.8 V vs. telített kalomelelektród

Az ábrán látható, hogy az oxidációs elektródpotenciál biztosítása után a mérőcsúcs árama magas értéket ér el, jelezvén a Cd^{2+} -ionok oldatba jutását. A redukciós áramintenzitás azonban egy idő után csökkenni kezd, ami azt mutatja, hogy a polimer film Cd^{2+} -ionkészlete kimerül.

Az amperometriás detektálás kitűnik érzékenységével és igen kedvező alsó méréshatárával, szelektivitása azonban nem kedvező. Az esetleges tévedések, artifaktumok kizárása érdekében célszerű volt az ionfluxus-kísérletet szelektív potenciometriás detektációt alkalmazva is megismételni. Ezekhez a mérésekhez káliumionokat választottunk mozgékony töltéskiegyenlítő kationként, mivel az egyértékű ionok potenciometriás detektációja a legérzékenyebb, továbbá a káliumionok mérésére jól működő, nagymértékben szelektív ionoforok állnak rendelkezésre. Munkánkhoz korábbi mikroelektródos tapasztalataink[32,33] alapján BME-44 ionofóron alapuló mikropipetta típusú ionszelektív káliumelektródot választottunk.

Az amperometriás kísérletekhez hasonlóan első lépésben a polisztirol - polimetakrilsav blokk-kopolimer micellákat tartalmazó filmet mozgékony kationokkal, ebben az esetben káliumionokkal telítettük. Ezt úgy végeztük, hogy a filmet hordozó elektródot egy éjszakán át 0.1 mol/l koncentrációjú kálium-klorid-oldatban áztattuk. A mérések előtt a filmet alaposan lemostuk ioncserélt vízzel. Ezután az elektródot az előzőekben leírt módon a mikroszkóp mérőcellájába helyeztük. A kálium-ionszelektív mérőcsúcsot a film fölé pozicionáltuk kb. 5 μm-re megközelítve a film felszínét. A potenciometriás mérőcsúcs potenciálját konstans mérőcsúcs - film távolság alkalmazása mellett regisztráltuk az időben. Miután stacionárius potenciáljelet kaptunk, az addigi potenciálkontroll-mentes állapotot megszüntetve +0.5 V-ot kapcsoltunk a szubsztrátelektródra. A kapott regisztrátum a 6. ábrán látható. Egyértelmű az ábra alapján, hogy a film oxidációja káliumionok kibocsátásával jár együtt.



6. ábra
A káliumionokkal telített módosított polimer film közelében regisztrált káliumszelektív mérőcsúcspotenciál - idő függvény. A nyíllal jelzett időpillanatban kapcsoltuk a +0.5 V oxidációs potenciált a filmet hordozó szubsztrátelektródra. Mérőcsúcs: mikropipetta típusú ionszelektív káliumelektród,
B- az ionszelektív mérőcsúcs kalibrációs görbéje

Ismeretes[35], hogy kisméretű anionokat tartalmazó polipirrol filmek potenciometriás anion-választ mutathatnak. Mivel a blokk-kopolimer-micellákat tartalmazó polipirrolfilm esetében a töltéskiegyenlítést főleg kationok végzik, érdekes volt megvizsgálni, hogy vajon az illető polimer film anionos vagy kationos potenciometriás választ ad-e. Az ezzel kapcsolatos vizsgálatainkhoz a polimer filmet káliumionokkal telítettük elektrokémiailag redukálva azt 30 percen át 0.1 mol/l koncentrációjú kálium-nitrát-oldatban, -0.6 V elektródpotenciál alkalmazása mellett. Az így előkészített, redukált és káliumionokkal telített polipirrolfilmmel bevont platina-korongelektród jól definiált, stabil elektródpotenciált mutatott kálium-nitrát- oldatokban. Az elektródpotenciál – lg KNO_3 koncentráció függvényt a 10^{-5} - 10^{-1} tartományban

+39 mV/dekád meredekségű egyenesnek találtuk. Ez a megfigyelés is alátámasztani látszik azt, hogy a micellaaniont tartalmazó filmben a töltéskiegyenlítő szerepet a kationok, ebben az esetben a káliumionok játsszák.

A közlemény két csoport együttműködése során született eredményekről szól. A kooperáció A. J. Bard laboratóriumában kezdődött az University of Texas at Austin Kémiai és Biokémiai Tanszékén. A szerzők köszönik Bard professzornak az értékes diszkussziókat, a lehetőséget és az Austinban töltött felejthetetlen időt. A munkát a TéT T-8/96 (Magyar-Török Tudományos Együttműködés, OMFB - TUBITAK) és az OTKA (T-016962) támogatta anyagilag.

A szerzők köszönik Petr Munk Professzornak, hogy a blokk-kopolimer anyagot a kísérletek céljára rendelkezésre bocsátotta.

Összefoglalás

Egy újtipusú polimer film előállítását írja le a közlemény. Polisztirol - polimetakrilsav blokk-kopolimer láncokból önszerveződéssel képződő 18 nm átmérőjű hidrofób magból és 100 nm átmérőjű hidrofil koronából álló micellákat zártunk be polipirrolfilmbe 80:20 % térfogatarányú dioxán : víz elegyben pirrolt elektropolimerizálva. A blokk-kopolimerrel módosított polipirrolfilm sajátságait elektrokémiai módszerekkel és pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal vizsgáltuk. A polimer redox átalakítása során kationos töltéskiegyenlítést figyeltünk meg. Amperometriás és potenciometriás módszereket használtunk arra, hogy monitoráljuk különböző elektródpotenciál – idő program alkalmazása mellett a blokk kopolimerrel módosított polipirrolfilmmel bevont elektród-felületről történő kationkibocsátást. Önszerveződéssel kialakult blokk-kopolimer-micelláknak polipirrol struktúrába való beágyazásával annak sajátságait érdekes módon megváltoztathatjuk. Így például különböző hidrofób molekulákat vihetünk be a filmbe előzetesen oldva azokat a micellák hidrofób magjában.

Investigation of styrene-methacrylic acid block copolymer micelle doped polypyrrole films by scanning electrochemical microscopy. *I. Kapui, R. Gyurcsányi, G. Nagy, K. Tóth, M. Arca, E. Arca, W. Frey*

The preparation of a novel type of polypyrrole films is described. Spherical styrene-methacrylic acid block copolymer micelles with a hydrophobic core of 18 nm and a hydrophilic corona of 100 nm were incorporated in polypyrrole films by electro-polymerization from a mixed solvent with 80 vol % of dioxane and 20 vol % of water. The properties of the block copolymer micelle doped polypyrrole films were investigated by cyclic voltammetry and Scanning Electrochemical Microscopy (SECM). It was found that the self assembled block copolymer micelles in polypyrrole behave as polyanions and the charge compensation by cations has been identified during electrochemical switching of the polymer films. The ejection of cations from the film was monitored by SECM using an amperometric or potentiometric ultramicro electrode tip during different potential programs (potential step and cyclic voltammetric scans) applied on the block copolymer micelles doped polypyrrole modified substrate electrodes. The incorporation of self-assembled block copolymer micelles into the polypyrrole structure can represent an interesting way to change its properties. Different kinds of hydrophobic molecules can be dissolved in the core of the micelle and thus incorporated into the polypyrrole films.

Irodalom

[1] *G. Inzelt,*: In Electroanalytical Chemistry; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1994; Vol. 18, p 89.
[2] *M. Umana, J. Waller*: Anal. Chem., *58.* 2979. 1986.
[3] *N.P. Bartlett, J. M. Cooper*: J. Electroanal. Chem., *1.* 362. 1993.
[4] *O. A. Sadik, M. J. John, G. G. Wallace, D. Banett, C. Clarke, D. G. Larry*: Analyst, *119.* 1997. 1994.
[5] *Foulds, N. C.; Lowe, C. R.*: Anal. Chem., *60.* 2473. 1988.
[6] *Y. Ikariyama, W. R.Heinemann*: Anal. Chem., *58.* 1803. 1986.
[7] *J. N. Barisci, G. G. Wallace, A.Clarke*: Electroanalysis, *9.* 461. 1997.
[8] *B. Zinger, L. L. Miller*: J. Am. Chem. Soc., *106.* 6861. 1984.
[9] *T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda*: J. Electroanal. Chem., *224.* 123. 1987.
[10] *X. Ren, P. G. Pickup*: J. Phys. Chem., *97.* 5356. 1993.
[11] *R. S. Potember, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. W. Viands, R. A. Murphy, T. O.Poehler*: Polymer, *28.* 574. 1987.
[12] *L. Doubora, M. Mengoli, M. Musiani, S. Valcher*: Electrochim. Acta, *34.* 337. 1989.
[13] *P. Novak, R. Kötz, O. Haas*: J. Electrochem. Soc., *140.* 137. 1993.
[14] *T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda:* J. Electroanal. Chem., *251.* 323. 1988.
[15] *Z. Tuzar*: In Solvents and Self-Organization of Polymers, Webber, S. E. Et al. Ed. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands 1996, 309-318.
[16] *Z.Tuzar*: In Solvents and Self-Organization of Polymers, Webber, S. E. Et al. Ed. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands 1996, 1-17.
[17] *C. Lee, J. Kwak, A. J. Bard*: J. Electrochem. Soc., *136.* 3720. 1989.
[18] *J. N. Kaufman, K. K. Kanazawa, G. B. Street*: Phys. Rev. Lett., *53.* 2461. 1984.
[19] *J. Heinze, R. Bilger*: Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., *97.* 502. 1993.
[20] *K. Naoi, M. Lien, W. H. Smyrl*: J. Electrochem. Soc., *138.* 440. 1991

Budapesti Műszaki Egyetem,
Általános és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1998. X. 30.
Közlésre elfogadtuk: 1998. XII. 11.

[21] *C. K. Baker, Y.-J. Qiu, J. R. Reynolds*: J. Phys. Chem., *95*. 4446. 1991.
[22] *M. Arca, M. V. Mirkin, A. J. Bard*: J. Phys. Chem., *99*. 5040. 1995.
[23] *G. Denuault, M. H. Troise Frank, L. M. Peter*: Faraday Discuss., *94*. 23. 1992.
[24] *J. Kwak, F. C. Anson*: Anal. Chem., *64*. 250. 1992.
[25] *C. Lee, F. C. Anson*: Anal. Chem., *64*. 528. 1992.
[26] *A. Qin, M. Tian, C. Ramireddy, S. E. Webber, P. Munk*: Macromolecules, *27*. 120. 1994.
[27] *C. Ramireddy, Z. Tuzar, K. Prochazka, S. E. Webber, P. Munk*: Macromolecules, *25*. 2514. 1992.
[28] *E. Lindner, K. Tóth, J. Jeney, M. Horváth, E. Pungor, I. Bitter, B. Ágai, L. Tőke*: Mikrochim. Acta, *I*. 157. 1990.
[29] *M. Tian, E. Arca, Z. Tuzar, S.E. Webber, P. Munk*: J. Polymer Science Part B: Polymer Physics, *33*. 1713. 1995.
[30] *E. Arca, M. Tian, S.E. Webber, P. Munk*: Int. J. Polymer Analysis & Characterization, *2*. 31. 1995.
[31] *A. J. Bard, F.-R. F. Fan, M. V. Mirkin*: In Electroanalytical Chemistry; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1994; Vol. 18, p 243.
[32] *K. Tóth, G. Nagy, C. Wei, A. J. Bard*: Electroanalysis, *7*. 801. 1995.
[33] *J. Tarcali, G. Nagy, K. Tóth, E. Pungor, G. Juhász, T. Kukorelli*: Anal. Chim. Acta, *231*.1978. 1985.
[34] *I. Kapui, B. Csány, G. Nagy, K. Tóth*: Magyar Kémiai Folyóirat, *5*. 195. 1998.
[35] *J. Y. Sung, H. J. Huang*: Anal. Chim. Acta, *246*. 275. 1991.

Fullerén(ferrocén)$_2$ és dekametil-ferrocén ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata*

VÉRTES Attila, KLENCSÁR Zoltán, KUZMANN Ernő

Eötvös Loránd Tudományegyetem Magkémiai Tanszék, Budapest 112, Pf. 32

GÁL Miklós

Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános- és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest 112, Pf. 32

A fullerénkémia területén az elmúlt években elért jelentős előrehaladás megteremtette a lehetőséget a fullerén alapú vegyületek Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatára is. Az e területen az irodalomban fellelhető munkák [1-5] a Mössbauer-spektroszkópia alkalmazásával olyan fullerén alapú anyagok kémiai szerkezetének és tulajdonságainak feltérképezéséhez járultak hozzá, melyek irídium [1], jód [2,3], vagy vas [4,5] Mössbauer-aktív elemeket tartalmaztak. Az ún. "in-beam" Mössbauer-spektroszkópia alkalmazásával lehetővé vált továbbá a vas-implantáció hatásának tanulmányozása is a C_{60} és C_{70} fullerénekben [6].

Jelen munkában a C_{60}(ferrocén)$_2$-komplex ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata útján arra a kérdésre keressük a választ, hogy miként befolyásolja ebben a komplexben a fullerén az ^{57}Fe magok kémiai környezetét. Hogy teljesebb képet kapjunk a ferrocénhez csatlakozó ligandumoknak az ^{57}Fe magra kifejtett hatásáról, méréseket végeztünk a dekametil-ferrocén-vegyületen is, valamint eredményeinket összevetjük a Herber és munkatársai által ferrocén-vegyületen végzett Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel [5].

Kísérleti rész

A $C_{60}[(C_5H_5)_2Fe]_2$-komplexet J.D. Crane és munkatársai állították elő [7]. Az előállítás a C_{60} és ferrocén 2:1 térfogatarányú telített benzolos oldatának 2-3 napig történő kikristályosítása útján történt. Az így nyert kristályok kristályszerkezetének azonosítását egykristály-röntgendiffraktometriai vizsgálat útján végezték el [7].

A dekametil-ferrocén előállítása a King és Bisnett [8] által leírt módon történt. Az így kapott vegyület további tisztításra került dietil-éterben való feloldás és újrakristályosítás útján. Röntgen- [9,10] és elektrondiffrakciós [11] vizsgálatok szerint az Fe-C és C(Cp)-C(Cp) kötéstávolságok azonosak a dekametil-ferrocén és ferrocén vegyületekben.

Porított minták ^{57}Fe Mössbauer - spektroszkópiai vizsgálata transzmissziós geometriában, 10^8 Bq aktivitású ^{57}Co(Rh) forrás segítségével történt. A megadott izomereltolódás értékek az α-vas szobahőmérsékleten mért izomereltolódásához viszonyítva értendők. A Mössbauer-spektrumok hőmérsékletfüggésének mérésére egy Leybold-típusú kriosztát szolgált. A Mössbauer-spektrumok kiértékelése Lorentz-vonalak illesztése útján a Mosswinn-program [12] alkalmazásával történt.

Eredmények és értékelésük

A dekametil-ferrocén és fullerén(ferrocén)$_2$ minták Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát több különböző hőmérsékleten is elvégeztük. A kapott Mössbauer-spektrumok valamennyi esetben dekomponálhatóak voltak egyetlen kvadrupólusfelhasadást tükröző dublett feltételezésével.

Az egyes hőmérsékleteken megfigyelt Mössbauer-paraméterek (^{57}Fe izomereltolódás (IS), és kvadrupólusfelhasadás (ΔE_Q)) láthatók az 1. és

* Angolul megjelent: *Fullerene Science and Technology 5(1) (1997) 97.*

2. táblázatban, rendre a fullerén(ferrocén)$_2$, és dekametil-ferrocén minták esetére.

A ferrocén esetében csak szobahőmérsékleti mérést végeztünk, ugyanis a ferrocén Mössbauer-paraméterei az irodalomból már ismertek [5,13,14]. A ferrocén esetére általunk kapott szobahőmérsékleti Mössbauer-paraméterek (IS=0.451 mm/s, ΔE_Q = 2.378 mm/s) jó egyezésben vannak az irodalmi adatokkal [13,14]. A ferrocén szobahőmérsékleti Mössbauer-spektruma az 1. ábrán látható.

1. táblázat
A fullerén(ferrocén)$_2$ ^{57}Fe Mössbauer-paramétereinek hőmérsékletfüggése. Az izomereltolódás- és kvadrupólusfelhasadás-értékek bizonytalansága rendre 0.001 mm/s, és 0.003 mm/s.

T[K]	IS [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
79.4	0.527	2.375
90.0	0.525	2.371
100.0	0.521	2.367
120.0	0.516	2.366
140.0	0.509	2.362
160.0	0.500	2.361
179.3	0.490	2.362
199.2	0.485	2.367
221.3	0.478	2.376
246.8	0.470	2.391
270.0	0.454	2.393
288.6	0.450	2.391

A ferrocén és C_{60}(ferrocén)$_2$ szobahőmérsékleti Mössbauer-paraméterei nem különböznek jelentősen. Ez arra utal, hogy a ferrocén két π-ciklopentadién (cp) gyűrűje oly mértékben stabilizálja az ^{57}Fe elektronszerkezetét, hogy azt a fullerén már nem képes lényegesen befolyásolni a C_{60}(ferrocén)$_2$-komplexben.

A dekametil-ferrocén esetében tapasztalt kisebb ^{57}Fe izomereltolódás (2. táblázat) az elektrondonor metilcsoportoknak tulajdonítható.

A metilcsoportok hatásaként a cp gyűrűkön, majd azokon belül az ^{57}Fe mag 4s elektronpályáján megjelenő többlet elektrontöltés ugyanis az ^{57}Fe mag helyén az elektronsűrűség megnövekedését eredményezi, ami az ^{57}Fe izomereltolódás tapasztalt csökkenésében nyilvánul meg.

Ugyancsak a metilcsoportok hatásának tulajdonítható a dekametil-ferrocén esetében tapasztalt nagyobb ^{57}Fe kvadrupólus-felhasadás is (2. táblázat).

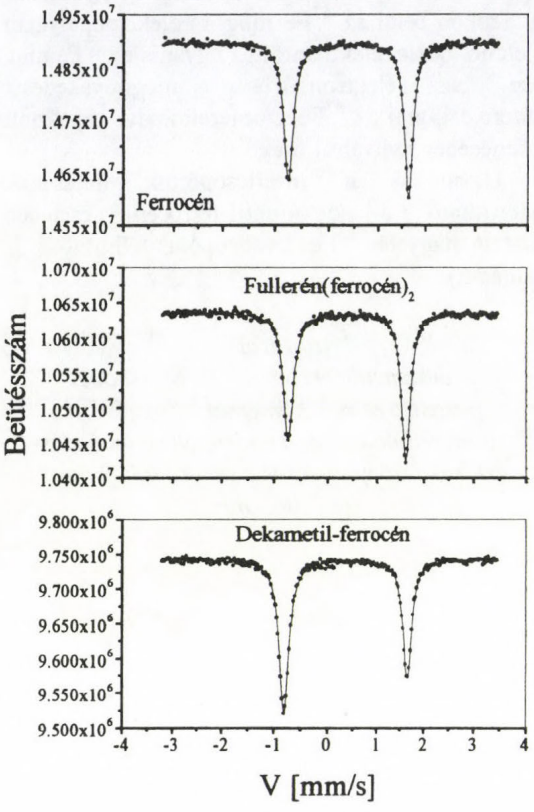
2. táblázat
A dekametil-ferrocén ^{57}Fe Mössbauer-paramétereinek hőmérsékletfüggése. Az izomereltolódás- és kvadrupólusfelhasadás-értékek bizonytalansága rendre 0.001 mm/s, és 0.003 mm/s.

T[K]	IS [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
88.3	0.486	2.478
100.0	0.482	2.471
124.0	0.478	2.477
155.0	0.469	2.478
190.0	0.458	2.491
224.5	0.447	2.529
260.4	0.437	2.605
292.5	0.424	2.565

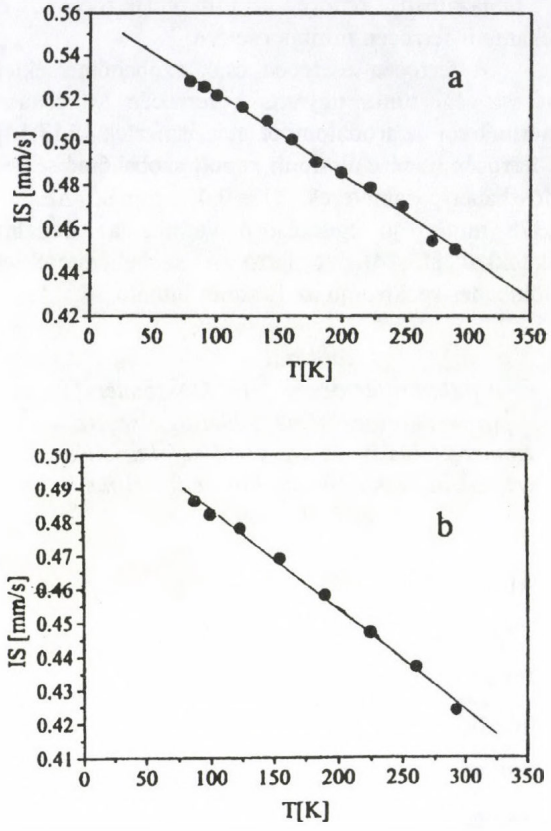
A megnövekedett ^{57}Fe kvadrupólusfelhasadás az elektromos térgradiens megnövekedésére utal az ^{57}Fe mag helyén.

A 2. ábra mutatja a fullerén(ferrocén)$_2$ és dekametil-ferrocén ^{57}Fe izomereltolódásának hőmérsékletfüggését. Az IS(T) függvénykapcsolat ismeretében lehetőség nyílik az ^{57}Fe magok *effektív rezgő tömegének* megbecslésére az egyes vegyületekben. Az *effektív rezgő tömeg* szemléletesen azon atomok összes tömegét jelenti, melyek az ^{57}Fe maggal együtt rezegnek a szilárdtestben [15].

Az ^{57}Fe effektív rezgő tömegének kiszámításához a másodrendű Doppler-eltolódásnak a Debye-modell alapján számított hőmérsékletfüggését használjuk fel [15]. Abban a hőmérsékleti tartományban, amiben méréseink



1. ábra
A ferrocén, fullerén(ferrocén)$_2$, és dekametil-ferrocén szobahőmérsékleten felvett ^{57}Fe Mössbauer-spektruma.



2. ábra
A fullerén(ferrocén)$_2$ (a), és dekametil-ferrocén (b) ^{57}Fe izomereltolódása a hőmérséklet függvényében.

készültek, a másodrendű Doppler-eltolódás meredekségére a következő közelítés adható meg:

$$\frac{dIS}{dT} = \frac{-3 \cdot k_B}{M_{vibr} \cdot c} \qquad (1)$$

A fenti kifejezésben k_B a Boltzmann állandót, c pedig a vákuumbeli fénysebességet jelöli. (1) alapján megkaphatjuk az M_{vibr} effektív rezgő tömeg kifejezését mint az ^{57}Fe izomereltolódás hőmérsékletfüggésének függvényét:

$$M_{vibr} = \frac{-3k_B}{c \cdot \frac{dIS}{dT}} \qquad (2)$$

A fullerén(ferrocén)$_2$, dekametil-ferrocén, és ferrocén vegyületek esetében (2) alapján számított M_{vibr} tömeg értékek a 3. táblázatban láthatók.

A ferrocén és C_{60}(ferrocén)$_2$ mintákban gyakorlatilag azonos az ^{57}Fe maghoz tartozó effektív rezgő tömeg (M_{vibr}) értéke. Ez azt mutatja, hogy az ^{57}Fe atom rezgési állapotára nincs hatással a fullerén jelenléte a C_{60}(ferrocén)$_2$ komplexben. Ez arra utal, hogy a fullerén és ferrocén között nem lép fel *erős* kémiai kölcsönhatás a C_{60}(ferrocén)$_2$ vegyületben.

A dekametil-ferrocén móltömege kevesebb, mint fele a C_{60}(ferrocén)$_2$ komplexének, mégis, az ^{57}Fe effektív rezgő tömege a dekametil-ferrocénben ≅30%-al meghaladja mind a ferrocénben, mind pedig a C_{60}(ferrocén)$_2$ komplexben mért M_{vibr} effektív rezgő tömeg értékét (3. táblázat).

3. táblázat
A Mössbauer-spektrumok hőmérsékletfüggése alapján megállapított mennyiségek.
**A ferrocénre vonatkozó adatok az [5] hivatkozásból valók.*

Vegyület	IS (0 K) [mm/s]	-dIS/dT [10^{-4} mm/s/K]	-dlnA/dT [10^{-3} K^{-1}]	M_{vibr} [g/mol]	Θ_D [K]	Móltömeg [g/mol]
Fullerén (ferrocén)$_2$	0.560(2)	3.77(10)	5.26(2)	110±2.8	115.7±2.5	806.4
Dekametil-ferrocén	0.514(2)	2.98(8)	9.9(8)	140±4	75±3.2	326.4
Ferrocén*	-	3.9	9.49	107	88	186.4

Ez azt mutatja, hogy a fullerénnel ellentétben, a metilcsoportok erős kémiai kötéssel kapcsolódnak a cp gyűrűkhöz.

A Mössbauer-effektus bekövetkezésének valószínűsége a szilárdtestben arányos az ún. Mössbauer-Lamb-faktorral (f). A Debye-modell alapján a Mössbauer-Lamb-faktor hőmérséklettől való függésére (2) figyelembevételével a következő kifejezést kapjuk [15]:

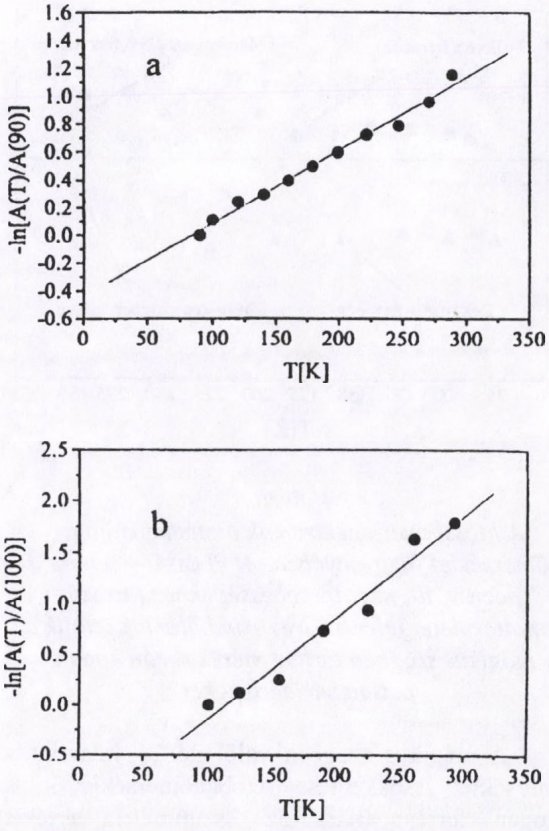
$$\frac{d(\ln f)}{dT} = \frac{-3E_\gamma^2}{M_{vibr} \cdot c^2 \cdot k_B \cdot \Theta_D^2} \qquad (3)$$

A (3) kifejezésben Θ_D a Debye-hőmérsékletet, E_γ pedig a Mössbauer-átmenet energiáját (14.4keV) jelenti. Tekintettel arra, hogy a Mössbauer-spektrum alatti terület arányos a Mössbauer-Lamb-faktorral, a $\frac{d(\ln f)}{dT}$ meredekség közelíthető a méréseink alapján (3. ábra) megállapítható $\frac{d(\ln \frac{A(T)}{A(T_0)})}{dT}$ meredekséggel. A fentiek szerint a (3) kifejezés alapján a Debye-hőmérséklet értékére a következő adódik:

$$\Theta_D = \sqrt{\frac{E_\gamma^2 \cdot \frac{dIS}{dT}}{k_B \cdot c \cdot \frac{d(\ln A)}{dT}}} \qquad (4)$$

A Debye-hőmérsékletre (4) alapján kapott értékek a 3. táblázatban láthatók.

Mind a dekametil-ferrocén, mind pedig a C_{60}(ferrocén)$_2$ ^{57}Fe Mössbauer-spektruma *aszimmetrikus* kvadrupólus dublettet tartalmaz.

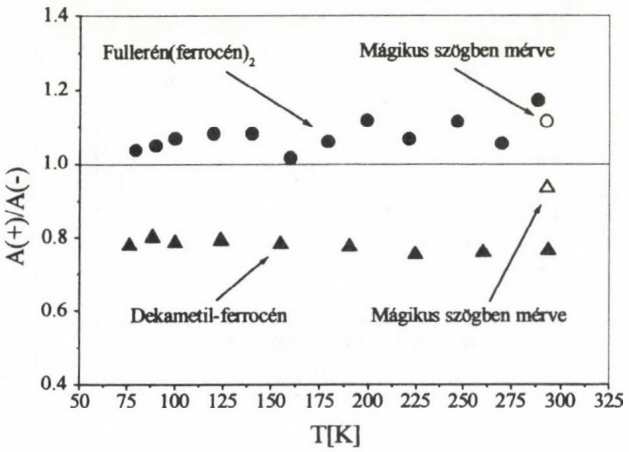


3. ábra
Az ^{57}Fe Mössbauer-spektrum alatti relatív terület, A(T), a hőmérséklet exponenciálisan csökkenő függvénye mind a fullerén(ferrocén)$_2$ (a), mind pedig a dekametil-ferrocén (b) esetében.

Ennek az aszimmetriának legvalószínűbb okai a mért pormintában esetleges textúra jelenléte, vagy az ún. Goldanskii-Karyagin-effektus lehetnek. Utóbbi az ^{57}Fe mag rezgési amplitúdójának térbeli anizotrópiája miatt léphet fel.

Míg az ún. mágikus szögben történő méréssel (amikor a γ sugárzás iránya a minta felületének normálisával 54.7° szöget zár be) kiküszöbölhető a textúra miatt előálló aszimmetria, addig a hőmérséklet csökkentése a Goldanskii-Karyagin-effektus következtében előálló aszimmetriát csökkenti.

Amint azt a 4. ábra mutatja, mind a mágikus szögben való mérés, mind pedig a hőmérséklet csökkentése azt eredményezi, hogy csökken a Mössbauer-spektrumok aszimmetriája. Az aszimmetria jellemzésére a kvadrupólus dublett pozitív és negatív sebességekhez tartozó abszorpciós vonalainak A(+)/A(-) hányadosát használjuk.



4. ábra

A Mössbauer-spektrumok aszimmetriája a hőmérséklet függvényében. A(+) és A(-) rendre a pozitív, ill. negatív sebességekhez tartozó vonalterületet jelenti. Üres szimbólumok jelölik a mágikus szögben történt mérés során kapott aszimmetriaértékeket.

A mágikus szögben való mérés, valamint a hőmérséklet csökkentése szobahőmérsékletről a nitrogén forráspontjára az aszimmetria értékét 0.77-ről rendre 0.94-re és 0.80-ra redukálja a dekametil-ferrocén esetében. A C_{60}(ferrocén)$_2$ esetében ugyanakkor az aszimmetria 1.17-ről 1.11-re ill. 1.04-re csökken rendre a mágikus szögben való mérés, és a hőmérsékletnek a nitrogén forráspontjára való csökkentése következtében (4. ábra).

A fenti eredmények azt mutatják, hogy mind a minták textúráltsága, mind pedig a Goldanskii-Karyagin-effektus szerepet játszik a mért Mössbauer-spektrumok aszimmetriájának meghatározásában. Azonban, míg a dekametil-ferrocén esetében a textúra szerepe a domináns az aszimmetria kialakításában, addig a C_{60}(ferrocén)$_2$ ^{57}Fe Mössbauer-spektrumában fellépő aszimmetria elsősorban a Goldanskii-Karyagin-effektus számlájára írható.

Következtetések

Az ^{57}Fe izomereltolódás- és kvadrupólusfelhasadás-értékek azt mutatják, hogy a C_{60}(ferrocén)$_2$-komplexben nincs erős kémiai kölcsönhatás a fullerén és ferrocén között.

A ferrocén és C_{60}(ferrocén)$_2$ ^{57}Fe izomereltolódásának hőmérsékletfüggése alapján számított M_{vibr} effektív rezgő tömegek közel egyező értéke szintén csak nagyon gyenge kémia kölcsönhatás jelenlétére utal a fullerén és ferrocén között.

Az ^{57}Fe Mössbauer-paraméterek a metilcsoportok elektrondonor tulajdonságát tükrözik a dekametil-ferrocén-vegyületben.

A Mössbauer-spektrumok hőmérsékletfüggése alapján megállapított θ_D Debye-hőmérséklet alacsonyabb a dekametil-ferrocénben (θ_D=75K), mint a C_{60}(ferrocén)$_2$-komplexben (θ_D=116K).

A dekametil-ferrocénben az ^{57}Fe Mössbauer-spektrumokban tapasztalt aszimmetria oka a minta textúráltságában keresendő. Ugyanakkor a C_{60}(ferrocén)$_2$ esetében tapasztalt aszimmetria elsősorban a Goldanskii-Karyagin-effektusnak köszönhető.

Összefoglalás

^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai méréseket végeztünk C_{60}(ferrocén)$_2$ és dekametil-ferrocén mintákon 80<T<200K hőmérséklettartományban. A ferrocént szobahőmérsékleten is megmértük. A Mössbauer-paraméterek azt mutatták, hogy nincs kimutatható kémiai kölcsönhatás a fullerén és a ferrocén között. A dekametil-ferrocén esetében a kismértékű izomereltolódás-csökkenés azt jelezte, hogy a metilcsoport donor jellege kis mértékben hat a vas elektronszerkezetére a ciklopentadién gyűrűn keresztül.

A Mössbauer-vonalak aszimmetriáját vizsgálva azt találtuk, hogy a C_{60}(ferrocén)$_2$ esetében a Goldanskii-Karyagin-effektus, a dekametil-ferrocénben pedig inkább a textúra volt az aszimmetria oka.

Mössbauer study of fullerene(ferrocene)$_2$ and decamethyl-ferrocene

A. Vértes, Z. Klencsár, M. Gál, and E. Kuzmann

Mössbauer measurements were carried out over the range 80<T<200K on decamethyl-ferrocene and C_{60} (ferrocene)$_2$. Ferrocene was also measured at room temperature. The obtained Mössbauer parameters showed that there is no measurable chemical interaction between C_{60} and ferrocene but the slightly decreased isomer shift of decamethyl-ferrocene (compared to that of ferrocene) demonstrated that the donor character of the methyl groups can have an effect on the electronic structure of iron (through the cp rings), as well.

The asymmetry of the Mössbauer lines was explained by both the Goldanskii - Karyagin effect and texture of the samples. The texture was found to be dominant in decamethyl-ferrocene and the Goldanskii-Karyagin effect results in the major part of asymmetry in fullerene(ferrocene)$_2$.

Budapest, ELTE, Magkémiai Tanszék
Érkezett: 1998. XI. 13.
Közlésre elfogadtuk: 1998. XII. 11.

IRODALOM

1. *A. Vértes, M. Gál, F. M. Wagner, F. Tuczek, P. Gütlich*: Inorg. Chem. 32. 4478. 1993.
2. *Y. S. Grushko, G. Wortmann, M. F. Kovalev, L. I. Molkanov, Y. V. Ganzha, Y. A. Ossipyan, O. V. Zharikov*: Solid State Communications 84. 505. 1992.
3. *M. Seto, Y. Maeda, T. Matsuyama, H. Yamaoka*: NIM B 76. 348. 1993.
4. *C. Christides, E. Devlin, A. Simopoulos, M. F. Meidine, D. J. Evans, R. L. Paul*: J. Phys. Chem. 98. 11666. 1994.
5. *R. H. Herber, E. Bauminger, I. Felner*: J. Chem. Phys. 104. 1. 1996.
6. *K. Misof, G. Vogl, P. Fratzl, R. Sielemann, B. Keck, Y. Yoshida*: Springer Series in Solid State Sciences, 117: Electronic Properties of Fullerenes Eds.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mekring, S. Roth: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1993.
7. *J. D. Crane, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. Walton*: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1764. 1992.
8. *R. B. King, M. B. Bisnette:* J. Organomet. Chem 8. 287. 1967.
9. *Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, T. N. Sal'nikova, I. Lyafitov, B. Materikova*: J. Organomet. Chem. 145. 213. 1978.
10. *D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart*: J. Am. Chem. Soc. 101. 892. 1978.
11. *A. Almenningen, A. Haaland, S. Samdal, J. Brunvoll, J. Robbins, J. C. Smart*: J. Organomet. Chem. 173. 293. 1979.
12. *Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes*: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 210. 105. 1996.
13. *G. Nagy, I. Dézsi, M. Hillman*: Journal de Physique 37. C6-471. 1976.
14. *G. K. Wertheim, R. H. Herber:* J. Chem. Phys. 38. 2106. 1963.
15. *R. H. Herber*: Chemical Mössbauer-Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1984, 199.

Foszfonoalkil-oldalláncot tartalmazó azakoronák szintézise és komplexképzési tulajdonságainak a vizsgálata*

NOVÁK Tibor, KEGLEVICH György, IMRE Tímea és BAKÓ Péter
Budapesti Műszaki Egyetem, Szerves Kémiai Technológia Tanszék, 1521 Budapest

ÚJSZÁSZY Kálmán
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1518 Budapest

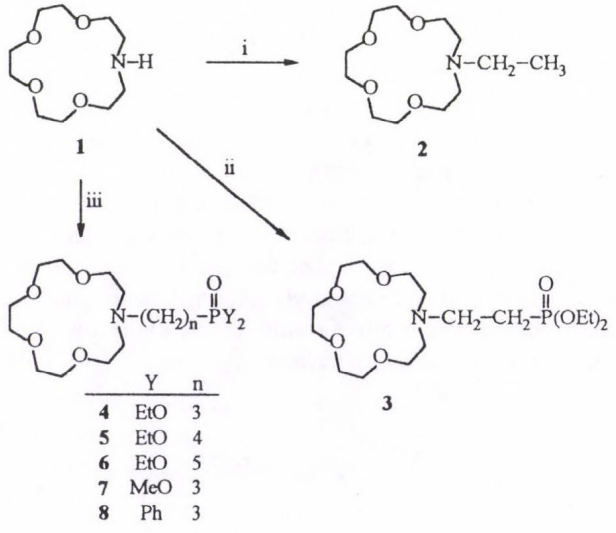
LUDÁNYI Krisztina
Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest

TŐKE László
MTA, Szerves Kémiai Technológia Tanszéki Kutató Csoport, Budapesti Műszaki Egyetem, 1521 Budapest

Ismeretes, hogy a koronaéterek komplexképzési hajlama befolyásolható oldalláncok bevitelével. A foszfonoalkil-csoport azakoronák komplexképzési tulajdonságaira való hatását azonban még nem tanulmányozták átfogóan. Néhány foszfonometil-oldalláncal rendelkező mono- és diazakoronát azonban leírtak és ezek egy részének komplexképzési tulajdonságait is megvizsgálták.[2-5] Az említett lariátéterek között az oldallánc végén foszfin-csoportot tartalmazó származékok is vannak.
Munkánk során új típusú, foszfonoalkil-csoportot tartalmazó azakoronákat szintetizáltunk és megvizsgáltuk ezek komplexképzési tulajdonságait. Felderítettük, hogy a funkciós-csoport és az oldallánc hosszúsága hogyan befolyásolja az azakorona komplexképzési hajlamát.

A foszfonoalkil-aza-15-korona-5 éterek és a bisz(foszfonoetil)-diaza-18-korona-6-éter szintézise és spektroszkópiás jellemzése

A foszfonoalkil-csoportot tartalmazó azakoronák a monoaza-15-korona-5-éter (**1**) *N*-alkilezésével készültek. Az azakorona (**1**) és a dietil-2-brómetil-foszfonát kálium-karbonát jelenlétében DMF-ban 90 °C-on megvalósított reakciója az azakorona etil-származékának (**2**) képződéséhez vezetett (1. ábra). A reakció körülményei között, a brómetil-foszfonát etilezőszerként viselkedett, ahelyett, hogy foszfonoetilezés játszódott volna le a nitrogénatomon. Az azakorona (**1**) dietil-vinilfoszfonáttal történő reakciójában azonban a várt foszfonoetil-származék (**3**) keletkezett (1. ábra).



	Y	n
4	EtO	3
5	EtO	4
6	EtO	5
7	MeO	3
8	Ph	3

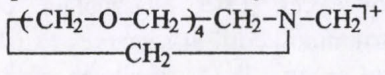
1. ábra

Reagensek és reakciókörülmények:
(i) $BrCH_2CH_2P(O)(OEt)_2$, K_2CO_3, DMF, 90 °C;
(ii) CH_2=CHP(O)$(OEt)_2$ (7.1 equiv.), C_6H_6, 80 °C;
(iii) $Br(CH_2)_nP(O)Y_2$, K_2CO_3, DMF, 90 °C.

A brómetil-foszfonáttal ellentétben, a három-, négy- és öt szénatomszámú brómalkil-foszfonátokat

*A közlemény egy angolul megjelent dolgozat fordítása.[1]

sikeresen hasznosítottuk a megfelelő lariátéterek (**4-6**) szintézisében. A ω-brómalkil-foszfonátokat *Arbuzov*-reakcióban állítottuk elő a megfelelő dibróm-alkán és trietil-foszfit reakciójában. Meghatároztuk az optimális reakciókörülményeket, hogy elkerüljük a difoszfonátok képződését. Az azakorona (**1**) brómalkil-foszfonátokkal megvalósított reakciója a várakozásnak megfelelően **4-6** lariátétereket eredményezte. Oszlopkromatográfiás tisztítás után 35–45 %-os hozammal kaptuk a termékeket (1. ábra). A lariátéterek szerkezetét ^{31}P-, ^{13}C- és ^{1}H-NMR-, valamint tömegspektrumokkal támasztottuk alá. A ^{13}C-NMR adatokat az 1. táblázatban tüntettük fel. A lariátéterek (**3-6**) oldalláncainak α-helyzetű szénatomján kb. 140 Hz-es foszfor-szén csatolásokat figyelhettünk meg; míg a β- és γ-helyzetű szénatomokon kb. 5, illetve 17 Hz-es csatolásokat mértünk. A CH_2N és CH_2O egységek hidrogénjelei a várakozásnak megfelelően, a δ_H 2.7–3.5 tartományban jelentkeztek. A lariátéterek (**3-6**) tömegspektrumában a molekulaionok ill. ezek protonvesztett formája látszott.

A  fragmens

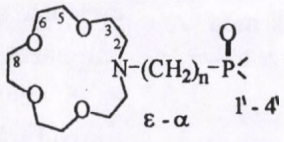
(*m/z* = 232) volt a báziscsúcs valamennyi esetben. A termékek (**3-6**) elemi összetételét nagyfelbontású tömegspektroszkópiával erősítettük meg. A fentieken kívül dimetil-foszfonát és difenil-foszfin-oxid funkcióscsoportot tartalmazó monoaza-koronaétereket (**7**, ill. **8**) is előállítottunk (1. ábra). A termékeket kb. 30% körüli termeléssel izoláltuk és szerkezetüket NMR-, valamint tömegspektrumokkal támasztottuk alá (1. táblázat). A lariátéterek (**7** és **8**) NMR-, és tömegspektroszkópiás jellemzői hasonlítottak a korábban bemutatott származékok adataihoz (**3-6**).

Az eddig bemutatott lariátétereken kívül kétkarú, a nitrogénatomokon helyettesített diaza-koronaétert is előállítottunk. A 7,16-diaza-18-korona-6 (**9**) dietil-vinil-foszfonáttal megvalósított reakciója közepes termeléssel vezetett a bisz(foszfonoetil)-származék (**10**) képződéséhez (2. ábra). A termék (**10**) szerkezetét ^{31}P-, ^{13}C- és ^{1}H-NMR, valamint tömegspektrumokkal igazoltuk.

Az általunk előállított lariátéterek új vegyületek, de a **3** és **10** termékek foszfonsav-származékai már korábbról is ismertek.[6,7]

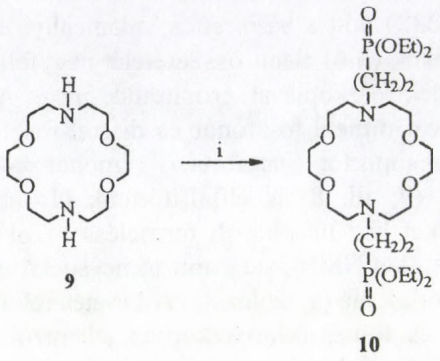
1. táblázat

A lariátéterek (3–8) ^{13}C NMR adatai ($CDCl_3$-ban)



Termék	δ_C (J_{PC} [Hz])													
	C_α	C_β	C_γ	C_δ	C_ε	C_2	C_3	C_5	C_6	C_8	$C_{1'}$	$C_{2'}$	$C_{3'}$	$C_{4'}$
3	23.3 (136.6)	49.6	–	–	–	53.9	69.7[a]	70.0[a]	70.2[a]	70.8[a]	–	61.4 (6.3)	16.3 (5.9)	–
4	23.1 (141.9)	20.4 (4.6)	56.8 (18.0)	–	–	54.6	70.0[b]	70.1[b]	70.3[b]	70.9[b]	–	61.4 (6.5)	16.4 (5.9)	–
5	25.1 (140.5)	20.0 (5.0)	27.6 (16.3)	55.9	–	54.4	69.4[c]	69.8[c]	70.0[c]	70.6[c]		61.2 (6.3)	16.2 (6.0)	
6	25.6 (140.5)	22.3 (4.9)	28.3 (17.1)	26.8	56.6	54.5	69.9[d]	70.1[d]	70.4[d]	70.9[d]	–	61.4 (6.6)	16.4 (5.8)	–
7	21.8 (142.0)	20.1	56.5 (17.2)	–	–	52.1	69.7[e]	69.8[e]	70.1[e]	70.6[e]	–	54.4	–	–
8	27.0 (72.7)	19.4	56.7 (15.1)	–	–	54.4	69.7[f]	70.0[f]	70.2[f]	70.8[f]	133.0 (98.0)	130.7[g] (9.4)	128.5[g] (11.8)	131.5 (1.9)

[a-g] találomszerű hozzárendelés



9 10

2. ábra

Reagens és reakciókörülmény:
(i) CH_2=CHP(O)$(OEt)_2$ (8.5 equiv.), C_6H_6, forralás.

A foszfonoalkil-azakoronaéterek extrakciós tulajdonságai

A lariátéterek (**3-5** és **8**) komplexképző hajlamát *Kimura* és munkatársai által kidolgozott pikrát-extrakciós módszerrel jellemeztük.[8] Azt vizsgáltuk, hogy a helyettesített lariátéterek jelenlétében a lítium-, nátrium-, kálium- vagy ammóniumsó milyen hányada extrahálódik a vizes oldatból a diklórmetános fázisba [extrahálóképesség (EK)]. A mérések eredménye nem jellemzi pontosan a homogén fázisban tapasztalható komplexképző hajlamot, mégis bizonyos mértékben utal a komplexálóképességre. A vizes oldat pikrát-koncentrációját UV-spektroszkópiás módszerrel határoztuk meg. A mérés eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

Alkáli- és ammónium-pikrátok extrakciója koronaéterek (1, 3-5 és 8) jelenlétében[a]

Termék	Extrahálóképesség (%)[b]			
	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+
1	65	56	67	60
3	68	36	25	48
4	13	20	31	40
5	25	34	51	62
8	21	50	30	46

[a] hőmérséklet: 25°C; vizes fázis (5 ml); [pikrát]=5×10^{-3}M; szerves fázis (5 ml diklórmetán); [koronaéter]=1×10^{-2} M
[b] a szerves fázisba extrahált pikráthányaddal definiálva; meghatározás UV-spektroszkópiával, hiba: ≤5%

A viszonyítási alapnak tekintett monoaza-15-korona-5 (**1**) jelenlétében a pikrát 56–67%-a került át a vizes fázisból a szerves fázisba, de nem mutatott különösebb szelektivitást a vizsgált kationok körében. Látható, hogy a foszfonoalkil-csoport bevitele az azakorona-molekulába a kation-extrahálóképesség csökkenését eredményezte. A legnagyobb mértékű csökkenést a foszfonopropil-helyettesítőt tartalmazó koronánál (**4**) figyelhettük meg, de ez nem vonatkozik a káliumionra. Ezt a jelenséget azzal magyarázhatjuk, hogy a korona felé visszahajló kar sztérikusan gátolja a komplexképződést. Az oldallánc bevitelével lejátszódó konformációs változásoknak szintén fontos szerepe lehet az extrahálóképesség csökkenésében. Másfelől azonban, a foszfonoalkil-csoport beépítésével a kation-szelektivitás jelentős mértékben nőtt: a **3** vegyület jelenléte esetén kétszerannyi ammónium-ion és háromszorannyi lítiumion került a szerves fázisba, mint káliumion. **4** lariátéter jelenlétében háromszorannyi ammóniumion került a szerves fázisba, mint lítiumion. Hasonló tendenciákat lehetett megfigyelni az **5** és **8** vegyületek alkalmazása esetén is. Érdemes összehasonlítani a foszfonoalkil-azakoronaéterek (**3-5**) jelenlétében mért kation-extrakciót a difenilfoszfin-oxid-csoportot tartalmazó származék (**8**) esetében mérttel: a foszfonoalkil-típusú koronaéterek (**3-5**) használata esetében 20–36% nátriumion került át a szerves fázisba, míg a foszfin-oxid-származék (**8**) jelenlétében ez a szám 50%. Ez a **8** vegyület jobb komplexképző sajátságaira vezethető vissza. A nitrogénatom helyettesítőjétől függően a következőképpen alakultak a szelektivitási sorrendek. A helyettesítetlen azakorona (**1**) esetében a sorrend $K^+\sim Li^+>NH_4^+>Na^+$ volt. A **3** származék esetében $Li^+>NH_4^+>Na^+>K^+$, míg a **4** és az **5** vegyület esetén $NH_4^+>K^+>Na^+>Li^+$ volt a sorrend. A foszfin-oxidra (**8**) $Na^+>NH_4^+>K^+>Li^+$ szelektivitási sorrendet mértünk.

Kísérleti rész

A ^{31}P-, ^{13}C- és az ^1H-NMR spektrumokat Bruker DRX-500 spektrométeren regisztráltuk (202.4, 125.7 és 500 MHz) 85%-os (külső) foszforsavoldat és (belső) tetrametil-szilán standard alkalmazásával. A csatolásokat Hz-ben adtuk meg. A tömegspektrumokat MS 25-RFA vagy ZAB-2SEQ készüléken vettük fel (70 eV).

Dietil-brómalkil-foszfonátok általános előállítási módja.

16.0 ml (0.0933 mol) trietil-foszfit és 0.467 mol dibróm-alkán elegyét 24 órán át 160 °C-on tartottuk. A dibróm-alkán feleslegét vákuumban eltávolítottuk és a maradékot 0.3–0.4 mm-en frakcionáltuk. Ily módon a következő vegyületeket állítottuk elő:

Dietil-(2-bróm-etil)-foszfonát

Termelés: 54%; fp.: 83–86 °C/0.4 mm (101 °C/0.8 mm[9]); ^{31}P-NMR ($CDCl_3$) δ 26.1.

Dietil-(3-bróm-propil)-foszfonát

Termelés: 57%; fp.: 97–101 °C/0.4 mm (94–95 °C/2 mm[10]); ^{31}P-NMR ($CDCl_3$) δ 31.3; MS, *m/z* 258 (M^+, 1%), 179 (99), 152 (100).

Dietil-(4-bróm-butil)-foszfonát

Termelés: 51%; fp.: 115–120 °C/0.4 mm (120 °C/0.01 mm[11]); ^{31}P-NMR ($CDCl_3$) δ 31.9; MS, *m/z* 272 (M^+, 5%), 193 (92), 165 (38), 137 (100).

Dietil-(5-bróm-pentil)-foszfonát

Termelés: 43%; fp.: 120–124 °C/0.3 mm; ^{31}P-NMR ($CDCl_3$) δ 32.3; MS, *m/z* 286 (M^+, 3%), 207 (42), 179 (21), 152 (100).

Dimetil-(3-bróm-propil)-foszfonát

Az előbbiekkel analóg módon állítottuk elő, de a trimetil-foszfitot és a 1,3-dibróm-propánt 7 órán át reagáltattuk 120 °C-on. Termelés: 41%; fp.: 94–98 °C/0.4 mm (96 °C/0.05 mm[12]); ^{31}P-NMR ($CDCl_3$) δ 33.5; MS, *m/z* 230 (M^+, 2%), 151 (48), 124 (100).

3-Bróm-propil-difenil-foszfin-oxid

Etil-difenil-foszfinit[13] és 1,3-dibróm-propán 150 °C-on kivitelezett reakciójával állítottuk elő. Reakcióidő: 2.5 óra. Termelés: 46% oszlopkromatográfiás tisztítás után (3% metanol kloroformban, szilikagél); ^{31}P-NMR ($CDCl_3$) δ 32.2; MS, *m/z* = (M^+, 2%), 243 (47), 215 (44), 201 (100).

A lariátéterek (4-8) általános előállítási módja

1.5 g (6.85 mmol) monoaza-15-korona-5[14], 10.3 mmol bróm-alkil-foszfonát (vagy bróm-alkil-foszfin-oxid), 0.95 g (6.85 mmol) vízmentes kálium-karbonát és 30 ml absz. dimetil-formamid (DMF) elegyét 8 órán át kevertettük 90 °C-on. Az elegyet szűrtük és a szűrletet vákumban bepároltuk. A maradékot 50 ml kloroformban felvettük és 3 ml vízzel pár percig kevertettük. A szerves fázist szárítottuk ($MgSO_4$), majd az oldószert eltávolítottuk. Az így kapott maradékot oszlopkromatográfiás módszerrel tisztítottuk (3% metanol kloroformban, szilikagél). Ily módon a következő vegyületeket állítottuk elő:

Dietil-(1,4,7,10-tetraoxa-13-aza-ciklopentadec--13-il-propil)-foszfonát (**4**)

Termelés: 45%; ^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ 33.2; ^{13}C-NMR, (1. táblázat); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.27 (t, *J* = 7.1, 6H, OCH_2CH_3), 1.61–1.82 (m, 4H, $C(\alpha)H_2$, $C(\beta)H_2$), 2.48-2.57 (m, 2H, $C(\gamma)H_2$), 2.66–2.74 (m, 4H, $C(2)H_2$), 3.52–3.69 (m, 16H, $C(3)H_2$, $C(5)H_2$, $C(6)H_2$, $C(8)H_2$), 3.97–4.10 (m, 4H, OCH_2); MS, *m/z* = 396 (M^+–H, 2%), 382 (2), 352 (5), 336 (8), 232 (100) 179 (25); HRMS, $(M-H)^+_{mért}$ = 396.2101, a $C_{17}H_{35}NO_7P$-re számított 396.2151.

Dietil-(1,4,7,10-tetraoxa-13-aza-ciklopentadec--13-il-butil)-foszfonát (**5**)

Termelés: 41%; ^{31}P-NMR ($CDCl_3$) δ 32.6; ^{13}C-NMR, (1. táblázat); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 1.11 (t, *J* = 7.1, 6H, OCH_2CH_3), 1.34–1.42 (m, 4H, $C(\beta)H_2$, $C(\gamma)H_2$), 1.50–1.57 (m, 2H, $C(\alpha)H_2$), 2.31–2.37 (m, 2H, $C(\delta)H_2$), 2.55 (t, *J* = 5.7, 4H, $C(2)H_2$), 3.38–3.48 (m, 16H, $C(3)H_2$, $C(5)H_2$, $C(6)H_2$, $C(8)H_2$), 3.83–3.91 (m, 4H, OCH_2); MS, *m/z* = 411 (M^+, 8%), 410 (M–H, 8), 396 (4), 366 (6), 350 (8) 232 (100), 193 (16); HRMS, $M^+_{mért}$ = 411.2332, a $C_{18}H_{38}NO_7P$-re számított 411.2386.

Dietil-(1,4,7,10-tetraoxa-13-aza-ciklopentadec--13-il-pentil)-foszfonát (**6**)

Termelés: 35%; ^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ 32.9; ^{13}C-NMR, (1. táblázat); MS, *m/z* = 425 (M^+, 4%), 410 (3), 380 (3), 364 (4), 232 (100), 207 (10); HRMS, $M^+_{mért}$ = 425.2473, a $C_{19}H_{40}NO_7P$-re számított 425.2542.

Dimetil-(1,4,7,10-tetraoxa-13-aza-ciklopentadec--13-il-propil)-foszfonát (**7**)

Termelés: 31%; ^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ 35.9; ^{13}C-NMR, (1. táblázat); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.48–1.85 (m, 4H, $C(\alpha)H_2$, $C(\beta)H_2$), 2.28–2.33 (m, 2H, $C(\gamma)H_2$), 2.33–2.57 (m, 4H, $C(2)H_2$), 3.33–3.62 (m, 22H, $C(3)H_2$, $C(5)H_2$, $C(6)H_2$, $C(8)H_2$, CH_3O); MS, *m/z* = 369 (M^+, 1%), 368 (M^+–H, 1), 338 (3), 232 (100), 180 (39); HRMS, $M^+_{mért}$ = 369.1876, a $C_{15}H_{32}NO_7P$-re számított 369.1916.

(1,4,7,10-Tetraoxa-13-aza-ciklopentadec--13-il-propil)-difenil-foszfin-oxid (**8**)

Reakció idő: 20 óra; Termelés: 34%; ^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ 33.6; ^{13}C-NMR, (1. táblázat); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.75–1.86 (m, 2H, C(β)H_2), 2.31–2.38 (m, 2H, C(α)H_2), 2.68–2.82 (m, 6H, C(γ)H_2, C(2)H_2), 3.52–3.69 (m, 16H, C(3)H_2, C(5)H_2, C(6)H_2, C(8)H_2), 7.39–7.76 (m, 10H, Ar); MS, *m/z* = 461 (M^+, 2%), 460 (M–H, 2), 400 (7), 311 (100), 243 (85); HRMS, $M^+_{mért}$ = 461.2249, a $C_{25}H_{36}NO_5P$-re számított 461.2331.

A monoaza 15-korona-5 reakciója dietil-2-bróm-etil-foszfonáttal az etilszármazék (**2**) képződéséhez vezetett 38%-os termeléssel. ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 12.0 (CH_2CH_3), 50.4 (CH_2CH_3), 53.9 (N–CH_2CH_2), 69.9 (O–CH_2), 70.0 (O–CH_2), 70.3 (O–CH_2), 70.9 (O–CH_2); MS, *m/z* = 247 (M^+–H, 18%), 232 (32), 114 (78), 100 (64), 73 (92), 58 (100), 45 (96) (247, 232, 114, 100, 73, 58, 45).[15]

Dietil-(1,4,7,10-tetraoxa-13-aza-ciklopentadec--13-il-etil)-foszfonát (**3**)

1.5 g (6.85 mmol) monoaza-15-korona-5 (**1**), 8.0 g (48.8 mmol) dietil-vinil-foszfonát (**5**) és 7.5 ml benzol elegyét 7 napig forraltuk. Az illékony komponenseket vákumban eltávolítottuk. Oszlopkromatográfiás tisztítás (3% metanol kloroformban, szilikagél) után 0.97 g (37%) terméket kaptunk. ^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ 31.2; ^{13}C-NMR, (1. táblázat); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.13 (t, *J* = 7.1, 6H, OCH_2CH_3), 1.74–1.82 (m, 2H, C(α)H_2), 2.53–2.60 (m, 4H, C(2)H_2), 2.66–2.73 (m, 2H, C(β)H_2), 3.42–3.53 (m, 16H, C(3)H_2, C(5)H_2, C(6)H_2, C(8)H_2), 3.87–3.97 (m, 4H, OCH_2); MS, *m/z* = 382 (M^+–H, 8%), 368 (5), 338 (20), 322 (33), 232 (100), 166 (28); HRMS, $(M–H)^+_{mért}$ = 382.1955, a $C_{16}H_{33}NO_7P$-re számított 382.1995.

7,16-Bisz(dietil-foszfonoetil-)1,4,10,13-tetraoxa--7,16-diaza-ciklooktadekán (**10**)

0.5 g (1.90 mmol) diaza-18-korona-6 (**9**) és 5 g (32.5 mmol) dietil-foszfonát reakcióját 5 ml benzolban az **1** → **3** átalakításnál bemutatott körülmények között végeztük. Az előbbiekben ismertetett feldolgozási eljárás után 0.14 g (20%) terméket kaptunk, melynek tisztasága 95% volt. ^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ 31.3; ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 16.4 ($^3J_{PC}$ = 5.9, OCH_2CH_3), 23.1 ($^1J_{PC}$ = 136.9, CH_2P), 48.5 (CH_2CH_2P), 53.2 (NCH_2CH_2O), 61.4 ($^2J_{PC}$ = 6.3, OCH_2CH_3), 70.5 (OCH_2), 70.4 (OCH_2); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.18 (t, *J* = 7.1, 12H, OCH_2CH_3), 1.74–1.87 (m, 4H, CH_2P), 2.55–2.75 (m, 12H, CH_2CH_2P, NCH_2CH_2O), 3.36–3.59 (m, 16H, CH_2OCH_2), 3.89–4.03 (m, 8H, OCH_2CH_3); MS, *m/z* = 590 (M^+, 15%), 529 (53), 515 (69), 453 (100); HRMS, $M^+_{mért}$=590.3001, a $C_{24}H_{52}N_2O_{10}P_2$-re számított 590.3097.

Azakoronák (1, 3-5 és 8) extrakcióképességének meghatározása

Az azakorona (**1**, **3-5** és **8**) diklórmetános oldatát (c = 0.01 mol/l^{-1}) azonos mennyiségű (5 ml) pikrát vizes oldatával (c = 0.005 mol/l^{-1}) kevertettük 25 °C-on Erlenmeyer lombikban 40 percig. A fázisok minél teljesebb elválása érdekében az elegyet 2 órán át állni hagytuk. A fázisok elválasztása után a pikrát koncentrációjának meghatározása a vizes oldatban 354 nm-en mért abszorpció alapján történt. (ε = 14600 mol^{-1}cm^{-1}). Az extrahálóképesség (%) azt mutatja, hogy milyen mértékben került át a pikrát a vizes oldatból a szerves fázisba. Azakorona távollétében nem került kimutatható mennyiségű pikrát a szerves fázisba.

A szerzők köszönik a Magyar Tudományos Akadémia (AKP 96-2-583 2,4/26) és az OTKA (T 015677) támogatását. Novák T. köszönetét fejezi ki a Varga József Alapítványnak ösztöndíja folyósításáért.

Összefoglalás

Különféle szénatomszámú foszfonoalkil-oldallánccal rendelkező azakoronákat (**3-8, 10**) állítottunk elő, amelyek új típusú komplexképző ágensként jönnek számításba. A foszfortartalmú helyettesítő bevitele a monoaza-15-korona-5 vegyületbe (**1**) a kation-extrahálóképesség csökkenésével és a szelektivitás növekedésével járt.

Synthesis and complex forming ability of phosphonoalkyl-azacrown ethers. *T. Novák, Gy. Keglevich, T. Imre, P. Bakó, K. Újszászy, K. Ludányi and L. Tőke*

The synthesis of azacrown ethers with phosphonoalkyl side chains of two to five carbon atoms (**3-8, 10**), potentially useful as new type of complex forming agents, is described. Introduction of the phosphonoalkyl moiety into the parent monoaza-15-crown-5 (**1**) decreases the cation extraction ability, but results in an increase in the selectivity towards the cations examined.

IRODALOM

1 *Gy. Keglevich, T. Novák, P. Bakó, K. Újszászy, K. Ludányi, K. Tóth, L. Tőke*: J. Incl. Phenom., közlésre elfogadva.

2 *M. Tazaki, K. Nita, M. Takagi, K. Ueno*: Chem. Lett., 571. 1982.

3 *B. Zhang, A. Clearfield*: J. Am. Chem. Soc., *119*. 2751. 1997.

4 *L. Burai, S. Jakab, R. Kiraly, I. Lázár, I. Tóth, E. Bruecher*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1113. 1996.

5 *A. Carroy, C. R. Langick, J-M. Lehn, K. E. Matthes, D. Parker*: Helv. Chim. Acta, *69*. 580. 1986.

6 *E. Brunet, M. Huelva, J. C. Rodriguez-Ubis*: Tetrahedron Lett., *35*. 8697. 1994.

7 *E. Brunet, M. Huelva, R. Vazquez, O. Juanes, J. C. Rodriguez-Ubis*: Chem. – – Eur. J., *2*. 1578. 1996.

8 *K. Kimura, T. Maeda, T. Shono*: Talanta, *26*. 945. 1979.

9 *A.H. Ford-Moore, J.H. Williams*: J. Chem. Soc., 1465. 1947.

10 *Y. Okamoto, T. Okada, H. Sakurai*: Bull. Chem. Soc. Jpn., *48*. 484. 1975.

11 *D.G. Hewitt, G.L. Newland*: Aust. J. Chem., *30*. 579. 1977.

12 *P. Chabrier, T. Nguyen-Thanh, D. Le-Maitre, M. Perat:* C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. *C*, *267*. 732. 1968.

13 *F.M. Kharrasova, G. Kamai*: Zh. Obshch. Khim., *34*. 2195. 1964; CA *61*. 10705f. 1964.

14 *H. Maeda, Y. Nakatsuji*: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 471. 1981.

15 *P-L. Kuo, M. Miki, I. Ikeda, M. Okahara*: Tetrahedron Lett., *44*. 4273. 1978.

Budapesti Műszaki Egyetem,
Szerves Kémiai Technológiai Tanszék
Érkezett: 1998. XII. 4.
Közlésre elfogadtuk: 1998. XII. 11.

Cr(III) és Cr(VI) on-line dúsítása és lángatomabszorpciós spektrometriás meghatározása cigarettamintákban

GÁSPÁR Attila, SÓGOR Csilla és POSTA József
KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen 10, Pf. 21.

Az utóbbi években nagyszámú munka foglalkozott a természetben ultranyomnyi mennyiségben előforduló fémspecieszek minőségi és mennyiségi meghatározásával. E speciációs vizsgálatok fontosságát az adja, hogy a különböző kötés- és vegyértékállapotú fémvegyületek funkciói, hatásai nagymértékben eltérnek a biológiai rendszerekben. A toxicitásban mutatkozó eltérésekre tipikus példát szolgáltat a króm két különböző oxidációs állapotú formája: a Cr(III) és a Cr(VI). E két speciesz környezetre, biológiai rendszerekre gyakorolt élettani hatása teljesen ellentétes: míg a Cr(III) esszenciális, a Cr(VI) kifejezetten toxikus rákkeltő forma[1]. Ezért érthető módon fontossá vált a természetes mintákban e két vegyértékforma külön-külön történő pontos meghatározása. Mivel a természetes minták krómkoncentrációja általában igen kicsi (<1 μg/g)[2], megfelelően érzékeny dúsítási/meghatározási módszerek alkalmazására van szükség.

A dohány egyike azon növényeknek, melynek elemösszetételét, talajból való nyomelem-felvételi sajátosságait gyakran tanulmányozzák. Ennek legfőbb oka az, hogy a dohányosok szervezetébe a füst beszívásával viszonylag jelentős mennyiségben jutnak be különböző, esetenként toxikus elemek. A dohánylevél számos elemből viszonylag nagy mennyiséget, például krómot a növények átlagos (0,01–0,1 μg/g) krómkoncentrációjánál nagyobb mennyiségben (0,8–2,4 μg/g)[3] tartalmaz.

Számos közlemény jelent meg a dohányok különböző összes fémtartalmának meghatározásával kapcsolatban[4–8]. E meghatározások jórészét neutronaktivációs technika alkalmazásával hajtották végre[6–8]. A vizsgálatok során nagy hangsúlyt kaptak az illékonyabb elemek (As, Hg, I, Sb, Se) meghatározásai. Sánchez és mts-i[4] kadmiumot határoztak meg dohányfüstben extrakciós dúsítást követően lángatomabszorpciós spektrometriás detektálással. Mindezidáig azonban nem ismeretes olyan munka, mely a dohány égésekor ugyanazon fém különböző specieszei képződésének vizsgálatára, vagy a dohányhamuban, illetve a füstben jelenlevő mennyiségeinek meghatározására irányult volna.

Jelen közleményünkben, felhasználva az általunk korábban kidolgozott összes króm[9], Cr(III)[10] és Cr(VI)[11] on-line dúsítására és meghatározására alkalmas módszereket, kimutattuk a dohány égésekor keletkező toxikus Cr(VI)-ot és meghatároztuk a különböző gyártmányú cigaretták összes króm-, Cr(III)-, illetve Cr(VI)-tartalmát.

Kísérleti rész

Készülékek

Vizsgálatainkhoz VARIAN SpectrAA-10 típusú lángatomabszorpciós spektrométert használtunk. A króm-üregkatódlámpát a gyártó által is ajánlott feltételek mellett (áramerősség: 10 mA) működtettük. A hullámhossz (357,9 nm), a monokromátoron beállított sávszélesség (0,5 nm) és az észlelési magasság (8 mm) is a szokásos értékű volt.

A krómra kapott tranziens atomabszorpciós jeleket EPSON LX-400 típusú nyomtatóval regisztráltuk. E jelek nagyságát és a görbe alatti területet a spektrométer saját szoftverje segítségével határoztuk meg.

A Cr(VI) on-line flow injection dúsítása[9] során a folyadékokat 0,025 cm átmérőjű

PEEK (poliéter-éter-keton) vezetékekben (Upchurch Scientific) ATOMKI gyártmányú perisztaltikus pumpával és KNAUER 64 típusú HPLC pumpával áramoltattuk. A megfelelő Cr(VI)-komplexek megkötéséhez 1 ml térfogatú (220 cm hosszú, 0,075 cm belső átmérőjű), spirális PEEK-anyagú szorpciós hurkot használtunk. E sajátos dúsító rendszerben a szorpciós hurokban megkötődött Cr(VI)-komplexek eluálása nagynyomású rendszerben, a spektrométerbe való bevitele pedig a Berndt által bevezetett nagynyomású porlasztással[12] (HHPN = hydraulic high-pressure nebulization) történt.

A Cr(III) nagynyomású folyadékkromatográfiás dúsítása[10] során az előbbiekben említett nagynyomású pumpát, és egy KNAUER gyártmányú fordított fázisú oszlopot (Eurospher 100-C18, 4,6x50 mm, 5 μm) használtunk.

A 0,3 g tömegű cigarettaminták feltárását Milestone MLS-1200 MEGA típusú mikrohullámú roncsolóval a műszerkönyvben megadott recept szerint (roncsoló elegy: 4,5 ml cc. HNO_3 és 0,5 ml H_2O_2, teljesítménylépcsők: 5 percig 300 W, majd 3 percig 600 W), illetve a 3 g tömegű cigaretta minták száraz hamvasztását egy 1000 °C-ig elektromosan felfűthető Electhermax kemencében végeztük.

Vegyszerek

A Cr(VI) szorpciós dúsítása során a vízben rosszul oldódó Cr(VI)-komplexeket az egyik ágban áramló, 2,0 pH-jú Cr(VI)-tartalmú oldatnak a másik ágban érkező ammónium-pirrolidin-ditiokarbamáttal (APDC) végbemenő reakciójával állítottuk elő. A 0,1 %-os APDC-oldatot úgy készítettük, hogy 0,1 g APDC-ből (Merck) 2 ml metanollal (Reanal) finom pépet kevertünk, majd 100 ml-re töltöttük fel kétszer desztillált vízzel. Ezután szűrtük a nagyobb, nem oldódó szemcséktől. Az APDC-oldatot naponta frissen készítettük. A Cr(VI)-komplexek eluálását izobutilmetil-ketonnal (IBMK) végeztük.

A Cr(III) dúsítása során 0,1 mol/l koncentrációjú kálium-hidrogén-ftalát (Reanal) kromatográfiás adalék segítségével kötöttük meg a Cr(III)-at a fordított fázisú oszlopon. A megkötött Cr(III) eluálását 80 % metanol-víz eleggyel végeztük.

A standard addíciós kalibrációs oldatok készítéséhez felhasznált $K_2Cr_2O_7$ és $Cr(NO_3)_3$ törzsoldatok (mindkettő Fluka), a pH beállításához szükséges HNO_3- és NH_3-oldatok (mindkettő Reanal) alt. tisztaságúak voltak.

Eljárások

Összes krómtartalom dúsítása és meghatározása

Az irodalomban ismeretes, hogy nagy hőmérsékleten, atmoszférikus nyomáson és oxidatív körülmények között a Cr(III) (különböző oxidációs állapotokon keresztül) Cr(VI)-tá alakulhat[13]. Korábbi munkánkban[9] bizonyítottuk, hogy a legkülönbözőbb minták (növények, állati szövetek, biológiai minták) krómtartalma kvantitatíven Cr(VI)-tá alakítható 800 °C-on oxidatív körülmények között történő hamvasztás során. Eközben gyakorlatilag a króm teljes mennyisége (>99 %) a hamuban maradt, amely forró desztillált vízzel kvantitatíven extrahálható Cr(VI) alakban. E tény lehetővé tette számunkra az egyes mintákban jelenlevő nyomnyi mennyiségű króm összes koncentrációjának meghatározását Cr(VI) alakban történő szorpciós dúsítással. Ennek megfelelően különböző gyártmányú cigarettadohányok összes krómtartalmát határoztuk meg. A vizsgálatokat úgy végeztük, hogy 3 g cigarettamintát 800 °C-on elhamvasztottunk, a hamvasztási maradékot 50 ml forró desztillált vízben feloldottuk, majd a szűrlet (pH= 2,0) 15 ml-es részletében a jelenlévő krómot Cr(VI) alakban szorpciós dúsítással és lángatomabszorpciós spektrometriás (FAAS) detektálással meghatároztuk.

Cr(III) dúsítása és meghatározása

A mintaoldatok Cr(III)-koncentrációját HPLC-FAAS rendszerben, fordított fázisú C18-as oszlopon határoztuk meg[10]. A dúsításhoz az 5 ml térfogatú mintaoldat KH-ftalát

koncentrációját 0,1 mol/l-re, pH-ját 1 mol/l koncentrációjú ammónia, illetve HNO_3-oldatokkal 2,0-ra állítottuk be. Az oszlopon megkötődött Cr(III) eluálását 0,5 ml térfogatú 80 %(v/v) metanol-víz eleggyel végeztük. A vivőfolyadék (desztillált víz) áramlási sebessége 2,0 ml/perc volt.

Cr(VI) dúsítása és meghatározása

A mintaoldatok Cr(VI)-koncentrációját FI-HHPN/FAAS kombinált módszerrel[9] határoztuk meg. Dúsítóegységként szorpciós hurkot[11] használtunk. A dúsításhoz az 5–50 ml térfogatú, 2,0 pH-jú mintaoldatokból a Cr(VI)-ot szorpciós hurokban kötöttük meg. A hurok falán megkötődő hidrofób Cr-pirrolidin-ditiokarbamát komplexek izobutilmetil-ketonnal (IBMK) végzett elúcióját követően lángatomabszorpciós spektrométerrel történt a Cr(VI) meghatározása.

Eredmények és értékelésük

Cigarettaminták összes krómkoncentrációja

Mivel magukban a szilárd dohány-, illetve cigarettamintákban a króm várhatóan maximum néhány μg/g koncentrációban van jelen, ez a száraz hamvasztást követő oldási művelettel vagy a minták nedves roncsolásával elkerülhetetlenül felhígul. Elemzéseink során ezért az atomabszorpciós spektrometriás detektálást egy dúsítási lépésnek kellett megelőznie. A dúsítás akár Cr(III), akár Cr(VI) alakban elvégezhető volt.

Kereskedelmi forgalomban kapható különböző cigaretták összes krómtartalmát határoztuk meg, a minták elhamvasztását, vizes extrakcióját és szorpciós dúsítását követően, lángatomabszorpciós detektálással. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A Sopianae cigaretta esetén a száraz hamvasztással párhuzamosan elvégeztük e minták mikrohullámú nedves roncsolását is. A nedves roncsolással előkészített mintákban nagy hőmérsékleten, nagy nyomáson, erősen savas közegben a jelenlevő szervesanyag és a roncsolóelegy H_2O_2-tartalmának hatására a Cr(VI) teljes mennyiségben Cr(III)-má alakul. A Cr(VI)-nak e teljes átalakulását számos korábbi mikrohullámú roncsolási kísérletünk (vérszérum, tej, vizelet, növényi minták roncsolása) igazolta. Ezért a mikrohullámú roncsolás után kapott oldatokban a króm összes koncentrációját Cr(III) alakban, KH-ftaláttal kezelt C18 oszlopon dúsítva[10] határoztuk meg.

A két merőben eltérő mintaelőkészítési és dúsítási módszer alkalmazásával kapott eredmények igen jó egyezést mutattak.

1. táblázat
Különböző cigarettaminták összes krómkoncentrációja

Minta	Krómkoncentráció (μg/g) (N = 5)
Sopianae (BAT Pécsi Dohánygyár Kft, Pécs)	
száraz hamvasztással	2,09 ± 0,22
nedves roncsolással	2,12 ± 0,20
Sopianae Lights (BAT Pécsi Dohánygyár Kft, Pécs)	0,87 ± 0,12
Sopianae Extra Lights (BAT Pécsi Dohánygyár Kft, Pécs)	3,02 ± 0,25
Symphonia (Reemstma Debreceni Dohánygyár Kft., Debrecen)	1,32 ± 0,21
Helikon (PM Eger Tobacco Co. Kft., Eger)	1,21 ± 0,18
Marlboro (PM Eger Tobacco Co. Kft., Eger)	0,93 ± 0,10

A cigarettahamu Cr(III)- és Cr(VI)-tartalma

A fénykibocsátás alapján a cigaretta égési zónájában a pillanatnyi hőmérséklet elérheti a 700–800 °C-ot is. Ennek a zónának a rétegvastagsága azonban tized mm nagyságú, amely kb. 1 cm/min. sebességgel mozog. Az égési zóna előtt és után a hőmérséklet jóval kisebb. Ezért termoelemes hőmérsékletmére-

seink alapján a cigarettában az égés átlagos hőmérsékletét mindössze 300–400°C-nak találtuk.

A továbbiakban azt vizsgáltuk meg, hogy egyrészt a cigaretta égése során, másrészt az égés átlaghőmérsékletéhez közeli, 350 °C-on izzítókemencében végzett, hamvasztás után kapott hamumintákban mennyi Cr(VI), illetve Cr(III) található.

A Cr(VI)-ot a hamumintákban, illetve a hamvasztási maradékokból forró desztillált vízzel oldottuk ki. Az így kioldott Cr(VI)-ot szorpciós dúsítást követően FAAS-módszerrel határoztuk meg. A forró vizes extrakcióval kapott minták Cr(III)-tartalma a kimutatási határ (0,73 ng/ml) alatt volt. A hamumintákat és hamvasztási maradékokat forró tömény salétromsavval extrahálva azok Cr(VI)-tartalmán kívül oldatba ment az e tömény savban oldható összes Cr(III)-vegyület. Az alkalmazott oldószerben a Cr(III)-vegyületek közül azonban oldhatatlannak bizonyult a Cr_2O_3 összetételű Cr(III)-oxid. Ezt a tényt Cr_2O_3-mal végzett saját vizsgálataink és irodalmi adatok[13] is alátámasztják. Ezért a Cr_2O_3-tartalmat úgy határoztuk meg, hogy mind a cigarettahamut, mind a 350 °C-on kiizzított hamvasztási maradékokat 800 °C-on 1 óra hosszat izzítókemencében tovább izzítottuk. Ilyen körülmények között, a későbbiekben tárgyalt módon, a minták összes krómtartalma (így a Cr_2O_3 is) Cr(VI)-tá alakul. Ezt a Cr(VI)-ot forró vizes extrakció után a korábbiakhoz hasonló módon elemeztük meg.

A hamumintákra vonatkozó előbbi krómspeciációs vizsgálataink eredményeit a 2. táblázatban tüntettük fel.

2. táblázat

Sopianae cigarettaminták égetése, illetve 350 °C-on történő kiizzítása után kapott hamuminták Cr(VI)-, Cr(III)-, Cr_2O_3 és összes krómtartalma

Speciesz	Krómkoncentráció*, μg/g (%) (N = 5)	
	Égetés	350 °C-on történő hamvasztás után kapott hamuban
Cr(VI)	0,08 ± 0,008 (4 ± 0,4 %)	0,59 ± 0,023 (18 ± 1,1 %)
Cr(III) (cc. HNO_3-ban oldható)	0,78 ± 0,025 (37 ± 1,2 %)	0,86 ± 0,039 (41 ± 1,9 %)
Cr_2O_3	1,10 ± 0,033 (52 ± 1,6 %)	0,65 ± 0,026 (40 ± 1,6 %)
$Cr_{össz}$	1,97 (93 %)	2,10 (99 %)

*Az eredeti cigaretta tömegére vonatkoztatva

A cigarettafüst Cr(III)- és Cr(VI)- tartalma

Előzőekben megvizsgáltuk, hogy a cigaretta (a dohány) természetes Cr(III)-tartalma, melynek koncentrációtartománya 0,5–5 μg/g, a cigaretta szívásakor végbemenő égési folyamat hőmérsékletén milyen mértékben alakul át toxikus Cr(VI)-tá.

Az eredmények arra utaltak, hogy a cigarettában levő króm egy része az égés során a füstbe kerül. Ezért a továbbiakban a cigarettafüst krómtartalmát vizsgáltuk meg közelebbről.

Az 5 db cigaretta (Sopianae) elégetésével nyert cigarettafüstöt, azok Cr(VI)-tartalmának meghatározásához, három, egyenként 5 ml desztillált vízzel, illetve Cr(III)-tartalmának meghatározásához, három, egyenként 2 ml tömény salétromsavval töltött, sorbakapcsolt elnyeletőn (impingeren) szívattuk keresztül, a Sanchez és mts-i[4] által leírt eljárásnak megfelelően. Az elnyeletű oldatok segítségével kapott minta Cr(VI)-tartalmát szorpciós dúsítási, Cr(III)-tartalmát pedig KH-ftalátos dúsítási eljárás után határoztuk meg (3. táblázat). Az előző alfejezet közvetett adataival jól egyező módon az eredmények azt mutatják, hogy cigaretta szívásakor a krómnak 6–8 %-a kerül a füstbe. Az említett krómspeciációs módszerek segítségével azt is meghatározhatjuk, hogy a cigaretta eredeti összes krómkoncentrációjának

0,8–1,2 %-a kerül a füstbe toxikus Cr(VI) alakban.

3. táblázat
A dohányfüst Cr(VI)- és Cr(III)-tartalma

Speciesz	Krómkoncentráció*, μg/g (%) (N = 5)
Cr(VI)	0,02 ± 0,004 (1 ± 0,2 %)
Cr(III) (cc.HNO_3-ban oldható)	0,13 ± 0,011 (6 ± 0,5 %)

*A cigaretta eredeti tömegére vonatkoztatva

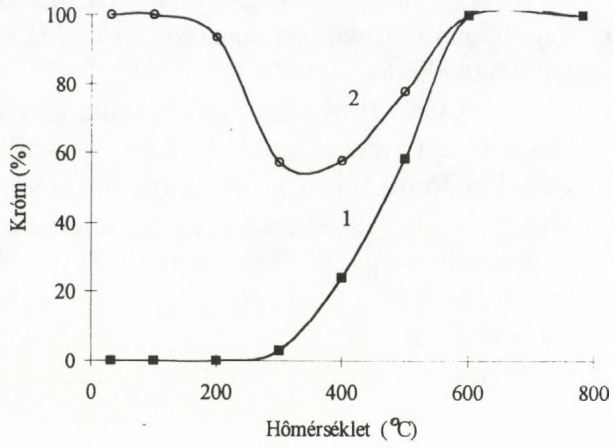
A Cr(III)/Cr(VI) átalakulás hőmérsékletfüggése a cigarettában

A 2. táblázat adatai alapján a cigarettamintát kemencében 350 °C-on izzítva az eredeti mintában jelenlevő Cr(III) mellett az izzítási maradékban jelentős mennyiségű Cr_2O_3 és toxikus Cr(VI) keletkezik. Kérdés, hogy az izzítás hőmérsékletétől hogyan függ ezeknek a krómformáknak az aránya, a különböző hőmérsékleteken milyen mértékű a Cr(III)-nak a Cr(VI)-tá történő átalakulása.

A kísérletsorozatot úgy végeztük, hogy minden egyes cigarettához (melynek tömege átlagosan 0,8 g) 100 μl 1 mg/ml koncentrációjú króm(III)-nitrát-oldatot adtunk, amit kvantitatív módon felitattunk a mintában. Ezt követően az így kapott cigarettamintákat porcelántégelybe helyeztük és izzítókemencében 20-800 °C tartományban, adott hőfokon, 1 óra hosszat izzítottuk. A különböző hőmérsékleteken hamvasztott minta maradékából a Cr(VI)-ot az eddigiekhez hasonlóan 20 ml desztillált vízzel oldottuk ki. A hamvasztási maradék ily módon kapott, leszűrt desztillált vizes extraktumát 50 ml-es végtérfogatra töltöttük. Ennek az oldatnak a 15 ml-es részleteiből végeztük el a Cr(VI)-nak az Eljárások című fejezetben leírt szorpciós dúsítását és on-line lángatomabszorpciós (FAAS) detektálását.

A hamvasztási maradékokból tömény salétromsavas főzéssel az előbb említett fejezetben közöltek szerint a Cr_2O_3 összetételű króm(III)-oxid kivételével a Cr(VI) és minden Cr(III)-vegyület oldatba kerül. Ezekből az oldatokból az összes krómkoncentrációt közvetlenül lángatomabszorpciós spektrometriás módszerrel határoztuk meg.

Az 1. ábrán a dohány hamvasztásakor végbemenő Cr(III)→Cr(VI) átalakulást követhetjük nyomon.



1. ábra
Cigarettadohány különböző hőmérsékleten történő hamvasztásakor kapott maradékok Cr(VI)- (1) és tömény salétromsavval extrahálható krómtartalma (2) (A cigarettákhoz előzetesen 100 μl 1 mg/ml Cr(III)-at adtunk, ez a mennyiség felel meg a 100% krómnak.)

A 2. jelzésű görbe jól mutatja, hogy a mintához adott Cr(III) jelentős része 200–600 °C-on tömény salétromsavban sem oldódó Cr_2O_3-má alakul. Az 1. jelzésű görbe (forró desztillált vízzel kioldható króm) jelzi, hogy kb. 270 °C-on megkezdődik a Cr(VI)-képződés, majd 800 °C-on a minta összes krómtartalma 100 %-ban Cr(VI)-tá alakul.

A szerzők köszönik az OTKA T4508/1992 és a T020235/1996 sz. alatt nyújtott pénzügyi támogatását és az egyik szerző (Sógor Csilla) MTA-tól kapott egyéves kutatói ösztöndíját.

Összefoglalás

Meghatároztuk különböző gyártmányú cigaretták, illetve azok égésekor keletkező hamu és füst összes króm-, Cr(III)- és toxikus Cr(VI)-tartalmát. A Cr(VI)-meghatározásokhoz egy olyan rendszert használtunk, melyben

egy flow injection (FI) szorpciós dúsítási eljárás nagynyomású porlasztásos mintabevitellel (HHPN) és lángatomabszorpciós spektrométerrel (FAAS) van összekapcsolva. A minták összes krómkoncentrációját a minták 800 °C-on történő hamvasztását (a minta Cr(III)-tartalmának Cr(VI)-tá történő átalakulását) követően, Cr(VI) alakban történő szorpciós dúsítással határoztuk meg a FI-HHPN/FAAS rendszerben. A minták Cr(III)-tartalmának meghatározását C18 oszlopon KH-ftaláttal történő dúsítás után FAAS-detektálással végeztük. Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy cigaretta égetésekor (szívásakor) a cigaretta eredeti krómtartalmának 6–8 %-a kerül a füstbe, amelynek 13–15 %-át a toxikus Cr(VI) alkotja. Tanulmányoztuk, hogy az izzítás hőmérsékletétől hogyan függ a különböző krómformák aránya, illetve, hogy a különböző hőmérsékleteken milyen mértékű a Cr(III)-nak Cr(VI)-tá történő átalakulása.

Determination of Cr(III) and Cr(VI) in tobacco by on-line preconcentration flame atomic absorption spectrometry.

A.Gáspár, Cs.Sógor, J.Posta

The total chromium, Cr(III) and Cr(VI) contents of cigarettes of different types and of ash and smoke formed during the burning of cigarettes were determined. Determinations of Cr(VI) were performed in a combined system, which involves a flow injection (FI) sorption preconcentration procedure, hydraulic high-pressure nebulization (HHPN) sample introduction and flame atomic absorption spectrometric (FAAS) detection. The total chromium of the samples in Cr(VI) form was determined using sorption preconcentration in FI-HHPN/FAAS system after ashing cigarettes at 800 °C (total conversion of Cr(III) in the sample to Cr(VI)). The Cr(III) contents of the samples were determined using C18 column chromatographic preconcentration with KH-phthalate and FAAS detection.

During the burning of cigarettes, 0,8–1,2 % proportion of the original chromium content of the cigarettes gets into the smoke in the form of toxic Cr(VI). It was studied how the different chromium forms depend on the temperature of the ashing and how large the conversion of the Cr(III) to Cr(VI) at different temperatures is.

IRODALOM

1. *E.Berman*: Toxic Metals and Their Analysis, Heyden, London, 1980.
2. *S.A.Katz, H.Salem*: The Biological and Environmental Chemistry of Chromium, VCH, New York, 1994.
3. *A.K.Pendias, H.Pendias:* Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1985, 11. fejezet, 193.o.
4. *F.G.Sánchez, A.N.Diaz, A.Arbáizar*: Mikrochim. Acta, *118*. 265. 1995.
5. *V.B.Stein, B.E.McClellan*: Environ.Sci.Technol., *14*. 872. 1980.
6. *B.Smodis, M.Dermelj, R.Jacimovic*: J.Radioanal.Nucl.Chem., *195*. 161. 1995.
7. *H.R.Vegacarrillo, F.Y.Iskander, E.Manzanaresacuna*: J.Radioanal.Nucl.Chem., *200*. 137. 1995.
8. *J.Kucera*: Chemia Analityczna, *40*. 405. 1995.
9. *Gáspár A., Posta J., Sógor Cs.*: Magy. Kém. Folyóirat, *104*. 153. 1996.
10. *A.Gáspár, J.Posta, R.Tóth*: J.Anal.At.Spectrom., *11*. 1064. 1996.
11. *A.Gáspár, J.Posta*: Anal.Chim.Acta *354*. 151. 1997.
12. *H.Berndt*: Fresenius Z.Anal.Chem., *331*. 321. 1988.
13. *C.L.Rollinson, J.C.Bailar, H.J.Emelens, R.Nyholm, A.F.Trotman-Dickensen*: Comprehensive Inorganic Chemistry, 3. vol., Pergamon, New York, 1973.

Debrecen, KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1997. VI. 27.
Közlésre elfogadtuk: 1998. XI. 20.

Ionpár-rétegkromatográfia OPLC-vel, III.*

Az állófázis pH-ja a rendszerbe bevitt puffer pH-jának és alkalmazási helyének függvényében

KOVÁCSNÉ HADADY Katalin, LUKÁCS Mónika és BARCSA Gabriella

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 21.

Ionpár-HPLC-ben a vegyületek retencióját nagy mértékben befolyásolja a mozgófázis pH-ja. Ionpár-rétegkromatográfiában a pH szerepe ellentmondásos. Ez derül ki *Wilson és mtsai* [1-3] publikációiból, akik dihidroxi-benzoesavakat kromatografáltak szilikagélen, paraffinolajjal impregnált szilikagélen és C_{18} rétegeken, tetrabutil-ammónium-bromid (TBA) és cetrimid ionpárképzők jelenlétében. A rétegeket kromatografálás előtt ionpárképzővel kezelték, a puffer a mozgófázisban volt. TBA-val azt találták, hogy a modellvegyületek retenciója széles pH-tartományban (pH=2-9) változatlan. Cetrimidet vagy hasonló szerkezetű kvaterner ammóniumsót tartalmazó rétegeken azonos körülmények között a retenció jelentősen változott, különösen pH=2-4 tartományban, szilikagél rétegeken. Az ionpárképzők különböző viselkedését *Wilson* az aszimmetrikus molekuláknak (pl. cetrimid) a rétegen kialakuló hipotetikus kettősrétegével magyarázta. A kettősréteg aktív helyei a kvaterner N^+ atomok, amelyek ioncserélőként működnek. Ha szimmetrikus molekulákat használnak ionpárképzőként (pl. TBA), ez a kettősréteg nem alakul ki[2]. Ugyanezen modellvegyületek retenciójának pH-függését TMA-val, TBA-val vagy cetrimiddel kezelt C_2 rétegeken nem sikerült kimutatniuk[4]. Hasonló tapasztalatokról számolhatunk be trikapril-metil-ammónium-kloriddal (TCMA) impregnált szilikagélrétegeken történt vizsgálatok alapján. Különböző szerkezetű modellvegyületek: amino- és nitro-szalicilsavak[5], minoxidil és intermedierjei[6], penicillinek és cefalosporinok[7], barbiturátok[8], tetraciklinek[9] és benzdiazepin származékok[10] retenciója széles pH-tartományban (pH=1,5-12) nem változott a mozgófázis pH-jának változtatásával. Az irodalom szerint[11,12] vékonyrétegeken a pufferkomponensek jelentősen visszamaradnak, de ezt támasztják alá saját vizsgálataink is, amikor alkálifém- és alkáli földfémsókat kromatografáltunk szilikagélrétegeken[13].

Jelen munka során az állófázis pH értékeinek meghatározását végeztük el. A pH beállítására szolgáló puffert a kromatográfiás rendszerbe különböző variációkban (álló- és/vagy mozgófázisba, ionpárképzővel vagy anélkül) vittük be. Vizsgáltuk a pufferkoncentráció hatását is. Állófázisként szilikagél rétegeket, valamint fizikailag és kémiailag kötött fordított fázisú rétegeket használtunk. Az ionpárképző tetrametil-ammónium (TMA)- és cetil-trimetil-ammóniumbromid (CTMA) volt.

Kísérleti rész

Vegyszerek, anyagok

A szilikagélrétegeket (#5554) a Merck cégtől (Merck, Darmstadt, Németország) vásároltuk. A fizikailag kötött fordított fázisú rétegeket az előzőekben leírtak szerint állítottuk elő[14,15]. A kémiailag kötött fordított fázisú rétegeket (Alugram RP-18 W/UV) a Macherey-Nagel cégtől (Düren, Németország) kaptuk ajándékba. A kvaterner ammóniumsók és egyéb vegyszerek, oldószerek minősége és beszerzési helye megegyezik a korábban közöltekkel[15]. A rétegek előkezeléséhez és mozgófázis-összetevőként 1,98, 6,09 és 10,38-as pH-jú Britton-Robinson pufferoldatokat használtunk.

Kromatografálás

A kromatografálást a pH méréséhez 5x10 cm-es rétegeken, 24,5x8x20,5 cm-es normál kamrában, 100 cm^3 mozgófázissal, 25 °C-on végeztük.

A pH meghatározása

A megszárított rétegekről öt helyről vettünk mintát. Az 1-gyel jelölt minta a starthoz, a 4-gyel jelölt minta a fronthoz esett közel, az 5-tel jelölt minták pedig kontrollként szolgáltak és a réteg "nem kromatografált" részéről származtak. A pH méréséhez 0,05 g lekapart szorbens 7 cm^3 vízzel,

*Előző közlemény:[15]

ultrahangos fürdőben 5 percig kezelt szuszpenzióját használtuk. A méréseket Radiometer (Koppenhága, Dánia) GK 2322C kombinált üvegelektróddal és Radiometer PHM 85 Precision pH/mV meter-rel végeztük.

Kísérleti eredmények és értékelésük

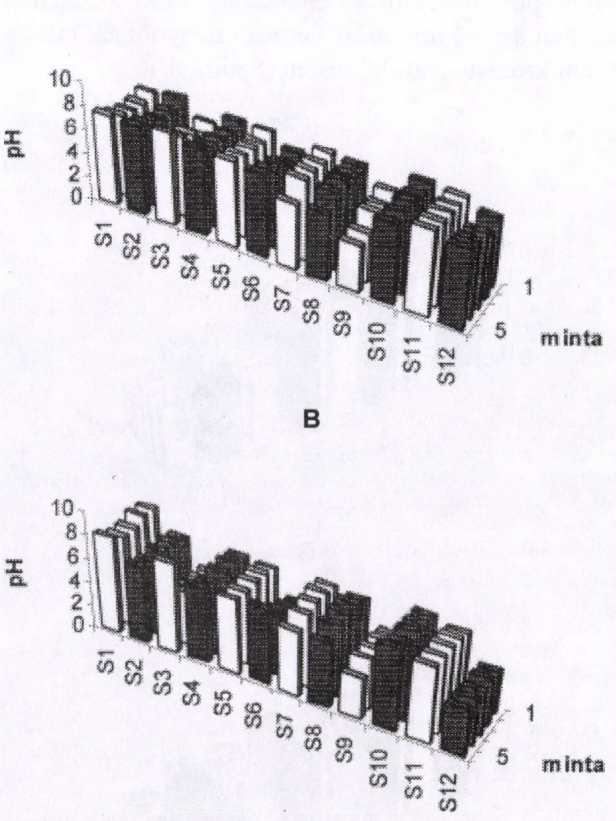
A kísérleteinkben ionpárképzőként használt TMA és CTMA a *Wilson*[2] által leírt két különböző csoportba tartozó (szimmetrikus és aszimmetrikus) reagens képviselője. Valamennyi réteget további kezelés vagy kromatografálás előtt az ionpárképzők 0,05 M-os metanolos oldatába mártottuk. A puffert a kromatográfiás rendszerben a következő variációkban alkalmaztuk:

- Pufferrel kromatografálás előtt nem kezelt rétegek kifejlesztése metanolt, vizet és pufferoldatokat (pH=1,98, 6,09 és 10,38) tartalmazó mozgófázisokkal (1. ábra).
- Pufferrel kromatografálás előtt kezelt rétegek kifejlesztése csak metanolt és vizet tartalmazó mozgófázisokkal (2. ábra).
- Pufferrel kromatografálás előtt kezelt rétegek kifejlesztése metanolt, vizet, és a megfelelő pH-jú puffert tartalmazó mozgófázisokkal (3. ábra).
- Pufferrel kromatografálás előtt nem kezelt rétegek kifejlesztése metanolt, vizet, 0,05 M ionpárképzőt és a megfelelő pH-jú puffert tartalmazó mozgófázisokkal (4. ábra).
- Pufferrel kromatografálás előtt kezelt rétegek kifejlesztése metanolt, vizet és 0,05 M ionpárképzőt tartalmazó mozgófázisokkal (5. ábra).
- Pufferrel kromatografálás előtt kezelt rétegek kifejlesztése metanolt, vizet, puffert és 0,05 M ionpárképzőt tartalmazó mozgófázisokkal (6. ábra).
- A fenti kísérletekből néhányat az előzőkben alkalmazott 0,04 M pufferkoncentráció helyett 0,2 M-os pufferrel, pH=1,98-nál megismételtünk (7. ábra).

Az 1-6. ábrákon a kétféle ionpárképzővel és 1:1 metanol-víz összetételű eleggyel kapott eredmények szerepelnek. A kromatografálást ugyanis 10, 30 és 50% metanoltartalmú vizes mozgófázisokkal végeztük, azonban a metanoltartalom változtatása gyakorlatilag nem befolyásolta az állófázis pH értékeit.

Eredményeink alapján bizonyos azonosságok és különbségek tapasztalhatók a TMA-val vagy CTMA-val kezelt rétegek pH értékeiben. Ha TMA-t használtunk ionpárképzőként, a szilikagél- és paraffinolajjal impregnált szilikagélrétegeken mért pH gyakorlatilag azonos volt a különböző kísérleti feltételek mellett. Nagyon gyakran a C_{18} rétegen mért értékek sem különböztek az előzőktől. A rétegek kromatografálás előtti pufferes kezelése a pH kiegyenlítését vonta maga után, amire nem volt hatással a réteg eredeti természete. Pufferrel (és ionpárképzővel) előzetesen kezelt rétegeken nem tapasztalható pH-gradiens a kifejlesztés irányában. A pufferrel nem kezelt, TMA-t tartalmazó rétegeken a mért pH értékek jóval kisebbek voltak, mint a CTMA-t tartalmazó rétegeken.

Amikor CTMA-t alkalmaztunk ionpárképzőként, a pufferrel kromatografálás előtt nem kezelt



1. ábra:
Kromatografálás előtt 0,05 M TMA-val (A) vagy CTMA-val (B) impregnált, pufferrel nem kezelt rétegek pH értékei. A mozgófázis metanol és víz (50%, MV), különböző pH-jú pufferrel pH=1,98, 6,09 és 10,38 vagy anélkül.

Jelmagyarázat: S1, S2, S3=szilikagél, paraffinolajjal impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázis, MV és pH=10,38 futtatva.

S4, S5, S6= szilikagél, paraffinolajjal impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázis, MV és pH=6,09 futtatva.

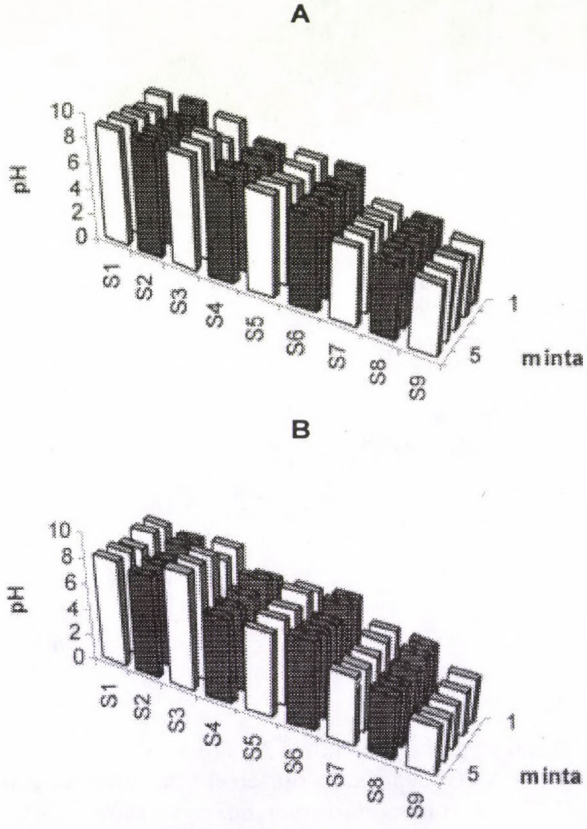
S7, S8, S9= szilikagél, paraffinolajjal impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázis, MV és pH=1,98 futtatva.

S10, S11, S12=szilikagél, paraffinolajjal impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázis, MV és puffert nem tartalmazó mozgófázissal futtatva.

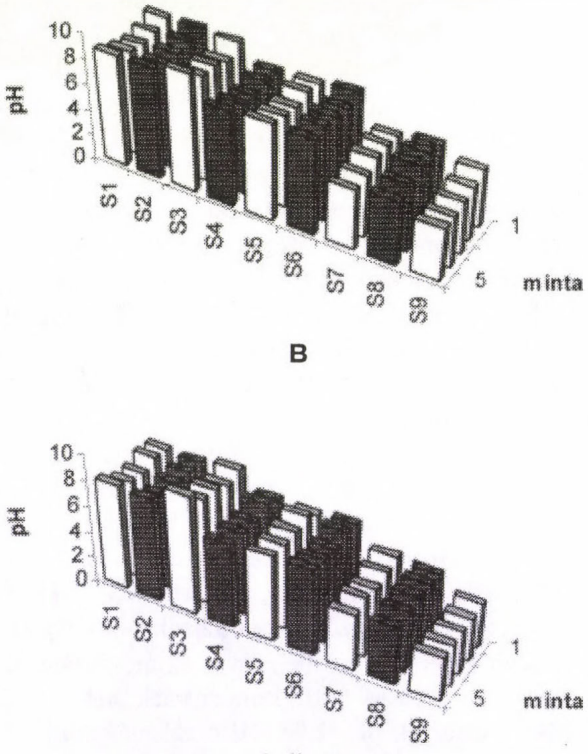
szilikagélrétegeken és paraffinolajjal impregnált rétegeken a pH értékek azonosak voltak (1. ábra).

Az egyetlen kivételt jelentette az az eset, amikor a mozgófázis 10,38-as pH-jú puffert tartalmazott. A CTMA jelenléte a mozgófázisban a TMA-hoz hasonlóan kiegyenlítette a pH értékeket (4. ábra). A pufferrel előzetesen nem kezelt C_{18} rétegeken mért pH értékek jelentősen különböztek a többi rétegeken kapott adatoktól (1. és 4. ábra). Pufferrel előzetesen kezelt rétegeken nagyobb különbségek csak pH=1,98-nál tapasztalhatók. Megjegyzendő, hogy ezek a különbségek akkor is megfigyelhetők, ha a puffer nincs jelen a mozgófázisban. Mind pufferrel előzetesen kezelt, mind kezeletlen rétegen az 1-4 minták pH értékei nagyobbak, mint a "nem kromatografált" részen (5 minták).

Fontos kérdés, mennyire térnek el kromatografálás után az állófázisban mért pH értékek az állóés/vagy mozgófázisban előre beállított értékektől. Pufferrel előzetesen nem kezelt TMA-val impregnált szilikagélrétegeken és fizikailag kötött fordított fázisú rétegeken pH=10,38-as puffer jelenlétében a mért értékek pH=6-7, C_{18} rétegeken pedig pH=5-6 közé estek. Az ionpárképző jelenléte a mozgófázisban a fenti értékeket nem befolyásolta. Pufferrel előzetesen kezelt, TMA-val impregnált rétegeken pH=10,38-as puffer használatakor a mért értékek közelebb voltak a beállítotthoz, de soha el nem érték azt, kb. 1-1,5 egységgel alatta maradtak. Hasonló, de ellenkező előjelű különbséget lehetett tapasztalni pH=1,98-as pufferrel, a mért pH értékek 1,5-2,5 egységgel lettek nagyobbak a vártnál.



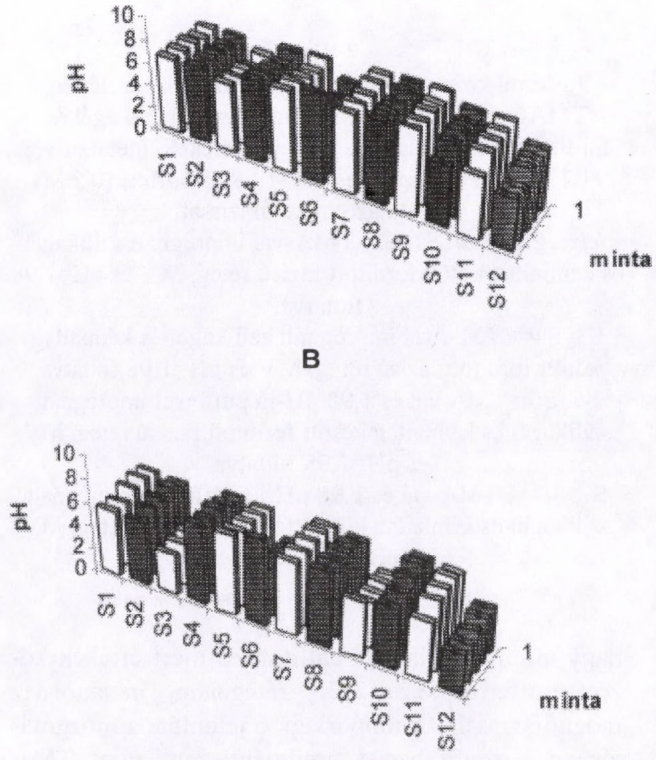
2. ábra:
Kromatografálás előtt 0,05 M TMA-val (A) vagy CTMA-val (B) impregnált, pufferrel kezelt rétegek pH értékei. A mozgófázis metanol és víz (MV).
Jelmagyarázat: S1, S2, S3=10,38-as pH-jú pufferrel impregnált szilikagél-, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek, MV futtatva.
S4, S5, S6=6,09-es pH-jú pufferrel impregnált szilikagél- fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek, MV futtatva.
S7, S8, S9=1,98-as pH-jú pufferrel impregnált szilikagél-, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek, MV futtatva



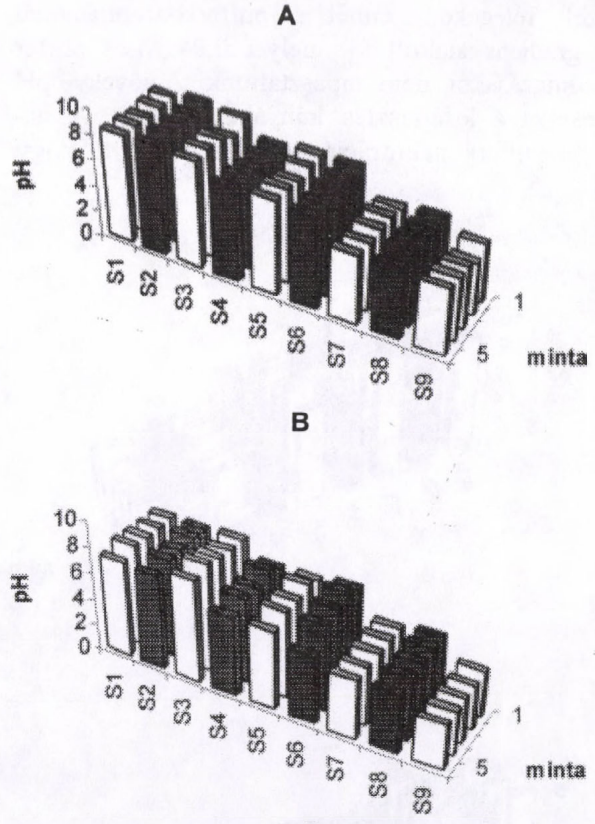
3. ábra:
Kromatografálás előtt 0,05 M TMA-val (A) vagy CTMA-val (B) impregnált, pufferrel kezelt rétegek pH értékei. A mozgófázis metanol és víz (MV), a megfelelő pH-jú pufferrel.
Jelmagyarázat: S1, S2, S3=10,38-as pH-jú pufferrel impregnált szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek, MV és pH=10,38 futtatva.
S4, S5, S6=6,09-es pH-jú pufferrel impregnált szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek, MV és pH=6,09 futtatva.
S7, S8, S9=1,98-as pH-jú pufferrel impregnált szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek, MV és pH=1,98 futtatva.

Pufferrel előzetesen kezelt rétegeken a mért és beállított értékek közelebb estek egymáshoz, de a TMA-val impregnált rétegekhez hasonlóan itt sem érték el a beállított értékeket, csak pH=6,09-es pufferrel.

CTMA-val impregnált, pufferrel előzetesen nem kezelt rétegeken pH=10,38-as mozgófázissal, a mért és beállított pH értékek között szilikagélen és paraffinolajjal impregnált szilikagélen 4 egység különbség volt, C_{18} rétegen pedig 6-7 (!) egység. pH=6,09-es pufferrel a C_{18} réteg kivételével jó korrelációt kaptunk a mért és beállított értékek között. Az ionpárképző mozgófázisbeli jelenléte nem befolyásolta a pH-t.



4. ábra:
Kromatografálás előtt 0,05 M TMA-val (A) vagy CTMA-val (B) impregnált, pufferrel nem kezelt rétegek pH értékei. A mozgófázis metanol és víz (MV), 0,05 M TMA (IP) vagy CTMA (IP), különböző pH-jú pufferrel.
Jelmagyarázat: S1, S2, S3=szilikagél, parafinolajjal impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázis, puffert nem tartalmazó MV és IP mozgófázissal futtatva.
S4, S5, S6= szilikagél, parafinolajjal impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázis, MV, pH=10,38 és IP tartalmazó mozgófázissal futtatva.
S7, S8, S9=szilikagél, parafinolajjal impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázis, MV, pH=6,09 és IP tartalmazó mozgófázissal futtatva.
S10, S11, S12= szilikagél, parafinolajjal impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázis, MV, pH=1,98 és IP tartalmazó mozgófázissal futtatva.



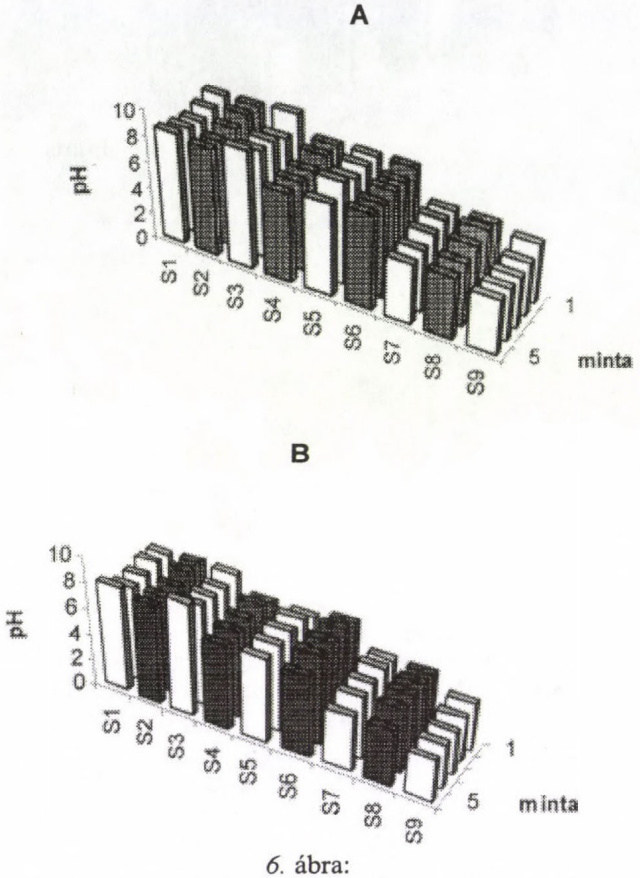
5. ábra:
Kromatografálás előtt 0,05 M TMA-val (A) vagy CTMA-val (B) impregnált, pufferrel kezelt rétegek pH értékei. A mozgófázis metanol és víz (MV), 0,05 M TMA (IP) vagy CTMA (IP).
Jelmagyarázat: S1, S2, S3=10,38-as pH-jú pufferrel impregnált szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek MV és IP-vel futtatva.
S4, S5, S6=6,09-es pH-jú pufferrel impregnált szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek MV és IP-vel futtatva.
S7, S8, S9=1,98-as pH-jú pufferrel impregnált szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek MV és IP-vel futtatva.

Pufferrel előzetesen kezelt rétegeken a mért és beállított értékek közelebb estek egymáshoz, de a TMA-val impregnált rétegekhez hasonlóan itt sem érték el a beállított értékeket, csak pH=6,09-es pufferrel.

Az állófázis pH értékei 0,04 M helyett 0,2 M-os puffert alkalmazva

A töményebb (0,2 M-os) pufferrel kapott eredményeket a 7. ábra mutatja be. TMA-val

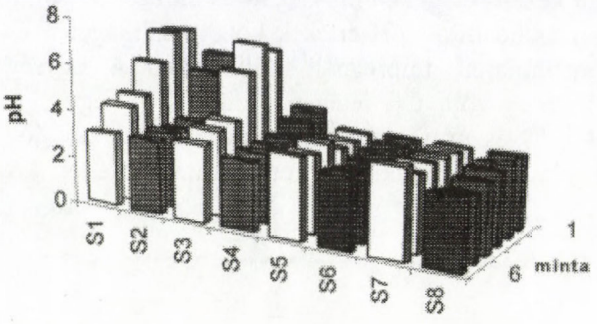
impregnált, pufferrel kromatografálás előtt nem kezelt rétegeken, ennél a pufferkoncentrációnál pH-gradiens alakult ki, melyet 0,04 M-os puffer alkalmazásakor nem tapasztaltunk. A növekvő pH értékeket a kifejlesztés irányában mértük. A nagyobb pufferkoncentráció azt is eredményezte, hogy



6. ábra:
Kromatografálás előtt 0,05 M TMA-val (A) vagy CTMA-val (B) impregnált, pufferrel kezelt rétegek pH értékei. A mozgófázis metanol és víz (MV), 0,05 M TMA (IP) vagy CTMA (IP), a megfelelő pH-jú pufferrel.
Jelmagyarázat: S1, S2, S3=10,38-as pH-jú pufferrel impregnált szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek, MV, IP-vel és pH=10,38 futtatva.
S4, S5, S6=6,09-es pH-jú pufferrel impregnált szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek, MV, IP-vel és pH= 6,09 futtatva.
S7, S8, S9=1,98-as pH-jú pufferrel impregnált szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fázisú rétegek, MV, IP-vel és pH=1,98 futtatva.

a mért és beállított pH értékek közelebb estek egymáshoz. TMA-val és pufferrel impregnált szilikagélen metanol-víz mozgófázissal kisebb különbségek voltak a mért és beállított értékekben, mint C_{18} fázison, ugyanakkor ez esetben pH gradiens sem alakult ki. Amikor a mozgófázis metanolt, vizet és ionpárképzőt tartalmazott, és a réteget 0,2 M-os pufferrel előkezeltük, a pH-gradiens ismét kialakult. Ha puffert adtunk a mozgófázishoz, a gradiens kiegyenlítődött.

CTMA-val impregnált, pufferrel nem kezelt rétegekre gyakorlatilag a TMA-val impregnáltakkal azonos eredményeket kaptunk. Nem tapasztaltunk



7. ábra:
Pufferrel kromatografálás előtt kezelt és kezeletlen, TMA-val vagy CTMA-val impregnált szilikagél és fordított fázisú rétegeken mért pH értékek, metanol-víz (1:1, v/v, MV) elegyet és pH=1,98-as puffert (0,2 M) tartalmazó mozgófázissal
Jelmagyarázat: S1, S2=TMA-val impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázisú réteg, MV és pH=1,98 futtatva.
S3, S4=CTMA-val impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázisú réteg, MV és pH=1,98 futtatva.
S5, S6= TMA-val és 1,98 pH-jú pufferrel impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázisú réteg, MV és pH=1,98 futtatva.
S7, S8= CTMA-val és 1,98 pH-jú pufferrel impregnált szilikagél és kémiailag kötött fordított fázisú réteg, MV és pH=1,98 futtatva.

nagy különbségeket a beállított és mért értékek között pufferrel kezelt C_{18} rétegeken, metanol-víz mozgófázissal. Az ionpárképző jelenléte a mozgófázisban hasonló hatást eredményezett, mint TMA esetében.

Megjegyzendő, hogy a töményebb puffer alkalmazásakor a kromatogramok minősége sokat romlott, több esetben a szorbensanyag levált a hordozóról.

Az állófázisban mért pH értékek alapján, figyelembe véve a puffernek a kromatográfiás rendszerbe történő bevitelének lehetőségeit, néhány ellentmondás megmagyarázható, amelyet a modellvegyületek retenciós viselkedése és a mozgófázis pH-ja vonatkozásában tapasztaltak. Szembetűnő, hogy jelentős különbségek vannak a TMA-val vagy CTMA-val impregnált, kémiailag kötött fordított fázisú rétegeken mért pH értékek között, különösen akkor, ha a puffert csak a mozgófázis tartalmazza. Ha mindkét

fázisban jelen van a puffer, a mért pH értékek az előzőkhöz képest nagyobbak. Az ionpárképző reagens jelenléte a mozgófázisban sem TMA, sem CTMA esetében gyakorlatilag nem változtatja meg a kialakult pH értékeket. A jelentősebb pH-gradiens hiánya azt jelzi, hogy ionpárképzővel impregnált rétegeken a puffer adszorpciójával vagy deszorpciójával kis pufferkoncentrációk esetében nem kell számolnunk.

A fentiekkel párhuzamosan szubsztituált benzoesavak retencióját vizsgáltuk, OPLC kifejlesztést alkalmazva. A kapott eredményeket, és azok részletes diszkusszióját cikksorozatunk következő részében közöljük.

Ezt a munkát az *Országos Tudományos Kutatási Alap* (OTKA 015486) anyagilag támogatta.

Összefoglalás

Különböző kromatográfiás rétegek: szilikagél, fizikailag és kémiailag kötött fordított fázisú réteg (C_{18}) pH értékeit határoztuk meg az ionpárképző reagens jelenlétében, metanolt, vizet, puffert és ionpárképzőt tartalmazó mozgófázisokkal. Ionpárképzőként tetrametil-ammónium- (TMA) és cetiltrimetilammónium-bromidot használtunk, melyek az ilyen típusú kationos vegyületek két fő csoportját (szimmetrikus és aszimmetrikus) képviselik. Hatféle módszert alkalmaztunk a puffernek a kromatográfiás rendszerbe történő bejuttatásához. A mért pH értékek között a TMA-val vagy CTMA-val kezelt kémiailag kötött fordított fázisú fázisú rétegeken akkor voltak nagyobb eltérések, amikor a puffert csak a mozgófázis tartalmazta. Ha a puffert mind az álló-, mind a mozgófázis tartalmazta, nagyobb pH értékeket kaptunk. Az ionpárképző reagens jelenléte a mozgófázisban gyakorlatilag nem befolyásolta a pH értékét. A kromatográfia során jelentős pH-gradiens nem detektálható. Az eredmények néhány ellentmondást megmagyaráznak, melyeket az ionpár rétegkromatográfiában tapasztaltak a modellvegyületek retenciója és a mozgófázis pH-ja vonatkozásában.

Ion-pair thin-layer chromatography by means of OPLC, III. pH values of the stationary phase vs. pH of the buffer and mode of its incorporation into the chromatographic system. K. Kovács-Hadady, M. Lukács , G. Barcsa

The pH values of different chromatographic layers, e.g. silica gel, physically and chemically bonded reversed-phase layers (C_{18}), were studied in the presence of ion-pairing reagents with mobile phases containing methanol, water and buffer. Tetramethyl- and cetyltrimethylammonium bromide (TMA and CTMA) were used as ion-pairing reagents, representing the two major classes (symmetrical and asymmetrical) of this type of cationic compound. Six different methods were used to incorporate the buffer into the chromatographic system. There were significant differences between the pH values measured on chemically bonded reversed-phase layers previously treated with TMA or CTMA, especially when the buffer was added to the mobile phase only. Higher pH values were measured when both the stationary and mobile phase contained buffer. The presence of the ion-pairing reagent in the mobile phase did not change the pH values. During the chromatographic process no significant pH gradient could be detected. These results explain some of the contaradictions observed in the effect of the pH of the mobile phase on the retention of model compounds in ion-pair TLC.

IRODALOM

[1] *S. Lewis, I. D. Wilson:* J. Chromatogr., *312.* 133. 1984.
[2] *I. D. Wilson*: J. Chromatogr., *354.* 236. 1986.
[3] *J. Troke, I. D. Wilson:* J. Chromatogr., *368.* 168. 1986.
[4] *G. P. Tomkinson, I. D. Wilson, R. J. Ruane:* J. Planar Chromatogr., *2.* 224. 1989.
[5] *K. Kovács-Hadady, K. Barna-Katona:* J. Planar Chromatogr., *2.* 133. 1989.
[6] *K. Kovács-Hadady, J. Szilágyi:* J. Chromatogr., *553.* 459. 1991.
[7] *K. Kovács-Hadady, J. Szilágyi:* J. Planar Chromatogr., *4.* 194. 1991.
[8] *K. Kovács-Hadady:* J. Chromatogr., *589.* 301. 1992.
[9] *K. Kovács-Hadady:* J. Planar Chromatogr., *4.* 456. 1991.
[10] *K. Kovács-Hadady:* J. Pharm. Biomed. Anal., *10.* 1025. 1992.
[11] *L. Hagadahl, A. Tiselius:* Nature (London), *170.* 799. 1952.
[12] *T. Cserháti, J. Gasparic:* J. Chromatogr., *394.* 368. 1987.
[13] *K. Kovács-Hadady:* J. Planar Chromatogr., *2.* 211. 1989.
[14] *K. Kovács-Hadady:* J. Planar Chromatogr., *9.* 174. 1996.
[15] *Kovácsné Hadady K.:* Magy. Kém. Folyóirat, *104.* 254. 1998.

Debrecen, KLTE Szervetlen és
Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1998. I. 9.
Közlésre elfogádtuk: 1998. XII. 4.

Ionpár rétegkromatográfia OPLC-vel, IV.*

Szubsztituált benzoesavak retenciójának vizsgálata az álló- és mozgófázis pH-jának függvényében

KOVÁCSNÉ HADADY Katalin, LUKÁCS Mónika és BARCSA Gabriella

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
4010 Debrecen, Pf. 21

Előző munkánkban[1] a különböző módon előkezelt, metanol-víz elegy, puffer és ionpárképző tartalmú mozgófázisokkal kromatografált rétegeken mért pH értékeket részleteztük. Az eredmények főbb konklúziója az volt, hogy azonos kezelés mellett a tetrametil-ammóniumsót (TMA) és a cetiltrimetil-ammóniumsót tartalmazó rétegek pH-ja között nagy különbség tapasztalható, különösen, ha a puffert a mozgófázisba visszük be. Az állófázisra mért pH értékek jelentősen különböztek azoktól az értékektől, melyeket az álló- és/vagy mozgófázisban beállítottunk. Az ionpárképző reagens jelenléte a mozgófázisban gyakorlatilag nem befolyásolta a réteg pH-ját.

Jelen munka a fenti mérésekkel párhuzamosan vizsgált néhány szubsztituált benzoesav kromatográfiás eredményeit foglalja össze. A kifejlesztéseket különbözőképpen kezelt szilikagél- és kémiailag kötött fordított fázisú rétegeken végeztük. A mozgófázis metanolt, vizet, esetenként puffert, ionpárképzőt és az ionerősség beállításához szükséges sót (kálium-klorid) tartalmazott.

Kísérleti rész

Vegyszerek, anyagok

A szilikagélrétegeket (#5554) a Merck cégtől (Darmstadt, Németország) vásároltuk, a kémiailag kötött fordított fázisú rétegeket (Alugram RP-18 W/UV$_{254}$) a Macherey-Nagel cégtől (Düren, Németország) ajándékba kaptuk. A modellvegyületek: benzoesav, 2-hidroxi-benzoesav, 4-metoxi-benzoesav, 4-hidroxi-benzoesav és 4-amino-benzoesav a.l.t. minőségűek voltak (Reanal, Budapest). Az álló- és/vagy mozgófázis pH-jának beállítására Britton-Robinson pufferelegyeket használtunk. A többi vegyszer és oldószer minősége és beszerzési helye megegyezett a korábban közöltekkel[2].

Kromatográfia

Valamennyi réteget kromatografálás előtt az ionpárképző 0,05 M-os metanolos oldatával kezeltük (bemártás, 3 perc). Bizonyos rétegek esetében hasonló módon pufferes előkezelést is végeztünk[1]. A modellvegyületek 10 mg/cm^3-es oldatából a rétegre 1 µl-t cseppentettünk fel. A kromatogramokat Chrompres 25 OPLC készülékkel (Laberte, Budapest) fejlesztettük ki, a párnanyomás 20 bar, a mozgófázis áramlási sebessége 1 cm^3/perc volt. Az értékelést UV lámpa és Desaga (Heidelberg, Németország) CD 60 denzitométerrel végeztük, 254 nm hullámhosszon.

Kísérleti eredmények és értékelésük

Benzoesavak kromatográfiája különböző körülmények között

A modellvegyületeket pK_a értékeik[3] alapján választottuk ki. A legerősebb vizsgált sav a 2-hidroxi-benzoesav (szalicilsav, pK_a=2,81 25 °C-on, I=0,1 és 2,78 I=1 M-nál). A 4-metoxi-benzoesav (4,090 25 °C-on, I=0) és benzoesav (4,00 25 °C-on, I=0,1 és 3,97 I=1 M-nál) pK_a értéke egymáshoz nagyon hasonló. A 4-hidroxi-benzoesavnak két pK_a-ja van, 4,58 a karboxil- és 9,46 a hidroxilcsoportra. A 4-amino-benzoesav aminocsoportjának pK_a-ja 2,41 25 °C-on (I=0), a karboxilcsoporté 4,87.

A kísérletekhez a rétegeket kromatografálás előtt az ionpárképző (TMA vagy CTMA) 0,05 M-os metanolos oldatával kezeltük. Az állófázis további kezelését és a mozgófázis összetételét a következő kombinációkban valósítottuk meg:

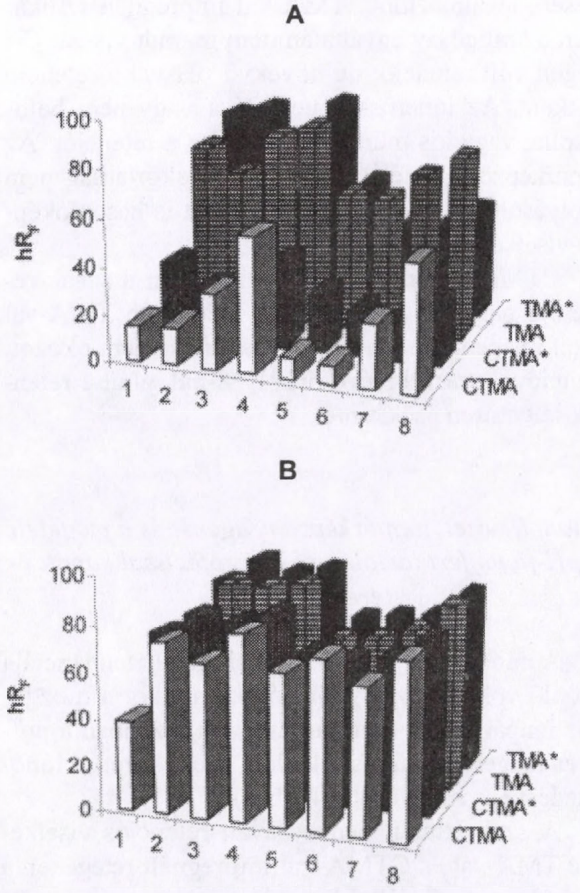
- Kromatografálás előtt pufferrel kezelt (pH=1,98, 6,09 és 10,38) és nem kezelt rétegek, metanol-víz (1:1, v/v) mozgófázissal, mely esetenként KCl-ot tartalmazott az állandó ionerősség (0,78 M) beállítása céljából.

- Kromatografálás előtt pufferrel kezelt és nem kezelt rétegek, metanolt, vizet és a megfelelő puffert tartalmazó mozgófázissal. Az ionerősség 0,78 M.

- Kromatografálás előtt pufferrel kezelt és nem kezelt rétegek, metanolt, vizet, és 0,05 M ionpárképzőt tartalmazó mozgófázissal, mely esetenként KCl-ot tartalmazott az állandó ionerősség (0,78 M) beállítása céljából.
- Kromatografálás előtt pufferrel kezelt és nem kezelt rétegek, metanolt, vizet, a megfelelő puffert és 0,05 M ionpárképzőt tartalmazó mozgófázissal. Az ionerősség 0,78 M.

Csak metanolt és vizet tartalmazó mozgófázissal kapott eredmények

TMA-val impregnált, kromatografálás előtt pufferrel kezelt és nem kezelt szilikagélrétegeken valamennyi modellvegyület az oldószer fronttal futott.



1. ábra

2-hidroxi-benzoesav (A) és 4-amino-benzoesav (B) hR_F értékei TMA-val és CTMA-val impregnált, pufferrel kromatografálás előtt nem kezelt és pufferrel (pH=1,98, 6,09 és 10,38) kezelt szilikagél- (S) és fordított fázisú (C_{18}) rétegeken metanol-víz (MV, 1:1, v/v) mozgófázissal, melynek ionerősségét esetenként (az ábrán * jelölt) 0,78 M-ra állítottuk.

Jelmagyarázat: 1=S. 2=1,98 pH-jú pufferrel impregnált S. 3=6,09 pH-jú pufferrel impregnált S. 4=10,38 pH-jú pufferrel impregnált S. 5=C_{18} réteg. 6=1,98 pH-jú pufferrel impregnált C_{18}. 7=6,09 pH-jú pufferrel impregnált C_{18}. 8=10,38 pH-jú pufferrel impregnált C_{18}.

Azonos körülmények között, C_{18} rétegeken visszatartást tapasztaltunk. Az állófázis kezelésére alkalmazott puffer pH-jának növekedtével a vegyületek retenciója csökkent, ez éppen ellenkező irányú változás a várthoz képest. C_{18} állófázison a szalicilsav retenciója jelentősen, a benzoesavé kisebb mértékben növekedett KCl jelenlétében. A 4-hidroxi- és 4-amino-származékok R_F értéke változatlan maradt a KCl-ot tartalmazó mozgófázisokkal.

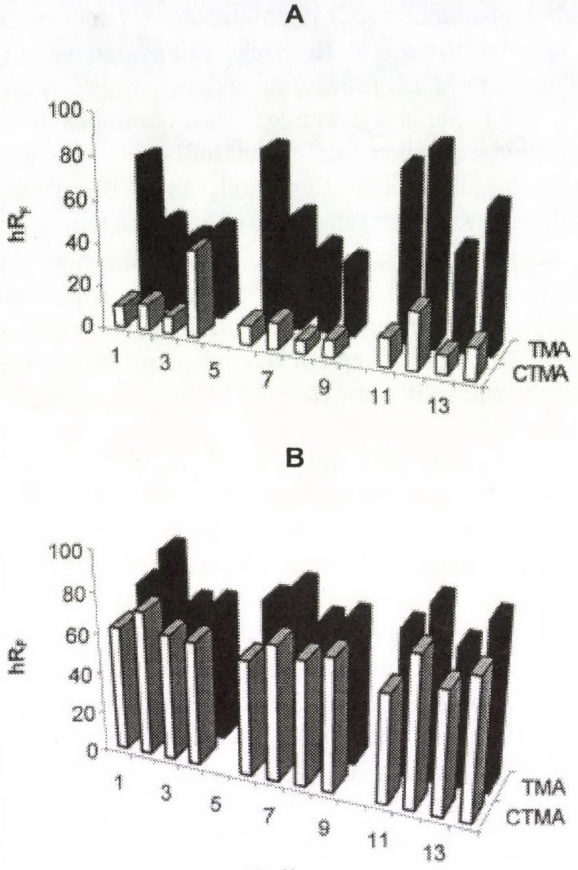
Az 1. ábrán a 2-hidroxi- és 4-aminobenzoesav retenciós viselkedését mutatjuk be. Jelentős retenció-különbséget figyeltünk meg pH=1,98-as pufferrel kezelt rétegeken a 4-metoxi-benzoesav és a benzoesav között. Ha a mozgófázis KCl-ot tartalmazott, a jelzett különbség csökkent pufferrel nem kezelt C_{18} rétegeken. A modellvegyületek retenciója TMA-val impregnált rétegeken minden esetben kisebb volt, mint a megfelelő CTMA-val impregnált állófázison.

Amikor CTMA-val impregnált, pufferrel nem kezelt szilikagélt használtunk, a vegyületek retenciója nagy volt. A retenciós sorrend: 2-hidroxi-benzoesav > benzoesav > 4-metoxi-benzoesav > 4-hidroxi-benzoesav ~ 4-amino-benzoesav. Pufferrel nem kezelt és pH=1,98-as pufferrel kezelt C_{18} rétegeken erős retenciót kaptunk a szalicilsavra, a benzoesavé és 4-metoxi-benzoesavé gyengébb volt, a többieké megegyezett a pufferrel kezelt szilikagélrétegeken tapasztaltakkal. Az állófázis kezelésére használt puffer pH-jának növekedtével a szalicilsav, a benzoesav és 4-metoxi-benzoesav retenciója csökkent mindkétfajta rétegen (1. ábra). Ha a mozgófázis ionerősségét állandó értékre állítottuk, a származékok retenciója csökkent, a szalicilsav kivételével (pH=6,09 és 10,38-as puffer jelenlétében).

Metanolt, vizet és a megfelelő pH-jú puffert tartalmazó mozgófázissal kapott eredmények

Ezen kísérletek során az ionerősséget állandó értéken tartottuk. TMA-val kezelt rétegeken a vizsgált pH értékeken szalicilsavra visszatartást nem tapasztaltunk. Kisebb mértékű retenciót figyeltünk meg a benzoesavra, valamint a 4-metoxi- és 4-hidroxi-származékokra. A benzoesav és 4-metoxi-benzoesav R_F értékei között különbség nem volt. Kromatografálás előtt pufferrel kezelt szilikagélen (pH=1,98 és 6,09) a szalicilsav R_F értéke ~0,5 - 0,6 volt. Amikor mind az álló-, mind a mozgófázis 10,38-as pH-jú puffert tartalmazott, a modellvegyületek retenciója a legkisebb volt. Pufferrel kromatografálás előtt kezelt vagy nem kezelt fordított fázisú rétegeken a retenciók között csak kis különbségek adódtak. A pufferrel kezelt rétegeken a retenció csökkent a puffer pH-jának növelésével (2. ábra)

Amikor CTMA-val impregnált pufferrel kezelt és kezelés nélküli szilikagélrétegeket használtunk, a szalicilsav retenciója pH=1,98 és 6,09-nél igen nagy volt. pH=10,38-nál kisebb csökkenést figyeltünk meg. Fordított fázisú rétegeken (kezelt vagy kezeletlen) a szalicilsav pH=1,98-nál kb. 0,4 R_F-nél jelent meg, a többi pH-nál a start közelében maradt. Figyelembe véve a vegyület pK_a értékét[3] és az állófázis pH-ját[1], ebben az esetben a szalicilsav retenciója valódi pH függést mutatott, azaz a retenció a mozgófázis (és állófázis) pH-jának növekedtével növekedett. Hasonló effektust tapasztaltunk a többi modellvegyület retenciójában is (2.ábra).



2. ábra

2-hidroxi-benzoesav (A) és 4-amino-benzoesav (B) hR_F értékei TMA-val és CTMA-val impregnált, pufferrel kromatografálás előtt nem kezelt és pufferrel kezelt szilikagél- (S) és fordított fázisú (C_{18}) rétegeken, a megfelelő puffert tartalmazó metanol-víz (1:1, v/v, MV) mozgófázissal, melynek ionerősségét 0,78 M-ra állítottuk.

Jelmagyarázat : 1=S, MV és pH=1,98 futtatva.
2= 1,98 pH-jú pufferrel impregnált S, MV és pH=1,98 futtatva.
3=C_{18} , MV és pH=1,98 futtatva.
4=1,98 pH-jú pufferrel impregnált C_{18} , MV és pH=1,98 futtatva.
6=S, MV és pH=6,09 futtatva.
7= 6,09 pH-jú pufferrel impregnált S, MV és pH=6,09 futtatva.
8=C_{18} , MV és pH=6,09 futtatva.
9=6,09 pH-jú pufferrel impregnált C_{18} , MV és pH=6,09 futtatva.
11=S, MV és pH=10,38 futtatva.
12= 10,38 pH-jú pufferrel impregnált S, MV és 10,38 pH-jú mozgófázissal futtatva.
13=C_{18} réteg MV és pH=10,38 futtatva.
14=10,38 pH-jú pufferrel impregnált C_{18} , MV és pH=10,38 futtatva.

Metanolt, vizet és ionpárképző reagenst tartalmazó mozgófázissal kapott eredmények

Az ionpárképző reagens mozgófázisbeli koncentrációja (0,05 M) megegyezett azzal a koncentrációval, melyet a rétegek kromatografálás előtti kezelésére alkalmaztunk. TMA-val impregnált szilikagélen a szalicilsav egyáltalán nem maradt vissza. C_{18} rétegen volt retenció, de növekvő pH-val a retenció csökkent. Az ionerősség beállítása vagy nem befolyásolta, vagy kis mértékben növelte a retenciót. Az ionpárképző jelenléte a retenciót gyakorlatilag nem befolyásolta. A többi modellvegyület is hasonlóképpen viselkedett (3. ábra).

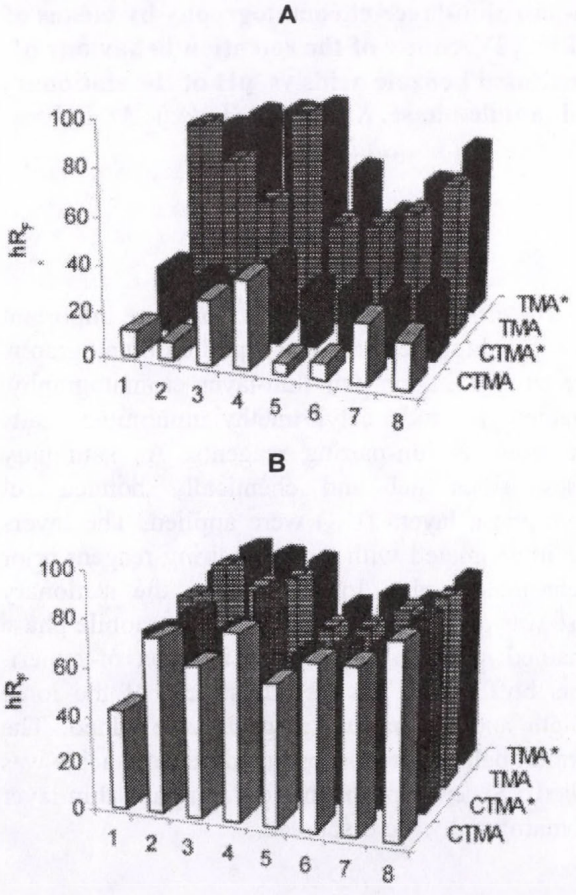
CTMA-val impregnált szilikagélen a savak retenciója nagyobb volt, mint a megfelelő TMA-val kezelt rétegen. Az ionerősség beállítása nem okozott retencióváltozást, kivéve pH=1,98-nál, ahol a retenciók jelentősen csökkentek.

Metanolt, vizet, ionpárképző reagenst és a megfelelő pH-jú puffert tartalmazó mozgófázissal kapott eredmények

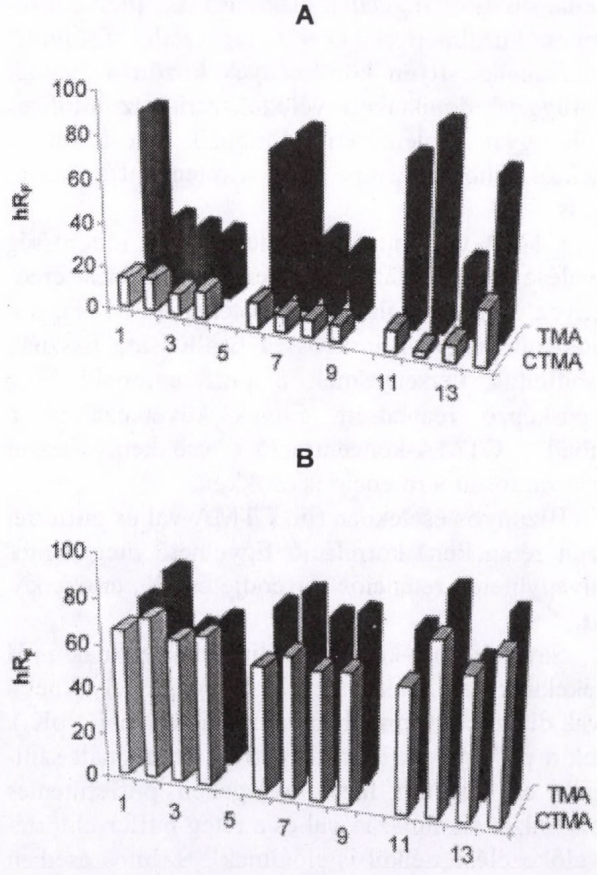
A modellvegyületek retenciójának tendenciája hasonló volt ahhoz a variációhoz, amikor a mozgófázis ionpárképzőt nem tartalmazott, azonban a puffer és reagens együttes jelenléte csekély retenciónövekedést eredményezett (4. ábra).

A szubsztituált benzoesavak retenciós viselkedése TMA-val és CTMA-val impregnált rétegeken a *Wilson és mtsai*[4-7] által hasonló körülmények között vizsgált dihidroxi-benzoesavakéhoz hasonló. Véleményünk szerint azonban a különböző ionpárképzők esetében tapasztalt eltérést a reagens különböző állófázisbeli koncentrációja, melyet a kromatografálás közbeni adszorpció és deszorpció alakít[2,8-10], és a képződő ionpárok stabilitási állandói befolyásolják, nem pedig a hipotetikus kettősréteg kialakulása.

CTMA-val impregnált, kromatografálás előtt pufferrel (pH=1,98) kezelt vagy kezeletlen szilikagélen tapasztalt nagy retenciók azzal magyarázhatók, hogy az ionpárképző koncentrációja az állófázisban nagyobb, mint más rétegeken és pH értékeken.



3. ábra
2-hidroxi-benzoesav (A) és 4-amino-benzoesav (B) hR_F értékei TMA-val és CTMA-val impregnált, pufferrel kromatografálás előtt nem kezelt és pufferrel kezelt szilikagél- (S) és fordított fázisú (C_{18}) rétegeken, 0,05 M ionpárképzőt (IP) tartalmazó metanol-víz (1:1, v/v, MV) mozgófázissal, melynek ionerősségét esetenként (az ábrán * jelölt) 0,78 M-ra állítottuk.
Jelmagyarázat : 1=S, MV és IP futtatva.
2=1,98 pH-jú pufferrel impregnált S, MV és IP futtatva.
3=6,09 pH-jú pufferrel impregnált S, MV és IP futtatva.
4=10,38 pH-jú pufferrel impregnált S, MV és IP futtatva.
5=C_{18}, MV és IP futtatva.
6=1,98 pH-jú pufferrel impregnált C_{18} , MV és IP futtatva.
7=6,09 pH-jú pufferrel impregnált C_{18} , MV és IP futtatva.
8=10,38 pH-jú pufferrel impregnált C_{18} , MV és IP futtatva.



4. ábra:
2-hidroxi-benzoesav (A) és 4-amino-benzoesav (B) hR_F értékei TMA-val és CTMA-val impregnált, pufferrel kromatografálás előtt nem kezelt és pufferrel kezelt szilikagél- (S) és fordított fázisú (C_{18})rétegeken, 0,05 M ionpárképzőt (IP), a megfelelő puffert tartalmazó metanol-víz (1:1, v/v, MV) mozgófázissal, melynek ionerősségét 0,78 M-ra állítottuk.
Jelmagyarázat: 1=S réteg, MV, pH=1,98 és IP futtatva.
2=1,98 pH-jú pufferrel impregnált S, MV, pH=1,98 és IP futtatva. 3=C_{18} réteg, MV, pH=1,98 és IP futtatva.
4=1,98 pH-jú pufferrel impregnált C_{18} ,MV, pH=1,98 és IP futtatva.
6=S, MV, pH=6,09 és IP futtatva. 7=6,09 pH-jú pufferrel impregnált S, MV, pH=6,09 és IP futtatva. 8= C_{18} réteg, MV, pH=6,09 és IP futtatva. 9=6,09 pH-jú pufferrel impregnált C_{18} réteg, MV, pH=6,09 és IP futtatva.
11=S, MV, pH=10,38 és IP futtatva. 12=10,38 pH-jú pufferrel impregnált S, MV, pH=10,38 és IP futtatva. 13=C_{18} réteg, MV, pH=10,38 és IP futtatva. 14=10,38 pH-jú pufferrel impregnált C_{18} réteg, MV, pH=10,38 és IP futtatva.

Szilikagélrétegeken az adszorbeált mennyiség eleve nagyobb, mint fordított fázison, a szilikagél nagyobb adszorpciós kapacitása miatt[2,8]. Másrészt, pH=1,98 esetében a pufferkomponensek egy része (acetát, borát) protonált formában van, csak a foszfát disszociál ($H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_3^-$). Az ionizált pufferkomponensek reakcióba léphetnek az ionpárképzővel, ami azt jelenti, hogy a szabad ionpárképző koncentrációja pH=1,98-nál a legnagyobb. Nagyobb pH értékeknél a pufferkomponensek disszociációja és ionpárképzés miatt a szabad ionpárképző koncentráció csökken. Minél kisebb a reagens koncentrációja az állófázisban, annál kisebb a retenció. Hasonló a helyzet a fordított fázisú rétegeken, de itt a reagens-

koncentráció eleve kisebb. Ez lehet a magyarázata a retenció pH-tól független alakulásának, illetve a bizonyos körülmények között tapasztalt "fordított" tendenciának. Ilyen körülmények között a "valódi pH-függés" detektálása véletlenszerű, az állófázis pH-ja ugyanis jelentősen különbözik a beállított értékektől. Ebben szerepe lehet a réteg pufferhatásának is.

CTMA-val impregnált rétegeken az ionerősség növelése a mozgófázisban retenciócsökkenést eredményez, még szalicilsav esetében is. Nagyon valószínű, hogy az ionerősség beállítására használt kloridionok versenyeznek a pufferanionokkal az ionpárképző reagensért. Ennek következtében a szabad CTMA-koncentráció csökken, ezzel párhuzamosan a retenció is csökken.

Bizonyos esetekben (pl. CTMA-val és pufferrel kezelt rétegeken) korreláció figyelhető meg a modellvegyületek retenciós sorrendje és pK_a értéke között.

Savak ionpár-kromatográfiájában azoknak a pH értékeknek van gyakorlati jelentősége, amelyeknél a savak disszociált formában vannak jelen ($pH > pK_a$). Ezek a pH értékek ionpárképzővel impregnált szilikagél- és fordított fázisú rétegeken puffermentes mozgófázis alkalmazásával és a réteg pufferrel történő előkezelése nélkül is előállnak[1]. Számos esetben azonban a réteg alapanyagának minőségétől, a gyártási folyamattól függően a pH értékekben igen nagy különbségek tapasztalhatók.

Ezt a munkát az *Országos Tudományos Kutatási Alap* (OTKA 015486) anyagilag támogatta.

Összefoglalás

Az ionpár-HPLC-ben fontos szerepet játszó néhány tényező hatását vizsgáltuk ionpár-vékonyréteg-kromatográfiában. A kísérletekhez tetrametil- és cetiltrimetil-ammóniumsókat használtunk ionpárképzőként. Állófázisként szilikagélréteget és kémiailag kötött fordított fázisú réteget (C_{18}) alkalmaztunk. A rétegeket kromatografálás előtt az ionpárképzővel impregnáltuk. Néhány esetben az állófázist pufferrel is előkezeltük. A mozgófázis metanolt és vizet, némely kísérletsorozatban puffert, az ionerősség beállítására alkalmas sót és ionpárképzőt tartalmazott. Szubsztituált benzoesavak retenciós viselkedését vizsgáltuk. Az ionpár-rétegkromatográfia néhány kérdését diszkutáltuk.

Debrecen, KLTE Szervetlen és
Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1998. I. 9.
Közlésre elfogadtuk: 1998. XII. 4.

Ion-pair thin-layer chromatography by means of OPLC, IV. Study of the retention behaviour of substituted benzoic acids vs. pH of the stationary and mobile phase. *K. Kovács-Hadady, M. Lukács and G. Barcsa*

The effects of some factors which are important in ion-pair high-performance liquid chromatography were studied in ion-pair thin-layer cromatography. Tetramethyl- and cetyltrimethylammonium salts were used as ion-pairing reagents. As stationary phases, silica gel and chemically bonded reversed-phase layers (C_{18}) were applied. The layers were impregnated with the ion-pairing reagent prior to chromatography. In some cases the stationary phase was pre-treated with buffer. The mobile phase contained methanol and water, in a set of experiments buffer, salt for the adjustment of the ionic strength and ion-pairing reagent were added. The retention behaviour of substituted benzoic acids was studied. Several problems of ion-pair thin-layer chromatography are discussed.

IRODALOM

*Előző közlemény:[1]

[1] *Kovácsné Hadady K., Lukács, M., Barcsa, G.:* Magyar Kém. Folyóirat, III. rész, 104. 28. 1998.

[2] *K. Kovács-Hadady, T. Varga:* J. Planar Chromatogr., *8.* 292. 1995.

[3] *A. E. Martell, R. M. Smith:* Critical Stability Constants. Plenum Press, New York - London, 1977.

[4] *S. Lewis and I. D. Wilson:* J. Chromatogr., *312.* 133. 1984.

[5] *I. D. Wilson*: J. Chromatogr., *354.* 236. 1986.

[6] *J. Troke, I. D. Wilson:* J. Chromatogr., *368.* 168. 1986.

[7] *G. P. Tomkinson, I. D. Wilson, R. J. Ruane:* J. Planar Chromatogr., *2.* 224. 1989.

[8] *K. Kovács-Hadady*: J. Planar Chromatogr., *9.* 174. 1996.

[9] *K. Kovács-Hadady*: J. Planar Chromatogr., *10.* 18. 1997.

[10] *K. Kovács-Hadady:* Chromatographia, *45.* 81. 1997.

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények

CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 2. szám, 1999. február

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Kriska Tamás, Irina Gamaley, Jelena Maltseva, Peter Strizhak és *Gál Dezső:* Stimulált sejtkultúrákban képződő szabadgyökök szerepe a fotodinamikus effektusban 39

Szabó Kálmán és *Földesi Edina:* Elektrokémiai vizsgálatok kis hőmérsékleteken, XIV 43

Antal Károly és *Joó Pál:* Elektrokémiai és radiokémiai anyagtranszport-vizsgálatok humáttartalmú montmorillonit és bentonit vékony rétegekben 49

Péter Mária, Bernáth Gábor, Fülöp Ferenc és *Johan Van der Eycken:* Ciklusos 1,3-aminoalkoholok enantiomerjeinek enzimes és folyadékkromatográfiás elválasztása 61

Németh András, Jakus Judit, Kriska Tamás, Keszler Ágnes, Vanyúr Rozália és *Gál Dezső:* Szabad gyökök kimutatásának és mennyiségi elemzésének lehetősége *in vitro* rendszerben 71

Könyvismertetés 78

CONTENTS

T. Kriska, I. Gamaley, E. Maltseva, P. Strizhak and *D. Gál:* Photodynamic effects exerted on free radicals generated in cell cultures 39

K. Szabó and *E. Földesi:* Electrochemical studies at low temperatures, XIV 43

K. Antal and *P. Joó:* Electrochemical and radiochemical investigations of transport processes in humate treated montmorillonite and bentonite thin layers 49

M. Péter, G. Bernáth, F. Fülöp and *J. Van der Eycken:* Chiral discrimination of cyclic 1,3-amino alcohol enantiomers 61

A. Németh, J. Jakus, T. Kriska, Á. Keszler, R. Vanyúr and *D. Gál:* On the possibility to detect and analyse quantitatively free radicals in *in vitro* systems 71

Book reviews 78

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. február

Stimulált sejtkultúrákban képződő szabadgyökök szerepe a fotodinamikus effektusban

KRISKA Tamás, Irina GAMALEY, Jelena MALTSEVA, Peter STRIZHAK és GÁL Dezső

MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

A fotodinamikus effektus mechanizmusának elemi lépéseit a biológiai rendszerek szabadgyök koncentrációinak időbeli követésével tanulmányoztuk. Előző közleményeinkben[1-2] rámutattunk arra, hogy egerek daganatos szöveteiből készített és cseppfolyós nitrogénben lefagyasztott mintákban közvetlenül mérhető az összes szabadgyöktartalom elektron spin rezonancia spektroszkópia segítségével. Megállapítottuk, hogy a kísérleti állatokba előzetesen bejuttatott fotoszenzibilizátorok (FS) gerjesztése alkalmával ez a gyökmennyiség jelentős mértékben csökken.

A kísérleti eredmények alátámasztották korábbi feltételezéseinket[3-4], melyek értelmében a gerjesztett triplett szenzibilizátor molekulák és a sejtekben képződő úgynevezett "natív" szabad-gyökök közötti kölcsönhatások jelentős mértékben hozzájárulhatnak az orvosi gyakorlatban daganatos betegségek terápiájában is használt fotodinamikus effektusokhoz. Ez egyúttal magyarázattal is szolgál a korábban szingulett oxigén közreműködésével feltételezett effektus mérése során magának a szingulett oxigén meghatározásának nehézségeire *in vivo* körülmények között.

Ugyanakkor az említett rendszer bonyolultsága nem teszi lehetővé a felsorolt következtetések egyértelmű megtételét. Így például a gyöktartalom csökkenése valóban származhat a triplett - dublett kölcsönhatások megvalósulásából, de annak is lehet az eredménye, hogy a triplettek a gyökképző molekulákkal reagálnak, csökkentve annak gyököket létrehozó képességét.

Fenti okok miatt célszerűnek látszott e kétféle hatás elválasztása. Erre alkalmasnak tűnik egy olyan egyszerűbb rendszer vizsgálata, amelyben bizonyos gyökreakciókra jellemző paramétereket lehet befolyásolni a rendszerben lévő szenzibilizátor gerjesztésével. Ilyen rendszer például a zimozánnal stimulált peritoneális makrofág sejtkultúrák gyökképzése, ami luminolfüggő kemilumineszcencia - jelként követhető.

A szenzibilizátort nem tartalmazó " alaprendszer" gyöktermelésére vonatkozó adatokat külön közleményben ismertetjük[5].

Anyagok és módszer

Anyagok: Photofrin II (Quadra Logic Technologies Inc.) 2,5 mg/ml koncentrációjú, -20 °C-on tárolt vizes oldatát 12,5 μg/ml-re hígítva alkalmaztuk. A 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil-propionsav káliumsóját (phenozan), amelyet további tisztítás nélkül alkalmaztunk, az Orosz Tudományos Akadémia Kémiai Fizikai Intézetében szintetizálták. Luminol (Sigma) 100 mM-os dimetilszulfoxidos törzsoldatát használtuk, hasonlóképpen, mint a zimozán (Sigma) tisztítás nélküli 10 mg/ml-es törzsoldatát.

Sejtkultúra: A makrofág sejteket hím DBA/2 egerekből (20-22 g) nyertük. Ebből a célból 10 % steril nátrium-kazeinátot (Sigma) tartalmazó 0,9 %-os NaCl-oldat 1 ml-ét juttattuk be az egerekbe intraperitoneálisan. A kinyert sejteket 37 °C-on tartottuk 2 órán keresztül, majd szérum- és heparinmentes közegbe vittük át azokat. A kísérletek alatt a sejteket 37 °C-on tartottuk.

Kemilumineszcencia (KL)-mérés: Közvetlenül a kísérletek előtt a sejteket Hank's-oldattal (Sigma, pH=7.2) átmostuk. Az 5 ml, $2x10^6$ sejtet a mérőedény falához tapadtan egysejtnyi rétegben tartalmazó oldatban 0,2 % borjú szérumalbumin, 0,2 % glukóz és 1,25 μg/ml Photofrin II volt. Mivel nem észleltünk "natív" KL-t, a sejteket 0,5 mg/ml zimozán hozzáadásával stimuláltuk, hogy fokozzuk a gyökképződést. Sajnálatos módon ez sem vezetett eredményhez. Mérhető KL-jelet csak akkor kaptunk, amikor luminolt is adtunk a rendszerhez (100 μM). Előzetesen kimutattuk, hogy a Photofrin II nem befolyásolja a KL-jelet.

A méréseket erre a célra kialakított KL-berendezésben végeztük, amelyikben a mérőhely úgy volt kiképezve, hogy a benne lévő mintát be lehessen sugározni, de egyidejűleg a besugárzás inditásával a

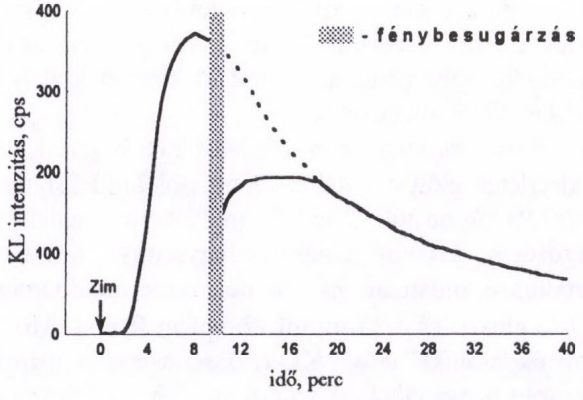
fotoelektronsokszorozó (9658 EMI; S20) ablaka automatikusan záródjék. A besugárzást 250 W-os PTL PENTA típusú lámpával végeztük, 610-650 nm közötti tartományban (fényszűrőket alkalmazva). A luminol-módszerrel[6] meghatározott KL-mérési hatásfok 3,40± 0,2 % volt.

A vázolt mérési eljárás azzal a következménnyel járt, hogy a besugárzás alatt KL-mérést nem lehetett végezni. Pontosabb eredmények elérése végett a besugárzást a KL-jel maximumának elérését követően indítottuk el.

Analízis: A KL mérésekkel egyidejűleg a phenozán és a luminol fogyását is követtük UV-spektroszkópia segítségével 252-298, illetve 350 nm-en a reakció közben vett mintákban.

Eredmények és értékelésük

A fehérvérsejtek zimozánnal stimulált és luminolfüggő KL-ját "respiratory burst"-nek nevezik[7]. A KL-jel időbeli változása egy aszimmetrikus haranggörbével írható le. Ha Photofrin II jelenlétében a KL-jel regisztrálását a fénybesugárzás alatt átmenetileg megszüntetjük (az alkalmazott módszer ezt megköveteli) majd a besugárzás befejezésekor automatikusan folytatjuk, azt tapasztaljuk, hogy a KL-jel ugyan növekedni kezd, de egy, a besugárzás nélküli rendszerhez képest sokkal alacsonyabb szintről, majd fokozatosan közelíti és eléri a fénybesugárzással nem kezelt rendszer esetén várható KL-intenzitást. A kapott eredményt az 1. ábra mutatja.



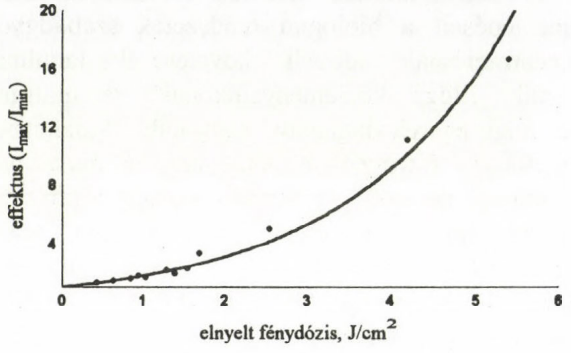
1. ábra

Gerjesztett Photofrin II (1,25 μg/ml) hatása $2x10^6$ számú makrofág sejt 0,5 mg/ml zimozánnal stimulált kemilumeneszcenciájára. [Lum]=10^{-4} M

Az 1. ábrán szaggatott vonallal jeleztük a besugárzás nélkül várható görberészletet. Mint látható, az intenzitásnövekedés viszonylag lassú a besugárzást követően és viszonylag későn éri el a befolyásolatlan értékeket.

Megjegyezzük ugyanakkor, hogy a besugárzás megszüntetésekor a gerjesztett (triplett) szenzibilizátor molekulák mennyisége rövid élettartamuk következtében pillanatszerűen zérusra csökken, azaz közvetlen befolyásuk a továbbiakban megszűnik.

A besugárzásnál alkalmazott fénydózis hatását mutatjuk be a 2. ábrán, ahol a besugárzás kezdetekor (I_{max}) illetve megszüntetésekor (I_{min}) mért KL-intenzitások hányadosát tüntettük fel az elnyelt fénydózis függvényében.



2. ábra

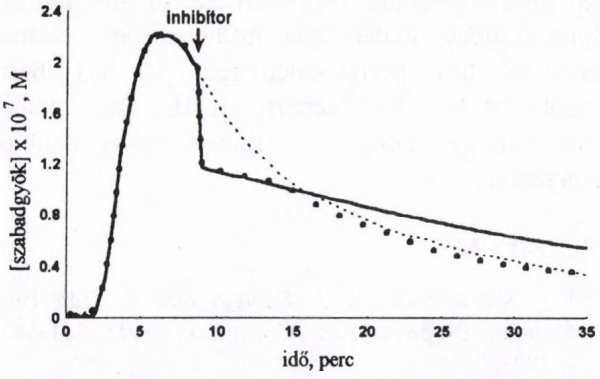
Stimulált makrofág sejtek luminolfüggő KL intenzitásának függése a rendszerben lévő Photofrin II által elnyelt fénydózistól

A 2. ábrán látszik, hogy az intenzitáshányados exponenciálisan növekszik a fénydózis növelésével. Mivel az 1. ábrán vonalkázottan megjelölt besugárzási idő alatt nem mérhetjük a KL-intenzitást, "szimuláltuk" az ebben az időszakban bekövetkező változásokat. Abból kiindulva, hogy a gerjesztett szenzibilizátor molekulák a kísérletek értelmében mintegy "inhibitorként" hatnak, egy különálló kísérletsorozatban szabadgyökös inhibitort (phenozánt) juttattunk a rendszerbe, ugyanabban az időpontban, amikor az ezt megelőző kísérletek során a fénybesugárzást indítottuk, azaz az I_{max}-nak megfelelő időben. A kapott eredményeket a 3. ábrán mutatjuk be.

Eltérően az 1. ábrától, a hirtelen intenzitásesést nem követi emelkedés, amint azt a besugárzás megszüntetése alkalmával tapasztalhattuk a szenzibilizált rendszerben. Ez arra vezethető vissza, hogy míg a gerjesztett szenzibilizátor molekulák eltűnnek a rendszerből a besugárzás megszűntekor, az inhibitor molekulák, ha csökkent koncentrációban is, de maradnak és hatásukat továbbra is kifejtik. A KL-intenzitás hirtelen csökkenése az inhibitor

beadagolása után arra utal, hogy az az oldatban fejti ki hatását és nem igényli a sejt által történő felvételt.

Az 1. és 3. ábrák összehasonlításából arra következtethetünk, hogy a gerjesztett szenzibilizátor molekulák valóban inhibitorként hatnak és csökkentik a gyökkoncentrációt. Ebből kiindulva számításainkat is erre a feltételezésre alapoztuk.



3. ábra

Inhibitor jelenlétében mért (pontok) és számított (vonal) szabadgyök-koncentráció-értékek. Az inhibitorbeadást nyíllal jelöltük. A szaggatott vonal a nem inhibeált rendszerre vonatkozik

Irodalmi adatok alapján[8-9], hivatkozással egyúttal arra, hogy korábbi méréseink értelmében[5] a luminolmolekulák fogyása rendszerünkben elhanyagolható, első közelítésben felírható:

$$[R^{\cdot}]_{min} \approx [R^{\cdot}]_{max} \frac{I_{max}}{I_{min}} \qquad (1)$$

Egy másik munkánkban[5] meghatároztuk $[R^{\cdot}]_{max}$ értékét, amely 2.2×10^{-7} M-nak adódott. Ennek felhasználásával a különböző elnyelt fénydózisok esetében számított szabadgyök-koncentráció-csökkenéseket az 1. táblázatban adjuk meg.

Inhibitor jelenlétében a gyökkoncentráció változása az alábbi egyenlettel adható meg:

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} \sim w(t) - k_t[R^{\cdot}]^2 - k[R^{\cdot}][Lum] - k_{inh}[R^{\cdot}][InH] \qquad (2)$$

A (2) kifejezésben a w(t) tag a gyökképződés sebességét jelenti, a k_t a bimolekuláris letörési állandó, míg k_{inh} a phenozan és a gyökök közötti kölcsönhatás sebességi állandója. Ez utóbbi (értéke irodalmi adatok alapján[10] $2{,}5 \times 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$) felhasználásával számítható az $[R^{\cdot}] \rightarrow t$ görbe. A 3. ábrában látható a számított görbe a kísérleti pontokkal együtt. Az egyezés a kísérleti értékek és a számított görbe között elfogadható.

Hasonló megközelítés szenzibilizátor jelenlétében sajnálatos módon nem adott ennyire kielégítő eredményt. A számításoknál már eleve feltételeztük, hogy a fénybesugárzás megszüntével már nem marad a rendszerben gerjesztett szenzibilizátor molekula, vagyis a rendszer inhibeált állapotból nem inhibeált állapotba megy át. Ez azt jelenti, hogy a besugárzási periódusban a (2) egyenlet helyett az alábbi kifejezést lehet alkalmazni:

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} \sim w(t) - k_t[R^{\cdot}]^2 - k[R^{\cdot}][Lum] - k_{TD}[R^{\cdot}][^3FS^*] \qquad (3)$$

1. táblázat

Szabadgyökök koncentrációjának a csökkenése gerjesztett Photofrin II jelenlétében különböző elnyelt fénydózisok esetén

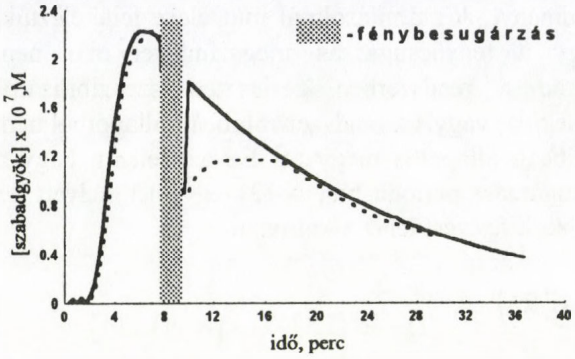
Fénydózis (J/cm^2)	$\Delta[R^{\cdot}] \times 10^{-8}$ (M)
0,43	4,5
0,63	5,7
0,85	6,8
1,00	7,6
1,30	9,7
1,56	11,3
1,70	12,2
2,55	14,5
4,20	16,4
5,40	17,1

A (3) egyenletben a k_{TD} a triplett - dublett (gerjesztett szenzibilizátor és szabadgyökök közötti) kölcsönhatás sebességi állandója, melynek értéke irodalmi adatok[11-12] szerint ~ $(6 - 8) \times 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$. Az egyenlet numerikus integrálása a triplett szenzibilizátor molekulák koncentrációjára 10^{-9} M értéket szolgáltatott, mintegy egy nagyságrenddel nagyobbat, mint ami korábbi szimulációs számításaink alapján várható lett volna[13].

A számítások és a kísérleti eredmények közötti összehasonlítást a 4. ábra teszi lehetővé.

Az eltérés a besugárzás megszüntetését követő időszakra vonatkozó kísérleti és számított értékek

között válik jelentőssé. A gyors növekedés a számított értékekben természetesnek tűnik, mivel a feltételezett zérussá válása a gerjesztett szenzibilizátor molekulák koncentrációjának maga után vonja a fotodinamikus effektus megszűnését.



4. ábra

Kísérleti (szaggatott görbe) és számított (folytonos görbe) szabadgyök-koncentrációk gerjesztett fotoszenzibilizátor jelenlétében

Az a kísérleti tény, hogy ez nem következik be arra enged következtetni, hogy a gyökkoncentráció változása nem kizárólagosan a triplett - dublett kölcsönhatás következménye, hanem esetleg részt vehet benne a triplett szenzibilizátornak a szabadgyök prekurzorára kifejtett hatása is, mint azt mások feltételezték[14]. Ezzel megmagyarázható a nagyobb triplettkoncentráció, amit a számítások mutatnak. Ugyanakkor az a tény, hogy a KL-jel intenzitása, ha lassan is, de eléri a besugárzásmentes kontroll kísérletben mért intenzitásértéket, azt mutatja, hogy az említett effektus nem irreverzibilis.

A szerzők ezúton köszönik meg az OTKA (T 14528 szám) támogatását.

Összefoglalás

Gerjesztett Photofrin II szenzibilizátornak a stimulált makrofágok luminolfüggő kemilumineszcenciájára gyakorolt hatását tanulmányoztuk. Külön kísérletsorozatban megmértük a 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-propionsavas-kálium gyökinhibíciós hatását a fenti rendszerben. A kísérleti eredmények alapján kiszámítottuk az inhibitor, illetve a triplett szenzibilizátor által csökkentett stacionárius gyökkoncentráció-értékeket. Megállapítottuk, hogy a megfigyelt fotodinamikus effektus egy inhibíció jellegű folyamat, mely a triplett - dublett kölcsönhatáson keresztül valósul meg.

Photodynamic effects exerted on free radicals generated in cell cultures. *T.Kriska, I.Gamaley, E.Maltseva, P.Strizhak and D.Gál*

Photofrin II senzitizer has been excited in the course of the zymosan stimulated and luminol dependent chemiluminescence of peritoneal macrophages, known as respiratory burst. Based on the experimental results the decrease in the radical concentrations under the influence of excited sensitizer has been calculated. It has been established that the decrease of the free radical concentrations indicates a direct triplet doublet interaction.

IRODALOM

1 *T. Shulyakovskaya, L. Sümegi and D. Gál*: Biochem. Biophys. Res. Commun., *195*, 581-587, 1993.

2 *T. Kriska, E. Maltseva and D. Gál*: Biochem. Biophys. Res. Commun., *223*, 136-140, 1996.

3 *D. Gál*: Biochem. Biophys. Res. Commun., *186*, 1032-1036, 1992.

4 *D. Gál*: Biochem. Biophys. Res. Commun. *202*, 10-16, 1994.

5 *T. Kriska et al*: közlése folyamatban van.

6 *J. Lee; A.S. Wesley; J.F. Ferguson; H.H. Seliger*: In: F.H. Johnson, Y. Haneda, eds. Bioluminescence in Progress. Princeton University Press, Princeton, NJ, 34-43, 1966.

7 *K. Van Dyke, V. Kastranova* eds.: Cellular Chemiluminecence. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1987.

8 *V.Ya. Shlyapintoch et al.*: Lassú kémiai folyamatok tanulmányozása kemilumineszcenciás módszerrel. (Nauka, Moszkva, oroszul), 1966.

9 *G. Merényi; J. Lind and T.E. Eriksen*: J. Phys. Chem., *88*, 2320-2323, 1984.

10 *D.G. Pobedimsky and E.B. Burlakova*: In: G. Scott, ed. Atmospheric Oxidation and Antioxidants III. Extra Media, Elsevier, 223-270, 1993.

11 *G. Levin and M. Szwartz*: Chem. Phys. Letters *30*, 116-119, 1975.

12 *H. Hiratsuka, S. Rajadurai, P.K. Das, G.L. Hug and W. Fessenden*: Chem. Phys. Letters *124*, 255-260, 1987.

13 *P. Strizhak, T.Kriska and D. Gál*: In: B.Ehrenberg, G.Jori, J.Moan. eds. Photochemotherapy, Photodynamic Therapy and Other Modalities Proc. SPIE *2625*, 356-368, 1996.

14 *A.L. Margolin and T.A. Nikolskaya*: *Biofizika 40*, 556-560, 1995.

Budapest, MTA Kémiai Kutatóközpont
Érkezett: 1998. VII. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1999. II. 5.

Elektrokémiai vizsgálatok kis hőmérsékleteken, XIV.*

$Zn \mid ZnCl_2$ aq $\mid Zn$ elektrokémiai termoelem vizsgálata

SZABÓ Kálmán és FÖLDESI Edina

ELTE TTK KTCS Fizikai Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány P. sétány 1/a.

Korábbi közleményünkben [1,2] beszámoltunk a $Cu \mid Cu^{2+}$ ill. a $Zn \mid Zn^{2+}$ elektródokból felépített nem izotermikus galváncellák vizsgálatáról. Munkánk eredményeként megállapítottuk, hogy a szóban forgó termoelektromotoros erő (termo-emf, E) értéke a vizsgált hőmérséklet-intervallumban, az oldatok fagyáspontjáig lineárisan változik a hőmérséklettel, a termo-emf hőmérsékleti együtthatója (E') növekszik az oldat koncentrációjának növekedésével. Az oldat fagyáspontjánál kisebb hőmérsékleteken azoknál a koncentrációknál, ahol a kifagyott fázis tiszta jégből áll, az oldat koncentrációjának növekedése következtében növekszik az E értéke, ezzel szemben azoknál az összetételeknél ahol a kifagyott fázis $Cu(NO_3)_2 \cdot X\,H_2O$ ill. $ZnSO_4 \cdot X\,H_2O$ összetételű a megfelelő só koncentrációjának csökkenése az E csökkenését eredményezi. A kísérletileg meghatározott E' a Galvani-potenciálkülönbség hőmérsékleti együtthatója (ϕ') és a termodiffúziós potenciálkülönbség hőmérsékleti együtthatójának (ϕ'_{TD}) algebrai összege. A ϕ'_{TD} értéke – egyéb paraméterek mellett – függ az ionok átviteli számától[3]. Az általunk vizsgált $Zn \mid ZnSO_4$ cella esetében a SO_4^{2-} ion átviteli száma $t(SO_4^{2-})$ – 0,025-2,5 m(mol kg^{-1}) $ZnSO_4$-koncentráció-intervallumban – nem függ lényegesen az oldat koncentrációjától, a $t(SO_4^{2-})$ értéke 0,64-0,78 között változik[4]. Ezért érdekesnek mutatkozott olyan elektrolittal is vizsgálatokat végezni, ahol az átviteli szám koncentrációfüggése jelentős. Az irodalom szerint[4] ilyen cinktartalmú elektrolit a $ZnCl_2$, ahol az anion átviteli száma $t(Cl^-)$ a fent jelzett koncentrációintervallumban 0,35-1,29 között változik. A $Zn \mid ZnSO_4$ elektródokból felépített nem izotermikus cella vizsgálata során megállapítottuk, hogy a ϕ'_M értéke – az oldat aktivitása mellett – függ a cink-szulfát közepes aktivitási tényezőjének hőmérsékleti együtthatójától, ill. a $2{,}303\frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \lg \gamma_\pm}{\partial T}\right)$ korrekciós tag értékétől (lásd[2] (5)-ös egyenlet), amely $ZnSO_4$ oldatok esetében 0,01-0,03, míg $ZnCl_2$ oldatoknál 0,01-0,17 mVK^{-1} között változik[5]. Ami arra enged következtetni, hogy $ZnCl_2$ oldatok esetében a $\left(\frac{\partial \lg \gamma_\pm}{\partial T}\right)$ várhatóan jelentősebben befolyásolja az E' koncentrációfüggését, mint $ZnSO_4$ oldatoknál. Az átviteli szám és a $\gamma_\pm$ hőmérsékletfüggése vonatkozásában tett feltételezéseink alátámasztására alkalmas lehet a $Zn \mid ZnCl_2$ elektródokból felépített nem izotermikus galváncella vizsgálata.

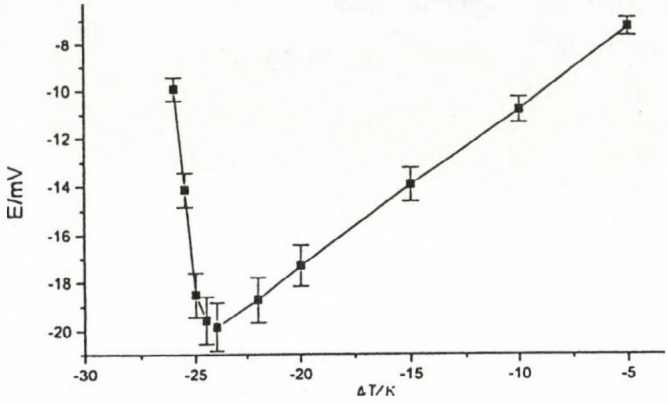
Kísérleti rész

Vizsgálatainkat analitikai tisztaságú (Merck) cink-kloridból kétszer desztillált vízzel készített oldatokban végeztük, 0,05-4,0 m koncentrációintervallumban, nyolc különböző koncentrációnál. A mérésekhez az [1] 1. ábráján látható termosztálható cella módosított változatát használtuk. A módosítás abból áll, hogy a cella két különböző, T_1 és T_2 hőmérsékletű része két csappal volt elválasztva ami lehetővé tette a két cellarész közé kerülő vizsgálandó oldat (A), ill. telített KCl-oldatot tartalmazó sóhíd beiktatását (B). Ez a két csappal ellátott cella megfelel a közleményben[6] leírt nem izotermikus cella felépítésének. A telített KCl-oldatot tartalmazó sóhíd alkalmazása lehetővé teszi a termodiffúziós potenciáltól mentes termo emf (E_h) ill. hőmérsékleti együtthatója $\left(E'_h\right)$ meghatározását[2].

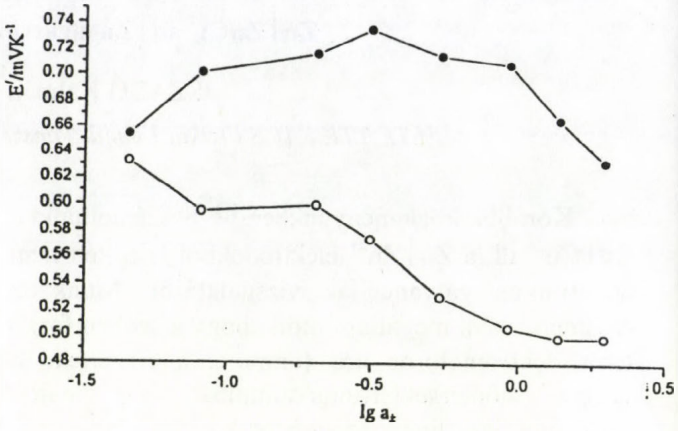
A méréseket $T = 293$ és 263 K között végeztük. A cellarészek hőmérsékletét 0,1 K pontossággal tartottuk állandóan. A cella két különböző

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *104*. 452. 1998.

hőmérsékletű helyen lévő cinkelektródok közötti termo emf értékét M 4650 CR típusú, 10 μV pontosságú, 10 Mohm bemeneti ellenállású digitális feszültségmérővel mértük. A mérések kivitelezése azonos volt az[1,2]-ben leírtakkal. A mért E az emf kezdeti (E initial) értéknek tekinthető, mert a Soret-effektus – hasonlóan az közleményben[1,2] leírtakhoz – ez esetben is elhanyagolható



1. ábra
$E - \Delta T$ görbék 0,30 mol kg^{-1} koncentrációjú $ZnCl_2$ oldatban
(↑ az oldat fagyáspontjának megfelelő hőmérséklet)



2. ábra
$E'_h - \lg a_\pm$ *az 1-es görbe (•),*
$E' - \lg a_\pm$ *a 2-es görbe (○),*

1. táblázat

m	$-\lg a_\pm$	A			B		
mol·kg^{-1}	$a_\pm = 1{,}58\gamma_\pm$ m	E' mV·K^{-1}	r	SD	E'_h mV·K^{-1}	r	SD
4,00	0,290	0,499±0,015	0,9981	0,21	0,674±0,023	0,9989	0,24
3,00	0,138	0,500±0,011	0,9988	0,19	0,667±0,007	0,9995	0,22
2,00	–0,034	0,507±0,007	0,9983	0,30	0,709±0,011	0,9994	0,26
1,00	–0,266	0,530±0,008	0,9987	0,28	0,715±0,010	0,9989	0,34
0,50	–0,503	0,574±0,016	0,9956	0,57	0,735±0,016	0,9973	0,57
0,30	–0,686	0,599±0,013	0,9939	0,18	0,717±0,048	0,9824	0,60
0,10	–1,092	0,594±0,014	0,9936	0,18	0,702±0,026	0,9974	0,40
0,05	–1,346	0,633±0,034	0,9937	0,57	0,654±0,044	0,9985	0,58

A. KCl nélküli, B. telített KCl-ot tartalmazó sóhíddal mérve.
m – a cink-klorid-oldat koncentrációja
E' – az $E - \Delta T$ egyenes hajlásszöge az A
E'_h – az $E'_h - \Delta T$ egyenes hajlásszöge a B esetben
r – a regressziós együttható
S – az illeszkedés szórása
a $\gamma_\pm$ értékek forrása[9]

Kísérleti eredmények

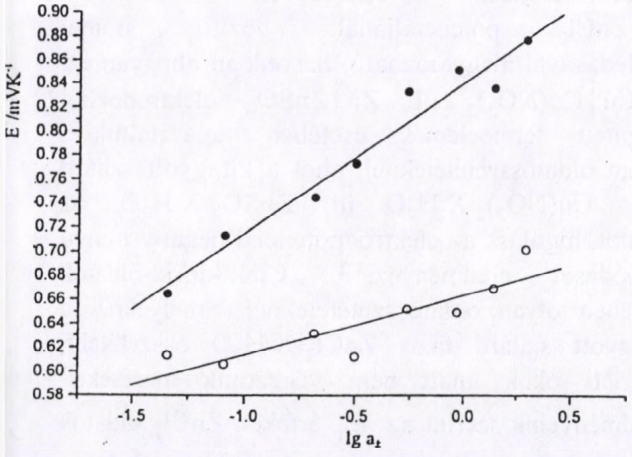
A vizsgált nem izotermikus cella a

$$\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnSO_4\ aq}\,|\,\mathrm{ZnSO_4\ aq}\,|\,\mathrm{Zn}$$
$$T_1 \qquad\qquad T_2$$

mérőláncnak felel meg, a cella két pólusa között mért termo-emf (E) értékeket a ΔT függvényében ábrázoltuk $\left(\Delta T = T_2 - T_1^* \text{ és } \quad T_1^* = 293\ \mathrm{K}\right)$. Az $E - \Delta T$ értékpárok felhasználásával szerkesztett görbe az 1. ábrán látható. A méréseket nyolc különböző koncentrációjú $ZnCl_2$ oldatban végeztük.

Az 1. ábrából kitűnik, hogy az adott összetételű (0,3 mol kg^{-1} koncentrációjú) $ZnCl_2$ oldat esetében a fagyáspontnál nagyobb hőmérsékleteken az $E - \Delta T$ értékpárok egyenesre esnek, ezzel szemben az oldat fagyáspontjánál kisebb hőmérsékleteken az E értékek nagyobbak, mint az az $E - \Delta T$ egyenes extrapolációja alapján várható. Ez esetben a kifagyott szilárd fázis jég[7]. Az 1. ábrán a jobb áttekinthetőség kedvéért a többi hét összetételnél mért $E - \Delta T$ értékpárokat nem ábrázoltuk. Az $E - \Delta T$ egyenesek fontosabb paramétereit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az 1. táblázatban a KCl nélkül (A) E' és telített KCl-oldatot tartalmazó sóhíd alkalmazásával (B) mért E_h' értékeket tüntettük fel. Az $E' - \lg a_\pm$ ill. $E_h' - \lg a_\pm$ görbéket a 2. ábrán mutatjuk be.



3. ábra

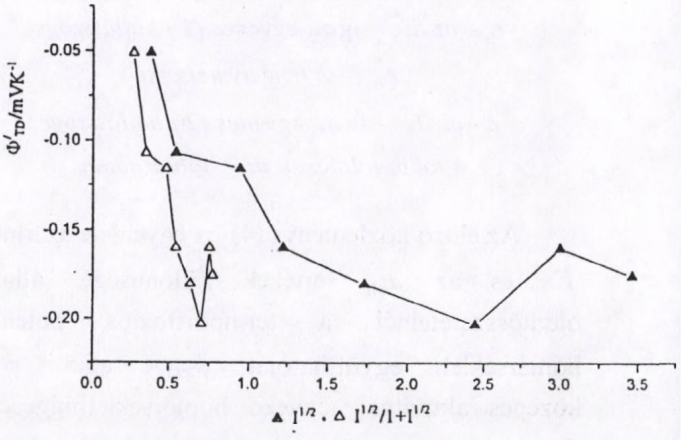
$E_h^* - \lg a_\pm$ *az 1-es görbe (•),*

$E^* - \lg a_\pm$ *a 2-es görbe (○),*

A $\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}$ elektródból felépített galváncella esetében kapott hasonló görbékkel összehasonlítva a 2. ábrán láthatókat, szembetűnő, hogy, míg $ZnSO_4$ oldatok esetében az E' ill. E_h' értékek a $\lg a_\pm$ növekedésével növekszenek, ezzel szemben $ZnCl_2$ oldatok esetében az E' értéke csökken a $\lg a_\pm$ növekedésével, az E_h' értéke pedig kezdetben növekszik, majd csökken a $\lg a_\pm$ növekedésével. Az $E' - \lg a_\pm$ ill. $E_h' - \lg a_\pm$ görbék (l. a 2. ábrát) eltérő menete a $ZnSO_4$ esetében kapott hasonló görbéktől összefüggésben lehet azzal, hogy a $\frac{\partial \gamma_\pm}{\partial T}$ értékek $ZnCl_2$ esetében több mint egy nagyságrenddel nagyobbak mint $ZnSO_4$ oldatok esetében[2]. Ezért az E' ill. E_h' értékeket az előző közlemény[2] (5) egyenlete szerint –még inkább mint a[2] esetében – korrigálni kell a $ZnCl_2$ oldatok közepes aktivitási tényezőjét figyelembe vevő $2{,}303\frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \lg \gamma_\pm}{\partial T}\right)$ értékkel. Az így korrigált

$$E_h^* = \left[E_h' - 2{,}303\frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \lg \gamma_\pm}{\partial T}\right)\right]_m$$

függőváltozót ábrázolva a $\lg a_\pm$-val szemben a 3. ábrán látható 1-es ($E_h^* - \lg a_\pm$) és 2-es ($E^* - \lg a_\pm$) görbéket kapjuk. A görbék paramétereit a 2. táblázatban foglaltuk össze.



4. ábra

$\phi_{TD}' - \sqrt{I}$ *az 1-es görbe (▲),*

$\phi_{TD}' - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ *a 2-es görbe (△)*

A cink-klorid-oldatok közepes aktivitási tényezőjének hőmérsékletfüggésére vonatkozó adatok az irodalomban megtalálhatók[5] ezekből a

$2{,}303\frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \lg \gamma_{\pm}}{\partial T}\right)$ korrekciós tagok a $ZnCl_2$ oldatok koncentrációjának függvényében kiszámíthatók. Amint az a 3. ábrából kitűnik a korrigált E^* ill. E_h^* értékek az oldat aktivitásnak növekedésével már növekszenek, hasonlóan a $ZnSO_4$ oldatok esetében tapasztaltakhoz[2].

Az E' és E_h' értékek korrekciójánál felhasznált $2{,}303\frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \lg \gamma_{\pm}}{\partial T}\right)$ esetében a hőmérsékletet, a vizsgált intervallum középértékének megfelelően, 288 K-nek vettük. Az előző közlemény[2] (3) egyenlete szerint a telített KCl-oldatot tartalmazó sóhíd közbeiktatásával (B) végzett mérésekből számított E_h^* értékek gyakorlatilag mentesek a ϕ_{TD} termodiffúziós potenciáltól, ezért azok jó közelítéssel megegyeznek a Galvani-potenciálkülönbség hőmérsékleti együtthatójával.

2. táblázat

N°	ε_h mV·K^{-1}	$\phi_h^{*'}$ mV·K^{-1}	r	SD
1	0,126±0,010	0,843±0,007	0,9781	0,016
N°	ε mV·K^{-1}	$\phi^{*'}$ mV·K^{-1}	r	SD
2	0,050±0,011	0,664±0,008	0,8804	0,017

N° – az egyenesek száma a 3. ábrán

ε_h – az $E_h^* - \lg a_{\pm}$ egyenes (1.) hajlásszöge

$\phi_h^{*'}$ – a tengelymetszete

ε – az $E^* - \lg a_{\pm}$ egyenes (2.) hajlásszöge

a többi jelölést l. az 1. táblázatban.

Az előző közlemény[2] (4)-es egyenlete szerint az E' és az E_h' értékek különbsége, állandó oldatösszetételnél a termodiffúziós potenciál hőmérsékleti együtthatóját ϕ_{TD}'-t adja. ϕ_{TD}' a közepes aktivitási tényező hőmérsékletfüggésének figyelembevételével korrigált E' és E_h' értékek különbségéből számított érték. Ez a közlemény[2] (9)-es egyenlete szerint függ az oldat összetételétől. Az összetartozó $\phi_{TD}' - \sqrt{I}$ (I az ionerősség) értékpárokat ábrázolva a 4. ábrán látható 1-es görbét kapjuk. Amint az az ábrából kitűnik, a szóban forgó értékpárok által meghatározott pontok – m > 2, koncentrációknál – nem mutatnak monoton változást töményebb oldatok esetében. Az irodalom szerint célszerűbb a $\sqrt{I}$ helyett a $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ paramétert használni. A vizsgált esetben, amint a 4. ábra 2-es görbéje mutatja a $\phi_{TD}' - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ értékpárok által meghatározott görbe lefutása hasonló az 1-es görbéjéhez. A ϕ_{TD}' értéke függ az ionok átviteli számától[2] amelyek értéke $ZnCl_2$ oldatok esetében, az általunk vizsgált koncentrációintervallumban több mint 50 %-os változást mutat, a kloridionok átviteli száma pedig m > 2,0 mol kg^{-1} koncentrációintervallumban $t(Cl^-) > 1$. Az 1-es és 2-es görbe eltérése a monotonitástól ennél a koncentrációnál van.

Az eredmények értelmezése

Amint azt a kísérleti részben láttuk, az általunk vizsgált $ZnCl_2$ oldatok esetében – az adott hőmérsékletintervallumban – az oldatok fagyáspontjánál nagyobb hőmérsékleteken az $E - \Delta T$ görbék hajlásszöge állandó, ami arra utal, hogy a vizsgált elektrokémiai termoelem elektromotoros ereje lineárisan változik a hőmérséklettel, hasonlóan, ahogyan ezt réz-nitrát[1] és cink-szulfát[2] oldatok esetében tapasztaltuk. Az oldatok fagyáspontjánál kisebb hőmérsékleteken mért E értékek eltérése az $E - \Delta T$ egyenestől a vizsgált 0,05-4,00 mol kg^{-1} koncentrációjú oldatok esetében az oldószer[9] kifagyása okozta, a cinkion tartalmú specieszek koncentrációjának növekedésével, s ezzel a $Zn\,|\,ZnCl_2$ potenciáljának pozitív irányú eltolódásával magyarázható, hasonlóan ahogyan ezt a $Cu\,|\,Cu(NO_3)_2$ ill. $Zn\,|\,ZnSO_4$ elektródokból felépített termoelemek esetében tapasztaltuk[1,2]. Olyan oldatösszetételeknél, ahol a kifagyott szilárd fázis $Cu(NO_3)_2 \cdot X\,H_2O$ ill. $ZnSO_4 \cdot X\,H_2O$, az oldatok hígulása az elektródpotenciál negatív irányú eltolódását eredményezi[1,2]. Cink-klorid-oldatok esetében olyan oldatösszetételeknél, amelyeknél a kifagyott szilárd fázis $ZnCl_2 \cdot X\,H_2O$ összetételű, kísérleti okok miatt nem végeztünk méréseket. Eredményeink szerint az E_h' értékek $ZnCl_2$ oldatok esetében a $\lg a_{\pm}$ függvényében csak akkor adnak az elméletileg várt $2{,}303\frac{RT}{zF}$ értékekhez közeli hajlásszögű (ε_h) egyenest, ha a kísérleti adatokból nyert E_h' értékeket az oldat közepes aktivitási tényezője hőmérsékletfüggésével korrigáljuk (lásd[2] (5)-ös egyenlet). Az így számított hajlásszög $\varepsilon_h = 0{,}126$ mV K^{-1} (l. a 2. táblázatot), amely közel

van a $Zn|ZnSO_4$ elektródokból felépített termoelem esetében kapott[2] $\varepsilon_h = 0{,}113$ mV K^{-1} értékhez, s mindkettő jó egyezésben van az elméletileg számított $2{,}303\frac{RT}{zF} = 0{,}0992$ mV K^{-1} értékekkel. Az $E_h^{'} - \lg_{\pm}$ egyenesek tengelymetszete ϕ_h^* (l. a 3. ábrát, ill. a 2. táblázatot) 0,843 mV K^{-1} kisebb ugyan mint a cink-szulfát oldatok esetében kapott[2] 0,947 mV K^{-1} ill. a híg oldatok vizsgálata alapján nyert[3] 0,962 mV K^{-1}, de a három érték nem tér el jelentősen. A cink-szulfát[2] és a cink-klorid oldatok esetében nyert ε_h és ϕ_h^* értékek viszonylag jó egyezése arra utal, hogy ezek az értékek – az anionok természetétől függetlenül – $Zn|Zn^{++}$ elektródokból felépített elektrokémiai termoelemekre jellemzőek.

Vizsgálataink arra mutatnak, hogy $ZnCl_2$ oldatok esetében – hasonlóan, ahogyan ezt $ZnSO_4$ oldatoknál láttuk[2] – a közepes aktivitási tényező hőmérsékletfüggése nem hanyagolható el. A oldatok koncentrációjának növekedésével növekszik a $\left(\frac{\partial \lg \gamma_{\pm}}{\partial T}\right)$ értéke.

Cink-klorid-oldatok esetében kapott ϕ_h^* értékek eltérésének egyik oka az irodalomban[2,3] találhatóktól az lehet, hogy a $\frac{\partial \lg \gamma_{\pm}}{\partial T}$ értékeket – mert csak ilyen adatok álltak rendelkezésünkre – a 288-293 K közötti $\gamma_{\pm}$ adatokból számítottuk. Cink-szulfát-oldatok esetében[2] az $E_h^* < E^*$ viszony áll fenn (l. a közlemény[2] 2. ábrát), ezzel szemben cink-klorid-oldatok esetében az $E_h^* > E^*$, (l. a 3. ábrát) ami azt eredményezi, hogy a $\phi_{TD}^{'}$-a korábbi közlemény[2] (4)-es egyenlete szerint negatív értékeket vesz fel, a $\phi_{TD}^{'}$ a koncentráció növekedésével csökken (nagyobb negatív értékeket mutat) ami feltehetőleg az anion átviteli számának nagymértékű koncentrációfüggésével és töményebb oldatokban a $t > 1$ értékekkel magyarázható.

Amint azt a kísérleti részben láttuk, a $\phi_{TD}^{'} - \sqrt{I}$ értékpárok által meghatározott pontok csak kis koncentrációknál mutatnak monoton változást (4. ábra 1-es görbe), a Debye-Hückel elmélet érvényességi tartományának ismeretében az általunk vizsgált koncentrációk esetében ez természetesnek tekinthető. A $\phi_{TD}^{'} - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ (2-es) görbe hasonló lefutású. Összehasonlítva a $ZnSO_4$ oldatokban nyert hasonló görbékkel (az előző közlemény[2] 3. ábrájának 2. görbéje) – amelyeket a jelenlegi vizsgálatoknál alkalmazott koncentrációkkal megegyező töménységű oldatok esetében kaptunk, a szóban forgó értékpárok által meghatározott görbék (l. 4. ábra 1-es és 2-es) $m = 2{,}0$ mol kg^{-1} koncentrációig mutatkozó monoton lefutása arra utal, hogy az ionok közötti kölcsönhatás mellet más tényezőket is figyelembe kell venni. Ilyen lehet az ionok átviteli számának már említett nagymértékű koncentrációfüggése, ill. a $t > 1$ értéke. A 4. ábrán bemutatott görbék, de különösen a $\phi_{TD}^{'} - \sqrt{I}$ (1-es görbe) lefutása hasonló a híg sóoldatokat tartalmazó nem izotermikus galváncellák esetében mért $Q - \sqrt{I}$ ill. a $Q - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ görbék menetéhez[8], ami alátámasztja, hogy a [2] közlemény (9)-es egyenlete – a $ZnSO_4$ oldatok esetében tapasztaltakhoz[2] hasonlóan – alkalmas a $\phi_{TD}^{'}$ koncentrációfüggésének közelítő leírására, ugyanakkor arra hívja fel a figyelmet, hogy az ionok átviteli számának koncentrációfüggése nem hagyható figyelmen kívül az elektrokémiai termoelemek vizsgálatánál.

Összefoglalás

Vizsgáltuk a $Zn|ZnCl_2\,aq|Zn$ nem izotermikus cella termoelektromos sajátságait KCl nélküli (A) és telített KCl-ot tartalmazó sóhíd (B) alkalmazásával.

Megállapítottuk, hogy a termo emf (E) értéke – szemben a $Zn|ZnSO_4|Zn$ cella esetében tapasztaltakkal[2] – az (A) esetben kisebb mint (B) esetben. Az E értéke az oldat fagyáspontjáig lineárisan változik a hőmérséklettel. Az oldat fagyáspontjánál kisebb hőmérsékleteken, az általunk vizsgált koncentrációk esetében, a kifagyott fázis tiszta jégből áll, ezért az oldatok koncentrációja növekszik, ami az E értékének növekedését eredményezi. Vizsgálataink szerint a (B) esetben mért $E_h^{'}$ értékeket korrigálva $ZnCl_2$ oldatok közepes aktivitási tényezője hőmérséklet-függését $\left(\frac{\partial \lg a_{\pm}}{\partial T}\right)$-t magába foglaló taggal, s az így kapott E_h^* értékeket ábrázolva $\lg a_{\pm}$ függvényében, az egyenes hajlásszöge $\varepsilon_h = 0{,}126$ mV K^{-1}, amely jó egyezésben van a $Zn|ZnSO_4$ elektródokból felépített termoelem esetében mért 0,113 mV K^{-1}

hajlásszög értékkel[2], s mindkettő közel van az elméletileg számított $2{,}303\frac{R}{zF} = 0{,}0992$ mV K^{-1} értékekhez. Ugyancsak jónak mondható az $E_h^* - \lg_{\pm}$ egyenesek tengelymetszetének ϕ_M^* egyezése, amely cink-szulfát esetében[2] 0,947, míg cink-klorid esetében 0,843 mV K^{-1}-t tesz ki. A ϕ_h^* értékek a $Zn|Zn^{++}$ elektródok Galvani-petenciálkülönbségének a hőmérsékleti együtthatói egységnyi aktivitású oldatokban. A cink-szulfát és a cink-klorid esetében kapott ε_h és ϕ_h^* jó egyezése arra utal, hogy ezek az értékek – az anion természetétől függetlenül – jellemzőek a $Zn|Zn^{++}$ elektródokból felépített termoelemekre.

Az (A) esetben nyert E^* és a (B) esetben kapott E_h^* mennyiségek különbsége a termodiffúziós potenciál ϕ_{TD}' értékét adja, amely a $ZnCl_2$ oldat koncentrációjának növekedésével 2,0 mol kg^{-1} koncentrációig monoton változik.

A munka az OTKA I/7 támogatásával készült, Nytsz: T 01498.

Electrochemical studies at low temperatures, XIV.

Study of the $Zn|ZnCl_2|Zn$ electrochemical thermocouple

K. Szabó and E. Földesi

The thermo-electrochemical properties of non-isothermal $Zn|ZnCl_2$ aq $|Zn$ cells were investigated in cases (A) without the salt bridge and (B) with a salt bridge containing of saturated KCl solution.

We have found that the values of the thermo emf (E) in case (A) are smaller than in case (B), which is in opposition to the result obtained in the case of $Zn|ZnSO_4|Zn$ cells[2].

Above the freezing points of the solutions in both cases the (E) values show a linear dependence on the temperature. At temperatures below the freezing points in the investigated interval of concentrations of the $ZnSO_4$ solutions, when the frozen out solid phase consists of pure ice the values of E increase due to the increase in the concentration of the solution.

According to our results the measured values of E_h' in case (B), if corrected by the corresponding values of $\left(\frac{\partial \lg a_{\pm}}{\partial T}\right)$ – the temperature coefficients of the mean activity of $ZnCl_2$ solutions – i. e. $E_h^* - \lg a_{\pm}$ plots result in a straight line with a slope of $\varepsilon_h = 0{,}126$ mV K^{-1}. This is in good agreement with the value of $\varepsilon_h = 0{,}113$ mV K^{-1} found in the case of $Zn|ZnSO_4|Zn$ thermocouple and both are in good agreement with the theoretical value of $2{,}303\frac{R}{zF} = 0{,}0992$ mV K^{-1}. The intercepts (ϕ_h^*) of $E_h^* - \lg a_{\pm}$ lines measured in the case of $Zn|ZnCl_2$ ($\phi_h^* = 0{,}843$ mV K^{-1}) and for the $Zn|ZnSO_4$ ($\phi_h^* = 0{,}947$ mV K^{-1}) are also in good agreement with this. The ϕ_h^* values is approximately equal to the temperature coefficient of the Galvani potential $\phi_M^{*'}$ of the $Zn|Zn^{++}$ electrodes at $a_{\pm} = 1$. These close values of ε_h and ϕ_h^* show that they are characteristic of the $Zn|Zn^{++}$ couple, independently of the chemical identity of the anions.

The values of ϕ_{TD}' up to a concentration of 0.3 mol kg^{-1}, decrease with the $ZnCl_2$ content of the solutions, can be calculated from the differences between the values of E^* and E_h^*, measured in case (A) and (B), respectively.

IRODALOM

[1] *Szabó K., Földesi E.*: Magyar Kém. Folyóirat, *104.* 77. 1998.
[2] *Szabó K., Földesi E.*: Magyar Kém. Folyóirat, *105.* 1999.
[3] *A. J. de Bethune, T. S. Licht, N. Swendeman*: J. Electrochem. Soc., *106.* 616. 1959.
[4] Landolt-Börnstein Physico-chemical Tables, VI. *Ed. Vol II/2b.* Springer, Berlin, 1962.
[5] *Dobos D.:* Elektrokémiai táblázatok, MK. Budapest, 1979.
[6] *B. E. Conway, D. P. Wilkinson:* Electrochimica Acta, *38.* 997. 1993.
[7] Landolt-Börnstein Physico-chemical Tables, VI. *Ed. Vol II/7.* Springer, Berlin, 1960.
M. J. Temkin, A. V. Khorosin: Zs. Fiz. Him., *26.* 500. 1952.
[8] *P. N. Snowdon, J. C. R. Turner*: Trans. Faraday Soc., *56.* 1409. 1960.
[9] *R. A. Robinson, R. H. Stokes*: Electrolyte Solutions, Butterworths, London 1968.

Budapest, ELTE Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1998. X. 16.
Közlésre elfogadtuk: 1999. I. 22.

Elektrokémiai és radiokémiai anyagtranszport-vizsgálatok humáttartalmú montmorillonit és bentonit vékony rétegekben

ANTAL Károly, JOÓ Pál

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf.: 31.

A talajokban előforduló kolloid rendszereknek jelentős szerepük van a talajszerkezet kialakításában, az oldott ionok és molekulák talajbani mozgásában és megkötődésében[1-3]. Különösen fontos a különféle oldott anyagok diffúziós, konvekciós, migrációs transzportfolyamataira gyakorolt hatásuk, a hasznos tápanyagokat illetően éppúgy, mint a káros szervetlen és szerves szennyező anyagok esetében. Mint ismeretes, a transzportfolyamatok összetett folyamatok (ún. konvektív diszperzió[4,5]), amelyeket számos tényező befolyásol, egyebek között a talaj nedvesíthetősége, szorpciós viselkedése, valamint porozitása, azaz makro-, mezo- és mikropórusos szerkezete.

Természetes körülmények között az ásványi és szerves talajkolloidok egymásra hatásának eredményeként, bonyolult összetételű, ún. organominerális komplexumok képződnek a különféle típusú talajokban[6,7]. Ezek közvetlen tanulmányozása is lehetséges a különböző talajok, különböző helyeiről vett mintáinak felhasználásával, de az agyagásványok és humuszanyagok összekeverésével mesterségesen is készíthetők és vizsgálhatók olyan vékony rétegek, amelyek az agyag-humusz komplexumot, - leggyakrabban humusszal borított agyagásvány részecskéket -, egyenletesen eloszolva is tartalmazhatják. A humuszanyagok különböző mennyiségeinek vékony agyagásvány rétegek, filmek felületén történő megkötésével másfelől olyan rétegek készíthetők, amelyek tanulmányozása révén a termőtalaj képződésével, kialakulásával is kapcsolatos ismeretekhez juthatunk, s ily módon ezek a víztartalom tetszés szerinti beállításával első közelítésben termőtalaj-modellként is szolgálhatnak[6].

Az agyagásványok tetraéderesen és oktaéderesen koordinált poliéderes rétegekből épülnek fel[8], s lényegében szervetlen polimereknek tekinthetők. A szmektit csoportba tartozik a montmorillonit, amely ismétlődő, hármas réteges szerkezetű, un. 2:1 típusú aluminium-hidroszilikát. Ez a kolloidális agyagásvány a hármas rétegek közötti un. interlamelláris folyadék-tartalom növekedésének hatására duzzadni képes. A montmorillonitnak ezt az elemi hármas rétegét két szilicium tartalmú tetraéderes réteg (T) között található aluminium tartalmú oktaéderes réteg (O) alkotja: ez tehát a 2:1-es, TOT-szerkezetű elemi réteg. A szilicium atomokat a vas, az aluminium atomokat pedig leggyakrabban a magnézium helyettesíti, s ezért a rétegek negatív töltésűek. Az elektroneutralitást kicserélhető hidratált Na^+ és Ca^{2+} ionok biztosítják. A savas esők hatására ezek az ionok H^+ ionokkal helyettesítődnek, ekkor azonban megváltozik a montmorillonit pórusszerkezete, s ezáltal a permeabilitása is[8]. A tetraéderes réteg, a szilicium atomok aluminium atomokkal ugyancsak előforduló izomorf helyettesítésének köszönhetően, a pH-tól független állandó negatív töltésűvé válik[9]. Ezzel szemben az élek töltése az oxihidroxicsoportoknak köszönhetően a pH-tól és az elektrolitkoncentrációtól is függ[6, 10-13].

Jól ismert az is, hogy a talaj szerves anyagai közül a humusz és a humuszanyagok nagy "felületű" adszorbensként viselkednek, laza, vázszerű szerkezetűek, és három dimenziós un. multipolimer fázisnak tekinthetők[14-21]. Az egymáshoz kapcsolódó polimereknek poláris funkciós csoportjaik, ill. hidrofób szerkezeti elemeik révén belső porozitása is van. A multipolimer az oldószertől függően duzzadni is, de zsugorodni is képes[22]. Hidrofób természetükből fakadóan a szerkezet zsugorodása következik be olyan un. rossz oldószerben ill. oldatban is, mint pl. egy vizes sóoldat[23]. Régóta ismeretes az is, hogy a humuszanyagok kémiailag igen sokfélék, és molekulaméret tartományuk is széles eloszlású. Ezek továbbá negatív töltésű, polielektrolit természetű, hajlékony, rugalmas, egyenes láncú polimer kolloidok, vagy semleges, merev polimerek (un. szferokolloidok) lehetnek, a rendszer pH-jától, koncentrá-

ciójuktól, ill. a semleges elektrolit koncentrációjától függően[24,25]. A humuszanyagok pH-tól és az elektrolitkoncentrációtól függő aggregációs viselkedése az un. felületi ionizációs modell alapján értelmezhető[26]. A polidiszperz humuszsav részecskék aromás gyűrűinek kémiai kötésekkel történő összekapcsolódása laza, szivacsos, fraktális szerkezetek kialakulását is lehetővé teszi[27].

A közelmúltban sikerült elkészíteni a talaj szerves anyagai fontos jellemzőinek szemléltetésére a humuszanyagok ill. a humuszsav két-, és három dimenziós szerkezetének számítógépes modelljét és elvégezni ennek geometriai optimalizálását. Erre a tökéletesített humuszsav modellre építve, már a teljes talajszerkezet kémiai modelljét is leírták[18-21, 28].

Az agyagásványokban a vízoldékony talajbeli humuszvegyületek interlamelláris megkötődésére, a komplexum képződésére hatással van a pH, a szerves anyag koncentrációja és az agyagásványban levő cserélhető kation típusa is[29]. Az olyan elektromos töltésű szerves polimereknek, mint pl. a humuszanyagoknak a talaj ásványi részecskéin történő adszorpciója elektrosztatikusan is, és szterikusan is befolyásolja a kolloidstabilitást[30-35]. Ismeretes továbbá a talajban és az üledékekben történő humuszbevonat képződés membrán-micella modellje[36], és az un. admicella képződés, valamint a hemimicella aggregáció mechanizmusa is[37-39]. A számítások azt igazolták, hogy a montmorillonit és a humuszanyagok között, az elektrolit koncentrációjától és a pH-tól függően heterokoagulációs folyamat következik be[40].

A szerves anyag bevonatok pásztázó elektron- és pásztázó atomerő mikroszkópos felvételein látható, hogy a sima felület durva, amorf felületűvé válik[34,41,42]. Az agyag-humusz komplex-képződésre a kristály élek hatását összehasonlítva a kristály lapok hatásával, az derült ki, hogy a komplexképződés során a leglényegesebb folyamat a montmorillonitok TOT rétegeinek egymástól való előzetes eltávolodása duzzadással vagy szétesésük teljes diszpergálódással[43].

Ebben a közleményünkben beszámolunk egyrészt a különböző humáttartalmú H-bentonit rétegekben a $^{137}Cs^{+}$ ion transzportjával kapcsolatos radioabszorpciós mérési módszerrel kapott eredményeinkről. Ezek a vizsgálatok modellezhetik egyebek között a radioaktív szennyező anyagok talajbani mozgását is a savas esők hatásának kitett talajokban. Ez a mérési módszer lehetőséget biztosít továbbá a különböző víztartalmú talajok vizsgálatára is[44]. Másrészt bemutatjuk a duzzadt H-montmorillonitfilmekben és a humusszal kezelt agyagfilmekben az elektromosan semleges 1,4-benzokinon próbamolekula transzportjának ciklikus voltammetriás elektrokémiai mérési módszerrel, un. agyagásvány-módosított elektródok[45, 46] felhasználásával kapott adatainkat. Eredményeinket a különböző szerkezetű agyag-humusz komplexumoknak a porozitás megváltoztatására, s ezen keresztül a transzportra gyakorolt hatásával értelmezzük[47].

Kísérleti rész

Elektrokémia

A kísérletekhez használt montmorillonit (József Attila Tudományegyetem, Szeged, Kolloidkémiai Tanszék) mintegy 60 % montmorillonit tartalmú Kuzmicei bentonitból (Szlovákia) készült. Na_2CO_3-os kezelés után (2,5 g Na_2CO_3 / 100 g bentonit), a Na-Ca-montmorillonitot ülepítéssel kaptuk[10-11]. A peptizált, frakcionált Na-Ca-montmorillonitot (kationcsere kapacitás 0,80 ± 0,05 meq/g; montmorillonit tartalom 98-99 %; részecske méret $d < 10^{-6}$ m) H-montmorillonittá alakítottuk, ismételt ioncserés eljárással Barshad módszere alapján[48]. Az így elkészített, liofilizált H-montmorillonit tárolás közben spontán H/Al-montmorillonittá alakul át és csak kb. 10 %-nyi H-helyettesítés marad meg. (A H-montmorillonit ugyanis egy nem stabil monokationos forma, s önként átalakul a H-formából H/Al-formává[10]). Az átalakulás lassítása érdekében a száraz H-montmorillonitot vákuumszárítóban tároltuk, bár ez az átalakulás megfigyeléseink szerint akkor is lassú, ha a liofilizált montmorillonitból szuszpenziót készítünk. 2 g agyagásványt 100 cm^3 kétszer desztillált vízben szuszpendáltunk.

A montmorillonit-módosított elektród úgy készül, hogy egy 0,2 cm^2 felületű platinakorong elektródra (Beckman) 20 µl montmorillonit szuszpenziót cseppentünk, és hat órán keresztül szobahőmérsékleten szárítunk. A montmorillonittal ellentétben, a H-bentonittal nem tudtunk stabil, reprodukálható filmet készíteni. Megfigyeléseink szerint a montmorillonit vékony réteg az elektrokémiai vizsgálatok ideje alatt mechanikailag stabilan helyezkedett el az elektród felszínén. A filmek montmorillonit tartalma 2 mg cm^{-2}, vastagságuk néhány mikrométer. Az agyagfilmek áztatása a különböző koncentrációjú Na-humát (0,1 mol dm^{-3} NaCl) vizes oldatokban a filmek duzzadását idézte elő. Ugyanakkor a nagyobb molekulatömegű humuszsavak és a montmorillonit közötti szerves anyag - ásványi anyag komplexek kialakulását a filmek felületén és a makropórusokban, valamint a kisebb

molekulatömegű humátmolekulák rétegek közötti beépülését és a komplexeknek a filmen belüli mikropórusokban történő kialakulását eredményezte. Ismeretes ugyanis az, hogy a pH < 4 esetén a humuszsav úgy viselkedik, mint egy töltetlen molekula, amely képes behatolni a rétegek közé[29,43]. A maximális megkötődés legalább hat óra alatt érhető el. Amikor a H-montmorillonitot az oldatba merítjük, a H^+ - Na^+ ioncsere folyamatok is bekövetkeznek[49].

A felhasznált humuszsav Aldrich gyártmányú volt (H 16752), melyet változatlan formában alkalmaztunk. Az anyagot az oberhesseni (Kassel, Germany) külszíni fejtés során bányászott barnaszénből vonták ki. Mivel vizsgálatainknál a természetes állapotokat igyekeztünk modellezni, ezért nem tisztítottuk és frakcionáltuk a humuszsavat. (A tisztított, frakcionált, különböző molekulatömegű humuszsavakkal, valamint a Na- és Ca-bentonitokkal és montmorillonitokkal a vizsgálatok folyamatban vannak.) Az anyag összetétele a gyártó adatai szerint a következő: C = 42,2 %, H = 3,3 %, N = 0,4 %, Na = 6 %, humuszsav tartalom: 50-60 %, izzítási maradék: 15-25 %, szárítási veszteség 15-25 %. Vasoxid tartalma megközelítően 9,4 %, molekulatömeg tartománya: 2 000 - 500 000. Ez az anyag megfelel a humuszban gazdag talajok humuszanyagának. Valamennyi vegyszer (1,4-benzokinon /Fluka/, NaCl /Aldrich/, HCl /Merck/) analitikai minőségű volt, és azokat utólagos tisztítás nélkül, közvetlenül használtuk fel.

Az ionok és molekulák transzportfolyamatai ciklikus voltammetriás módszerrel, un. agyagmódosított elektródokkal is tanulmányozhatók[45,46,50-55]. Ez az elektrokémiai mérési módszer lehetővé teszi azt, hogy következtethessünk arra, hogyan mozognak, vándorolnak a tápanyagok, mikrotápanyagok, szennyező anyagok az agyagrétegeken keresztül, ill. az agyagásvány - szerves anyag komplex tartalmú talajokban.

A ciklikus voltammetriás méréseket egy számítógéppel összekapcsolt, Elektroflex EF 427 B (Hungary) készülékkel végeztük. Valamennyi elektrokémiai mérés un. három-elektródás, nem osztott elektrokémiai mérőcellában, nitrogénatmoszférában történt. Platina hálót használtunk ellenelektródként, és Ag / AgCl (0,1 mol dm^{-3} NaCl) elektródot alkalmaztunk referenciaelektródként. 40 cm^{-3} oxigénmentesített, $5x10^{-3}$ mol dm^{-3} 1,4-benzokinon 0,1 mol dm^{-3} vizes NaCl oldatában dolgoztunk valamennyi kísérlet során. A méréseket 25 °C-on végeztük.

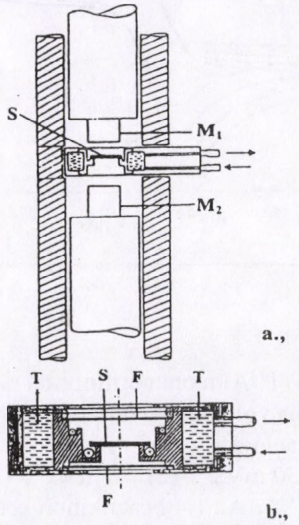
Vizsgálataink során a film humusz kezeléséből adódó felszíni változásokat pásztázó elektronmikroszkóppal (AMRAY-1830-I) és fénymikroszkóppal tanulmányoztuk. A humát felületi feszültség csökkentő hatását, és a vizes oldatokban történő aggregátumképződést du Noüy-féle, gyűrűleszakításos felületi feszültség mérő módszerrel vizsgáltuk (Krüss, Hamburg).

Radioabszorpciós mérések

A H-bentonitot 55-60 % montmorillonit tartalmú Mádi bentonitból készítettük, - melynek ioncsere kapacitása 0,65 ± 0,05 meq g^{-1} volt[56-57].

A radioabszorpciós módszer alkalmas arra, hogy radioaktív izotópok felhasználásával követhessük mozgásukat különféle pórusos membrán és kapilláris rendszerekben, egyebek között a növényi részekben, a talajalkotó ásványokban és talajokban[44,56-59]. Ez a másik, az elektrokémiai módszertől független mérési módszer lehetővé teszi a migrációt jellemző effektív diffúziós együttható (D_{eff}) meghatározását, olyan nagy víz és humát-tartalmú, valamint vastagabb rétegekben is, amelyek a ciklikus voltammetriás mérési módszerrel nem vizsgálhatók.

A méréseknél $^{137}Cs^+$ ion mozgását vizsgáltuk különböző nedvesség-tartalmú H/Al-bentonitban és H/Al-bentonit-humuszsav keverékekben. A $^{137}Cs^+$ ion mozgásának követésére radioabszorpciós mérőrendszert fejlesztettünk ki, két plasztik foszfor β-szcintillátor kristályt tartalmazó szcintillációs mérőfejjel. A készülék sematikus rajzát az 1. ábrán láthatjuk.



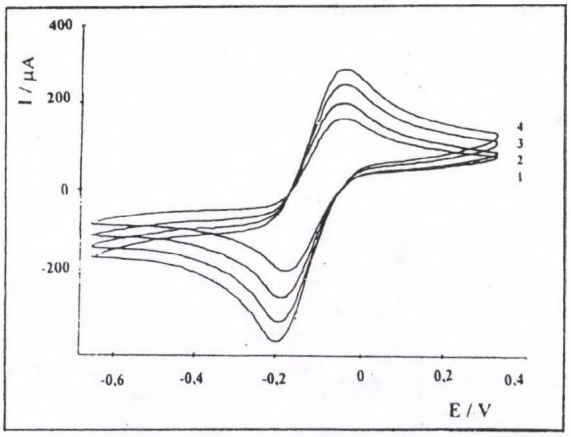
1. ábra.
A radionyomjelzéses mérés kísérleti berendezésének vázlatos ábrája. S minta, M_1 és M_2 szcintillációs mérőfej, T termosztáló közeg, F stiroflex fólia.
a) radioabszorpciós mérőrendszer, b) alumínium gyűrű alakú mintatartó

0,5 g H/Al-bentonithoz (d < 10^{-5} m, nedvességtartalom: 9,5 %) számított mennyiségű vizet adtunk és ugyancsak számított mennyiségű humuszsavval összekevertük. 24 órás duzzadás után a mintát egy alumínium gyűrű mintatartóba tettük (ennek átmérője 1 cm, magassága 3 mm) [1b. ábra]. A réteg felszínére 5 µl $^{137}Cs^+$ ion oldatot ($^{137}CsCl$ 10^{-3} mol dm^{-3} HCl-ban, moláris aktivitása 674 GBq mol^{-1}) cseppentettünk, majd a mintatartót mindkét oldalon lezártuk stiroflex műanyag fóliával. Ezt követően a transzport-folyamat követése céljából a tartót a két nukleáris mérőfej közé helyeztük [1a. ábra]. A mintára felvitt radioaktív izotóp folyamatosan hatolt be az agyagásvány, ill. a humusz-tartalmú agyagásvány belsejébe, így a réteg felső oldalán a radioaktivitás intenzitása csökkent (I_1), az ellentétes, alsó oldalon pedig növekedett az idő előrehaladtával (I_2).

Eredmények

Módosított elektródok

A 2. ábra a humuszsav - H/Al-montmorillonit-módosított elektród ciklikus voltammogramjait mutatja a potenciálváltoztatás különböző sebességeinél.



2. ábra.
A humuszsav - H/Al montmorillonittal módosított Pt elektród ciklikus voltammogramjai. A humát kezelő oldat koncentrációja 1 g dm^{-3}. A potenciálváltoztatás sebességei: (1) 50 mVs^{-1}; (2) 70 mVs^{-1}; (3) 100 mVs^{-1}; (4) 150 mVs^{-1}. Az 1,4-benzokinon koncentrációja $5x10^{-3}$ mol dm^{-3}, 0,1 mol dm^{-3} NaCl-ban E_i = 0,35 V. Az oldat pH-ja: 6,7 ± 0,1.

A filmet hordozó Pt elektródhoz történő molekula vagy iontranszport sebessége az agyagréteg átjárhatóságától függ. A rendezetlen szerkezetű filmekben a pórusok és csatornák mérete határozza meg főképpen a részecskék diffúziójának sebességét. A rendezett, szabályos felépítésű rétegekben a részecskéken belüli TOT rétegek közötti interlamelláris tér szabályozza a diffúziót. Az 1,4-benzokinon próbamolekula elektromosan semleges, un. térkitöltő részecske, képes átdiffundálni a jól rendezett, lap-lap orientációjú aggregátumokon a Pt elektródhoz, ahol a $Q + 2\,H^+ + 2\,e^- \Leftrightarrow QH_2$ oxidációs-redukciós bruttó folyamat lezajlik. A transzportot a montmorillonit szerkezete és általános esetben az alkalmazott próbamolekulával bekövetkező kölcsönhatása (lényegében a szorpciós képessége) szabályozza, amelyet az $I_{p,c}$ katódos csúcsárammal (µA) tudunk jellemezni. Ezt a Randles-Sevcik kifejezés a borítatlan Pt elektród esetén 25 ^{0}C hőmérsékleten a következőképpen adja meg[60]:

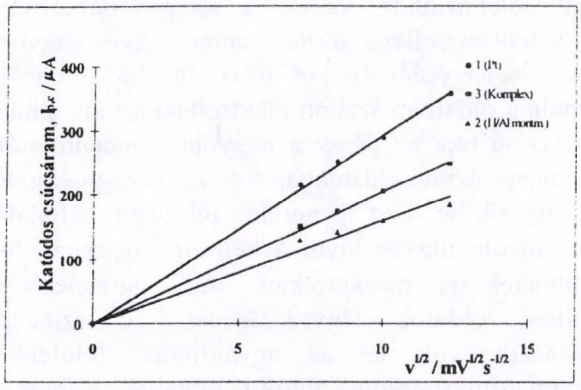
$$I_{p,c.boritatlan} = (2{,}69 \times 10^5)\, n^{3/2} A\, D_{old}^{1/2}\, v^{1/2}\, C^* \qquad (1)$$

a borított, un. módosított elektród esetén pedig:

$$I_{p,c.agyag} = (2{,}69 \times 10^5)\, n^{3/2} A'\, D_{agyag}^{1/2}\, \kappa\, v^{1/2}\, C^* \qquad (2)$$

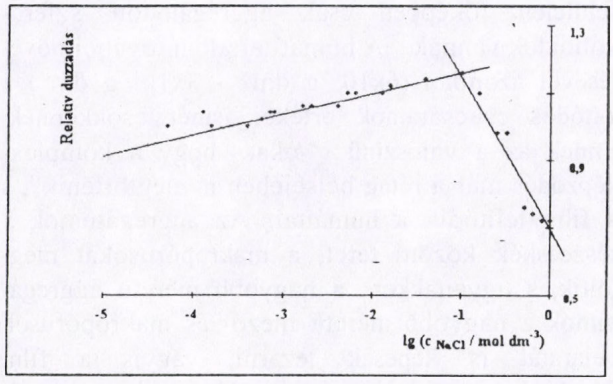
ahol n a megadott egyenlet szerint lejátszódó bruttó folyamatban részt vevő elektronok sztöchiometriai száma, A a borítatlan elektród felülete (cm^2), A' a borított Pt elektród "szabad" felülete (cm^2), D_{old} ($cm^2\ s^{-1}$) és C* (mol cm^{-3}) a próbamolekula oldatbeli diffúziós együtthatója, és koncentrációja. A D_{agyag} ($cm^2\ s^{-1}$) a próbamolekula agyagásvány-filmbeli diffúziós együtthatója, κ az oldatfázis és a film közötti megoszlási együttható, v pedig a potenciálváltozás sebessége (Vs^{-1}). A film porozitásának és tekervényes pórusszerkezetének köszönhetően, még abban az esetben is, amikor az agyagásvány nem köti meg a próbamolekulát (κ = 1), az agyagásványbeli D_{agyag} jelentősen kisebb lehet az oldatbeli D_{old}-hoz képest. Ezért tehát a transzport függ a Pt elektród felületét borító agyagréteg szerkezetétől, azaz mikro-, mezo-, vagy makropórusaitól, valamint a filmet alkotó részecskék rendezett vagy rendezetlen elhelyezkedésétől. Az agyagásvány un. szorpciós reakciókészségétől szintén függ, vagyis az agyagfilm és a próbamolekula közötti kölcsönhatástól, amelyet a töltés és a film hidrofil-hidrofób természete határoz meg[64-72]. Mindezeket az is igazolja, hogy a jól rendezett montmorillonit agyagfilm-módosított elektródon mért csúcsáramok értékei kisebbek a "csupasz", borítatlan elektródok $I_{p,c}$ értékeinél [3. ábra]. (Katódos áramokról lévén szó, az ábrán feltüntetett értékek negatív előjelűek.) Az anyagtranszportot természetesen a huminsav

jelenléte, a kialakuló agyag - humusz komplex szerkezete is befolyásolja, így eltérés tapasztalható a huminsavat nem tartalmazó 0,1 mol dm^{-3} NaCl-ban duzzasztott liogél (un. hidrogél) montmorillonit - módosított elektród csúcs-áramához képest is.



3. ábra.
Az $I_{p,c}$ katódos csúcsáramok értékei a sebesség négyzetgyökének függvényében: 1/ borítatlan, 2/ H/Al-montmorillonittal módosított, 3/ 10 g dm^{-3} humáttal kezelt H/Al montmorillonittal borított Pt elektród. Az oldat összetétele: $5x10^{-3}$ mol dm^{-3} 1,4-benzokinon 0,1 mol dm^{-3} NaCl-ban.

Az ilyen koncentrációjú NaCl oldatban vizsgálataink szerint [4. ábra], s az irodalomban közölt adatok szerint is a legnagyobb mértékű a duzzadás, s a TOT rétegek közötti távolság: 60 Å [45, 51, 68].



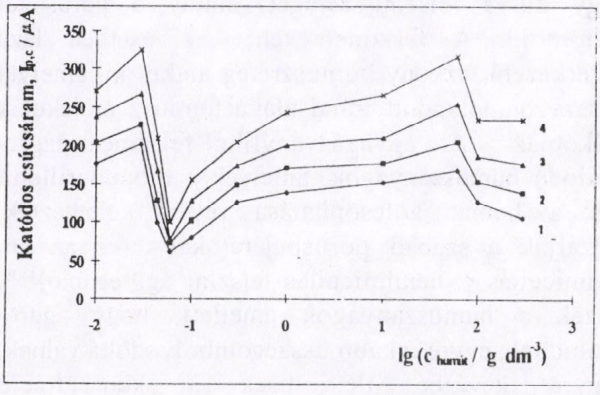
4. ábra.
A H-bentonit relatív duzzadása a NaCl oldat koncentrációjának függvényében.

Ilyenkor a próbamolekula a rendezett szerkezetű filmekben, a részecskék belsejében a rétegközi térben mozogva éri el főképpen a Pt-elektród felületét. Az irodalommal jó egyezésben, méréseink szerint is a duzzadás a 0,1 mol dm^{-3} NaCl oldatban a legnagyobb mértékű. Ez látható a 4. ábrán, ahol a NaCl koncentráció függvényében a relatív duzzadás mértékét mutatjuk be, vagyis a NaCl nélküli és a különböző NaCl tartalmú oldatokban meghatározott üledéktérfogatok viszonyát.

Az $I_{p,c}$ csúcsáramok egyenesen arányosak a potenciálváltozás sebességének négyzetgyökével, amely arra enged következtetni, hogy az elektródfolyamat valamennyi esetben diffúzió által meghatározott.

Az áztató oldatok humátkoncentrációjának változtatása az agyag-humusz komplex szerkezetének a megváltozását is eredményezi, s ez hatással van a film szerkezetére is, és így annak permeabilitása is megváltozik. Többek között ez az oka a diffúziós transzport sebességváltozásának. Ennek igazolásaképpen munkánk egyik célja az volt, hogy megvizsgáljuk az 1,4-benzokinon próbamolekula mozgását a különböző koncentrációjú humátoldattal kezelt H-montmorillonit-filmekben.

Meglepő volt az, hogy az $I_{p,c}$ értékei a H/Al-montmorillonit elektródokon nem mutattak monoton csökkenést a humáttartalom növekedésével [5. ábra]. Vagyis a film permeabilitása nem csökkent folytonosan, mint ahogyan az elvárható lett volna az 1,4-benzokinon humusz általi esetleges megkötődése, un. enkapszulációja miatt, vagy másik lehetséges okként a hozzáférhető pórusok eltömítése révén[14,45,73-74]. Ez a viselkedés következetesen valamennyi potenciálváltoztatási sebességnél ugyanolyan természetű.



5. ábra.
A katódos csúcsáramok értékei a humátoldatok koncentrációjának logaritmusa függvényében különböző potenciálváltoztatási sebességek mellett: (1) 50 mVs^{-1}; (2) 70 mVs^{-1}; (3) 100 mVs^{-1}; (4) 150 mVs^{-1}. Az oldat összetétele: $5x10^{-3}$ mol dm^{-3} 1,4-benzokinon 0,1 mol dm^{-3} NaCl-ban. pH = 6,7 ± 0,3.

Kevés humát- tartalom esetén ($1x10^{-2}$ g dm^{-3} és $3x10^{-2}$ g dm^{-3}) egy kis mértékű növekedést tapasztaltunk az $I_{p,c}$-ben, amely a film perme-

abilitásának közel állandóságára vagy kis mértékű növekedésére utalt. A kis molekulatömegű, elnyúlt fonal alakú humuszmolekulák ebben a koncentrációban kevesebb számban vannak jelen, így a TOT rétegeket lazító hatásuk kevésbé érvényesülhet[24,25]. Ugyanis ezek a humuszsav molekulák be tudnak hatolni a filmet alkotó részecskék TOT rétegei közé, és jelenlétük azt eredményezi, hogy megnő az un. alaplapok d_L távolsága. Ezáltal a próbamolekulák transzportja a rétegek közötti térben is lehetséges, nemcsak a részecskék közötti üregekben, pórusokban. A humuszsav tehát képes arra, hogy bejusson a rétegek közötti térbe, megnövelje azt és helyettesítse a vízhez kötődő ellenionokat, a montmorillonit szilikát rétegei között megkötve maradjon[29]. Ennek eredményeként a szilikátrétegek nem közvetlenül, hanem rajtuk keresztül szerves-ásványi kötésekkel, Fe^{3+} és Al^{3+} kationokon keresztül kapcsolódnak össze[28].

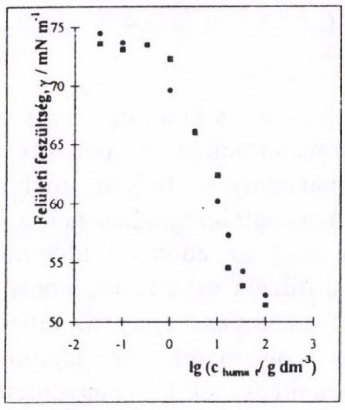
A katódos csúcsáramok értékének csökkenése viszont a humát-tartalom további növekedésével ($3x10^{-2}$ g dm^{-3} és $5x10^{-2}$ g dm^{-3}) már jól megegyezik a közölt irodalmi adatokkal[45,74]. Ezt a humusz és az 1,4-benzokinon között lezajló enkapszulációs folyamat (vagyis az 1,4-benzokinonnak a humusz molekuláris üregrendszerében történő megkötődése)[28] és a humuszsav felszíni póruselzáró hatása együttesen okozza. Ez utóbbi hasonlít ahhoz az esethez, amelyet akkor találtak, amikor ásványi szemcsék felületét természetes szerves anyagokkal vonták be, ezáltal kialakítva egy durva felszíni réteget, amely a pórusokat eltömíti[35]. A felszínen tehát ez esetben laza szerkezetű, vékony humuszréteg alakul ki, amelyet összegombolyodott fonal alakú humusz molekulák alkotnak. Az agyagásványfilm felszínén aggregálódó humuszanyagok, amelyek a montmorillonit és a humát kölcsönhatása révén keletkeztek, elzárják a szabad pórusbejáratokat (ez az un. admicellás v. hemimicellás felszíni aggregáció)[37-39]. Ezek a humuszanyagok amellett, hogy aggregálódnak, egyre inkább összegombolyodottá válnak, egyre kevésbé flexibilisek a koncentráció növelésével. Ez a merevebb szerkezet természetesen már az oldatban is kialakulhat.

A komplexképződés az agyagásvány felületi oxi-hidroxi csoportjaival az alaplemez mindkét oldalán, illetve az éleken szintén bekövetkezhet[9-13,35]. A H/Al-montmorillonit nagy duzzadási képességének köszönhetően a TOT rétegek növekvő távolsága 0,1 mol dm^{-3} koncentrációjú NaCl oldatban megnöveli az alaplemezeken is a hozzáférhetőséget és erősen befolyásolja a montmorillonit-humusz komplexképződést[75]. Az éleken történő megkötődés közbenső kationhidakon keresztül szintén előfordul[43].

A humát-tartalom további növelésével a katódos csúcsáram ismét növekszik, ami azt jelenti, hogy egyre több 1,4-benzokinon jut el a platinaelektródhoz, vagyis a réteg átjárhatósága (egy telítési jellegű görbe mentén) egyre nagyobb lesz, legnagyobb értékét $6x10^{1}$ g dm^{-3} humát-tartalmú oldatban áztatott elektróddal éri el. Ennek valószínű oka az, hogy a nagyobb koncentrációjú huminsav áztató oldatokban fokozatos aggregálódás következik be, s az agyagréteg felszínén a fonalas makromolekulákon kívül a képződő aggregálódott polimerek is megkötődnek. Az aggregációt a kolloid oldatok fényszórásának és színének változása, valamint az agyagfilmek felületéről készített mikroszkópos fotók is mutatják. Vagyis az agyagfilmek felületén is megjelennek az aggregátumok. A fokozatos aggregálódás azt jelenti, hogy a huminsav mennyiségének növelésével a szferokolloidok mérete nő főképpen. Az ilyen oldatokban áztatott montmorillonitfilmek felszínén a tömött, szálas molekulák adta befedettség, a tényleges borítottság csökken, mivel a nagyobb méretű aggregátumok is megkötődnek, ami kevesebb pórus bejáratának a lezárását teszi csak lehetővé, ill. több szabad pórusbejárat megmaradását jelenti. Így az 1,4-benzokinon behatolása a filmbe és a részecskék között a részecskéken belüli mozgása is egyre inkább lehetségessé válik. A nagy humát-tartalomnál a felületen főképpen csak aggregálódott szferokolloidok vannak. A humát-tartalom további növelésével azonban ($6x10^{1}$ g dm^{-3} - $3x10^{2}$ g dm^{-3}) a katódos csúcsáramok értékei ismét csökkennek. Ennek az a valószínű oka, hogy a komplexképződés már a réteg belsejében is megtörténik[75], s a film telítődik a humáttal. Az aggregátumok a részecskék közötti teret, a makropórusokat megtöltik, s ugyanakkor a nagyobb méretű aggregátumok a nagyobb méretű mezo- és makropórusok bejáratát is képesek lezárni, vagyis a film átjárhatósága fokozatosan csökken. A gélszerű, nagy folyadék-tartalmú agyag-humusz komplexum azért valamennyire átjárható marad az 1,4-benzokinon számára, vagyis a film nem válik szigetelővé.

Az elektrokémiai mérések szerint a film átjárhatósága a képződő agyag-humusz komplex szerkezetétől függ, ezt pedig alapvetően az áztató oldatban jelenlevő humát szerkezete szabja meg. A szerkezetnek a koncentrációval való megváltozását, az oldatbeli aggregációs viselkedést a felületi feszültségnek a koncentrációval való változása is

mutatja [6. ábra].



6. ábra.

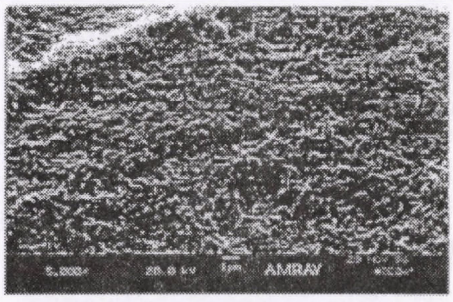
A Na-humát felületi feszültsége a Na-humát koncentráció logaritmusának függvényében (• H_2O; ■ 0,1 mol dm^{-3} NaCl).

A felületi feszültség a desztillált vizes és a 0,1 mol dm^{-3} NaCl-os vizes oldatban hasonló módon csökken a humát-tartalom növekedésével. A csökkenés az 5 x 10^{-2} g dm^{-3} koncentrációnál kezdődik. A görbék azt mutatják, hogy még a tisztítatlan, frakcionálatlan, közönséges kereskedelmi humuszsav is felületaktív, ahogyan ezt az irodalom is állítja[76-78]. Az ilyen koncentrációjú humátoldattal kezelt film átjárhatósága kicsi volt, a katódos csúcsáramok kis értékűek [5. ábra], a huminsav molekulák fonalas szerkezetűek, nem aggregálódtak, s képesek a film felszínén is és a pórusokban is - a kis molekulatömegűek az interlamelláris térben is - megkötődni, a filmet átjárhatatlanná tenni. A koncentráció növelésével a felületi feszültség csökken, fokozatos aggregáció következik be, az oldatban egyedi, fonalas és aggregált szferokolloid polimer molekulák vannak egyidejűleg jelen. Az ilyen oldatokkal kezelt filmeknél a katódos csúcsáramok értékei növekedtek, mivel az aggregátumképződés miatt főleg a film felületén történik a humát megkötődése, s a szferokolloidok kevesebb pórusbejáratot zárnak el. A koncentráció további növelésével a 10 g dm^{-3} koncentrációnál (kritikus aggregációs koncentráció, CAC) nagyobb koncentrációjú oldatokban a felületi feszültség már kisebb mértékben csökken a koncentráció növelésével, ami arra utal, hogy a huminsav főleg szferokolloid aggregátumok formájában található az oldatban[25,26,39,43]. A humuszanyagok asszociációs hajlama vizes, semleges sóoldatban és a tiszta oldószerben annak az eredménye, hogy hidrofób karakterük miatt az összecsavarodott, összegombolyodott molekulák összehúzódnak[23]. Az ilyen nagy koncentrációjú oldatokban áztatott elektródok katódos csúcsáramai ismét csökkennek, vagyis a film átjárhatósága csökken [5. ábra]. A makropórusok telítődnek, s a felületet teljesen beborítják az aggregátumok, és meggátolják az 1,4-benzokinon számára a behatolást.

A különböző koncentrációjú huminsavoldatokban áztatott H/Al- montmorillonitfilmekről készített elektronmikroszkópos felvételek megerősítették az elektrokémiai, ill. felületi feszültség méréssel kapott eredményeinket. A film szerkezetének a változását az áztató oldatok humáttartalmának növekedésével a SEM felvételek mutatják. A 7. ábrán a kezeletlen filmről, a 8. ábrán az 5 x 10^{-2} g dm^{-3} humátoldatban áztatott filmről készített felvétel látható.

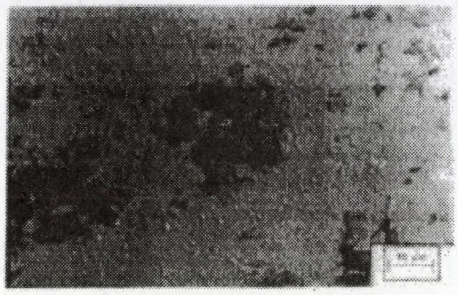


7. ábra.
A H/Al montmorillonit pásztázó elektronmikroszkópos felvétele. (A nagyítás 5000x)



8. ábra.
5x10^{-2} g dm^{-3} Na-humát oldattal kezelt H/Al montmorillonit pásztázó elektronmikroszkópos felvétele. (A nagyítás 5000x).

Abban az esetben, ha a koncentráció eléri az 5x10^{-2} g dm^{-3} értékét, a film morfológiája jelentősen megváltozik. A lineáris forma helyett összekapcsolódott, összetekeredett szerkezetet láthatunk. A CAC értékénél nagyobb koncentrációjú huminsav oldatban áztatott filmek felszínén a nagyobb méretű aggregátumok képződése már fénymikroszkóppal is megfigyelhető [9. ábra].



9. ábra.
10 g dm^{-3} Na-humát oldattal kezelt H/Al montmorillonit film fénymikroszkópos felvétele.

Eredményeink jól értelmezhetők a humuszanyagok makromolekuláris szerkezetének un. egységesített, általánosított elméletével[25]. E szerint ugyanis a humuszsav flexibilis lineáris kolloid, polielektrolit, amely mozgékony, lineáris szerkezetű, kis koncentráció értékeknél. Azonban nagy koncentrációknál, savas oldatokban, vagy megfelelő mennyiségű semleges elektrolit jelenlétében úgy viselkedik, mint egy töltetlen, merev polimer, un. szferokolloid. A NaCl koncentrációjának növekedésével például a makromolekula kezd egyre jobban és jobban összetekeredni, ami ahhoz vezet, hogy a 0,1 mol dm^{-3} NaCl koncentrációnál már teljesen összegombolyodott állapotban van. Az egyedi molekulák teljesen összetekerednek és aggregátumot képeznek[25-26].

Radioizotópos nyomjelzés

Az agyagásvány és huminsav összekeverésével készített nagyobb humát-tartalmú és viszonylag nagy folyadék-tartalmú, pasztaszerű, pépes rétegek vizsgálata nem lehetséges a módosított elektród módszerrel. Ezért az ilyen vékony rétegeket a radioabszorpciós módszerrel vizsgáltuk, és a $^{137}Cs^{+}$ radioaktív izotóp felhasználásával effektív diffúziós együtthatókat határoztunk meg.

A homogén és heterogén pórusos közegekben az ionok és molekulák oldatbeli transzportjának leírására és értelmezésére az áramlási és megoszlási egyenletek, valamint a szállítási egyenletek használhatók fel[1,4,5,47]. Pórusos közegekben az oldott anyagok mozgása és eloszlása a szorpció által befolyásolt diffúzióval történik[61-62]. Az anyagáramlás leírása, a diffúziós együttható meghatározása a Fick féle II. törvényből kiindulva lehetséges, amely szerint:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D_{eff}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \qquad (3)$$

ahol a jelölések a szokásosak, vagyis c az anyag oldatbeli koncentrációja a porózus agyagréteg belsejének valamely x helyén, melynek időbeli változása a koncentrációgradiensnek a hellyel való változásától függ az adott t időpontban. D_{eff} a látszólagos diffúziós együttható, amely a diffúziós transzportfolyamatot és a szorpciót jellemzi. (Konvekciós folyamatok az általunk vizsgált rendszerekben nincsenek.). Az egyenletben:

$$D_{eff} = \frac{D}{1 + \kappa} \qquad (4)$$

ahol a D a diffúziós, és κ a megoszlási együttható[44,56-59]. Az 1. ábrán bemutatott radioabszorpciós mérőrendszer kísérleti körülményei között, a radioaktív anyagok diffúziójával kapcsolatban a 3. egyenlet megoldása a következő határfeltételek mellett lehetséges[63]:

$$c = c_0, \qquad \text{ha } 0 < x < h \qquad (5)$$

és

$$c = 0, \qquad \text{ha } h < x < l \qquad (6)$$

ahol l a minta rétegvastagsága, és h a minta felcsepentési helyénél a réteg infinitézimális vastagsága. Ha t = 0, akkor:

$$c = c_0\left(\frac{h}{l} + \frac{2}{\pi}\sum_1^{\infty}\frac{1}{n}e^{-(\pi n/l)^2 Dt}\cos\frac{n\pi x}{l}\cdot\sin\frac{n\pi h}{l}\right) \qquad (7)$$

és t = t, és h << l esetén:

$$c = c_0\frac{h}{l}\left(1 + 2e^{-(\pi/l)^2 Dt}\cos\frac{\pi x}{l}\right) \qquad (8)$$

A radioaktivitás I_1 és I_2 intenzitásának változása a minta felső és alsó oldalán a következő:

$$dI_1 = c_{(x)}\,Bf\,(x, l\text{-}x)\,dx \qquad (9a)$$

és

$$dI_2 = c_{(x)}\,Bf\,(l\text{-}x, x)\,dx \qquad (9b)$$

ahol B a felvitt aktív réteg fajlagos aktivitásával arányos tényező. A mintatartóban levő bentonit réteg felső és alsó oldalán mérhető intenzitások tehát:

$$I_1 = \int_0^l c_{(x)} Bf\ (x, l - x)\, dx \qquad (10a)$$

és

$$I_2 = \int_0^l c_{(x)} Bf\ (l - x, x)\, dx \qquad (10b)$$

A 7. és 8. egyenletek felhasználásával megoldott, a mérési adatok feldolgozását és a D_{eff} diffúziós együttható meghatározását lehetővé tevő egyenlet pedig [63]:

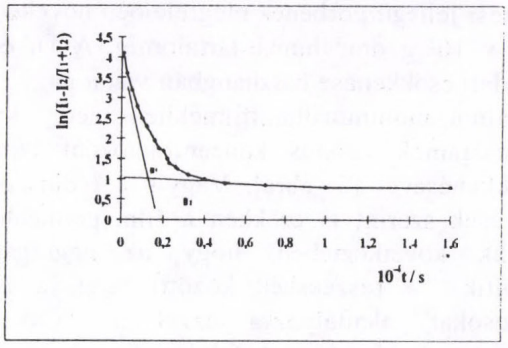
$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln A - \frac{D_{eff}\, \pi^2 t}{l^2} \qquad (11)$$

ahol A a minta sugárabszorpciós együtthatójától is függő állandó.

A radioaktív intenzitások időbeli változását a (11) egyenletnek megfelelően a 10. ábra szemlélteti. Látható, hogy a transzport összetett folyamat, két egymástól eltérő sebességű részfolyamat eredménye. Ezek az aggregátumok közötti makro-pórusokban és az aggregátumokon belüli mezo- és mikropórusokban[44] történő diffúziós folyamatok. Vagyis a (11) összefüggésnek megfelelő azon egyenlet, amely a részfolyamatokat is figyelembe veszi, a következő:

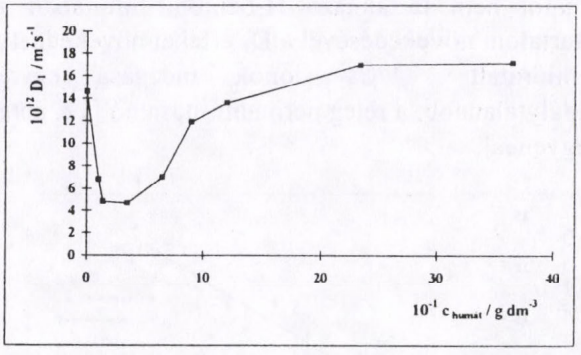
$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = A_1 \exp\left(-\frac{D_1 \pi^2 t}{l^2}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{D_2 \pi^2 t}{l^2}\right) \qquad (12)$$

ahol A_1 és A_2 az un. sugárönabszorpciós állandók, D_1 és D_2 látszólagos diffúziós együtthatók, melyek a különböző méretű pórusokban az oldott anyagok transzportját jellemzik. Ezeket a paramétereket meghatározhatjuk a görbék grafikus kiértékelésével, de kidolgoztunk számítógépes numerikus közelítő módszert is.



10. ábra.
A $^{137}Cs^+$ ion H-bentonitban történő diffúziójának elsődleges kinetikai adatai: ($I_1 - I_2$ / $I_1 + I_2$) értékei az idő függvényében.

A $^{137}Cs^+$ ionok mozgását ezeknél a vizsgálatoknál is a réteg szerkezete, azaz alapvetően a porozitás határozza meg, vagyis a humáttal kezelt rétegben a pórusok mérete, és a réteg nedvességtartalma. Mivel a vizsgált rétegekben viszonylag nagyobb méretű bentonit részecskék voltak jelen ($d < 10^{-5}$ m), ezért a makropórusokban történő transzportra jellemző D_1 effektív diffúziós együtthatókat határoztuk meg a különböző összetételű [11. ábra] és különböző víztartalmú mintáknál [12. ábra].

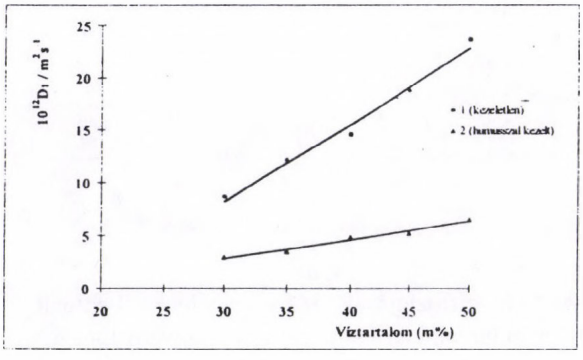


11. ábra.
A $^{137}Cs^+$ diffúziójának D_1 értékei a humát-bentonit rétegben a humát koncentrációjának függvényében 40 % víztartalom esetén.

A 11. ábrán a D_1 effektív diffúziós együtthatók értékeit tüntettük fel a H-bentonit réteg növekvő humát-tartalmának függvényében. A humát-tartalom növelésével (2 g dm^{-3} - 1,5 x 10^1 g dm^{-3}) a

D_l értékek csökkennek, majd ezt követően egy telítési jellegű görbének megfelelően növekednek a 2,5 x 10^2 g dm^{-3} humát-tartalomig. A D_l értékek kezdeti csökkenése összhangban van a nagy humát-tartalmú montmorillonitfilmekben mért katódos csúcsáramok azonos koncentrációknál tapasztalt csökkenésével [5. ábra]. Vagyis a radioszorpciós mérések szerint is csökken a film permeabilitása annak következtében, hogy az aggregátumok kitöltik a részecskék közötti teret, a makropórusokat, akadályozva ezzel a $^{137}Cs^+$ ionok mozgását a rétegben. A felületi feszültség mérése alapján kapott adatok szerint ugyanis [6. ábra] ebben a koncentrációtartományban (c > CAC) a humát főképpen aggregálódott merev, töltetlen polimerek, szferokolloid részecskék formájában van jelen. A humát mennyiségét tovább növelve (c > 1,5 x 10^1 g dm^{-3}) a humát-gél képződése miatt a makropórusokat nagy folyadék-tartalmú liogél tölti ki (c ≥ 2,5 x 10^2 g dm^{-3}), amiben a diffúzió szinte akadálytalan, s a D_l értékei nőnek, és határértéket érnek el. Ugyanakkor a montmorillonit esetén a komplexképződés miatt az összetapadt rétegek szétválnak, a párhuzamos rétegszerkezet megbomlik, amelyet röntgendiffrakciós mérések is mutatnak[43,79]. Vagyis a humát szerepe meghatározó.

A $^{137}Cs^+$ ionok transzportja, a diffúzió függ a réteg víztartalmától is [12. ábra]. A radioabszorpciós módszerrel lehetőség van az ilyen típusú vizsgálatok elvégzésére is. A kezeletlen, humátot nem tartalmazó H-bentonit mintában a víztartalom növekedésével a D_l értékei növekednek, a hidratált $^{137}Cs^+$ ionok mozgása egyre akadálytalanabb, a réteg permeabilitása nő [12. ábra 1. egyenes].



12. ábra.
A $^{137}Cs^+$ ionok diffúziójának D_l értékei a kezeletlen H-bentonitban (1), és a Na-humát - H-bentonit rétegben (2) a víztartalom függvényében ábrázolva. A humát koncentráció 1,5x10^{-2} g dm^{-3}.

Hasonló viselkedést mutat a nagy humát-tartalmú (c ≥ 2,5 x 10^2 g dm^{-3}) liogél agyag-humusz komplex is. Az 1,5 x 10^1 g dm^{-3} humát-tartalmú rétegben ugyanakkor a D_l-értékei csak kis mértékben nőnek a víztartalom növekedésével [12. ábra, 2. egyenes], vagyis a réteg szerkezete nem változik, a makropórusokat, a részecskék közötti teret kitöltik az aggregálódott humusz részecskék, amelyeknek un. rossz oldószere a víz, így nem tudnak duzzadással vizet felvenni. Viszkozimetriás mérések szerint ugyanis a vizes, 0,1 mol dm^{-3} NaCl oldat un. theta oldószere a humuszanyagoknak[23].

Következtetések

Az agyag-humusz komplexekkel foglalkozó kutatások szinte valamennyien szuszpenziós állapotú rendszerekkel kapcsolatosak. Az elektrokémiai és a radioabszorpciós vizsgálatok ugyanakkor a száraz, xerogél, illetve a különböző nedvesség-, ill. víztartalmú liogél agyag-humusz komplexek vizsgálatát teszik lehetővé. Ezekkel a módszerekkel az agyagásványfilmek felületén, illetve vastagabb rétegek esetén az egyedi agyagásvány részecskék felületén történő komplexképződés tanulmányozható, valamint a filmet, illetve a réteget alkotó agyagásvány részecskék belsejében bekövetkező komplexképződés is. A létrejövő komplexek a humuszanyagok mennyiségétől függően különböző szerkezetűek (állandó pH és ionerősség esetén), amelyekben az ionok és molekulák transzportjának a sebessége, s az ezt jellemző D_{eff} látszólagos diffúziós együtthatók különbözőek, s eltérnek az agyagásványokat jellemző értékektől is. Mivel a humuszanyagok a talajok fő szerves alkotói, ezért az áztatással készített, humusszal kezelt agyagásványfilm-módosított elektródokkal kapcsolatos elektrokémiai vizsgálatok eredményei felhasználhatók a frissen képződő humusz-talajok permeációs viselkedésének értelmezésére. Az összekeveréssel készült, különböző humusztartalmú, de egyenletes eloszlású rétegekkel végzett radioszorpciós vizsgálatok pedig a transzportfolyamatokkal kapcsolatosan a reális, valóságos humusztartalmú talajokat modellezhetik.

Köszönetnyilvánítás - A kutatásokat a KM (OKTKP 1-0350/98), a radiokémiai kutatásokat az MKM (FKFP 0789/1997) támogatta.

Összefoglalás

Ciklikus voltammetriás mérési módszerrel, agyagásvány-módosított elektródokkal vizsgáltuk az 1,4-benzokinon próbamolekula diffúziós transzportját H/Al-montmorillonit és különböző koncentrációjú humuszsavoldatokban áztatott H/Al-montmorillonitfilmekben. Radioabszorpciós módszerrel a $^{137}Cs^{+}$ próbaionok transzportját tanulmányoztuk H-bentonitban, ill. különböző víztartalmú és humusz-tartalmú bentonit rétegekben. Értelmeztük az agyag-humusz komplexek kialakulását és a vékony rétegek átjárhatóságára gyakorolt hatását.

A közölt eredmények alapján vizsgálatok folynak néhány környezetszennyező anyag talajbani mozgásával kapcsolatosan is.

Electrochemical and radiochemical investigations of transport processes in humate treated montmorillonite and bentonite thin layers. *Károly Antal and Pál Joó*

Transport properties of p-benzoquinone and $^{137}Cs^{+}$ ions were studied by cyclic voltammetric and radioabsorption measurements in humate treated clay layers. The organo-mineral complex formation and the effect of the complexes on the permeability were investigated, as well.

IRODALOM

[1] *G. H. Bolt and M. G. M. Bruggenwert:* Soil Chemistry. A, B. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York, 1978.

[2] *D.L. Sparks:* Soil Physical Chemistry. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1986.

[3] *M.F.De Boodt, M.H.B. Hayes, A. Herbillon:* Soil Colloids and Their Associations in Aggregates. Plenum, New York, 1990.

[4] *P. H. Nye*: Adv. Agron., *31.* 225. 1979.

[5] *D. J. Greenland and M.B.H. Hayes:* The Chemistry of Soil Processes. John Wiley & Sons, Chichester - New York, 1981.

[6] *G. Sposito:* The Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press, New York, 1989.

[7] *A.J. Beck, K.C. Jones, M.H.B. Hayes and U. Mingelgrin:* Organic Substances in Soil and Their Influences on Contaminant Behaviour. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1993.

[8] *H. van Olphen*: An Introduction to Clay Colloid Chemistry. 2nd ed., John Wiley, New York, 1977.

[9] *Z. Zhou and W.D. Gunter:* Clays Clay Miner., *40.* 365. 1992.

[10] *E. Tombacz, M. Gilde, I. Abraham and F. Szanto:* Applied Clay Sci., *3.* 31. 1988.

[11] *E. Tombacz, I. Abraham, M. Gilde and F. Szanto:* Colloids Surf., *49.* 71. 1990.

[12] *W. Stumm:* Chemistry of Solid-Water Interface. Wiley, New York, 1992.

[13] *I. Sondi, J. Biscan and V. Pravdic:* J. Colloid Interface Sci., *178.* 514. 1996.

[14] *F. J. Stevenson:* Humus Chemistry - Genesis, composition, reactions. Wiley, New York, 1982.

[15] *R. L. Wershaw:* J. Contam. Hydrol., *1.* 29. 1986.

[16] *M. B. H. Hayes, P. Mac Carthy, R. L. Malcolm and R. S. Swift:* Humic substances: In search of structure. John Wiley & Sons, New York, 1989.

[17] *H.-R. Schulten, B. Plage and M. Schnitzer:* Naturwissenschaften, *78.* 311. 1991.

[18] *H.-R. Schulten and M. Schnitzer:* Naturwissenschaften, *80.* 29. 1993.

[19] *E. Tombácz, I. Regdon:* Humic substances in the Global Environment and Implications on Human Health. Elsevier, Amsterdam, 1994.

[20] *H.-R. Schulten and M. Schnitzer:* Naturwissenschaften, *82.* 487. 1995.

[21] *H.-R. Schulten:* Fresenius J. Anal. Chem., *351.* 62. 1995.

[22] *K.D. Pennell, S.A. Boyd and L.M. Abriola:* Soil Sci. Soc. Am. J., *59.* 1012. 1995.

[23] *J.W.Birkett, M.N.Jones, N.D.Bryan and F.R. Livens:* European Journal of Soil Science, *48.* 131. 1997.

[24] *M.Schnitzer:* Soil organic matter. Elsevier, Amsterdam, 1978.

[25] *K. Ghosh and M. Schnitzer:* Soil Sci., *129.* 266. 1980.

[26] *E. Tombacz and E. Meleg:* Organic Geochemistry, *15.* 375. 1990.

[27] *E. Tombácz, J. A.Rice, Z. Reny:* ACH Models in Chemistry, *134.* 877. 1997.

[28] *H.-R. Schulten and M. Schnitzer:* Soil Sci., *162.* 115. 1997.

[29] *H. Kodama and M. Schnitzer:* Soil Sci., *106.* 73. 1968.

[30] *J.M. Oades:* Plant Soil, *76.* 319. 1984.

[31] *C.R. O'Melia:* Colloids Surf., *39.* 255. 1989.

[32] *D. Heil and G. Sposito:* Soil Sci. Soc. Am. J., *57.* 1241. 1993.

[33] *D. Heil and G. Sposito:* Soil Sci. Soc. Am. J., *57.* 1246. 1993.

[34] *D. Heil and G. Sposito:* Soil Sci. Soc. Am. J., *59.* 266. 1995.

[35] *E. Tombacz, M. Szekeres, L. Baranyi and E. Micheli:* 7th Conference on Colloid Chemistry, Proceedings. Hungarian Chemical Society, Budapest, 1997, pp. 184-187.
[36] *R.L. Wershaw:* Environ. Sci. Technol., *27.* 814. 1993.
[37] *R.L. Wershaw, J.A. Leenheer, R.P.Sperline, Y. Song, L.A.Noll, R.L. Melvin and G.P.Rigatti:* Colloids Surf. A, *96.* 93. 1995.
[38] *R.L.Wershaw, E.C. Llaguno, J.A.Leenheer, R.P.Sperline and Y. Song:* Colloids Surf. A, *108.* 199. 1996.
[39] *R.L.Wershaw, E.C.Llaguno and J.A. Leenheer:* Colloids Surf. A, *108.* 213. 1996.
[40] *E. Tombácz, I. Ábrahám and F. Szántó:* Applied Clay Sci., *5.* 265. 1990.
[41] *M. Robert, G. Veneau and J. Berrier:* Sci. Sol., *3.* 231. 1980.
[42] *K.H. Tan:* Principles of soil chemistry. 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1993.
[43] *C. Varadachari, A.H. Mondal and K. Ghosh:* Soil Sci., *159.* 185. 1995.
[44] *T. Varro:* Colloids Surf., *54.* 61. 1991.
[45] *A. Fitch:* Access in Nanoporous Materials. Plenum Press, New York, 1995, pp. 93-110.
[46] *P. Joo:* Colloids Surf. A, *141.* 337. 1998.
[47] *R. Zhang:* Soil Sci., *160.* 18. 1995.
[48] *I. Barshad:* Soil Sci., *108.* 38. 1969.
[49] *N.M. Nagy, J. Kónya and Z. Urbin:* Colloids Surf. A, *121.* 117. 1997.
[50] *P. K. Ghosh and A.J. Bard:* J. Amer. Chem. Soc., *105.* 5691. 1983.
[51] *A. Fitch and C.L. Fausto:* J. Electroanal. Chem., *257.* 299. 1988.
[52] *A. Fitch:* Clays Clay Miner., *38.* 391. 1990.
[53] *A. Fitch and J. Du:* J. Electroanal. Chem., *319.* 409. 1991.
[54] *P. Subramanian and A. Fitch:* Environ. Sci. Technol., *26.* 1775. 1992.
[55] *J.A. Stein and A. Fitch:* Anal. Chem., *67.* 1322. 1995.
[56] *T. Varro, G. Somogyi and I. Madi:* J. Radioanal. Chem., *67.* 15. 1981.
[57] *T. Varro, J. Gelencser, G. Somogyi:* Acta Biochim. Biophys. Hung., *22.* 31. 1987.
[58] *K. Antal, P. Joo and T. Varro:* Kémiai Közlemények, *76.* 235. 1993.
[59] *K. Antal and P. Joo:* J. Radioanal. Chem., *190.* 251. 1995.
[60] *A.J.Bard and L. F. Faulkner*: Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane and Toronto, 1980, p. 218.
[61] *L. Lapidus and N.R. Amundson*: J. Phys. Chem., *56.* 984. 1952.
[62] *W. Jost*: Diffusion in solids, liquides, gases. Academic Press. New York, 1952.
[63] *Sz.N. Krjukov i A.A.Zsuhovickij:* Dokl.Akad. Nauk SzSzSzR, *T. XC/3.* 379. 1953.
[64] *B. Brahimi, P. Labbe and G. Reverdy:* J. Electroanal. Chem., *267.* 343. 1989.
[65] *P. Joo:* Colloids Surf., *49.* 29. 1990.
[66] *P. Falaras and D. Petridis:* J. Electroanal. Chem., *337.* 229. 1992.
[67] *B. Brahimi, P. Labbe and G. Reverdy:* Langmuir, *8.* 1908. 1992.
[68] *A. Fitch, J. Du, H. Gan and J. W. Stucki:* Clays Clay Miner., *43.* 607. 1995.
[69] *P.Joo and A. Fitch:* Environ. Sci. Technol., *30.* 2681. 1996.
[70] *P.Joo and A. Fitch:* Magy. Kém. Folyóirat, *1.* 25. 1996.
[71] *P.Joo and A. Fitch:* Environ. Sci. Technol., *31.* 2186. 1997.
[72] *P.Joo and A. Fitch:* Magy. Kém. Folyóirat, *103.* 365. 1997.
[73] *H. Lui and G. Amy:* Environ. Sci. Technol., *27.* 1553. 1993.
[74] *A. Fitch and J. Du:* Environ. Sci. Technol., *30.* 12. 1995.
[75] *B.K.G. Theng:* Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier, Amsterdam, 1979.
[76] *K. Hayase and H. Tsubota:* Geochim. Cosmochim. Acta, *47.* 947. 1983.
[77] *R. Beckett:* Surface and Colloid Chemistry in Natural Waters and Water Treatment. Plenum Press, New York and London, 1990. pp. 3-20.
[78] *M.A. Anderson, A.C. Hung, D. Mills and M. S. Scott:* Soil Sci., *160.* 111. 1995.
[79] *C. Varadachari, A.H.Mondal and K. Ghosh:* Soil Sci., *151.* 220. 1991.

Debrecen, KLTE Kolloidkémiai Tanszék
Érkezett: 1998. X. 27.
Közlésre elfogadtuk: 1999. II. 12.

Ciklusos 1,3-aminoalkoholok enantiomerjeinek enzimes és folyadékkromatográfiás elválasztása[1]

PÉTER Mária, BERNÁTH Gábor és FÜLÖP Ferenc

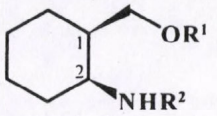
Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerkémiai Intézet, 6720 Szeged, Eötvös u. 6.

Johan VAN der EYCKEN

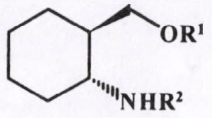
Department of Organic Chemistry, University of Gent, Krijgslaan 281 (S.4), B-9000 Gent, Belgium

Bevezetés

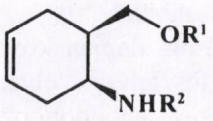
A két kiralitáscentrummal rendelkező *cisz-* és *transz*-2-amino-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán (**1a, 2a**), valamint *cisz-* és *transz*-2-amino-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén (**3a, 4a**) optikailag tiszta formában szintetikus és gyógyszerkémiai szempontból egyaránt fontos[2-4]. Ezért célul tűztük ki a racém **1–4** vegyületek szerves közegben végzett enzimes rezolválását.



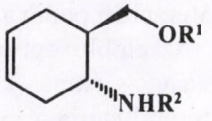
(1*R*,2*S*) és (1*S*,2*R*)



(1*R*,2*R*) és (1*S*,2*S*)



(1*R*,2*S*) és (1*S*,2*R*)



(1*R*,2*R*) és (1*S*,2*S*)

	a	b	c	d	e	f	g
R^1	H	H	COMe	COPr	H	COMe	COPr
R^2	H	Boc	Boc	Boc	Z	Z	Z

Boc = COO*t*Bu, Z = $COOCH_2Ph$

Mivel az aminoalkoholok két funkciós csoportot tartalmaznak, rezolválásukra több lehetőség is adódik. Várhatóan a legszelektívebb a C(2) kiralitáscentrumhoz közvetlenül kapcsolódó aminocsoport enzimkatalizált acilezése[5] (ill. dezacilezése). Eredményes lehet a hidroxilcsoport acilezése is alkalmas acildonor és enzim jelenlétében az aminocsoport védését követően[6].

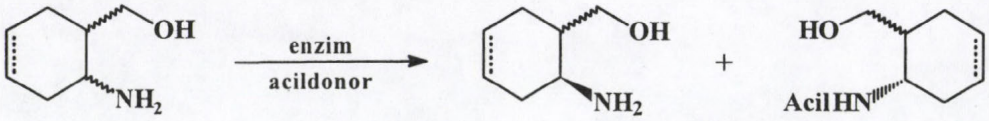
Ez utóbbi esetben hangsúlyoznunk kell, hogy vegyületeink primer alkoholok. A C(1)-CH_2OH kötés menti flexibilitás mindkét enantiomer számára lehetővé teszi olyan konformációk felvételét, melyekben a C(1) kiralitáscentrumhoz kapcsolódó közepes és nagyméretű szubsztituensek orientációja hasonló. Nagy enantioszelektivitás eléréséhez – a szekunder alkoholokkal ellentétben – nem elegendő csupán a szubsztituensek méretkülönbsége, az enzimnek a konformációs állapotok között is különbséget kell tenni[7]. Ezért a primer alkoholok rezolválása nehezebb feladat.

Az enzimes rezolválások kivitelezésének alapvető feltétele a reakciók minél egyszerűbb és gyorsabb követése, melyre nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC-s) módszert fejlesztettünk ki. Munkánk második részében részletesen tárgyaljuk a fenti aminoalkoholok királis állófázison (Chiralcel OD) tapasztalható elúciós tulajdonságait és a kötődés mechanizmusát. A direkt elválasztás mellett példát mutatunk be a kolonna előtti származékképzéssel megvalósított indirekt elválasztásra is. Az abszolút konfigurációk meghatározását, mely lehetővé tette az enzim szelektivitás megállapítását, mindkét módszerrel elvégeztük.

Eredmények

Enzimes rezolválás

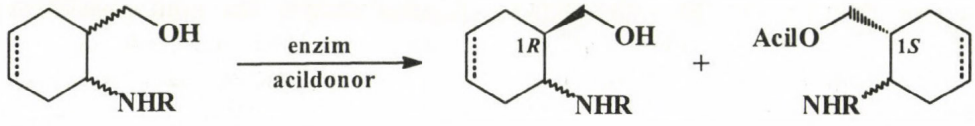
A rezolválások szelektivitását a E értékekkel jellemeztük[8]. Először a kiralitáscentrumhoz közvetlenül kapcsolódó aminocsoport enzimkatalizált acilezését vizsgáltuk (1. ábra).



1. ábra

Acildonorként a reakciók irreverzibilitásának biztosítására és a reaktivitás növelése érdekében vinil-acetátot használtunk[9]. Az enzimek lipázok (PS, A, AY, G, F és M) és proteázok (A, B és N) voltak. Oldószerként szerves oldószereket, dietil-étert és tetrahidrofuránt választottunk. Azonban ilyen körülmények között nem tapasztaltunk enantioszelektivitást. Nem eredményezett javulást sem a kevésbé reaktív etil-acetát használata, sem a hőmérséklet 0 °C-ra való csökkentése, sem pedig az acildonor mennyiségének egy ekvivalensre történő redukálása. A szelektivitás hiányát a pozitív vakreakció magyarázta, vagyis az acilezés enzim nélkül is lejátszódott racém termék keletkezése közben.

Ezek után másik lehetőségként az aminocsoport védését követő *O*-acilezést próbáltuk ki (2. ábra). Védőcsoportként a könnyen eltávolítható *terc*-butil-oxi-karbonil- (Boc) és benzil-oxi-karbonil- (Z) csoportot alkalmaztuk. A reakciók közegéül különböző éterek szolgáltak, míg acildonorként aktivált észtereket, vinil-acetátot (VA) és vinil-butirátot (VB) használtunk.



1b, 1e-4e **(1*R*)-1b** **(1*S*)-1c, (1*S*)-1d**
(1*R*)-1e-4e **(1*S*)-1f-4f, (1*S*)-1g-4g**

2. ábra

Az előkísérleteket az **1b** vegyülettel végeztük. Az acilezést éterek mellett tiszta vinil-acetátban is elvégeztük és a többi oldószerhez hasonló E-értéket kaptunk, ami bizonyítja, hogy ezen az úton acilezve a kémiai acilezés nem versenyez az enzimkatalizálttal. Boc védőcsoport és VA jelenlétében tesztelt lipázokkal (PS, F, AY, N és PPL) mérsékelt ($E < 30$) enantioszelektivitást tapasztaltunk.

Az E-értékek növelése érdekében változtattuk a védőcsoportot és az acildonort. Az 1. táblázat adatai jól mutatják, hogy a vinil-acetát helyett vinil-butirát alkalmazása kedvezően befolyásolta az enantioszelektivitásokat és a reakcióidőket is rövidítette. A védőcsoport cseréjének hatása nem volt ilyen egyértelmű. Vinil-butirát jelenlétében lipáz PS-katalízissel Boc (**1b**) és Z (**1e**) esetén az E-értékek közel azonosak; Novozym 435-nél a Boc volt hatásosabb; lipáz N, F és M esetében viszont a Z volt jobb. Tekintettel az utóbbi két kiemelkedően magas E-értékre (>100), a további kísérletekhez a Z csoportot használtuk.

Elkészítettük mind a négy kiindulási racém vegyület Z-származékát és oldószerfüggést vizsgáltunk. A 2. táblázatban bemutatott eredmények alapján megállapítható, hogy az oldószerként alkalmazott éterek között a szelektivitásban nem volt szignifikáns különbség, a reakcióidők azonban diizopropil-éterben voltak a legrövidebbek, tetrahidrofuránban pedig a leghosszabbak.

Az előbbi optimalizálások alapján következő lépésként számos enzim tesztelését elvégeztük diizopropil-éterben vinil-butirát acildonorral (3. táblázat). A megadott körülmények között a lipáz PS- és PPL-enzimek a *transz* vegyületeknél működtek hatékonyabban, míg lipáz M és lipáz F-katalízissel a *cisz* alkoholok acilezése ment végbe lényegesen nagyobb szelektivitással.

Az enzimszelektivitás meghatározásához optikailag tiszta β-aminosavészterekből lítium-alumínium-hidrides redukcióval állítottuk elő a megfelelelő 1,3-aminoalkoholokat [(1*R*,2*S*)-**1a**, (1*S*,2*S*)-**2a**, (1*R*,2*S*)-**3a** és (1*S*,2*S*)-**4a**][10], melyeket standardként alkalmazva 1*S* szelektivitást állapítottunk meg. Ez összhangban van az irodalomban leírt szabállyal[11]. Ez alól a lipáz AY bizonyult kivételnek, mely három esetben ellentétes, alacsony szelektivitást mutatott.

1. táblázat

Az acildonor és a védőcsoport cseréjének hatása az E-értékre

Vinil-észter	Oldószer	Enzim	1b		1e	
			E	konv. (%)	E	konv. (%)
Acetát	iPr$_2$O	Lipáz PS	14	50 (4 h)	12	53 (2 h)
Butirát			30	52 (3 h)	28	53 (1 h)
Acetát	tBuOMe	Lipáz PS	16	50 (3 h)	—	—
Butirát			24	53 (3 h)	—	—
Acetát	THF	Lipáz PS	16	50 (19 h)	11	50 (16 h)
Butirát			28	54 (19 h)	35	51 (16 h)
Acetát	Et$_2$O	Lipáz PS	5	51 (15 h)	22	55 (4 h)
Butirát			50	50 (6 h)	34	54 (3 h)
Acetát	iPr$_2$O	Lipáz F	24	20 (40 h)	24	52 (39 h)
Butirát			120	48 (28 h)	170	52 (16 h)
Acetát	iPr$_2$O	Lipáz M	—	—	104	49 (7 h)
Butirát			40	47 (4 h)	>200	53 (1 h)
Butirát	iPr$_2$O	Lipáz N	16	7 (89 h)	78	49 (40 h)
Butirát	iPr$_2$O	Novozym	94	53 (10 m)	38	52 (5 m)
Butirát	iPr$_2$O	PPL	17	56 (19 h)	8	50 (2 h)
Butirát	iPr$_2$O	Proteáz B	4	20 (84 h)	7	29 (29 h)

2. táblázat

Az E-értékek oldószerfüggése lipáz PS-katalizált O-acilezéskor vinil-butirát jelenlétében

Oldószer	1e		2e		3e		4e	
	E	konv. (%)	E	konv. (%)	E	konv. (%)	E	konv. (%)
iPr$_2$O	28	53 (1 h)	94	50 (1 h)	25	50 (2 h)	43	50 (13 m)
tBuOMe	—	—	41	49 (1 h)	16	47 (2 h)	40	54 (11 m)
Et$_2$O	34	54 (3 h)	49	52 (3 h)	25	55 (4 h)	41	53 (45 m)
THF	35	51 (16 h)	74	54 (16 h)	30	41 (18 h)	39	48 (4 h)

3. táblázat

Különböző enzimek hatása az enantioszelektivitásra diizopropil-éterben

Enzim	1e		2e		3e		4e	
	E	konv. (%)	E	konv. (%)	E	konv. (%)	E	konv. (%)
Lipáz PS	28	53 (1 h)	94	50 (1 h)	25	50 (2 h)	43	50 (13 m)
Lipáz M	>200	53 (1 h)	3	51 (3 h)	>200	53 (2 h)	20	49 (1 h)
Lipáz F	170	52 (16 h)	4	50 (16 h)	>200	54 (12 h)	29	52 (5 h)
Lipáz N	78	49 (40 h)	6	37 (24 h)	30	41 (25 h)	24	53 (25 h)
Lipáz A	25	50 (27 h)	—	—	—	—	6	34 (27 h)
Lipáz AY	2[a]	50 (15 m)	14[a]	35 (10 m)	1	61 (10 m)	2[a]	57 (10 m)
Novozym	38	52 (5 m)	3	16 (10 m)	51	55 (15 m)	1	76 (30 m)
PPL	8	50 (2 h)	19	48 (1 h)	4	71 (2 h)	128	52 (30 m)
Proteáz M	46	56 (7 h)	—	—	—	—	—	—

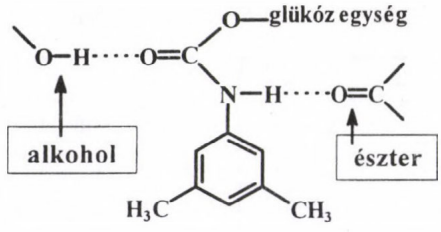
[a] Ellentétes enzimszelektivitás

HPLC-analízis

Direkt elválasztás

A direkt analíziseket cellulóz trisz(3,5-dimetil-fenil-karbamát) (Chiralcel OD) oszlopon végeztük. Az alkalmazott kolonna lehetővé tette az enzimkatalizált *O*-acilezés eredményeként a reakcióelegyben jelenlévő négy izomer (két alkohol és két észter enantiomer) egyidejű elválasztását. Így kiválóan alkalmasnak bizonyult az enzimreakciók gyors és egyszerű követésére.

A 4. táblázat a Z-származékok kromatográfiás tulajdonságait foglalja össze. Az alkoholok retenciós faktorai (k) minden esetben nagyobbak voltak a megfelelő észterekénél és az R^1 méretének növelésével retenciócsökkenést tapasztaltunk (pl. **1b**>**1c**>**1d**, ill. **1e**>**1f**>**1g**). Az ilyen típusú oszlopokon a legfontosabb kötőhelyek a poláros karbamátcsoportok, melyek hidrogénhidakon keresztül létesíthetnek kötéseket[12]. Alkoholok esetében a meghatározó hidrogénkötés az alkohol hidroxilcsoportjának protonja és az állófázis karbonil-oxigénje között alakulhat ki, az észterek karbonil-oxigénje pedig a cellulóz-fenilkarbamát NH-protonjával léphet hidrogénhidas kölcsönhatásba (3. ábra).



3. ábra

Az állófázis fenilcsoportjain lévő metil szubsztituensek elektronküldő sajátsága következtében az NH-proton savassága csökken, míg a karbamát-karbonil oxigénjének elektronsűrűsége növekszik[13]. Következésképpen az alkoholokkal kialakított hidrogénkötés erősebb lehet, mint az észterekkel létrehozott, ezért előbbiek jobban kötődhetnek az állófázishoz. Eredményeink alátámasztották ezt a feltételezést, vagyis az alkoholok később eluálódtak az észtereknél.

Az enantiomerek standard addícióval meghatározott elúciós sorrendjét a 4. ábra kromatogramjain tüntettük fel. Annak ellenére, hogy a kiralitáscentrum konfigurációja a megfelelő alkoholokban és észterekben ugyanaz, a *cisz* izomerek esetében az alkoholok (**1e** és **3e**) elúciós sorrendje (1*S*,2*R*)>(1*R*,2*S*) fordítottja volt az észterek (**1g** és **3g**) sorrendjének (1*R*,2*S*)>(1*S*,2*R*). A telítelen *transz* izomereknél a butirát analógokra (**4g**) kapott (1*R*,2*R*)>(1*S*,2*S*) sorrend az alkohol analógoknál (**4e**) (1*S*,2*S*)>(1*R*,2*R*)-re változott. Az elúciós sorrend megfordulásáért az alkoholokra és észterekre vonatkozó korábban már tárgyalt eltérő kötődési mechanizmus is felelős lehet. A telített *transz* izomerek esetében azonban nem történt változás, az alkohol és az észter enantiomerek is (1*R*,2*R*)>(1*S*,2*S*) sorrendben eluálódtak. Ezek a tapasztalatok világosan jelzik, hogy az alkalmazott kolonnán az aminoalkohol-származékok retenciós mechanizmusát meglehetősen sok tényező befolyásolja, ezért nem adható meg egyszerű általános szabály az elúciós sorrendre, különösen az egynél több aszimmetriacentrumot tartalmazó vegyületek esetén.

Indirekt elválasztás

A vizsgált racém aminoalkoholok (**1a**–**4a**) enantiomerjeinek elválasztását indirekt úton is megvalósítottuk. Királis reagenssel történő származékképzés után a keletkezett diasztereomereket akirális fordított fázisú oszlopon választottuk el.

Az 1-fluor-2,4-dinitrofenil-5-L-alanin-amid (FDAA) királis reagensként való alkalmazásával igen magas felbontásértékeket (R_S>5) sikerült elérni (5. táblázat). Hasonló eluenserősségnél minden esetben a metanolt tartalmazó rendszer bizonyult a szelektívebbnek, mint az acetonitrilt tartalmazó mozgófázis.

A diasztereomerek elúciós sorrendjét ebben az esetben is standard addícióval határoztuk meg; a *cisz* izomerekre (1*R*,2*S*)>(1*S*,2*R*), a *transz* izomerekre pedig (1*S*,2*S*)>(1*R*,2*R*) sorrendet találtunk. Megállapítható, hogy a származékképzési reakcióban résztvevő, közvetlenül a C(2) kiralitáscentrumhoz kapcsolódó aminocsoport konfigurációja az elsőként eluálódó diasztereomerben mindig 2*S* volt. Ez megfelel az FDAA-származékok elúciós sorrendjére vonatkozó általános szabálynak[14].

4. táblázat

A racém cisz- *és* transz-*2-amino-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán, valamint a* cisz- *és* transz-*2-amino-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén származékok (**1e,f,g–4e,f,g**; R^2=Z) retenciós faktorai (k), elválasztási tényezői (α) és felbontásértékei (R_s)*

	R^1	k_I	k_{II}	k_{III}	k_{IV}	$\alpha_{I,II}$	$\alpha_{II,III}$	$\alpha_{III,IV}$	$R_{s;I,II}$	$R_{s;II,III}$	$R_{s;III,IV}$
		(1*S*,2*R*)*	(1*R*,2*S*)*	(1*R*,2*S*)**	(1*S*,2*R*)**						
1e	H	-	-	5,16	5,94	-	-	1,15	-	-	2,05
1f	COMe	2,98	4,56	-	-	1,53	1,13	-	6,94	1,94	-
1g	COPr	2,06	3,86	-	-	1,87	1,34	-	7,65	3,89	-
		(1*R*,2*R*)*	(1*S*,2*S*)*	(1*R*,2*R*)**	(1*S*,2*S*)**						
2e	H	-	-	7,22	7,72	-	-	1,07	-	-	1,17
2f	COMe	3,52	6,64	-	-	1,89	1,09	-	10,37	1,48	-
2g	COPr	3,17	5,39	-	-	1,70	2,28	-	6,86	5,28	-
		(1*S*,2*R*)*	(1*R*,2*S*)*	(1*R*,2*S*)**	(1*S*,2*R*)**						
3e	H	-	-	4,09	5,11	-	-	1,25	-	-	3,67
3f	COMe	3,17	3,86	-	-	1,22	1,06	-	3,33	1,31	-
3g	COPr	2,15	2,94	-	-	1,37	1,39	-	4,47	5,32	-
		(1*R*,2*R*)*	(1*S*,2*S*)*	(1*S*,2*S*)**	(1*R*,2*R*)**						
4e	H	-	-	8,98	9,99	-	-	1,11	-	-	1,68
4f	COMe	5,11	8,72	-	-	1,71	1,03	-	7,80	0,47	-
4g	COPr	3,91	6,31	-	-	1,61	1,42	-	6,75	5,38	-

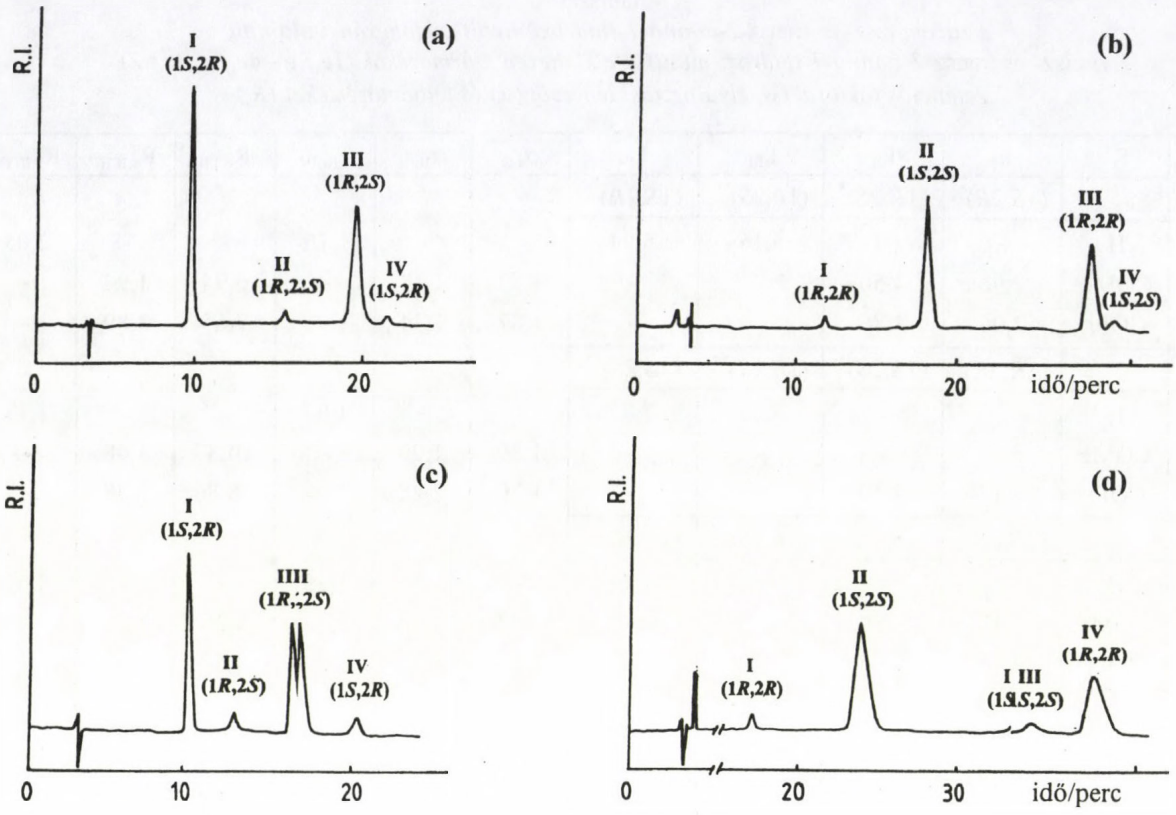
Kolonna: Chiralcel OD; áramlási sebesség: 0,9 ml/perc; eluens: *n*-hexán:2-propanol = 95:5; detektálás: refraktív index.
A *, ill. ** az észterek, ill. alkoholok aszimmetriacentrumára vonatkozik.
k_I: az elsőként eluálódó észter enantiomer retenciós faktora; k_{II}: a második észter enantiomer retenciós faktora; k_{III}: az első alkohol enantiomer retenciós faktora; k_{IV}: a második alkohol enantiomer retenciós faktora; $\alpha_{I,II}$ és $R_{s:I,II}$: észter enantiomerek elválasztási tényező és felbontás értékei; $\alpha_{II,III}$ és $R_{s:II,III}$: a második észter és az első alkohol elválasztási tényező és felbontás értékei; $\alpha_{III,IV}$ és $R_{s:III,IV}$: alkohol enantiomerek elválasztási tényező és felbontás értékei

5. táblázat

A racém cisz- *és* transz-*2-amino-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán, valamint a* cisz- *és* transz-*2-amino-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén (**1a–4a**) FDAA-származékainak retenciós faktorai (k), elválasztási tényezői (α) és felbontásértékei (Rs)*

Vegyület	Eluens összetétele	k_1	k_2	α	R_s
		(1*R*,2*S*)*	(1*S*,2*R*)*		
1a	H_2O : MeOH = 40 : 60	2,55	6,74	2,64	9,09
	H_2O : MeCN = 60 : 40	2,29	4,00	1,75	7,22
	H_2O : MeCN = 65 : 35	4,18	8,03	1,92	11,45
		(1*S*,2*S*)*	(1*R*,2*R*)*		
2a	H_2O : MeOH = 40 : 60	2,00	5,79	2,90	10,47
	H_2O : MeCN = 60 : 40	2,05	3,82	1,86	6,09
		(1*R*,2*S*)*	(1*S*,2*R*)*		
3a	H_2O : MeOH = 40 : 60	2,21	4,58	2,07	5,54
	H_2O : MeCN = 60 : 40	2,05	3,08	1,50	4,11
	H_2O : MeCN = 65 : 35	3,68	5,97	1,62	6,82
		(1*S*,2*S*)*	(1*R*,2*R*)*		
4a	H_2O : MeOH = 40 : 60	2,26	4,42	1,96	5,21
	H_2O : MeCN = 60 : 40	2,24	3,32	1,48	4,56

Kolonna: APEX ODS; áramlási sebesség: 0,8 ml/perc; detektálás: 340 nm.
* Az FDAA-származékokban az aminoalkoholok kiralitáscentrumára vonatkozik.



4. ábra

1,3-Aminoalkohol enantiomerek elúciós sorrendjei és kromatogramjai. Kolonna: Chiralcel OD; áramlási sebesség: 0,9 ml/perc; detektálás: refraktív index; eluens: *n*-hexán:2-propanol 95:5.

(a) **I**: (1*S*,2*R*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán-butirát [(–)-**1g**], **II**: (1*R*,2*S*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán-butirát [(+)-**1g**], **III**: (1*R*,2*S*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán [(+)-**1e**], **IV**: (1*S*,2*R*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán [(–)-**1e**]

(b) **I**: (1*R*,2*R*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán-butirát [(–)-**2g**], **II**: (1*S*,2*S*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán-butirát [(+)-**2g**], **III**: (1*R*,2*R*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán [(–)-**2e**], **IV**: (1*S*,2*S*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán [(+)-**2e**]

(c) **I**: (1*S*,2*R*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén-butirát [(–)-**3g**], **II**: (1*R*,2*S*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén-butirát [(+)-**3g**], **III**: (1*R*,2*S*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén [(–)-**3e**], **IV**: (1*S*,2*R*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén [(+)-**3e**]

(d) **I**: (1*R*,2*R*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén-butirát [(–)-**4g**], **II**: (1*S*,2*S*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén-butirát [(+)-**4g**], **III**: (1*S*,2*S*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén [(+)-**4e**], **IV**: (1*R*,2*R*)-2-(benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén [(–)-**4e**]

Kísérleti rész

Enzimes kísérletek

Anyagok és módszerek

Az **1a–4a** racém aminoalkoholokat a megfelelő β-aminosavészterekből állítottuk elő[15,16]. A Novozym 435 (immobilizált *Candida antarctica*) a Novo Nordisk, a PPL (*Pig pancreatic lipase*) a Fluka BioChemika, a lipáz PS (*Pseudomonas cepacia*), a lipáz A (*Aspergillus niger*), a lipáz AY (*Candida rugosa*), a lipáz F (*Rhizopus oryzae*), a lipáz G (*Penicillium camembertii*), a lipáz M (*Mucor javanicus*) és a lipáz N (*Rhizopus niveus*), valamint a proteáz A (*Aspergillus sp.*), a proteáz B (*Penicillium sp.*), a proteáz M (*Aspergillus sp.*), a proteáz N (*Bacillus sp.*), a proteáz P (*Aspergillus sp.*) és a proteáz S (*Bacillus sp.*) az Amano Enzyme Europe termékei voltak.

A forgatóképességeket Perkin-Elmer 341 típusú polariméteren mértük. A ^{1}H NMR spektrumokat Bruker Avance DRX 400 spektrométeren, a tömegspektrumokat pedig Finnigan TSQ 7000 készüléken vettük fel. Az olvadáspontokat Kofler berendezésen határoztuk meg.

*A racém **1a–4a** Z-származékainak előállítása*

0,64 g (5 mmol) racém **1a–4a** aminoalkoholt 25 ml diklór-metánban oldottunk 0,58 g (5,5 mmol) Na_2CO_3 és 25 ml víz jelenlétében, majd 0,742 ml (5 mmol) benzil-klórformiátot csepegtettünk a reakcióelegybe szobahőmérsékleten, keverés közben. 2-3 óra után az elegyet jeges vízre öntöttük, néhány csepp trietil-amint adtunk hozzá és 2x25 ml diklór-metánnal extraháltuk. Az egyesített szerves fázisokat telített nátrium-klorid-oldattal mostuk (2x30 ml), magnézium-szulfáton szárítottuk és bepároltuk. A kapott olajos terméket szilikagél oszlopon tisztítottuk diklór-metán:aceton 97:3 (R_f=0,25-0,28) összetételű eluenssel. Termelés: 85-90%, fehér kristályok, op: 75-77 °C (rac **1e**), 129-130 °C (rac **2e**), 99-100 °C (rac **3e**) és 88-89 °C (rac **4e**). A ^{1}H NMR spektrumok azonosak a megfelelő rezolvált alkoholéval (lásd ott).

*A racém **1a** Boc-származékának készítése*

0,39 g (3 mmol) *cisz*-2-amino-1-(hidroxi-metil)-ciklohexánt (**1a**) 15 ml diklór-metánban oldottunk kálium-hidroxid (0,84 g, 15 mmol) és 15 ml víz jelenlétében, majd 0,65 g (3 mmol) di-*terc*-butil-dikarbonátot adtunk hozzá szobahőmérsékleten, keverés közben. Egy éjszaka keverés után a két fázist elválasztottuk. A vizes fázist diklór-metánnal extraháltuk (2x15 ml), az egyesített szerves fázisokat telített nátrium-klorid-oldattal mostuk semleges pH-ig, magnézium-szulfáton szárítottuk és szárazra pároltuk. A nyerstermék tisztítása szilikagél oszlopon történt, az eluens hexán:etil-acetát 3:1 (R_f=0,21) volt. Termelés: 80%, fehér kristályok, op: 87-88 °C.

Milligramm méretű enzimreakciók

Egy tipikus enzimes kísérletben 10 mg (38 μmol) racém szubsztrátot (**1b, 1e–4e**) oldottunk 0,75 ml oldószerben és 0,25 ml acildonort valamint 25 mg enzimet adtunk hozzá. A reakcióelegyet szobahőn kevertettük. Meghatározott időközönként 0,1 ml-es mintákat vettünk, az enzimet kiszűrtük, az oldószert bepároltuk, a maradékot pedig az eluensben (*n*-hexán:2-propanol 95:5) történő oldás után Chiralcel OD HPLC oszlopra injektáltuk.

Standard, optikailag tiszta aminoalkoholok előállítása

40 mg lítium-alumínium-hidrid 2 ml száraz tetrahidrofuránban készült szuszpenziójához 10 mg etil-(1*R*,2*S*)- vagy etil-(1*S*,2*S*)-2-amino-1-ciklohexán-karboxilátot, illetve etil-(1*R*,2*S*)- vagy etil-(1*S*,2*S*)-2-amino-4-ciklohexén-1-karboxilátot[10] adtunk keverés közben. 6 óra elteltével néhány csepp víz hozzáadásával a reakciót leállítottuk, majd az elegyet szűrtük és bepároltuk. Az így kapott optikailag tiszta aminoalkoholokat a megfelelő származékképzési lépések (direkt elválasztáshoz Z-származék, indirekt analízishez Marfey-származék) után standardként alkalmaztuk az abszolút konfigurációk meghatározásához.

*cisz-2-(Benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán (**1e**) gramm mennyiségű rezolválása*

Racém *cisz*-**1e** (0,8 g, 3 mmol) diizopropil-éterben (76 ml) való oldása után vinil-butirátot (4 ml, 32 mmol) és lipáz M-et (2 g) adtunk az elegybe, majd 95 percig szobahőn kevertettük. 49%-os konverziónál az enzimet kiszűrtük, az oldószert bepároltuk. A nyersterméket szilikagél oszlopra vittük diklór-metán:aceton 97:3 arányú eluenssel, a keletkezett butirát (1*S*,2*R*)-**1g** és az elreagálatlan alkohol (1*R*,2*S*)-**1e** izolálása céljából.

Az (1*S*,2*R*)-**1g** vegyület színtelen olaj (0,42 g, 1,26 mmol; $[\alpha]_D^{20} = -30$ (c=0,2, $CHCl_3$); 97% *ee*). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm): 0,93 (t, 3H, *J*=7,4 Hz), 1,20-2,00 (m, 11H), 2,27 (t, 2H, *J*=7,3 Hz), 3,93-3,7 (m, 1H), 4,01-4,06 (m, 2H), 4,95 (d, 1H, *J*=8,5 Hz), 5,04-5,15 (ABq, 2H, *J*=13,5 Hz), 7,29-7,38 (m, 5H). MS: 334 (M+1). $C_{19}H_{27}NO_4$ számított 68,43% C, 8,17% H, 4,20% N; talált 68,29% C , 7,79% H, 4,93% N.

További tisztításhoz az (1*R*,2*S*)-**1e** elreagálatlan alkoholt dietil-éterben oldottuk és nátrium-karbonát-oldattal extraháltuk, hogy eltávolítsuk a vajsav feleslegét. Hexán/diizopropil-éterből való átkristályosítás után az (1*R*,2*S*)-**1e** vegyületet fehér kristályként kaptuk (0,32 g, 1,22 mmol; op: 90,5-91,5 °C; $[\alpha]_D^{20} = +7$ (c=0,2, $CHCl_3$); 92% *ee*). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm): 0,90-0,95 (m, 1H), 1,18-1,36 (m, 3H), 1,61-1,82 (m, 5H), 3,24-3,40 (m, 2H), 3,79-3,83 (m, 1H), 4,12-4,15 (m, 1H), 5,00 (d, 1H, *J*=8,0 Hz), 5,01-5,15 (ABq, 2H, *J*=12,5 Hz), 7,31-7,40 (m, 5H). MS: 264 (M+1). $C_{15}H_{21}NO_3$ számított 68,40% C, 8,04% H, 5,32% N; talált 68,85% C, 8,09% H, 5,36% N.

transz-*2-(Benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-ciklohexán (2e) gramm mennyiségű rezolválása*

Racém *transz*-**2e** (0,8 g, 3 mmol) tetrahidrofuránban (76 ml) történő oldását követően vinil-butirátot (4 ml, 32 mmol) és lipáz PS-t (2 g) adtunk az elegybe, majd 20 órán át kevertettük szobahőmérsékleten. 50%-os konverziónál az enzimet kiszűrtük.

Az előbbivel egyező feldolgozás után az (1*S*,2*S*)-**2g** észter enantiomert fehér szilárd anyagként nyertük, mely hosszú állásra hűtőszekrényben kikristályosodott. Hexánból átkristályosítottuk (0,37 g, 1,11 mmol; op: 51-53 °C; $[\alpha]_D^{20} = +28$ (c=0,2, $CHCl_3$); 91% *ee*). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm): 0,93 (t, 3H, *J*=7,4 Hz), 1,13-2,05 (m, 11H), 2,26 (t, 2H, *J*=7,4 Hz), 3,38-3,45 (m, 1H), 3,95-3,99 (m, 1H), 4,15-4,18 (m, 1H) 4,66 (d, 1H, *J*=8,2 Hz), 5,04-5,11 (ABq, 2H, *J*=18,0 Hz), 7,28-7,38 (m, 5H). MS: 334 (M+1). $C_{19}H_{27}NO_4$ számított 68,43% C, 8,17% H, 4,20% N; talált 68,77% C, 8,12% H, 3,98% N.

Az (1*R*,2*R*)-**2e** elreagálatlan alkohol enantiomert fehér krisályként kaptuk (0,30 g, 1,14 mmol; op: 100-101 °C; $[\alpha]_D^{20} = -2$ (c=0,2, $CHCl_3$); 92% *ee*). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm): 1,12-2,00 (m, 9H), 3,19-3,23 (m, 1H), 3,35-3,40 (m, 1H), 3,45-3,50 (m, 1H), 3,72-3,76 (m, 1H), 4,66 (d, 1H, *J*=7,4 Hz), 5,08-5,14 (ABq, 2H, *J*=14,5 Hz), 7,30-7,40 (m, 5H). MS: 264 (M+1). $C_{15}H_{21}NO_3$ számított 68,40% C, 8,04% H, 5,32% N; talált 67,88% C, 7,79% H, 5,00% N.

cisz-*2-(Benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén (3e) gramm mennyiségű rezolválása*

Racém *cisz*-**3e** (0,8 g, 3 mmol) diizopropil-éterben (76 ml) való oldása után vinil-butirátot (4 ml, 32 mmol) és lipáz M-et (2 g) adtunk az elegybe, majd 3 órát szobahőn kevertettük. 50%-os konverziónál az enzimet kiszűrtük. A feldolgozás a **3** vegyületével megegyezett.

Az (1*S*,2*R*)-**3g** butirát enantiomer színtelen olaj (0,45 g, 1,36 mmol; $[\alpha]_D^{20} = -35$ (c=0,25, $CHCl_3$); 97% *ee*). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm): 0,94 (t, 3H, *J*=7,3 Hz), 1,61-2,41 (m, 9H), 3,96-4,18 (m, 3H), 4,94 (d, 1H, *J*=8,7 Hz), 5,04-5,12 (ABq, 2H, *J*=18,2 Hz), 5,60-5,69 (m, 2H), 7,30-7,42 (m, 5H). MS: 332 (M+1). $C_{19}H_{25}NO_4$ számított 68,85% C, 7,61% H, 4,23% N; talált 68,25% C, 7,68% H, 4,60% N.

A megfelelő alkohol antipód (1*R*,2*S*)-**3e** fehér szilárd anyag (0,28 g, 1,07 mmol; op: 97-98 °C; $[\alpha]_D^{20} = -20$ (c=0,2, $CHCl_3$); 98% *ee*). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm): 1,56-1,62 (m, 1H), 1,95-2,13 (m, 3H), 2,43-2,48 (m, 1H), 3,24-3,31 (m, 1H), 3,46-3,52 (m, 1H), 3,65-3,69 (m, 1H), 4,24-4,27 (m, 1H), 4,99 (d, 1H, *J*=7,9 Hz), 5,03-5,11 (ABq, 2H, *J*=14,6 Hz), 5,58-5,60 (m, 1H), 5,68-5,71 (m, 1H), 7,33-7,37 (m, 5H). MS: 262 (M+1). $C_{15}H_{19}NO_3$ számított 68,93% C, 7,33% H, 5,36% N; talált 68,68% C, 7,59% H, 5,69% N.

transz-*2-(Benzil-oxi-karbonil-amino)-1-(hidroxi-metil)-4-ciklohexén (4e) gramm mennyiségű rezolválása*

Racém *transz*-**4e** (0,8 g, 3 mmol) diizopropil-éterben (76 ml) való oldása után vinil-butirátot (4 ml, 32 mmol) és PPL lipázt (2 g) adtunk az elegybe, majd 30 percig kevertettük szobahőn. 49%-os konverziónál az enzimet kiszűrtük.

A **1e** vegyületnél leírt feldolgozás után az (1*S*,2*S*)-**4g** butirát enantiomert fehér szilárd anyagként kaptuk, hűtőben kristályosodott ki (0,41 g, 1,24 mmol; op: 30-32 °C; $[\alpha]_D^{20} = +49$ (c=0,2, $CHCl_3$); 95% *ee*). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm): 0,93 (t, 3H, *J*=7,4 Hz), 1,59-1,66 (m, 2H), 1,93-2,45 (m, 7H), 3,85-3,86 (m, 1H), 4,03-4,14 (m, 2H), 4,84 (d, 1H, *J*=7,4 Hz), 5,02-5,12 (ABq, 2H, *J*=13 Hz), 5,58-5,65 (m, 2H), 7,29-7,41 (m, 5H). MS: 332 (M+1). $C_{19}H_{25}NO_4$ számított 68,85% C, 7,61% H, 4,23% N; talált 68,14% C, 7,09% H, 4,14% N.

Az (1*R*,2*R*)-**4e** alkohol enantiomer fehér szilárd anyag (0,30 g, 1,15 mmol; op: 113-114 °C; $[\alpha]_D^{20} = -14$ (c=0,3, $CHCl_3$); 92% *ee*). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm): 1,52-1,57 (m, 1H), 1,91-2,10 (m, 2H), 2,39-2,44 (m, 2H), 3,27-3,31 (m, 1H), 3,39-3,45 (m, 1H), 3,76-3,81 (m, 2H), 4,74 (d, 1H, *J*=8,1 Hz), 5,09-5,16 (ABq, 2H, *J*=15,1 Hz), 5,54-5,58 (m, 1H), 5,69-5,73 (m, 1H), 7,31-7,37 (m, 5H). MS: 262 (M+1). $C_{15}H_{19}NO_3$ számított 68,93% C, 7,33% H, 5,36% N; talált 69,49% C, 7,28% H, 5,19% N.

HPLC-analízis

Anyagok és reagensek

A királis reagensként alkalmazott FDAA a Fluka BioChemika (Buchs, Svájc) terméke volt, a HPLC minőségű metanolt és acetonitrilt a Merck-től (Darmstadt, Németország), a HPLC minőségű *n*-hexánt és 2-propanolt pedig a Lab-Scan-től szereztük be. A MilliQ víz MilliQ Plus (Millipore Corporation, Bedford, MA, USA) készülékkel készült.

Készülékek

A direkt mérésekhez használt készülék részei a következők voltak: Kontron 422 izokratikus pumpa, Melz LCD 312 refraktív index detektor, Kontron 4.22 szoftver (Beun De Ronde Serlabo, Anderlecht, Belgium) és Chiralcel OD 250 x 4.6 mm I.D., 5 μm részecske méretű kolonna (Daicel Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japán). A fordított fázisú analíziseket M-600 alacsony nyomású gradiens pumpából, M-486 változtatható hullámhosszú UV-detektorból (Waters Chromatography, Milford, MA, USA), HP 3395 típusú integrátorból (Hewlett-Packard, Waldbronn, Németország) és APEX ODS 250x4.6 mm I.D., 5 μm részecske méretű oszlopból (Jones Chromatography Ltd., Hengoed, UK) álló rendszerrel végeztük. Mindkét esetben 10 μl-es mintabevivővel felszerelt Rheodyne (Cotati, USA) injektort használtunk.

Mintakészítés és derivatizálás

A királis állófázison végzett mérésekhez 5 mg/ml koncentrációjú oldatokat készítettünk az eluensben. A kolonna előtti derivatizálás esetén az FDAA-származékok Marfey szerint készültek[17].

Köszönetnyilvánítás

Jelen munkát a COPERNICUS projekt (Szsz. ERBCIPA-CT94-0121) finanszírozta. B.G. és F.F. köszönik az OTKA támogatását. Köszönettel tartozunk az Amano Enzyme Europe és Novo Nordisk vállalatoknak a használt lipázok és proteázok rendelkezésünkre bocsátásáért.

Összefoglalás

Racém 1,3-aminoalkoholokat rezolváltunk Z-származékaik lipázkatalizált *O*-acilezésén keresztül vinil-butirát acildonorral különböző éterekben. A tapasztalati szabállyal összhangban a vizsgált enzimek többsége 1*S* szelektivitást mutatott.

Az enzimes reakciók követésére nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás módszert dolgoztunk ki. Királis állófázis (Chiralcel OD) alkalmazásával megvalósítottuk mind a négy jelenlévő izomer egyidejű elválasztását. Részletesen vizsgáltuk az alkohol, ill. észter analógok retenciós mechanizmusát. A direkt elválasztás mellett 1-fluor-2,4-dinitro-fenil-5-L-alanin-amiddal végzett kolonna előtti származékképzéssel is sikerült az aminoalkohol enantiomerek elválasztása. Az enzimszelektivitás megállapításához szükséges abszolút konfigurációk meghatározására a direkt és az indirekt módszer is alkalmas standard addícióval kombinálva.

Chiral discrimination of cyclic 1,3-amino alcohol enantiomers. *M. Péter, G. Bernáth, F. Fülöp and J. Van der Eycken*

Racemic 1,3-amino alcohols were resolved via lipase-catalysed *O*-acylation of their Z derivatives, using vinyl butyrate in different ethers as solvents. In accordance with the empirical rule, most of the screened lipases preferred the 1*S* enantiomer.

In order to monitor the enzymatic reactions a high-performance liquid chromatographic method was developed. The applied chiral stationary phase (Chiralcel OD) allowed simultaneous separation of all the four isomers which were present in the reaction mixture. Retention mechanisms of alcohol and ester analogues were investigated in detail. Besides the direct way, indirect separation involving precolumn derivatization with 1-fluoro-2,4-dinitrophenyl-5-L-alaninamide permitted the differentiation of 1,3-amino alcohol enantiomers with high resolution. In combination with the addition of standards, both direct and indirect methods can be used to identify absolute configurations and hence to determine the enzyme selectivity.

IRODALOM

[1] A közlemény alapjául az angol nyelven megjelent *M. Péter, J. Van der Eycken, G. Bernáth, F. Fülöp*, Tetrahedron: Asymmetry, *9*. 2339. 1998. és *M. Péter, A. Péter, J. Van der Eycken, P. Csomós, G. Bernáth, F. Fülöp*, J. Chromatogr. A, *816*. 123. 1998. dolgozatok szolgáltak.

[2] *F. Brion, C. Marie, P. Mackiewicz, J. M. Roul, J. Buendia*, Tetrahedron Lett., *33*, 4889. 1992.

[3] *Y. Hayashi, J. J. Rhode, E. J. Corey*, J. Am. Chem. Soc., *118*. 5502. 1996.

[4] *F. Fülöp, G. Bernáth, K. Pihlaja*, Adv. Heterocyclic Chem., *69*. 349. 1998.

[5] *V. Gotor, R. Brieva, F. Rebodello*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 957. 1988.

[6] *A. Maestro, C. Astroga, V. Gotor*, Tetrahedron: Asymmetry, *8*. 3153. 1997.

[7] *A. N. E. Weissfloch, R. J. Kazlauskas*, J. Org. Chem., *60*. 6959. 1995.

[8] $E(ee)=\ln[(1-ee_S)/(1+(ee_S/ee_P))]/\ln[(1+ee_S)/(1+(ee_S/ee_P))]$ *J. L. L. Rakels, A. J. J. Straathof, J. J. Heijnen*, Enzyme Microb. Technol., *15*. 1051. 1993., *C. S. Chen, Y. Fujimoto, G. Girdaukas, C. Sih*, J. Am. Chem. Soc., *104*. 7294. 1982.

[9] *E. Forró, K. Lundell, F. Fülöp, L. T. Kanerva*, Tetrahedron: Asymmetry, *8*. 3095. 1997.
[10] *L. T. Kanerva, P. Csomós, O. Sundholm, G. Bernáth, F. Fülöp*, Tetrahedron: Asymmetry, *7*. 1705. 1996.
[11] *R. J. Kazlauskas*, Trends in Biotechnology, *12*. 464. 1994.
[12] *Y. Okamoto, Y. Kaida*, J. Chromatogr. A, *666*. 403. 1994.
[13] *E. Yashima, M. Yamada, C. Yamamoto, M. Nakashima, Y. Okamoto*, Enantiomer, *2*. 225. 1997.
[14] *K. Fujii, Y. Ikai, T. Mayumi. H. Oka, M. Suzuki, K.-I. Harada*, Anal. Chem., *69*. 3346. 1997.
[15] *G. Bernáth, K. Kovács, K. L. Láng*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *64*. 183. 1970.
[16] *G. Bernáth, G. Stájer, A. E. Szabó, F. Fülöp, P. Sohár*, Tetrahedron, *41*. 1353. 1985.
[17] *P. Marfey*, Carlsberg Res. Commun., *49*. 591. 1984.

Szeged, SZOTE Gyógyszerkémiai Intézet
Érkezett: 1998. XII. 4.
Közlésre elfogadtuk: 1999. I. 28.

Szabad gyökök kimutatásának és mennyiségi elemzésének lehetősége *in vitro* rendszerben

NÉMETH András, JAKUS Judit, KRISKA Tamás, KESZLER Ágnes, VANYÚR Rozália és GÁL Dezső

MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet,1525, Budapest, Postafiók 17

Az elmúlt két évtizedben a kemilumineszcenciás (KL) kísérleti módszer széles körben elterjedt az *in vitro* rendszerekben képződő szabad gyökök (továbbiakban natív szabad gyökök) vizsgálatában[1]. Általában a sejtekben képződő natív szabad gyökök kölcsönhatásai kismértékű exotermicitásuk következtében nem vezetnek KL fényjelenséghez, vagy, ha mégis kíséri KL fénykibocsátás reakcióikat, az túlzottan kis intenzitású mennyiségi elemzés végzésére. Ebből kiindulva különböző molekulákat juttattak a rendszerekbe, amelyek vagy KL fényt bocsátanak ki szabad gyökök jelenlétében, vagy erősítik a kis intenzitású fényt. Ilyen tipusú molekulák között a leggyakrabban a luminol illetve lucigenin került alkalmazásra[2-3].

Annak ellenére, hogy *in vitro* rendszerekben nagyszámú eredményt sikerült elérni az említett vegyületek alkalmazásával, újabban több kifogás merült fel e módszerrel szemben. Így például Faulkner és Fridovich[3] azt hangsúlyozták, hogy "...luminol nem alkalmas szuperoxid aniongyökök kimutatására élő sejtekben mert egyrészt képes maga is létrehozni e gyököket, másrészt semleges közegben kvantumhatásfoka kicsiny". Blacks és mások[4] spinbefogásos kísérletei szerint a csapdázás alkalmával képződő adduktok hosszabb időn keresztül folyó gyökképződésre utalnak, szemben a KL eljárásnál tapasztalható és viszonylag rövid időtartamban észlelt KL fény haranggörbe alakú lefutásával. Ezért Samuni és munkatársai feltételezték[5], hogy a luminol oxidációs termékei gátolják a gyökképződést, illetve kioltó hatást gyakorolnak a KL fény képződésre.

Annak ellenére, hogy Merényi és mások meghatározták a luminolgyök és oxigén közötti elemi reakció sebességi állandóját[6], amely reakció elvben a KL eljárás során kialakított következtetések helytelen voltához vezethet, nem található az irodalomban adat arra vonatkozóan, hogy egy adott biológiai rendszerben luminol jelenlétében milyen mértékű az említett lépés hozzájárulása a "bruttó" gyökképződéshez.

Jelen dolgozat azt a célt tűzi maga elé, hogy kísérleti eredményeink alapján, figyelembe véve a luminolgyökök által indukált oxidációra vonatkozó és irodalomban található mechanizmust, számításokat végezzünk az említett "hozzájárulás" mértékének meghatározására. Továbbá szimulációs eljárást alkalmazva és érzékenységi elemzést is végezve összehasonlítsuk a kísérletileg kapott és az elméletileg számított adatokat.

Kísérleti módszerek

Anyagok. Az azo-bisz-izobutiro-nitril gyári iniciátort (Aldrich) háromszor átkristályosítottuk metanolban. Etil-benzolt és klór-benzolt (Aldrich) kétszeresen desztilláltuk alkalmazás előtt. Szabadgyökös inhibitorként a 3,5-di-tercier-butil-4-hidroxi-toluol metilcsoportjában kálium-acetáttal szubsztituált változatát, a Phenozant használtuk - megnövelve ezáltal vizes közegben az eredeti molekula oldékonyságát. A módosított vegyületet az OTA Kémiai Fizikai Intézete bocsátotta rendelkezésünkre. A luminolt (2-amino-ftál-hidrazid) a Sigma cégtől vásároltuk és $1x10^{-1}$ M-os, DMSO-ban oldott, törzsoldatát használtuk.

Sejtkultúra. A makrofág sejteket DBA/2 hím egerekből (20-22 g) nyertük a már korábban ismertetett eljárással[7].

KL-mérés. A méréseket VG-05 típusú (9568 EMI S-20 fotoelektronsokszorozóval ellátott) számítógép-kontrollált kemiluminométerrel végeztük, melynek részletes leírása korábbi közleményünkben megtalálható[7].

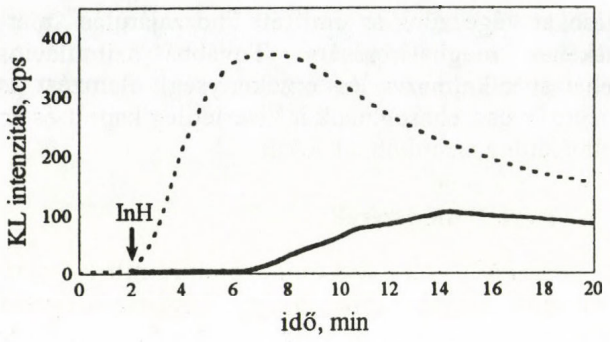
A makrofág-sejteket 0.5 mg/ml zimozánnal, illetve $1x10^{-6}$ M forbol-12-mirisztát-13-acetáttal stimuláltuk, mindkettő Sigma gyártmány. A reakciókeverék (5 ml) $1x10^{-4}$ M luminolt, 0.2 % borjúszérumalbumint (Sigma) és 0.2 % glükózt (Sigma) tartalmazott.

Az iniciátor oxidatív bomlását klór-benzolban 60°C-on, az etil-benzol oxidációját szintén e hőmérsékleten sztatikus rendszerben, üvegedényben végeztük, amelyet közvetlenül a KL készülék mérőrészében helyeztünk el állandó levegőáramlást biztosítva az edény belsejében.

Kísérleti eredmények

Irodalmi adatok alapján ismeretes[1] és saját eredményeink is alátámasztják[7], hogy a zimozán-

stimulált makrofágsejtek luminolfüggő "respiratory burst"-je (hirtelen megnövekedett oxigénfogyása) időben aszimmetrikus haranggörbét mutató KL jelet ad. Ha a kísérleteket nagy mennyiségű Phenozán jelenlétében ismételjük meg, KL jel egyáltalán nem jelentkezik, azaz a "nagy mennyiség" azt jelenti, hogy a gyökök alapvetően az inhibitorral (InH) való kölcsönhatásban fogynak, indirekt úton gátolva a luminol oxidációját. A kísérleti adatokat az 1. ábra tükrözi.

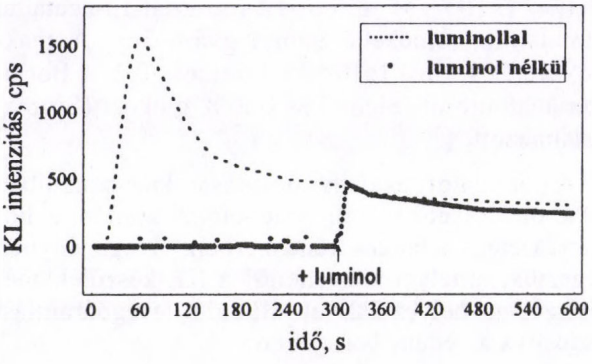


1. ábra

Zimozán-stimulált makrofág sejtek luminolfüggő KL jele szabadgyökös inhibitor jelenlétében (kihúzott görbe) és távollétében (szaggatott vonal)

Látható, hogy bizonyos idő elteltével (inhibíciós periódus) a KL jel megjelenik és gyenge emelkedést mutat az időben, arra utalva, hogy az inhibitor fogyásával a luminol "gyökfogó" szerepe fokozatosan nő. Feltehető tehát, hogy az inhibíciós periódusban a natív szabad gyökök kombinációja, valamint a luminollal való kölcsönhatása elhanyagolható. Ily módon az inhibitor analitikailag mért fogyása[7] megfelel a natív szabad gyökök képződési sebességének (w_i).

Abból a célból, hogy megvizsgáljuk a luminol-oxidáció szerepét a KL képzés inhibíciójában illetve annak kioltásában, kétféle kísérletsorozatot végeztünk.

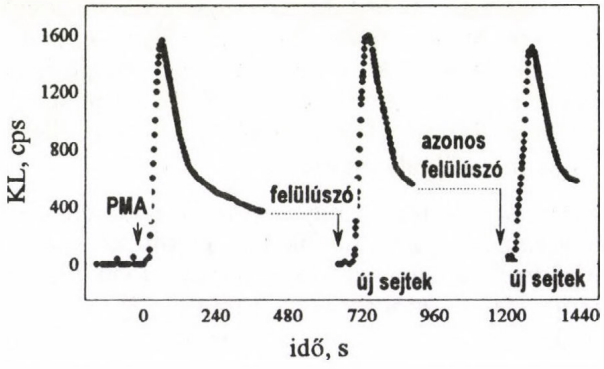


2. ábra

Luminolfüggő KL az idő függvényében (szaggatott görbe) és ugyanaz, ha a luminolt később adagoltuk a rendszerhez

(1) PMA-stimulált respiratory burst-öt luminol távollétében tanulmányoztunk. Ilyen esetben KL jel egyáltalán nem észlelhető. Amennyiben egy később bi időszakban luminolt adunk a rendszerhez (a 2. ábrán nyíllal jelzett időben), a KL jel ugyanolyan intenzitást ad, mintha a luminol már kezdettől jelen lett volna a rendszerben. Mivel ebben az időszakban a luminol oxidációja még elhanyagolható, kizárható, hogy oxidációjának termékei termékgátlást, illetve kioltást okozzanak.

(2) A PMA-stimulált sejtekről kb. 7 perc után átöntöttük friss makrofág sejtekre a felülúszót, amely tartalmazta a PMA-t, luminolt és az utóbbi feltételezett oxidációs termékeit. Ezt a folyamatot kétszer megismételtük. Mint a 3. ábrából látható az "előoxidált" luminol ugyanolyan befolyással bírt a sejtkultúrára, mint a friss luminol, azaz a luminol oxidációs termékei nem hatnak a sejt gyökképző tulajdonságaira illetve a KL jel kioltására.

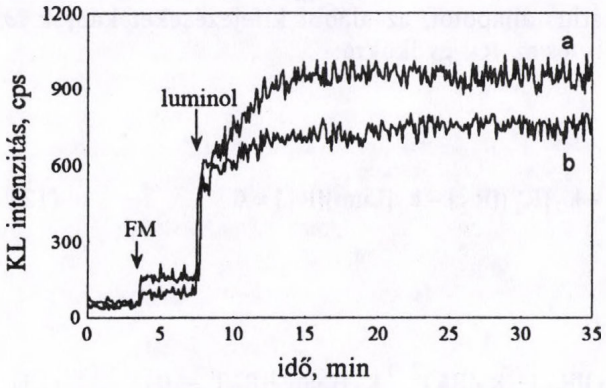


3. ábra

Luminol oxidációs termékeinek hatása stimulált makrofágsejtek KL-jára.

Az irodalomban általánosan elfogadott nézet, hogy a luminoloxidáció iniciálása, azaz a luminolgyök képzése elsődlegesen $^{\bullet}OH$-gyök közreműködésével valósul meg. Annak érdekében, hogy kimutassuk más típusú gyökök is képesek az iniciálásban meghatározó szerepet játszani, a luminol oxidációját olyan kémiai rendszerben vizsgáltuk, ahol a hidroxilgyök szerepe teljes mértékben elhanyagolható, ugyanakkor a láncvivő gyökök szerepét az iniciátor oxidatív bomlásából származó tercier illetve az etil-benzol alacsony hőmérsékletű oxidációjában keletkező szekunder peroxidgyökök játsszák[8]. A 4. ábra mutatja a KL jel intenzitását luminol távollétében, illetve hozzáadását követően. Az ábrán jól látható, hogy vagy a luminol, vagy annak peroxidgyökökkel iniciált oxidációja ugrásszerűen megnövelte a KL jel intenzitását viszonylag hosszú időn keresztül hidroxilgyökök távollétében is. Ugyanakkor a luminoloxidáció termékeinek kioltó hatását is cáfolják e kísérletek, mivel a hosszú időn keresztül megfigyelhető és alig változó KL jel-

intenzitás a "közel" azonos iniciálási sebesség mellett ezt egyértelművé teszi.



4. ábra

Luminol hatása a tercier (a) és szekunder (b)peroxidgyökök rekombinációjában képződő KL jel intenzitására (T = 60°C) Az FM-el jelzett nyíl a fotoelektronsokszorozó kinyitását jelzi.

Értékelés

A luminoloxidáció javasolt mechanizmusa

Az idevágó irodalom áttekintése az alábbi mechanizmust teszi valószínűvé a luminoloxidáció vonatkozásában. A bruttó folyamat a natív szabad gyökök képződésével indul, mint a meghatározó iniciálási folyamattal:

$$\text{iniciálás} \rightarrow R_i^{\cdot} \qquad (w_i)$$

ahol w_i az $R_i^{\cdot}$ gyök képződési sebessége. Luminol jelenlétében az utóbbi mind az $R_i^{\cdot}$ gyökkel, mind a rendszerben jelenlévő egyéb gyökkel, $R_2^{\cdot}$, reagál:

$$\text{Lum} + R_i^{\cdot} \xrightarrow{k_1} \text{Lum}^{\cdot} + R_1H \qquad (1)$$

és:

$$\text{Lum} + R_2^{\cdot} \xrightarrow{k_2} \text{Lum}^{\cdot} + R_2H \qquad (2)$$

A luminolgyök a jelenlévő oxigénnel reakcióba lépve újabb gyököt, a szuperoxid aniongyököt hozza létre, ami megfelel az $R_2^{\cdot}$ gyöknek:

$$\text{Lum}^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_3} \{\text{Lum}\} + O_2^{\cdot -} \qquad (3)$$

ahol a {Lum} kinoidális szerkezetű luminolnak felel meg. A (3) folyamat versenyben van a luminolgyöknek más, már korábban említett gyökökkel való reakcióival:

$$\text{Lum}^{\cdot} + R_i^{\cdot} \xrightarrow{k_4} \text{Termék} \qquad (4)$$

$$\text{Lum}^{\cdot} + R_2^{\cdot} \xrightarrow{k_5} \text{Termék} \qquad (5)$$

A (4) illetve (5) folyamatban képződő termékek, amelyek endoperoxidnak[3] illetve hidroperoxidnak felelnek meg[6], meglehetősen instabilisak és nagy sebességgel gerjesztett aminoftalátra és nitrogénre esnek szét és az előbbi eredményezi a KL fényt.

Természetes, hogy a (4) illetve (5) folyamatokkal párhuzamosan gyökkombinációs reakciók is lejátszódnak:

$$R_i^{\cdot} + R_i^{\cdot} \xrightarrow{k_6} \text{stabilis termékek} \qquad (6)$$

$$R_i^{\cdot} + R_2^{\cdot} \xrightarrow{k_7} \text{stabilis termékek} \qquad (7)$$

$$R_2^{\cdot} + R_2^{\cdot} \xrightarrow{k_8} \text{stabilis termékek} \qquad (8)$$

Hasonlóan, a luminolgyökök is kombinálódnak:

$$\text{Lum}^{\cdot} + \text{Lum}^{\cdot} \xrightarrow{k_9} \text{stabilis termékek} \qquad (9)$$

Az általunk vizsgált rendszerben, azaz a zimozánnal stimulált makrofágsejt rendszerben az iniciálási folyamat formálisan az alábbi módon valósul meg:

$$\text{sejt} + \text{zymosan} \xrightarrow{w_i} R_i^{\cdot} \qquad (10)$$

Mivel a (10) egy biológiai folyamat, környezettől függ és w_i értéke direkt úton nem határozható meg, célszerű a nagy mennyiségben jelenlévő inhibitor fogyásának a sebességét meghatározni és az alábbi képlet segítségével következtetni w_i értékére:

$$w_i \cong -\frac{d[\text{InH}]}{dt} = -2k_{\text{InH}}[R_i^{\cdot}][\text{InH}] \qquad (11)$$

A fenti mechanizmus alapos vizsgálata arra utal, hogy a $[R_i^{\cdot}]/[R_2^{\cdot}] \equiv x$ hányados, azaz a sejtekben képződött és onnan az oldatba diffundáló szabad gyökök koncentrációjának és a rendszer egyéb folyamataiban képződő más gyökök koncentrációjának aránya dönti el a luminolfüggő KL meghatározás jogosságát.

Az x meghatározására két eljárást alkalmaztunk: 1.) A mechanizmus alapján felállított differenciálegyenletek közelítő analitikus megoldását és 2.) A mechanizmuson alapuló szimulációs eljárást.

A differenciálegyenletek analitikus megoldása

Feltételezve a szabad gyökökre érvényes stacionárius állapotot, az alábbi kifejezéseket kapjuk az $R_1^{\cdot}$ és az $R_2^{\cdot}$ gyökökre:

$$\frac{d[R_1^{\cdot}]}{dt} = w_i - k_4[Lum^{\cdot}][R_1^{\cdot}] - k_6[R_1^{\cdot}]^2 - k_7[R_1^{\cdot}][R_2^{\cdot}] - k_1[Lum][R_1^{\cdot}] = 0 \qquad (12)$$

illetve:

$$\frac{d[R_2^{\cdot}]}{dt} = k_3[Lum^{\cdot}][O_2] - k_5[Lum^{\cdot}][R_2^{\cdot}] - k_7[R_1^{\cdot}][R_2^{\cdot}] - k_8[R_2^{\cdot}]^2 - k_2[Lum^{\cdot}][R_2^{\cdot}] = 0 \qquad (13)$$

Noha több sebességi állandó ismeretes a fenti egyenletekben, néhány esetben bizonyos egyszerűsítésekre van szükségünk a megoldáshoz. Így például újabban az a vélemény alakult ki, hogy a makrofágok respiratory burst-je során képződő primer natív szabad gyökök döntő mennyiségben szuperoxid aniongyökök[9-12], hasonlóan a luminoloxidációban képződő gyökökhöz, $R_1^{\cdot} = R_2^{\cdot} = O_2^{\cdot -}$ és ily módon:

$$k_7 = k_8 \equiv k_6; \quad k_1 = k_2 \quad \text{és} \quad k_4 = k_5$$

azaz a (13) / (12) aránya:

$$\frac{k_3[Lum^{\cdot}][O_2] - k_4[Lum^{\cdot}][R_2^{\cdot}]}{k_4[Lum^{\cdot}][R_1^{\cdot}]} = \frac{k_6[R_2^{\cdot}]^2 + k_6[R_1^{\cdot}][R_2^{\cdot}] + k_1[Lum][R_2^{\cdot}]}{w_i - k_6[R_1^{\cdot}]^2 - k_6[R_1^{\cdot}][R_2^{\cdot}] - k_1[Lum][R_1^{\cdot}]} \qquad (14)$$

Átrendezés után:

$$\frac{k_3[O_2]}{k_4[R_1^{\cdot}]} - \frac{[R_2^{\cdot}]}{[R_1^{\cdot}]} = \frac{\left\{\frac{[R_2^{\cdot}]}{[R_1^{\cdot}]} + 1 + \frac{k_1[Lum]}{k_6[R_1^{\cdot}]}\right\}}{\left\{\frac{w_i}{k_6[R_1^{\cdot}][R_2^{\cdot}]} - \frac{[R_1^{\cdot}]}{[R_2^{\cdot}]} - 1 - \frac{k_1[Lum][R_1^{\cdot}]}{k_6[R_1^{\cdot}][R_2^{\cdot}]}\right\}} \qquad (15)$$

Vezessük be az alábbi jelöléseket:

$$\frac{k_1[Lum]}{k_6[R_1^{\cdot}]} \equiv F; \quad \frac{k_3[O_2]}{k_4[R_1^{\cdot}]} \equiv G \quad \text{and} \quad \frac{w_i}{k_6[R_1^{\cdot}]^2} \equiv D$$

helyettesítés után az alábbi kifejezéshez jutunk:

$$x = \frac{G + D}{G(D - 1 - F)} \qquad (16)$$

A k_1 illetve k_2 értéke irodalmi adatok szerint több nagyságrenddel változhat 10^2-től 10^7 $M^{-1}s^{-1}$ értékig. Valószínűnek tűnik, hogy az alacsonyabb értékek arra az esetre vonatkoznak, amikor a luminolmolekulát peroxid (hidroperoxid) típusú gyökök támadják meg luminolgyököt eredményezve, míg a nagyobb értékek hidroxil-, esetleg alkoxidgyökökre vonatkoznak, mint támadó félre.

Az $R_1^{\cdot}$ értékére a (11) egyenlet integrálásával (iterációs eljárás segítségével) a KL jel maximumában kapott $[R_1^{\cdot}] = 2 \times 10^{-7}$ M adatot helyettesítettük. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ez arra az esetre vonatkozik, amikor a fenti stacionárius koncentráció érték a lehető legkisebb. Másképpen fogalmazva, arra az esetre érvényes, amikor a natív szabad gyök fogyása lényegében inhibitormolekulákkal történő kölcsönhatásban megy végbe. A valóságban mindig ennél nagyobb stacionárius koncentrációval van dolgunk.

Az 1. táblázatban foglaltuk össze a számítások eredményeit különböző k_1 értékek esetében. Az

adatok azt mutatják, hogy az *x* értéke meglehetősen nagy, azaz a luminoloxidációból származó gyökök hozzájárulása a bruttógyök koncentrációhoz a vizsgált rendszerben elhanyagolható, ugyanakkor a k_1 nagy értéke esetében a (16) egyenletet nem lehet alkalmazni a számításokra.

1. táblázat

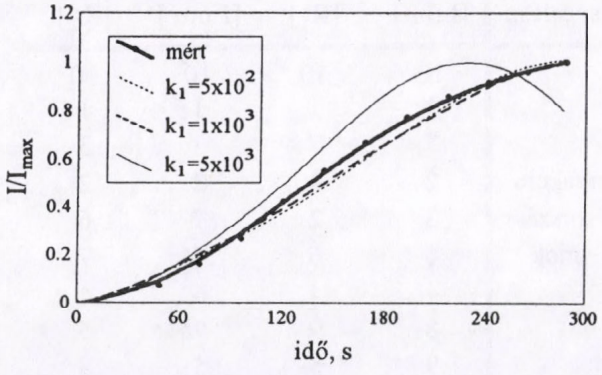
Sebességi állandó és $[R_1^{\cdot}] / [R_2^{\cdot}] \equiv x$ *értékek a KL jel maximumában*

$w_i = 2.48 \times 10^{-6}\ M\ s^{-1}$

	k_3 $M^{-1}s^{-1}$	k_4 $M^{-1}s^{-1}$	k_6 $M^{-1}s^{-1}$	k_9 $M^{-1}s^{-1}$	x			
					k_1 = $M^{-1}s^{-1}$			
					10^2	10^3	10^4	10^5
elfogadott érték	5.5×10^2	2.3×10^8	0.8×10^6	5×10^8	59.0	59.9	64.2	negatív
ref.	6	6	13	6				

Szimulációs eljárás

Annak ellenére, hogy komplex kémiai folyamatok számítógépes szimulálása többféle, részben jogos ellenérzést kelt, főleg abban az esetben, ha valamilyen részletes mechanizmus igazolására kívánjuk felhasználni, mégis hasznosnak bizonyulhat, ha kísérleti és számított adatokat szeretnénk összehasonlítani, vagy az eredmények érzékenységét megkapni bizonytalanul ismert sebességi állandók vonatkozásában.



5. ábra

I/Imax mért és szimulált változásai az idő függvényében különböző k_1 *értékek felhasználásával*

A KINAL elnevezésű programcsomagot alkalmaztuk a szimulálásra[14] és kiindulási adatként az inhibitorfogyás sebességét használtuk, mint a primer gyökképződés sebességét. A szimulációs és a kísérleti eredmények közötti összehasonlítást a KL → idő görbe szolgálta, amit az $I / I_{max} \rightarrow$ idő redukált formában tüntetünk fel az 5. ábrán. A redukált forma az alábbi kifejezésnek felel meg:

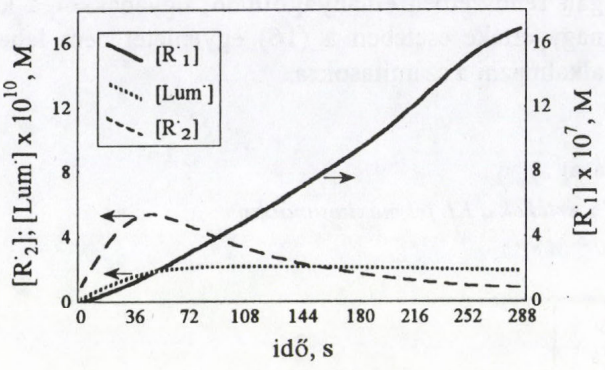
$$\frac{I}{I_{max}} = \frac{\eta k_4 \{ [R_1^{\cdot}] + [R_2^{\cdot}] \} [Lum^{\cdot}]}{\left(\eta k_4 \{ [R_1^{\cdot}] + [R_2^{\cdot}] \} [Lum^{\cdot}] \right)_{max}} \qquad (17)$$

ahol I a KL fény intenzitása és η a kvantumhatásfok. Mivel mind η, mind k_4 független a reakcióidőtől, a fenti arány a szimulációs adatok segítségével számítható és a közvetlenül mért adatokkal összehasonlítható.

Az 5. ábra három számított görbét mutat be, amelyek az irodalomban található különböző k_1 értékek felhasználásával kerültek kiszámításra. Bár a KL fény intenzitásmaximuma közelében mindhárom szimulált göbe viszonylag jó egyezést mutat, az egész időszak figyelembevételével a megfelelőnek talált egyezés akkor lép fel, amikor

$$5 \times 10^2\ M^{-1}\ s^{-1} < k_1 < 1 \times 10^3\ M^{-1}\ s^{-1}$$

Az $[R_1^{\cdot}]$; $[R_2^{\cdot}]$ és $[Lum^{\cdot}]$ gyökök stacionárius koncentrációinak értékeit a reakcióidő függvényében a 6. ábra mutatja be.

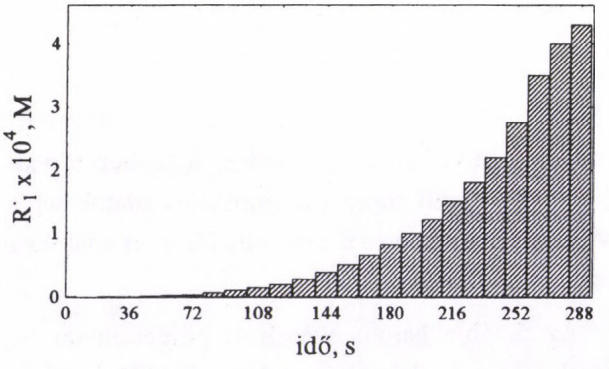


6. ábra

R_1; R_2 és luminol gyökök számított stacionárius koncentrációja az idő függvényében

A szimuláció útján számított adatok, hasonlóan az analitikus megoldás segítségével nyert értékekhez egyértelműen arra utalnak, hogy a luminol-oxidáció hozzájárulása a natív szabad gyökök koncentrációjához elhanyagolható. Ez különösen szembeötlő, ha figyelembe vesszük, hogy a szimuláció során a natív szabad gyökök koncentrációja lényegesen (nagyságrenddel) meghaladja az analitikus megoldásnál használt közelítő értékeket.

A szimuláció egyik további érdekes és biológiai szempontból különösen fontos eredménye, hogy számíthatóvá válik a natív szabad gyökök bruttó képződött mennyisége bármilyen külső anyag (inhibitor, luminol, stb.) bevitelétől függetlenül. Ezt tünteti fel a 7. ábra.



7. ábra

Zimozánnal stimulált makrofágsejtek által generált szabad gyökök bruttó mennyisége az idő függvényében

A szimuláció további eredményei a hozzájárulási hányad és érzékenységi együtthatók. A hozzájárulási hányad azt adja meg, hogy az egyes reakciók milyen mértékben járulnak hozzá a specieszek képződéséhez, illetve fogyásához. Az adatokat százalékban a 2. táblázat mutatja be.

Az érzékenységi együtthatók a koncentrációnak a sebességi állandó szerinti parciális differenciáljai. A 3. táblázatban ezek alapján a reakciók érzékenységét mutatjuk be fentről lefelé csökkenő sorrendbe elrendezve. Jellegzetessége a reakciórendszernek, hogy mind a négy species koncentrációját a (10) reakció sebességi állandójának változása befolyásolja a legnagyobb mértékben.

2. táblázat.

Az egyes reakciók %-os hozzájárulása az R_1; R_2 és luminol gyökök képződéséhez (+) és fogyásához (-)

reakció sorszáma	$R_1^{\cdot}$	$R_2^{\cdot}$	Lum$^{\cdot}$
1	- 0.49	---	+ 100
2	---	- 0.49	---
3	---	+ 100	- 0.1
4	- 0.49	---	- 99
5	---	- 0.49	- 0.01
6	- 99	---	---
7	- 0.02	- 0.02-	---
8	---	- 99-	---
9		---	- 0.89
10	+ 100	---	---

3. táblázat

Az egyes specieszeknek a sebességi állandók változására való érzékenysége (A reakciók csökkenő érzékenységi sorrendben vannak elrendezve)

speciesz	[Lum]	[$R_1^{\cdot}$]	[Lum$^{\cdot}$]	[$R_2^{\cdot}$]
	10	10	10	10
	1	1	1	1
	7	7	3	3
reakció	2	3	2	2
sorszá-	3	2	7	6
mok	6	6	4	7
	4	4	6	4
	8	9	9	5
	9	5	5	8
	5	8	8	9

Köszönetnyilvánítás

Szerzők ezúton fejezik ki köszönetüket az OTKA T026252 számon elnyert támogatásáért.

Összefoglalás

Zimozánnal stimulált makrofágsejtek által létrehozott szabad gyökök kölcsönhatásait vizsgáltuk luminol jelenlétében és javaslatot tettünk a bruttó folyamat során végbemenő luminoloxidáció részfolyamatainak elemi lépéseire. A mechanizmus alapján felállított differencálegyenletek analitikus megoldása, illetve számítógépes szimulációja arra vezetett, hogy nem túlzottan kis natív szabad gyök koncentrációnál a luminol oxidációja csak elhanyagolható mértékben befolyásolja a sejtek által termelt szabad gyökök összmennyiségét.

On the possibility to detect and analyse quantitatively free radicals in *in vitro* systems.

A. Németh, J. Jakus, T. Kriska, Á. Keszler, R. Vanyúr and D. Gál

Chemiluminescence generated by zymosan-stimulated macrophage cells in the presence of luminol has been studied in order to obtain information concerning the possible interference with the free radical production in the course of the oxidation of luminol. Analytical solution of the corresponding differential equations and computer simulation revealed that this effect is negligible if the amount of free radicals produced by the biological system is not too low.

Budapest, MTA Kémiai Kutatóközpont
Érkezett: 1998. XII. 18.
Közlésre elfogadtuk: 1999. II. 18.

IRODALOM

[1] *D. Gál, T. Kriska, E. Maltseva:* Biochem. Biophys. Res. Commun., *233.* 173. 1997.
[2] *D. Gál:* Biochem. Biophys. Res. Commun., *186.* 1032. 1992.
[3] *K. Faulkner, I. Fridovich:* Free Radical Biol. Med., *15.* 447. 1993.
[4] *C.D.V. Blacks, A. Samuni, J. Cook, C.M. Krishna, D.C. Kaufman, H.L. Malech, A. Russo:* Arch. Biochem. Biophys., *286.* 126. 1991.
[5] *A Samuni, C.M. Krishna, J. Cook, C.D.V. Black, A. Russo:* Free Radical Biol. Med., *10.* 305. 1991.
[6] *G. Merényi, J. Lind, T.E. Eriksen:* J. Phys. Chem., *88.* 2320. 1984.
[7] *T. Kriska, G. Vasvári, S. Holly, I. Gamaley, E. Maltseva, P. Strizhak, D. Gál:* (közlésre benyújtva) J. Photochem. Photobiol. B: Biol.
[8] *N.M. Emanuel, D. Gál:* Modelling of Oxidation Processes. *Akadémiai Kiadó*, Budapest. 1986.
[9] *R. Radi, P.T. Cosgrove, S.J. Beckman, A.B. Freeman:* Biochem. J., *290.* 51. 1993.
[10] *K. Van Dyke, V. Castranova Eds.:* Cellular Chemiluminescence, Vol. 1-3, CRC Press Inc. Boca Raton, Fl. 1987.
[11] *R.B. Johnston, J.E. Lehmeyer, L.A. Guthrie:* J. Exp. Med., *143.* 1551. 1976.
[12] *B.E. Britigan, T.J. Coffman, G.R. Buettner:* J. Biol. Chem., *265.* 2650. 1990.
[13] *H. Christensen, K. Sehested:* J. Phys. Chem., *92.* 3007. 1988.
[14] *T. Turányi:* Computers & Chemistry, *14(3).* 253. 1990.

Könyvismertetés

Hetényi Pálné (főszerkesztő): Környezetvédelmi kalauz. CD melléklettel. 316 oldal. Országos Műszaki Információs Központ és Könyvtár, OMIKK, 1998. ISBN 963 593 225 1

A modern társadalom egyik nagy problémája a környezetszennyezés. Az okok: az ipari termelés jelentős növekedése, a hulladék felelőtlenül növelt mennyisége. Sokan katasztrófát jósolnak, amit megelőzni a környezetvédelmi innovációs tevékenységgel lehet. Be kell építeni a környezetvédelem szempontjait egész gondolkodásunkba. Ez a kiadvány az EU-integrációs stratégiát próbálja szolgálni. Segítséget kíván nyújtani a környezetvédelem területén dolgozó legkiválóbb szakemberek megismeréséhez. Jól használható információt ad a környezetvédelmi technológiák és szolgáltatások bemutatásával.

A könyv harmadik, igen hasznos része az EU-integrációt segítő jogi szolgáltatás: az Európai Unió környezetvédelmi jogszabályainak angol és magyar nyelvű bibliográfiája.

A mellékelt CD könnyebbé teszi az adatok kezelését. Jól tudják használni a kiadványt a területen dolgozók és nagyon hasznosnak ítélem a környezetvédelmi oktatásban és továbbképzésben, különösen az ilyen irányú szakmérnökképzésben. Nagyban segítheti a kapcsolatok felvételét, tanácsadást, tapasztalatszerzést. Remélem sokan látják majd hasznát a szépen szerkesztett kiadványnak a szakmabeliek és kívülállók egyaránt.

Pólos László

*

Fonyó Zsolt – Fábry György: Vegyipari művelettani alapismeretek. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998

A vegyészmérnökség 1980-ban ünnepelte centenáriumát (lásd: W. F. Furter: A Century of Chemical Engineering. Plenum, 1982.) Az alkalomból rendezett összejövetelen angol, francia és német nyelvterületi történeti áttekintés mellett főleg az angol nyelvű egyetemek beszámolói hangzottak el. Ezekből kiderült, hogy nincs egységes felfogás az oktatás tartalma és mikéntje tekintetében. Ez jellemzi a mai hazai állapotot is. Persze nem is lehet az egyetemi autonómia miatt, és nem árt egy kis változatosság sem. Más kérdés, hogy mit kell alapvetően, mindenhol elsajátítani a tárgykörben. Úgy vélem, hogy a szerzők elég szerencsés kézzel nyúltak a problémához: kielégítik a többirányú igények nagy részét.

A hazai történetet illetően meg kívánom jegyezni, hogy a téma olyan új, hogy akkoriban még nem oktatták, amikor vegyészmérnöki oklevelet szereztem. A szűkebb szakmánál maradva: a Budapesti Műszaki Egyetemen 1952-ben létesült „művelettan" szakirányú tanszék, vegyesen a „vegyipari géptan"-nal, majd 1966-tól tisztán a „vegyipari művelettan" névhez kötve. A Veszprémi Egyetemen 1963-ban jött létre művelettani tanszék. Az első tankönyv a Benedek-László-féle 1964-beli úttörő monográfia volt az elméleti alapokról. Máig is használatos mint a technológiából kiinduló első absztrakciós lépcső foglalata. A második absztrakciós lépcső, a transzportfolyamatok tárgyalása vegyész szemszögből a Szolcsányi és tsai-féle 1972-beli, majd gépész szemszögből a Szentgyörgyi és tsai-féle 1986-beli tankönyvekkel indult meg. Fonyó és Fábry az egész témát kevert vegyész és gépész szemszögből írták meg. Erről az az adomaféle jut eszembe, hogy az IG FARBEN személyzeti politikája állítólag azon az elgondoláson alapult, hogy a gyárigazgató vegyész legyen, hogy tudja mit kell csinálni, a főmérnöke pedig gépész, aki tudja, hogyan kell csinálni. Máig is követendő irányelvnek tartom.

A tankönyv külföldi vonatkozásban leginkább a Coulson-Richardson-féle tankönyvhöz hasonlítható, eltekintve az USA sokkal nagyobb lehetőségeitől. Kiegészítésként a Bird-Stewart-féle-monográfia ajánlható a transzportfolyamatokról. Az áttekintett anyag és annak arányai hasonlítanak egymáshoz, ami arra utal, hogy a megfelelő mérnöki konstrukció gyakorlatilag csaknem mindenütt ugyanaz. A téma tapasztalati hátterével magam is először nagyobb ipari kapacitású külföldön, azután a hazai gyáriparral kapcsolatban ismerkedtem meg. Ennek folytán nagy örömmel tölt el a gépészeti rajzkészlet, ami bevezeti az olvasót a megfelelő technika világába. Az elmélet/gyakorlat aránya (eltekintve a nagyobb számú számpélda hiányától, amit ennek a könyvnek nem rovok fel) nagyjából megfelel az enciklopédikus felfogásnak, amit a könyv képvisel. Térfogata a még éppen kezelhető kézikönyv nagyságrendjében marad.

Természetszerűen vetődik fel a felfogás kérdése, amelyben egy tankönyvet megírnak. Ez a könyv az angolszász felfogást tükrözi. Egyetértek vele, magam is lényegében ezt követtem: a „chemical engineering" koncepciót. A francia „Genie Chimique" inkább elméleti, a német „Verfahrenstechnik" inkább műszaki, az orosz „Processzü i apparatü" a technológiára utal. A könyvet a hagyományos tárgyalásmód képviselőjének tartom. Úgy vélem, hogy az ipari felhasználás szerint súlyozta a tartalmat. Az oktatás némileg más szempontokat helyez előtérbe (A kutatásról itt nem szükséges beszélni). Az elmélet/gyakorlat aránya is az apparatív szempontot helyezi előtérbe. A szerzők elméleti alapról indítanak, ami az áttekintést kívánja szolgálni, ezután következik a gyakorlati rész, némileg egyenetlen elosztásban. Itt a hangsúly a nagyipari alkalmazáson van. Röviden ismertetik az utolsó 20 év fejleményeit: az adszorpciós és a membrános műveletek ipari elterjedését.

AZ ACHEMA kiállítások adataira alapozva a vegyi és rokon iparok az áramlás:hőátadás:anyagátadás = 2:1:1 arányban foglalkoznak a témákkal. A Coulson-Richardson-féle könyv is hasonló arányokat tükröz. A Fonyó-Fábry-tankönyv gyengíti a mechanikát és erősíti az átadást kb. 1:1:2 arányra. Az indoklás szerint azért, mert a tanszéken előadott anyagra kíván támaszkodni. A címben szereplő „alapismeretek" szó utal rá, hogy a szerzők célja egy széles körben felhasználható enciklopédikus anyag összeállítása volt. A tematika jelentősen meghaladja a szakmában eddig magyarul megjelent könyvek tartalmát. Meggondolandó, hogy pedagógiai (a tanulót vezető) szempontból nem volna-e jobb egy még általánosabb alapelv szerinti tárgyalás. Pl. az energeti-

kai háttér(mondjuk: termodinamika) igen alkalmas erre, ami Fonyó Zsolt számára nem is újdonság. A téma még kidolgozatlan, eltekintve néhány ismeretes próbálkozástól.

A Nemzeti Tankönyvkiadó kiváló munkát végzett. Szép papíron, jól olvasható betűtípussal, megfelelő tördeléssel állította ki a kötetet. A magam részéről több jól látható (pl. kövér betűtípusú) kiemelést tettem volna bele (tankönyv mivolta miatt). Ezt a tankönyvet, az olvasói szempontokat tekintve, csak a szükség szempontjából sietősen összeállított egyetemi jegyzetek előzték meg, abban a tekintetben, hogy miből lehet tanulni. Világviszonylatban is csak tucatnyi ilyen áttekintő jellegű tankönyv ismeretes széles körben a chemical engineering témakörben. A műszaki gyakorlatban ezen kívül ismeretesek üzemviteli, tervezői stb. programcsomagok, melyek konkrét feladatok megoldására valók. Ezekre a könyv előszavában kifejtett szempontok szerint (mindenki írja meg a saját tankönyvét) a szerzők nem kívántak kitérni, bár kissé hiányolom a témát a korszerűség szempontjából.

Annak megítélése tekintetében, hogy a könyv mennyire fogja beváltani a hozzáfűzött reményeket: a szerzők észrevették a megfelelő tankönyv hiányát a hazai piacon, mivel ilyen összefoglalás eddig nem született. Két közelálló szakma találkozása e tekintetben minden bizonnyal jövedelmező lesz.

Szolcsányi Pál

*

A kémia újabb eredményei, 83. *Akadémiai Kiadó, 1998.*

Az Akadémia Kiadó közismert és nagyra értékelt sorozatának legújabb kötetében ismét három érdekes és jelentős tanulmányt olvashatunk.

1. **Pungor Ernő: Az ionszelektív elektródok elmélete.**

Pungor Ernő munkatársaival a hatvanas évektől foglalkozik az ionszelektív elektródokkal, kezdettől fogva nem csak és nem elsősorban gyakorlati analitikai problémákkal, hanem az ionszelektív elektródok működési mechanizmusának kutatásával, a módszer elméleti alapjaival. A valódi válaszidők mérésével indult el az a kísérleti munka, melynek eredményei alapján ma már nyilvánvalóvá vált, hogy az ionszelektív elektródok működésének a Donnan-féle elméleti megközelítése hibás. Az elektród működése, az elektródpotenciál létrejötte ugyanis nem a membránon keresztüli iontranszporttal, hanem felületi reakcióval magyarázható.

A szerző bemutatja, hogy ezen új elmélet alapján hogyan kell értékelni a kísérleti tapasztalatok magyarázatára ajánlott eddigi elméleteket, módosítani egyes definíciókat és javasolja az ionszelektív elektródok újrenszerű csoportosítását.

2. **Csákvári Béla és Pongor Gábor: Az átmenetifémek és fémorganikus vegyületek sztereokémiája.**

A szerzők a monográfia fő feladatának a Wade-féle szabályok ismertetését és azok új alkalmazási lehetőségeinek bemutatását választották. A témakört széles körben, alaposan, számos ábrával illusztrálva tárgyalják.

A fő fejezetcímek: Az elektronhiányos clustervegyületek és azok felfedezése. A clusterek szerkezete és a clusterváz elektronpopulációja közötti kapcsolat általánosítása. Átmenetifémek, mint clusterépítő egységek poliborán- és polikarborán-clusterekben. A d-mezőbeli Wade-clusterek. A PSEPT és a VSEPR közös vonásai. Átmenetifémek többtagú clustereinek szintézise és katalitikus tulajdonságai.

3. **Császár Attila és Szalay Viktor: Molekularezgések elméleti vizsgálata.**

A szerzők tanulmányuk megírásánál kettős célt tűztek ki maguk elé. Egyrészt arra törekedtek, hogy röviden leírják mindazokat az elméleti módszereket és technikákat, melyek ismerete nélkülözhetetlen lesz az elkövetkező években az elméleti rezgési spektroszkópia fejlődésének nyomonkövetéséhez, eredményeinek megértéséhez, másrészt az e szakterületen dolgozó hallgatók, doktoranduszok hasznára az egyes alapfejezetekben részletesen tárgyalják az elméleti ismereteket.

A bevezetőt követően a 2. fejezetben az elméleti molekulaspektroszkópiában általánosan használt koordinátarendszereket tárgyalják meg. A 3. fejezetben egzakt kifejezéseket vezetnek le a rezgési Hamilton-operátor kinetikusenergia-tagjára. A 4. fejezetben tárgyalják át a potenciálisenergia-felület különböző modellezési lehetőségeit. Az 5. és 6. fejezetben ismertetik a molekulák rezgési Schrödinger-egyenletének bizonyos kvantummechanikai módszereit. A 7. fejezet az alkalmazott mechanikáról ad rövid összegzést. A 8. fejezetben érdekes példákkal szemléltetik az elméleti módszerek gyakorlati alkalmazását, az elvárható számítási pontosságot.

Követésre méltó, hogy a szerzők külön fejezetben felsorolják a tanulmányukban alkalmazott rövidítéseket, valamint angol, illetve magyar nyelvű megfelelőjüket.

A kötetben szereplő mindhárom tanulmány — szokás szerint — részletes tartalomjegyzéket és bő irodalomjegyzéket tartalmaz.

Hangos Istvánné

*

ifj. Fasang Árpád és Fodor András : Hivatás és Hitvallás I-II. *Mundus Magyar Egyetemi kiadó. Budapest. 1998. 1021 oldal.*

ifj. Fasang Árpád korábbi könyve: „Az (magyar) értelmiség hivatása" címmel jelent meg. A könyv első része tartalmazza a szerző felhívását az értelmiség véleménynyilvánítására és ebben a kötetben az értelmiség hivatását sok nézőpontból tárgyalta kb. 70 magyar értelmiségi, akik hajlandók voltak tollat ragadni és véleményüket közzétenni. Tükrözi a magyar közéleti gondolkodásmódot és a magyarországi kortörténetet.

A második kötet Hivatás és Hitvallás címen jelent meg, és több mint száz (közel 120) szerző írta meg az értelmiség helyzetéről, önértékeléséről, hivatásáról a véleményét. Már az első kötet is figyelemre méltó fogadtatásban részesült. Fasang Árpád célja az értelmiségen belüli párbeszéd és összefogás megvalósítása, hogy közös nyelvet beszéljenek a keresztény-konzervatívok, a liberálisok és szociáldemokraták. Fasang Árpád szerint csak a „műszaki (természettudományos) értelmiség kezdeményezésével, aktív részvételével és bizonyos értelemben vezető szerepével jöhet létre" a megegyezés.

A két kötet sokszínű és őszinte véleményeket közöl, bár felmerülhet az aggodalom is; Kövér Lászlót idézve: „Nincs magyar értelmiség. Csak egyre tovább osztódó és egyre inkább demoralizálódó értelmiségi csoportok és újra az egyéni egérutakat kereső értelmiségiek vannak."

Fasang Árpád indító vitacikke rendhagyó, töretlenül hisz a párbeszéd és az összefogás megvalósíthatóságában. A három kötet mindenképpen azt tükrözi, hogy a kezdeményezés nagyszerű, életrevaló vállalkozás volt, mert a nyílt, őszinte párbeszéd elindult, és közel kétszáz vezető értelmiségi ragadott tollat.

Nagy élvezettel olvashatjuk az írásokat és ajánlhatjuk az olvasóknak, hogy nyilvánítsák véleményüket az összefogás megvalósítása érdekében.

Pólos László

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/136, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat
HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények
CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 3. szám, 1999. március

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné — *Szerkesztő: Csákvári Béla*

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

Folyóiratunk kiadását támogatja:
Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság
Richter Gedeon Rt

Köszönetet mondunk az 1998-évi támogatásért Bodor Miklós, Hegedűs Lajos, Keller István, Kováts Ervin és Rabó Gyula szerkesztőbizottsági tagoknak.

TARTALOM

Pungor Ernő: Tájékoztató olvasóinknak 81

Rohrsetzer Sándor, Annus Sándor, Erdélyi József, Baksay Miklósné és *László Krisztina:* Víztartalmú papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének megállapítása molekuláris kolloid és durva részecskék adszorpciójával, illetve adhéziójával, I. 83

Gilányi Tibor és *Varga Imre:* Polimer-tenzid komplexek vizsgálata új potenciometrikus módszerrel 90

Kémiai Közlemények

Székfoglaló előadások

Vértes Attila: Fullerénvegyületek Mössbauer-spektroszkópiája 99

Orbán Miklós: Kémiai periodicitás időben és térben 109

CONTENTS

E. Pungor: Information for readers 81

S. Rohrsetzer, S. Annus, J. Erdélyi, M. Baksay and *K. László:* Determination of the colloidal structure of pulp fibres by adsorption and adhesion of molecular, colloidal and course size particles 83

T. Gilányi and *I. Varga:* Study of polymer-surfactant complexes by a new potentiometric method. 90

Chemical Commanications

Inauguration lectures

A. Vértes: Mössbauer studies of fullerene compounds 99

M. Orbán: Chemical periodicity in time and in space 109

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. március

Tisztelt Olvasóink!

A Magyar Kémiai Folyóirat, A Magyar Kémikusok Egyesülete, valamint a Kémiai Közlemények, az MTA Kémiai Tudományok Osztálya tudományos folyóiratainak 1997 januárjában történt egyesítése kétéves távlatában immár érdemes e döntés értékelésével, a két folyóirat kitűzött céljainak megvalósulásával és a további tervekkel foglalkozni.

A folyóirat közös szerkesztőbizottságának 1999. január 29-i ülésén részben a fent említett problémakörök kerültek az érdeklődés középpontjába. Egyöntetű vélemény szerint a két magyar nyelvű tudományos folyóirat egyesítése időszerű volt, egymás profilját jól egészítették ki, és teret adtak a magyar nyelvű publikációk révén a kémiai helyesírás ápolásának és továbbfejlesztésének. A Magyar Kémiai Folyóirat elsősorban a hazai tudományos kutatók tevékenységéről adott tájékoztatást, a közlemények formájában megtartva a 104-éves folyóirat hagyományos szerkesztési elveit, megtartva továbbá a könyvismertetések közlését. Míg a Kémiai Közlemények az MTA VII. Osztálya tudományos üléseinek előadásait, a székfoglaló előadásokat közölte, emellett egy új profillal gazdagodva segítette a hazai egyetemeken folyó tudományos fokozatot nyújtó prosztgraduális képzést, azzal, hogy lehetőséget biztosított a Ph.D-tézisek magyar és angol nyelvű közlésére a Folyóiratban és az Interneten egyaránt. Nyomdai terjedelem szempontjából a Kémiai Közlemények profilja mintegy 15-20%-ot jelentett, de az eltérő, és gazdaságos tipográfia alkalmazása lehetővé tette a tervezett profilban a kéziratok maradéktalan közlését.

A szerkesztőségi ülés vitája során hangsúlyt kapott a magyar nyelvű közlemények megtartásának fontossága, annak ellenére, hogy nemzetközi szinten a folyóiratok többnyire kétnyelvűekké válnak, azaz a hazai nyelvű cikkek mellett szaporodnak az angol nyelvűek.

Az ülés állást foglalt abban, hogy a jövőben a Magyar Kémiai Folyóiratban a cikkek mellett kiemelkedő szerepet kapjanak a review-szerű összefoglaló munkák egyes kiemelt fontosságú kutatási irányzatokról, mintegy 20 oldalas terjedelemmel, amelyek írására – a nemzetközi gyakorlatnak megfelelően – neves kutatókat kér fel a szerkesztőbizottság. Az összefoglaló közlemények alapfeladata, hogy az egyes tématerületeken különösen rohamosan fejlődő kémiai tudományban az új kutatási irányzatokról tájékoztatást adjon kémikus és egyéb természettudományos, valamint műszaki szakemberek szélesebb skálája számára, beleértve a középiskolás tanárokat, nem utolsó sorban azért is, hogy ne kényszerüljenek az említett szakemberek az új kutatási eredményeket szenzációként, de laikus naivsággal bemutató sajtó cikkeire támaszkodni. Nem véletlen, hogy az összefoglaló közlemények írásának fontosságára a szerkesztőbizottság külföldön élő tagjai hívták fel a figyelmet.

A Kémiai Közlemények profiljába eső publikálásban továbbra is a tudományos ülések és a székfoglaló előadások kapnak hangsúlyt, azzal a módosítással, hogy az Internet hálózatában mindkét profil magyar és angol nyelvű szinopszis formájában kerül be, amely felhívja az érdeklődők figyelmét a nyomtatott formában teljes terjedelemben megjelenő anyagra.

Fokozott érdeklődést váltott ki a Ph.D-tézisek publikálása. A tapasztalatok azt támasztják alá, hogy az angol nyelvű verzióban hasznos az értekezés témakörét tartalmazó saját cikkek bibliográfiai adatainak feltüntetése, mivel az felhívja a figyelmet e cikkekre, és ily módon az azokra vonatkozó reflexió, a hivatkozás jelentős mértékében felgyorsul, elsősorban a külföldi szakcikkek körében. Éppen ezzel a jelenséggel magyarázható, hogy a külföldi folyóiratok többségének közleményei a megjelenés évében díjmentesen az Interneten hozzáférhetők, sőt nyomtathatók. Ezzel jelentősen felgyorsul az adott folyóiratban megjelenő cikkekre való hivatkozás, ami az impakt faktor meghatározó tényezője.

A szerkesztőség különösen az utóbbi időben súlyt helyezett arra, hogy az angol nyelvű Ph.D tézis lehetőleg cikkszerű formában kerüljön közlésre, éspedig olymódon, hogy a már publikált anyag tartalmi

hivatkozása kitűnjön a bibliográfiai adatokból. Ezt az igényt az érdekeltek örömmel fogadták, mivel ez gyors szakmai bemutatkozás lehetőségét nyújtja számukra, ami a posztdoktori meghívások szemszögéből lényeges szempont, örvendetesen nemcsak külföldi, hanem hazai elhelyezkedés vonatkozásában is.

Az alábbi táblázat nyújt tájékoztatást az elmúlt két évben a Kémiai Közleményekben megjelent 37 kétnyelvű Ph.D tézisről.

Kimutatás a Magyar Kémiai Folyóirat – Kémiai Közleményekben 1997-1998 években közölt Ph.D. tézisekről, és a tézisek részét képező saját publikációk számáról

PhD tézisek száma	Saját publikációk száma az értekezésekben	A PhD-tézisek egyetemek szerinti megoszlása
2	8	BME 1, KLTE 1
1	7	BME 1
4	6	ELTE 3, VE 1
9	5	BME 2, ELTE 3, KLTE 1, VE 2, Szentgyörgyi A. Szeged 1
10	4	BME 2, ELTE 5, KLTE 2, Szentgyörgyi A. Szeged 1
9	3	BME 3, ELTE 4, KLTE 1, VE 1
2	2	ELTE 1, VE 1
Összesen: 37	Átlag: 4,4	Egyetemek szerinti átlag: BME 4,4 ELTE 4,2 KLTE 4,8 VE 4,2 SzASZ 4,5

Megjegyzés: Feltehetően nem jutott el a szerkesztőséghez minden kémiai profilú Ph.D-tézis, ami természetesen nemcsak a programvezetőkön múlik, hanem elsősorban a doktori fokozatot elnyert kollégákon. A Kémiai Közlemények szerkesztősége a maga részéről még a külföldre került posztdoktori ösztöndíjban részesülő kollégákat is megkeresi E-mailen.

A publikációk száma, vagy a folyóirat impakt faktora önmagában természetesen nem abszolút értékmérő adat, mégis figyelemre méltó, hogy a kötelező minimumként tekintett két publikációt (nemzetközi folyóiratban, ezek között az egyik elsőszerzős) az egyetemi doktorátust, a világszerte elismert tudományos fokozatot elnyertek körében csekély kivétellel jelentősen meghaladja. Pontosabban az értekezések anyagát tartalmazó publikációk száma e minimum 2-3 szorosa, ami külön is indokolja az értekezés egészét konkrét formában szemléltető közreadását, nemcsak nyomtatott formában, hanem az Internet keretében is.

A szerkesztőbizottság határozata egyértelmű állásfoglalás a 104 éves Magyar Kémiai Folyóirat és az MTA Kémiai Tudományos Osztályának alakulásával egyidőben indított Kémiai Közlemények hagyományos szerepének megtartása mellett és emellett a magyar nyelvű tudományos információközlés szerepének erősítésére és az olvasótábor bővítésére irányul.

Pungor Ernő
felelős főszerkesztő

Víztartalmú papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének megállapítása molekuláris kolloid és durva részecskék adszorpciójával illetve adhéziójával, I.

Kismolekulák adszorpciója

ROHRSETZER Sándor

ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány P. sétány 2.

ANNUS Sándor

1125 Budapest, Diósárok út 16.

ERDÉLYI József
BAKSAY Miklósné

Könnyűipari Műszaki Főiskola Csomagolás- és Papírtechnológiai Tanszék, 1034 Budapest, Doberdó út 6.

LÁSZLÓ Krisztina

Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Fizika Tanszék, 1111 Budapest, Budafoki út 8.

A kolloid rendszerek nagy gyakorlati jelentőségének egyik oka az, hogy valamely anyagból a szerkezet módosításával nagymértékben különböző tulajdonságú rendszerek állíthatók elő. Ez a kapcsolat egyben megadja a tudományos kutatási feladatot is, nevezetesen a tulajdonságok szerkezetfüggésének megállapítását. Egy ilyen, a papírgyártás szempontjából fontos anyag a vízközegű cellulózrost-szuszpenzió, amelynek szerkezetét a kémiai feltárás után az őrlés időtartamával, az őrlőberendezés típusával, esetleges szárítással és segédanyagok adagolásával változtathatjuk[1,2]. A fenti műveletek hatására különböző nagyságú diszkontinuitásokat tartalmazó rendszer keletkezik. Eltekintve a visszamaradt anyagoktól (lignin, pektin, viaszok) a cellulózrost diszkontinuitásait képezik a különböző mértékben kristályos és amorf tartományok mennyisége és mérete, a mikrofibrillák és fibrillák halmozódási módja, a cellulózrost elemei közötti hézagok és kapillárisok alakja és méreteloszlása. Tekintetbe véve, hogy a fenti diszkontinuitások jelentős hányada a kolloid mérettartományba (5-500 nm) esik, joggal beszélhetünk a cellulózrost kolloid szerkezetéről. E szerkezetnek fontos szerepe van a kívánt papírtulajdonságok kialakításában.

Munkánk megkezdéséig a víztartalmú cellulózrostok kolloid szerkezetének megállapítására alkalmas vizsgálati módszerek alig voltak[3]. Az ismert módszerek pl. fajlagos felület, vagy a porozitás méréséhez többnyire száraz minták szükségesek. A nedves cellulózrost megszárítása azonban irreverzibilis szerkezetváltozással jár, ami a papírgyártási gyakorlatból ugyan ismert, de a megváltozott tulajdonságok oka nem volt pontosan felderítve.

Munkánk célját tehát az képezte, hogy az elméleti kolloidkémiai meggondolások alapján felismert lehetőségek megvalósítására kísérleti módszereket dolgozzunk ki és megvizsgáljuk azok alkalmazási lehetőségét. Az alkalmazás egyik legfontosabb feltétele, hogy a módszereket víztartalmú rostokon, de legalábbis előzetes szárítás nélkül lehessen használni, tehát a kolloid szerkezetet abban az állapotban ismerjük meg, amelyben a vízben szuszpendált rost felhasználásra kerül. Így legjobbnak a vízközegben való

részecskeadszorpció kidolgozása látszott. Ha különböző nagyságú részecskék adszorpcióját illetve tapadását mérjük, a részecskék által az egységnyi tömegű roston elfoglalt felület a részecskeméret növekedésével csökken, mert a nagyobb részecskék a belső felületek csökkenő hányadához férnek hozzá. Ismerve a különböző nagyságú részecskék helyigényét, kiszámítható a különböző rendű belső felületek (molekuláris, kolloid, durva) nagysága abban az esetben, ha a különböző részecskékből azonos szerkezetű adszorpciós réteg jön létre, tehát azonos borítottságú monoréteg. Az általunk felhasznált anyagok részecskéi növekvő nagyságban: vízgőz, oldott metilénkékmolekulák, $Fe(OH)_3$-szolrészecskék, és TiO_2 részecskék. Tömör monoréteg képződése megvalósítható, ha a rostfelület töltéselőjele ellentétes az adszorbeálódó részecskék töltéselőjelével[4-9]. Ekkor nagy vonzási potenciál lép fel a részecske és a felület között. Második részecskeréteg viszont akkor nem keletkezhet, ha a felülethez közeledő részecskéket a már létrejött azonos töltéselőjelű adszorpciós réteg taszítja, vagyis ha a részecskéket tartalmazó diszperzió stabilitása elegendő nagy az asszociáció vagy koagulálás megakadályozásához.

Jelenlegi munkánk célja az volt, hogy néhány cellulózrost mintán megmérjük az őrlés által előidézett adszorpció változásának nagyságát, a módszerek használhatóságát.

Közleményünk jelenlegi I. részében a molekuláris nagyságú részecskék (N_2, vízgőz, metilénkék) adszorpciójával foglalkozunk.

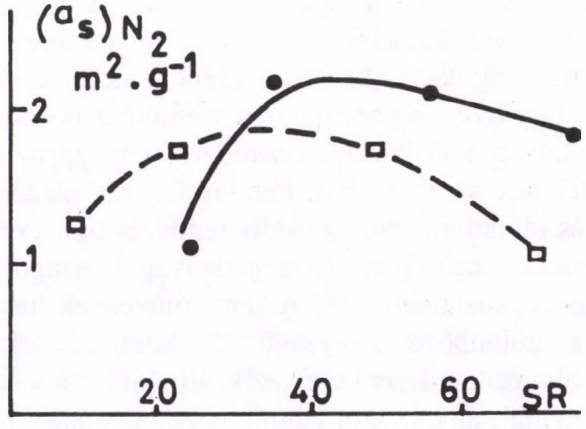
Kísérleti anyagok és módszerek

A vizsgálatokhoz a következő cellulózrost mintákat használtuk: lúgos feltárású pamut, lúgos feltárású és fehérített pamut, szulfátos feltárású fehérített fenyőfa- és szulfátos feltárású fehérített nyárfarostok, valamint a rövidszálú 1-2 mm hosszú rostokból álló, lúgos előkezelésű fehérített pamut. A két helyről származó termékek Linter I. és Linter II.-nek neveztük.

A *pamut lúgos feltárása* 383 K-on 6 tömegszázalékos (m%) NaOH jelenlétében 0.5 m% nem ionos tenzid adagolása után 40 percig tartott. Fehérített cellulózrost készítésekor a fenti elegy 5 m% H_2O_2-t és 0.5 m% vízüveget is tartalmazott.

A cellulózrostmintákat a feltárás után bőséges vezetéki vízzel mostuk, majd ~0.01 M HCl- ill. NaOH-oldattal 3.9-4.1 pH-t állítottunk be. Az adszorpció miatt a beállítást több napon át ismételni kellett. Szűréssel rostlapot készítettünk, amelyből a vizet szívatással eltávolítottuk és légmentesen lezárva 274-276 K-en tároltuk. A vizsgált cellulózrostok Z-potenciálja pH = 4-nél negatív előjelű. Kationos és anionos színezékadszorpcióval megállapított izoelektromos pontjaik pH = 2.90-3.05 közé estek. A cellulózrostot Valley típusú berendezésben a kívánt SR eléréséig őröltük. Az őrléshez a cellulózrost fajtájától függően 1-4 g/100 cm^3 töménységű szuszpenzió szükséges. Az SR-ot a szabványosított módszerrel mértük.

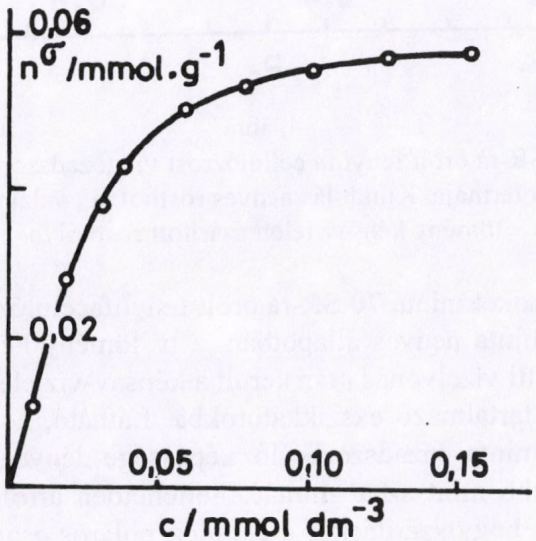
Az N_2 *gőz* adszorpciós izotermáját 77 K-en AUTOSORB-1 (Quantachrom) készülékkel vettük fel. Előzetesen az adszorbeált gázokat szobahőmérsékleten 0.001 Pa nyomáson való szívatással távolítottuk el. A fajlagos felületet a BET-egyenlet alapján számoltuk. Az 1. ábrából látható, hogy az őrlés kezdetén a fajlagos felület nő, de nagy SR-nál csökken, mert a cellulózrostok hajlékonyabbak lettek a fibrillaszerkezet fellazulása miatt és így az őrlést követő szárítás után az eredetinél tömörebb szerkezet (csökkenő pórusfelszín) alakul ki.



1. ábra
Lúgos feltárású pamut /●—● / valamint lúgos feltárású és fehérített pamut /□···□ / BET-módszerrel meghatározott, N_2-vel mért fajlagos felületének függése az SR-től

A vízgőzadszorpciós izotermát tömegméréssel, deszorpciós úton határoztuk meg. A nedves rostot kénsav-víz elegyek felett súlyállandóságig (2-4 hét) tartottuk exszikkátorban 275 ± 0.5 K-en. Az egyensúly beállása után a víztartalmat 378 K-en való 3 órai szárítással állapítottuk meg.

A metilénkékadszorpció mérése céljából 2.000 g nedves rosthoz 4-es pH-jú vízben oldott 20.0 cm^3 kívánt töménységű metilénkékoldatot adunk és 2 órai rázás után centrifugáltuk és az egyensúlyi töménységet SPECTROMOM 330 fotométerrel mértük 610 nm hullámhosszon. A rost száraz tömegét a centrifugált üledék teljes mennyiségének szárításával állapítottuk meg. Egy 30 SR-ra őrölt fenyőfa cellulózrost - adszorpciós izotermáját a 2. ábrán tüntettük fel.



2. ábra
30 SR-ra őrölt fenyőfa cellulózrost metilénkékadszorpciója a színezék egyensúlyi töménységének függvényében

Igen lényeges, hogy már kis egyensúlyi metilénkéktöménységnél (0.12-0.18 mmol.$^{-3}$), ahol még nincs asszociáció, közel telítési szakasz alakul ki, jelezve, hogy az adszorpció molekuláris.

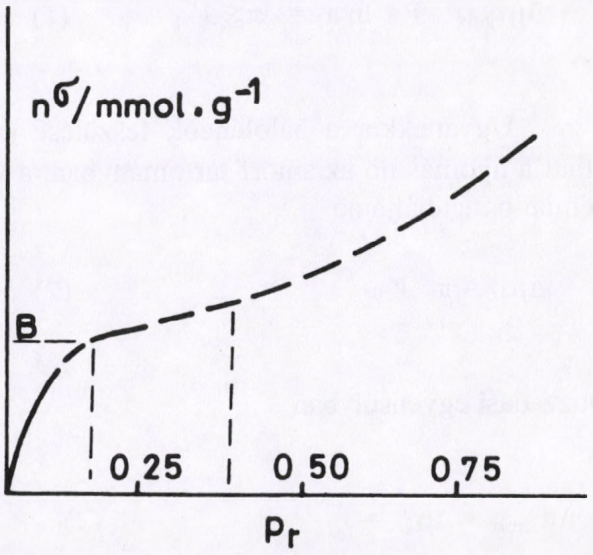
Az adszorpciós vizsgálathoz használt anyagok molekuláinak néhány adata az 1. táblázatban szerepel.

1. táblázat
Az adszorptívumként szereplő molekulák néhány nagyságadata

	H_2O	N_2	Metilénkék
relatív molekulatömeg	18	28	374
molekula átmérő/nm	0.32	0.31	0.77
molekula helyigénye nm^2	0.102	0.162	0.60
monomolekulás borítottság $\mu mol.m^{-2}$	16.3	10.3	2.67

Kísérleti eredmények

A vízgőzadszorpciós izotermák minden vizsgált cellulózrostra jellemző alakja a 3. ábrán látható.



3. ábra
Cellulózrostok vízgőzadszorpciós izotermáinak általános alakja

Az izotermák Brunauer munkatársai[10] osztályozása szerint a görbe a II.-es alaptípusnak felel meg. Az első alulról konvex szakaszban kezdődik meg az amorf részek duzzadása és a monomolekulás adszorpciós réteg kialakulása,

amely a B-pontig befejeződik. E pontig az adszorbeált mennyiség független az őrlési foktól. A B-pont a középső lineáris szakasz kezdete. A középső lineáris szakaszban folytatódik a duzzadás és a polimolekulás adszorpciós réteg kialakulása. E szakasz meredeksége tehát a rostszerkezet fontos jellemzője. A harmadik, alulról konkáv tartományban a legfontosabb folyamat a kapilláris kondenzáció. A vízszintes tengely adataiból a Thomson (Kelvin) egyenlet alapján a kapillárisok és üregek méreteloszlása, a függőleges tengely adataiból pedig a kapillárisok térfogata számítható. A térfogati adatokat a duzzadás ugyan meghamisíthatja, de feltételezhető, hogy a duzzadás e szakaszon már nem jelentős. Ugyanis a cellulózmolekulák között az amorf tartományban is vannak hidrogénkötések, tehát a cellulózt kémiai térhálós polimernek tekinthetjük, amelynek duzzadása korlátolt. Termodinamikai szempontból a cellulóz vízfelvétele (1-es index) a cellulóz a kémiai potenciál ($\mu_{1,mix}$) azaz az ozmózisnyomás (π_{oz}) csökkenésével jár. A víz kémiai potenciálja μ_1, aktivitása a_1, móltérfogata $\overline{V}_1$.

$$\Delta\mu_{1,mix} = RT \ln a_1 = - \pi_{oz} . \overline{V}_1 \qquad (1)$$

Ugyanekkor a hálóláncok feszülése (π_c) miatt a nyomás nő az amorf tartományban, a víz kémiai potenciálja nő.

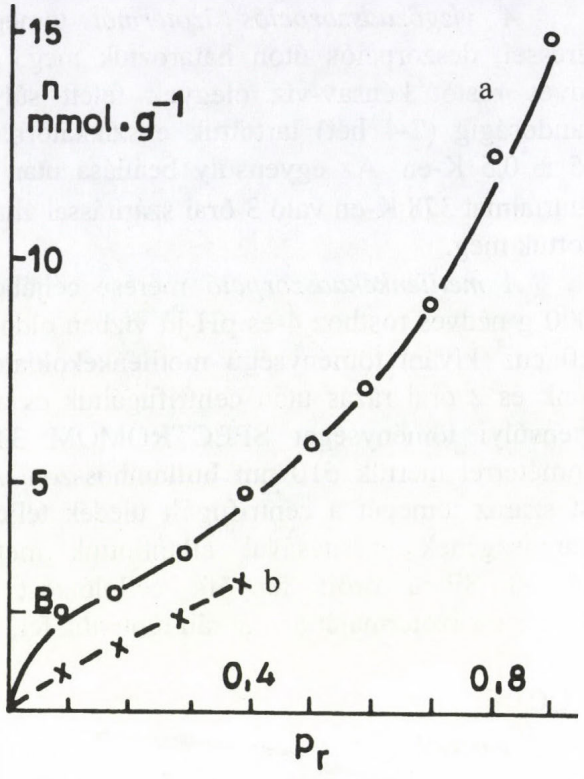
$$\Delta\mu_{1c} = \pi_c . \overline{V}_1 \qquad (2)$$

Duzzadási egyensúlyban

$$\Delta\mu_{1,mix} + \Delta\mu_{1,c} = 0 \qquad (3)$$

A duzzadás végső szakaszában kevés víz felvétele is nagy térhálófeszültség-növekedéssel jár, tehát a duzzadás gyakorlatilag megáll[11].

Az adszorpciós izotermák közül példaképpen a 4. ábrán láthatókat mutatjuk be.



4. ábra
70 SR-ra őrölt fenyőfa cellulózrost vízgőzadszorpciós izotermája. Kiindulás nedves rostból /a/, valamint tömény kénsav felett szárított rostból /b/

Mindkét minta 70 SR-ra őrölt fenyőfacelulóz. Az a/ minta nedves állapotban, a b/ tömény kénsav feletti vízelvonás után került a kénsav-víz elegyeket tartalmazó exszikkátorokba. Látható, hogy a b/ minta vízadszorbeáló képessége lényegesen kisebb mint az a/ mintáé. Feltehetően arról van szó, hogy szárításkor a cellulóz poláros csoportjainak dehidratálása következtében újabb H-kötések alakulnak ki.

A 3. ábrához fűzött értelmezés alapján vegyük jobban szemügyre az a/ görbét (4. ábra) és fűzzünk hozzá néhány technológiai szempontból fontos adatot. Számításaink szerint a $p_r = 0.5$ relatív tenziónál a 6.5 nm átmérőnél szűkebb pórusokban, a $p_r = 0.9$ tenziónál viszont már a 42 nm átmérőjű kapillárisokban is kondenzálódik a vízgőz. Tekintettel arra, hogy az utóbbi tenziónál adszorbeált 15 mmol.g^{-1} víz 27 g/100 g kötött víznek felel meg, látható, hogy a nagy nyomással préselt rostlapok víztartalmának (~50 g/100 g) több mint fele a 42 nm-nél bővebb üregekben van. A légszáraz cellulózrostok (tárolás 60-70 % relatív nedvességű légtérben) víztartalma 8-10g/100 g, amely mennyiség 5 mmol/g ad-

szorbeált mennyiségnek felel meg, amely a B-pontnál nagyobb érték, és így polimolekulás és a legszűkebb kapillárisokban kondenzált vizet jelent.

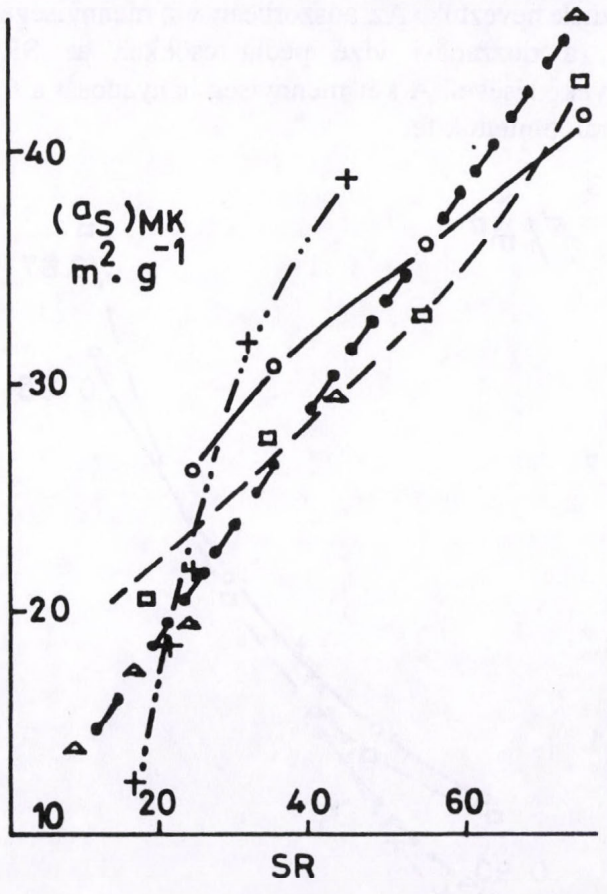
A vízgőzadszorpciós izotermák jól jellemezhetők a B-pont tengelyértékeivel és az egyenes szakasz meredekségével. A 2. táblázatban látható, hogy a fenti két jellemző független az őrlési foktól és nagymértékben csökken az előzetes szárítás hatására.

2. táblázat

Cellulózrostok vízgőzadszorpciós izotermáit jellemző adatok nedves és előzetesen tömény kénsav felett szárított mintáknál

Rost	B-pontban adszorbeált víz mmol.g^{-1}	Egyenes szakasz meredek-sége mmol.g^{-1}.p$_r^{-1}$
fenyő nedves, SR:70	1.77	6.94
fenyő nedves, SR:30	1.79	6.85
fenyő száraz, SR:70	0.83	4.93
fenyő száraz, SR:30	0.83	4.90
nyár nedves, SR:70	1.33	-
nyár száraz, SR:70	0.60	-
nyár száraz, SR:20	0.61	-

Tekintettel arra, hogy a cellulózrost kolloid szerkezete megváltoztatásának egyik legfontosabb módja az őrlés, ezért a következő eredményeinket az SR függvényeként értékeljük. Az elemzéshez szükséges adatok az 5. és 6. ábrákban szerepelnek.

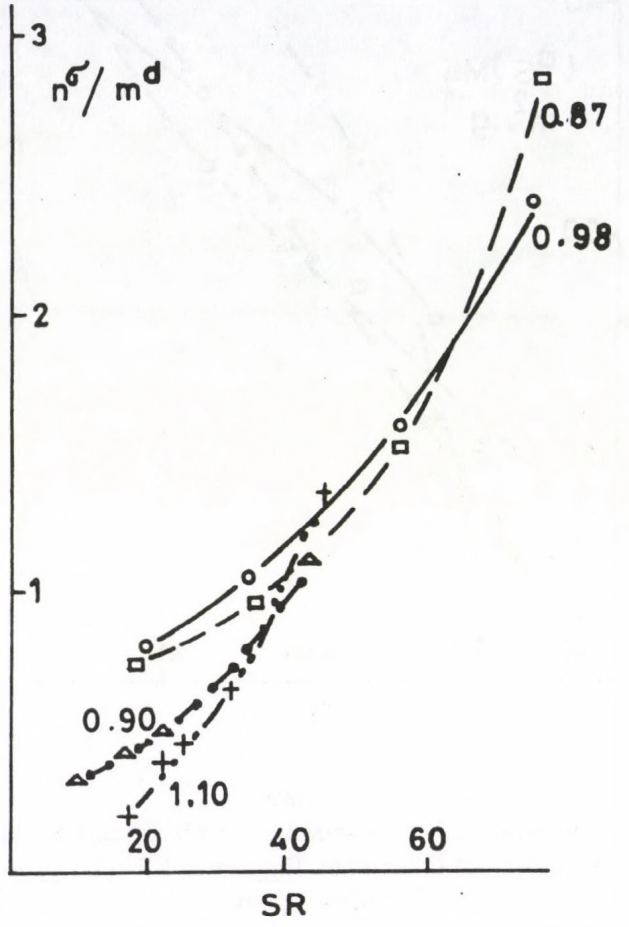


5. ábra
Különböző cellulózrostok metilénkék adszorpcióval mért fajlagos felületének függése az SR-tól. Lúgos feltárású pamut /o—o /, lúgos feltárású és fehérített pamut /□····□ /, Linter-I /●—● /, Linter-II / + • • - + /

Az 5. ábrából megállapítható, hogy a metilénkékkel mért fajlagos felület $(a_S)_{MK}$ jelentősen nő az SR növekedésével, különösen a Linter II. minta esetében, amelynek mikrofibrillái könnyebben dezaggregálhatók. Az előzőekben már említettük, hogy a B-pontban kötött víz mennyisége független az őrlési foktól*. E tapasztalat elemzésére a B-pontban kötött vizet két részre bontottuk. Az adszorbeált vizet a metilénkékekkel mért felület nagyságából monomolekulás telített réteget feltételezve számítottuk. A maradékot duzzadási

* A B-pontban megadott kötött víz mennyiségét egyazon rostnál az összes őrlési foknál mért adszorbeált mennyiség középértékeként állandónak vettük, mert az SR növekedésével az adszorbeált mennyiség nem változott egy irányban, hanem csak szórást tapasztaltunk.

víznek neveztük. Az adszorbeált víz mennyisége nő, a duzzadási vízé pedig csökken az SR növekedésével. A két mennyiség hányadosát a 6. ábrán tüntettük fel.



6. ábra
Különböző cellulózrostokon a B-pontban adszorpcióval /n^{σ}/ és duzzadással /m^{d}/ felvett víz hányadosának függése az SR-tól. Pontok jelentése azonos az 5. ábráéval. Az ábrák mellé írt számok az összes kötött víz mennyiségét jelentik a B-pontban mmol g^{-1} egységben

A B-pontban kötött víz állandóságát értelmezni lehet azzal a feltevéssel, hogy az őrlés során főképpen az amorf tartományokban következik be a rostok szakadása, felhasadása, amely a külső és belső felületet növeli a duzzadó tartományok rovására. A B-pontban kötött víznek az SR-tól való függetlenségét értelmezhetjük úgy is, hogy a rostokban lévő párhuzamosan rendezett fibrillák közötti felületeken már az őrlés előtt is kialakul a monomolekulás adszorpciós réteg, de a fibrillák közé a metilénkékmolekulák nem férnek be, tehát őrlés előtt ez a felület rejtve marad. Az őrlés során a fibrillák szerkezete lazul, a közöttük lévő felület a metilénkékmolekulák számára is hozzáférhetővé válik, tehát az $(a_S)_{MK}$ nő. A fibrillák közötti hézagok növekedése a kötött víz mennyiségének a B-pontban való növekedését nem kívánja meg, mert a tágabb hézagok vízzel való megtelése a B-pont eléréséhez szükséges vízgőztenziónál nagyobb értéket kíván.

Ha a felületet a B-pontban kötött víz mennyiségéből számítanánk, akkor az 1.0 mmol.g^{-1} adszorbeált víz 61.3 $m^2.g^{-1}$ nagyságú felületet jelentene. E felületnagyság 0.06 μm átmérőjű hengeres fibrillák jelenlétét kívánja. Ez a viszonylag nagy fibrillaméret azt jelenti, hogy a vízmolekulák a mikrofibrillák közé csak helyenként hatolhatnak be.

E közleményünkben felvetett kérdések mélyebb megvilágítását várjuk a kolloid és finom diszperziók részecskéi adhéziójának vizsgálatától, amelynek eredményeit e publikáció folytatásaként közöljük.

Összefoglalás

Vizsgáltuk néhány különböző származású víztartalmú cellulózrost kolloid szerkezetét adszorpciós módszerekkel.

Megállapítottuk, hogy a vízgőzadszorpciós izotermák jellege a Brunauer osztályozás szerinti II.-es típusú és az adszorbeált mennyiség a B-pontig nem függ az őrlési foktól. A relatív gőznyomás növekedésével az izoterma három jellemző szakaszán egymást követően jön létre a monoréteg, a polimolekulás adszorpciós réteg és a kapilláris kondenzáció. Mindhárom szakaszon figyelembe kell venni az amorf tartományok duzzadással való vízfelvételét.

Az őrlési fok növekedésével nő a metilénkék adszorpciójával jelzett fajlagos felület nagysága. A "metilénkékfelület" növekedésében mind az amorf helyeken bekövetkező rostszakadásnak, mind a rostokat felépítő fibrillakötegek fellazulásának szerepe van, mert növelik a metilénkékmolekulák számára a felületek hozzáférhetőségét.

Az őrölt nedves rost tömény kénsav feletti szárítása csökkenti a vízmegkötési képességet

újabb H-kötések kialakulása miatt. A B-pontban az adszorbeált víz mennyisége csak fele a nem szárított rost értékének és az izoterma egyenes szakaszának meredeksége is 30-40 %-kal kisebb.

A nedves rostból a B-pontban adszorbeálva maradt víz mennyisége 50-70 $m^2.g^{-1}$ nagyságú fajlagos felületet jelez. A "metilénkékfelület" közepes őrlési fok (30-40 SR) esetén 20-30 $m^2.g^{-1}$. A BET-felület pedig a rost vízmentes állapotában N_2-vel mérve 2-3 $m^2.g^{-1}$.

E kutatások elvégzését a Magyar Tudományos Akadémia támogatása tette lehetővé.
OTKA: T 026012

Determination of the colloidal structure of pulp fibres by adsorption and adhesion of molecular, colloidal and coarse size particles

S. Rohrsetzer, S. Annus, J. Erdélyi, M. Baksay and K. László.

Adsorption experiments were made on the colloid structure of cellulose fibres of different types.

The investigation revealed that the character of the water vapour adsorption isothermas belong to type II according to the Brunauer separation and up to point B the adsorbed quantity does not depend on the beating degree. The three characteristic parts of the signe that the increasing of the relative vapour-pressure results the creation of a monolayer, a polymolecular adsorption layer and the capillary condensation one after the other. The water uptake of the amorphous parts through swelling has to be considered in the three parts of the diagram.

According to the methylene-blue adsorption the specific surface area increases with the beating degree. The increase in the so called "methylene-blue surface" is due to the degradation of fibres in the amorphous parts and to the loosening of the fibrilla-bunches . Both of these effects make the fibre surfaces available for the methylene-blue molecules.

Drying the beated wet fibres above cc. sulfuric acid decreases the water adsorption ability because of the formation of new H-bondings. In this case the quantity of the adsorbed water is only the half of that measured at point B on wet fibres.

From the quantity of adsorbed water at point B in the case of wet fibers the specific surface is 50-70 $m^2\ g^{-1}$. The "methylene-blue surface" was found to be 20-30 $m^2\ g^{-1}$ at medium-sized beating degrees (30-40 SR). The BET surface value is 2-3 $m^2\ g^{-1}$ measured with N_2 on water-free fibers.

IRODALOM

[1] *S.A. Rydholm*: "Pulping Processes", New York - London - Sydney, 1269 pp. 1965.
[2] *H.Krassing*: Colloid Polym. Sci.,259. 1. 1976.
[3] *Rohrsetzer S., Kabai-Faix M., Völgyi O., Kovács P.*: Papíripar, 29. 153. 1985.
[4] *B. Alince, M.Inone, A.A.Robertson*: J. Colloid Interface Sci.,65. 98. 1978.
[8] *R.Hogg, T.W.Healy, D.W. Fuerstenau*: Trans.Farad.Soc.,62. 1638. 1966.
[6] *K.Furasawa, C.Anzat*: Colloid Polym.Sci., 265. 882. 1989.
[7] *J. Jachowitz, M.D. Berthiaume*: J. Coll. Int. Sci., 133. 118. 1989.
[8] *R.J. Kuo, E. Matijevic*: J.Coll.Int.Sci., 78. 407. 1980.
[9] *M. Tagawa, K. Gotoh:* Coll.Polym.Sci., 264. 1072. 1986.
[10] *S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller:* J. Am. Chem. Soc., 62. 1723. 1940.
[11] *Nagy M.:* Colloid and Polymer Sci., 263. 245. 1985.

Budapest, ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék
Érkezett: 1998. XI. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1999. II. 5.

Polimer-tenzid komplexek vizsgálata új potenciometrikus módszerrel

GILÁNYI Tibor és VARGA Imre

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék
1518 Budapest 112, Pf. 32; Pázmány P. sétány 1., A-ép.

Bevezetés

A tenzidmolekulák aggregátumok formájában kötődnek a polimerekhez[1-3]. A vizes oldatban képződő polimer-tenzid-komplexek láncra fűzött golyócskákkal, ún. „nyaklánc" modellel szemléltethetők, melyekben a micellaszerű tenzid-aggregátumokat a rájuk csavarodott polimerláncok kötik össze[4]. A polimerek és tenzidek közötti kölcsönhatás erőssége nagymértékben függ a polimer és a tenzid elektromos töltésétől. Elektromosan semleges polimerek és azonos szénatomszámú tenzidek között anionos tenzidek esetén a legnagyobb a kölcsönhatás. Ennél gyengébb a kationos tenzidek esetén és gyakorlatilag nincs kölcsönhatás nemionos tenzidekkel. A semleges polimerek és ionos tenzidek közötti kölcsönhatás tanulmányozása a polimerek és a tenzidek közötti kölcsönhatás megértéséhez alapvető fontosságú.

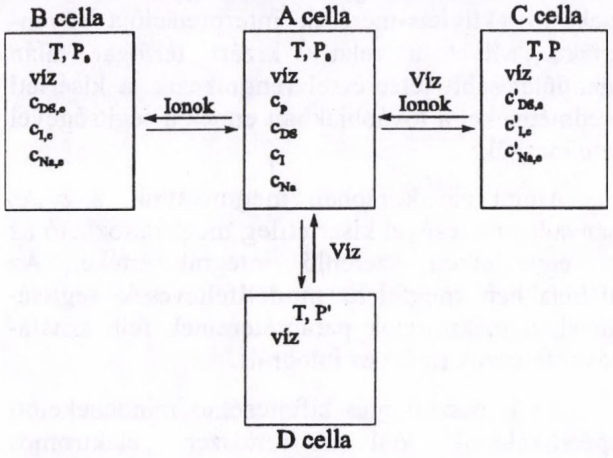
A polimer-tenzid-komplex egyik fontos jellemzője a tenzid aggregációszáma a komplexben. Míg az oldatban szabadon képződő tenzidaggregátumok, a micellák aggregációszáma sztatikus és dinamikus fényszóródásból és elvileg bármely kolligatív tulajdonság mérésével meghatározható, addig a polimerrel összekötött aggregátumok esetében ezek a módszerek nem használhatók, mert az aggregátumok korreláltak. Az aggregációszám meghatározása lényegében a fluoreszcencia-quenching módszerekre korlátozódik[5]. Meghatározható az aggregációszám termodinamikai úton a tenzid kötődési izotermájából[6], valamint néhány esetben kisszögű neutronszórásból is számolták[7]. Mindegyik módszerre jellemző, hogy számos nehezen ellenőrizhető feltevés, illetve elhanyagolás szükséges az aggregációszám meghatározásához.

Ebben a munkában a tenzidek aggregációszámának egy új módszerrel történő meghatározásáról számolunk be, melyet inert nyomelektrolit adagolási módszernek neveztünk el. Míg az eddig használatos fizikai módszerek mindegyike az aggregátum valamely tulajdonságának mérésére irányult, addig az új módszerben az aggregátumoknak az oldatkörnyezetükre kifejtett hatását mérjük és abból következtetünk az aggregátumok tulajdonságaira.

Ha a statisztikusan homogén eloszlású elektrolitba makroionokat (ionos tenzid-micellákat, polimer-tenzid-komplexet, stb.) viszünk be, akkor az elektrolit aktivitása nő, mivel a makroionok környezetében lokális inhomogenitások alakulnak ki az elektromos potenciálban, következésképpen az ioneloszlásokban is. Az aktivitás változása érzékenyen reagál a rendszerbe vitt makroionok méretére és eloszlására. Elektrolitként nyomnyi NaI-ot használtunk, melynek mennyisége elhanyagolható a rendszerben lévő összes elektrolit mennyisége mellett. A nátrium-jodid aktivitását potenciometrikus módszerrel mértük. A kisionok térbeli eloszlását a nem-lineáris Poisson-Boltzmann (PB) egyenlettel írtuk le, gömb alakú tenzidaggregátumokra. Az aggregátumok közötti kölcsönhatást cella-modell[8,9] alkalmazásával vettük figyelembe. A tenzid aggregációszámát a polivinil-pirrolidon (PVP) és nátrium-dodecilszulfát- (NaDS) oldatokhoz adott nyomnyi inert elektroliton mért aktivitásváltozásokból határoztuk meg. A kapott adatokat összehasonlítottuk sztatikus és dinamikus fluoreszcencia-quenching módszerrel kapott irodalmi adatokkal is.

Elméleti rész

Az 1. ábrán a polimer-tenzid-oldatok tanulmányozására szóbajövő kísérleti elrendezések vázlatát tüntettük fel. A különböző cellákat olyan "membránok" választják el, melyek különböző komponenseket engednek át. Bármelyik két cella között akkor van egyensúly, ha a mobil komponensek kémiai potenciálja (ionok esetén azok elektrokémiai potenciálja) azonos. Tekintsük a PVP-NaDS oldatot (*A* cella) egyensúlyban a polimert nem tartalmazó oldattal (*B* cella), melyet a továbbiakban egyensúlyi oldatnak nevezünk és a vonatkozó paramétereket alsó *e* index-szel különböztetjük meg. Az A-B cella esetében ún. nem-ozmotikus egyensúly valósul meg[10], mert a



1. ábra
A polimer-tenzid-oldatok tanulmányozására szóbajövő kísérleti elrendezések vázlata.

membrán az oldószert nem engedi át. A termodinamikai egyensúly feltétele:

$$a^{A}_{NaDS} = a_{NaDS,e} = \gamma_{NaDS,e}(c_{Na,e}c_{DS,e})^{1/2}$$

$$a^{A}_{NaI} = a_{NaI,e} = \gamma_{NaI,e}(c_{Na,e}c_{I,e})^{1/2},$$

melyben γ a megfelelő átlagos aktivitási koefficiens és az A index az A cellára utal. Az átlagos ionaktivitás és következésképpen az elektromotoros erő ugyanaz az érték, akár az A, akár a B cellában mérjük:

$$E = E_0 - \frac{kT}{e}\ln\left[\gamma^2_{NaI,e}c_{Na,e}c_{I.e}\right].$$

Figyelembe véve, hogy $c_{Na,e} = c_{DS,e} + c_{I,e}$ és $c_{DS.e} >> c_{I,e}$

$$E = E_0 - \frac{kT}{e}\ln\left[\gamma^2_{NaI,e}c_{DS,e}c_{I.e}\right].$$

A polimer és a tenzidmolekulák között csak egy kritikus tenzidkoncentráció felett (c_{cr}, amely 3 mM a PVP-NaDS rendszer esetében) figyelhető meg kölcsönhatás. Ez alatt a koncentráció alatt a tenzidionok egyedi ionok formájában vannak jelen az oldatban. c_{cr}-t meghaladva a tenzid kötődni kezd a polimerhez. Ellentétben a közönséges micellaképződéssel, ahol az egyensúlyi tenzidkoncentráció a micellák mennyiségétől függetlenül közelítőleg konstans (cmc), a polimerhez kötött tenzid mennyiségének növekedésével az egyensúlyi tenzidkoncentráció is növekszik. Amikor az egyensúlyi tenzidkoncentráció eléri a cmc-t, a polimerhez nem-kötött aggregátumok, szabad micellák kezdenek képződni. Mivel ez határt szab az egyensúlyi koncentráció további növekedésének, a polimerhez kötött tenzid mennyisége sem növekszik tovább. Méréseinket olyan koncentrációtartományban végeztük, amelyben $c_{DS,e}$ kisebb volt a cmc-nél, vagyis szabad micellák nem voltak a rendszerben.

Ha a tenzidkoncentráció kisebb c_{cr}-nál, akkor az A és B cellában (a polimer-tenzid és az egyensúlyi oldatban) megegyezik mind a tenzid-, mind a jodidionok koncentrációja, azaz $c_{I,e} = c_I$ és $c_{DS,e} = c_{DS}$. Mivel az egyensúlyi oldat közönséges híg elektrolit, az aktivitási koefficiense állandó hőmérsékleten és P_o nyomáson a Debye-Hückel elmélet értelmében csak az ionerősségtől függ. Figyelembe véve, hogy $c_{I,e}$ elhanyagolhatóan kicsiny, az ionerősség értéke a B cellában $c_{NaDS,e}$. Ezek alapján a $\gamma_{NaI,e}$ aktivitási koefficiens változása a vizsgált koncentrációtartományban (c_{cr} és a cmc között) mindössze 0,6%, ami gyakorlatilag elhanyagolható. Mindezeket figyelembe véve a c_{NaDS} és c_{cr} koncentrációnál mért elektromotoros erők különbségére az alábbi összefüggés írható fel:

$$E(c_{NaDS}) - E(c_{cr}) = \frac{kT}{e}\ln\frac{c_{I,e}c_{DS,e}}{c_I c_{cr}}.$$

$c_{DS,e}$ meghatározását követően a fenti összefüggésből a $c_{I,e}/c_I$ hányadost számolható, amely egyértelmű összefüggésbe hozható a tenzid aggregációszámával (lásd a következő részt).

Megjegyezzük, hogy a potenciometrikus módszer csupán eszközként szolgál $c_{I,e}/c_I$ gyors meghatározásához. A mérések egy valódi Donnan-egyensúly segítségével is megvalósíthatók (az A és C cella között). Ennek kivitelezése azonban hosszadalmas és nehézkes. Az A-C cellapáros esetén meg kell határozni az egyensúlyi oldat (itt $c'_{DS,e}$ és $c'_{I,e}$) összetételét és korrigálni kell a két cella közötti nyomáskülönbség miatti változásra. A nyomáskorrekció azonban általában elhanyagolható, így $c'_{I,e} \cong c_{I,e}$.

Ioneloszlás a polimer-tenzid-oldatokban

A polimer-tenzid oldathoz adott nyomnyi 1:1 elektrolitadalék (NaI) anionjának teljes (bemért analitikai) koncentrációja kifejezhető a lokális ioneloszlás teljes V térfogatra történő integrálásával:

$$c_I = c_{I,e}\frac{1}{V}\int_V \exp(y)dV, \qquad (1)$$

ahol $y = e\psi/kT$ a dimenziónélküli elektromos potenciál a referenciaoldatra (B-cella) vonatkozóan ($\psi_B = 0$). Makroionok jelenlétében a c_I és $c_{I,e}$ között kísérletileg tapasztalható eltérés többféle módon is értelmezhető:

a) A hagyományos értelmezés azon alapul, hogy a makroionokról disszociált ellenionok hozzájárulnak az ellenionok koncentrációjához, ami a vizsgált esetben az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$c_I(c_{DS} + \alpha Z c_M) = c_{I,e} c_{Na,e}\,, \qquad (2a)$$

melyben c_{DS} az egyedi ion formájában lévő tenzidet jelenti, α a tenzidaggregátumok ellenion-disszociáció-foka, Z és c_M pedig a makroionok teljes töltése, illetve koncentrációja. A zárójelben szereplő $(c_{DS}+\alpha Z c_M)$ tag a makroionok hozzájárulását is tartalmazó átlagos ellenion koncentráció. A 2a egyenlet jól leírja a kísérleti tapasztalatokat, amennyiben a disszociációfoknak megfelelő értéket választunk. A 2a egyenlet és az annak tulajdonított fizikai jelentés azonban ellentmondásban vannak egymással. Ha α-t a priori definiáljuk valamilyen fizikai kép alapján, akkor a 2a egyenlet inkorrekt, mert az eredeti levezetésben[11] a 2a kifejezés nem a lokális koncentráció térátlagát, hanem a lokális koncentráció logaritmusának átlagát tartalmazza. Ha viszont a 2a egyenletet korrektnek tekintjük (ilyen alakban a szabatos levezetés is megadható), akkor α csupán illesztési paraméter disszociációfok-jelentés nélkül. Sajnálatos, hogy napjainkban is tömegesen jelennek meg olyan különféle makroionos rendszerek disszociációfokának meghatározására irányuló munkák, melyekben potenciometrikus-, vezetőképesség- és különféle spektroszkópiai mérések eredményei látszólag egymást támogatják, a magyarázatok hátterében azonban ugyanaz a félreértés áll.

b) Az 1. egyenletben szereplő integrálást formálisan elvégezve bevezethetünk egy térfogat-dimenziójú mennyiséget:

$$c_I = c_{I,e}\frac{V - V^*}{V}\,, \qquad (2b)$$

melyben V^* mint „elektromos kizárt térfogat" értelmezhető. A jelen modellben ez azt jellemzi, hogy milyen mértékű a negatív töltésű kisionok kizáródása a negatív töltésű makroionok környezetéből.

c) Térfogat-paraméter helyett az 1. egyenletben szereplő integrált a makroionokon történő negatív (hiány) elektrolit-adszorpcióként is kifejezhetjük:

$$\Gamma_- = \frac{c_I - c_{I,e}}{c_{aggr}} m\,, \qquad (2c)$$

melyben Γ_- az anionok hiánya a negatív makroinok diffúz elektromos rétegében, c_{aggr} és m pedig a tenzidaggregátumok koncentrációja monomer-egységben, illetve az aggregációszám.

A 2b és 2c egyenletek alapján a nyom-elektrolit-aktivitás-mérések interpretációja egyenértékű. Mivel a relatív kizárt térfogat talán szemléletesebb jelentéssel rendelkezik, a kísérleti eredményeket a továbbiakban ennek a segítségével értelmezzük.

Amint azt korábban megmutattuk, a $c_{I,e}/c_I$ hányados mérésével kísérletileg meghatározható az 1. egyenletben szereplő integrál értéke. Az alábbiakban megfelelő modellfeltevések segítségével, a makroionok paramétereinek felhasználásával fejezzük ki ezt az integrált.

Az 1. összefüggés kifejtéséhez mindenekelőtt specifikálnunk kell a rendszer „elektromos szerkezetét". Tételezzük fel, hogy a tenzid individuális ionok és kémiailag kötött ionhalmazok, aggregátumok formájában van a rendszerben. Az aggregátumok csoportjait a polimerláncok kötik össze. Osszuk a teljes térfogatot olyan cellákra, melyek mindegyikében egy polimer található (V_{pol}). Ezekután osszuk az így kapott cellákat (V_{pol}) további kisebb cellákra (cella a cellában), melyek mindegyike egy tenzidaggregátumot tartalmaz. Ha a tenzidaggragátumok száma kicsi és/vagy a polimerkoncentráció elegendően nagy ahhoz, hogy V_{pol} összemérhető legyen a polimer-gombolyag méretével, akkor a tenzidaggregátumok eloszlása a teljes térben statisztikusnak tekinthető. Méréseinket erre az esetre korlátoztuk. Mivel a PVP-oldatok jellemző viszkozitása 0.18 $dm^3.g^{-1}$, a z-átlag inerciasugara pedig $5{,}87\times10^{-6}$ cm, a fenti követelmény teljesülése 0,2% polimerkoncentráció fölött várható. Valójában a polimerszegmensek már ennél kisebb koncentráció-tartományban is egyenletesen betöltik a rendelkezésre álló teret, mert a semleges polimer a komplexképződés hatására polielektrolittá alakul és a hidrodinamikai térfogata az eredetinek sokszorosára nő.

Osszuk fel a V oldattérfogatot elektromosan semleges ekvivalens gömbcellákra[8,9], melyek mindegyike tartalmazzon egy tenzidaggregátumot és a megfelelő mennyiségű elektrolitot. Az 1. egyenletet egyetlen cellával kifejezve:

$$c_I = c_{I,e}\frac{3}{R^3 - a^3}\int_a^R \exp(y) r^2 dr\,, \qquad (3)$$

ahol R a cella sugara, a pedig a tenzidaggregátum szénhidrogénmagjának sugara. A cellasugár és a tenzidmag sugara az alábbi összefüggésekkel adható meg:

$$R = \left(\frac{3m}{4\pi N_A c_{aggr}}\right)^{1/3}\,, \qquad (4)$$

és

$$a = \left(\frac{3mv_o}{4\pi N_A}\right)^{1/3}, \qquad (5)$$

melyben v_o a tenzid-alkil-láncok móltérfogata az aggregátumban.

Az $y(r)$ függvény a PB-egyenlettel adható meg, amely gömbszimmetrikus esetben az alábbi alakban írható fel 1:1 elektrolitokra:

$$r^{-2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dy}{dr}) = \frac{2e^2c_{NaDS,e}}{\varepsilon kT}\sinh(y). \qquad (6)$$

Az egyenlet megoldásához szükséges peremfeltételek a fizikai modell alapján a következő formában adhatók meg: az aggregátum szénhidrogénmagjának felületén $(r = a)$ $y = y_o$, míg a cellahatáron $(r = R)$ $(dy/dr)_R = 0$. Az aggregátum elektromos szerkezetét a legegyszerűbb Goüy-Chapman-modellel írtuk le. Az a legkisebb távolság, amelyig a mozgékony ionok az aggregátumot megközelíthetik (a), az aggregátum szénhidrogénmagjának sugara. A polimerszegmensek sűrűsége az aggregátum körül kicsi, ezért hatásukat az ioneloszlásra elhanyagoltuk. Az aggregátum felszínének közelében a használt modell aligha korrekt, ennek azonban nincs jelentősége, mert a 3. egyenlettel megadott integrál érzéketlen az aggregátum felszínközeli elektromos szerkezetére (ugyanis az ionok hozzájárulása az integrálhoz r^2dr -rel arányos, amely r csökkenésével rohamosan csökken).

A 6. egyenletet, a 4. és 5. egyenletből számolt a és R értékek mellett, egy negyedrendű Runge-Kutta módszerrel oldottuk meg, egy önkényesen választott m értékre ($v_{o,NaDS}$ =212,4 cm^3mol^{-1} felhasználásával[12]). Ezután megoldottuk a 3. egyenletet majd összehasonlítottuk a számolt és a mért $c_{I,e}/c_I$ értékeket. A 6. egyenlet megoldását és az annak alapjául szolgáló m értéket akkor fogadtuk el, ha a számolt és mért $c_{I,e}/c_I$ értékek 1%-on belül megegyeztek.

Megjegyezzük, hogy a redukált potenciálnak a cellahatárra kapott értékéből ($y(R)$) a polimer-tenzid-oldat (excess) ozmózisnyomását (π) is meg lehet határozni, ugyanis $r = R$ -nél az elektromos térerő elenyészik, így az ozmózisnyomás az alábbi összefüggéssel adható meg[9]:

$$\pi = RTc_{NaDS,e}(e^{y(R)} + e^{-y(R)} - 2). \qquad (7)$$

Kísérleti rész

Anyagok

A kísérletekhez használt PVP-t (Fluka K-90, M_w = 1,06 x 10^6 sztatikus fényszóródás mérésből) az elektrolitszennyezésektől való megtisztítás céljából kevertágyas ioncserélővel kezeltük[13]. A tenzidként használt NaDS Merck gyártmányú, melyet forró (1:1) benzol-alkohol-elegyből kétszer átkristályosítottunk. A kritikus micellaképződési koncentráció (cmc) konduktometriás mérésből 8,2 mM-nak adódott.

Potenciometrikus mérések

Az alábbi galváncellák elektromotoros erejét (E) mértük Radelkis kutatási pH-mérő segítségével 25,0±0,1 °C-on, a polimer-tenzid-oldatban, a NaDS koncentrációjának függvényében:

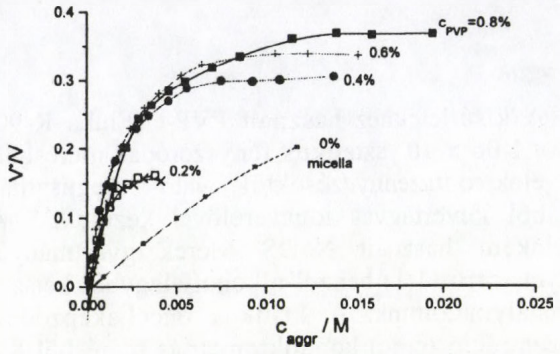
Cella 1: Na-üveg/ c NaDS, c_p PVP/ Au/Hg/Hg_IDS

Cella 2: Na-üveg/1x10^{-4} NaI, c NaDS, c_p PVP/Ag/AgI.

A nátrium-ionokat ionszelektív üvegelektróddal (Radelkis), a dodecilszulfátot amalgámozott arany-elektródra felvitt másodfajú higany-dodecilszulfát elektróddal, a jodid-ionokat pedig jodidszelektív (Radelkis) elektróddal mértük. A mért elektromotoros erőkből a Nernst egyenlet segítségével az átlagos ionaktivitásokat (a_{NaDS} és a_{NaI}) számoltuk. A NaI választása próba-elektrolitként nem kizárólagos. Erre a célra bármilyen elektrolit megfelel, ha nem kötődik specifikusan (kémiailag) a polimeren és az aktivitása reverzibilis elektródokkal mérhető. Kísérletileg ellenőriztük, hogy a NaI mérését sem a tenzid, sem a polimer jelenléte nem zavarja.

Eredmények és értékelés

A 2. ábrán a V^*/V relatív kizárt-térfogat értékeket tüntettük fel a polimer-komplexben lévő tenzid mennyiségének ($c_{aggr} = c_{NaDS} - c_e$) függvényében, különböző polimerkoncentrációjú oldatokra vonatkozóan. V^*/V függvénye a tenzidaggregátumok számának és méretének, az oldat ionerősségének és az aggregátumok közötti kölcsönhatásnak. Szabad micellák képződése esetében ($c_p = 0$) az ionerősség a micellák számának növekedésével közelítőleg állandó, ezért nem-kölcsönható micellák esetében V^*/V-nak lineárisan kellene növekedni az aggregált tenzid koncentrációjával. A 2. ábrán feltüntetett adatok alapján a micellákra vonatkozó V^*/V vs. c_{aggr} függvény kezdetben valóban lineáris, a koncentráció

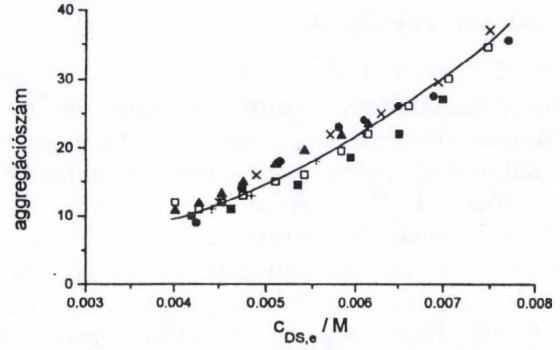


2. ábra

A relatív kizárt-térfogatok a polimer-komplexben lévő tenzid mennyiségének ($c_{aggr}=c_{NaDS}-c_e$) a függvényében.

növekedésével azonban eltér a lineáristól. Ezt az eltérést az aggregációszám növekedésével és/vagy a micella-micella kölcsönhatással lehet értelmezni, mert mindkét hatás csökkenő kizárt-térfogatot eredményez. Polimer jelenlétében a V^*/V vs. c_{aggr} függvény telítési görbe típusú. A kezdeti meredekség (ebben a koncentráció-tartományban az aggregátumok közötti kölcsönhatás elhanyagolható) nagyobb, mint a szabad micellák képződése esetén. Ez arra utal, hogy a polimerhez kötött tenzidaggregátumok aggregációszáma lényegesen kisebb, mint a micelláké. Növekvő tenzidkoncentrációval az összes paraméter, amely a kizárt térfogatot befolyásolja, a V^*/V értékeknek a lineáristól csökkenő eltérését eredményezi. Ezek a paraméterek az ionerősség növekedése (c_{cr}-tól a cmc-ig), az aggregációszám növekedése és az aggregátumok közötti növekvő kölcsönhatás.

A szabad micellák aggregációszáma az inert nyomelektrolit adagolási módszerrel $m=49$-nek adódik, amely érték jól egyezik a fényszórásmérések alapján meghatározott aggregációszámmal ($m=57$)[14].

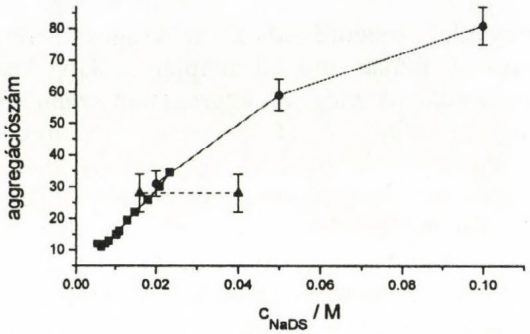


3. ábra

Az aktivitásmérésekből számolt aggregációszámok az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében. (A szimbólumok megfelenek a 2. ábrán használtaknak.)

A 3. ábrán az aktivitásmérésekből számolt aggregációszámokat tüntettük fel az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében. A mérések jól reprodukálhatók (σ =±3) valamennyi vizsgált polimerkoncentráció esetében. E mérésekből az alábbi következtetések vonható le:

- a polimeren kötött tenzid aggregációszáma kisebb, mint a szabad micelláké
- az aggregációszám növekszik az egyensúlyi tenzidkoncentrációval
- az aggregációszám a kísérleti hibán belül független a polimerkoncentrációtól.



4. ábra

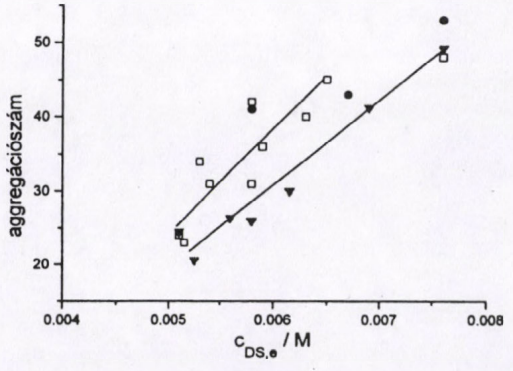
Az aggregációszámok a teljes tenzidkoncentráció függvényében a PVP-NaDS rendszerben. (● Zana és mts.[15] c_p =0.3-1.8%, ▲ Lissi és mts.[16] c_p =1%, ■ ez a munka c_p =0.8%)

Az 4. ábrán a PVP-NaDS rendszerre vonatkozó irodalmi aggregációszámokat foglaltuk össze. c_{NaDS}=20 mM koncentráció körül a különböző módszerekkel mért adatok ugyanabba a szűk tartományba esnek. Zana és mts.[15] dinamikus fluoreszcencia-quenching mérésekkel növekvő aggregációszámokat észleltek a tenzidkoncentráció növekedésével. Lissi és Abuin[16] viszont a koncentrációtól függetlennek találták az aggregációszámot. Utóbbi szerzők azzal magyarázták az eltérést, hogy Zana-ék méréseiben a tenzidkoncentráció olyan nagy volt, hogy a rendszerben szabad micellák is jelen voltak, aminek az eredményeként a kötött és a szabad micellák aggregációszámának "átlagát" mérték. Valóban, a PVP 1 %-os oldata maximálisan 35 mM tenzidet képes megkötni, a tenzid feleslege pedig szabad micellákat képez. Következésképpen Zanáék munkájában csak a legalacsonyabb koncentrációra vonatkozó adat jellemzi a polimer-tenzid-komplex aggregációszámát. Lissi és munkatársa méréseiben azonban olyan nagy az aggregációszám hibája (σ =±6), hogy a vizsgált koncentrációtartományban az aggregációszám változó vagy konstans voltára nem lehet szignifikáns megállapítást tenni.

Jelen munkában a tenzidkoncentráció függvényében az aggregációszám szignifikáns növeke-

dését mértük a Lissi és munkatársa által vizsgáltnál kisebb koncentrációtartományban. Az aggregációszám növekedését a fluoreszcencia-quenching mérésekkel más polimer-tenzid rendszerekre meghatározott adatok is valószínűsítik, ugyanis kivétel nélkül növekvő aggregációszámot kaptak a tenzidkoncentráció függvényében valamennyi eddig vizsgált rendszerre, pl. PEO -NaDS [16-18] PEO-NaTS[18], PVA-NaDS[19], PVME-CTAB[20], PPO-CTAB[20], PPO-CTAC [21] és PVOH-Ac - CTAC[21].

Az irodalomban korábban még nem tanulmányozták az aggregációszámnak az egyensúlyi tenzidkoncentrációtól való függését. Ez azzal hozható összefüggésbe, hogy a fluoreszcenciás módszerek értékelése során a munkaigényes módszerekkel meghatározható egyensúlyi tenzidkoncentrációt konstansnak szokták tekinteni (vagy a c_{cr}, vagy a cmc értékével közelítve azt). Ennek következményeként rutinná vált, hogy az aggregációszámot a összes (kötött és szabad) tenzid-koncentráció függvényében ábrázolják különböző polimerkoncentrációk mellett, ami ahhoz a téves következtetéshez vezetett, hogy az aggregációszám változik a polimerkoncentrációval. Ez a függés azonban látszólagos. Amint a 3. ábrán megmutattuk, az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében ábrázolt aggregációszám a kísérleti hibahatáron belül mindegyik vizsgált polimerkoncentrációnál ugyanarra a görbére esik, vagyis nem függ a polimerkoncentrációtól. A PVP-NaDS rendszerre nem áll rendelkezésre elegendő adat, hogy ezt a megállapítást irodalmi adatokkal is alátámasszuk. Másrészt poli-etilénoxid (PEO) - NaDS rendszerre nagyszámú mérési adatot közöltek. Ezért ezeket a méréseket újraértékeltük a NaDS-nek a PEO-n történő kötési izotermáját felhasználva[6], és az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében ábrázoltuk a megadott aggregációszámokat. Az eredményt a 5. ábrán tüntettük fel. Az ábrából megállapítható, hogy a polimeren kötött tenzid aggregációszáma a PEO-NaDS rendszer esetében sem függ a polimerkoncentrációtól.



5. ábra

Az aggregációszámok az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében a PEO-NaDS rendszerben. (□ Zana és mts.[15], ● Francois és mts.[17], ▼ van Stam és mts.[18])

Az aggregációszám egyensúlyi tenzidkoncentrációtól való függése többféle hatással magyarázható. Az aggregátumképződés elektromos szabadenergiája függ az ionerősségtől, amelyet az egyensúlyi tenzidkoncentráció határoz meg. $c_{NaDS,e}$ a kritikus kölcsönhatási koncentrációtól a cmc-ig növekszik, miközben egyre több aggregátum kötődik a polimeren. Az egy tenzidionra vonatkoztatott képződési elektromos szabadenergia nagyobb ionerősségnél kisebb és mivel ez a szabadenergia-hozzájárulás pozitív (az aggregátumképződés ellen hat), azt eredményezi, hogy növekvő ionerősséggel az aggregátumok méreteloszlása a nagyobb mérettartomány felé tolódik. A másik hatás, amely az aggregációszámot befolyásolja, az aggregátumok közötti kölcsönhatás. Az aggregátumok méretét nem egyetlen aggregátum képződési szabadenergiájának minimuma, hanem a teljes rendszer szabadenergia-minimuma határozza meg. Könnyen belátható, hogy ha ugyanannyi tenzidion nagyobb aggregátumokat képez, akkor a közöttük fellépő kölcsönhatás kisebb, mert nagyobb az aggregátumok közötti átlagos távolság. Ezt a hatást a közönséges micellaképződés esetében sem elemezték még, mert az ismert micellaképződési modellek nem-kölcsönható micelláris rendszerekre korlátozódnak.

Összefoglalásként megállapítjuk, hogy az ionos tenzidaggregátumokat tartalmazó rendszerhez adott nyomnyi inert elektrolit aktivitásának mérése egyszerűen kivitelezhető módszert szolgáltat az aggregációszám meghatározásához. A módszer mind a micellák, mind a polimerkomplexben lévő tenzid aggregációszámának meghatározására alkalmas, továbbá alkalmazhatósága nem korlátozódik nem-kölcsönható ideális rendszerekre. A munka kísérleti részének fontos megállapítása, hogy a polimeren kötött tenzid aggregációszáma nem függ a polimer koncentrációjától, ellentétben az irodalomban elterjedt nézettel.

Köszönetnyilvánítás: E munka OTKA (No. T 015723) támogatással készült, amelyért köszönetet nyilvánítunk.

Összefoglalás

Ionos tenzidek aggregációszámának meghatározására új módszert dolgoztunk ki és polivinilpirrolidon - nátrium-dodecilszulfát komplexek vizsgálatára alkalmaztuk. A módszer a rendszerhez adott nyomnyi mennyiségű inert elektrolit aktivitásának mérésén és az aktivitásnak az ionok lokális eloszlásából történő számolásán alapszik. Az ioneloszlást a cella-modellre alkalmazott nemlineáris Poisson-Bolzmann-egyenlettel írtuk le.

Ellentétben az irodalomban eddig elfogadott nézettel megállapítottuk, hogy a polimer-tenzid-komplexben a tenzid átlagos aggregációszáma nem függ a polimerkoncentrációtól.

Study on polymer-surfactant complexes by a new potentiometric method

Tibor Gilányi and Imre Varga

A new method was developed for the determination of the aggregation number of ionic surfactants in polymer - surfactant complexes. The method is based on the comparison of the measured mean activity of an inert electrolyte added in trace amount to the system to that calculated from the distribution of ions in the macro-ionic system. The local distribution of ions was described by the non-linearised Poisson-Boltzmann equation applied for spherical cell model.

In contrast with the view generally accepted in the literature it was concluded that the mean aggregation number of the surfactant in polymer - surfactant complexes does not depend on the polymer concentration.

Irodalom

1. *Y.Li, P. L.Dubin*, In Structure and Flow in Surfactant Solutions; *C.A.Herb, R.K.Prud'homme*, Eds.; ACS Symposium Ser. *578*, Chapt. 23., 1944
2. *E. D.Goddard*, Colloids Surf., *19*, 255, 1986
3. *E. D.Goddard, K. P.Ananthapadmanabhan*, Eds., Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins, CRC Press: Boca Raton, 1992
4. *R.Nagarajan, K.Kalpakci*, Polymer Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., *23*, 41, 1982
5. *F.M.Winnik, S.T.A.Regismond*, Colloids Surf. A, *118*, 1, 1996
6. *T.Gilányi, E.Wolfram*: Microdomains in Polymer Solutions; Szerk.: P.L.Dubin; Plenum Press: New York, 1985
7. *B.Cabane, R.Duplessix*, J. Physique, *43*, 1529, 1982
8. *G.Gunnarson, B.Jönsson, H.Wennerström*, J. Phys. Chem., *84*, 3114, 1980
9. *R. A.Marcus*, J. Chem. Phys., *23*, 1057, 1955
10. *E.A.Guggenheim*: Thermodynamics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1977
11. *T.Gilányi*, Colloids Surfaces, *125*, 641, 1988
12. *Sz.Vass, T.Török, G.Jákli, E.Berecz*, J. Phys. Chem., *93*, 1758, 1989
13. *J.W.Vanderhoff*, Pure Appl. Chem., *52*, 1263, 1980
14. *H.F.Huisman*, Proc. K. Ned. Akad. Wet., Ser. B, *57*, 407, 1964
15. *R.Zana, J.Lang, P.Lianos*: Microdomains in Polymer Solutions; Szerk.: P.L.Dubin.; Plenum Press: New York, 1985
16. *E.A.Lissi, E.J.Abuin*, Colloid Interface Sci., *105*, 1, 1985
17. *J.Francois, J.Dayantis, J.Sabbadin*, Eur. Polym. J., *21*, 165, 1985
18. *J.van Stam, M.Almgren, C.Lindblad*, Progr. Col. Polym. Sci., *84*, 13, 1991
19. *J.van Stam, N.Wittouck, M.Almgren, F.C.DeSchryver, M.G.Miguel*, Can. J. Chem., *73*, 1765, 1995
20. *J.C.Brackman, J.B.F.N.Engberts*, Langmuir, *7*, 2097, 1991
21. *S.Reekmans, M.Gehlen, F.C.DeSchryver, N.Boëns, M.Van der Auweraer*, Macromolecules, *26*, 687, 1993

Budapest, ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék
Érkezett: 1998. XII. 11.
Közlésre elfogadtuk: 1999. II. 5.

Kémiai Közlemények

A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya Folyóirata

Főszerkesztő: ***Pungor Ernő***
Szerkesztő: ***Csákvári Béla***

Székfoglaló előadások – Inauguration lectures

Vértes Attila: Fullerénvegyületek Mössbauer-spektroszkópiája 99
Attila Vértes: Mössbauer studies of fullerene compounds

Orbán Miklós: Kémiai periodicitás időben és térben 109
Miklós Orbán: Chemical periodicity in time and in space

Kémiai Közlemények szerkesztősége
Csákvári Béla
1117 Budapest, Pázmány P. sétány 2
Tel.: (36-1)-209-0555, Fax: (36-1)-209-0602
E-mail: csakvari@para.chem.elte.hu

Kémiai Közlemények

Székfoglaló előadás
elhangzott 1998. december 15-én

Fullerénvegyületek Mössbauer-spektroszkópiája

Vértes Attila
a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

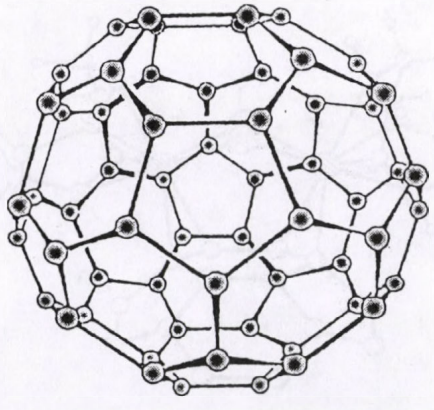
ELTE, Magkémiai Tanszék
1518. Budapest 112, Pf. 32.

Tisztelt Elnök Úr, Tisztelt Osztály, Kedves Vendégeink!

A fullerén szerkezetének létezését 1970-ben jósolta meg Osawa [1]. A C_{60} felfedezését Smalley, Kroto, Curl, Heath és O'Brien dolgozata jelentette be 1985-ben [2] és makroszkopikus mennyiségben Huffman és Krätschmer izolált először fullerént 1990-ben. [3]. A fullerének számos új kutatási irányt indítottak el a kémia területén. A különböző módon előállított koromban (például ívfényben, hélium atmoszférában elpárologtatott grafitban) C_{60} is képződik, illetve igen kis mennyiségben C_{70} és C_{84} is. Speciális körülmények között előállíthatók nanocsövek és nanokapszulák is.

A C_{60} az ikozaéderből csonkítással leszármaztatható félig szabályos test, amelynek hatvan csúcspontján helyezkednek el a szénatomok, kilencven él köti össze ezeket a pontokat és a testeket húsz darab szabályos hatszög és tizenkét darab szabályos ötszög határolja, a szabályos sokszögek oldalai azonos hosszúságúak. A csúcspontokban rendre egy ötszöglap és két hatszög találkozik, így a test rövid jelölése ikoza [5,6,6]. A C_{60} modelljét az 1. ábra szemlélteti.

A C_{60} molekula átmérője 710 pm, az egymással kapcsolódó hatszög-hatszöglapok C-C kötéshossza 140 pm, míg az illeszkedő ötszög-hatszöglapok C-C távolsága 145 pm (110 K hőmérsékleten mérve).



1. ábra. A buckminsterfullerén szerkezete.

A fullerénmolekulák megjelenése kihívást jelentett a preparatív vegyészek számára, ugyanis nyilvánvaló, hogy ezek lehetőséget nyújtanak új tipusú, ismeretlen tulajdonságokkal rendelkező vegyületek szintetizálására.

A molekulaszerkezet vizsgálattal foglalkozó kutatókat viszont az lelkesíti, hogy az új, fullerént tartalmazó anyagok szerkezetét, kémiai és fizikai tulajdonságait felderítsék.

Évente mintegy másfélezer fullerénekkel foglalkozó dolgozat jelenik meg és ez a szám is jelzi, hogy méltán kapták meg az 1996-os kémiai Nobel-díjat a fullerén felfedezői közül hárman: Curl, Kroto és Smalley.

A mi kutatócsoportunk számára is nagy örömet jelent minden olyan fullerénvegyület megjelenése az irodalomban és a valóságban, amelyik Mössbauer-aktív elemet is tartalmaz (általában központi fématomként), mert ez lehetőséget nyújt ahhoz, hogy a Mössbauer-spektroszkópia módszerével is hozzájáruljunk ezen új anyagok szerkezetének minél részletesebb felderítéséhez.

A Mössbauer-spektroszkópia a gamma-fotonok visszalökődés mentes, magrezonancia abszorpcióján alapul. Ezzel a módszerrel az atommag energianívóját igen nagy pontossággal (~ 10^{-13} eV) lehet mérni. Ez az érzékenység lehetővé teszi, hogy az atommag és az elektronok közötti kölcsönhatás révén, az elektronszerkezetben létrejövő változásokat érzékeljük és meghatározzuk.

A Mössbauer-spektroszkópia elméleti hátterének tárgyalására szűk keret egy székfoglaló. Ilyen információk találhatók magyar [4,5] és angol nyelvű [6-8] monográfiákban is. Jelen munkában két Mössbauer-paramétert, az izomereltolódást és a kvadrupólusfelhasadást használom, ezért ezúttal csak ezek meghatározására szorítkozom.

Az izomereltolódás (δ) a magenergiában bekövetkező olyan változás, amely az atommag és az őt körülvevő elektronfelhő elektrosztatikus kölcsönhatásának a következménye:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_g^2 - R_a^2) \left(|\psi_S(O)|^2 - |\psi_A(O)|^2 \right) \qquad (1)$$

ahol Z a rendszám, R_g és R_a a mag sugara gerjesztett, illetve alapállapotban, $|\psi_S(O)|^2$ az elektronok sűrűsége az atommag helyén a sugárforrásban és $|\psi_A(O)|^2$ az elektronsűrűség a mag helyén az abszorbensben.

A legnagyobb hatása az s elektronoknak van a δ-értékre, ugyanis ezeknek nem nulla a sűrűségük az atommag helyén. Az s elektronok populációját az oxidációs állapot határozza meg, de a nagyobb (l>0) mellékkvantumszámú pályákon lévő elektronok betöltöttsége is, az árnyékoló hatásuk révén, befolyásolják az s elektronok sűrűségét az atommag helyén. Tehát δ értéket a Mössbauer-aktív atom adott elektronszerkezete határozza meg.

A mért izomereltolódás, az elektronszerkezettől függő tagot és az úgynevezett másodrendű Doppler-eltolódást is (δ_D) tartalmazza:

$$\delta_{mért} = \delta + \delta_D \qquad (2)$$

Az utóbbi a Mössbauer-nuklid rácsrezgésének átlagos sebességnégyzetétől $< v^2 >$ függ:

$$\delta_D = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} E_\gamma \qquad (3)$$

ahol E_γ a Mössbauer-effektust szolgáló gamma-fotonok energiája.

A **kvadrupólusfelhasadás** a Mössbauer-aktív nuklidot körülvevő ligandumok és kötő elektronok által létrehozott inhomogén elektromos tér következménye. Ez a kölcsönhatás az atommag kvadrupólus momentuma (Q) és az atommag helyén lévő elektromos térgradiens között jön létre és a Hamilton-operátor technikával lehet leírni:

$$\overline{H} = \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{4I \cdot (2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_x^2 + I_y^2) \right], \qquad (4)$$

ahol $e^2 \cdot q$ a z irányú elektromos térgradiens (V_{zz}) abszolút értéke az atommag helyén. Q az atommag kvadrupólusmomentuma. I az atommag spinje.

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}},$$

ahol az indexek úgy vannak megválasztva, hogy

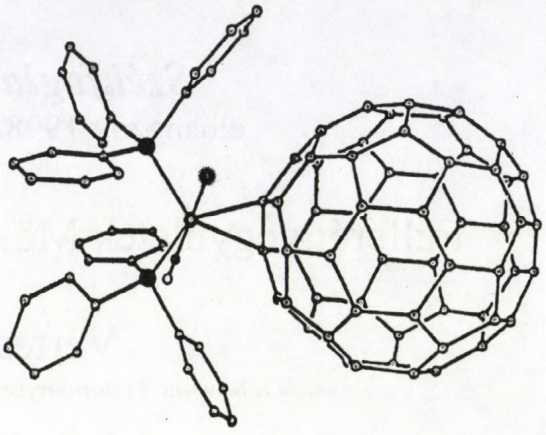
$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|.$$

A Mössbauer-spektrumban mért, kvadrupólusfelhasadásból származó vonalak a Hamilton operator sajátértékeit reprezentálják.

Székfoglalómban olyan, fullerént is tartalmazó anyagok Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatáról számolok be, amelyekben a Mössbauer-aktív atomok ^{193}Ir, ^{57}Fe és ^{151}Eu voltak.

1. ^{193}Ir Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok

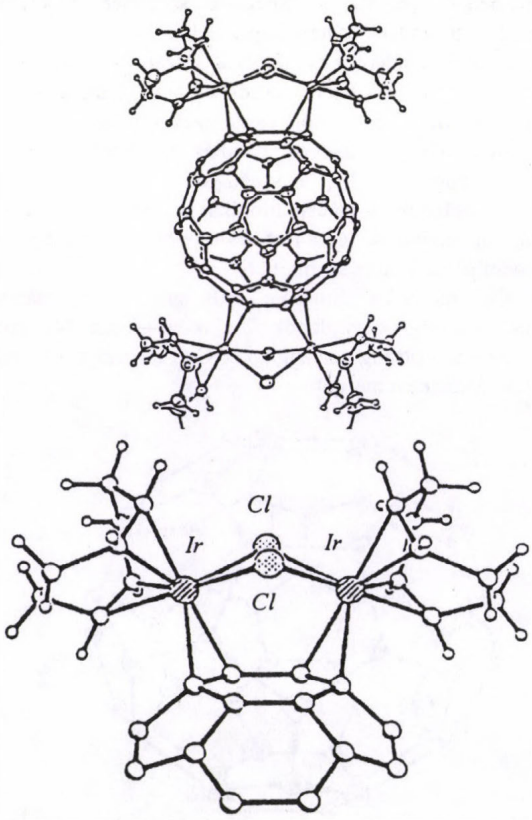
Balch és munkatársai 1991-ben számoltak be arról, hogy előállították a Vaska-féle komplex és a buckminsterfullerén adduktumját, a kloro-(karbonil)-bisz(trifenil-foszfin)-buckminsterfullerén-iridiumot:$(\eta^2\text{-}C_{60})IrCl(CO)(PPh_3)_2$ [9]. A vegyület szerkezetét a 2. ábra szemlélteti. Az általuk elvégzett szerkezetvizsgálat eredménye azt mutatta, hogy a fullerén két hatos gyűrűjének közös C-C atompárja koordinálódik a Vaska-féle komplex [10] központi irídiumatomjához. A η^2 kötésben az Ir-C távolság 219 pm, míg a C-C távolság 153 pm és a C-Ir-C kötésszög 41° nagyságú. A komplex további kötéstávolságai: Ir-P 238 pm, Ir-Cl 240 pm értékek, míg a P-Ir-P 113,3°, Cl-Ir-C(CO) 179,6° szöget zárnak be. A síknégyzetes geometriájú Vaska-féle komplexben a két trifenil-foszfin transz helyzetű, azonban a buckminsterfullerénnel képezett vegyületben sztérikus okok miatt közel cisz helyzetűvé deformálódnak. Így az ekvatoriális síkban helyezkedik el a két trifenil-foszfin P-atomja és a buckminsterfullerén két kötésbeli C-atomja, a karbonilcsoport és a klóratom pedig axiális helyzetű ligandummá válik.



2. ábra. Az $(\eta^2\text{–}C_{60})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ perspektivikus képe

Mivel a P-Ir-P kötésszög közel háromszorosa a C-Ir-C szögértékének, így a buckminsterfullerén adduktum erősen torzult oktaéderes geometriájú, szinte trigonális bipiramissá torzul. Hogy a Mössbauer-spektrumok alapján jobban megértsük a $(\eta^2\text{-}C_{60})$ hatását az irídium elektronszerkezetére, ezért, összehasonlításul, a Vaska-komplex és tetraciano-etilén adduktumját is elkészítettük és felvettük Mössbauer-spektrumát.

Rasinkangas és munkatársai 1993-ban számoltak be egy újabb, általuk előállított iridiumfullerén vegyületről, a di-μ-kloro-bisz(1,5-ciklooktadién)- diiridiumnak a buckminsterfullerénnel képzett adduktumjáról: $C_{60}[Ir_2Cl_2(1,5\text{-}COD)_2]_2$ [11]. A vegyület perspektivikus képét a 3. ábra mutatja be.



3. ábra. A $C_{60}\{Ir_2Cl_2(1.5\text{-}COD)_2\}_2$ perspektivikus képe

Az általuk elvégzett egykristály röntgensugár-diffrakciós mérések azt mutatták, hogy az iridium és a C_{60} szénatomjai közötti távolságok 220-223 pm intervallumba esnek és a két iridiumatom közötti távolság 346.5 pm.

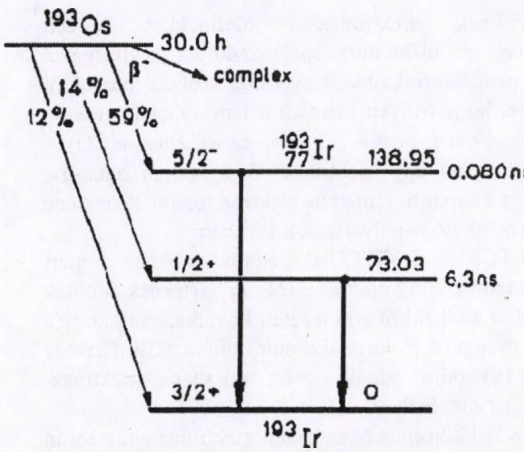
1.1. A felhasznált anyagok készítése

A Vaska-féle komplexet standard irodalmi eljárás alapján készítettük el, irídium(III)-triklorid trihidrátból, átkristályosított trifenil-foszfinból és frissen desztillált dimetil-formamidból. [12] A buckminsterfullerén adduktum szintézisére a Balch és munkatársai [9] által közölt eljárást használtuk fel. Ez szerint nitrogénatmoszférában a C_{60} bíborszínű, ekvimolekuláris benzolos oldatát adtuk a Vaska komplex sárga színű benzolos oldatához. A keletkezett mély barna oldatból barnásfekete kristályok formájában keletkezett az öt benzolmolekulát is tartalmazó $(\eta^2\text{-}C_{60})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2 \cdot 5C_6H_6$. A tetraciano etilén komplexeket szintén ekvimolekuláris mennyiségű kiindulási anyagok benzolos oldataiból választottuk le nitrogén-atmoszférában. [13]

Az $Ir_2Cl_2(COD)_2$ prekurzor előállításához az irodalomban található rutinmódszert használtuk [14]. Ebből 272 mg-ot adtunk nitrogén atmoszférában, egy 148 mg C_{60}-at tartalmazó 100 cm^3-es benzolos oldathoz. A homogén oldatból, 50 °C-on, nitrogén árammal párologtattuk el a benzolt. A maradék 15 cm^3-es oldatból 407 mg $C_{60}[Ir_2Cl_2(COD)_2]_2 \cdot 2C_6H_6$ terméket lehetett leszűrni.

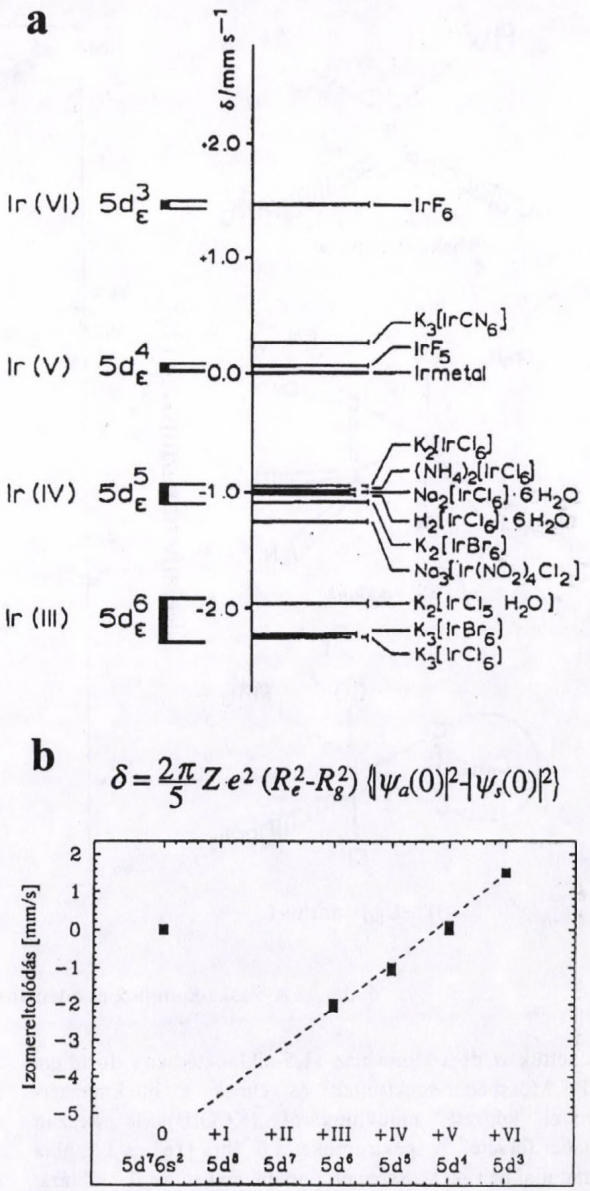
1.2. A ^{193}Ir Mössbauer-spektroszkópiája

A ^{193}Ir a ^{193}Os leányeleme és a bomlási sémát a 4. ábra szemlélteti. Ebből látható, hogy a ^{193}Os közepes élettartama 30 óra és ez azt jelenti, hogy a sugárforrást minden mérés után, nagy fluxusú reaktorban ($>10^{14}$ neutron $s^{-1}cm^{-2}$) fel kell aktiválni. A mi esetünkben ez a Garchingban (Németországban) működő kutatóreaktorban történt.



4. ábra. A ^{193}Ir mag bomlási sémája

Az ^{193}Ir mag 73 keV-es gamma sugárzásával 4,2 K hőmérsékleten történtek a mérések. A Mössbauer-forrás hexagonális szerkezetű ^{193}Os-fém volt, amelynek a kvadrupolfelhasadása 0,48 mm/s. Ezért a tanulmányozott minták kvadrupólus dublettjeinek egyedi sávjai nem írhatók le egyszerű Lorentz-függvénnyel és ezt a tényt figyelembe vettük az illesztési eljárások során.



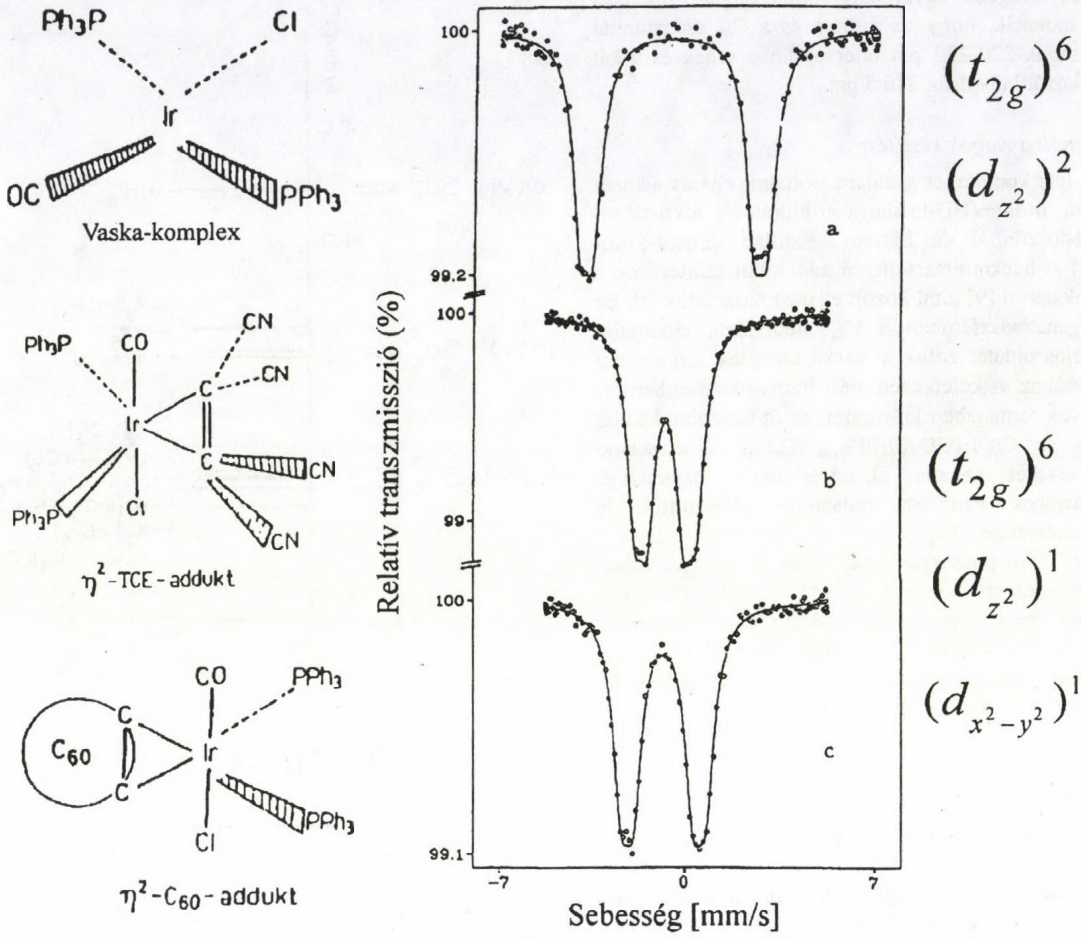
5. ábra. A ^{193}Ir (73keV) izomereltolódása (δ) az oxidációs állapot (a) és az elektronszerkezet (b) függvényében

Az 5/a és 5/b ábra bemutatja a Mössbauer-spektrumok izomer eltolódása és az iridium oxidációs állapota közötti kapcsolatot [15].

Az ábra alapján látható, hogy az izomereltolódás értéke nő (pozitív irányban), ha a d-elektronok száma csökken. Ez az eredmény azt is jelzi, hogy a $\Delta R/R$ arány
(a Mössbauer-aktív atommag sugarának relatív változása a gerjesztés hatására) a ^{193}Ir magban pozitív.

1.3. A mérési eredmények és azok értékelése

Megmértük a kloro-karbonil-bisz(trifenil-foszfin)-buckminsterfullerén-irídium (KKTFBI) Mössbauer-színképét és újra mértük a Vaska-féle komplexet és annak a tetraciano-etilén (TCE) adduktumját, a kloro-(karbonil)-bisz(trifenil-foszfin)-(tetraciano-etilén)-irídium Mössbauer-színképét is, hogy ezen mérések révén, gondosabb összehasonlítást és értékelést adhassunk.



6. ábra. A Vaska-komplex és adduktumjainak ^{193}Ir Mössbauer-spektrumai

Felvettük a di-μ-kloro-bisz (1,5-ciklooktadién) diiridium (KCOI) Mössbauer-spektrumát és ennek a buckminsterfullerénnel képzett adduktumjáról (KCOIB) is készült Mössbauer felvétel. A spektrumokat a 6. ábra [16] és a 7. ábra [17] mutatja be. A Mössbauer paramétereket az 1. táblázat foglalja össze. A KKTFI-t több szerző is megmérte előttünk [18-20] a KKTFITCE-re vonatkozóan pedig egy korábbi eredményt találtunk [21]. Ezek a mérések a hibahatáron belül megegyeztek az 1. táblázatban közölt eredményeinkkel.

1. táblázat

A mért ^{193}Ir Mössbauer-spektrumok paraméterei

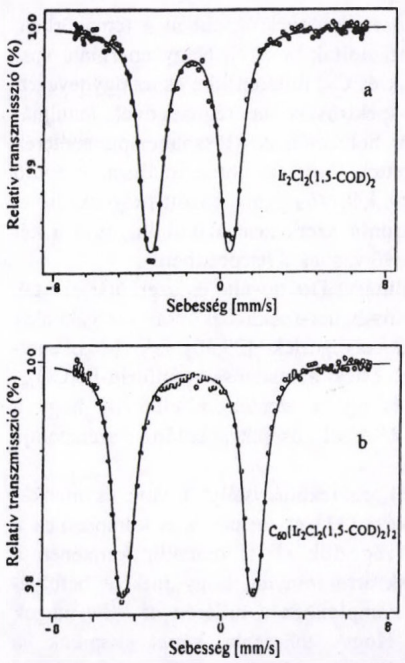
A tanulmányozott minta	Izomereltolódás* mm/s	Kvadrupolus-felhasadás mm/s
$IrCl(CO)(PPh_3)_2$ (KKTFI)	+0.02±0.01	6.52±0.03
$IrCl(\eta^2\text{-TCE})(CO)(PPh_3)_2$ (KKTFITCE)	-0.19±0.01	1.84±0.02
$IrCl(\eta^2\text{-}C_{60})(CO)(PPh_3)_2 \cdot 5C_6H_6$ (KKTFIB)	-0.26±0.01	2.71±0.02
$\{Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)\}_2$ (KCOI)	-0.88±0.01	3.81±0.015
$\{[Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)]_2\}_2 \cdot (\mu\text{-}C_{60}) \cdot 2C_6H_6$ (KCOIB)	-0.98±0.01	6.18±0.01

* A fém Ir-ra vonatkoztatva.

A KKTFI-nek elektronszívó olefinekkel képzett adduktumjaiban, az infravörös spektroszkópia segítségével mérhető CO nyújtási frekvenciát, ν(CO), szokták használni annak jelzésére, hogy milyen mértékű a fém → olefin irányú elektronelszívás [9,10]. A KKTFI -ben ez az érték ν(CO) = 1953 cm^{-1}, és ez nő egy elektronszívó ligandum hatására, jelezve, hogy a központi fématom elektrondonáló képessége csökken a CO nemkötő π-pályájának irányában.

A KKTFI-TCE és a KKTFI-C_{60} adduktumokban a mért ν(CO) értékek rendre 2057 cm^{-1} és 2014 cm^{-1} értéknek adódtak [9], és ezekből az értékekből arra lehetett következtetni, hogy a C_{60} valamivel gyengébb elektronakceptor, mint a TCE. Ezek az adatok fontos támpontot adnak a mért Mössbauer-spektroszkópiai adatok értelmezéséhez.

A tiszta KKTFI komplex Mössbauer-spektruma a 6/a ábrán látható. A mért izomereltolódás szokatlanul alacsony, közel van a nullához, tehát a fémirídiumra vonatkozó értékhez. Az ionos, oktaéderes irídiumvegyületekre vonatkozó izomereltolódás értékek, az oxidációs állapot függvényében az 5. ábrán vannak bemutatva [15]. Ha ezeket az értékeket a d^8s^0 konfigurációra extrapolálnánk, akkor egy -4 mm s^{-1} körüli izomereltolódás értéket kellene kapnunk. Az ehhez az extrapolált értékhez képest jelentősen pozitívabb mért érték (~0 mm s^{-1}) azt jelzi, hogy a 6s pályán jelentős a populáció.



$(t_{2g})^6$
$(d_{x^2-y^2})^1$
$(d_{z^2})^1$

$(t_{2g})^6$
$(d_{z^2})^2$

7. ábra. A di-μ-kloro-bisz (1,5-ciklooktadién)-diiridium és fullerénnel képzett adduktumjának ^{193}Ir Mössbauer-spektruma a) $\{Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)\}_2$ b) $\{[Ir(\mu\text{-}Cl)(COD)]_2\}_2\cdot(\mu\text{-}C_{60})\cdot 2C_6H_6$

Ez a mérési eredmény az 5d és a 6s pályák hibridizációjával értelmezhető, ugyanis mindkét pálya az irreducibilis négyzetes-sík (D_{4h}) szimmetriához tartozik. A fentebb említett vibrációs adatok azt jelzik, hogy a CO nyújtási frekvenciájával detektálható d-elektronsűrűség, az anya-komplexhez (Vaska) képest, csökken a KKTFI adduktumokban. Ily módon, azt lehetne várni, hogy az izomer-eltolódás értéke megnő az adduktumokban a KKTFI-hez képest. Ezzel szemben a mérések azt mutatták, hogy az izomer-eltolódás értékek negatív irányban változtak (-0.26 mm s^{-1} a KKTFI-C_{60}-ban és - 0,20 mm s^{-1} a KKTFI-TCE esetén). Ez az eredmény úgy magyarázható, hogy a 6s pályán az elektronsűrűség csökken az adduktumokban és ez túlkompenzálja a π-viszontkoordináció hatását, amely csökkenti a d-elektronok sűrűségét, illetve a d-elektron árnyékoló hatását. A 6s elektronok sűrűségének csökkentése érthető, ha figyelembe vesszük, hogy az adduktumokban lévő torzult oktaéder szimmetriája csökkenti az 5d-6s hibridizációt, a KKTFI-ben lévő négyzetessík szerkezetéhez képest. Mindazonáltal, a 6s pálya betöltöttsége még jelentős a KKTFI-TCE adduktumban. (Az 5. ábra alapján látható, hogy az üres 6s pályának sokkal negatívabb izomer-eltolódás értéket kellene eredményeznie.) Egy ideális oktaéderes szimmetria nem engedne meg s-d hibridizációt, így fel kell tételezni, hogy a viszonylag nagy s-elektronsűrűség oka az, hogy az adduktumokban az 0_h szimmetria erősen torzult. Továbbá még figyelembe kell venni azt is, hogy a két elektrongazdag foszfincsoport is növeli a 6s pálya elektronsűrűségét a KKTFI-ben, és az adduktumokban egyaránt.

Az irídiumion körüli koordinációs geometria nagyon hasonló a TCE és C_{60} adduktumokban. Mindkét molekula kétfogú ligandumként (η^2) kapcsolódik a központi irídiumhoz [9,22]. Ugyancsak hasonlóan nagy az elektronaffinitása a TCE-ben lévő két központi szénatomnak (a négy cianocsoport hatására) és a C_{60} szénatomjainak egyaránt [23]. Mivel a C_{60} és a TCE egyaránt lényegesen gyengébb σ-donor, mint a két foszfinligandum, feltehető, hogy az irídiumban az "s" elektronsűrűség összemérhető a kétféle adduktumban és az izomereltolódásban mért kis különbség a "d" pályák betöltöttségében fellépő különbségekre vezethető vissza. Ugyanis a KKTFI-TCE izomer-eltolódása egy kissé kevésbé negatív (-0,20 mm s^{-1}), mint a KKTFI-C_{60}-ban mérhető ilyen érték (-0,26 mm s^{-1}) és a TCE erősebb d-elektron akceptor, mint a C_{60}. (Ez a sorrend összhangban van a korábban említett ν (CO) adatokkal.)

Végül tekintsük át a kvadrupólusfelhasadás értékeket. Formálisan a központi Ir-atom oxidációs állapota +1 (kötőpályáinak szerkezete $5d^8 6s^0$). Az 1. táblázatban feltüntetett nagy kvadrupólusfelhasadás (~6,5 mm s^{-1}) az alacsony spinállapotú d^8 konfigurációval, illetve az üres (d_{x2-y2}) pályával magyarázható, ugyanis ez az elektronszerkezet jellemző a VIII-as csoport fémionjainak négyzetes-planáris koordinációs vegyületeire. A két adduktumban mért érték (KKTFI-TCE: 1,8 mm s^{-1} és KKTFI-C_{60}: 2,7 mm s^{-1}) lényegesen kisebb, mint az alapvegyületben talált érték. Ez a nagy különbség azzal magyarázható, hogy az e_g pályák nagyjából egyformán vannak betöltve az adduktumokban: $(t_{2g})^6(d_{x2-y2})^1(d_{z2})^1$, míg a Vaska-komplex elektronszerkezetére a $(t_{2g})^6 (d_{z2})^2$ formalizmust használhatjuk.

Mérési eredmények azt mutatták, hogy a KKTFI adduktumokban nőtt a kvadrupólusfelhasadás, ha csökkent a η^2 szubsztituens π-akceptor képessége [16], tehát minél kisebb a η^2 ligandum π-akceptor intenzitása, annál inkább nő a töltéssűrűség az ekvatoriális síkban. A KKTFI-C_{60}-ra vonatkozó nagyobb kvadrupólusfelhasadás (a KKTFI-TCE-hez képest) a C_{60} gyengébb π-akceptor képességére utal (a TCE-hez képest). Ez a modell összhangban van a Mössbauer-izomereltolódás értékének és a CO nyújtási frekvenciák fentebb tárgyalt kapcsolatával.

A ciklooktadiénes mintákra vonatkozó mérési eredményeket értékelve, a következőket kell végiggondolnunk. A KCOI prekurzorban az irídium körüli szimmetria közelítőleg sík-négyzetes [24], tehát hasonló a Vaska-komplex szimmetriájához. Mégis a kvadrupólus-felhasadás értéke lényegesen kisebb az KCOI-ben (3.81 mm s^{-1}) [25], mint a KKTFI-ben (6.18 mm s^{-1}). Ennek az adja magyarázatát, hogy az előbbiben sokkal gyengébb a szigma-lazító kölcsönhatás a ciklooktadién és a két klorid között, mint az utóbbiban a foszfinligandumok és a karbonil, klorid között. Így a KCOI-ben könnyebben kialakul a $(d_{x2-y2})^1(d_{z2})^1$ szimmetrikusabb töltéseloszlás, mint a KKTFI-ben.

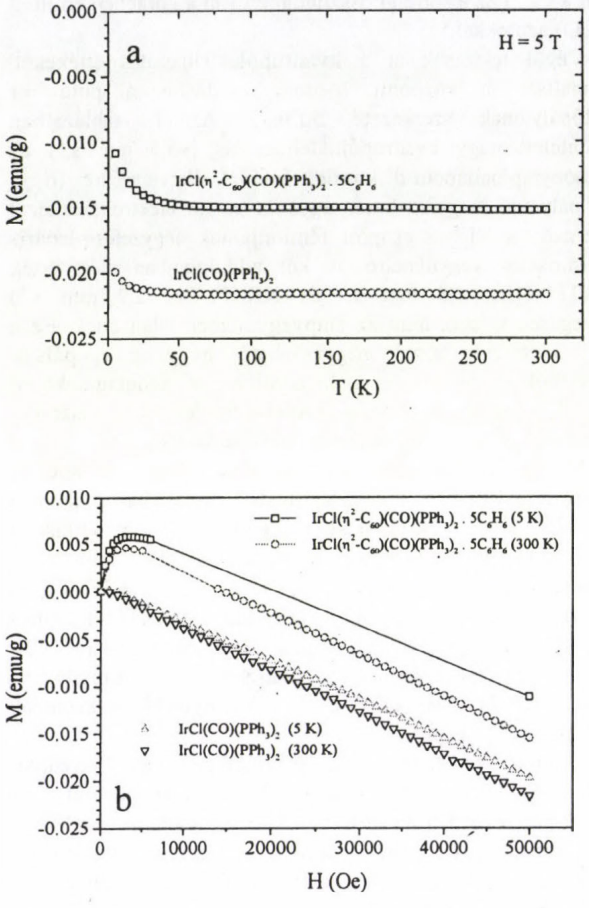
A ciklooktadién gyengébb szigmadonációja a 6s pályára abban is megnyilvánul, hogy az izomereltolódás értéke jóval kisebb (-0.88 mm s^{-1}), mint a foszfinligandumok esetén (+0.2 mm s^{-1}). Ha aztán a KCOI-ból adduktumot képezünk: KCOIB, akkor a (d_{x2-y2}) pálya töltése erősen delokalizálódik a π-akceptor fullerén irányába, ami csökkenti a töltéseloszlás szimmetriáját, tehát megnő a kvadrupólusfelhasadás.

Az elektronkonfigurációra vonatkozó feltevésünket mágneses méréssel is igyekeztünk igazolni [26].

1.4. A Vaska-komplex és a Vaska-fullerén adduktum mágneses viselkedésének vizsgálata.

Az előző fejezetben feltételeztük, hogy a Vaska-komplexben mért nagy kvadrupólusfelhasadás (~ 6,5 mm s^{-1}) a szingulett elektronszerkezetet $[(t_{2g})^6(d_z^2)^2]$ jelzi, míg az adduktumokban erősen lecsökkent ΔE_Q értékek (lásd 1. táblázat) pedig inkább a triplett elektronszerkezethez $[(t_{2g})^6 d_{x2-y2})^1(d_{z2})^1]$ rendelhetők. Ennek a munkahipotézisnek az

igazolására mágneses méréseket végeztünk. SQID (Superconducting Quantum Interference Device) készülékkel megmértük a Vaska komplex és a Vaska-fullerén adduktum mágnesezettségének hőmérsékletfüggését 5T állandó mágneses térben (8/a ábra) és a mágneses tértől való függését 5K és 300K hőmérsékleteken (8/b ábra).



8. ábra. Az $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ és az $IrCl(\eta^2\text{-}C_{60})(CO)(PPh_3)_2 \cdot 5C_6H_6$ mágnesezettségének függése a hőmérséklettől (5T állandó mágneses térben) (a) és a mágneses tértől (állandó 5K és 300K hőmérsékleten) (b) [26]

Mindkét mérés jelzi, hogy a mindkét anyagban lévő nagy hőmérsékletfüggetlen diamágneses járulék mellett, az adduktumban lényegesen nagyobb az alacsony hőmérsékleten megjelenő paramágneses járulék. A Curie-Weiss törvény illesztésével számolható Bohr-magneton értékek $\mu_{eff} = 0{,}047$ és $\mu_{eff} = 0{,}127$ a Vaska komplexre illetve a Vaska-fullerén adduktumra vonatkozóan. Ha figyelembe vesszük, hogy a tiszta triplett állapothoz $\mu_{eff} = 2$ Bohr-magneton érték tartozna, azt kell feltételeznünk, hogy a ΔE_Q értékek változása nem tiszta szingulett-triplett állapot átbillenést jelez, hanem csak elektronszerkezet-változási tendenciákat.

Meg kell jegyezni, hogy a 8/a és 8/b ábrákon bemutatott eredmények értékeléséből gyenge ferromágneses járulék és antiferromágneses kölcsönhatás is látszott. Ezek is hatással lehetnek a meghatározott Bohr-magneton értékekre. A tisztább kép eléréséhez további mérésekre és a kristályszerkezet és a mágneses tulajdonságok összehasonlítására lesz szükség.

2. ^{57}Fe Mössbauer-mérések.

Az első megbízható eredményekről, ebben a témakörben, Misof és szerzőtársai számoltak be [27]. Nagy energiájú vasionokat implantáltak C_{60} és C_{70} fullerénekbe és az úgynevezett "in-beam" Mössbauer-spektroszkópia segítségével tanulmányozták a vas beépülés helyzetét. A Mössbauer-paraméterek alapján arra következtettek, hogy az intersticiálisan beépülő vasatomok jelentős része két ötös gyűrű között helyezkedik el és a vasatomoknak hasonló szerkezete alakul ki, mint a két ciklopentadién között lévő vasnak a ferrocénben.

A $C_{60}Fe(CO)_4$ előállítását Douthwaite és szerzőtársai írták le először [28] és a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatokat két laboratóriumban is elvégezték [29,30]. A Mössbauer-paraméterek igen közel estek a maleinsav-anhidrid-$Fe(CO)_4$-ben mért értékekhez és így a szerzők feltételezik, hogy a fullerén két, kettős kötéssel összekapcsolódó szénatomja koordinálódik a vashoz.

A fullerén(ferrocén)$_2$ molekulakristályt Crane és munkatársai preparálták elsőként [31] és mi ennek a komplexnek a Mössbauer-vizsgálatát végeztük el. E témakör keretében a kutatási tevékenységünk arra irányult, hogy miként befolyásolja a C_{60}(ferrocén)$_2$ komplexben a fullerén az ^{57}Fe magok kémiai környezetét. Hogy teljesebb képet kapjunk a ferrocénhez csatlakozó ligandumoknak az ^{57}Fe magra kifejtett hatásáról, méréseket végeztünk a dekametil-ferrocén vegyületen is, valamint eredményeinket összevetjük a ferrocén vegyületen végzett Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel. E vizsgálatokról a Magy. Kém. Foly. 1999. évi 1. sz. 10-15. oldalán közöltük az eredményeket, ezért ezúttal e témakör összefoglalására szorítkozunk.

Az ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai méréseket C_{60}(ferrocén)$_2$ és dekametil-ferrocén mintákon $80<T<300$K hőmérséklettartományban végeztük. A ferrocént csak szobahőmérsékleten mértük. A Mössbauer-paraméterek azt mutatták, hogy nincs kimutatható kémiai kölcsönhatás a fullerén és a ferrocén között. A dekametil-ferrocén esetében a kismértékű izomereltolódás-csökkenés azt jelezte, hogy a metilcsoport donor jellege kis mértékben hat a vas elektronszerkezetére a ciklopentadién gyűrűn keresztül. A Mössbauer-vonalak aszimmetriáját vizsgálva azt találtuk, hogy a C_{60}(ferrocén)$_2$ esetében a Goldanskii-Karyagin effektus, a dekametil-ferrocénben pedig inkább a textúra volt az aszimmetria oka.

3. ^{151}Eu Mössbauer-vizsgálatok

Az európium-fullerid több változatát is elkészítették és leírták az utóbbi időben. Ginwolla és szerzőtársai az Eu_xC_{60} (x=1-6) sorozatot állítottak elő és röntgendiffrakciót, optikai spektroszkópiát és mágneses szuszceptibilitást használtak az anyagok vizsgálatára [32]. A röntgendiffrakció szerint, termékeiket amorfnak találták. Claves és munkatársai az Eu_3C_{60} és az Eu_6C_{60} tanulmányozásáról számoltak be [33,34]. Azt találták, hogy a minták összetétele nem teljesen sztöchiometrikus és a röntgendiffrakciós méréseik azt mutatták, hogy az $Eu_{\sim 3}C_{60}$ minta vakanciákat tartalmazó, felületen középpontban köbös (f.c.c.), míg az $Eu_{\sim 6}C_{60}$ szerkezete térben, középpontban köbös (b.c.c.) szerkezetű.

A Mössbauer-mérések számára Pekker Sándor [35] Eu_3C_{60} és $RbEu_2C_{60}$ összetételű mintákat készített. Mi ezeknek a mintáknak a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát végeztük el. Ugyanezen mintákon szinkrotronos röntgendiffrakciós mérések is készültek.

3.1. Az európium fulleridek előállítása

Au Eu_3C_{60} és az $RbEu_2C_{60}$ só előállítása folyékony ammóniában történt [35]. A módszer előnye az, hogy nem illékony fémek esetében is alkalmazható, továbbá az alacsony hőmérsékleten zajló folyamat miatt sem a C_{60} bomlásával, sem pedig a fémnek az edény falával történő reakciójával nem kell számolni. Ugyanakkor hátránya, hogy az ammónia nehezen távolítható el, a köztes termékek pedig a fullerid sókhoz képest is nagyon érzékenyek az oxigénre.

A komponensek sztöchiometrikus arányú keverékét (0,5 mmol) száraz kamrában (dry boxban) bemértük egy teflon csappal ellátott Schlenk-típusú lombikba, majd ezt egy inertgáz-vákuum rendszerhez csatlakoztattuk. Nagy tisztaságú ammónia gázt további szárítás és oxigénmentesítés érdekében fém nátriumra kondenzáltunk, majd a (kb. 10 ml) folyékony ammóniát krio-desztillációval reaktoredénybe juttattunk. Az edények hőmérsékletét folyékony nitrogén fölötti légtér segítségével szabályoztuk. Első lépésben az aktuális fém oldódott az ammóniában, amit a folyadék sötétkék színe jelzett. A hőmérséklettől függően 5-10 perc alatt beindult a kémiai reakció, ami a hőfejlődés miatt néhány percig a folyadék erőteljes forrását eredményezte. Kb. fél óra alatt az oldat elszíntelenedett, a fekete csapadék leülepedett. Ezt követően az ammóniát visszakondenzáltuk a tároló edénybe, majd a jobb homogenizálás érdekében a teljes folyamatot megismételtük. Az ammónia másodszori elpárologtatása után a rendszert evakuáltuk, majd a reaktoredényt leforrasztottuk. A termék ebben az állapotában nagy ammónia tartalmú, bizonytalan összetételű, amorf fekete por. A finom eloszlású szemcsék levegőre rendkívül érzékenyek.

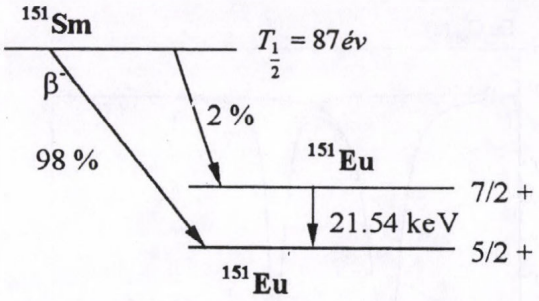
Az ammónia vákuumban történő hevítéssel távolítható el. Dinamikus körülmények között nem sikerült olyan oxigénmentességet biztosítani, ami megakadályozta volna az anyag károsodását hevítés közben. Ezért, a száraz kamrában őrléssel tovább homogenizált mintát leforrasztott, L alakú evakuált csőben hőkezeltük. A cső mintát tartalmazó szárát fokozatosan 330 °C hőmérsékletre melegítettük, miközben a másikat folyékony nitrogénben tartottuk. Négy nap hőkezelés után a mintát tartalmazó részt leforrasztottuk. Az így kapott anyag már nem tartalmaz ammóniát, de kristályossági foka még nem kielégítő. A kristályosítást 400 °C-on két hétig tartó hőkezeléssel végeztük.

Az Eu_3C_{60} mikrokristályos porok Röntgen-diffrakciós csúcsai élesek, a kapott rácsállandó megegyezik az irodalomban található szilárd fázisú reakcióval előállított mintáéval [33]: a=2.821±0.002 nm. A $RbEu_2C_{60}$ összetételű minta esetén nem sikerült tiszta fázist meghatározni.

3.2. ^{151}Eu Mössbauer-spektroszkópia

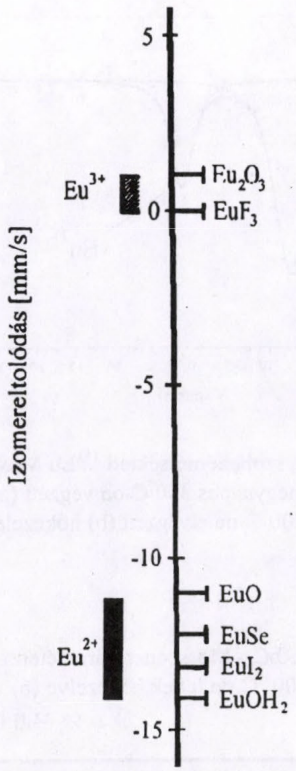
A ^{151}Eu anyaeleme a ^{151}Sm, amelyik 87 éves felezési idővel, béta bomlással alakul át európium-151-es nuklidá. A ^{151}Sm bomlásgörbéjét a 9. ábra szemlélteti. Ebből látszik, hogy a névleges aktivitásnak csak 2%-a szolgáltat 21.6 keV energiájú Mössbauer-aktív átmenetet.

A spektrumok felvételéhez 3.10^9 Bq aktivitású $^{151}SmF_3$ sugárforrást használtunk. A $4f^65d^16s^2$ elektronszerkezetű fémes európium kettes oxidációs állapotban (Eu^{2+}-vegyületekben) $4f^65d^1$ elektronkonfigurációjú és izomereltolódása -14 – -12 mms^{-1} között található. Az Eu^{3+} vegyületek $4f^6$ konfigurációjához -1-+0.3 mm s^{-1} izomereltolódás tartozik. Ezekből az



9. ábra. A ^{151}Sm mag bomlási sémája

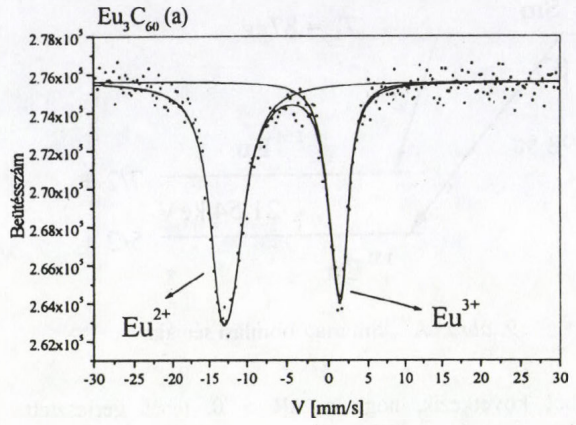
adatokból következik, hogy a $\Delta R > 0$, tehát gerjesztett állapotban nagyobb a ^{151}Eu mag sugara. Néhány európium vegyület és ötvözet izomereltolódás értékét a 10. ábra mutatja be.

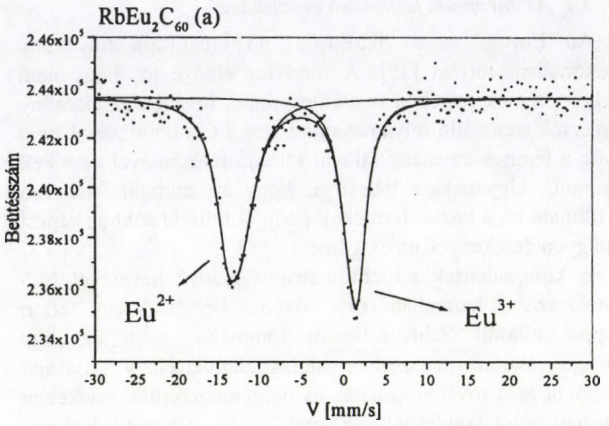


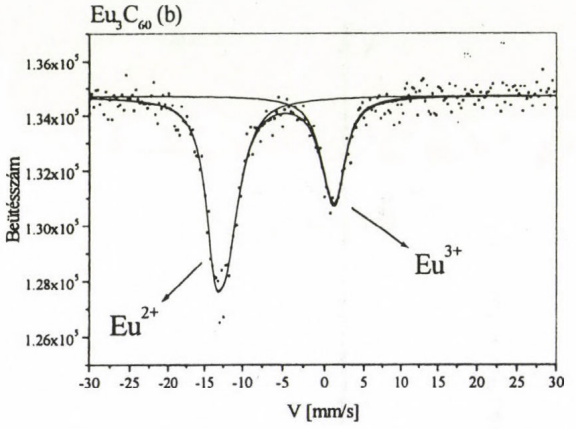
10. ábra. Különböző oxidációs állapotú európium-vegyületek izomereltolódásai

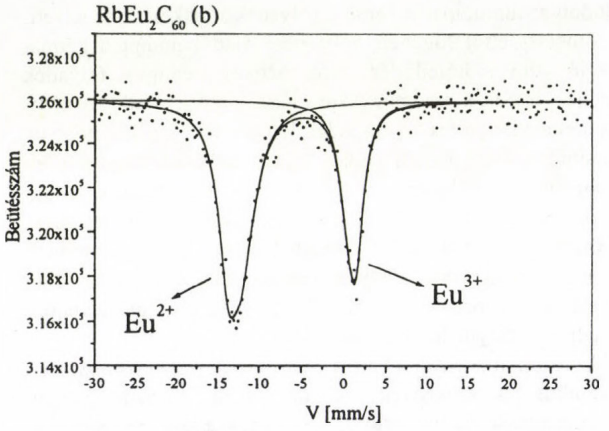
3.3. A mérések és értelmezésük

A mérések kiértékeléséhez rögzítettük a kvadrupólusmomentumot a gerjesztett és alapállapotban is: Q_{gerj}: = $1.5.10^{-28}m^2$ és Q_{alap}= $1.14.10^{-28}m^2$ [36]. A spektrumokat a 11. és 12. ábra mutatja be és a kiértékelések eredményeit, a spektrumok paramétereit az 2. táblázat sorolja fel. A leglényegesebb eredmény, hogy az európium mindkét oxidációs állapota jelen van és az utólagos hőkezelés hatására (400 °C-on, két hétig) megnő az Eu^{2+} részaránya az Eu_3C_{60} és $RbEu_2C_{60}$ mintában egyaránt. Ez a mérés azt jelzi, hogy a töltésmennyiség vándorol az Eu és C_{60} között, a hőkezelés hatására. Ez egy igen érdekes és új eredmény.









11. ábra. Az Eu_3C_{60} szobahőmérsékleti ^{151}Eu Mössbauer-spektruma az első négynapos 330°C-on végzett (a), és a második két hetes 400°C-on elvégzett (b) hőkezelés után

12. ábra. A $RbEu_2C_{60}$ szobahőmérsékleti ^{151}Eu Mössbauer-spektruma az első négynapos 330°C-on végzett (a), és a második két hetes 400°C-on elvégzett (b) hőkezelés után.

5. táblázat

Az Eu_3C_{60} és az Eu_2RbC_{60} Mössbauer-paraméterei. A minták négy napig 330 °C-on (a) és a Mössbauer-spektrumok felvétele után, ismét, két hétig 400 °C-on lettek hőkezelve (b). A kiértékelésnél a V_{ZZ} és η azonosnak lett választva a 4 db spektrumban. (A V_{ZZ} és az η definíciót a 4. egyenlet tartalmazza.)

		Eu_3C_{60} (a)	Eu_2RbC_{60} (a)	Eu_3C_{60} (b)	Eu_2RbC_{60} (b)
Relatív terület	(Eu^{2+})	**66.5 %**	**57.4 %**	**69.5 %**	**65.6 %**
	(Eu^{3+})	**33.5 %**	**42.6 %**	**30.5 %**	**34.4 %**
Izomereltolódás [mm s^{-1}]	(Eu^{2+})	**-12.66(4)**	**-12.84(6)**	**-12.69(5)**	**-12.72(5)**
	(Eu^{3+})	**1.23(4)**	**1.26(5)**	**1.07(7)**	**1.04(5)**
V_{ZZ} [10^{21} V/m^2]	(Eu^{2+})	**-6.7(3)**	**-6.7(3)**	**-6.7(3)**	**-6.7(3)**
	(Eu^{3+})	**3.7(4)**	**3.7(4)**	**3.7(4)**	**3.7(4)**
η	(Eu^{2+})	**0.5(1)**	**0.5(1)**	**0.5(1)**	**0.5(1)**
	(Eu^{3+})	**0.00(2)**	**0.00(2)**	**0.00(2)**	**0.00(2)**
A vonalak félérték-szélessége [mm s^{-1}]	(Eu^{2+})	**3.5(2)**	**3.3(2)**	**3.1(2)**	**2.9(2)**
	(Eu^{3+})	**2.1(1)**	**2.4(2)**	**2.9(2)**	**2.0(2)**

Az aszimmetria paraméter (η) az Eu^{3+}-ban közel van a nullához mindkét mintában (Lásd az 2. táblázatot). Ez egy axiálisan szimmetrikus elektromos térgradiensre utal az Eu^{3+} atommagja helyén.

Az Eu_3C_{60} – ban és az Eu_2RbC_{60} – ban az Eu^{2+} és Eu^{3+} Mössbauer-paraméterei, külön-külön, a hibahatáron belül megegyeznek. Ez az eredmény azt sugallja, hogy a leírt preparáció során nem vegyes rubidium-európium-fullerid keletkezett, hanem külön-külön képződött a fullerid az európiummal és rubidiummal.

A székfoglaló elmondásakor és e kézirat befejezésekor az európium-fulleridek vizsgálata még folyamatban van.

Köszönetek

Úgy alakult a pályám, hogy a nukleáris tudomány eredményeit igyekeztem a kémiai kutatásokban hasznosítani. Így aztán tartósan módszereim voltak, de a témáim nagy frekvenciával változtak. Ez csak úgy volt lehetséges, és lehetett valamennyire eredményes, ha mindig volt olyan társam is, aki már hosszabban elidőzött az adott témában és számomra, az átutazó számára, megbízható idegenvezető lehetett. Ennek következménye, hogy az elmúlt negyven évben több száz, minden földrészről származó, kollégának tartozom hálával, akik dolgozataim társszerzői voltak, vagy én voltam az ő társszerzőjük. Névszerinti felsorolásuk hosszadalmas lenne, de néhány nevet mégis említek.

Henry Leidheiserrel másfél évtizeden keresztül dolgoztunk igen szoros együttműködésben, miközben a több tucat cikk mellett magyar és amerikai fiatalemberek diplomamunkái, doktori, Ph.D. és kandidátusi disszertációi is elkészültek. Életem egy fontos szakasza zárult le, amikor Henry visszavonult.

Burger Kálmánnal 30 esztendeje, folyamatosan cseréljük gondolatainkat és rakjuk- és csiszoljuk össze részmunkáinkat. Ezek aztán, hál' Isten, sokszor álltak össze dolgozattá. Egyszer, néhai Korecz László barátunk közreműködésével is, könyvként jelent meg a közös munka. Jó érzés volt látni, hogy sok fiatal kutató, a világ különböző részein, ebből a könyvből tanulta a Mössbauer-spektroszkópiát.

Tanszéki kollégáimnak is köszönettel tartozom.

Amikor 1969-ben pozitronannihilációs labor építésébe kezdtem, Lévay Béla hamarosan csatlakozott hozzám, és a munka jelentős részét átvállalta. Nem biztos, hogy lett volna kémikus pozitronlabor Magyarországon a Béla nélkül. A Nagy Sanyi időnkénti "gógyizásai" jelentős lendületet adtak egy-egy munkának. A Magduska (Suba Lászlóné) precíz munkája évtizedeken keresztül jelentett számomra egy biztos, nyugodt hátteret. A Cila (Nagyné Czakó Ilona) igen jó vegyészként, és ügyeskezű kísérletezőként készített el sok, sikeres publikációt a Lehigh és az Eötvös egyetemen egyaránt. A Homonnay Zoli, lassan húsz éve, megállás nélkül, folyamatosan, megbízhatóan és tehetségesen szolgálja, műveli és gazdagítja a magkémiát. A Kuzmann Ernő lehengerlő munkakedvvel és munkabírással tolja, tuszkolja előre a Tanszék szekerét. A Süvegh Karcsi a pozitronmezők őre és művelője. Nélküle, talán már nem is pozitronoznánk és szegényebbek lennénk jónéhány "pozitronok látta" szép és érdekes történettel. A Tanszék zökkenőmentes működését Fruzsinának (Börcsök Lászlóné), Gabinak (Bor Istvánné), Mártinak (Jambrik Jánosné) és pénzügyminiszterünknek Magdikának (Benke Magdolna) is meg kell köszönnöm.

Az ifjú kollégák: Vankó Gyuri, Klencsár Zoli, Domján Attila, Bokor Mónika és Marek Tamás a tehetségüket és fel-fel buzgó szorgalmukat hozták a Magkémiára. Hogy meddig lesz folytatásunk? .....Az rajtuk múlik.

Feleségem, gyakran, egyedül vigyázott fiainkra, amikor én jöttem-mentem a világban. Köszönet érte.

Irodalom

1. E. Osawa, Kagaku, 25, 854 (1970)
2. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley: Nature, 318, 162, (1985)
3. W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, Nature, 347, 354, (1990)
4. Vértes A.: Oldatszerkezeti vizsgálatok Mösbauer-spektroszkópiával Akadémiai Kiadó, Budapest (1975)
5. Kiss I., Vértes A.: Magkémia Akadémiai Kiadó, Budapest (1979)
6. A. Vértes, L. Korecz, K. Burger.: Mössbauer spectroscopy Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1979)
7. A. Vértes, D. L. Nagy.: Mössbauer spectroscopy of frozen solutions Akadémiai Kiadó, Budapest (1990)
8. A. Vértes, Z. Homonnay.: Mössbauer spectroscopy of sophisticated oxides Akadémiai Kiadó, Budapest (1997)
9. A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee: Inorg. Chem., 30, 3980 (1991)
10. L. Vaska: Science, 140, 809. (1963) és Accts. Chem. Res. 1. 335 (1968)
11. M. Rasinkangas, T.T. Pakkanen, T.A. Pakkanen, M.Ahlgren, J. Rouvinen:J. Am. Chem. Soc. 115, 4901 (1993)
12. Inorg. Synth.: XI. 102. (1968)
13. W. H. Baddley: J. Amer. Chem. Soc., 88, 4545 (1966)
14. Inorg. Synth. XV 18, (1974)
15. G. K. Shenoy, F.E. Wagner: Mössbauer isomer shifts, North-Holland, (1978)
16. A. Vértes, M. Gál, F.E. Wagner, F. Tuczek, P. Gütlich: Inorganic Chemistry, 20, 4478 (1993)
17. F. Tuczek, M. Gál, F.E. Wagner, A. Vértes:Fullerene Science and Technology, 5(2) 443-4452 (1997)
18. H.H. Wickman, W.E. Silverthorn: Inorg. Chem., 10. 2333. (1971)
19. A.F. Williams, S. Bhaduri, A.G. Maddock: J. Chem. Soc. Dalton, 1958. (1975.)
20. F. Holsboer, W. Beck, H.D. Bartunik: J. Chem. Soc. Dalton, 1828. (1973.)
21. F. Holsboer, W. Beck, H.D. Bartunik: Chem. Phys Lett., 18. 217 (1973)
22. J.A. McGinnetty, J.A. Ibers: Chem. Commun., 235. (1968)
23. V. Ohsawa, T. Saji: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 781. (1992)
24. F. A. Cotton, P. Lahuerta, M. Sanau, W. Schwotzer: Inorg. Chim. Acta. 120, 153 (1986)
25. F. Tuczek, M. Gál, F.E. Wagner, A. Vértes: Electrochemical Society Proceedings 95-10, 1092 (1995)
26. Kiss László publikálatlan eredménye
27. K. Misof, G. Vogl, P. Fratzl, R. Sielemann, B. Keck, Y. Yoshida: Springer Series in Solid State Sciences, 117: Electronic Properties of Fullerenes Eds.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mekring, S. Roth: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1993) pp. 44-47.

28. R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens, and J. F. C. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1522 (1993)
29. C. Christides, E. Devlin, A. Simopoulos, M. F. Meidine, D. J. Evans, R. L. Paul: J. Phys. Chem. 98 (1994) 11666.
30. R. H. Herber, E. Bauminger, I. Felner: J. Chem. Phys. 104 (1996) 1.
31. J. D. Crane, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. Walton: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1764 (1992)
32. 32] A.S. Ginwalla, A.L. Balch, S.M. Kauzlarich, S.H. Irons, P. Klavins, R.N. Shelton.: Chem. Mater. 9, 278 (1997)
33. D. Claves, Y. Ksari-Habiles, G. Chouteau, Ph.Touzain.: Solid State Communications, 106, 431 (1998)
34. Y. Ksari-Habiles, D. Claves, G. Chouteau, Ph. Touzain, Cl. Jeandey, J.L. Oddou, A. Stepanov: J. Phys. Chem. Solids, 58, 1771 (1997)
35. Pekker Sándor nem publikált eredménye.
36. J. Lindén, J. Hietaniemi, E. Ikonen, M. Lippmaa, I. Tittonen, T. Katila, T. Karlemo, M. Karppinen, L. Niinistö, K. Ulakko.: Phys. Rev. B. 46 8534 (1992)

Összefoglalás

^{193}Ir Mössbauer-spektroszkópiai méréseket végeztünk irídiumkomplex modellvegyületeken. A Vaska-féle komplex néven is ismert kloro-(karbonil)-bisz(trifenil-foszfin)-irídium addícióval koordinálja a tetraciano-etilént (TCNE) és az újabban felfedezett szénmódosulatot is, a buckminster-fullerént (C_{60}). Egy másik méréssorozatban a di-μ-kloro-bisz(1,5-ciklooktadién) diirídium és ennek fullerénnel alkotott adduktumjának Mössbauer-spektrumait regisztráltuk. A 4,2 K hőmérsékleten elvégzett ^{193}Ir Mössbauer-spektrumok adatai meggyőzően bizonyítják azt, hogy a buckminsterfullerén dihapto-ligandum (η^2-C_{60}), bár π-akceptor jellege gyengébb, mint a hasonló koordinációs szférájú és geometriájú tetraciano-etilén ligandumé. A mért izomereltolódás értékek
(0 - −1 mm s^{-1}) azt jelzik, hogy az Ir 6s pályáján is jelentős a populáció.

A Mössbauer-spektrumok kvadrupólus felhasadása alapján feltételeztük, hogy a tanulmányozott vegyületek triplett formában: $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^1$ (kis felhasadás) és szinglett állapotban $(t_{2g})^6(d_{z^2})^2$ (nagy felhasadás) fordulnak elő.

^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai méréseket végeztünk C_{60}(ferrocén)$_2$ és dekametil-ferrocén mintákon 80<T<200K hőmérséklettartományban. A ferrocént szobahőmérsékleten újra mértük. A Mössbauer-paraméterek azt mutatták, hogy nincs kimutatható kémiai kölcsönhatás a fullerén és a ferrocén között. A dekametil-ferrocén esetében a kismértékű izomereltolódás-csökkenés azt jelezte, hogy a metilcsoport donor jellege kis mértékben hat a vas elektronszerkezetére a ciklopentadién gyűrűn keresztül.

A Mössbauer-vonalak aszimmetriáját vizsgálva azt találtuk, hogy a C_{60}(ferrocén)$_2$ esetében a Goldanskii-Karyagin-effektus, a dekametil-ferrocénben pedig inkább a textúra volt az aszimmetria oka.

A folyékony ammóniában előállított Eu_3C_{60} és $RbEu_2C_{60}$ vegyületek ^{151}Eu Mössbauer-spektrumai azt mutatták, hogy az Eu^{2+}/Eu^{3+} arány 2/1 mindkét fullerénben. (Feltételezve, hogy a vonalterületek reprezentálják a koncentrációkat.) Egy 400 °C-on elvégzett két hetes hőkezelés megnövelte az Eu^{2+} részarányát.

Mössbauer studies of fullerene compounds

Attila Vértes

We have measured the ^{193}Ir Mössbauer spectrum of the adduct of chlorocarbonylbis(triphenylphosphine)iridium ($IrCl(CO)(PPh_3)_2$) with buckminsterfullerene (C_{60}) and, for comparison, remeasured the spectra of both the parent compound and its adduct with tetracyanoethylene, (TCNE). In an other series of measurements di-μ-chloro-bis (1,5-cyclooctadiene) diridium, $Ir_2Cl_2(1,5\text{-}COD)_2$ and its adduct with C_{60} were studied. The values of the isomer shifts of the d^8s^0 configuration would give an isomer shift of about -4mm s^{-1}. The large positive shift to the observed value around 0 - −1 mm s^{-1} must be attributed to a significant population of 6s orbitals which can be rationalized in terms of a hybridization of $5d_{z^2}$ with 6s.

The relatively large quadrupole splittings measured in $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ and $[Ir_2Cl_2(1.5\text{-}COD)_2]_2C_{60}\cdot 2C_6H_6$ (6.52 mm s^{-1} and 6.18 mm s^{-1} respectively) were attributed to the $(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^0$ electronic configuration and the small splittings in $IrCl(CO)(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}TCNE)$, $IrCl(CO)(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}C_{60})\cdot C_6H_6$ and $Ir_2Cl_2(1.5\text{-}COD)_2$ were explained with $(d_{z^2})^1$ $(d_{x^2-y^2})^1$ triplet structure.

^{57}Fe Mössbauer measurements were carried out over the range 80<T<200K on decamethyl-ferrocene and C_{60}(ferrocene)$_2$. Ferrocene was also measured at room temperature. The obtained Mössbauer parameters showed that there is no measurable chemical interaction between C_{60} and ferrocene but the slightly decreased isomer shift of decamethyl-ferrocene (compared to that of ferrocene) demonstrated that the donor character of the methyl groups can have an effect on the electronic structure of iron (through the cp rings), as well.

The asymmetry of the Mössbauer lines were explained by both Goldanskii - Karyagin effect and texture of the samples. The texture was found to be dominant in decamethyl-ferrocene and the Goldanskii-Karyagin effect results in the major part of asymmetry in fullerene(ferrocene)$_2$.

Eu_3C_{60} and $RbEu_2C_{60}$ were prepared and ^{151}Eu Mössbauer spectra were recorded on these samples. It has been found that the ratio of the intensities of the Mössbauer lines belonging to the Eu^{2+}/Eu^{3+} was about 2/1 in both samples. A heat treatment at 400 °C in a two weeks period increased the concentration of Eu^{2+}.

Kémiai Közlemények

Székfoglaló előadás
elhangzott 1998. november 17-én

Kémiai periodicitás időben és térben

Orbán Miklós
A Magyar Tudományos Akadémia levelező tagja

ELTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
1518 Budapest 112, Pf. 32.

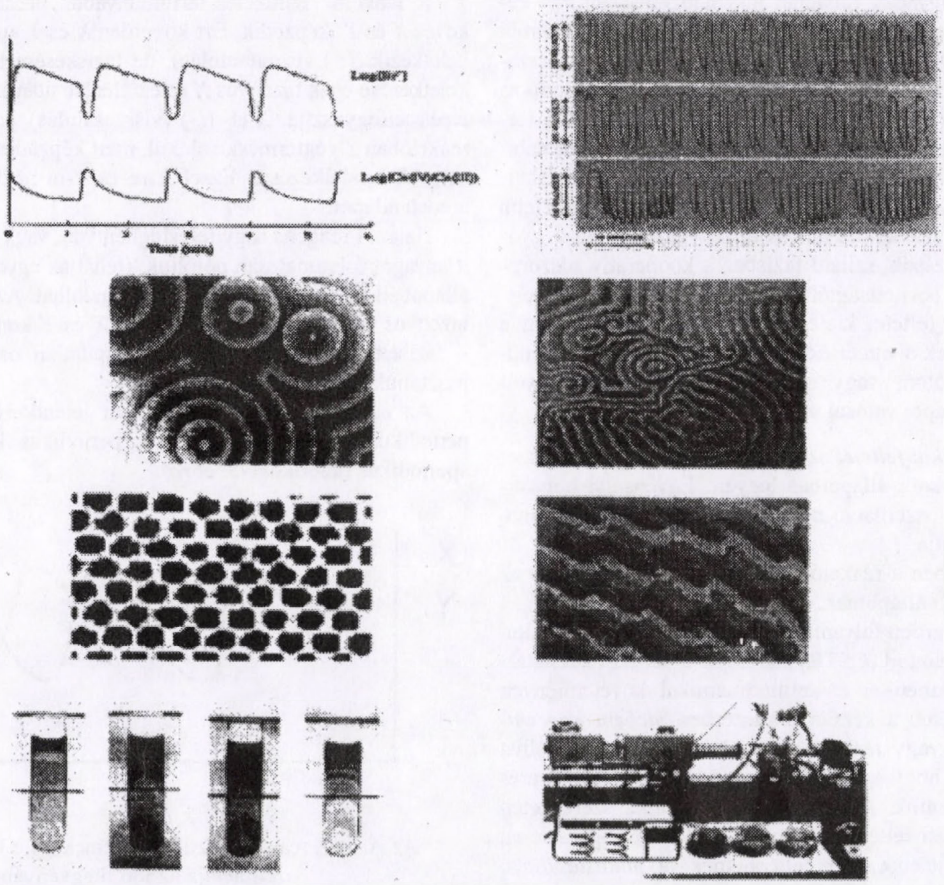
Tisztelt Elnök Úr, Tisztelt Kémiai Osztály, Hölgyeim és Uraim!

1. Bevezetés

Periodicitás alatt egy anyagi rendszer olyan struktúráltságát értjük, amelyben szabályosan ismétlődő szakaszok figyelhetők meg az időben vagy a térkoordináták függvényében.

A periodicitás *általánosan* megnyilvánuló jelenség. Az anyag valamennyi szerveződési szintjén kialakulhat, tehát a kémiai, fizikai, biológiai, geológiai, meteorológiai, technológiai, sőt a társadalmi és gazdasági folyamatokban is találkozunk időben vagy térben periodikus változásokkal, azok eredményeként megvalósuló periodikus struktúrákkal.

Előadásomban olyan kémiai reakciókról lesz szó, amelyek – bizonyos feltételek teljesülése esetén – képesek *időben szabályos jelek*, u.n. *oszcillációk* létrehozására, továbbá *térben szabályos mintázatok*, pl. koncentrikus körökből, sprirálhullámokból, pontokból, csíkokból, sávokból álló szerkezetek kialakítására. Néhány ilyen szerkezet látható az *1. ábrán.*



1. ábra
Periodikus koncentráció-eloszlások időben (oszcillációk), térben (2 és 1 dimenziós kémiai mintázatok) és oszcilláló kémiai reakciók tanulmányozására összeállított kísérleti berendezés

Kémiai periodicitást vagy kémiai struktúrákat speciális tulajdonságokkal bíró, speciális körülmények között lejátszódó *kémiai reakciók* és kapcsolódó *fizikai folyamatok* (pl. anyagtranszport, szorpció...) együttesen hozzák létre és tartják fenn.

A *kémiai eredetű* periodicitásnak 2 alapvető megjelenési formája van:

(a) Koncentráció oszcilláció az időskálán, amely az *oszcilláló kémiai reakciókban* valósul meg. Az oszcillációk időben stabil ciklusok, ezért az oszcilláló kémiai reakciók *időben periodikus struktúráknak* tekinthetők.

(b) Koncentráció oszcilláció a térkoordináták mentén, amely következménye a *kémiai mintázatképződés*, azaz *térben periodikus struktúra* kialakulása.

A továbbiakban bemutatom, hogy mik azok a *speciális tulajdonságok*, amelyekkel egy kémiai rendszernek rendelkeznie kell és mik azok a *speciális feltételek*, amelyek teljesülése szükséges ahhoz, hogy időben vagy térben periodikus struktúrák létrejöhessenek.

Időbeni vagy térbeni koncentrációváltozás spontán kialakulása egy kezdetben homogén kémiai rendszerben ***kinetikai és termodinamikai feltételekhez*** kötött.

Kinetikai feltételek a következők:

(a) nemlinearitás a kinetikában,
(b) visszacsatolások a mechanizmusban,
(c) parametrikus feltételek teljesülése.

(a) *Nemlinearitás* viszonylag könnyen megvalósítható, hiszen a nemlinearitás a kémiai kinetikában inkább szabály, mint kivétel.

(b) *Visszacsatolás* ritkábban teljesülő feltétel. A visszacsatolás azt jelenti, hogy egy folyamat mechanizmusában egy későbbi lépés terméke (eredménye) befolyásolja egy korábbi lépés sebességét, ez által a bruttó sebességet is: (+) visszacsatolás növeli, a (-) visszacsatolás csökkenti. A periodikus jelenségekben a (+) és (-) visszacsatolások szimultán fordulnak elő: egy cikluson belül a (+) visszacsatolás destabilizálja (gerjeszti), egy késleltetett (-) visszacsatolás restaurálja a rendszert. A kémiai visszacsatolások legismertebb *példái:* oldatfázisban az autokatalízis, gázfázisban a gyökös láncelágazások, szilárd fázisban a kooperatív adszorpciót követő, a borítottságtól függő felületi reakciósebesség.

(c) *Parametrikus* feltétel kielégülése azt jelenti, hogy van a paramétereknek olyan értéktartománya, amelyeknél a rendszerben monoton, vagy stacionárius viselkedés helyett periodikus állapot valósul meg.

Termodinamikai feltétel azt követeli meg, hogy a rendszer az egyensúlytól távoli állapotban legyen. Egyensúlyi helyzetben koncentráció oszcilláció nem léphet fel, ezt a termodinamika II főtétele tiltja.

Zárt rendszerben a reakció kezdeti szakasza tekinthető az egyensúlytól távoli állapotnak.

Nyitott rendszerben folyamatos *anyagtranszporttal,* pl. átáramlásos kevert reaktort (CSTR) alkalmazva teljesül a feltétel.

Az említett kinetikai és termodinamikai követelmények érvényesülése esetén a kémiai rendszerben *időbeni koncentráció oszcilláció* vagy *térbeni periodikus szerkezet* alakulhat ki, függően attól, hogy a reakció erős keverés, vagy a keverés kizárása mellett zajlik. A két periodikus kémiai szerkezeten kívül – más kezdeti feltételeknél, vagy reaktorkonfigurációnál – egyéb érdekes jelenségek is felléphetnek, pl. *multistabilitás, gerjeszthetőség, fázisszinkronizáció,* stb. Az egyensúlytól távoli állapotban lévő nemlineáris kémiai rendszerekben létrejövő viselkedési formákat közös néven ***egzotikus kémiai jelenségeknek*** hívjuk. Előadásomban csak az időbeni és a térbeni szerkezetek kialakulását tárgyalom.

1.1. *Koncentráció oszcilláció az időben*

Egy egyszerű modellreakción mutatom be, hogy miként alakulhat ki időbeni koncentráció oszcilláció a (+) és (-) visszacsatolások eredménye képpen.

Legyen egy feltételezett kémiai reakció bruttó egyenlete a következő:

$$A \xrightarrow{X,Y} Z$$

(Az *A* kiindulási anyag *X* és *Y* köztiterméken át *Z* végtermékké alakul.)

Normális esetben az *A* koncentrációja monoton csökken, *Z* koncentrációja monoton nő, *X* és *Y* koncentrációja egyetlen maximumot mutatva változik az időskálán.

Speciális esetben viszont (ha a már említett kinetikai és termodinamikai feltételek teljesülnek), *X* és *Y* koncentrációja ismétlődő minimum és maximum értékeket vesz fel, azaz *oszcillál.*

Oszcillációs mechanizmus többféleképpen felírható és magyarázható, pl. a következő 3 elemi reakcióval is:

$$A + X \rightarrow 2X \quad (1)$$

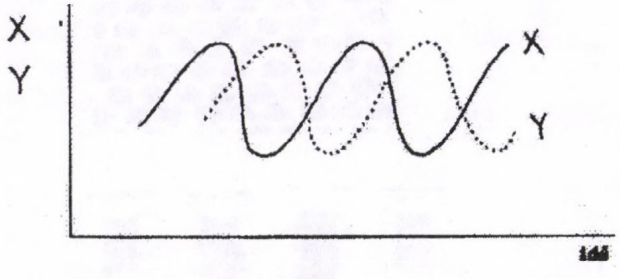
$$X + Y \rightarrow 2Y \quad (2)$$

$$Y \rightarrow Z \quad (3)$$

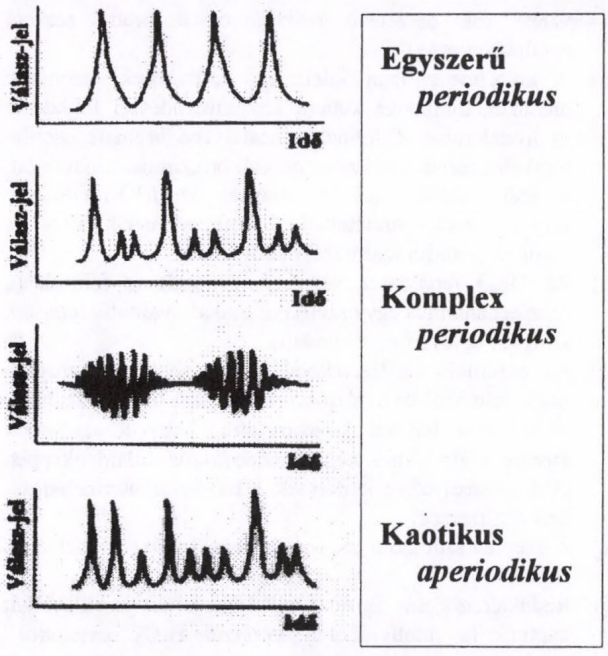
A reakció indukciós tartományában, lassú folyamatban, kevés *X* és *Y* képződik. Ezt követően *X* és *Y* autokatalitikusan keletkezik ((+) visszacsatolás), de fáziskéséssel, azaz *Y* gyors keletkezése csak bizonyos *X* érték elérése után kezdődik. A (2) lépés elfogyasztja *X*-et ((-) visszcsatolás), majd *Y* a (3) reakcióban *Z* végtermékké alakul, mert képződéshez további *X* nem áll rendelkezésre. Ezzel *X*-re és *Y*-ra nézve visszaáll az eredeti állapot.

Ha az *A* reagens nagy feleslegben van, vagy ha az elreagált *A* anyagot folyamatosan pótoljuk, (tehát az egyensúlytól távoli állapot áll fenn), akkor a ciklus újra indulhat. Az elemi lépések bizonyos sebességi állandói mellett *X* és *Y* koncentrációjának – fáziseltolással jelentkező – csillapítatlan oszcillációját tapasztaljuk (*2. ábra*).

Az oszcilláció többféle alakban jelentkezhet, pl . lehet periodikus (szabályos) egyszerű, periodikus komplex, vagy aperiodikus (kaotikus) *(3. ábra).*



2. ábra
Az A → Z reakció köztitermékeinek (X,Y) koncentráció oszcillációja az idő függvényében



3. ábra

1.1. Koncentráció oszcilláció a térben

Ha az összetétele alapján időbeni koncentráció oszcillációra képes *homogén* oldatban a mechanikai keveredést megakadályozzuk (pl. az elegyet néhány mm átmérőjű csőbe töltjük, vagy vékony rétegben oszlatjuk el, vagy gélbe ágyazzuk), akkor a reaktánsok csak diffúzió útján találkoznak. A reakció és diffúzió együttes hatása eredményeként, a kezdetben homogén oldat elveszti homogenitását és spontán, szerkezettel bíró rendszerré szerveződhet. Ezekben a szerkezetekben a koncentráció oszcillációja a hely vagy térkoordináták irányában alakul ki, ami *kémiai mintázatképződést* eredményez 1, 2 vagy 3 dimenzióban. Függően a visszacsatolásokért felelős aktivátor és inhibitor specieszek diffúzió állandójának arányától vagy ***dinamikus,*** vagy ***stacionarius szerkezet*** jöhet létre. Közel azonos diffúziós állandók esetén időben mozgó, nagyon eltérő diffúziós állandóknál időben állandó mintázat keletkezik.

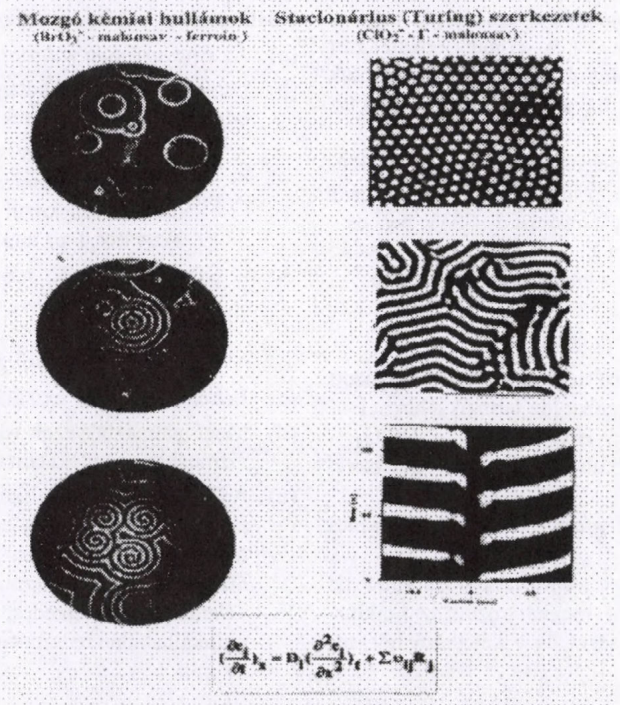
Dinamikus struktúra kialakulásakor egy ütemszabályozó (aktív) centrumból szabályos időközönként kémiai hullámfront indul el és terjed a közegben néhány mm/perc sebességgel. Oldatrétegben (2 dimenzióban) ez egyenletes sebességgel haladó *koncentrikus köröket,* mechanikus kezdeti beavatkozás esetén *spirálhullámokat* eredményez.

Stacionárius szerkezetek (Turing struktúrák) – 2 dimenzióban – szabályosan elhelyezkedő, néhány tized mm hullámhosszal jellemezhető *foltokból, csíkokból* vagy *sávokból* álló, időtől független rendezett mintázatok. Dinamikus és stacionárius kémiai szerkezetek 2 dimenziós változatban a *4. ábrán* láthatók.

Térben periodikus kémiai struktúrák kialakulása a *kémiai reakció* és a *molekuláris diffúzió* eredménye, tehát modellezésükhöz olyan parciális differenciál egyenletrendszert használunk, amely a kémiai mechanizmus megfelelő része mellett a diffúziós tagot is tartalmazza.

Kutatói pályám utóbbi 25 évében az időbeni és térbeni periodicitás csaknem valamennyi jelenségével foglalkoztam. Munkámban az időbeni periodicitás képviselte a legnagyobb részarányt, ezért – és a limitált előadási idő miatt is – továbbiakban csak az oszcilláló kémiai reakciókkal kapcsolatos eredményeinket ismertetem.

Bevezetésként idézem Ilya *Prigogine* Nobel díjas fizikus véleményét az oszcilláló kémiai reakciókról, amely vélemény Prigogine akadémiai székfoglalóján hangzott el: „Chemical oscillations are perhaps one of the most unexpected experiments of the century", azaz *„Az oszcilláló kémiai reakciók századunk egyik legváratlanabb (legérdekesebb) felfedezése".*



4. ábra. Mozgó (baloldali képsor) és álló (jobboldali képsor) kémiai hullámok

2. Oszcilláló kémiai reakciók oldatfázisban

2.1. Felfedezés és elismerés

Az első oldatfázisú kémiai reakciót (H_2O_2 bomlása IO_3^- jelenlétében) *Bray* 1921-ben, a másodikat (citromsav Ce(IV)-katalizálta bromátos oxidációja) *Belousov* 1951-ben fedezte fel, de megfigyeléseiket műterméknek (a II. főtétel megsértésének) tekintették. A kémiai oszcilláció realitását a tudományos világ csak a 60-as évek közepén ismerte el, az irreverzibilis termodinamika fejlődése (*Prigogine*), az első biokémiai oszcillátor felfedezése (*Chance*) és a Belousov reakció részletes tanulmányozása következményeként. Ez *Zhabotinsky* nevéhez fűződik, aki megismertette a világgal a Belousov reakciót.

A Zhabotinsky által módosított Belousov reakció (amit B-Z reakcióként ismer a kémiai irodalom) gyors és sikeres karriert futott be: a 70-es évek elején ismertté vált a mechanizmusa (*Field-Kőrös-Noyes*), matematikai modellt származtattak a mechanizmus alapján (*Oregonator*) és több, már említett jelenséget elsőként a B-Z rendszerben észlelték.

2.2. Saját előállítású rendszerek

A tudományág továbbfejlődése a Bray és B-Z rendszerek mellett más oszcilláló kémiai reakciók felfedezését igényelte. Ezek keresésében és kutatásában, versenyezve más laboratóriumokkal, a 70-es évek végétől veszünk részt, eredményesen. Az elmúlt közel 20 évben ***7 oszcillátor-család*** több, mint ***100 variánsát*** állítottuk elő, amely szám, a kémiai szakirodalomban nyilvántartott oldatfázisú oszcilláló rendszerek kb. háromnegyedét teszi ki. Rendszereinket számos ország laboratóriumában *modellként használják* térbeni szerkezetek előállítására, dinamikai viselkedések tanulmányozására, kémiai káosz létrehozására, demonstrációs kísérletként, sőt még analitikai célra is.

A *7 oszcillátor-családot* és tagjait összetételük szerinti bontásban mutatom be a *5. ábrán* . Az ábrán [zárójelben] tüntettem fel a nem saját előállítású, de igen lényeges tagját a családnak. A normál betűkkel szedettek a "nagy értékű" zárt rendszerben is működő oszcillátorok, a *dőlt* betűsök csak nyitott (CSTR) rendszerben oszcillálnak, a **félkövér** jelűek az u.n. minimális oszcillátorok.

A *minimális oszcillátor* a legegyszerűbb összetételű, legkevesebb komponensből álló, de az oszcillációhoz szükséges (+) és (-) visszacsatolásokat még tartalmazó, CSTR-ben oszcillációra képes rendszer. A minimális tag az oszcillátor család szíve, motorja. A család többi tagja ennek bővített variánsa.

2.2.1. Bromát oszcillátorok

A legrégibb, legnépesebb és legtöbbet tanulmányozott csoport, kb. 50 variánst foglal magába. Ide tartozik a híres B-Z rendszer is, amely összetétele: BrO_3^-- MA – H_2SO_4 - katalizátor. Kezdeti (70-es évek) kutatásaink a B-Z rendszerrel kapcsolatosak.

A BrO_3^- csoporthoz kötődő ***legfontosabb eredményeink*** a következők:

(a) A B-Z rendszerben *új kísérleti technikákat* – kalorimetriát és polarográfiát – alkalmazva meghatároztuk az 1 ciklusban átalakuló anyagmennyiséget és a keletkező hőt, továbbá sok összetevő reakció és a bruttó reakció entalpiaváltozását.

(b) A kaloriméter igen intelligens műszernek bizonyult: önállóan, minimális kutatói közreműködéssel felfedezte az irodalomban *UBO*-nak (uncatalyzed bromate oscillators) elnevezett, katalizátor nélküli bromát oszcillátorokat, az első körben ezek 23 variánsát. Az UBO rendszerek igen egyszerű összetételűek: 2 komponensből, BrO_3^- és fenol vagy anilin származékokból állnak.

(c) Az UBO rendszerek *vázmechanizmusát* is felírtuk (a vázmechanizmus egy oszcillátor család kvalitatív leírására szolgáló egyszerűsített modell).

(d) Az oszcilláló rendszerekben alkalmazható szubsztrátok nagy számából és a vázmechanizmussal történő szimulációból arra lehetett következtetni, hogy a *szubsztrát szerepe* a BrO_3^--hoz képest *másodlagos*, tulajdonképpen csak a szabályozó köztitermék, a Br^--ion újratermelődésében van szerepe.

(e) A szerves szubsztrát *szervetlen vegyületekkel* is helyettesíthető.

(f) Redukálószerként Br^--iont alkalmazva is oszcillációkat kaptunk: így jutottunk el a *„minimális BrO_3^- oszcillátor"* megtaláláshoz.

(g) Az UBO rendszerekben mozgó *kémiai hullámokat* és *stacionárius szerkezeteket* észleltünk, ha erősen színes köztitermékek keletkeztek. Néhány ilyen szerkezetet a *6. ábra* mutat be.

(h) Mozgó kémiai hullámokat színtelen oldatokban is kimutattunk. Különböző *redox-indikátorok* segítségével zöld, piros, kék stb. szerkezeteket állítottunk elő, pl. a BrO_3^- – 1,4-ciklohexándion (CHD) rendszerben.

2.2.2. Klorit oszcillátorok

A család kb. 15 rendszert tartalmaz. Az első, a legtöbb összetevőből álló tag (a zárójeles rendszer az *5. ábrán*) előállításában csak közvetett szerepem volt.

(a) Az *egyszerűsített változatok* saját termékek.

(b) Legjelentősebb családtag a ClO_2^- – I^- rendszer, ez *minimális változat*nak tekinthető;

  (i) ennek a rendszernek ismerjük legpontosabban a *kémiai mechanizmusát* az összes oldatfázisú oszcillátor közül (a mechanizmusban I_2 az aktivátor, I^- az inhibitor);

  (ii) a ClO_2^- – I^- rendszert malonsavval kombinálva *zárt rendszerben* is oszcilláló variánssá alakítottuk, amellyel gyönyörű *kémiai hullámok* és még szebb stacionárius *Turing struktúrák* állíthatók elő.

(c) Létrehoztuk ClO_2^- oszcillátorokat *egyéb szubsztrátokkal* is.

(d) Megfogalmaztuk ezek *vázmechanizmusát*, amely mechanizmusban az autokatalizátor a HOCl (*7. ábra*).

(e) A ClO_2^- – $S_2O_3^{2-}$ rendszerben *kémiai káoszt* mutattunk ki, amelyet oldatfázisban eddig csak a B-Z rendszerben találtak. (Már másodszor említem a káoszt, itt most definiálom: a *káosz* determinisztikus rendszerben létrejövő véletlenszerű viselkedés, esetünkben ez aperiodikus, reprodukálhatatlan oszcillációt jelent.)

Bromát oszcillátorok:

[BrO_3^- - citromsav - Ce(IV) - (H_2SO_4)]	Belousov 1951
[BrO_3^- - malonsav - kat - (H_2SO_4)]	B-Z 1964
BrO_3^- - $ArOH/NH_2$	Nem-katalizált (≈30 var.)
BrO_3^- - Red. - Kat.	Red. = 7; Kat. = 3
BrO_3^- - Br^- - Kat.	Kat. = 3
BrO_3^- - I^-	

Klorit oszcillátorok:

[ClO_2^- - IO_3^- - I^- - H_3AsO_3]	De Kepper 1980
ClO_2^- - IO_3^- - Red.	Red. = 6
ClO_2^- - I_2 - Red.	Red. = 3
ClO_2^- - I^- - Ox.	Ox. = 4
ClO_2^- - I^-	
ClO_2^- - $S_2O_3^{2-}$	
ClO_2^- - S^{2-} - Cu(II)	
ClO_2^- - I^- - MA	

Kén oszcillátorok:

S^{2-} - H_2O_2	
$S_2O_3^{2-}$ - H_2O_2 - Cu(II)	Cu(II)-katalizált
S^{2-} - ClO_2^- - Cu(II)	
$S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_8^{2-}$ - Cu(II)	
SCN^- - H_2O_2 - Cu(II)	

pH oszcillátorok:

H_2O_2 - S^{2-}	egy szubsztrátos
H_2O_2 - $S_2O_3^{2-}$ - Cu(II)	
IO_3^- - HSO_3^- - $Fe(CN)_6^{4-}$	két szubsztrátos
BrO_3^- - HSO_3^- - $Fe(CN)_6^{4-}$	

Átmenetifém (Mn) oszcillátorok:

[MnO_4^- - H_2O_2 - H_3PO_4]	Treindl 1986
MnO_4^- - Red. - Stab.	Red. = 11; Stab. = 3
MnO_4^- - Red.	Red. = AsO_3^{3-}
Mn(II) - Ox.	Ox. = IO_4^-
MnO_4^- - Mn(II)- Stab.	Stab. = 3

Bromit oszcillátorok:

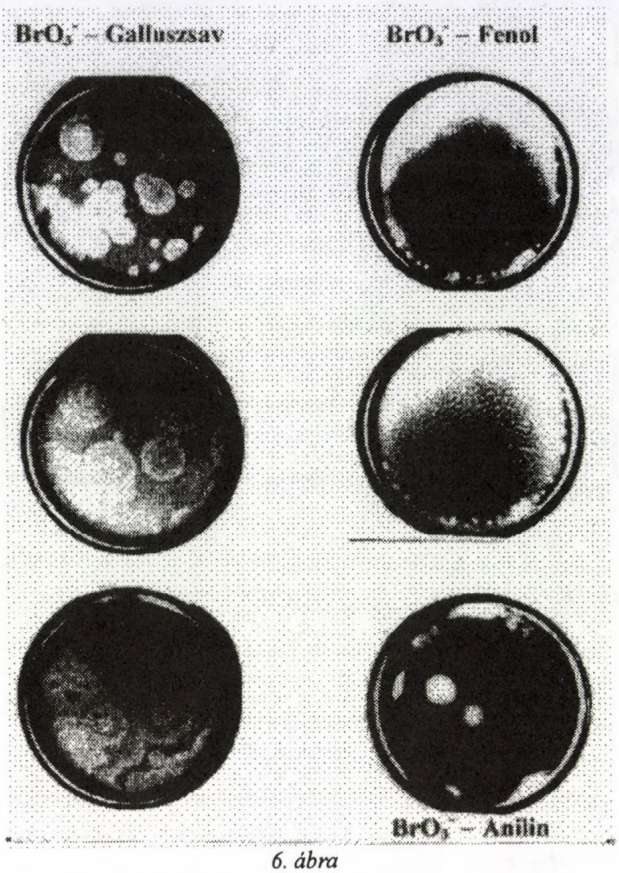
BrO_2^- - Red. - Fenol	Red. = 2
BrO_2^- - I^-	

Heterogén oszcillátorok:

X - H_2 - Pt	X = 6

5. ábra

Oszcilláló kémiai reakciók 7 családja és variánsok
(variánsok száma = alaprendszer * (Kat. / Red. / Ox. / Stab. / X))



6. ábra

Mozgó kémiai hullámok és stacionárius szerkezetek UBO rendszerekben

$$ClO_2^- + R + H^+ \longrightarrow HOCl + RO$$
$$ClO_2^- + HOCl + H^+ \longrightarrow Cl_2O_2 + H_2O$$
$$Cl_2O_2 + R + H_2O \longrightarrow 2\,HOCl + RO$$
$$HOCl + R \longrightarrow RO + Cl^- + H^+$$
$$Cl_2O_2 + ClO_2^- \longrightarrow 2\,ClO_2 + Cl^-$$
$$Cl_2O_2 + H_2O \longrightarrow ClO_2^- + Cl^- + 2\,H^+$$

R	RO
Br^-	HOBr
S^{2-}	S
$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
$CS(NH_2)_2$	S
SCN^-	(?)

7. ábra

Klorit oszcillátorok általános mechanizmusa

2.2.3. Kén oszcillátorok

Kén-vegyületek oxidációján alapulnak. Nagyrészük csak Cu(II) katalizátor jelenlétében oszcillál. Két rendszert emelek ki:

(a) A H_2O_2 –*KSCN – Cu(II)* rendszer az egyik legnépszerűbb oszcillátorunk. Zárt rendszerű, ezért:
   (i) Kiváló *demonstrációs* reakció: luminollal sötétben, kevert oldatban fényoszcillációkat; nem kevert oldatrétegben lumineszkáló szerkezeteket láthatunk.
   (ii) Cu(II) katalizátorral reagáló szubsztrátok *analitikai meghatározását* dolgozták ki az oszcillációs paraméterek változása alapján.

(b) *Csak kén specieszt* tartalmazó tag is van, a $S_2O_8^{2-}$–$S_2O_3^{2-}$ rendszer. Ez az egyetlen tisztán *gyökös mechanizmusú* oldatfázisú oszcillátor. Feltételezett mechanizmusát (*8. ábra)* azért mutatom be, hogy én is bizonyítsam *Bérczes Tibor* kollégám, az előző előadó megállapítását: „a gyökös reakcióknak sokszínű a világa", részt vesznek mind a (+), mind a (-) visszacsatolásokban. A mechanizmus sémában a gyökök félkövér szedéssel, dőlt betűvel jelöltek.

2.2.4. pH oszcillátorok

Jellemzőjük, hogy a 3-4 egységet magába foglaló pH oszcilláció nem *következménye*, hanem a *hajtóereje* az oszcillációs mechanizmusnak. A pH oszcilláció mindig egy *sav-termelő* (pH csökkentő) és *sav-fogyasztó* (pH növelő) reakció egymást váltó, időben elkülönülő lejátszódásának eredménye.

Egy és ***két szubsztrátos*** változatokat állítottunk elő:

(a) Az ***1 szubsztrátos*** a bonyolultabb; a szubsztrát részleges és teljes oxidációján alapszik. A következőképp működik: kis pH-nál csak a *részleges oxidáció* mehet, de ez a reakció H^+-t fogyaszt, a pH nő, ezért a részleges oxidáció leáll. A *teljes oxidáció* nagy pH-nál indul, de savat termel, a közeg pH-ját lecsökkenti, önmagát leállítja és újra indítja az 1. lépést, a részleges oxidációt. A reagensek pótlását anyagtranszporttal biztosítjuk.
A *9. ábrán* láthatók az 1 szubsztrátos pH oszcillátorokban előforduló (+) és (-) visszacsatolások, a kiindulási reagensek, a részleges és a teljes oxidáció termékei.

(b) A ***2 szubsztrátos*** rendszereken 2 szubsztrátot oxidálunk a *maximális oxidációs állapotig*. Az egyik reakció *savtermelő*, a másik *savfogyasztó*. A két reakciót úgy kell kiválasztani és vezetni, hogy azok időben eltolódva játszódjanak le. A *10. ábra* bemutatja a 2 szubsztrátos pH oszcillátor folyamatábráját és az ismert összes 2 szubsztrátos rendszert (az alsó sorban feltüntetetteket Rábai Gyula találta).

Egyszerű model:

$S_2O_3^{2-}$	+	Cu^{2+}	→	Cu^+	+	$\boldsymbol{S_2O_3^{\bullet-}}$		(M1)
$\boldsymbol{S_2O_3^{\bullet-}}$	+	$S_2O_8^{2-}$	→	SO_4^{2-}	+	$\boldsymbol{SO_4^{\bullet-}}$	+ S_2O_3	(M2)
S_2O_3	+	$S_2O_3^{2-}$	→	$\boldsymbol{2\ S_2O_3^{\bullet-}}$				(M3)
		$\boldsymbol{2\ S_2O_3^{\bullet-}}$	→	$S_4O_6^{2-}$				(M4)
Cu^+	+	$S_2O_8^{2-}$	→	Cu^{2+}	+	SO_4^{2-}	+ $\boldsymbol{SO_4^{\bullet-}}$	(M5)
Cu^{2+}	+	$S_2O_8^{2-}$	→	Cu^{3+}	+	SO_4^{2-}	+ $\boldsymbol{SO_4^{\bullet-}}$	(M6)
Cu^{3+}	+	$\boldsymbol{SO_4^{\bullet-}}$	→	Cu^{2+}	+	SO_4		(M7)
SO_4	+	SO_4^{2-}	→	$\boldsymbol{2\ SO_4^{\bullet-}}$				(M8)
		$\boldsymbol{2\ SO_4^{\bullet-}}$	⇔	$S_2O_8^{2-}$				(M9)

(+) visszacsatolás:

$$2\ S_2O_8^{2-} + 2\ S_2O_3^{2-} + \boldsymbol{S_2O_3^{\bullet-}} \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + \boldsymbol{2\ SO_4^{\bullet-}} + 3\ \boldsymbol{S_2O_3^{\bullet-}} \quad (a)$$

$$S_2O_8^{2-} + \boldsymbol{SO_4^{\bullet-}} \rightarrow \boldsymbol{3\ SO_4^{\bullet-}} \quad (b)$$

(-) visszacsatolás:

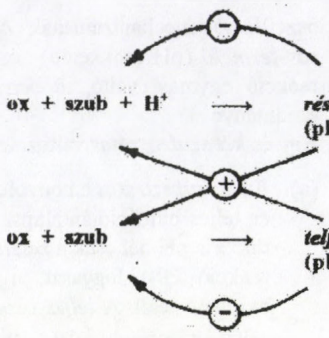
lánczáró lépések: (M4) és (M9)

Bővített model:

		$\boldsymbol{SO_4^{\bullet-}}$	+	H_2O	→	HSO_4^-	+ $\boldsymbol{OH^\bullet}$	(M10)
		$S_2O_3^{2-}$	+	$\boldsymbol{OH^\bullet}$	→	$\boldsymbol{S_2O_3^{\bullet-}}$	+ OH^-	(M11)
				HSO_4^-	⇔	H^+	+ SO_4^{2-}	(M12)
$\boldsymbol{S_2O_3^{\bullet-}}$	+	O_2	+	H^+	→	$\boldsymbol{HO_2^\bullet}$	+ S_2O_3	(M13)
				$\boldsymbol{2\ HO_2^\bullet}$	→	H_2O_2	+ O_2	(M14)
		H_2O_2	+	$\boldsymbol{OH^\bullet}$	→	$\boldsymbol{HO_2^\bullet}$	+ H_2O	(M15)

8. ábra

$S_2O_8^{2-}$ – $S_2O_3^{2-}$ – Cu(II) rendszer mechanizmusa



ox + szub + H^+ ⟶ *részleges oxidáció*; (pH növekedés) I.

↓↑

ox + szub ⟶ *teljes oxidáció* + H^+; (pH csökkenés) II.

([ox] » [szub]; CSTR)

Példák:

ox	szub	köztiterm.	végterm.
H_2O_2 + S^{2-}	→	S	→ SO_4^{2-}
H_2O_2 + $S_2O_3^{2-}$	→	$S_4O_6^{2-}$	→ SO_4^{2-}
IO_4^- + $S_2O_3^{2-}$	→	$S_4O_6^{2-}$	→ SO_4^{2-}
IO_4^- + NH_2OH	→	NO (N_2O) NO_2^-	→ NO_3^-

9. ábra. pH oszcillátorok 1 szubsztráttal



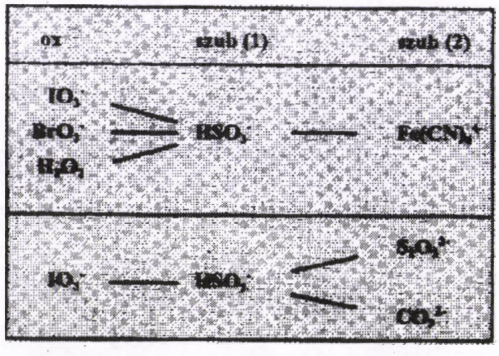
ox + szub (1) ⟶ *teljes oxidáció* + H^+; (pH csökkenés) I.

↓↑

ox + szub (2) + H^+ ⟶ *teljes oxidáció*; (pH növekedés) II.

([ox] » [szub (1) + szub(2)]; $k_1 \gg k_2$; CSTR)

Példák:



10. ábra. pH oszcillátorok 2 szubsztráttal

2.2..5 Mangán oszcillátorok

Talán a legelegánsabb és legnépesebb csoport, több mint 30 variánssal, köztük a csak mangán speciest tartalmazó *minimális* változat is szerepel.

Az oszcilláció elsősorban két folyamat eredménye:

(a) az oldott Mn(IV) autokatalitikus keletkezése;

(b) a Mn(IV) vegyület lassú, csapadékos formában történő eltávozása a rendszerből.

A Mn(IV) intermedier mind a MnO_4^- *redukációjával*, mind a Mn^{2+} *oxidációjával* termelhető, stabilizátorral az eltávolítás sebessége szabályozható, így mangán oszcillátor akár MnO_4^- redukálásával, akár Mn^{2+} oxidálásával is előállítható. Az oszcillációs ciklusban szerepet játszó (+) és (-) visszacsatolásokat, az alkalmazható oxidáló és redukálószereket, valamint a stabilizátorokat a *11. ábra* mutatja be.

2.2.6 Bromit oszcillátorok

A legfiatalabb oszcillátor család, ezek viselkedéséről most nem beszélek. Ugyancsak elhagyom a 7. oszcillátor csoportban összefoglalt néhány *heterogén* fázisban megvalósuló oszcillátorhoz kötődő eredmények ismertetését.

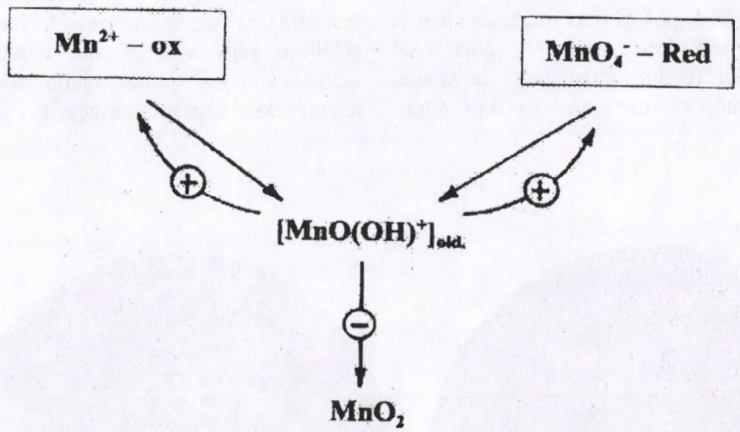
Előadásomban röviden elmondom, hogy milyen úton jutottunk el *oszcilláló rendszereink előállításához.*

3. Véletlen felfedezéstől a tervezésig

Bray és Belousov felfedezése nem várt, *véletlenszerű eredmény* volt. A ***véletlen*** elemeknek a saját oszcilláló rendszereink előállításában is döntő szerep jutott, de tapasztalatainkat felhasználó ***tudatos*** kísérletezés, néhány esetekben pedig a ***tervezés*** szintjén értünk el sikereket.

a) ***Véletlen*** felfedezést eredményezett *pl. új kísérleti technika* (kalorimetria) más célból történő alkalmazása (nemkatalizált BrO_3^- oszcillátorok), a desztillált vizünk réz(II)-*szennyezettsége* (Cu(II)-katalizált rendszerek), a kísérletező *hanyagsága* (kevert Landolt oszcillátor), *vízcsőtörés* a laborban (a zárt rendszerben is működő SCN^- - H_2O_2 - Cu(II) oszcillátor), a N_2 *gázpalack kiürülése* (H_2 oszcillátorok), stb. Ezek a példák arra intenek, hogy *a véletlen szerepét nem szabad alábecsülni a kutatásban.* A „vak tyúk" effektus azonban csak akkor működik, a „vak tyúk csak akkor talál szemet" ha keres; tehát a kutató is csak akkor bukkan véletlen útján érdekességre, ha keres, ha sokat keres (nem pénzre gondolok).

b) ***Tudatos*** elemek alkalmazása, pl. analóg reakciók használata, tapasztalati szabályok követése, két bistabil rendszer összekapcsolása vezetett több új rendszer, főleg variáns felfedezéséhez.



Ox:	Stabilizátor:	Red:
MnO_4^-	IO_3^-	Mn^{2+}
IO_4^-	AsO_4^{3-}	$S_2O_3^{2-}$
Br_2	PO_4^{3-}	SO_3^{2-}
Cl_2	VO_4^{3-}	AsO_3^{3-}
		NO_2^-
		H_2O_2

11. ábra

Mangán oszcillátorok előállításának lehetőségei

c) ***Tervezés-szerű*** előállítás a következő módszerekkel lehetséges:

(i) Elméleti jóslás alapján: Ismert mechanizmusú reakciók viselkedése számítógéppel szimulálható. Ha a számítások a rendszer oszcillációját jelzik bizonyos kényszerparamétereknél, akkor az oszcillációt a jósolt környezet közelében meg kell keresni.

(ii) X-alakú fázisdiagram módszer: Elemei: autokatalitikus reakció, áramlásos reaktor (CSTR) és perturbáló reagens. Az autokatalitikus reakció CSTR-ben sokszor bistabilitást eredményez. Alkalmazni kell olyan perturbáló reagenst, amely a bistabilitás tartományát az oszcillációs tartományba viszi, azaz a bistabil állapotot instabillá teszi, ahol a rendszer oszcillálóvá válik.

(iii) Számítógépes tervezés (lenne a legelegánsabb, ha gyakorlatilag is menne): Lényege: felírunk egy oszcillációs matematikai modellt (sok ilyen van) és alkalmazva a számítógép végtelen paraméter készletét, meghatározzuk az oszcillációs feltételeket. Annak azonban igen kicsi a valószínűsége, hogy reális kémiai rendszerben olyan mechanizmus és olyan sebességi együtthatók fordulnak elő, mint amilyeneket a számítógépes szimuláció javasol.

4. A téma jelentősége: kapcsolódás más tudományterületekhez

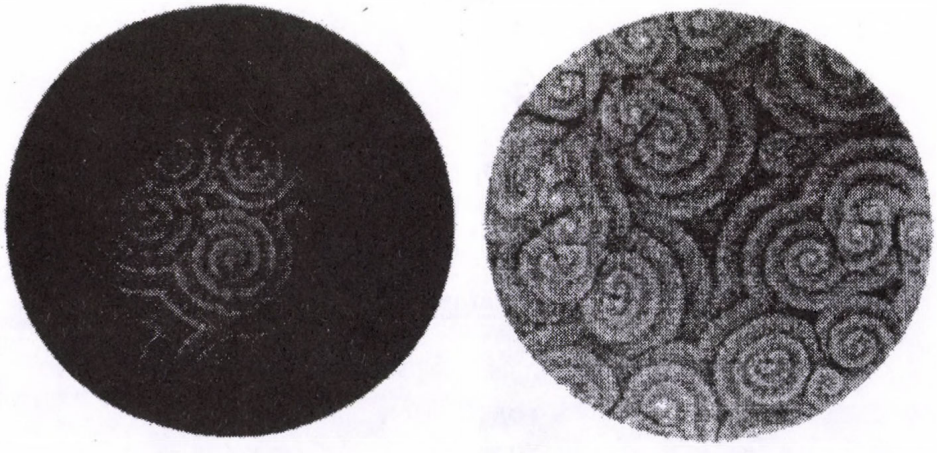
Az oszcilláció és rokon jelenségek nemcsak *kémiai*, hanem *biológiai*, *fizikai*, *geológiai* és más rendszerekben is általánosan előforduló viselkedési formák. A téma tehát ***interdiszciplináris*** kutatási terület. Ezen belül a *kémiai* alapkutatás kiemelt jelentőségű, mert az egzotikus jelenségeket molekuláris szinten, egyszerű kémiai reakciókban tudja előállítani, tanulmányozni és megérteni. Eredményei várhatóan felhasználhatók lesznek a bonyolultabb rendszerek viselkedésének magyarázatában és elvezetnek hasznos alkalmazásokhoz is.

Bemutatok néhány *példát* a más tudományterületekhez való kapcsolódáshoz:

Az egzotikus kémiai jelenségek mindegyikéhez *formális biológiai analógia* társítható, tehát a kémiai rendszer biológiai folyamatot modellezhet (pl. az oszcilláció a különböző biológiai ritmusokat; a káosz a szívinfarktust; a gerjeszthetőség az ingerületvezetést; a bistabilitás a biológiai membrán működését; a fázisszinkronizáció a Nap/Hold hatását biológiai rendszerekre; a mozgó kémiai hullámok a kiéheztetett sejtes nyálkagomba aggregációját; a Turing struktúrák a mintázatok kialakulását a növény és állatvilágban stb). Bemutatok egy tisztán kémiai és tisztán biológiai rendszerben kialakult 2 dimenziós spirál szerkezetet a *12. ábrán*, amelyek *meglepő a hasonlóság*ot mutatnak.

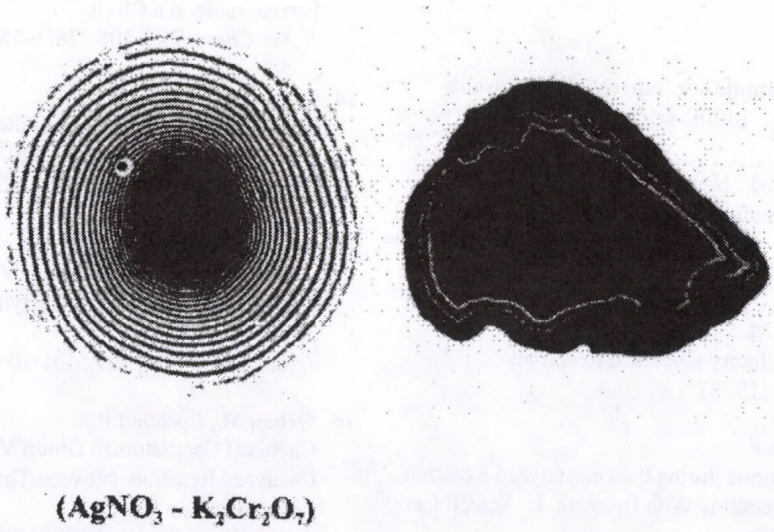
A modern biológia izgalmas kérdése az *élő szervezetet időben és térben koordináló speciális mechanizmusok* megértése. A biológiai óra működése és a biológiai rend biztosítása igen nagyszámú – köztük sok nemlineáris elemet tartalmazó – kémiai reakció és transzport jelenség összehangolt lejátszódását követeli meg. Az, hogy a kémiai, azaz a molekuláris szabályozás ismerete milyen módon hasznosítható a bonyolultabb biokémiai, majd a még összetettebb biológiai mechanizmusok feltárásában, nyitott kérdés.

A *műszaki kémia* a folyamatos reaktorokban előforduló instabilitások, az oszcillációs folyamatban történő termékelőállítás vagy a katalizátor működés mechanizmusának vizsgálata terén juthat újabb adatokhoz az egzotikus jelenségekkel kapcsolatos megfigyelések alapján.



12. ábra

A B-Z kémiai rendszerben és nyálkagomba kolóniában kialakuló spirálszerkezetek



13. ábra

Mintázatképződés csapadékos reakcióban és achát ásványban

Csapadékos reakciókkal létrehozható szerkezet és a *geológiai* folyamatban kialakuló néhány kőzet metszetének mintázata közötti rokonságot jól illusztrálják a *13. ábrán* bemutatott példák.

A *populációs dinamikában* vagy a *társadalmi-gazdasági* szférában periodikusan jelentkező válságokban is oszcillációs kinetika érvényesül.

A periodikus struktúrák kialakulása a legkülönbözőbb rendszerekben, molekuláristól a társadalmi szintig, kvantitative hasonló módon, ***univerzális törvényszerűségek*** szerint történik. A törvényszerűségek feltárásának legígéretesebb útja a kémiai struktúrák létrejöttének tanulmányozása és pontos értése.

5. Köszönetnyilvánítás

Előadásom zárásaként köszönetemet fejezem ki mindazoknak, akiktől ***szellemi***, ***anyagi***, és ***erkölcsi*** támogatást kaptam kutatómunkámban.

Elsőként volt ***munkahelyi főnökeimet***, tanszékvezetőimet *Schulek Elemér*, *Szabó Zoltán* és *Nagy Ferenc* professzorokat, akadémikusokat említem. Külön tisztelettel emlékezem meg Szabó Zoltán professzorról, akinek tanszék-vezetése alatt kezdtem a jelen előadás témájának kutatását. Érdeklődését, támogatását munkám és kutatói karrierem alakulása iránt mindig is éreztem és élveztem.

Hálával és köszönettel tartozom a ***téma(be)vezetőmnek*** *Kőrös Endre* akadémikus egyetemi tanárnak. Kőrös professzor 1971-ben vont be a laboratóriumában akkor induló témába és dolgoztunk szoros együttműködésben kb. egy évtizedig. Szakmai kapcsolatunk, személyes barátságunk a mai napig is élő.

Munkatársaimnak mondok köszönetet, akikkel *közös publikációink* vannak. Elsőként *Csörgeiné Kurin Krisztina*, Bólyai ösztöndíjas kutatónak, aki az utóbbi 5 évben az elsőszámú munkatársam. Korábbi időszakban dolgoztam együtt *Burger Mária*, *Nagy Zsuzsa*, *Györgyi László* és *Ladányi László* kandidátusokkal.

Tanszékünkön kívüli *hazai* tudományos kooperációs partnereim voltak: *Rábai Gyula* a KLTE Fizikai Kémiai Tanszék főmunkatársa és *Szókán Gyula* az ELTE Szerves Kémai Tanszék docense.

Külföldi kooperációs partnereim közül elsőként említem *Irving R. Epstein* nevét, aki az amerikai Brandeis University jelenlegi alelnöke. Epstein professzorral 20 éve szoros szakmai és baráti kapcsolatban állunk, kb. 30 publikációban vagyunk közös társszerzők. *Anatol M. Zhabotinsky* professzorral (a B-Z reakcióban a Z-vel) 1994 óta dolgozunk együtt. Kapcsolatunk mérlege: rengeteg izgalmas eszmecsere és vita, továbbá 5 tudományos közös közlemény. További fontos kapcsolat és partner *Patrick De Kepper* Bordeaux-ból. Közvetve nyújtottak segítséget: *Kenneth Kustin* (USA) és *Val Tyrrell* (London). PhD munkáját – laboratóriumunkban – végző két amerikai doktorandusz *Liz Edblom* és *Chris Doona* segítsége is fontos volt.

Köszönet illeti az egzotikus kémiai reakciók kutatásán a BME Fizika Tanszékén, a KLTE Fizikai Kémiai Tanszékén, a JATE Fizikai Kémai Tanszékén dolgozó kollégáimat és barátaimat a hasznos konzultációkért, valamint a Kémiai Osztály néhány Munkabizottságának tagjait a különböző előadásaim iránti érdeklődésükért.

Anyagi támogatásért köszönetemet fejezem ki a Magyar Tudományos Akadémiának, az Oktatási Minisztériumnak és a National Science Foundation szervezetnek.

Végül ***családomnak, feleségemnek*** köszönöm munkámhoz elengedhetetlenül szükséges nyugodt családi háttér megteremtését és máig tartó folyamatos biztosítását.

Köszönöm az ***MTA Kémiai Osztály*** tagjainak, hogy ma itt a Díszteremben székfoglalót tarthattam, végül

Köszönöm az előadásomat meghallgató *kedves vendégek* megtisztelő figyelmét.

6. Az előadás témájához kapcsolódó fontosabb publikációk

1. Kőrös E., **Orbán M.**, Nagy Zs.:
Periodic Heat Evolution during Temporal Chemical Oscillations
Nature, 242 , 30 (1973)

2. Kőrös E., **Orbán M.**:
Uncatalyzed Oscillatory Chemical Reactions
Nature, 273 , 371 (1978)

3. **Orbán M.**, Kőrös E.:
Chemical Oscillations during the Uncatalyzed Reaction of Aromatic Compounds With Bromate. I. Search for Chemical Oscillators
J. Phys. Chem., 82 , 1672 (1978)

4. **Orbán M.**:
Stacionary and Moving Structures in the Uncatalyzed Oscillatory Chemical Reactions
J. Am. Chem. Soc., 102 , 4311-4314 (1980)

5. **Orbán M.**, De Kepper P., Epstein I.R., Kustin K.:
New Family of Homogeneous Chemical Oscillators: Chlorite-Iodate-Substrate
Nature, 292 , 816-818 (1981)

6. Dateo C.E., **Orbán M.**, De Kepper P., Epstein I.R.:
Bistability and Oscillation in the Autocatalytic Chlorite-Iodide Reaction in a Stirred Flow Reactor
J. Am. Chem. Soc., 104 , 504-509 (1982)

7. **Orbán M.**, De Kepper P., Epstein I.R.:
An Iodine-Free Chlorite Based Oscillator: The Chlorite-Thiosulfate Reaction in CSTR
J. Phys. Chem., 86 , 431-433 (1982)

8. De Kepper P., Epstein I.R., Kustin K., **Orbán M.**:
Batch Oscillations and Spatial Wave Patterns in Chlorite Oscillating Systems
J. Phys. Chem., 86 , 170-171 (1982)

9. **Orbán M.**, De Kepper P., Epstein I.R.:
The Minimal Bromate Oscillator: Bromate-Bromide-Catalyst
J. Am. Chem. Soc., 104 , 2657-2658 (1982)

10. **Orbán M.**, Epstein I.R.:
Complex Periodic and Aperiodic Oscillations in the Chlorite-Thiosulfate Reaction
J. Phys. Chem., 86 , 3907-3910 (1982)

11. Epstein I.R., Kustin K., De Kepper P., **Orbán M.**:
Oscillating Chemical Reactions
Scientific American, March 1983, p. 112-123.

12. **Orbán M.**, Epstein I.R.:
A New Halogen-Free Chemical Oscillator: The Reaction between Sulfide Ion and Hydrogen Peroxide in a CSTR
J. Am. Chem. Soc., 107 , 2302-2305 (1985)

13. Edblom E.C., **Orbán M.**, Epstein I.R.:
A New Iodate Oscillator: The Landolt Reaction with Ferrocyanide in a CSTR
J. Am. Chem. Soc., 108 , 2826-2830 (1986)

14. **Orbán M.**:
Oscillations and Bistability in the Cu(II)-Catalyzed Reaction between H_2O_2 and KSCN
J. Am. Chem. Soc., 108 , 6893-6898 (1986)

15. **Orbán M.**, Epstein I.R.:
Chemical Oscillators in Group VIA: The Cu(II)-Catalyzed Reaction between Hydrogen Peroxide and Thiosulfate Ion
J. Am. Chem. Soc., 109 , 101-106 (1987)

16. **Orbán M.**, Epstein I.R.:
Chemical Oscillators in Group VI/A: The Cu(II)-Catalyzed Reaction between Thiosulfate and Peroxodisulfate Ions
J. Am. Chem. Soc., 111 , 2891-2896 (1989)

17. **Orbán M.**, Epstein I.R,:
Minimal Permanganate Oscillator: The Guyard Reaction in a CSTR
J. Am. Chem. Soc., 111 , 8543-8544 (1989)

18. **Orbán M.**, Epstein I.R.:
The Minimal Permanganate Oscillator and Some Derivatives: Oscillatory Oxidation of $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} and S^{2-} by Permanganate in a CSTR
J. Am. Chem. Soc., 112 , 1812-1817 (1990)

19. Rábai G., **Orbán M.**, Epstein I.R.:
Design of pH-Regulated Oscillators
Accts. Chem. Res., 23 , 258-263 (1990)

20. **Orbán M.**, Lengyel I., Epstein I.R.:
A Transitional Metal Oscillator: Oscillatory Oxidation of Manganese(II) by Periodate in a CSTR
J. Am. Chem. Soc., 113 , 1978-1982 (1991)

21. **Orbán M.**, Epstein I.R.:
A New Type of Oxyhalogen Oscillator: The Bromite-Iodide Reaction in a CSTR
J. Am. Chem. Soc., 114 , 1252-1256 (1992)

22. Rábai Gy., **Orbán M.**:
General Model for the Chlorite Ion Based Chemical Oscillators
J. Phys. Chem., 97, 5935-5939 (1993)

23. **Orbán M.**, Epstein I.R.:
Simple and Complex pH Oscillations and Bistability in the Phenol-Perturbed Bromite-Hydroxilamine Reaction
J. Phys. Chem., 98, 2930-2935 (1994)

24. **Orbán M.**, Epstein I.R.:
A New Bromite Oscillator: Large-Amplitude pH Oscillations in the Bromite-Thiosulfate-Phenol Flow System
J. Phys. Chem., 99, 2358-2362 (1995)

25. Kurin-Csörgei K., **Orbán M.**, Rábai Gy., Epstein I.R.: Model for the Oscillatory Reaction between Hydrogen Peroxide and Thiosulfate Catalysed by Copper(II) Ions *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(16), 2851-2855 (1996)

26. Kurin-Csörgei K., **Orbán M.**: Oscillatory Chemical Reactions in Heterogeneous Systems: Oxidation of Hydrogen on Platinum Surface by Strong Oxidants in Aqueous Solutions *J. Phys. Chem.*, 100, 19023-19028 (1996)

27. Kurin-Csörgei K., Zhabotinsky A.M., **Orbán M.**, Epstein I.R.: The Bromate-1,4-Cyclohexanedione-Catalyst Photosensitive Bubble-free Oscillating Reactions. Illumination Control of Pattern Formation *J. Phys. Chem.*, 101, 6827 (1997)

28. **Orbán M.**, Kurin-Csörgei K., Zhabotinsky A.M., Epstein I.R.: New Indicators for Visualizing Pattern Formation in Uncatalyzed Bromate Oscillatory Systems *J. Am. Chem. Soc.*, 120(6), 1146-1150 (1998)

Összefoglalás

Az egyensúlytól távoli állapotban levő nemlineáris kémiai rendszerekben – pozitív és negatív visszacsatolások következményeként – különös viselkedési formák, u.n. egzotikus kémiai jelenségek léphetnek fel. Ezek közül a legérdekesebb a kémiai periodikus struktúrák kialakulása. A kémiai eredetű periodicitásnak két alapvető megjelenési formája van: (a) időben periodikus viselkedés, amely az oszcilláló kémiai reakciókban valósul meg; (b) térben periodikus struktúra, amely a kémiai mintázatképződést eredményezi.

Az előadás az oszcilláló kémiai reakciók kialakulását és előállítását tárgyalja részletesen.

Kutatócsoportunk az eddig ismert oldatfázisú kémiai oszcillátorok kb. háromnegyed részét, 7 oszcillátor család kb. 100 variánsát állította elő. Ezeket az oszcilláló reakciókat számos laboratóriumban modellreakcióként használják dinamikai viselkedés tanulmányozására, térben periodikus szerkezetek előállítására, kémiai káosz létrehozására, demonstrációs kísérletként, analitikai célra, stb.

A kémiai oszcilláció és rokon jelenségei mindegyikéhez formális analógia társítható a biológia, geológia, technológia, sőt társadalom és gazdaság területén is. A kémiai periodicitás molekuláris szintű tanulmányozása és ismerete segítségül szolgálhat a többi tudományágban jelentkező sokkal bonyolultabb, de lényegében hasonló jelenségek megértésében.

Chemical periodicity in time and in space

Miklós Orbán

Unexpected behaviors, so called exotic chemical phenomena can appear in nonlinear chemical systems under far from equilibrium conditions. Most interesting among them is the formation of periodic structures. The periodicity originated from chemistry emerges in two essential forms: (a) periodicity in time represented by the oscillatory chemical reactions; (b) periodicity in space resulting in chemical pattern formations.

The present lecture focuses on the oscillatory chemical reactions. Our research team has designed about three-quarter of the known liquid phase chemical oscillators: appr. 100 variants of 7 oscillatory families have been discovered and characterized. These systems are widely used as models in different laboratories to study dynamic behaviors, spatial pattern formations, chemical chaos, and for demonstration, chemical analysis, etc.

Formal analogy of chemical oscillations and related phenomena can be found in other field of sciences like in biology, geology, technology, social sciences, even in economy. The understanding of periodicity in chemistry (at molecular level) may contribute to clarifying similar but most complicated phenomena studied by other scientific disciplines.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/190, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat
HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények
CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 4. szám, 1999. április

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Vincze László, Sándor Flórián, Pém Judit és *Bosnyák Gyöngyi:* A *transz*-[Cr-ciklám $(CN)_2$]ClO_4 (ciklám=1,4,7,11-tetraazaciklotetradekán)-komplex villanófény-vizsgálatai, II. 123

Hirschberg Gábor, Baradlai Pál, Varga Kálmán, Gerrit Myburg, Schunk János, Tilky Péter és *Paul Stoddart:* Radioaktív korrózióternékek megkötődése a VVER-típusú atomreaktorok acélfelületein, I. 128

Fodor Marietta: Szállóporok szilíciumtartalmának meghatározása spektrofotometriás eljárással 138

Nagy Péter, Dobai Enikő, Iring Rezsőné és *Tüdős Ferenc:* Poli(vinil-klorid) oxidációjának vizsgálata, II. 146

Barczáné Buvári Ágnes, Rózsahegyi Márta és *Barcza Lajos:* Hidrogénhidas asszociátumok tömény aluminátlúgban: a gibbsit kiválásának mechanizmusa. 152

Hírek 159

CONTENTS

L. Vincze, F. Sándor, J. Pém and *Gy. Bosnyák:* Flash-photolysis studies of *trans*-[Cr cyclam-$(CN)_2$]ClO_4 (cyclam=1,4,7,11-tetraaza-cyclotetradecane) complex, II. 123

G. Hirschberg, P. Baradlai, K. Varga, G. Myburg, J. Schunk, P. Tilky and *P. Stoddart:* Accumulation of radioactive corrosion products on steel surfaces of VVER type nuclear reactors, I. ... 128

M. Fodor: Determination of silicon content of fly ash samples with spectrophotometric method 138

P. Nagy, E. Dobai, M. Iring and *F. Tüdős:* Study of thermooxidative degradation of PVC, II. .. 146

Á. Buvári-Barcza, M. Rózsahegyi and *L. Barcza:* Hydrogen bonded associates in concentrated aluminate lyes: the mechanism of gibbsite nucleation 152

News 159

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. április

A *transz*-[Cr-ciklám$(CN)_2$]ClO_4 (ciklám = 1,4,7,11-tetraaza-ciklotetradekán)-komplex villanófény-vizsgálatai, II.*

A komplex lumineszcenciás élettartamának váratlan önkioltása és kapcsolata lumineszcenciájának látszólagos aktiválási energiájával[1]

VINCZE László, SÁNDOR Flórián, PÉM Judit és BOSNYÁK Gyöngyi

Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék,8201 Veszprém, pf. 158.

A *transz*-[Cr-ciklám$(CN)_2$]ClO_4 komplex lumineszcenciás élettartamát oldatban mérték[1-5], a lumineszcencia élettartamának koncentrációfüggését azonban vagy nem vizsgálták[3-5], vagy nem találtak érdemleges függést a koncentrációtól[1,2]. A hasonló *transz*-[Cr-ciklám$(NH_3)_2$]$(OTS)_3$ komplex esetében kísérleteink[6] kizárták a a lumineszcenciás élettartam kísérleti hibát meghaladó változásának lehetőségét a koncentráció függvényében. Ezért meglepő volt, amikor méréseink kimutatták, hogy vizes oldatban a *transz*-[Cr-ciklám$(CN)_2$]ClO_4 komplex lumineszcenciás élettartama kétségtelenül függ a koncentrációtól. Ezen kívül a *transz*-[Cr-ciklám$(CN)_2$]ClO_4 komplex lumineszcencia élettartama hőmérsékletfüggését és a látszólagos aktiválási energiáját sem tanulmányozták, szemben a *transz*-[Cr-ciklám-$(NH_3)_2$]ClO_4 komplexszel. Célunk az volt, hogy több oldószerben vizsgáljuk a komplex lumineszcenciás élettartamának oldószer-, koncentráció- és hőmérsékletfüggését.

Kísérleti rész

Az alkalmazott berendezések és számítási eljárások

A komplex elektrongerjesztési spektrumait M-40 ibolyántúli és látható spektrofotométerrel vettük fel (Carl Zeiss, Jena).

A lumineszcenciás spektrumokat mind LS50 lumineszcencia-spektrofotométerrel (Perkin-Elmer) mind a lézerrel gerjesztett, és 600-800 nm között felvett tranziensek alapján meghatároztuk. A lézer fénykibocsátásának stabilitását nyomon követtük, és az a ± 5 százalékos ingadozást nem haladta meg.

A komplex lumineszcenciás élettartamát a Tanszéken összeállított lézer villanófény berendezéssel vizsgáltuk, amely Brilliant lézert (Quantel), Applied Photophysics kinetikus spektrométert, PM 3320A Phillips adattároló oszcilloszkópot, vezérlő és információtároló funkciót betöltő IBM kompatibilis személyi számítógépet foglal magában. A Brilliant lézer alapsugárzását 1064 nanométeren bocsátja ki, amelyet frekvencia-háromszorozó kristállyal módosítottunk 355 nanométerre. A lézer 355 nanométeren impulzusonként $1{,}6 \cdot 10^{17}$ fotont bocsát ki, ami 90 mJ energiának felel meg, az impulzus félértékszélessége 4,2 ns. A berendezést vezérlő programot a Tanszéken fejlesztették ki. A berendezés további részletei egy előző közleményben vannak leírva[5].

Minden mérési eredményt (elektrongerjesztési és lumineszcenciás spektrumok, villanófény-tranziensek) Excel 5.0 programmal dolgoztunk fel és értékeltünk ki.

A lumineszcenciás élettartamot a komplex lumineszcenciájának 715 nanométer körül mérhető maximumánál felvett tranziensekből számítottuk, legalább 3 élettartamot kitevő időszakasz adatait feldolgozva. Minden egyes élettartam 3-4 különálló mérés eredménye, és mérésenként 8-20 villanás tranziensét értékeltük ki.

Felhasznált vegyszerek

A $CrCl_3 \cdot 3THF$ és a ciklám 99 illetve 98 % tisztaságú Aldrich vegyszerek voltak, oldószerként Millipore Q vizet és HPLC minőségű Aldrich oldószereket [dimetil-szulfoxid (DMSO), N,N-dimetil-formamid (DMF), N,N-dimetil-acetamid (DMA), piridin, aceto-nitril (AN), 1,2-etán-diol (ETGL) és propilén-karbonát ($PrCO_3$)] alkalmaztunk. A vegyszereket további tisztítás nélkül használtuk fel.

---

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *104*. 170. 1998.

[1] Ez a dolgozat a Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry c. folyóiratban (*120*. 11. 1999.) megjelent közlemény magyar változata.

A komplex előállítása, minták készítése

A komplexet $CrCl_3 \cdot 3THF$ és ciklám kiindulási anyagokból az irodalomnak megfelelő módon preparáltuk[4,5]. A komplex oldatait frissen készítettük, az oldhatóságtól függően $1 \cdot 10^{-4}$ -$2 \cdot 10^{-3}$ M koncentrációban. A mintákat nem oxigénmentesítettük, mivel az irodalommal összhangban[5,6] a komplex lumineszcenciás élettartamára és spektrális tulajdonságaira nincs mérhető hatása az oxigén jelen- vagy távollétének.

Az eredmények és tárgyalásuk

A lumineszcenciás élettartamok koncentrációfüggése

A komplex különböző oldószerekben mérhető, és nulla koncentrációra extrapolált lumineszcenciás élettartamait az 1. táblázatban foglaltuk össze. A komplex lumineszcenciás élettartamai az alkalmazott oldószerek többségében függtek a koncentrációtól, csak DMF és 1,2-etán-diol esetében nem találtunk mérhető koncentrációfüggést. A lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényező általában azonos értékű volt (Serpone[7] szerint mintegy 10^{-3}), és csak kevéssé függött a komplex koncentrációjától, acetonitrilben viszont a lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényező 0,1 mM koncentrációnál is csak kb. 40 százaléka volt a többi oldószerben mért értéknek, és a koncentráció növelésével tovább csökkent (2. táblázat).

A kioltási sebességi állandókat és a Stern-Volmer állandókat is az 1. táblázatban foglaltuk össze. Azt állapíthatjuk meg, hogy 5 oldószerben a Stern-Volmer állandók 10^2 M^{-1} körül vannak, viszont acetonitrilben a komplex Stern-Volmer állandója kiugrón, 90-szer nagyobb, mint a többi vizsgált oldószerben. Víz, DMA, DMSO, propilénkarbonát és piridin oldószerekben dinamikus kioltást feltételeztünk azon tények alapján, hogy a lumineszcenciás élettartamok és a lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényezők egymással párhuzamosan változnak (1. ábra).

2. táblázat.

A komplex relatív lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényezői különböző oldószerekben (vízben nulla koncentrációra számított értékre vonatkoztatva, t=20 °C).

Ssz.	Oldószer	c/mM	$\phi_{lum, rel}$
1	1,2-etán-diol	0,05-0,6	1,1
2	DMF	0,3-2,0	0,8
3	DMA	0,1-0,5	1,1-1,2
4	DMSO	0,05-1,0	1,0-1,1
5	Víz	0,1-1,0	1,0-1,2
6	$PrCO_3$	0,1-1,0	1,0-1,1
7	Piridin	0,1-0,3	0,9-1,0
8	Acetonitril	0,05	0,52
9	Acetonitril	0,1	0,42
10	Acetonitril	0,2	0,27
11	Acetonitril	0,3	0,21
12	Acetonitril	0,6	0,13
13	Acetonitril	1,0	0,06

1. táblázat.

A komplex lumineszcenciás élettartamai, Stern-Volmer- és kioltási állandói különböző oldószerekben (t=20 °C). Élettartamok: τ_0 a nulla koncentrációra extrapolált lumineszcenciás élettartam.

Ssz.	Oldószer	$\tau_0/\mu s$	$k_Q/10^6\ M^{-1} \cdot s^{-1}$	K_{SV}/M^{-1}	$E_{A(látsz)}/kJ \cdot mol^{-1}$
1	1,2-etán-diol	175,0	<0,1	<0,1	32,8
2	DMF	34;1	<0,1	<0,1	29,3
3	DMA	59,4	1,02	50	25,8
4	DMSO	177.0	0,55	96	25,3
5	Víz	339,0	0,25	86	10,4
6	$PrCO_3$	340,0	0,44	151	11,0
7	Piridin	10,0	17,3	180	8,1
8	Acetonitril	120,0	59,5	$9,0 \times 10^3$	7,6

Megjegyzés: Próbáltunk oldatokat készíteni a felsorolt oldószereken kívül metanol, etanol, propanol, butanolok, propilamin, butilamin, 2-ciano-piridin, 2-metoxi-piridin és pirimidin felhasználásával, de a komplex ezekben az oldószerekben nem oldódott.

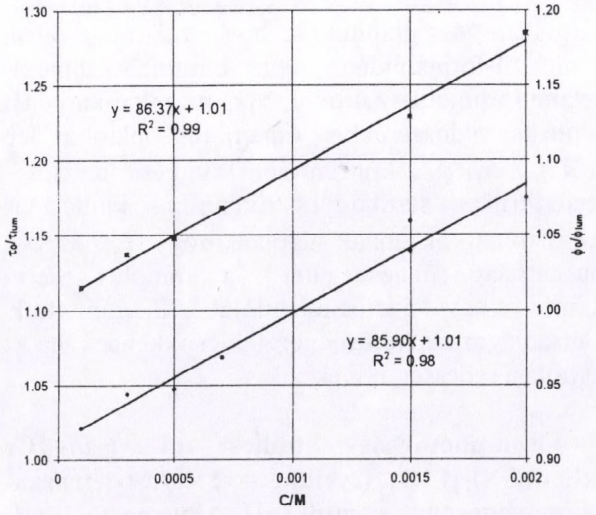
Dinamikus kioltás esetén a gerjesztett komplex alapállapotú komplex molekulával ütközve is leadhatja gerjesztési energiáját. A dinamikus kioltáshoz alapállapotú komplex elegendő áll rendelkezésre, mert az oldat besugárzott részében az adott energiájú lézerimpulzusnál a komplex molekuláknak négy százaléka kerül gerjesztett állapotba, 96 százalékuk alapállapotban marad. Ezt a következő számítás mutatja: A gerjesztett és alapállapotú komplex koncentrációarányának (α) eloszlására felírható az oldat besugárzott részében, hogy

$$\frac{N_{exc}}{N_{alap}} = \frac{N_{exc}}{N_0 - N_{exc}} \qquad (1)$$

ahol $N_{exc} = N_{imp} \times (1\text{-}10^{-\varepsilon cd}) \cong N_{imp} \times 2.3\varepsilon cd$, és $N_0 = VcN_A$, így

$$\alpha = \frac{2.3N_{imp} \times \varepsilon cd}{VcN_A - 2.3N_{imp} \times \varepsilon cd} \qquad (2)$$

N_{imp} = $1{,}6 \cdot 10^{17}$ foton, ε = 24 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$, d = 1 cm, a lézersugár keresztmetszete 0,385 cm^2, így a besugárzott térfogat (V) $3{,}85 \cdot 10^{-4}$ dm^3. Ezekkel az adatokkal α=3,9 százalék.

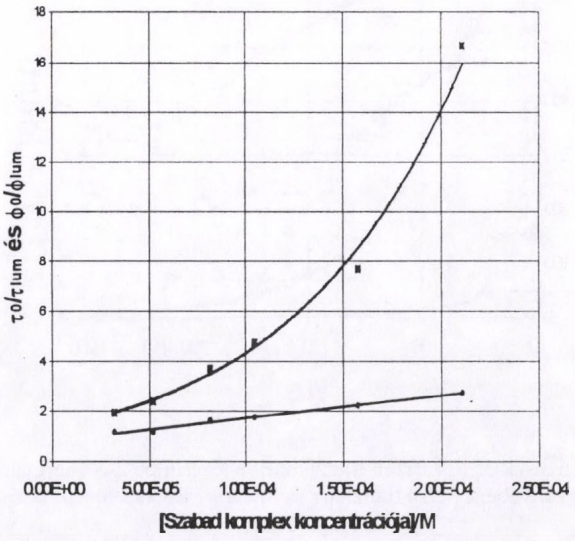


1. ábra
A komplex vizes oldatában τ_0/τ_{lum} (•) és ϕ_0/ϕ_{lum} (■) Stern-Volmer ábrázolása.

Acetonitrilben, szemben a többi oldószerrel, a lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényező viselkedése alapján statikus kioltást is feltételeztünk, mivel τ_{lum} és ϕ_{lum} koncentrációfüggése különböző volt (2. ábra). A sztatikus kioltás dimer (I_2) képződést jelent, emiatt a 2. ábra abszcisszáján a szabad állapotú komplex koncentrációja szerepel, és nem a komplex teljes analitikai koncentrációja. A lumineszcenciás élettartam reciproka itt is lineáris függvénye a koncentrációnak, mutatva, hogy a dinamikus kioltás nem szűnt meg. Az egyenes meredeksége adja meg a lumineszcenciás élettartamból számítható Stern-Volmer állandót, amely acetonitrilben $9{,}0 \cdot 10^3$ M^{-1}. A lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényező reciproka viszont nem lineáris függvénye a szabad komplex koncentrációjának, hanem gyorsabban növekszik, mint a lumineszcenciás élettartam reciproka, világosan mutatva, hogy sztatikus kioltás is létrejött. Ebben az esetben ϕ_0/ϕ_{lum} a következőképpen adható meg[8]:

$$\frac{\phi_0}{\phi_{lum}} = (1 + K_m[I]) \times (1 + K_{SV}[I]) \qquad (3)$$

ahol [I] a szabad komplex koncentrációja, K_m a komplex asszociációs állandója az $\varepsilon_{I2}/\varepsilon_I$ tényezővel szorozva[8], K_{SV} a Stern-Volmer állandó, ezúttal a lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényezőkből számítva.



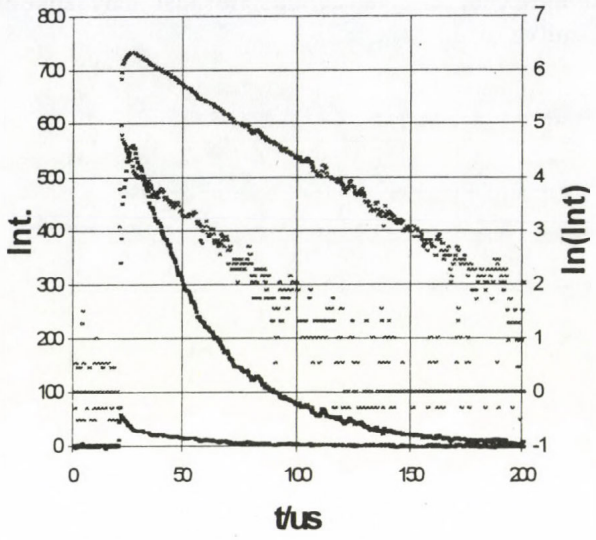
2. ábra
A komplex acetonitriles oldatában τ_0/τ_{lum} (•) és ϕ_0/ϕ_{lum} (■) Stern-Volmer ábrázolása.

K_m és K_{SV} optimális értékei $8.9 \cdot 10^3$ illetve $9{,}0 \cdot 10^3$ M^{-1} voltak. A Stern-Volmer állandóra ugyanaz az érték adódott, akár a lumineszcenciás élettartamból, akár a a lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényezőkből számítottuk.

A piridinre is hasonló tendenciát vártunk, a gyűrűben levő nitrogénje magános párja miatt, de a tapasztaltak alapján az acetonitril magános párja sokkal erősebb kölcsönhatásra képes.

Érdekes kérdés, vajon 15 évvel ezelőtt miért nem tudták meghatározni a komplex lumineszcenciás élettartamának koncentrációfüggését, pedig gyanították? Erre utalnak Kane-Maguire[1] szavai: "A vizsgált koncentrációtartományban nem találtunk szignifikáns koncentrációfüggést." Mivel Kane-Maguire lézerének 5 mJ, a mienknek 90 mJ volt az energiája impulzusonként, megvizsgáltuk a lézerimpulzusok energiájának hatását a lumineszcenciás élettartamok hibájára, és a lumineszcencia-tranziensek értékelhetőségére. 5 mJ energiájú impulzus oly gyenge lumineszcencia-intenzitást indukál, hogy az élettartam-meghatározás hibahatára 7-10%, ami alig kisebb, mint vizes oldatban a lumineszcenciás élettartamok változása, míg 90 mJ

energiájú impulzusnál a hibahatár 1-2%-ra csökken, és a tranziensek is jól értékelhetővé válnak. Az elmondottakat a komplex 1,2-etán-diolos oldatával a 3. ábra szemlélteti. Az eredmények azt mutatják, hogy ennek a rendszernek a vizsgálatához legalább 20-40 mJ nagyságú impulzusokra van szükség.



3. ábra
Tranziensek és linearizált tranziensek a lézerimpulzus energiája függvényében. Felső tranziens és lineáris adatsor: 90 mJ; alsó adatok: 5 mJ.

A lumineszcenciás élettartamok hőmérséklet-függése

Meghatároztuk 8 oldószerben a lumineszcenciás élettartamok hőmérsékletfüggését 293 és 353 K között. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A látszólagos aktiválási energiák értéke nem túlságosan nagy, átlagban mintegy fele a *transz*-[Cr-ciklám(NH$_3$)$_2$](OTS)$_3$ komplexének[6]. Az 1,2-etándiolban az átlagnál nagyobb - bár az aminkomplex átlagánál kisebb - látszólagos aktiválási energia az 1,2-etándiol viszkozitásának hőmérsékletfüggésével értelmezhető.

Más oldószerekben a látszólagos aktiválási energia a kioltási állandóval (k_Q) mutat kapcsolatot: Az adatok kétharmada az átlagérték körül szóródik, viszont az eltérő adatoknak határozott tendenciája van. Kis kioltási állandóhoz nagy látszólagos aktiválási energia, míg nagy kioltási állandóhoz kis, mindössze 7,6-8,1 kJ·mol^{-1} látszólagos aktiválási energia tartozik. Ezt a tendenciát úgy értelmezzük, hogy amikor a kioltási kölcsönhatások egyébként is erősek, akkor a hőmérséklet emelkedése a dezaktiválódás gyorsulásához kevésbé tud hozzájárulni, mint olyan esetben, amikor a dinamikus kioltási kölcsönhatás szobahőmérsékleten még eléggé gyenge.

A kutatásokat a T017348 OTKA téma támogatása tette lehetővé, amiért köszönetünket kívánjuk kifejezni.

Összefoglalás

A *transz*-[Cr-ciklám(CN)$_2$]ClO$_4$ komplex lumineszcenciás élettartamát megmértük 8 oldószerben. Kimutattuk, hogy az eddigi feltételezéssel szemben a a *transz*-[Cr-ciklám(CN)$_2$]ClO$_4$ komplex lumineszcenciás élettartama függ a komplex koncentrációjától. Meghatároztuk 8 oldószerben a komplex önkioltási- és Stern-Volmer állandóit, és a lumineszcenciás kvantumhasznosítási tényező relatív értékeit. Ugyanebben a 8 oldószerben megvizsgáltuk a lumineszcenciás élettartam hőmérséklet-függését, és meghatároztuk a látszólagos aktiválási energiákat. Megállapítottuk, hogy 1,2-etán-diolban és dimetil-formamidban nincs önkioltás, dimetil-acetamid, dimetil-szulfoxid, víz, propilén-karbonát és piridin oldószerekben dinamikus önkioltás lép fel (τ_{lum} és ϕ_{lum} koncentráció függése azonos.). Acetonitrilben statikus és dinamikus kioltást is megállapítottunk annak alapján, hogy τ_{lum} és ϕ_{lum} koncentráció függése eltérő; a komplex Stern-Volmer és asszociációs állandóját is kiszámítottuk. A látszólagos aktiválási energiák csökkennek, ha az önkioltási sebesség növekszik.

Flash-photolysis studies of *trans*-[Cr cyclam(CN)$_2$]ClO$_4$ (cyclam = 1,4,7,11-tetraaza-cyclotetradecane) complex II. Unexpected self-quenching and its connection to the apparent activation energies of the complex *L. Vincze, F. Sándor, J. Pém* and *Gy. Bosnyák*

The luminescence lifetime (τ_{lum}) of the title complex **(I)** was determined in 8 solvents. We found that in spite of former assumptions τ_{lum} of **I** depends on the concentration of the complex. We determined the self-quenching- and Stern-Volmer constants (K_{SV}), and the relative values of luminescence quantum yields in 8 solvents. There was no measurable self-quenching in 1,2-ethanediol and N,N-dimethyl-formamide, dynamic self-quenching was found (the concentration dependence of τ_{lum} and ϕ_{lum} was the same) in N,N-dimethyl-acetamide, dimethylsulfoxide, water, propylene-carbonate, pyridine. In acetonitrile we found both dynamic and static self-quenching based on the different concentration dependence of τ_{lum} and ϕ_{lum} of **I**; K_{SV} and the association constant of **I** in acetonitrile were computed. The apparent activation energies were also studied, they decreased when the self-quenching became faster.

IRODALOM

[1] *N.A.P. Kane-Maguire, W.S. Crippen, P.K. Miller*: Inorg. Chem., *22*. 696. 1983.
[2] *D.G. Speece*: M.S Thesis, Furmann University, 1986.
[3] *R.B. Lessard, M.J. Heeg, J.F. Endicott*: Inorg. Chem., *31*. 3091. 1992.
[4] N.*A.P. Kane-Maguire, J.A. Bennett, P.K. Miller*: Inorg. Chim. Acta, *76*. L123. 1983.
[5] *Gy. Bosnyák, L. Vincze*: Journal of Photochem. and Photobiol. A, *111*. 23. 1997.
[6] *L. Vincze, D.A. Friesen, S.P. Mezyk, W.L. Waltz*: Inorg. Chem., *31*. 4950. 1992.
[7] *N. Serpone, M.A. Jamieson, R. Shiram, Z. Hoffman*: Inorg. Chem., *20*. 3983. 1981.
[8] *A. Horváth*: Szervetlen Fotokémia, Veszprémi Egyetem Nyomda. 1998.

Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék
Érkezett: 1998. XII. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1999. III. 12.

Radioaktív korrózióterméke megkötődése a VVER-típusú atomreaktorok acélfelületein, I.
Az ^{110m}Ag-kontamináció

HIRSCHBERG Gábor, BARADLAI Pál, VARGA Kálmán*

Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158.

Gerrit MYBURG

Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria 0002, Dél-Afrikai Köztársaság

SCHUNK János, TILKY Péter

Paksi Atomerőmű Rt., Paks

Paul STODDART

MATTEK, CSIR, PO. Box 395, Pretoria 0001, Dél-Afrikai Köztársaság

Bevezetés

A társadalom és az üzemeltetők közös érdeke, hogy egy atomreaktor a lehető leghosszabb ideig és a lehető legnagyobb biztonsággal működjék. A világon ma legelterjedtebbek a vízhűtésű reaktorok, ezen belül is az ún. nyomottvizes típusok, amelyekben a primerköri hőhordozó nagy nyomáson folyékony halmazállapotban tartott (nehéz- vagy könnyű-) víz. Jóllehet az atomreaktorok fő szerkezeti elemei korrózióálló acélból készülnek, a magas hőmérséklet és nyomás, esetlegesen jelentkező vízüzemi hiányosságok (pl. agresszív ionok (Cl^-, SO_4^{2-}/HSO_4^-) jelenléte), valamint a nagy áramlási sebesség miatt számottevő korróziós-eróziós károsodást szenvednek. Az üzembiztonság szempontjából tehát kiemelkedő fontosságú a szerkezeti anyagok vizes közegben lejátszódó korróziós folyamatainak megismerése és ezek alapján mérsékeltebb korróziós igénybevételt előidéző új üzemviteli paraméterek kialakítása.

A nyomottvizes atomreaktorok primer hűtőköreinek felületén normál üzemmenet esetén megkötődő radioaktív szennyezés és e felületek korróziója között szoros összefüggés van[1-6]. A korróziós folyamatok során kioldódó specieszek a primerköri hőhordozóval a reaktor aktív zónájába kerülnek, ahol a nagy neutronfluxus hatására különböző aktivációs folyamatok révén radionuklidokká alakulnak át. E radionuklidok legjellemzőbb képviselői a ^{58}Co, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{51}Cr, ^{59}Fe és egyes szovjet gyártmányú VVER-típusok esetén az ^{110m}Ag. A radioaktív specieszek az aktív zónából kikerülve eljuthatnak a primerkör távolabbi részeibe is, ahol a hűtőközeggel érintkező (már bizonyos korróziós károsodást szenvedett) felületeken feldúsulhatnak. A primerkörben megkötődő radionuklidok jelentős effektív dózist okozhatnak az üzemeltető, karbantartó személyzetnek (pl. ^{60}Co[1-6]), s emellett megnehezíthetik a hűtőközeg egyéb radioaktív szennyezőinek on-line meghatározását (pl. ^{110m}Ag[1, 4-6])

A primer hűtőkörben a korróziós és kontaminációs folyamatok mellett a dekontamináció és a korrózióvédelem összetett kapcsolatrendszere is érvényesül. A szennyezett felületek megtisztítása (dekontaminációja) szükségszerűen együtt jár valamilyen mértékű

**felelős szerző*

korróziós károsodással, mivel hatásos dekontaminálás csak úgy érhető el, ha nem csak a felületen található, hanem a szerkezeti anyag mélyebb rétegeibe migrált radioaktív szennyezőket is eltávolítjuk. A felületek hatékony korrózióvédelme ugyanakkor csökkentheti a radioaktív kontamináció mértékét is. E komplex kapcsolatrendszer fontosabb összefüggéseit korábbi dolgozatainkban[7,8] részletesen áttekintettük.

Mindezek alapján belátható, hogy a primerköri szerkezeti anyagok korróziós viselkedésének és ezzel összefüggésben a legveszélyesebb kontamináló radionuklidok szorpciós tulajdonságainak vizsgálata kiemelt jelentőségű. Mindkét terület szerteágazó szakirodalma ellenére alapkutatási igényű munkával ritkán találkozhat az olvasó. Ugyanakkor az ilyen bonyolult rendszerek tanulmányozása megköveteli az alapvető folyamatok tisztázását. Erre legcélszerűbben laboratóriumi modellrendszerek kialakításával nyílik lehetőség, majd a modellrendszerekben szerzett tapasztalatokat félüzemi, végül üzemi körülmények között célszerű tovább bővíteni, illetve alkalmazni. Az in situ radioizotópos nyomjelzéses technikák kombinálva elektrokémiai vizsgálatokkal hatékonyan alkalmazhatók a szilárd/folyadék határfelületen bekövetkező (szorpciós, leválási, előleválási stb.) jelenségek tanulmányozásában[7-15]. A Veszprémi Egyetemen immár több, mint egy évtizede folynak in situ radioizotópos nyomjelzéses kutatások. A korábban meghonosított in situ radioizotópos nyomjelzéses fólia-módszer alkalmazásánál komoly méréstechnikai nehézséget jelent az olyan felületek vizsgálata, amelyekből nem állítható elő kellően vékony réteg (pl. vákuumgőzöléssel, elektrolitikus leválasztással, csiszolással stb.). Ebbe a körbe tartozik az ipari jelentőségű szerkezeti anyagok zöme, például a fent említett korrózióálló acélok is. Áthidaló megoldásként ezen anyagok poralakban történő mérése szolgál[14], de a porított minta nem szükségszerűen mutat a tömbszerű mintával megegyező tulajdonságokat. Ezért vált szükségessé egy másik in situ radioizotópos módszer adaptálása, mérés- és alkalmazástechnikai továbbfejlesztése. Elméleti és gyakorlati megfontolások alapján a választás az ún. elektródsüllyesztéses technikára esett[14,15].

A Paksi Atomerőmű VVER-típusú atomreaktorainak primer körében a dózistér és az üzemvitel szempontjából legkritikusabbnak az ^{110m}Ag és a ^{60}Co megkötődése számít az ausztenites korrózióálló acél csővezetékrendszer és a gőzfejlesztők primerköri hőhordozóval érintkező felületein. Jelen kutatásaink tehát elsősorban a PA Rt.-nél alkalmazott 08X18H10T (GOSZT 5632-61) típusjelzésű ausztenites korrózióálló acélfelületek kontaminációs és korróziós sajátságainak megismerésére irányultak. Kiegészítő és összehasonlító vizsgálatok céljára mintákat készítettünk az ugyancsak a PA Rt. által biztosított magnetittel borított szénacélból is. Ezt az acélfajtát a gőzfejlesztők szekunder oldalán alkalmazzák, tehát a primerkörrel érintkezésbe nem kerül. Kísérleti munkánk első részében az acélminták korróziós viselkedését vizsgáltuk voltammetriás módszerrel, majd az elektródsüllyesztéses technika segítségével tanulmányoztuk az ^{110m}Ag radionuklid megkötődésének idő- és potenciálfüggését, valamint a megkötődött radionuklidok mobilizálhatóságát. Végezetül az acélfelületbe beépült specieszek kémiai állapotára és mélységi eloszlására vonatkozó XPS-analízis eredményeit értelmeztük a szorpciós folyamatok tükrében.

Kísérleti rész

A vizsgálatokat az elektródsüllyesztéses módszerrel a korábbi közleményekben[14,15] bemutatott radioelektrokémiai mérőcellában végeztük szobahőmérsékleten. A kísérletekhez felhasznált vegyszerek analitikai tisztaságúak, vagy „ultratiszták" voltak (pl. Merck Suprapur®). Az oldatkészítéshez Millipore Milli-Q^{50} készülékkel előállított, 18 MΩ cm fajlagos ellenállású ultratiszta vizet használtunk. A mérések előtt és alatt nagytisztaságú (99,998%) argongáz szolgált az oldat oxigénmentesítésére és keverésére. A méréseket a Paksi Atomerőmű Rt. Vegyészeti Osztálya által megadott adatok alapján (1. táblázat) elkészített, a primerköri hőhordozót modellező oldatban végeztük. A nyomjelzésre használt ^{110m}Ag izotóp (gyártó: Amersham, fajlagos aktivitás: $6{,}8 \times 10^{12}$ Bq mol^{-1}) legfontosabb adatait a 2-3. táblázatok tartalmazzák.

1. táblázat

A primerköri hőhordozót modellező oldat összetétele ($pH_{25\,°C} \cong 7{,}7$)

Komponens	Koncentráció (g kg^{-1})
H_3BO_3	$3{,}0 \times 10^{1}$
K^+	$3{,}5 \times 10^{-3}$
Na^+	$0{,}2 \times 10^{-3}$
Li^+	$0{,}8 \times 10^{-3}$
NH_3	$3{,}0 \times 10^{-2}$
N_2H_4	$2{,}0 \times 10^{-5}$
O_2	$< 2{,}0 \times 10^{-5}$
Cl^-, SO_4^{2-}	$< 5{,}0 \times 10^{-5}$

2. táblázat

Az ^{110m}Ag ($T_{1/2}$=249,85 nap) által kibocsátott β-részecskék energiái és előfordulási valószínűségei

$E_{\beta max}$/MeV	Előfordulás/%
0,084	67,30
0,134	0,41
0,315	0,19
0,531	30,50

3. táblázat

Az ^{110m}Ag által kibocsátott γ-részecskék energiái és előfordulási valószínűségei

E_γ MeV	Előfordulás %	E_γ MeV	Előfordulás %	E_γ MeV	Előfordulás %
0,003	0,07	0,447	3,64	0,764	22,28
0,022	0,20	0,620	2,77	0,818	7,28
0,022	0,37	0,626	0,23	0,885	72,58
0,025	0,12	0,658	94,39	0,937	34,19
0,099	0,01	0,677	0,14	0,997	0,12
0,003	0,02	0,678	10,68	1,334	0,13
0,023	0,06	0,687	6,47	1,384	24,26
0,023	0,12	0,707	16,68	1,476	4,00
0,026	0,04	0,708	0,28	1,505	13,06
0,365	0,11	0,744	4,64	1,562	1,18

A vizsgálatokhoz használt fémminták előkészítése az alábbiak szerint történt. A Paksi Atomerőmű Rt. által biztosított 08X18H10T (GOSZT 5632-61) típusú ausztenites acéllemezekből 10 mm átmérőjű korongok és 20x20 mm-es négyzet alakú lemezek kerültek kivágásra 2-3 mm-es vastagsággal. Az in situ vizsgálatokhoz használt korongok polírozása 1200-as minőségű csiszolópapírral, majd gyémántpasztával történt (0,25 μm-es szemcsenagyságig). Az ilyen módon optikai minőségűre polírozott acélkorongokat acetonnal és Millipore vízzel tisztítottuk. Az XPS-vizsgálatoknál alkalmazott lemezeket csak csiszolópapírral políroztuk (1200-as minőségig) és etanollal zsírtalanítottuk. A szintén a paksi atomerőműből származó magnetittel borított szénacélból az ausztenites acélhoz hasonló geometriájú korongokat vágattunk ki. Ezeknél azonban a magnetitréteg megóvása érdekében csak nagyon enyhe polírozást alkalmaztunk.

A sugárzás mérésére szolgáló 10 mm átmérőjű, 100 μm vastag β-plasztik szcintillátor (Gamma Művek) a Bakony Művek (Veszprém) által készített speciális kerámiakorongba került beragasztásra. Az így elkészült korongot SiC vizes csiszolópapírral 1200-as minőségig (kb. 9 μm-es szemcsenagyságig) políroztuk, etanollal zsírtalanítottuk és Millipore vízzel mostuk.

A 16-dinódos fotoelektron-sokszorozóhoz (Thorn EMI Ltd.) a nagyfeszültséget egy PM28B típusú tápegység biztosította. A sokszorozó jelei egy elágazáson keresztül egyrészt egy NK-350 típusú egycsatornás amplitúdó-analizátorba (Gamma Művek) futottak, amely integrális üzemmódba kapcsolva az összintenzitást regisztrálta. Az NK-350 készülék jeleit egy 32-bites számlálókártyán keresztül IBM-kompatibilis személyi számítógéppel is feldolgoztuk. Az elágazás másik felére Merion E.P. által gyártott spektroszkópiai erősítőt (NU 8210), analóg-digitális átalakítót (NU 8230) és 8k-s sokcsatornás analizátort (NU 8110) csatlakoztattunk. E készülékek a cellából származó sugárzás energiaanalízisét végezték számítógépes vezérléssel. A fotoelektron-sokszorozó nagyfeszültségének ideális beállítása érdekében a spektroszkópiai erősítő előtti és utáni jeleket Tektronix 465 típusú oszcilloszkóppal ellenőriztük.

Az elektródpotenciál beállítását és kontrollját, valamint a voltammetriás méréseket EF-435A potenciosztáttal és EF-1808 függvénygenerátorral (Elektroflex, Szeged) végeztük, a voltammetriás görbéket NE-244 típusú X-Y írón (EMG) regisztráltuk. A közölt elektródpotenciál-értékek a referencia hidrogénelektród-skálára (RHE) vonatkoznak.

A kiegészítő XPS-vizsgálatokra a Dél-Afrikai Köztársaságban a Pretoriai Egyetemmel létrejött együttműködés keretében került sor. Az ausztenites acél minták előkezelését hagyományos háromelektródos elektrokémiai mérőcellában végeztük inaktív oldatok felhasználásával. A 20x20 mm-es mintalemezeket adott ideig (nyugalmi potenciálon vagy meghatározott elektródpotenciálra polarizálva) érintkeztettük az oldattal, majd a cellából eltávolítva argonáramban szárítottuk és 3 órára vákuumba helyeztük. A vákuumból kivéve a minták légmentesen záró, nagytisztaságú argonnal töltött műanyag dobozkákba kerültek az XPS vizsgálatok megkezdéséig.

Az XPS-méréseket Quantum 2000 típusú ESCA-készüléken végeztük az alumínium 1486,6 eV-os K_α vonalát használva gerjesztősugárzásként (a röntgenforrás teljesítménye 33 W volt). Egy-egy vizsgálat során a minták felületének 200x200 μm^2-es hányadát analizáltuk. A mélységi elemeloszlási profilok meghatározásához szükséges ionmaratást 3 keV-os argonionokkal végeztük; Ta_2O_3 lézeres kalibráció alapján az eltávolított rétegvastagság mintegy 1 nm min^{-1}-nek adódott.

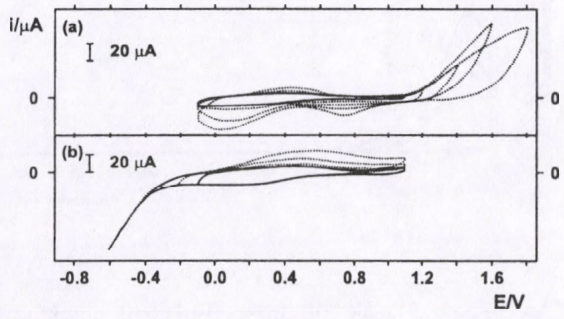
Kísérleti eredmények és értékelésük

Az acélfelületek voltammetriás vizsgálata

A szorpciós mérések megkezdése előtt elengedhetetlen a vizsgált fémfelület korróziós viselkedésének ismerete, illetve a fém/elektrolit határfelület tisztaságának ellenőrzése. A

voltammetria mindkét célra hatékonyan alkalmazható, hiszen az i(E) görbékről információt lehet nyerni a határfelületi fázisban lejátszódó töltéstranszporttal járó folyamatokról. Az acélfelületek voltammetriás vizsgálata alapján kijelölhetők azok a potenciáltartományok (ha léteznek ilyenek), ahol az elektrokémiai gyakorlat elvárásait kielégítő feltételek mellett a mért áramsűrűség csekély ($j \leq 10^{-6}$ A cm^{-2}), azaz a felület passzív állapotban van. Könnyen belátható, hogy a szorpciós vizsgálatokat elsősorban ezen a potenciálintervallumon belül érdemes lefolytatni, hiszen ezen kívül a fémfelület folytonos intenzív átalakulása, illetve az oldatba kerülő korróziótermékek alapvetően megváltoztathatják a mérés körülményeit.

A 1. ábrán az ausztenites korrózióálló acélminta bórsavas modelloldatban felvett voltammogramjai láthatók. A pozitív („a" ábrarészlet) és negatív („b" ábrarészlet) irányban lépésről lépésre kiterjesztett görbék világosan mutatják, hogy ez az acéltípus meglehetősen széles, mintegy 1,2 V-os tartományban (-0,1 V – 1,1 V) passzív sajátságokat mutat. A mintát az RHE-

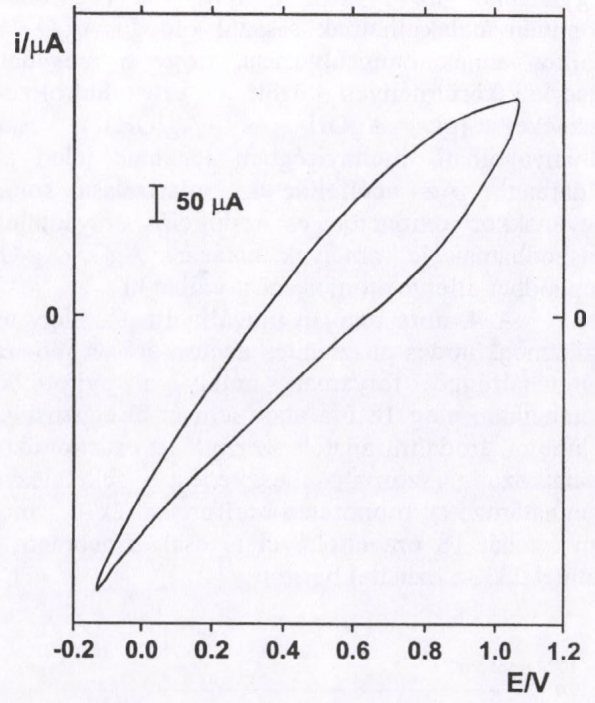


1. ábra
A korongalakú ausztenites acélminta pozitív („a" ábra) és negatív („b" ábra) irányú potenciálablak-eltolással felvett voltammetriás görbéi a bórsavas modelloldatban. Polarizáció sebessége: 25 mV s^{-1}.

skálán 1,1 V fölé polarizálva a katódos görbén két redukciós csúcsot tapasztalhatunk, ami valószínűleg az 1,0 V-nál pozitívabb potenciálokon képződő Cr(VI) és Fe(III) specieszek kétlépéses redukciójának tulajdonítható. Ha az acélfelületet katódos irányban -0,1 V-nál negatívabb potenciálokra polarizáljuk, az anódos görbén E=0 V-nál pozitívabb potenciálértékeknél tapasztalható folyamatosan növekvő töltéstranszport feltehetően a vas-oxidok képződésével (aktív-passzív átmenet) van összefüggésben. Megállapítható tehát, hogy a -0,1 V – 1,1 V potenciáltartományban a 08X18H10T típusú acél a bórsavas modelloldatban passzívan viselkedik, az oldatba kerülő korróziótermékek mennyisége minimális, így szorpciós vizsgálataink elsősorban erre a tartományra koncentrálódtak.

A magnetittel borított szénacélminta bórsavas modelloldatban -0,1 V –1,1 V között felvett ciklikus voltammogramja a 2. ábrán látható. A görbe alakja arra utal, hogy a szénacél a teljes vizsgált potenciáltartományban, beleértve a nyugalmi potenciált is, aktívan oldódik. Emiatt a kontaminációs folyamatokat nem annyira a felületet borító magnetit, mint inkább a folytonosan oldódó és átalakuló szénacél alapfém befolyásolja. Ezáltal viszont lehetőség nyílik a különböző vas-hidroxid és -oxihidroxid korróziótermékek kontaminációs folyamatokra gyakorolt hatásának vizsgálatára.

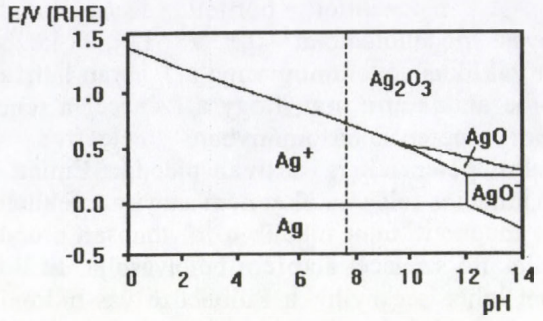
Meg kell jegyeznünk, hogy az Ag^+-ionok bórsavas modelloldatba adagolása $1x10^{-5}$ mol dm^{-3} koncentrációig nem befolyásolja a két vizsgált acélfelületen mért voltammetriás görbék alakját.



2. ábra
Magnetittel borított szénacélminta ciklikus voltammogramja bórsavas modelloldatban. Polarizáció sebessége: 25 mV s^{-1}.

Az Ag-megkötődés vizsgálata in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszerrel

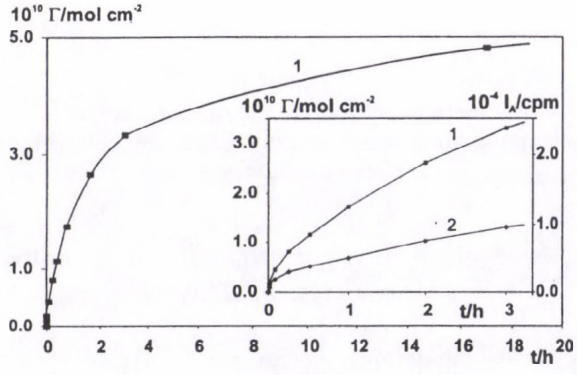
Vizsgálataink során az ^{110m}Ag-tel jelzett $AgNO_3$ kémiai koncentrációja minden esetben $1x10^{-6}$ mol dm^{-3} volt. Egybehangzó irodalmi adatok alapján ennél az Ag-koncentrációnál a bórsavas modelloldat pH-ján (pH=7,7) az ezüst +1 oxidációs állapotban van jelen az oldatfázisban ([16-17], illetve a [18] és a benne felsorolt hivatkozások alapján rajzolt 3. ábra). Az Ag(I) kémiai formája semleges vagy gyengén lúgos közegben elsősorban ionos.



3. ábra
Az Ag potenciál-pH diagramja szobahőmérsékleten. $c_{Ag}=1x10^{-6}$ mol dm^{-3}. A függőleges szaggatott vonal a 7,7-es pH-értéket jelzi.

Ugyanakkor az is ismert, hogy az Ag^+-ionok könnyen átalakulhatnak rosszul oldódó Ag_2O-dá. Fontos annak hangsúlyozása, hogy a megadott kísérleti körülmények között az ezüst hidrolízistermékei (pl. AgOH és $Ag(OH)_2^-$) csak elhanyagolható mennyiségben lehetnek jelen az oldatban[17]. Az acélfelületek polarizálása során ugyanakkor oxidációs és redukciós folyamatok játszódhatnak le, amelyek hatására AgO, Ag_2O_3 képződhet, illetve atomos ezüst válhat ki.

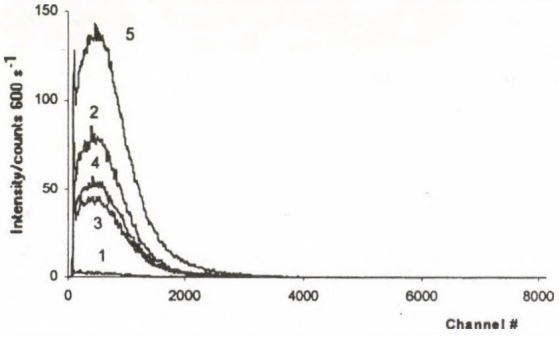
A 4. ábra alapján megállapítható, hogy az ezüstmegkötődés ausztenites acélon erősen idő- és potenciálfüggő folyamat, amely a nyitottköri potenciálon még 18 óra alatt sem ér el egyensúlyi állapotot. Irodalmi adatok szerint[19] az ezüstionokra vonatkozó (szoros illeszkedést feltételezve meghatározott) monoréteg-borítottság $2x10^{-9}$ mol cm^{-2}; tehát 18 óra elteltével is csak a geometriai felület 25%-a ezüsttel borított.



4. ábra
^{110m}Ag-mel jelzett ezüst megkötődése ausztenites acélon $1x10^{-6}$ mol dm^{-3} ^{110m}Ag-mel jelzett $AgNO_3$-at tartalmazó bórsavas modelloldatban. A belső ábrán a nyitottköri potenciálon (E=0,75 V, 1-es görbe) és E=1,10 V-on (2-es görbe) mért időfüggésgörbéket ábrázoltuk.

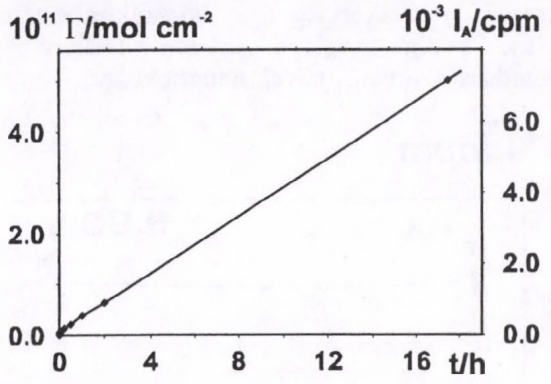
(A valódi felület meghatározására nem állt rendelkezésre megfelelő módszer. Tekintve, hogy az érdességi tényező értékét nem tudtuk kiszámítani, a felületi többletkoncentrációt γΓ alakban, vagyis a geometriai felületre vonatkoztatva adjuk meg. A számításoknál használt tényezők[14,15] közül a sugárgyengülési együtthatóra a $\mu'=36$ cm^{-1} értéket alkalmaztuk, a visszaszórási tényezőre pedig pontszerű forrásokat felhasználva $f_{b,ausztenites}=1,21$ és $f_{b,magnetites}=1,30$ értékeket határoztunk meg.)

Az 5. ábrán az időfüggés mérése során rögzített sokcsatornás energiaspektrumok láthatók. Az energiaeloszlások között nem mutatkozik eltérés, ami arra utal, hogy az alkalmazott 100 μm vastag β-plasztik szcintillátor kielégíti a dE/dx méréstechnika követelményeit, azaz alkalmas az ^{110m}Ag β-sugárzásának mérésére elhanyagolható γ- és egyéb másodlagos sugárzási háttérrel.

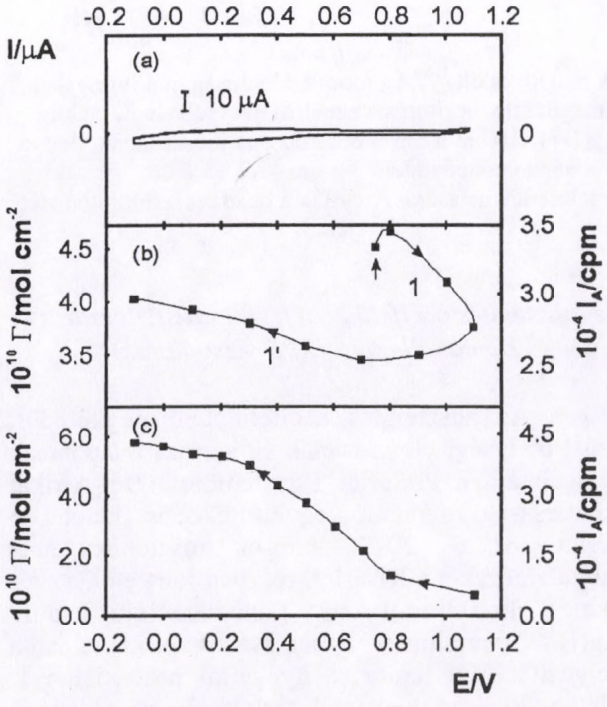


5. ábra
^{110m}Ag β-sugárzásának 100 μm-es β-plasztik detektorral a 4. ábrán bemutatott időfüggésmérés során felvett sokcsatornás energiaspektrumai (élőidő: 600 s, erősítés: 3x). Az egyes görbék jelentése: (1) környezeti háttér, (2) oldathéttér, (3) adszorpciómentes leszorított állapot („rés"), (4) 2 óra kontamináció után, (5) 17,5 óra kontamináció után.

A 6. ábrán bemutatott Γ(t) görbe jellege arra utal, hogy a magnetittel borított szénacélon, illetve az ausztenites korrózióálló acélon az ezüstleválás alapvetően eltérő mechanizmussal játszódik le. Magnetittel borított szénacélon a megkötődött ezüst mennyisége egy nagyságrenddel kisebb, mint az ausztenites acélon, viszont meredeken emelkedő jelleget mutat szemben a korá bban bemutatott telítésbe hajló görbékkel. Joggal feltételezhető, hogy hosszabb idő (hetek, hónapok) távlatában a magnetittel borított szénacél ezüstkontaminációja meghaladja az ausztenites acélnál tapasztaltakat.



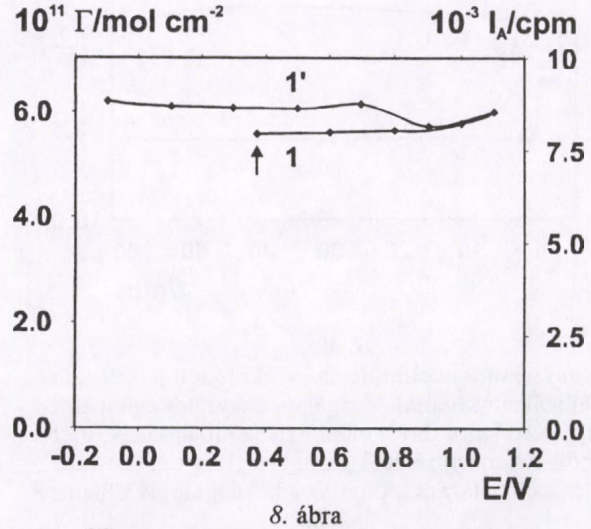
6. ábra
Az ezüstleválás időfüggése magnetittel borított szénacélon $1x10^{-6}$ mol dm^{-3} ^{110m}Ag-mel jelzett $AgNO_3$-ot tartalmazó bórsavas modelloldatban a nyitottköri potenciálon (E=0,39 V).



7. ábra
(a) Korongalakú ausztenites acélminta ciklikus voltammogramjai a bórsavas modelloldatban. Polarizáció sebessége: 10 mV s^{-1}.
(b) ^{110m}Ag-mel jelzett ezüst megkötődésének potenciálfüggése az ausztenites acélfelületen $1x10^{-6}$ mol dm^{-3} ^{110m}Ag-mel jelzett $AgNO_3$-at tartalmazó bórsavas modelloldatban. Az egyes görbék jelentése: (1) anódos irányú, (1') katódos irányú polarizáció. A görbéket folyamatos polarizációs mód mellett vettük fel minden egyes potenciálon 30 perc várakozási idővel. A felfelé mutató nyíl a nyugalmi potenciál helyét jelzi.
(c) ^{110m}Ag-mel jelzett ezüst megkötődésének potenciálfüggése az ausztenites acélfelületen bórsavas modelloldatban 1,1 V-ról kezdve negatív irányú polarizáció mellett. Egyéb kísérleti körülmények ld. (b) pont.

Az ausztenites korrózióálló acélon 1,1 V-on meghatározott időfüggés-eredmények (4. ábra) arra utalnak, hogy az elektródpotenciálnak meghatározó hatása van az ezüst szorpciójára. A 7.a ábrán az ausztenites acélfelület -0,1 V – 1,1 V potenciáltartományon belül bórsavas modelloldatban felvett voltammogramja látható $1x10^{-6}$ mol dm^{-3} koncentrációjú Ag(I)-specieszek jelenlétében és távollétében. A két voltammetriás görbe alakja megegyezik, és igazolja az ausztenites acél passzív viselkedését a kérdéses potenciálintervallumban. Ugyanezen ábra „b" része az ezüstmegkötődés potenciálfüggését mutatja a nyugalmi potenciálról indulva pozitív, majd negatív irányú polarizáció esetén. Az elektródpotenciált a nyugalmi potenciálról anódos irányba változtatva a felületi többletkoncentráció folyamatos csökkenését, majd a polarizáció irányának megfordítása után folyamatos növekedést tapasztaltuk. Amennyiben a Γ vs. E összefüggés vizsgálatát 1,1 V-on kezdtük és negatív irányba haladtunk, úgy az egész tartományban a folyamatos növekedés volt jellemző („c" ábrarészlet). A „b" és „c" ábrarészleteken jelzett Γ-értékek az adott potenciálon 30 perc után mérhető felületi többletkoncentráció-értékeket mutatják.

A szorpciós folyamat potenciálfüggésének összehasonlító vizsgálata magnetittel borított szénacélon (8. ábra) szintén alátámasztja a leválási mechanizmusok különbözőségét. A magnetittel borított szénacélfelületen az ezüstszorpciónak a kérdéses potenciáltartományban potenciálfüggése nem tapasztalható. (Az ausztenites acélnál leírtakkal megegyezően itt is a 30 perces polarizáció után mérhető Γ-értékeket tüntettük fel.)

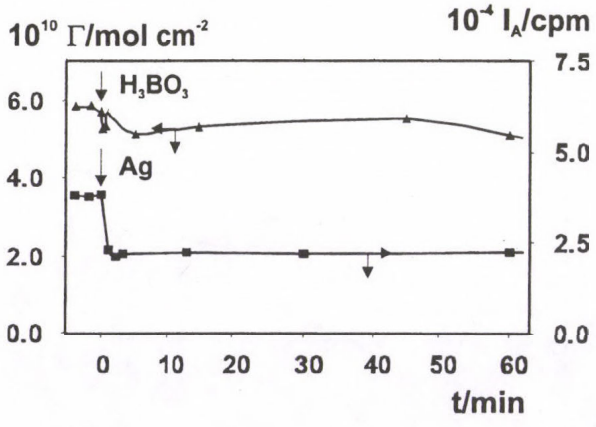


8. ábra
^{110m}Ag-mel jelzett ezüst megkötődésének potenciálfüggése magnetittel borított szénacélon $1x10^{-6}$ mol dm^{-3} Ag(I)-t tartalmazó bórsavas modelloldatban. Az egyes görbék jelentése: (1) pozitív irányú, (1') negatív irányú polarizáció. Az elektródpotenciál kiindulási értékét (a nyugalmi potenciál helyét) nyíl jelzi. A mérés folyamatos potenciálváltoztatással történt, minden potenciálon 30 perc kontaminációs időt követően.

A már megkötődött ezüst nem mobilizálható a potenciál 1,1 V-ra való beállításával.

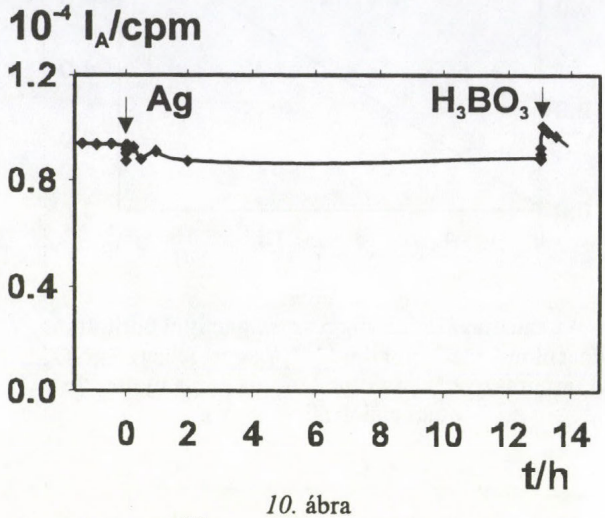
Az Ag-szorpció idő- és potenciálfüggésének ismeretében tanulmányoztuk a vizsgált acélfelületeken megkötődött jelzett ezüst mobilizálhatóságát. Γ(t) görbéket regisztráltunk egyrészt inaktív ezüst nagy feleslegének (10^{-4} mol dm^{-3}) oldatba adagolása, másrészt a bórsav-koncentráció 3 g dm^{-3}-ről 13 g dm^{-3}-re való növelése után. Ez utóbbi eljárás a reaktor leállítása előtt a reaktivitás csökkentésére alkalmazott „felbórozást" volt hivatva modellezni.

Az ausztenites acélminta esetén mért eredmények a 9. ábrán láthatók, melyekből megállapítható, hogy az ezüst nemcsak megkötődött az acélminta felületén, hanem beépült a passzív védő-oxidrétegbe. Mind a bórsav, mind az inaktív ezüst oldatfázisba adagolását követően a felületről származó jelgyakoriság rövid idő alatt lecsökkent egy bizonyos értékre, majd a deszorpció, illetve cserélődés jelentős mértékben lelassult és a jelzett ezüst teljes eltávolítása még órák alatt sem következett be. Ez arra utal, hogy az ezüst kötődése a felületi oxidrétegben meglehetősen erős, sőt a mélyebb rétegekbe történő Ag-migráció is valószínűsíthető. Utóbbi feltételezés igazolására röntgengerjesztésű fotoelektron-spektroszkópiai (XPS) méréseket végeztünk, amelyek eredményeit a következő alfejezetben ismertetjük.



9. ábra
Az ausztenites acélfelületen megkötődött jelzett ezüst mobilizálhatóságának vizsgálata nagyfeleslegű inaktív Ag(I) ($1x10^{-4}$ mol dm^{-3}) oldatfázisba juttatásának, illetve a bórsavkoncentráció 3 g dm^{-3}-ről 13 g dm^{-3}-re való emelésének hatására. A nyilak a beadagolások pillanatát jelzik.

A magnetittel borított szénacél esetén végzett mobilitásvizsgálatok a megkötődött Ag-specieszek az acélfelületbe történő irreverzibilis beágyazódására utalnak (10. ábra). A 10. ábra világosan szemlélteti, hogy az inaktív ezüst nagy feleslegének oldatba juttatása után csak jelentéktelen mértékben csökkent a felületről származó jelgyakoriság, a bórsavkoncentráció emelése pedig meglepő módon csekély, de kimutatható szorpciós növekményt okozott.



10. ábra
A megkötődött ^{110m}Ag mobilizálhatóságának vizsgálata magnetittel borított szénacélról nagyfeleslegű inaktív Ag(I) ($1x10^{-4}$ mol dm^{-3}) oldatfázisba juttatásának, illetve a bórsavkoncentráció 3 g dm^{-3}-ről 13 g dm^{-3}-re való emelésének hatására. A nyilak a beadagolások pillanatát jelzik.

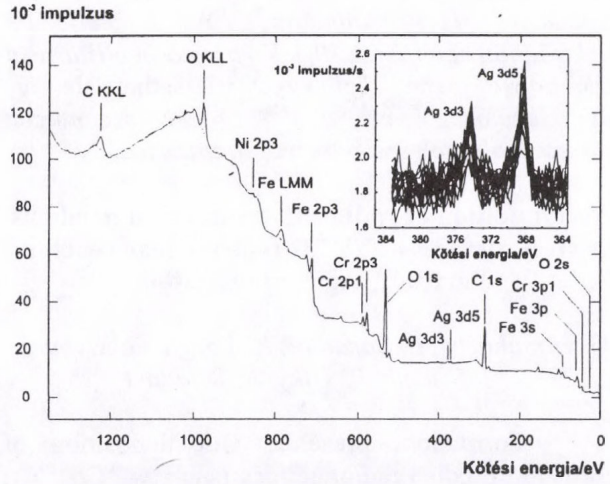
Az ausztenites acélfelületen levált ezüst eloszlása és kémiai állapota (XPS-vizsgálatok)

Az ausztenites acélfelületen megkötődött ezüst mélységi eloszlásának és kémiai állapotának vizsgálatára a Pretoriai Egyetemmel (Dél-Afrikai Köztársaság) fennálló együttműködés keretében került sor. A 20x20 mm-es ausztenites acél mintalemezeket a Kísérleti részben leírt előkészítés után a $1x10^{-6}$ mol dm^{-3} koncentrációjú inaktív Ag(I)-t tartalmazó bórsavas modelloldatba helyeztük. Két lemezt a nyugalmi potenciálon 1, illetve 20 órán keresztül tartottunk az oldatban, egyet pedig 4 órán keresztül -0,1 V-ra polarizáltunk, mivel az Ag-szorpció potenciálfüggésének mérése során itt tapasztaltuk a legnagyobb megkötődést.

Az XPS-analízist elvégezve kizárólag a 4 órán keresztül -0,1 V-ra polarizált acélfelületen sikerült kimutatni ezüst jelenlétét, a többi mintafelületre levált ezüst mennyisége nem érte el a kimutatási határt. Az a tény, hogy az Ag-szorpció időfüggésének mérése során a korróziós potenciálon már rövid idő (5-10 perc) elteltével is jól mérhető, több ezer cpm-es szorpciós növekmény volt detektálható az elektród-süllyesztéses módszerrel, rávilágít az in-situ radioizotópos nyomjelzéses technika rendkívül előnyös alkalmazhatóságára a monoréteg alatti Ag-borítottságok meghatározásában.

A 11. ábrán a 4 órán keresztül -0,1 V-ra polarizált acélminta áttekintő XPS-spektruma

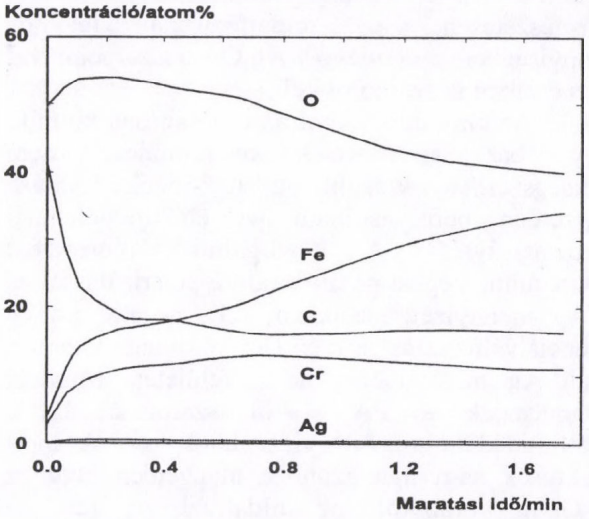
látható, a belső ábrarészlet a két ezüstcsúcs kinagyított képét mutatja. Az áttekintő spektrumon az ausztenites acél jellegzetes összetevői, a vas, a króm, a szén és az oxigén jelentős koncentrációban megtalálhatók, a fontosabb komponensek közül a nikkel igen kis mennyiségben volt csak kimutatható



11. ábra
Az $1x10^{-6}$ mol dm^{-3} Ag(I)-t tartalmazó modelloldatban 4 órán keresztül -0,1 V-ra polarizált ausztenites acélmintáról készült áttekintő XPS-felvétel. A belső ábrán az ezüst 3d3 és 3d5 csúcsai láthatók kinagyítva.

a felületi rétegben. A belső ábrán látható Ag 3d3 és 3d5 csúcsok a mélységi eloszlásprofilok meghatározásához szükséges ionmaratás során kerültek felvételre. Szembetűnő, hogy sem helyük, sem nagyságuk nem változik a passzív réteg mélységében. Ez utóbbi megállapítást alátámasztja a levált ezüst mélységi eloszlásprofilja is (12. ábra): az ezüst a teljes passzív rétegben megtalálható, mennyisége lényegében állandó, de rendkívül csekély (<1 atom%). A többi alkotóelem a passzív védő-oxidréteggel borított ausztenites acélra jellemző eloszlást mutatja. A 12. ábra alapján az is megállapítható, hogy az ausztenites acélfelületen képződő passzív réteg vastagsága nem haladja meg a 2 nm-t (1 nm min^{-1} maratási sebességet feltételezve).

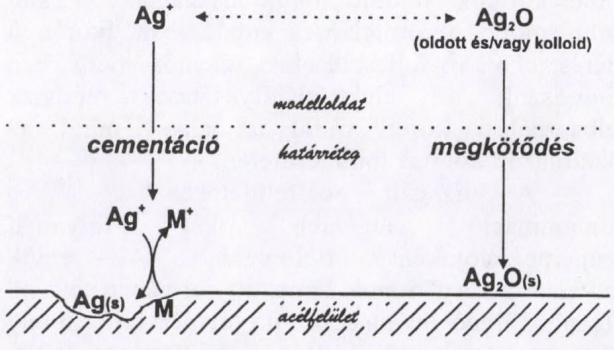
A 11. és 12. ábrák a mobilitásvizsgálat eredményeivel összhangban alátámasztják, hogy az ezüst jelentős része beépül az ausztenites acél passzív viselkedéséért felelős védő-oxidrétegbe. Az XPS-vizsgálatok lehetőséget nyújtanak nemcsak az ezüst mennyiségének, hanem kémiai formájának meghatározására is. Az, hogy az ezüstcsúcsok helye és nagysága az ionmaratás során nem változott, arra utal, hogy az ezüst azonos kémiai formában található meg az egész passzív rétegben, s számottevő ötvözetképződés nem következik be. Irodalmi adatok[20] alapján e kémiai forma biztosan nem lehet ezüst-oxid, mivel az Ag 3d5 csúcs ezüst-oxidokra jellemző kötési energiája 367,4-368,0 eV, ez pedig számottevően kisebb, mint a mérés során kapott érték (368,5 eV). A mért érték az atomos ezüstéhez áll a legközelebb (368,1 eV).



12. ábra
Az oxigén, szén, vas, króm és ezüst mélységi eloszlása az ausztenites acél passzív rétegében. 1 perc ionmaratás kb. 1 nm rétegvastagságnak felel meg.

A ^{110m}Ag kontamináció eredményeinek értelmezése

Vizsgálataink a [21] irodalomban összefoglalt kutatási eredményekkel összhangban arra utalnak, hogy az ^{110m}Ag-kontamináció a 08X18H10T típusú acél felületén az oldatfázisban levő $^{110m}Ag_2O$ és $^{110m}Ag^+$ adszorpciója, illetve leválása révén játszódhat le. Ez utóbbi folyamat, azaz az Ag^+-ionok részleges vagy teljes töltésátlépéssel járó adszorpciója az ausztenites korrózióálló acél felületén a leválásra jellemző egyensúlyi Nernst-potenciálnál pozitívabb potenciálokon is bekövetkezik. Az Ag^+-ionok ilyen jellegű előleválása az anódosan oldódó fém felületén az ún. cementáció, melynek során az acélfelület egyes komponenseinek oxidációja biztosítja az Ag^+-ionok redukciójához szükséges elektronokat (ld. 13. ábra).



13. ábra
Az ezüstmegkötődés mechanizmusa ausztenites korrózióálló acélfelületen.

Ha a fém felülete passzív, akkor az anódos részfolyamat sebessége (áramsűrűsége) kicsi, következésképpen a cementáció mértéke is csekély. (Természetesen az oldatfázisban jelentős mennyiségben jelenlevő Ag_2O adszorpciójával ilyen esetben is számolni kell.)

Az elmondottakból az is világosan kitűnik, hogy bár az Ag_2O megkötődése nem szükségszerűen, viszont az Ag^+-ionok leválása alapvetően befolyásolható az elektródpotenciál változtatásával. A nyugalmi (korróziós) potenciálhoz képest pozitív irányú polarizálással az ^{110m}Ag mennyisége csökken, míg negatív irányú potenciálváltoztatás esetén az aktivitás (azaz a levált Ag mennyisége) nő a felületen. Mindezt alátámasztják a PA Rt-től származó üzemi oldatmintákban végzett vizsgálatok is[21]. A mért effektusok nagysága azonban alapvetően függ az Ag_2O/Ag^+ aránytól az oldatfázisban (és az acél/vizes oldat határfelületen). Az Ag_2O/Ag^+ arány eltolódása okozhatja azt, hogy bár a szénacél korróziósebessége nagyságrendekkel meghaladja az ausztenites acélét, a felületén mégsem a cementációs folyamat a meghatározó, hanem a korróziótermék-hidroxidok hatására az Ag^+-ionokból képződő Ag_2O jóval kisebb mértékű leválása.

Összefoglalás

A bemutatott kísérleti eredmények igazolják, hogy *az elektródsüllyesztéses in situ radioizotópos nyomjelzéses módszer fontos eszköze lehet a korróziós és radioaktív kontaminációs folyamatok vizsgálatának.* Az elektródsüllyesztéses módszer és a voltammetria kombinált alkalmazása olyan jellegű és minőségű eredményeket szolgáltat, amelyek alapján lehetőség nyílik az alapvető folyamatok kinetikájának és mechanizmusának megismerésére. Irodalmi ismereteink szerint *először került sor β,γ-sugárzó izotópok nyomjelzőként való felhasználására* a kompakt fémelektródok felületi tulajdonságainak in situ radioizotópos nyomjelzéses kutatásában. Ezirányú méréstechnikai fejlesztéseink jelentős mértékben kiterjesztik az elektródsüllyesztéses módszer felhasználási körét, mind az alap-, mind az alkalmazott kutatás több területén.

A vizsgált acélfelületeken a ^{110m}Ag kontamináció legalább két folyamat szuperpozíciójaként értelmezhető. Az egyik folyamat az Ag^+ ionok fémezüst formában történő potenciálfüggő leválása, az ún. cementáció, amely az ausztenites korrózióálló acél felületén az ezüst-kontamináció domináns folyamata. A másik folyamat az oldatban oldott vagy kolloid formában jelenlévő Ag_2O adszorpciója. Az XPS-mérések tanúsága szerint a leváló ezüst beépül az ausztenites acélfelületen képződő passzív oxidrétegbe, tehát a szennyezett felületek *teljes dekontaminálása csak e réteg eltávolításával érhető el.*

Ausztenites acélon a cementációs folyamat minimálisra csökkenthető *a felület 1,1 V-ra való polarizálásával.* A 08X18H10T típusú acél esetén ez a potenciálérték a passzivitás tartományán belül helyezkedik el, sőt ennél az értéknél *az acél oldódása is minimális.* Az *acélfelület elektródpotenciáljának -0,1 V-ra való beállításával* számottevő mennyiségű ezüst választható le, *így elvi lehetőség van a ^{110m}Ag-mel szennyezett bórsavas oldatok szelektív megtisztítására.*

Accumulation of radioactive corrosion products on steel surfaces of VVER type nuclear reactors. Part I. ^{110m}Ag contamination

G. Hirschberg, P. Baradlai, K. Varga, G. Myburg, J. Schunk, P. Tilky, P. Stoddart

Formation, presence and deposition of corrosion product radionuclides (such as ^{60}Co, ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{59}Fe and/or ^{110m}Ag) in the primary circuits of water-cooled nuclear reactors (PWRs) throw many obstacles in the way of normal operation. During the course of the work presented in this series, accumulations of such radionuclides have been studied at austenitic stainless steel type 08X18H10T (GOST 5632-61) surfaces (this austenitic stainless steel corresponds to AISI 321). Comparative experiments have been performed on magnetite-covered carbon steel (both materials are frequently used in some Soviet VVER type PWRs). For these laboratory-scale investigations a combination of the in-situ radiotracer 'thin gap' method and voltammetry is considered to be a powerful tool due to its high sensitivity towards the detection of the submonolayer coverages of corrosion product radionuclides. An independent technique (XPS) is also used to characterize the depth distribution and chemical state of various contaminants in the passive layer formed on austenitic stainless steel. In the first part of the series the accumulation of ^{110m}Ag has been investigated. Potential dependent sorption of Ag^+ ions (cementation) is found to be the predominant process on austenitic steel, while in the case of magnetite-covered carbon steel the silver species are mainly deposited in the form of Ag_2O. The XPS depth profile of Ag gives an evidence about the embedding of metallic silver into the entire passive layer of the austenitic stainless steel studied.

Irodalom

[1] *G.C.W Comley*: Prog. Nucl. Chem, *16.* 41. 1985.

[2] *D.H. Lister*: in "Water Chem. of Nucl. React. Systems." 6. BNES. 49. London, 1992.

[3] *A.P. Murray*: Nucl. Technology, *74.* 324. 1986.

[4] *G.L Horváth, P. Ormai, T. Pintér, I.C. Szabó*: Kernenergie, *30.* 38. 1987.

[5] *Von H. Hepp, H. Generlich, E. Jaensch*: Kraftwerkstechnik, *59.* 158. 1979.

[6] Proceedings of the Second International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants Balatonfüred, 1995. szeptember 19-23.; Proceedings of the Third International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants Balatonfüred, 1997. szeptember 16-20.

[7.a.] *Varga K.*: Kémiai Közlemények, *83.* 77. 1996.

[7.b.] *Kolics A., Varga K., Maleczki E., Házi E., Horányi G.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96(7).* 296. 1990.

[8] *K. Varga, G. Hirschberg, P. Baradlai, M. Nagy*: Surface and Colloid Science (szerk. E. Matijević), Plenum Press, New York (nyomtatás alatt)

[9] *V.E. Kazarinov, V.N. Andreev*: Comprehensive Treatise of Electrochemistry (szerk. E. Yeager, J. O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani), 9, 393, Plenum Press, New York-London, 1984.

[10] *A. Wieckowski*: Modern Aspects of Electrochemistry (szerk.: R. E. White, J. O'M. Bockris, B. Conway) 21, 65, Plenum Press, New York, 1990.

[11] *E. K. Krauskopf, A. Wieckowski*: Frontiers of Electrochemistry (szerk.: J. Lipkowski, R. P. Ross) 1, 119, VCH Publishers, New York, 1992.

[12] *G. Horányi:* Electrosorption Studies in Electrocatalysis, in Catalysis (szerk.: J.J. Spivey). *12.* 254. The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, 1996.

[13] *G. Horányi*: Rev. in Anal. Chem., *14 (1).* 1. 1995.

[14] *Varga K., Baradlai P., Barnard W.O., Potgieter J.H., Halmos P.*: Magy. Kém. Folyóirat, *102 (3).* 143. 1996.

[15] *G. Hirschberg, Z. Németh, K. Varga*: J. Electroanal. Chem, *456.* 171. 1998.

[16] *M. Pourbaix*: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966.

[17] *C.F. Baes, R.E. Mesmer*: The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, New York, 1976.

[18] *T. Kristóf, T. Salamon, Cs. Mihálykó*: Hungarian Journal of Industrial Chemistry, *21.* 75. 1993.

[19] *D.M. Kolb*: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (szerk. H. Gerischer, C. W. Tobias) *11.* 127. Wiley and Sons, New York, 1978.

[20] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (szerk.: J. Chastain, R.C. King) Physical Electronics, Minnesota, 1995.

[21] *K. Varga, E. Maleczki, E. Házi, G. Horányi*: Electrochim. Acta, *35.* 817. 1990.

Veszprémi Egyetem, Radiokémia Tanszék
Érkezett: 1999. I. 13.
Közlésre elfogadtuk: 1999. III. 12.

Szállóporok szilíciumtartalmának meghatározása spektrofotometriás eljárással

FODOR Marietta

Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Kémia és Biokémia Tanszék, 1114. Budapest, Villányi út 29-31.

A szilícium a Föld egyik leggyakoribb eleme, amely a földkéregnek mintegy 25%-át alkotja. Az élővilág számára az elemi szilícium nem bír nagy jelentősséggel, vegyületei azonban (szilikátok, szilícium-dioxid, szerves vegyületei közül elsősorban kovasavészterek) egyes fajok (algák, magasabb rendű növények, gerincesek) számára létfontosságúak. Nyomelemként szerepet játszik többek között a csontok- és kötőszövetek kialakulásában, valamint a mukopoliszacharidok bioszintézisében.[1,2,3]

A környezetszennyezés illetve bizonyos munkavégzési folyamatok során a levegőbe került pornak (*totál szállópor*) az orr és a száj közelében levő frakcióját (*belélegezhető frakció*) lélegzi be az ember. Ennek egyes részfrakciói -amelyek a gégén túl (*thorakális frakció*) vagy a ciliáris hámmal fedett légutakig (*respirábilis frakció*) jutnak- egészségügyi szempontból speciális jelentőségűek (*porbelégzéses betegségek*). A porbelégzéses betegségek egyik leggyakoribb fajtája a szilícium-dioxid (SiO_2) belélegzésével kialakuló *szilikózis*.

A szilikózis következtében patológiás tüdőszöveti elváltozások lépnek fel (kötőszövetcsomók, kérgek képződnek), amelyek rövidlégzésben, légszomjban, valamint a belélegzési térfogat csökkenése miatt kialakuló szívműködés-romlásban nyilvánulnak meg. A szilikózis kialakulásáért elsősorban a belélegzett por respirábilis frakciójában található 5 μm-nél kisebb szemcseméretű *kvarc*, *krisztoballit* és *tridimit* (*fibrogén por*) a felelős. A munkahelyek levegőtisztasági követelményeiben a Magyar Szabvány a respirábilis porok megengedhető átlagos koncentrációját a fibrogén portartalom függvényében szabályozza (1. táblázat) [4].

A belélegzett frakció számos környezeti és emberi paramétertől függ (légmozgás iránya és sebessége, légzés módja -szájon át, orron át- és gyakorisága). A belélegzett por thorakális és respirábilis frakcióra való megoszlását a vizsgált egyén szervezete is befolyásolja, így ezek értékei csak az átlagos eset megközelítésének tekinthetők.

A belélegezhető por thorakális- illetve respirábilis frakcióban való megoszlása adott szemcseméretnél kumulatív log-normál eloszlással írható le, ezekre vonatkozó számadatokat a Magyar Szabvány MSZ EN 481:1994 tartalmazza. [5]

1. táblázat

A respirábilis porok megengedhető átlagos koncentrációja a fibrogén portartalom függvényében

Fibrogén portartalom (%,m/m)	**Respirábilis por (mg/m^3)**
100 %(m/m)	0.1 mg/m^3
5 %(m/m)< fibrogén por < 100 %(m/m)	$0.1 \cdot \frac{100}{q}$ mg/m^3♦
<. 5 m/m%	4.0 mg/m^3

Hlavay és mts. korábbi munkáik [6] során már foglalkoztak a porkibocsátás révén fokozottan veszélyeztetett üzemek levegőjében levő porok analízisével. Vizsgálatuk elsősorban a porminták ásványi összetételének, valamint toxikus nehézfém-tartalmának meghatározására irányult.

A szilicium spektrofotometriás meghatározásának módszereként a szakirodalom alapvetően a szilikomolibdát heteropolisav kialakulásán alapuló meghatározást ismerteti. A heteropolisav α- illetve β-módosulata egyaránt alkalmas a meghatározásra. A módosulatok kialakulása oldószer- és pH-függő folyamat. Vizes közegben alapvetően az α-izomer a stabil, a β-izomer külső beavatkozás nélkül alakul át α-módosulattá. A szerves oldószer a β-izomert stabilizálja. Az oldat pH-ja szempontjából a kevésbé savas

♦ q=respirábilis por fibrogén portartalma, %(m/m)

(pH=4.0-4.6) közeg az α, míg az erősen savas (pH=1.5-2.6) a β-módosulat kialakulásának kedvez. Mindkét módosulat elnyelési maximuma 400 nm-nél jelentkezik, de a β-forma abszorpciója lényegesen nagyobb mértékű.

Ennél a vizsgálatnál az volt a cél, hogy gyors és a laboratóriumok többségében egyszerűen alkalmazható szilícium-meghatározási módszert dolgozzak ki olyan munkahelyek légköri pormintájának vizsgálatára, amelyek levegőjében a szilicium-tartalom megnövekedésével, illetve ennek emberi egészségre ártalmas mértékével kell számolni. (2. táblázat) [4]

2. táblázat:
Az egészségkárosodás nélkül belélegezhető por (totálpor) mennyisége a fibrogén portartalom függvényében

Respirábilis por fibrogén portartalma (m/m%)	Totálpor (mg/m^3)
20 m/m%-nál több	8.0 mg/m^3
legfeljebb 20 m/m%	10.0 mg/m^3

Kísérleti rész

Anyagok és módszerek

➢ *Alkalmazott vegyszerek*

Szilícium 1g/dm³ koncentrációjú standard törzsoldat (1,4%-os NaOH oldatban) (Merck, Germany, a.lt.)

Ammónium-molibdenát oldat reagens♦ -$(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ - (Reanal, a.lt.)

Kálium-piroszulfit -$K_2S_2O_5$- (redukáló oldat)♦♦ (Koch-Light Laboratories Ltd., England, a.lt.)

4-metil-amino-fenol-szulfát -$(CH_3NH\text{-}C_6H_4\text{-}OH)_2 \cdot H_2SO_4$- (Spektrum-3D Kft, a.lt)

Oxálsav oldat -$(COOH)_2 2H_2O$- (5 g/100 cm^3) (Reanal, a.lt.)

Bórsav oldat -H_3BO_3- (szobahőmérsékleten telített) (Reanal, a.lt)

➢ *Alkalmazott műszerek*

GBC 916, közvetlen PC vezérlésű és adatfeldolgozású **UV/VIS spektrofotométer** (1 cm-es üvegküvetta) (Ausztrália)

Sentron 2001 pH-mérő (Hollandia)

♦ 5 g sót 5 cm^3 cc. kénsavban oldunk és a térfogatát 100 cm^3-re egészítjük ki.

♦♦ ***redukáló oldat készítése***: 2 g 4-metil-amino-fenol-szulfátot és 20.5 g kálium-piroszulfitot ionmentes vízben feloldunk és a térfogatát 100 cm^3-re egészítjük ki.

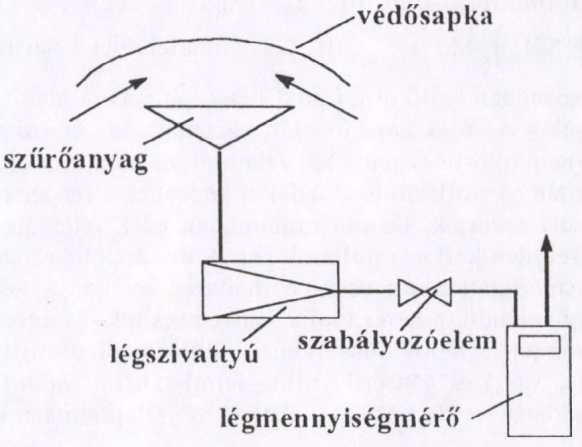
➢ *Mintavétel*

A mintavétel úgy történik, hogy légszivattyúval meghatározott és állandó térfogatáramú levegőt szívatunk át folyamatosan egy megfelelő szűrőn (1. ábra), amelyen a por visszamarad, de a tisztított levegő a készülékből kiáramlik. Szűrőként leggyakrabban kolloid szűrőpapírt vagy membránszűrőt alkalmaznak.♦

A szűrő tömegét a mérés előtt és a mintavételt követően analitikai mérlegen lemérve megkapjuk a porminta tömegét. Az átszívott levegő térfogatát ismerve ezek segítségével a porkoncentráció számítható.

A mintavétel közben a szűrőanyag pórusai részbeni eltömődhetnek, valamint a szűrőre lerakódott por ellenállást képez a levegő áramlásával szemben, emiatt a mintavételi térfogatáram csökken. Ezt a problémát a készülékbe épített szabályozóelemmel tudjuk kiküszöbölni, mert ennek segítségével biztosítani tudjuk az állandó térfogatáramot.

A mintavétel során figyelemmel kell lennünk arra, hogy a mintavevőfej közelében ne legyen erős légmozgás, s a szűrőfelület minden esetben állandó helyzetben (vagy vízszintes, vagy függőleges) legyen.



1. ábra
Pormintavevő készülék elvi vázlata

➢ *Mintaelőkészítés*

A légköri porminták szilicium tartalmának meghatározásánál az alapvető nehézséget a minta feltárása okozza. Kis mennyiségű mintáról lévén szó, a hagyományosan ismert lúgos ömlesztést nem célszerű alkalmazni [7], mivel néhány mgnyi mintával a lúgos ömlesztés gyakorlatilag kivitelezhetetlen. Ezért a lúgos ömlesztés helyett a hidrogén-fluoriddal végzett feltárást választottuk.

♦ MSZ 21 861/3

Hlavay és mts [6] által végzett kísérleti eredményekre támaszkodva feltételeztük, hogy a cellulózalapú szürőrétegre vett porminta a sziliciumot elsősorban SiO_2 formájában tartalmazta, amelyet a következő reakcióknak megfelelően vittünk oldatba. [8]

$$SiO_2 + 2H_2F_2 = 2H_2O + SiF_4$$
$$SiF_4 + H_2F_2 = H_2[SiF_6]$$

A feltárásnál figyelemmel kell lennünk a SiF_4 illékonyságára, ezért a műveletet **hidegen, zárható teflonbombában** végeztük. Az ismert tömegű pormintát szűrővel együtt helyeztük a teflonbombába, s a cc. hidrogén-fluorid hozzáadása után azonnal lezártuk. Tapasztalatunk szerint a porminta néhány óra alatt maradéktalanul feloldódott: 0.1 mg mintához 0.5 cm^3 cc. hidrogén-fluoridot adva az oldódásához 1.5-2 óra szükséges. Tekintettel a hidrogén-fluorid jelenlétére, olyan méretű teflonbombában végeztük a feltárást, amelyben a hidrogén-fluorid feleslegének megkötése is végrehajtható.

A víztiszta oldat feleslegben jelenlevő hidrogén-fluorid tartalmát telített (szobahőmérsékleten) bórsavval kötjük meg (BF_3 keletkezik). majd a szükséges higítások elvégzése után a sziliciumot **ammónium-molibdenát** reagens segítségével $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$, megfelelően savas közegben szilikomolibdát heteropolisavvá alakítjuk. A reakciót foszfát, arzenát és vanadát (heteropo-lisavképzők) valamint cirkónium, ón, titán és wolfram (csapadékot képeznek a reagenssel) zavarják, de pormintáinkban ezek jelenlétével nem kell számolnunk [8]. A bevezetőben már ismertetett okok miatt a módszer érzékenységét növelendő, a heteropolisavat redukáltuk. Méréseinknél redukálószerként **kálium-piroszulfit** ($K_2S_2O_5$) és **4-metil-amino-fenol-szulfát** (***metol***) oldatát $[(CH_3NH\text{-}C_6H_4\text{-}OH)_2\cdot H_2SO_4]$ alkalmaztuk [9].

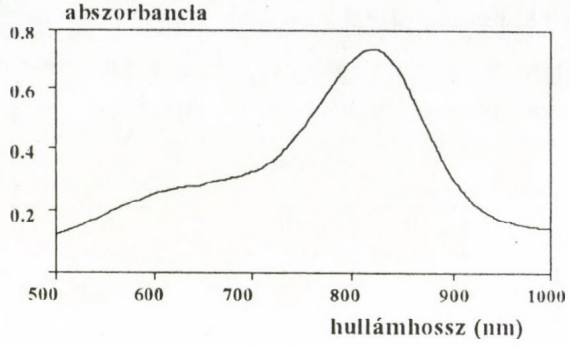
Kísérleteink során vizsgáltuk a Lambert-Beer törvény érvényességének koncentráció-tartományát, optimálási kísérleteket végeztünk az oldat pH-viszonyaira, a reagens mennyiségére, valamint a redukálószer összetételére és mennyiségére vonatkozóan.

Vizsgáltuk a jelenlevő fluorid zavaró hatásának mértékét, s ennek kiküszöbölésére optimálási méréseket végeztünk a hidrogén-fluorid: bórsav térfogatarányra.

Kísérleti eredmények

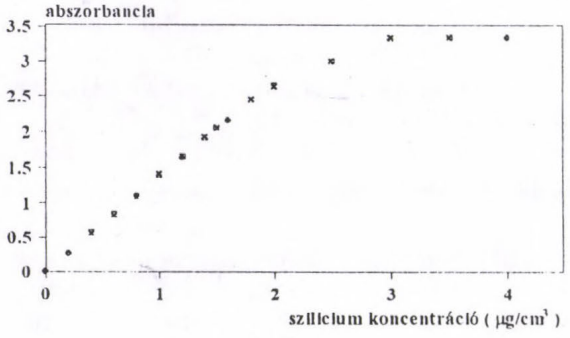
➢ *A Lambert-Beer törvény érvényességi tartományának vizsgálata*

A vizsgált koncentráció-tartományban (0.1-4.0 μg/cm^3) a kialakuló szilikomolibdénsárga nem adott kellően érzékeny színreakciót, ezért a redukciós módszert alkalmaztuk. A keletkezett vegyület abszorbancia maximuma 820 nm-nél jelentkezett (2. ábra).



2. ábra
0,6 μg /cm^3 koncentrációjú oldat (pH=3,3) spektruma

A Lambert-Beer törvény érvényességi tartományának megállapításához 0.1÷4.0 μg/cm^3 koncentrációjú oldatokat állítottunk össze. A sziliciumot különböző koncentrációban tartalmazó mintákhoz 1 cm^3 reagenst, majd 5 perc elteltével 1 cm^3 oxálsav oldatot, és 2 perc múlva 1 cm^3 redukáló oldatot adtunk. Az oldatok térfogatát ionmentes vízzel 50 cm^3-re egészítettük ki (pH=3.3). A redukció pillanatszerűen játszódik le, így az oldat abszorbanciája a térfogat beállítása után azonnal mérhető. (3. ábra)



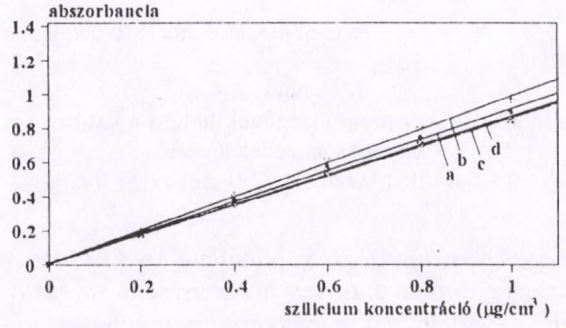
3. ábra
A Lambert-Beer törvény vizsgálata

Az adatok kiértékelése során egyértelműen arra a következtetésre jutottunk, hogy a leírt kísérleti körülmények között a módszer 0.1÷2.0 μg/cm^3 koncentráció-tartományban jól alkalmazható, a koncentráció-abszorbancia lineáris összefüggése

nagyobb koncentráció értékek esetében már nem teljesül.
A mérési paraméterek optimálása után méréseinket minden esetben 0.2 - 1.0 μg/cm^3 koncentráció tartományban végeztük.

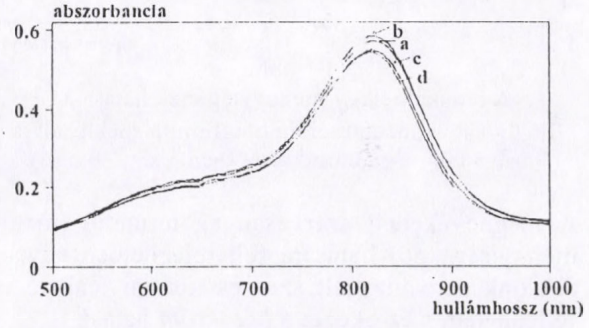
➢ *A pH hatásának vizsgálata*

A pH hatásának vizsgálatát első lépésként az oxálsav mennyiségének változtatásával próbáltuk nyomon követni. A Lambert-Beer törvény vizsgálatánál leírt módon végzett kísérleteinket oly mértékben módosítottuk, hogy az oxálsav mennyiségét 0.5 cm^3 (pH=3.4), 1.0 cm^3 (pH=3.3), 2.0 cm^3 (pH=3.0) és 5.0 cm^3 (pH=2.8) értékben változtattuk.
A kapott kalibrációs egyenesek (4. ábra) közül az 1.0 cm^3 oxálsavnak (pH=3.3) megfelelő egyenes meredeksége csekély mértékben eltér, a többi egyenes között szignifikáns különbség nem tapasztalható.



4. ábra
Az oxálsav mennyiségének hatása a kalibrációs egyenes meredekségére
(a=0,5 cm^3, b=1,0 cm^3, c=2,0 cm^3, d=5,0 cm^3)

A 0.6 μg Si/cm^3 mintákról készült spektrumfelvételek (5. ábra) alapján megállapíthatjuk, hogy a 0.5 cm^3 (pH=3.4) és az 1.0 cm^3 (pH=3.3) oxálsavat tartalmazó reakcióelegy spektruma közel azonos lefutású.

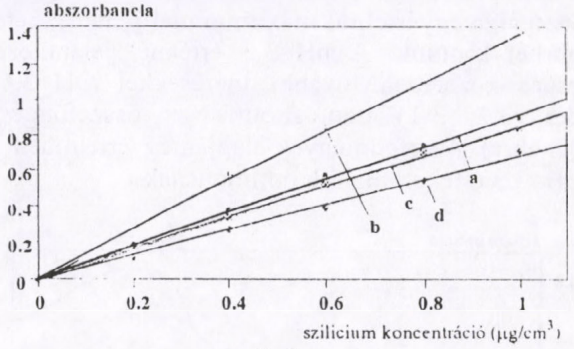


5. ábra
Az oxálsav mennyiségének hatása a 0,6 μg/cm^3 koncentrációjú oldatminta spektrumára
(a=0,5 cm^3, b=1,0 cm^3, c=2,0 cm^3, d=5,0 cm^3)

A növekvő oxálsav mennyiség hatására bekövetkező pH csökkenés (c. görbe pH=3.0 és a d. görbe pH=2.8) kedvezőtlenül befolyásolja a szilicium meghatározását.
Ugyanakkor a közel azonosnak tekinthető pH=3.4 (0.5 cm^3 oxálsav) és pH=3.3 (1.0 cm^3 oxálsav) érték közül ez utóbbihoz tartozó abszorbancia maximum, ha kis mértékben is, de nagyobbnak mutatkozott. Ezen eredmények alapján megállapítható, hogy pH<3.3 tartományban a reakcióelegy kémhatása jelentős mértékben csökkenti a mérés érzékenységét.
A további paraméterek vizsgálatánál a legkedvezőbb eredményeket biztosító pH=3.3 oldatokkal dolgoztunk.

➢ *Ammónium-molibdenát reagens mennyiségének optimalizálása*

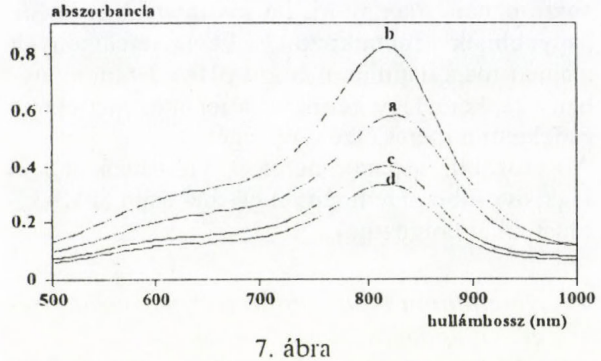
Az ammónium-molibdenát reagens mennyiségének változtatásakor kettős hatással kell számolnunk, ugyanis a reagens cc. kénsav hozzáadásával készül, így a reagens mennyiségének növelésével az oldat pH csökkenését is figyelembe kell vennünk. A reagens mennyiségét, hasonlóan az oxálsavnál leírtakkal, 0.5 cm^3 (pH=3.4), 1.0 cm^3 (pH=3.3), 2.0 cm^3 (pH=2.7) és 5.0 cm^3 (pH=2.3) értékben változtattuk. A reagens mennyiségétől függően ebben az esetben már a kalibrációs egyenesek meredekségénél is jól látható különbséget tapasztaltunk (6. ábra).



6. ábra
Az ammónium-molibdenát reagens mennyiségének hatása a kalibrációs egyenes meredekségére
(a=0,5 cm^3, b=1,0 cm^3, c=2,0 cm^3, d=5,0 cm^3)

A kalibrációs egyenesek meredekségében mutatkozó eltérés, a pH hatásával kapcsolatban végzett kísérletek eredményeinek ismeretében, egyértelműen a reagens mennyiségének változásával, s ezzel együtt a pH jelentős csökkenésével magyarázható.
A reagens mennyiségének növelésével a kalibrációs egyenes meredeksége általában csökken, de az 1.0 cm^3 reagenst (pH=3.3) tartalmazó mintánál eltérő viselkedést tapasztaltunk, mert ennél a mintánál mértük a legnagyobb meredekséget. Ezek az adatok alátámasztják korábbi feltételezé-

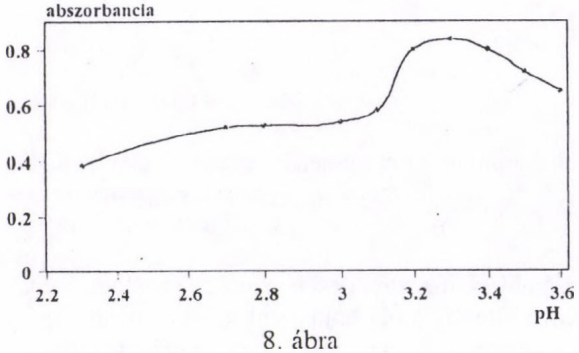
sünket, miszerint az oxálsav optimális mennyisége 1 cm^3 (pH=3.3).
A kalibrációs egyeneseknél megmutatkozó különbség a 0.6 μg Si/cm^3 koncentrációjú mintákról készült spektrumfelvételen is egyértelműen látható (7. ábra).



7. ábra
Az ammónium-molibdenát reagens mennyiségének hatása a 0,6 μg/cm^3 koncentrációjú oldatminta spektrumára
(a=0,5 cm^3, b=1,0 cm^3, c=2,0 cm^3, d=5,0 cm^3)

A reagens mennyiségének meghatározására végzett kísérleteink alapján az "Anyagok és módszerek" fejezetben leírt módon készített ammónium-molibdenát oldatból 1 cm^3 adagolását tartjuk optimálisnak.

Az oxálsav, valamint a reagens mennyiségének optimalizálásakor minden esetben mértük az oldatok pH-ját. A pH-abszorbancia összefüggést vizsgálva egyértelmű maximummal jellemezhető görbét kaptunk. A pH=3.3 értéknél jelentkező csúcs közelében további mérésekkel (pH=3.6, 3.5, 3.2, 3.1) pontosítottuk az összefüggést (8. ábra). Az eredmények alapján egyértelműen a pH=3.3 értéket találtuk optimálisnak.



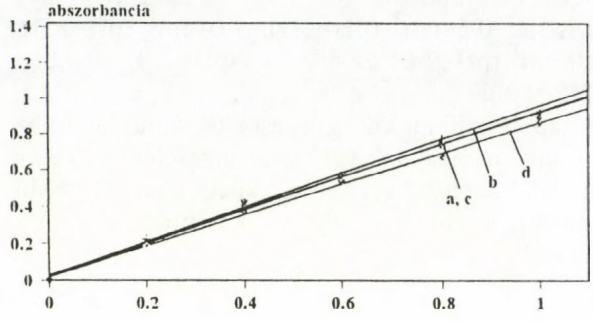
8. ábra
A pH-változás hatása a 0,6 μg/cm^3 koncentrációjú oldatminta abszorbanciájára

➢ ***A redukálóelegy mennyiségének és összetételének optimálása***

Redukálóelegyként kálium-piroszulfit és metol keverékének oldatát használtuk.

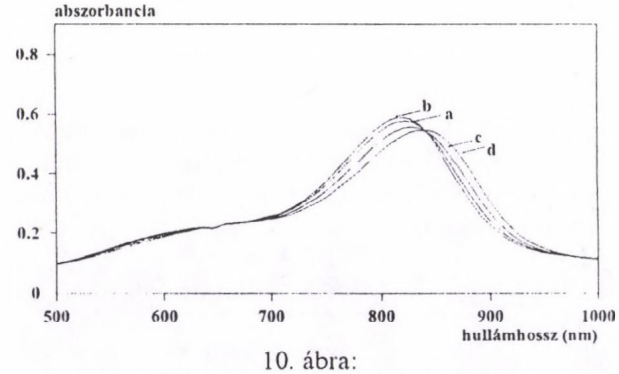
A mennyiség optimálása

Az eddig leírtaknak megfelelően az optimális összetételű redukálóelegy mennyiségének meghatározására is végeztünk méréseket. 0.5 cm^3, 1.0 cm^3, 2.0 cm^3, és 5 cm^3 (2 g/100cm^3-es metol tartalmú) redukálóeleggyel kapott eredményeinket a 9., és 10. ábrán mutatjuk be.
A redukálóelegy mennyiségének vizsgálatakor megállapítottuk, hogy a legmeredekebb kalibrációs egyenest a redukálóelegyet 1 cm^3 mennyiségben tartalmazó mintánál mértük (9. ábra).



9. ábra:
A redukálóelegy mennyiségének hatása a kalibrációs egyenes meredekségére
(a= 0.5 cm^3, b=1.0 cm^3, c=2.0 cm^3, d=5.0 cm^3)

Nagyobb mennyiségben jelenlevő redukálóelegy hatására romlik a mérés érzékenysége, a spektrum egyértelműen a nagyobb hullámhossz irányába tolódik el (10. ábra).

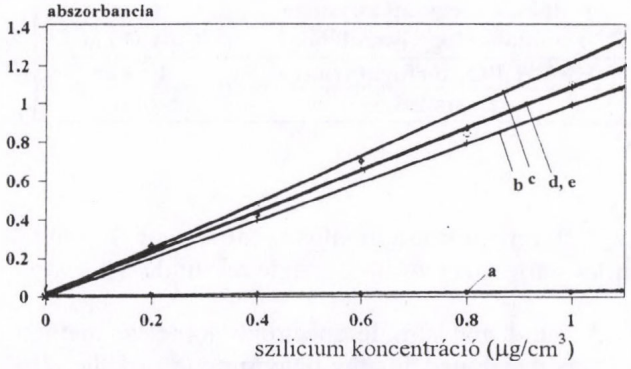


10. ábra:
A redukálóelegy mennyiségének hatása a 0.6 μg/cm^3 koncentrációjú oldatminta spektrumára
(a=0.5 cm^3, b=1.0 cm^3, c=2.0 cm^3, d= 5.0 cm^3)

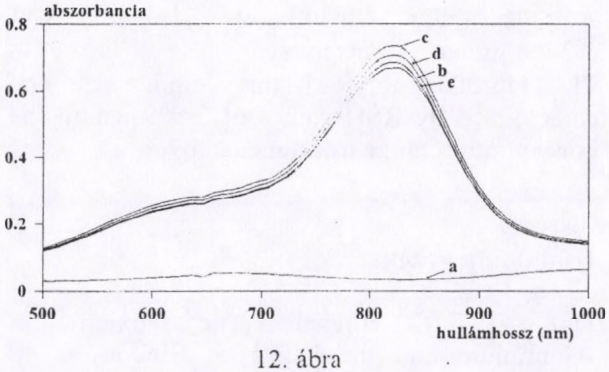
A megnövekedett szervesanyag tartalom (metol mennyisége nő) hatására feltételezhetően egyéb, általunk nem vizsgált szerves kémiai reakció is fellépheteti, s ez okozta a *batokróm* hatást.

Az összetétel optimálása

Méréseink során azt vizsgáltuk, a metol milyen mértékben erősíti a kálium-piroszulfit redukáló hatását. 0, 1, 2, 4 és 5 g/100cm^3 metol koncentrációjú redukáló elegyekkel végeztük méréseinket (11., 12. ábra)



11. ábra
A redukálóelegy összetételének hatása a kalibrációs egyenes meredekségére
(metol konc. (g/100 cm^3): a= 0, b= 1.0, c= 2.0, d= 4.0, e= 5.0)



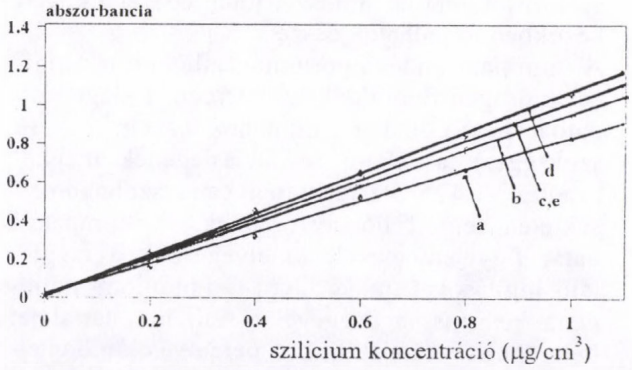
12. ábra
A redukálóelegy összetételének hatása a 0.6 μg/cm^3 koncentrációjú oldatminta spektrumára
(Metol konc. (g/100 cm^3): a= 0, b= 1.0, c= 2.0, d= 4.0, e= 5.0)

Mindkét ábra alapján egyértelműen megállapítható, hogy a kálium-piroszulfit önmagában nem rendelkezik elegendően nagy redukáló hatással (a. görbe). A metol mennyiségének növelésével a redukáló hatás 2 g/100 cm^3 koncentráció értékig nő, majd csökkenni kezd. Mérési eredményeink alapján a metolt 2 g/100 cm^3 koncentrációban tartalmazó redukáló oldatot találtunk optimálisnak.

➢ ***A hidrogén-fluorid és a bórsav térfogatarányának optimálása***

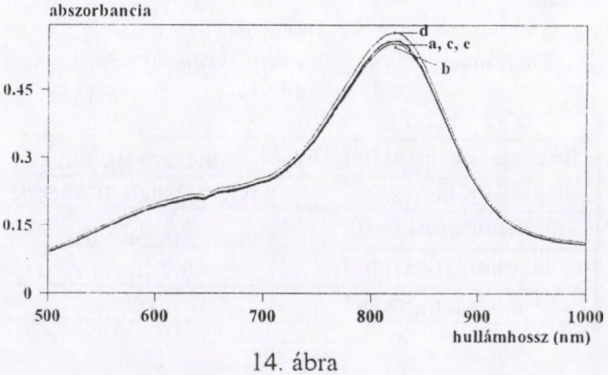
A porminták feltárására használt cc. hidrogénfluorid oldatot feleslegben alkalmazzuk, s a HF közismert radikális kémiai tulajdonságai miatt gondoskodni kell a felesleg megkötéséről.

Ehhez legcélszerűbb szobahőmérsékleten telített bórsavoldatot használni, mert hatására az edényzetek üvegével reakcióba nem lépő BF_3 keletkezik.
Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy a HF:H_3BO_3 térfogatarány csekély mértékben, de befolyásolja a meghatározás érzékenységét. Vizsgálatainkat 1:20, 1:50, 1:100, 1:125 és 1:150 térfogatarányok mellett végeztük (13. ábra).



13. ábra
A HF:H_3BO_3 térfogatarány hatása a kalibrációs egyenes meredekségére
(térf. arány: a= 1:20, b=1:50, c=1:100, d=1:125, e=1:150)

A különböző HF: H_3BO_3 térfogatarányok mellett felvett kalibrációs egyenesek alapján megállapíthatjuk, hogy az 1:125 térfogatarány esetében kapjuk a legnagyobb meredekségű egyenest. Az 1:100 illetve az 1:150 térfogatarányok mellett kapott kalibrációs egyenesek egybeesnek, míg kisebb bórsav arány esetében fokozatosan romlik a meghatározás érzékenysége.
Megállapítható, hogy a HF: H_3BO_3 különböző térfogatarányának hatása, a 0.6 μg/cm^3 koncentrációjú oldatmintákról felvett spektrumokat összehasonlítva (14. ábra), nem jelentős, a spektrumok lényegében együtt futnak.



14. ábra
A HF:H_3BO_3 térfogatarány hatása a 0.6 μg/cm^3 minta spektrumára
(térf. arány: a=1:20, b=1:50, c=1:100, d= 1:125, e=1:150)

Összefoglalás

Kísérleti eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy a szállópor minták szilicium tartalmának meghatározására gyors és egyszerű spektrofotometriás módszert sikerült kidolgozni:
Vizsgálataink során optimálási méréseket végeztünk a legkedvezőbb pH, reagensmennyiség, redukálóelegy-összetétel- és mennyiség, valamint a $HF:H_3BO_3$ arány meghatározására. Az optimált spektrofotometriás módszer főbb lépései a következőkben foglalhatók össze:
A szűrőpapíron levő porminta szilicium tartalmát cc. hidrogén-fluoriddal, zárt térben, hidegen oldatba visszük (0.1 mg mintához 0.5 cm^3 cc. HF szükséges), a feltáró sav feleslegének megkötéséhez 1:125 térfogatarányban szobahőmérsékleten telített bórsavat adunk. A kimutatási határ figyelembevételével elvégezzük a megfelelő higításokat, majd 1 cm^3 ammónium-molibdenát reagens segítségével a szilicium tartalmat heteropolisavvá alakítjuk. 5 perc reakcióidő eltelte után a pH beállítása céljából (pH=3.3) 1 cm^3 5 g/100 cm^3-os oxálsavat adunk a reakcióelegyhez, majd 2 perc múlva kálium-piroszulfit és metol (2 g/100 cm^3) keverékének oldatával redukáljuk a heteropolisavat. A reakció pillanatszerű, a kialakuló kék színű elegy térfogatát 50 cm^3-re kiegészítve 820 nm hullámhosszon mérjük az oldat abszorbanciáját. Vakoldatnak olyan reakcióelegyet használunk, amely megegyezik a leírtakkal, de sziliciumot nem tartalmaz. Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a szállópormintákban a szilicium kimutatási határa (3σ) 0.1 $\mu g/cm^3$, meghatározási határa (5σ) 0.2 $\mu g/cm^3$, meghatározási tartománya pedig 0.2-2.0 $\mu g/cm^3$, amelyen belül a realtiv standard deviáció értéke 2-9% között változik.

A jobb áttekinthetőség érdekében eredményeinket a 3. és 4. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat
Szilicium spektrofotometriás meghatározásának validálása

lineáris méréstartomány	**0.1-2.0 $\mu g/cm^3$**
érzékenység	**$tg\alpha$=1.34048, R^2=0.9991**
kimutatási határ	**0.1 $\mu g/cm^3$**
meghatározási határ	**0.2 $\mu g/cm^3$**
megbízhatóság♦	**2-9%**

♦ a teljes meghatározási tartományban

4. táblázat
Szilicium spektrofotometriás meghatározásának optimálása

pH	**3.3**
oxálsav mennyisége	**1 cm^3**
ammónium-molibdenát mennyisége	**1 cm^3**
redukáló elegy mennyisége	**1 cm^3**
redukáló elegy összetétele	**2 g/100 cm^3♦**
$HF : H_3BO_3$ térfogataránya	**1 : 125**
színstabilitás	**>24 h♦♦**

Determination of silicon content of fly ash samples with spectrophotometric method. *M. Fodor*

A rapid and simple spectrophotometric method was developed for the determination of the silicon content of fly ash samples.
Optimal conditions like pH, amount of the reagent, amount and composition of the reductive mixture and the $HF:H_3BO_3$ ratio were determined.
The calculated detection limit of silicon and the working range amount to 0.1 $\mu g/cm^3$ and 0.2-2.0 $\mu g/cm^3$, respectively.
The reproducibility of this ,ethode can be caracterized by RSD values of 2-9% within the concentration range mentioned above.

Irodalomjegyzék

[1] J. D. Birchall: The Toxicity of Aluminium and the Effect of Silicon on its Bioavailability, in: Aluminium in Chemistry, Biology and Medicine, ed. by M. Nicolini, P.F. Zatta, B. Corain, vol.1. pp.53-69, 1995.
[2] J. D. Birchall: Chemical Society Reviews, pp 353-357, 1995.
[3] E. O. Uthus, C. D. Seaborn: The Journal of Nutrition, vol. 126. pp. 2452s-2459s, 1996.
[4] Munkahelyek levegőtisztasági követelményei MSZ 21 461-2:1992
[5] Munkahelyi levegő. A szálló por-mérés szemcseméret-frakcióinak meghatározása MSZ EN 481:1994
[6] Hlavay J., Antal L., Kárpáti J., Polyák K., Vassányi I., Oravetz Dezső: Analitikai módszerek egészségre ártalmas porok minősítésére XXXI. Magyar Színképelemző vándorgyűlés. IV. Magyar Molekulaspektroszkópiai Konferencia , Szolnok pp. 143-146, 1988

♦ metolra nézve
♦♦ 24 h elteltével a méréseket nem folytattuk

[7] Upor E., Mohai M., Novák Gy.: Fotometriás nyomelemzési módszerek. Műszaki Könyvkiadó, pp. 239-241, 1978.
[8] Erdey L.: Bevezetés a kémiai analízisbe I. rész, Minőségi kémiai analízis. Tankönyvkiadó, pp. 189-191, 1970.
[9] Chovanecz T.: Ipari vízvizsgálatok. Műszaki Könyvkiadó pp. 229-236, 1968.

Budapest, Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem
Érkezett: 1998. VII. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1999. III. 12.

Poli(vinil-klorid) oxidációjának vizsgálata, II. *

A szerkezetváltozás konverziófüggése

NAGY Péter

BME Gépészmérnöki Kar Polimertechnika és Textiltechnológia Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 9.

DOBAI Enikő

MTA-ELTE Makromolekuláris Kémiai Kutatócsoport, 1518 Budapest 112, Pf. 32.

IRING Rezsőné

1045 Budapest, Pozsonyi u. 4/B.

TÜDŐS Ferenc

ELTE Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.

A PVC, mint minden szerves polimer degradálódik. A degradáció kinetikája és mechanizmusa függ az iniciálás módjától, a közegtől és a termodinamikai paraméterektől. A folyamatot több évtizede számosan kutatják. Legbehatóbban a termikusan iniciált, inert közegben végbemenő lebomlást vizsgálták. Ebben a folyamatban a polimerből hidrogén-klorid lép ki, poliénszekvenciák, majd másodlagos folyamatokban egyéb szerkezetek alakulnak ki. A kiterjedt, több évtizedes kutatások eredményeit, az utóbbi néhány évtől eltekintve, összefoglalták[1].

Oxigén jelenlétében a degradáció kinetikája és mechanizmusa megváltozik. Az oxigén hatását elsősorban fotoiniciált degradációban tanulmányozták. E kutatások eredményeiről nemrégiben kitűnő összefoglaló monográfia jelent meg [2].

Az oxigén a termikusan iniciált degradációra is hat: a folyamat sebessége - egyébként azonos körülmények között - többszörösére növekszik. A mechanizmus új, kompetitív és konszekutív bimolekuláris elemi lépésekkel bonyolódik. Ennek következtében a makroszkópikus változások is szembeötlők; a poliénszekvenciák jórészt eltűnnek, oxidálódnak, a láncban oxigéntartalmú funkciós csoportok alakulnak ki, a makrolánc jelentősen tördelődik, az elszíneződés mérséklődik, stb.

Bár a termooxidáció kiküszöbölése gyakorlati szempontból nagyon fontos, mégis ezzel a folyamattal aránylag kevés közlemény foglalkozik. Az eredmények összefoglalását 1988-ig [1] tartalmazza, (Ref. [1] 587-608 old).

Általánosan elfogadott ill. bizonyított, hogy a degradáció primer lépése egy szerkezeti hibahelyen következik be. Ezek szerepéről a PVC degradációjában nemrégen kitűnő összefoglalás jelent meg[3]. A megjelent közleményekből leszűrhető, hogy a szerzők nagy többsége a folyamat bruttó kinetikáját és mechanizmusát vizsgálta, míg az egyes elemi lépések nem teljesen tisztázottak. A primer iniciálási lépés például egyes szerzők szerint azonos a termikus degradáció primer lépésével, azaz poliének képződnek hidrogén-klorid unimolekuláris eliminációja következtében, majd ezek oxigén jelenlétében gyökös láncreakcióban oxidálódnak[4]. Mások úgy vélik, hogy a primer folyamat a hibahelyek gyökös oxidációja[4,5,6], és az így keletkező gyökök okozzák a HCl-eliminációt.

Lényegében tehát két kompetitív reakció tételezhető fel: unimolekuláris HCl-lehasadás az adott hibahelyről, ill. a hibás szekvencia oxidációja bimolekuláris folyamatban. Egyes szerzők az első, míg mások a második folyamatot tartják dominánsnak. A kérdés eldöntése nem egyszerű, ha egyáltalán lehetséges, mivel az egyes szerzők által vizsgált polimerek valószínűleg különböznek egymástól a hibahelyek szerkezete és mennyisége vonatkozásában. Ugyanakkor feltételezhető, hogy a primer

* Előző közlemény:[8]

iniciálás mechanizmusa a folyamat olyan jellemző vonása, amely valószínűleg nem tér el karakterisztikusan az egyes szerzők által vizsgált rendszerek esetén.

Ugyancsak kevesen foglalkoztak a termékszerkezet vizsgálatával, amely a folyamat további elemi lépéseinek lehetséges mechanizmusára adhat információt. A kevés között meg kell említeni Gaumet és Gardette kitűnő munkáját[7], amelyben termékanalízis alapján összehasonlító leírását adták a PVC foto- ill. termikus oxidációmechanizmusának.

A termikus oxidációra vonatkozó kísérleti adatok aránylag hiányosak és értelmezésük nem eléggé egységes. További adatok és ismeretek szerzése érdekében ezért nemrégiben mi is vizsgálni kezdtük a PVC termooxidációját.

Előző közleményünkben[8] ismertettük kísérleti eredményeinket PVC film és porminták oxigénfelvételének meghatározására. Összefoglaltuk azokat a kísérleti körülményeket (abszorbensmennyiség, mintaalakzat felület, tisztaság) amelyek alkalmazásával kielégítően reprodukálható eredmények nyerhetők. Vizsgáltuk a mérés reprodukálhatóságát, a meghatározás közepes hibáját. A standard kísérleti körülmények meghatározása után tanulmányoztuk a folyamat idő- és hőmérsékletfüggését.

A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a PVC oxidációja a bruttó oxigénfelvétellel követhető, a kinetikai adatok azonban igen nagy szórást mutattak, ezért jelen közleményünkben, amelynek tárgya a polimerszerkezet változását jellemző néhány paraméter ismertetése, független változónak általában az adott idő alatt felvett oxigén mennyiségét (konverzió) fogjuk tekinteni.

Kísérleti rész

Polimer

Kísérleteinkben PVC S 5070 márkajelű tisztított polimerport vagy- filmet használtunk. A tisztítás és a mintakészítés módját előző közleményünkben leírtuk[8].

Vizsgálati módszerek

1. Oxigénfelvétel

A módszert előző közleményünkben ismertettük[8].

2. Hidrogén-klorid meghatározása

A PVC termooxidatív degradációja során lehasadt HCl mennyiségének meghatározására kloridszelektív elektróddal potenciometriásan mértük az abszorbensen képződő $BaCl_2$ kloridion-tartalmát. Az oxidáció körülményeinek kísérleti meghatározása után[8] ellenőriztük az abszorbensen megkötött ill. a gázfázisban maradó hidrogén-klorid mennyiségi arányát. A gázfázisban az összes mért kloridionmennyiség mintegy 2-3 %-át találtuk, így az abszorbensen megkötött klór mennyiségével jellemeztük az összes lehasadt HCl mennyiségét.

Az alkalmazott mérőműszer OP-211/1 típusú laboratóriumi digitális pH-mérő, amelynek műszaki adatai: mérési tartomány: 0-14,00 pH ill. ±200 mV; pontosság: mV-mérésnél ±1,5 mV, pH-mérésnél ±0.01pH. Az OP-Cl-07113 bajonettes (BNC) kloridérzékeny elektród mérési tartománya $1\text{-}10^{-5}$ mol/l kloridion, amelyhez kettős diffúziós határrétegű ezüst/ ezüst-klorid vonatkozási elektródot (OP-08203) alkalmaztunk. A kalibrációt 10^{-5}-10^{-2} mol×l^{-1} kloridionkoncentráció-intervallumra végeztük, 40-175 mV mért feszültségtartományban. Különös gondot fordítottunk a kalibrációnál az ionerősség beállítására. A sorozat oldatainak összetételét úgy határoztuk meg, hogy azok ionkoncentrációja minél jobban megközelítse az egyes oxidációs mérések BaO abszorbensének feloldásával (99-100 % H_3CCOOH-ban), valamint a reakciótér gázfázisának elnyeletésével kapott oldatok ionerősségét. A kalibrációt 3 hónaponként megismételtük.

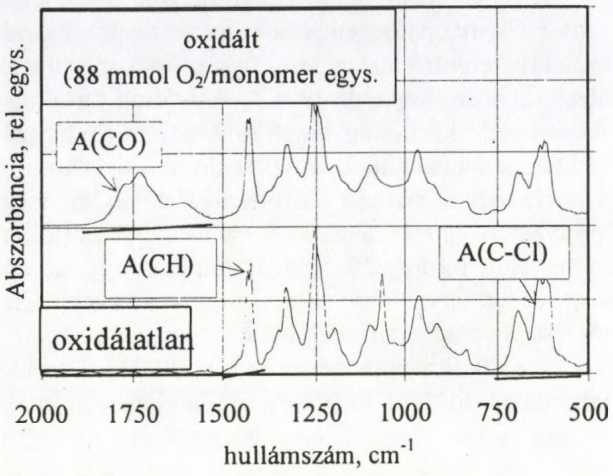
Az oxidációban lehasadt HCl mennyiségét a kiindulási polimerre vonatkoztatva adtuk meg.

3. Infravörös spektrum felvétele

Vizsgáltuk az IR-spektrum változását a PVC oxidációja folyamán BOMEM MB 102 FTIR berendezésben. A filmmintákat KBr-pasztillára helyeztük és felvettük az IR-spektrumukat oxidáció előtt és után. Forminták alkalmazásakor IR-vizsgálathoz az oxidált polimer adott mennyiségét KBr-ban eldörzsöltük és az ismert módon pasztillát préseltünk.

Az oxidációban a spektrum - mint többen leírták - jellegzetesen megváltozik. A legszembetűnőbb változások: megjelenik egy széles hidroxilsáv 3710-3070 cm^{-1} és egy összetett karbonilsáv 1876-1527 cm^{-1} tartományban, valamint energiaabszorpció-csökkenés mutatkozik a -C-Cl koncentráció csökkenése miatt 735-500 cm^{-1} között. Az 1. ábrán példaként egy kezeletlen és egy $\Delta O_2 = 88$ mmol/mol konverzióig oxidált film IR-

spektrumát mutatjuk be a –C(=O)– ill. a –CH(–Cl)– elnyelési tartományban .



1. ábra
A kiindulási és oxidált PVC minta IR-spektruma

Vizsgáltuk e két tartomány relatív -a kiindulási polimer koncentrációra vonatkoztatott- energia-abszorpciójának változását a konverzióval. A kiindulási polimer koncentrációját az 1503-1367 cm^{-1} tartományban mért abszorpcióval jellemeztük

4. A tömegváltozás mérése

A tömegváltozást két módon határoztuk meg: a. mértük az oxigén abszorpciós mérésekhez használt polimer tömegét az oxidációs folyamat alatt és után Precisa 200A típusú 0,1 mg pontosságú analitikai mérlegen,
b. Mettler termomérleg hőkamrájába helyezett mintát oxidáltunk állandó hőmérsékleten, nitrogén- vagy oxigénáramban folyamatosan követve a tömegváltozást.

5. Összes illóanyag meghatározása

Az azonos időhöz tartozó, a. szerint mért tömegváltozási (G) és oxigénfelvételi (ΔO_2) adatokból kiszámítottuk az összes illóanyag-tartalmat (I) az alábbi összefüggés felhasználásával:

$$I(t) = \Delta O_2(t) - [G(t) - 1]$$

Vizsgálati körülmények, vizsgált mennyiségek

Vizsgáltuk az előbb leírt módszerekkel a termikusan oxidált 40 μm vastagságú PVC film- ill. 0,1 mm rétegvastagságú porminták változását a konverzió függvényében, 190 °C-on, 101 kPa oxigénnyomáson, kb. 90 mmol/mol (~5%) konverzióig.

Az oxidációs folyamatot az 1. táblázatban összefoglalt paraméterekkel jellemeztük:

1. táblázat
Az oxidáció jellemzésére mért adatok

Jellemző	Jelölés	Dimenzió
Felvett oxigén	ΔO_2	mmol/mol*, mg/g**
Tömegváltozás	ΔG	mg/g
Illóanyag mennyisége	ΔI	mg/g
Lehasadt hidrogén-klorid mennyisége	ΔHCl	mmol/mol, mg/g
Szénhidrogén-koncentrációra jellemző IR-csúcs területe (1503-1367 cm^{-1})	A(CH)	cm^{-1}
Képződött karbonilcsoportokra jellemző IR-csúcs területe (1876-1527 cm^{-1}) a szénhidrogén-koncentrációra vonatkoztatva	$A(CO)_{rel.}$	
C-Cl kötésre jellemző IR-csúcs területe (735-500 cm^{-1}) a szénhidrogén-koncentrációra vonatkoztatva	$A(CCl)_{rel}$	

*mmol O_2/mol monomer egység
**mg O_2/g monomer

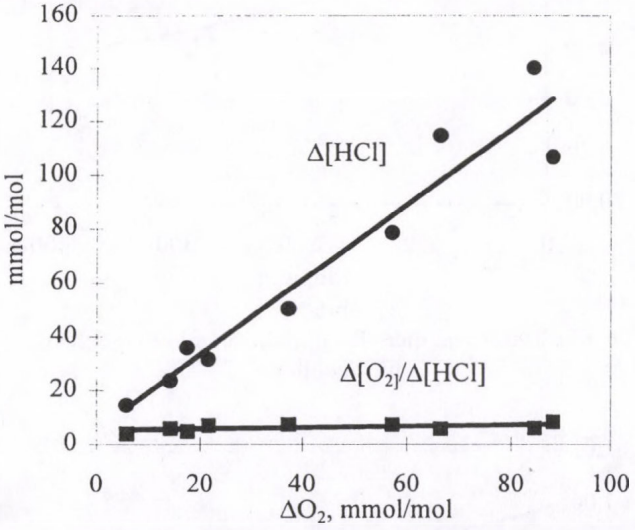
Kísérleti eredmények

HCl-képződés

A PVC termikus és termooxidatív degradációja során HCl-elimináció következik be. A HCl-lehasadás zömmel az oxidációs lánc "bruttó növekedési folyamatának " egy vagy több elemi lépésében történik, így várhatóan korrelál a felvett oxigén bruttó mennyiségével (konverzió). A 2. ábrán a lehasadt HCl mennyiség valamint a $\Delta O_2/\Delta HCl$ arány konverzió függését mutatjuk be.

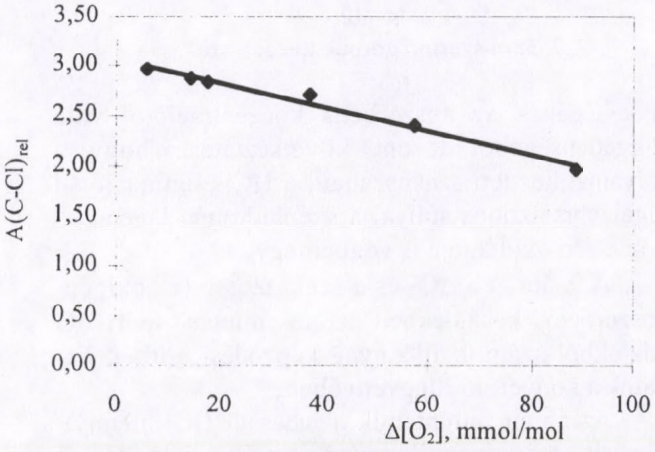
Úgy tűnik, hogy lineáris összefüggés van a k mennyiség között; a felvett oxigén és a lehasadt hidrogén-klorid aránya a vizsgált konverziótartományba

elég jó közelítéssel állandónak tekinthető. Az ábráról közelítőleg $\Delta O_2/\Delta HCl \approx 0.7$ olvasható le, azaz 1mol felvett oxigén hatására mintegy 1,4 mol hidrogén-klorid eliminációja következik be.



2. ábra
A hidrogén-klorid-elimináció konverziófüggése

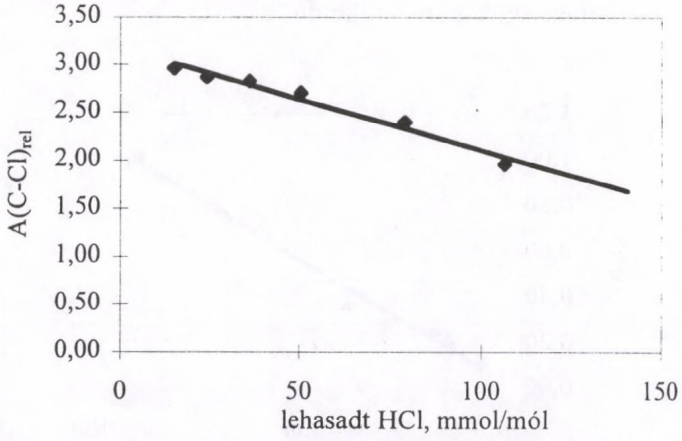
A HCl-elimináció követhető az IR-spektrum változásával is. A 3. ábrán az $A(C\text{-}Cl)_{rel.}$ értékek konverziófüggését mutatjuk be. Látható, hogy a C-Cl kötésre jellemző energiaabszorpció az oxidáció előrehaladtával csökken. A 2. és 3. ábrán látható összefüggésekből következik, hogy az $A(C\text{-}Cl)_{rel.}$ értékek és az eliminált HCl-mennyiség között fordított arányosság van, ami a 4. ábrán is látható.



3. ábra
Az $A(C\text{-}Cl)_{rel.}$ érték konverziófüggése

Oxigéntartalmú funkciós csoportok képződése

A termikus oxidáció összetett mechanizmusát jelzi a polimer IR-spektrumában megmutatkozó bonyolult termékszerkezet.



4. ábra
Összefüggés az $A(C\text{-}Cl)_{rel.}$ érték és a lehasadt hidrogén-klorid mennyisége között

A karbonilcsoportok elnyelési tartományában legalább 4 abszorpciós maximum (váll) látható: 1608, 1727, 1735 és 1774 cm^{-1}.

Gaumet és Gardet[7] hasonló intenzitásokat találtak. Dekonvolúció és kémiai kezeléssel végzett azonosítás után, a sávokat a 2. táblázatban látható szerkezetekhez rendelték.

Jelenleg a karboniltartalmú funkciós csoportok képződésének konverziófüggését a nem felbontott összetett sáv relatív integrált abszorpciójával jellemeztük. Az eddigi mérési adataink, különös tekintettel a megfelelő abszorpciós koefficiensek hiányára, nem elegendőek mennyiségi termékarányok becslésére, ezért a matematikai módszerek alkalmazásával végzett sávfelbontás nem nyújt további információt az $A(CO)_{rel.}$ értékekhez képest.

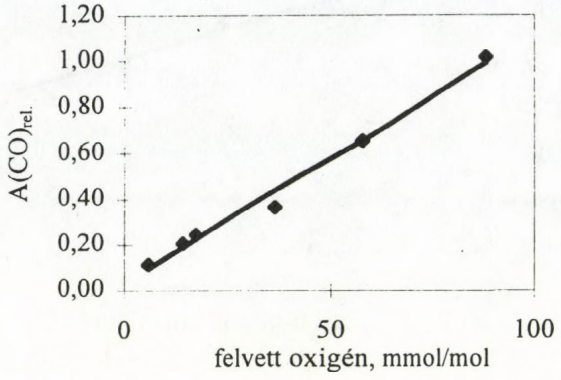
Az 5. ábrán az $A(CO)_{rel.}$ értékek láthatók a konverzió függvényében. Az összefüggés lineáris, azaz az oxigénfelvétel és a különböző karbonilcsoportok képződési sebességének aránya a vizsgált konverziótartományban jó közelítéssel konstansnak mondható.

2. táblázat

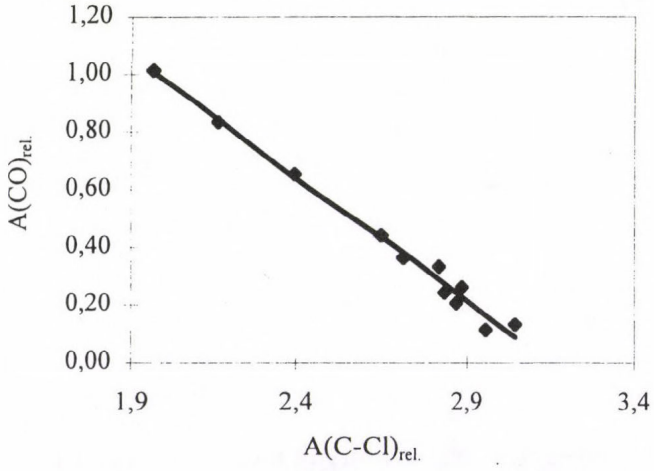
Az összetett karbonilsáv jelentősebb abszorpciós maximumai és ezek asszignációi [7] szerint

Mért abszorpciós csúcs, cm^{-1}	Abszorpciós csúcs cm^{-1} [7] szerint	Asszignáció [7] szerint
1608	1605/1690	~CH=CH–C=(O)–
1727	1725	~CH_2–C=(O)–CH_2~
1735	1735	~CH_2–C=(O)–OR
1774	1778	~CH_2–C=(O)–O–OR

A 6. ábrán az $A(CO)_{rel.} = f(A(C\text{-}Cl)_{rel.})$ függvény látható. Az összefüggés a vizsgált konverziótartományban jó közelítéssel lineáris. Ez azt kell jelentse, hogy a kloridion-elimináció és a karbonilcsoport-képződés konszekutív folyamatok és sebességük aránya állandó.



5.ábra
Az $A(CO)_{rel.}$ érték konverziófüggése

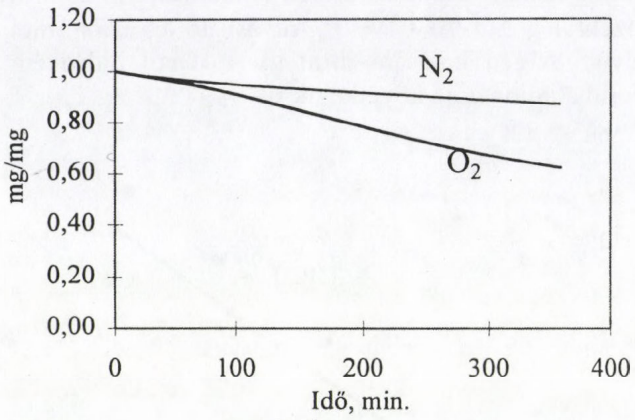


6. ábra
Összefüggés az $A(CO)_{rel.}$ és az $A(C\text{-}Cl)_{rel.}$ értékek között

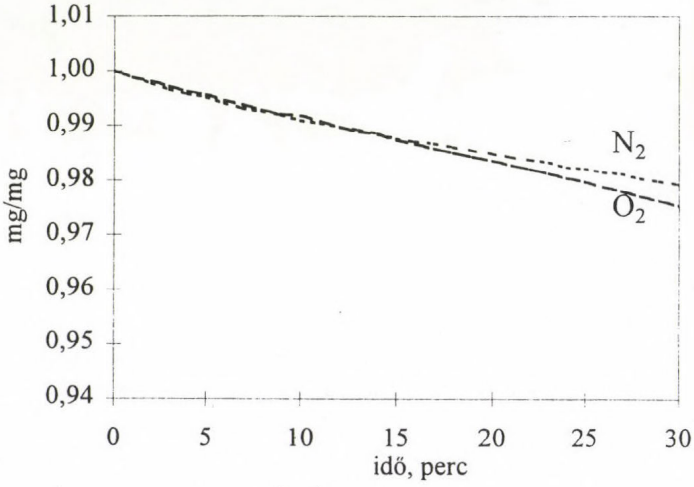
Tömegváltozás alakulása és az illóanyag-képződés kinetikája

A 7. ábrán PVC-film áramló nitrogénben és oxigénben 190 °C-on termomérlegen mért tömegcsökkenése látható. A tömegcsökkenés sebessége oxigénatmoszférában jóval nagyobb, mint nitrogénben. A 8. ábrán a 7. ábrán bemutatott görbék kezdeti szakaszát mutatjuk be.

Látható, hogy a folyamat kezdetén - az első kb. 15 percben - a tömegcsökkenés mértéke oxigénben és nitrogénben egyformának tekinthető. Ez megerősíti azt a korábbi, az oxigénfelvétel kezdeti



7. ábra
PVC film 190 °C-on mért TG görbéje áramló oxigénben és nitrogénben



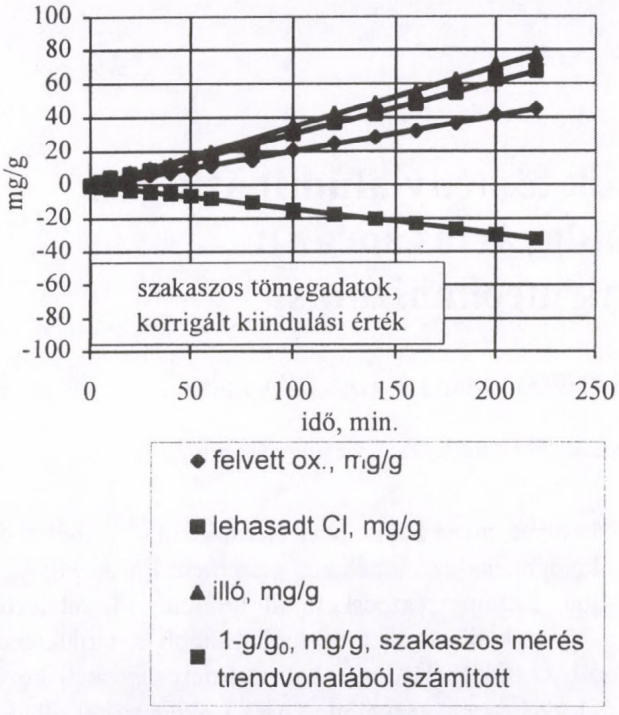
8. ábra
A 7. ábra szerinti görbék kezdeti szakasza

sebességének az abszorbens koncentrációtól való függetlenségéből levont következtetést, hogy a folyamat kezdeti szakaszában, a HCl-eliminációval legalábbis azonos súllyal a szénhidrogén-lánctagok közvetlen oxidációja is végbemegy.

A 9. ábrán a ΔO_2 és a szakaszosan (az oxigénabszorpciós készülékben azonos mintán) mért ΔG adatokból számolt illóanyag-képződési görbék láthatók a konverzió függvényében.

Az ábrán feltüntettük a lehasadt HCl mennyiségét is. Az összes illóanyag és a HCl mennyisége közötti különbség az oxidációban keletkező egyéb illékony anyagok (szerves kis molekulák, víz) jelenlétének köszönhető, amint azt korábban Tüdős és munkatársai[9] megállapították, ill. kimutatták.

A 9. ábra görbéinek meredekségéből megállapítható, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között, a HCl és a többi illóanyag (TI) mennyiségi aránya: $\Delta[HCl]/\Delta[TI] \approx 2/1$.



9. ábra
A tömegváltozás, az illóanyag- és a hidrogén-klorid-képződés alakulása a konverzió függvényében

Összefoglalás

Vizsgáltuk kb. 40 μm rétegvastagságú PVC film- és porminták oxidációját 190 °C-on, 101 kPa oxigénnyomáson. Mértük a minták oxigénfelvételét (konverzió), majd tanulmányoztuk a tömegváltozást, a lehasadt HCl mennyiségét, az IR-spektrum jellemző változásait és az összes, valamint a HCl mellett képződő többi illóanyag mennyiségét a konverzió függvényében.

Az oxigénfelvételi- (Ref.[8]) valamint a TG-görbék (l. 8. ábra) kezdeti szakaszának jellege alapján úgy véljük, hogy a folyamat domináló primer lépése a (hibás) szénhidrogénlánc-tagok oxidációja. Az oxidáció további szakaszában az egyes vizsgált részfolyamatok sebességének arányát állandónak találtuk. Lineáris összefüggést találtunk az oxidációban lehasadó HCl mennyisége és a karbonil-csoportok mennyiségét jellemző IR-abszorpció között. Ez azt mutatja, hogy a két folyamat konszekutív és sebességük aránya állandó. A $\Delta[O_2]$, ΔG és $\Delta[HCl]$ adatok alapján a képződő HCl és az egyéb illóanyagok (szerves fragmentumok, víz) arányát 2:1-nek találtuk.

Study of thermooxidative degradation of PVC. Dependence of structural changes on oxygen uptake.

P. Nagy, E. Dobai, M. Iring and F. Tüdős

Thermal oxidation of both PVC films and powder samples of ≈ 40 μm layer thickness was carried out at 190 °C under 101 kPa oxygen pressure.

The changes in weight and IR spectra as well as the quantities of hydrochloric acid and other volatiles formed were studied as a function of the overall oxygen uptake (conversion).

According to the independence of the initial rate of oxygen uptake of the amount of absorbent used and the characteristics of the TG curves, it was supposed that the dominant primary step of the oxidation process is a bimolecular reaction between an irregular member of the polymer chain and oxygen.

At higher conversion the ratio of the reaction rates of the particular processes investigated as a function of conversion were found to be constant.

A linear relationship has been observed between the quantities of HCl eliminated and the IR energy absorption in the „carbonyl range."

The ratio of the amounts of HCl eliminated and of the other volatiles was found as 2:1.

Szerzők köszönetüket fejezik ki *Kránitz Tünde* vegyésznek, valamint *Keller Ferenc* technikusnak közreműködésükért a kísérletek kivitelezésében.

A munka az **Országos Tudományos Kutatási Alap** támogatásával készült, amelyért ezúton is köszönetet mondunk.

Irodalom

1 *Iván, B.; Kelen, T.; Tüdős, F.*: Degradation and Stabilization of Polymers, Vol. 2. Chapt. 8., pp. 484-714, ed. H. H. G. Jellinek, 1989

2 *Rabek J. F*: Polymer Photodegradation, Chapt. 3. pp. 151-175 , Chapman & Hall, London, etc., 1995

3 *Iván, B.*: in Polymer Durability, Chapt. 2. pp. 19-32, editors: Clough,R.L., Billingham, N:C: and Gillen, K. T., American Chemical Society, Washington, DC 1996

4 *Abbas, K. B., Sörvik, E. M.*: J. Appl. Polym. Sci., *17.* 3577. 1973.

5 *Talamini, G., Pezzin, G.*: Makromol. Chem., *39.* 26. 1960.

6 *Stapfer, C. H., Granick, J. D.*: J. Polym. Sci. Part A-1. *9.* 2625. 1971.

7 *Gaumet, S., Gardette, J. L.*: Polym. Degrad. Stab., *33.* 17. 1991.

8 *Iring, M., Dobai, E., Nagy, P., Tüdős, F.,*: Magy. Kém. Folyóirat, *104.* 135-139. 1998.

9 *Tüdős, F.; Kelen, T.; Nagy, T.T.*: Thermo-oxidative Degradation of PVC in Development in Polym. Degrad. Ed. by N. Grassie, Vol. 2, Chapter 7, pp. 187, Applied Science Publishers, London, 1979

Budapesti Műszaki Egyetem,
Polimertechnika és Textiltechnológia Tanszék
Érkezett: 1998. VIII. 5.
Közlésre elfogadtuk: 1999. III. 26.

Hidrogénhidas asszociátumok tömény aluminátlúgban (a Bayer-féle timföldgyártás során): a gibbsit kiválásának mechanizmusa*

BARCZÁNÉ BUVÁRI Ágnes, RÓZSAHEGYI Márta és BARCZA Lajos

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány sétány 2.

A világon évente több millió tonna timföldet állítanak elő Bayer-eljárással. A folyamat első lépése a tömény nátrium-hidroxid-oldattal végzett feltárás magas hőmérsékleten.[1,2] Ha a bauxit főként „monohidrátot" tartalmaz (AlOOH: bőhmit és diaszpor), a feltárást tömény lúgoldattal (20-30% NaOH) és magas hőmérsékleten (200-250 °C, 3,5 MPa nyomáson) kell végezni, ezzel szemben, ha a bauxit főként „trihidrátból" áll [$Al(OH)_3$: gibbsit és hidrargillit; ez az ásvány általában a trópusokról származik], elegendő alacsonyabb hőmérséklet (120-140 °C) és kevésbé tömény (kb. 15% NaOH tartalmú) lúgoldat[1-3]. Az erősen lúgos aluminátoldat minden hőmérsékleten metastabilis és $Al(OH)_3$ csapadék kiválása közben bármikor megindulhat bomlása. [Az *Al(OH)₃* képlettel itt az amorf→pszeudo-bőhmit →bayerit→ gibbsit sorozatot jelöljük.] Az elkülönített termék mindig tartalmaz valamennyi szabad lúgot, melyet ki nem mosható anyalúgnak szokás tekinteni. A képződött $Al(OH)_3$ minden változatában[4,5] oktaéderesen koordinált alumíniumok vannak, melyeket hidroxo híd-ligandumok kapcsolnak össze hattagú gyűrűkből álló rétegekké[6,7] (hasonlóan a szénatomok „méhsejtszerű" kapcsolódásához a grafitkristály egy-egy rácssíkjában), és ezeket a rétegeket hidrogénkötések kötik össze.[3] Közismert, hogy az $Al(OH)_3$ kinyerésének hatékonyságát minőségi és mennyiségi szempontból egyaránt befolyásolja az aluminátlúg összkoncentrációja, az Al_2O_3/Na_2O arány és a hőmérséklet.[1,2] Annak ellenére, hogy az aluminátoldatok szerkezetére vonatkozóan az irodalomban számos empirikus és félempirikus modell ismeretes, úgy véltük, hogy további vizsgálatok mindenképpen szükségesek.

Az alumínium- és hidroxidionok közötti kölcsönhatást főként a hidrolízis folyamatának értelmezésével kapcsolatban vizsgálták, azaz többékevésbé savas kémhatású oldatokban,[10-14] ahol a főkomponens az oktaéderes szimmetriájú $Al(H_2O)_6^{3+}$-ion. Számos részecskefajtát találtak, ill. tételeztek fel, ezek közül talán a legfeltűnőbb a terdekamer, $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ kation (mely tizenkét, közös élekkel összekapcsolódó $[AlO_6]$ oktaéderből áll, középen egy tetraéderes geometriájú alumíniumionnal) viszonylagosan nagy stabilitása.[15]

Az aluminátlúg képződését és az aluminátion szerkezetét számos kutató vizsgálta.[9,16-22] (Az egyik meghatározó munka Eremintől és munkatársaitól származik,[23] akik analizálták a UV, IR, Raman, NMR spektrumokat, valamint elektrokémiai, termodinamikai és kinetikai vizsgálatokat is végeztek.) Az $Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_4^-$ folyamat képződési állandóját is több kutató[10-14] megmérte (a korai munkákat Baes és Mesmer[12] foglalja össze.) Az $Al_2O(OH)_6^{2-}$ összetételű (két tetraéderes $[AlO_4]$ egységből felépülő) dimer iont szilárd (kristályos) állapotban találták,[24] később azonban IR, NMR és Raman-vizsgálatokkal tömény oldatokban is kimutatták.[25,26] A $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$[27] összegképlettel jellemzett kristályos anyag felépítésében $Al_6(OH)_{24}^{6-}$ összetételű polimerek tételezhetők fel (amelyek hat, éleken összekapcsolódó, oktaéderesen koordinált aluminátionból állnak). A szilárd állapotban végzett NMR vizsgálatok[28-30] eredményeire alapozva aztán egyre több adat gyűlt össze, mely azt bizonyította, hogy a tömény aluminátoldatok nem csak tetraéderes, hanem oktaéderes felépítésű részecskefajtákat is tartalmaznak.[31-33] (Az aluminátlúg képződését molekulamodellezés segítségével vizsgálva hasonló félempirikus következtetések vonhatók le[34].) Korábbi vizsgálataink azt mutatták, hogy az oldatok viszkozitását – állandó kationkoncentráció és hőmérséklet esetén – az ionok asszociációja érzékenyen befolyásolja, míg az elektromos vezetés (hasonló körülmények között) erősen függ a hidroxidion-koncentrációtól.[35] (Olyan elmélet, amely tömény olda-

*Angolul megjelent: J. Mater. Chem., *8*. 451. 1998.

tokban képes lenne megjósolni akár az összkoncentráció, akár a hőmérséklet változásának hatását, nem létezik.) Annak érdekében, hogy tisztázzuk a bevezetésben ismertetett, különböző körülmények között végzett Bayer-féle timföldgyártási eljárások eredményeinek eltéréseit, az említett kísérleti módszereket számítógépes szimulációval egészítettük ki. Két olyan modellsorozatot vizsgáltunk, amelyek hasonlítanak a timföldgyári rendszerekhez: (1) állandó 6 M nátrium-hidroxid-koncentráció mellett, 25 °C-on, és (2) állandó 4 M nátrium-hidroxid-koncentráció mellett, 65 °C-on. Mindkét sorozatban a mólarányt (melyet az $r = Na_2O/Al_2O_3$ értékkel adnak meg hagyományosan az iparban), változtattuk az elérhető legkisebb értékig (azaz igen nagy aluminátkoncentrációig).

Kísérleti rész

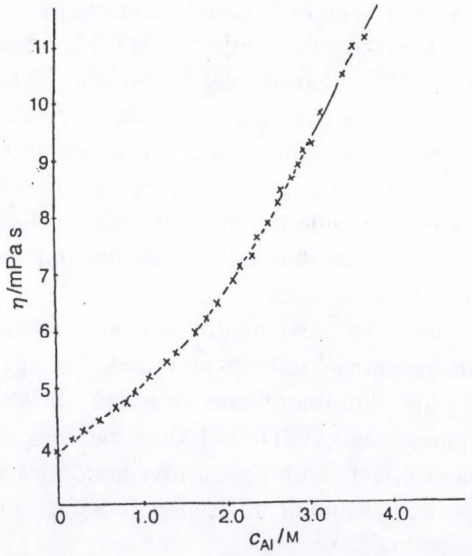
A nátrium-hidroxidot és az oldat készítéséhez használt vizet karbonátmentesítettük. Az aluminátoldatot nagy tisztaságú (99,99 %-os) alumínium lúgban való oldásával készítettük. A szilikát- és karbonátszennyezés elkerülése érdekében az oldatokat polietilénedényekben készítettük és tároltuk, CO_2-mentes nitrogénatmoszférában.

Annak eldöntésére, hogy az oldat tulajdonságait befolyásolja-e az elkészítés módja, frissen készült illetve állott, hevített és/vagy kevert és/vagy hígított, azonos összetételű oldatokat vizsgáltunk. Néhány nagyon kis mólarányú ($r < 1,3$; azaz igen nagy alumíniumkoncentrációjú) oldat kivételével az eredmények nagyon jól reprodukálhatóak, ami azt jelenti, hogy a különböző részecskék egymásba való átalakulása gyors egyensúlyi folyamat.

A viszkozitás mérésére lúgálló üvegből készült, Ostwald-féle viszkozimétert használtunk, a kapillárisok átmérője 0,47; 0,53; 0,63 és 0,84 mm volt. A kalibrálást ismert koncentrációjú és viszkozitású glicerinoldatokkal végeztük[36]. A 60-150 s közötti átfolyási időt ±0,05 s pontossággal mértük. Az elektromos vezetési adatokat Radiometer CDM-28 típusú konduktométerrel határoztuk meg (CDC-104 vagy más speciális elektródokat[36,37] használva). A mérés hibahatára ±0,5%-on belül volt. A hőmérsékletet (±0,02 °C-on belül) és a nátriumion-koncentrációt (az eltérés ±0,1%) állandó értéken tartottuk.

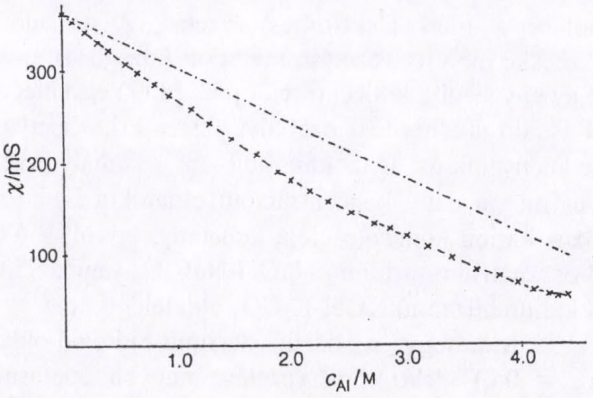
A vizsgált oldatokban a két komponens mólaránya széles határok között ($r > 6$; $r = 6$-3; $r = 2$-1,35) változott. A munkát a kisebb aluminát-tartalmú oldatok vizsgálatával kezdtük, majd az alumínium koncetrációját (végül is) a lehető legnagyobb értékig növeltük. Minden sorozat vizsgálatát többször elvégeztük. A 6,000 M koncentrációjú oldatokban 25,0 °C-on mért viszkozitási adatok egy sorozatát az *1. ábrán* mutatjuk be, az oldatok vezetési adatait pedig a *2. ábra* szemlélteti.

(A 4,000 M koncentrációjú oldatokban 65,0 °C-on mért adatok hasonló jellegű görbéket adnak.)



1. ábra

Viszkozitás-értékek. ($I = 6,0$ M , $T = 25$ °C; × = minden ötödik mért adat; — = számított görbe.)



2. ábra

Elektromos vezetőképességek. ($I = 6,0$ M , $T = 25$ °C; × = minden tizedik mért adat; — = számított görbe; - · - = a "szabad NaOH-tartalom" számított vezetőképessége.)

Eredmények

A mért viszkozitási adatok összhangban vannak a (2) és (5)[36,37] egyenletek alapján (l. később) kapott számítógépes adatokkal, azt feltételezve, hogy a viszonylag kis alumíniumtartalmú oldatokban ($r \geq 6$ a 6,0 M, ill. $r \geq 10$ a 4,0 M

összkoncentráció mellett) csak monomer alumíniumtartalmú részecs kék vannak. Monomer és dimer részecskefajták együttes jelenlétét kell feltételeznünk, ha $r \geq 2$ (6 M lúgkoncentráció és 25 °C esetén), illetve $r \geq 4$ (4,0 M 65 °C-on) (ami azt jelenti, hogy az oldatok alumíniumkoncentrációja az első esetben 3,0 M-nál, a második esetben 1,0 M-nál kisebb). A még nagyobb alumíniumtartalmú oldatokban mért viszkozitási adatok 4,0 M összkoncentrációnál (65 °C-on) egyértelműen leírhatók monomer, dimer és hexamer aluminát részecskefajták feltételezésével, míg a 6,0 M koncentrációjú oldatokban mért viszkozitás értékek polimer részecskék bármely kombiná ciójával (beleértve legegyszerűbb esetként az említett változatot is) szinte egyformán értelmezhetőek.

A mért vezetési adatok érdekes, komplexképződésre jellemző[35] jelleget mutatnak. Ha ugyanis viszonylag kis alumíniumkoncentrációjú oldatokban csak monomer [azaz $Al(OH)_4^-$] aluminátionok jelenlétét tételezzük fel, ezek egyensúlyi koncentrációját azonosnak kell vennünk az összes (bemért) alumíniumtartalommal, azaz:

$$c_{Al} = [NaAl(OH)_4] \qquad (1)$$

és feltételezhetjük, hogy

$$\kappa = \lambda_{NaOH}\,[NaOH] + \lambda_{Na\text{-}alumin'át}\,[NaAl(OH)_4] \qquad (2)$$

ahol κ a mért elektromos vezetés, λ az adott részecske moláris vezetése (az adott közegben), míg [ ] az egyensúlyi koncentrációt jelzi [a (2) egyenlet a jól ismert additivitási szabályt fejezi ki]. Kísérleti eredményeink azt igazolták, hogy ez a szabály érvényes még a nagy koncentrációjú oldatokra is, ha a közös kation koncentrációja konstans, így pl. a 6,0 M össznátrium-tartalmú NaOH-$NaClO_4$ vagy az 5,0 M káliumtartalmú KOH-K_2CO_3 oldatelegyekre.[35]

Minthogy a tiszta nátrium-hidroxid-oldat ($c_{Al} = 0{,}0$) elektromos vezetése nagyon pontosan megmérhető, a „szabad" nátrium-hidroxid-oldat és a vezetése [a (2) egyenlet alapján] a vizsgált koncentrációtartományban egyszerűen kiszámítható. A számított, hipotetikus értékek a *2. ábrán* látható egyenest adják. A mért és a hipotetikus vezetési értékek közötti (negatív) különbség nem értelmezhető disszociálatlan nátrium–aluminát ionpár képződésével (hiszen a vezetőképesség soha nem lehet negatív), hanem csak olyan kölcsönhatással, amely csökkenti a hidroxidion-koncentrációt. Ilyen részecskefajta lehet a $Al(OH)_4^-\cdots OH^-$, hidrogénkötést tartalmazó komplex képződése. Az aluminátlúgot valóban rendkívül kis vízaktivitás jellemzi,[8,17,23] így a vízmolekuláért erős versengés folyik, és ez eredményezi a két negatív töltésű ion összekapcsolódását. Az asszociátumok természetesen hidratáltak, de a kötött víz mennyisége így is mindenképpen csökken. Stanford és Glastonbury,[17] továbbá Eremin és munkatársai[23] is említik az aluminátoldatok alacsony vízaktivitásának szerepét a szerkezet kialakításában. A tetrahidroxo-aluminát-ionok oligomerizációs egyensúlyai teljesen hasonló alapokon értelmezhetők, és a továbbiakban mindkét lehetőséget figyelembe is vesszük.

Minthogy az alumináton képződési állandója: $\beta_4 = [Al(OH)_4^-]/([Al^{3+}][OH^-]^4)$ rendkívül nagy érték (25 °C-on, 0,0-ra extrapolált ionerősség mellett $\log \beta_4 \geq 33$[13,14]), ezért az $Al(OH)_4^-$-iont kell lúgos aluminátoldatban minden alumíniumtartalmú részecskefajta alapegységének tekinteni. Ebből következik, hogy a folyamatok általános egyenlete:

$$p\,Al(OH)_4^- + q\,OH^- \Leftrightarrow \{Al(OH)_4^-\}_p(OH^-)_q \qquad (3)$$

és erre a következő (ugyancsak általános) egyensúlyi állandót tudjuk felírni:

$$\beta_{pq} = [\{Al(OH)_4^-\}_p(OH^-)_q]/([Al(OH)_4^-]^p\,[OH^-]^q) \qquad (4)$$

Ha a mért adatokat is összefoglalóan, *Y*-nal jelöljük,[35,36] akkor esetünkben (állandó kationkoncentráció és hőmérséklet mellett) az összefüggések általános formában [hasonlóan az egyszerűbb eseteket jelölő (2) egyenlethez] a következőképpen fejezhetők ki:

$$Y = \Sigma\Sigma\, f_{pq}\,\beta_{pq}\,[Al(OH)_4^-]^p\,[OH^-]^q \qquad (5)$$

ahol f_{pq} jelöli a (p,q) részecske lineáris hozzájárulását az adott tulajdonság kialakításához (vagyis az f_{pq} állandó csak az adott elektrolitra és annak adott konstans koncentrációjára, valamint természetesen az adott hőmérsékletre érvényes csupán, mint pl. a moláris vezetés az elektromos vezetésmérések esetében).

Felhasználva a két (ismert) összkoncentrációt leíró összefüggést:

$$c_{Al} = \Sigma\Sigma\, p\,\beta_{pq}\,[Al(OH)_4^-]^p\,[OH^-]^q \qquad (6)$$

$$c_{OH^-} = \Sigma\Sigma\, q\,\beta_{pq}\,[Al(OH)_4^-]^p\,[OH^-]^p \qquad (7)$$

az (5) egyenlet alapján (ahol *Y* ugyancsak ismert, mért érték) mind a viszkozitási, mind a vezetési adatok párhuzamosan kiértékelhetők az egész vizsgált koncentrációtartományban.

A (6) és (7) egyenletek segítségével néhány korábban használt összefüggés is pontosabban írható fel, így:

$$c_{Na^+} = c_{OH^-} + c_{Al} = \text{konstans} \qquad (8)$$

$$r = c_{Na^+} / c_{Al} \qquad (9)$$

Kis alumíniumkoncentráció esetén (nagy r értékeknél: $r \geq 6$ vagy $r \geq 10$; a $[Na^+] = 6$, ill. 4 M összkoncentrációjú oldatokban) a viszkozitási adatok leírhatók monomer aluminátionokat feltételezve [ezek lehetnek $Al(OH)_4^-$ vagy $Al(OH)_4^-\cdots OH^-$ ionok, melyeket egyszerűsítve (*1,0*) ill. (*1,1*) részecskefajtának is jelölhetünk]. Ugyanezekben a koncentrációtartományokban az elektromos vezetési adatok (*1,0*) és (*1,1*) részecskék együttes jelenlétét jelzik, és a megfelelő stabilitási állandók is kiszámíthatók az (5)-(7) összefüggések alapján. A mért viszkozitási adatok az állandók és ugyancsak az (5)-(7) összefüggések segítségével (iterációs módszerrel számított f_{pq} értékeket használva) jól reprodukálhatók. (Meg kell jegyeznünk, hogy a kisebb alumíniumkoncentrációk esetében kiértékelt állandókat a komputeres számítások során nem változtattuk a továbbiakban.)

A viszkozitásméréssel nyert adatok kiértékelése önmagában is azt mutatja, hogy a dimer részecskék mennyisége nő az alumíniumkoncentráció növekedésével (csökkenő mólarány esetén, ha r=6→2; $[Na^+]$ = 6 M, ill. r=10→4; $[Na^+]$ = 4 M összkoncentráció mellett). Ez megfelel a dimer, $Al_2O(OH)_6^{2-}$ ionok megjelenésének, (melyeket $[Al(OH)_4^-]_2$-vel vagy egyszerűen (*2,0*) rövidítéssel is jelölhetünk). (Egyébként az $Al(OH)_4^-\cdots Al(OH)_4^-$ dimerek feltételezhetően az $Al(OH)_4^-\cdots OH^-$ részecskékhez hasonlóan képződnek, Raman-spektrumuk pedig mindenképpen hasonló az $Al_2O(OH)_6^{2-}$ részecskéjéhez.[34])

E tartományban, ha csak (*1,0*), (*1,1*) és (*2,0*) részecskék jelenlétét tételezzük fel, a számított vezetési adatok nem mutatnak jó egyezést a mértekkel: az említettek mellett egy hidroxidion megkötésével képződő, (*2,1*) dimer részecskefajta jelenlétével is számolni kell. Kitűnik azonban, hogy (*2,2*) összetételű komplex nem létezik az oldatban:[34] négy negatív töltésű ion (köztük két hidroxidion) között túlságosan erős taszító hatás érvényesül.

Mind a viszkozitási, mind az elektromos vezetési adatok jól leírhatók egészen r = 2,1 mólarányig (6 M összkoncentráció, 25 °C, $c_{Al} \leq 2{,}86$ M), illetve r = 4,3 mólarányig (4 M összkoncentráció, 65 °C, $c_{Al} \leq 0{,}93$ M) terjedő rendszerekben (*1,0*), (*1,1*), (*2,0*) és (*2,1*) összetételű részecskéket feltételezve. Az előbbinél kisebb r értékek (nagyobb c_{Al}) esetén sokféle részecskefajta (és kombinációik) feltételezésével végeztünk a számításokat. Törekedve a legegyszerűbb (a legkevesebb részecskefajtát és így képződési állandót feltételező) megoldásra, végül is a legjobb egyezést a mért adatokkal akkor kaptuk, ha az eddigi részecskék mellett még egy hexamer (*6,0*) jelenlétét is feltételeztük.

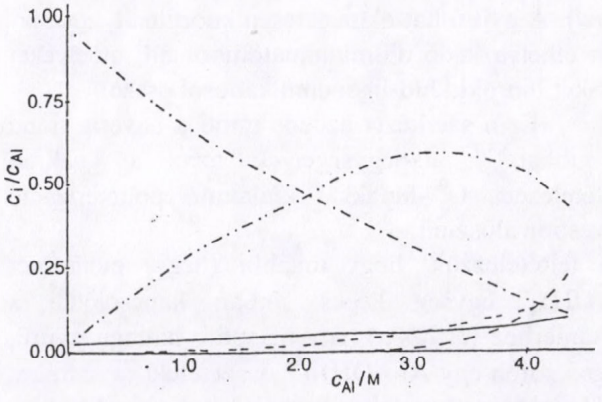
A számított stabilitási állandókat az *1. táblázat* tartalmazza. Hangsúlyozzuk, hogy ezek az értékek kizárólag az adott körülmények között érvényesek, azaz fontos az állandó kationkoncentráció és hőmérséklet. (Következik ebből, hogy ionpárképződési és más egyensúlyok állandóit is magukba foglalhatják.)

1. táblázat

Az aluminát-lúg fő komponensei és képződési állandóik

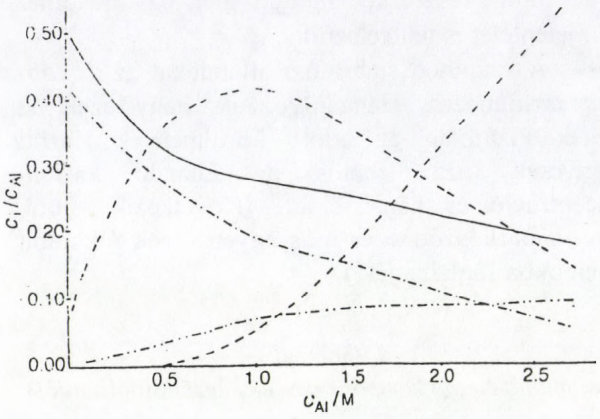
p,q	részecskefajta	képződési állandó, β_{pq} I=6 M (25 °C)	I=4 M (65 °C)
1,0	$Al(OH)_4^-$	1	1
0,1	OH^-	1	1
1,1	$Al(OH)_4^-\cdots OH^-$	3,9±0,2	0,25±0,01
2,0	$\{Al(OH)_4\}_2^{2-}$	1,9±0,2	0,38±0,04
2,1	$Al(OH)_4\}_2^{2-}\cdots OH^-$	26,7±3,1	1,0±0,1
6,0	$Al_6(OH)_{24}^{6-}$	33,0±4,3	15,0±2,0

A képződési állandók értéke jól láthatóan sokkal nagyobb a 6 M lúgkoncentrációjú (25 °C) oldatokban, mint 4 M (65 °C) esetén, de ezeket a különbségeket indokolja az eltérő hőmérséklet, valamint annak közismerten nagy hatása hidrogénkötések képződésével járó egyensúlyi folyamatokra. A különböző részecskék mólarányát az alumíniumkoncentráció függvényében a *3.* és a *4. ábra* szemlélteti.



3. ábra

Részecskefajta-eloszlás nagyobb összkoncentráció és kisebb hőmérséklet (I = 6,0 M és T = 25 °C) esetén az alumíniumkoncentráció függvényében. (Jelmagyarázat — $Al(OH)_4^-$; -- -- $\{Al(OH)_4\}_2^{2-}$; – – $Al_6(OH)_{24}^{6-}$; – · – $Al(OH)_4^-\cdots OH^-$; – ·· – $\{Al(OH)_4\}_2^{2-}\cdots OH^-$.)



4. ábra

Részecskefajta-eloszlás kisebb összkoncentráció és magasabb hőmérséklet esetén (I = 4,0 M , T = 65 °C). (A jelölések az előzővel azonosak.)

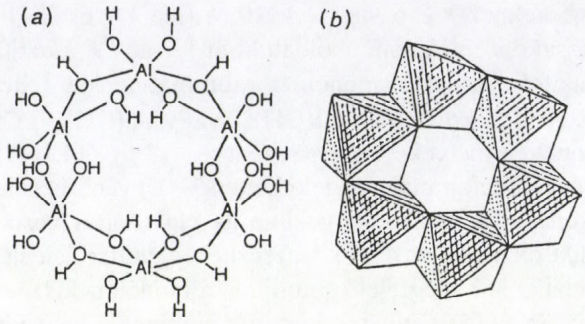
Meg kell említeni, hogy a tri-, tetra-, penta-, hepta- és magasabb tagszámú oligomerek (mint alárendelt szerepű komponensek) képződését elhanyagolhatjuk, létezésüket azonban kis koncentrációban nem zárhatjuk ki. [Ezzel ellentétben jelét sem találtuk az (*1,2*): $Al(OH)_6^{3-}$ vagy a (*2,-1*): $Al_2(OH)_7^-$ részecskék előfordulásának, amelyek jelenlétét – több más ionnal együtt – szintén vizsgáltuk.]

Az eredmények tárgyalása

Az aluminátlúgban legfontosabb részecskének a gyűrűvé záródott hexamer tűnik, mert az a legkisebb olyan egység, amelyben valamennyi alumíniumatom oktaéderes környezetben található (*5. ábra*). A gyűrű hat oktaéderesen koordinált, egy síkban elhelyezkedő alumíniumatomból áll, amelyeket két-két hidroxid híd-ligandum kapcsol össze.

Ez a szerkezet azonos mind a bayerit, mind a gibbsit[3,6,7] alapegységeivel, azaz a gyakran feltételezett, O^{2-}-hidakkal kialakuló polimerizáció kevésbé valószínű.

Ha feltételezzük, hogy további (négy) mono mer $Al(OH)_4^-$ egység képes síkban kapcsolódni a hexamerhez (*5. ábra*), egy második hattagú gyűrű, végső soron egy $Al_{10}(OH)_{38}^{8-}$ összetételű (a naftalin: C_8H_{10} alapszerkezetéhez hasonló) polimer alakul ki. Ehhez hasonlóan, síkban három kondenzált gyűrű is képződhet (formailag emlékeztetve a $C_{14}H_{10}$: az antracén-, vagy fenantrén-molekulákra), melynek összetétele: $Al_{14}(OH)_{52}^{10-}$. A koronénhez ($C_{24}H_{12}$) hasonló szerkezetű, hét gyűrűből álló polimer is el-



5. ábra

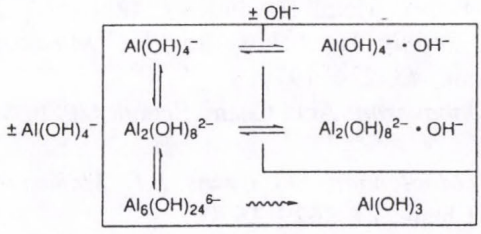
A hexaaluminátion [$Al_6(OH)_{24}^{6-}$] vázlatos vonalas (a) és térszerkezeti (b) képlete. (Az áttekinthetőség érdekében a töltések jelölése nélkül.)

képzelhető, $Al_{24}(OH)_{84}^{12-}$ összetétellel. (Bár elméletileg létezhet ilyen részecske, inkább csak annak szemléltetésére említjük, hogy a *síkban* bekövetkező polimerizáció fokának növekedésével a töltés nagysága viszonylagosan csökken.) Az ilyen típusú oligomerek vízoldhatósága függ a mérettől és a töltéstől, valószínű, hogy a három-négy hexamer gyűrűt tartalmazó asszociátum jelenti a vízoldhatóság határát. Mindenesetre, síkpolimerizációval olyan szerkezetű részecskék jönnek létre, mint amilyenek a kristályos gibbsit rétegeit felépítik.[3,6,7]

A hexamer alapegység növekedése nem csak *síkban*, hanem a *síkon* (rétegesen) is elképzelhető. Két hexamer ilyen módon hidrogénkötéssel kapcsolódhat össze, minthogy a felületek alakja és a megfelelő funkciós csoportok jól illeszkednek (hasonlóan a gibbsit párhuzamos rétegeihez[3]). A polimerizációnak ez a fajtája $[Al_6(OH)_{24}]_n^{6n-}$ összetétellel leírható részecskéket eredményez, amelyekben alapjában véve a bayerit vagy a gibbsit hidrogénhidas rétegszerkezete[3,6,7] jelenik meg. Az oldhatóság határa itt is n = 3,4 értékre tehető. Ha további polimerizációval még nagyobb (oldhatatlan) részecskék képződnek, azok negatív töltése – jól követhetően – mindig nagyobb lesz, mint az azonos Al-atomszámú, *síkban* polimerizált részecskefajtáké. Ebből következik, hogy a csapadéknak mindig töltése van (amelyet Na^+-ionok kompenzálnak): ez megegyezik azzal az ipari tapasztalattal, amely a bayerit "szabad kausztikus szódatartalmá"-ról beszél.

Az előzőekből következik, hogy oldat hexaaluminát-tartalma, a hexaaluminát és az $Al(OH)_4^-$ koncentráció aránya határozza meg a polimerizáció típusát (*síkban*, *síkon*, vagy legvalószínűbben a

kettő keverékének formájában). Ha a folyamatokat a gibbsit kiválása szempontjából vizsgáljuk, akkor a *6. ábrán* látható egyensúlyi



6. ábra

Egyensúlyi folyamatok összefüggése erősen lúgos aluminátoldatokban [→: $Al(OH)_3$ csapadék kiválása].

folyamatokat kell figyelembe venni. A → jel az irreverzibilis kicsapódást jelöli (síkbeli és/vagy síkok közötti polimerizáció eredményeként), az $Al(OH)_3$ képlet pedig ismét az amorf→pszeudo-bőhmit→ bayerit→ gibbsit sorozatot. A fő folyamat a monomer → dimer → hexamer aluminát sorrendben halad, a hidroxidionnal való asszociáció (minthogy csökkenti a fontos szerepet játszó részecskék koncentrációját) gátolja a csapadék (termék) kiválását.

A nagy összkoncentráció és viszonylag alacsony kőmérséklet a hidrogénkötésű asszociációnak kedvez, mint azt a *3. ábrán* bemutattuk: a 6,0 M koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatban (25 °C-on) a hidroxid – aluminát asszociátumok meghatározó jelenlétével kell számolni az egész koncentráció-tartományban. Ebből következik, hogy a fontos hexamer részecskék csak az alumíniumkoncentráció egy elég szűk tartományában képződhetnek, ahol az $[Al(OH)_4^-]$ nagyon kicsi. Ezért a síkok közötti polimerizáció lesz túlsúlyban, ami nagyszámú és kisméretű kristálygóc képződését és kiválását eredményezi: az iparban ilyenkor "lisztszerű" termékről beszélnek (viszonylag nagy ki nem mosható lúgtartalommal).

Kisebb összlúgkoncentráció és magasabb hőmérséklet (4,0 M és 65 °C) viszont gátolja a hidrogénhidas asszociátumok képződését (*4. ábra*) csaknem a teljes koncentrációtartományban, az oligomerek képződése a meghatározó folyamat és az $[Al(OH)_4^-]$ elég nagy ahhoz, hogy a síkpolimerizációt segítse. Igy a kristálygócok növekedése a fő folyamat, amely már kisebb összaluminium-koncentrációnál is végbemehet és nagyobb méretű (ún. "homokszerű") csapadékszemcsék kiválását eredményezi.

A szerzők köszönik a magyar OTKA Bizottság támogatását (T 019493).

Összefoglalás

A Bayer-féle timföldgyártás első lépésében előállított tömény aluminátlúgot a kis vízaktivitás és vízmolekulákért folyó erős kompetíció jellemzi. E hatások eredője, hogy két (vagy több), negatívan töltött ion között kölcsönhatás alakulhat ki, és hidrogénhidas anionkomplex formájában stabilizálódhat. A hőmérséklet, az összkoncentráció és az aluminát/hidroxidion aránytól is függően aluminát–hidroxid, valamint aluminát–aluminát asszociátumok képződésére van lehetőség. Az oligomer aluminátionok közül a gyűrűs hexamer tűnik a legfontosabbnak, minthogy oktaéderesen koordinált alumíniumokat tartalmaz és képes további polimerizáció során megfelelő kristálygócokat létrehozni az $Al(OH)_3$ kiválásához. A kölcsönhatásokat speciálisan kifejlesztett módszerekkel és részletes komputeres analízissel vizsgáltuk.

Hydrogen bonded associates in concentrated aluminate lyes (in the Bayer process): the mechanism of gibbsite nucleation.

Á. Buvári-Barcza, M. Rózsahegyi and L. Barcza

The low water activity and the strong competition for water molecules are charasteristic of highly alkaline aluminate lyes, produced in the Bayer process. The consequence of these effects is that two (or more) negatively charged species can interact and anionic type hydrogen bonded complexes can be formed. Depending on temperature, total concentration and aluminate to hydroxide ratio, aluminate – hydroxide as well as aluminate – aluminate associates can be stabilized. Among the oligomeric aluminates, the cyclic hexamer seems to be the most important species, because it contains octahedrally coordinated aluminiums and is able to form nuclei in further polymerization for the precipitation of $Al(OH)_3$. The interactions have been experimentally investigated using specially developed methods and computational analysis.

IRODALOM

[1] *T.G. Pearson:* The Chemical Background to the Aluminium Industry. Royal Inst. Chem., London, 1955.

[2] *S.I. Kuznetsov, V.A. Derevyakin:* The Physical Chemistry of Alumina Production in the Bayer Method. Metallurgizdat, Moscow, 1964.

[3] *N.N. Greenwood, A. Earnshaw:* Chemistry of the Elements. Pergamon Press, London-New York, 1984.

[4] *N. Deželic, N. Dikinski, R.H. Wolf:* J. Inorg. Nucl. Chem., *33.* 791. 1981.

[5] *H.A. Van Straten, P.L. De Bruyn:* J. Colloid. Interface Sci., *102.* 260. 1984.

[6] *V.R. Rothbauer, F. Zigan, H. O'Daniel:* Z. Kristallogr., *125.* 317. 1967.

[7] *H. Saalfield, M. Wedde:* Z. Kristallogr., *139.* 129. 1974.

[8] *J. Zámbó:* Light Metals, 199. 1986

[9] *J.R. Glastonbury:* Chem. Ind. (London), 121. 1969.

[10] *L.G. Sillén:* Quart. Rev., *13.* 146. 1959.

[11] *R.J. Stol, A.K. Van Helden, P.L. De Bruyn:* J. Colloid. Interface Sci., *57.* 115. 1976.

[12] *C.F. Baes, A. Mesmer, Jr.:* Hydrolysis of Cations. J. Wiley, New York, 1976.

[13] Stability Constants of Metal-ion Complexes, Inorganic Ligands (ed. E. Högfeldt). Pergamon, Oxford, 1982.

[14] Critical Stability Constants, vol. 4 (eds. R.M. Smith, A.E. Martell). Plenum, New York, 1976.

[15] *G. Johansson:* Acta Chem. Scand., *14.* 771. 1960.

[16] *K.F. Jahr, I. Pernoll:* Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., *69.* 221/226. 1965.

[17] *R.F. Scotford, J.R. Glastonbury:* Can. J. Chem. Eng., *50.* 754. 1972.

[18] *A.S. Russel, J.D. Edwards, C.S. Taylor:* J. Metals, *7.* 1223. 1955.

[19] *R.C. Plumb, J.W. Swaine, Jr.:* J. Phys. Chem., *68.* 2054. 1964.

[20] *L.A. Carriera, V.A. Maroni, J.W. Swaine, Jr., R.C. Plumb:* J. Chem. Phys., *45.* 2216. 1966.

[21] *J.D. Hem:* Adv. Chem. Ser., *73.* 98. 1968

[22] *K. Wefers:* Metall (Berlin), *21.* 422. 1967

[23] *N.I. Eremin, Yu. A. Volokhov, V.E. Mironov:* Usp. Khim., *43.* 224. 1974.

[24] *G. Johansson:* Acta Chem. Scand., *20.* 505. 1966.

[25] *R.J. Moolenaar, J.G. Evans, L.D. McKeever:* J. Phys. Chem., *74.* 3629. 1970.

[26] *R.J. Hill, G.V. Gibbs, R.C. Peterson:* Aust. J. Chem., *32.* 321. 1979.

[27] *W. Gessner, D. Müller, H.J. Behrens, G. Scheler:* Z. Anorg. Allg. Chem., *486.* 193. 1981.

[28] *D. Müller, W. Gessner, A. Samoson, E. Lipmaa, G. Scheler:* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1277. 1986.

[29] *S.F. Dec, G.E. Maciel, J.J. Fitzgerald:* J. Am. Chem. Soc., *112.* 9069. 1990.

[30] *S.M. Bradley, R.A. Kydd, C.A. Fife:* Inorg. Chem., *31.* 1181. 1992.

[31] *J.W. Akitt, W. Gessner:* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 147. 1984.

[32] *J.W. Akitt, W. Geesner, M. Weinberger:* Magn. Reson. Chem., *26.* 1047. 1988.

[33] *S.M. Bradley, J.V. Hanna:* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1249. 1993.

[34] *A.R. Gerson, J. Ralston, R.St.C. Smart:* Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., *110.* 105. 1996.

[35] *M. Pálfalvi-Rózsahegyi, Á. Buvári, L. Barcza, Z.G. Szabó:* Acta Chim. Hung., *102.* 401. 1979.

[36] *P.W. Atkins:* Physical Chemistry, 4th Ed., Oxford University Press, Oxford, 1990

[37] *M. Pálfalvi-Rózsahegyi, Z.G. Szabó, L.Barcza:* Acta Chim. Hung., *104,* 305, 1980

[38] *L. Barcza, M. Pálfalvi-Rózsahegyi:* Mater. Chem. Phys., *21,* 345, 1989

Budapest, ELTE Szervetlen és Analitikai
Kémiai Tanszék
Érkezett: 1999. I. 20.
Közlésre elfogadtuk: 1999. III. 26.

Hírek

Az **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) vitára közzéteszi a következő ideiglenes ajánlást:

Lignánok és neolignánok nevezéktana

A lignánok és neolignánok a természetes anyagok nagy csoportját képezik, melyekben két C_6C_3 egység kapcsolódik egymáshoz. Nevezéktani célból a C_6C_3 egységet propilbenzolként kezeljük és a gyűrűben a propilcsoporttól indulva 1-től 6-ig számozzuk a szénatomokat, míg a propilcsoport szénatomjainak számozása 7,8 és 9, a benzolgyűrűtől indulva. A második C_6C_3 egységnél a számokhoz vessző csatlakozik. Ha a két C_6C_3 egységet a C-8 és C-8' közötti kötés kapcsolja össze, a vegyületet lignánnak nevezzük. Ha nics a C-8 és C-8' közötti kötés, és a két C_6C_3 egységet C-C kötés kapcsolja össze, neolignánról beszélünk. A neolignánok esetén a kötésben a C-8 vagy a C-8' is résztvehet. Ha nincs közvetlen C-C kötés a C_6C_3 egységek között, hanem éteres oxigén köti össze őket, a vegyületet oxineolignánnak nevezzük. A nevezéktan megoldást kínál további gyűrűk, valamint a homológok elnevezésére is. A szeszkvineolignánok három, a dineolignánok négy C_6C_3 egységből állnak.

[Az ajánlás teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben]

Hozzászólásokat 1999 június 30-ig várnak a következő címen :

Prof. G. P. Moss, Department of Chemistry, Queen Mary and Westfield College, Mile End Road, London E1 4NS, United Kingdom

*

Az **IUPAC** a **Pure and Applied Chemistry** című folyóirat 1998-évi 7-10 számaiban a következő anyagokat közli:

A júliusi (**7**) számban a Bomlási folyamatok a környezetben szimpózium (Degradation Processes in the Environment, Dubrovnik, Croatia, 24-28 May 1998) előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolókat:

Spektroelektrokémia. Az *in situ* spektroszkópiás technikák áttekintése.

Sebességi koefficiensek a szabadgyökös polimerizációban, II. Alkil-metakrilátok.

pH-mérések vízmentes és kevert oldószerekben: A kálium-hidrogén-ftalát pH(Ps) értékének előrejelzése alkohol-víz elegyekben.

40. Peszticid-beszámoló: Xenobiotikus maradékok növényi és állati eredetű élelmiszerárukban.

Az augusztusi (**8**) számban a Szerves szintézis konferencia (12th International Conference on Organic Synthesis, Venice, Italy, 28 June - 2 July 1998) plenáris előadásainak a szövegét és a következő nevezéktani ajánlásokat és technikai beszámolókat:

Fén (phane) nevezéktan, I. Az alapvegyületek elnevezése. (1998-évi IUPAC-ajánlás)

Poli(α-metilsztirén-co-akrilonitril)/poli(metil-metakrilát) keverékek reológiai és mechanikai tulajdonságai különböző morfológiájú kevert és elválasztott fázisú rendszerekben, I. Az összetevők jellemzése, keverékkészítés és a keverékmorfológia áttekintése. (Technikai beszámoló)

Jódvegyületek meghatározása környezeti és biológiai mintákban. (Technikai beszámoló)

Higanyvegyületek meghatározása környezeti és biológiai mintákban. (Technikai beszámoló)

A szeptemberi (**9**) számban az International Union of Pure and Applied Chemistry, az International Union of Pharmacology és az International Union of Toxicology közös tanulmánykötete a következő címmel: Természetes és antropogenikus ösztrogének a környezetben: Tudományos alap a veszélyek felméréséhez. 22 tanulmány.

Az októberi (**10**) számban az Oldódási jelenségek szimpózium (8th International Symposium on Solubility Phenomena, Niigata, Japan, 5-8 August 1998) plenáris és meghívott előadásainak a szövegét, továbbá a Fizikai szerves kémia konferencia (14th International Conference on Physical Organic Chemistry, Florianapolis, Brazil, 21-26 August 1998) előadásainak a szövegét és a Karbokationok szimpózium (Symposium on Carbocations) előadásainak a szövegét. Tartalmazza a szám továbbá a következő technikai beszámolókat:

Az összetevők, módszerek és paraméterek jellemzése a Fourier-transzformációs spektroszkópiában.

Irányelvek a térerőszámítások tudományos eredményeinek a publikálásához.

Önvegyületek meghatározása környezeti mintákban.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/199, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények

CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 5. szám, 1999. május

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kánada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Oláh György: Olaj és szénhidrogének a 21. században. (Összefoglaló közlemény) 161

Bakó Péter és *Tőke László:* Monoszacharidokból felépülő királis koronaéterek, I. 169

Kémiai Közlemények

Tóth Klára: Szelektív érzékelők jelentősége a kémiai analízisben (Akadémiai székfoglaló előadás) 173

Kémiai tárgyú PhD-tézisek hazai egyetemeken

Szilágyi Róbert Károly: Volfrám-karbén-komplexek szerkezetének molekulamechanikai szimulációja 201

Ilisz István: Vizek szerves mikroszennyezőinek fotokatalitikus oxidációja 203

CONTENTS

G. A. Olah: Oil and hydrocarbons in the 21st century (Review) 161

P. Bakó and *L. Tőke:* Chiral crown ethers incorporating monosaccharides, I. 169

Chemical Communications

K. Tóth: The significance of selective sensors in chemical analysis 173

List of recent Ph.D. theses in chemistry at Hungarian Universities

R. K. Szilágyi: Molecular mechanical simulation of the structure of tungstacarbenes 201

I. Ilisz: Heterogenous photocatalytic oxidation of water pollutants 203

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. május

Olaj és szénhidrogének a 21. században*

George A. OLAH

Loker Hydrocarbon Research Institute, University of Southern California, Los Angeles

A 21. század küszöbén a Föld népessége elérte 6 milliárdot. Még abban az esetben is, ha sikerülne valamilyen módon szabályozni a növekedést, 25 éven belül a népesség kb. 9,5-10 milliárdra növekszik. Ennek következményeként hatalmas nyomás nehezedik a természetes erőforrásokra, nem utolsó sorban az energiaforrásokra.

Amikor szénhidrogéneket égetünk, ide értve a fosszilis tüzelőanyagokat is, szén-dioxid és víz képződik. Ez azt jelenti, hogy a szénhidrogénforrások nem megújulók. Egy új, bíztató lehetőség megfordítani a folyamatot, azaz olyan módszerek kidolgozása, amelyekkel szén-dioxidból és vízből szénhidrogéneket nyerhetünk. Ma már tudjuk, milyen módon lehet laboratóriumi körülmények között szén-dioxidot hidrogén felhasználásával szénhidrogénekké átalakítani. Az általunk kidolgozott kémia alkalmazásával jelentős előrelépést teszünk e folyamat gyakorlati megvalósításának irányában. Jelen pillanatban a korlátot az jelenti, hogy a hidrogén vízből történő előállításának energiaigénye igen magas. Az atomerőművek azonban, megfelelő fejlesztés és a biztonság további növelése után, végső soron biztosítani fogják a szükséges olcsó energiát. Ugyanakkor egyelőre még nem vagyunk képesek arra, hogy az elektromosságot hatékonyan tároljuk. Így lehetőség adódik arra, hogy a hagyományos, fosszilis tüzelőanyaggal működő erőművek, csúcsidőn kívül, energiatárolás céljára hidrogént termeljenek, amellyel aztán redukálni lehet szén-dioxidot. Az a lehetőség is fennáll, hogy a víz hasítását enzimatikus úton végezzük.

A Jet Propulson Laboratory-val az utóbbi években folyó együttműködésünk eredményeként kifejlesztettünk egy új üzemanyagcellát, amely metanol, mint folyékony tüzelőanyag közvetlen oxidációján alapul, anélkül, hogy először hidrogént kellene termelni. Az üzemanyagcella elektromosságot termel, miközben CO_2 és H_2O képződik. Jelenleg a fordított folyamat megvalósításán dolgozunk, vagyis a metanol szintézisét elektrokatalitikus úton, CO_2 és H_2O felhasználásával tartjuk megvalósíthatónak. A szén-dioxidról ugyanakkor közismert, hogy jelentős szerepet játszik az üvegházhatásban, vagyis egyike a globális felmelegedést okozó gázoknak. Ezért a CO_2 újrafelhasználását lehetővé tevő technológia, amellett, hogy elsődlegesen hasznos tüzelőanyagok előállítását célozza, hozzásegíthet ennek a környezetvédelmi szempontból komoly problémának az enyhítéséhez is.

A világ energiafogyasztása a 21. század küszöbén

A világ gyorsan növekvő népessége, amely a 20. század elején 1,6 milliárd volt, mostanra elérte a 6 milliárdot.

A világ népessége milliókban

1650	1750	1800	1850	1900	1920	1952
545	728	906	1.171	1.608	1.813	2.409

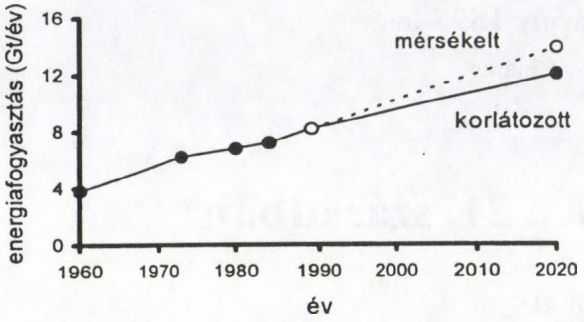
A mai, egyre fejlettebb technológiájú világ erőforrásai egyre nehezebben tudnak lépést tartani a növekvő igényekkel. A társadalom növekvő igényeit úgy kell kielégítenünk, hogy közben védjük a környezetet, és ezáltal lehetővé tegyük azt, hogy a Föld a jövő generációk számára is lakható otthont nyújtó hely maradjon. A jelen társadalom egyik legnehezebb feladata, hogy egyensúlyt teremtsen az emberiség növekvő igényei és a környezet megóvása és javítása között. Az élelmiszerek, víz, lakóházak, ruházat és sok más alapvető igény mellett természetesen az energia is alapvető szerepet játszik (1. ábra).

Elődeink felfedezték a tüzet és fát égettek. Az ipari forradalmat a szén felhasználása vitte diadalra, a 20. pedig század bevezette a kőolajat és földgázt, majd az atomenergiát.

A 21. század várható valós energiaválsága

Amikor a fosszilis tüzelőanyagokat, a kőszenet, valamint a kőolajat és a földgázt (vagyis a szénhidrogéneket) erőművekben elégetjük, hogy energi-

* A közlemény angolul is megjelent.[1]



1. ábra
A világ energiafogyasztására vonatkozó előrejelzések.

át állítsunk elő, vagy épülteinket fűtsük, járműveinket hajtsuk stb., eközben szén-dioxid és víz képződik. Ennek következtében ezek a tüzelőanyagok nem megújulók.

Fosszilis tüzelőanyagok

kőolaj, földgáz, szurokföld, olajpala, kőszén

Ezek szénhidrogének, azaz a szén és hidrogén vegyületeinek elegyei. Oxidáció (égés) során szén-dioxiddá (CO_2) és vízzé (H_2O) alakulnak és így (legalábbis emberi időléptében) nem megújulók.

A kőolaj és földgáz révén a természettől csodás ajándékot kaptunk. Ezt az évmilliók során képződött ajándékot azonban az emberiség egyre gyorsuló ütemben használja el. Az olaj és földgáz nagymértékű felhasználása egyrészt energiatermelésre, másrészt nyersanyagként változatos anyagok és termékek (üzemanyag, műanyagok, gyógyszerek, festékek stb.) előállítása céljából mind a 20. század folyamán alakult ki.[2] Az Egyesült Államok energiafogyasztása nagymértékben a fosszilis tüzelőanyagok felhasználásán alapul, és az atomenergia, ill. más források mindössze 11-12 %-ot tesznek ki.

A többi, iparilag fejlett ország ezzel szemben energiaigényének 25-85 %-át fedezi nem fosszilis forrásból.

Az Egyesült Államok energiaforrásai

Energiaforrás	1960	1970	1990
Kőolaj	48	46	41
Földgáz	26	26	24
Kőszén	19	19	23
Atomenergia	3	5	8
Vízi-, geotermális, napenergia stb.	4	4	4

Iparilag fejlett országok nem fosszilis forrásból származó energiatermelése (%-os megoszlás)

Ország	Vízienergia	Atomenergia	Összesen
Franciaország	12	75	87
Kanada	58	16	74
Egykori Nyugatnémetország	4	34	38
Japán	11	26	37
Egyesült Királyság	1	23	24
Olaszország	16	0	16
EgyesültÁllamok	4	8	12

A kőolaj felhasználása olyan ponthoz érkezett, amikor a világ fogyasztása napi 70-80 millió hordó (egy hordó mintegy 140 l), vagyis 10 millió tonnához közelít. Ahogy már említettük, a kőolaj és a földgáz felhasználása (elégetése) irreverzibilis folyamat, vagyis ezek (az emberi időskálán mérve) nem regenerálhatók. Szerencsére, világméretekben nézve, még mindig jelentős készletekkel rendelkezünk, ha ide számítjuk a nehéz olajokat, az olajpalát és a szurokföldet. Még nagyobb készleteink vannak kőszénből (amely hidrogénben jóval szegényebb szénvegyületek keveréke), amely, ámbár költségesebben, de ugyancsak hasznosítható. Nem azt állítom, mintha készleteink az előrelátható jövőben kimerülnének, azonban nyilvánvaló, hogy ezek egyre fogynak, egyre drágábbak lesznek, és természetesen nem tartanak örökké. A 6 milliárdos és továbbra is gyorsan növekvő népességet figyelembe véve a kőolaj és földgáz iránti igény csak növekszik. Ma már ugyanakkor az is nyilvánvaló, hogy a korábbi, a kőolaj és a földgázkészletek gyors kimerülését jósló előrejelzések hibásak voltak.

Kérdés, mit is jelent a *gyors*, és mi a készletek tényleges mértéke. Az ismert kőolajkészletek nagysága az elmúlt három évtizedben ténylegesen megduplázódott (vagyis éppen nem a kimerülés következett be), és jelenleg meghaladja a 3 billió hordót. Ez olyan óriási szám, hogy az emberek hajlamosak feltételezni, hogy a közeljövőben nem várható olajhiány.

Ismert kőolaj- és a földgázkészletek (milliárd tonnában) 1960 és 1990 között		
Év	kőolaj	földgáz
1960	43,0	15,3
1965	50,0	22,4
1975	87,4	55,0
1980	90,6	69,8
1986	95,2	86,9
1987	121,2	91,4
1988	123,8	95,2
1989	136,8	96,2
1990	136,5	107,5

Ezzel szemben a növekvő fogyasztás és a népesség növekvő száma együttes hatása miatt helyesebb, ha a készleteket egy főre vetítve vizsgáljuk. Ez pedig világosan mutatja, hogy az ismert készletek mindössze fél évszázadra elegendőek. Még ha egyéb tényezőket (újabb lelőhelyek felfedezése, takarékos felhasználás, egyéb források belépése stb.) figyelembe veszünk is, a 21. század közepére komoly problémával fogunk szembenézni. A kőolaj és a földgáz ugyan nem fogy el egyik napról a másikra, de a kereslet és kínálat piaci törvényeinek megfelelően elkerülhetetlen, hogy az árak olyan szintre emelkedjenek, amilyenre ma még gondolni sem merünk. Még ezt figyelembe véve is, amennyiben új megoldásokat nem találunk, a század második felére igazi válsághelyzet alakulhat ki.[2]

Minden egyes ember szeretné élvezni mindazokat az előnyöket, amelyeket a fejlett ipari társadalom polgárainak nyújthat. Alapvetően energiára támaszkodunk életünkben, azonban a fogyasztás mértéke a világ különböző részein – az iparilag fejlett és a fejlődő országokban – óriási mértékben különbözik. Például Kínában az egy főre eső évi kőolajfelhasználás mindössze 5 hordó, míg az Egyesült Államokban ennek több, mint tízszerese. Kína fogyasztása a következő évtizedben – még a legmértéktartóbb becslések szerint is – megduplázódik. Ez önmagában olyan mennyiség, mint az Egyesült Államok jelenlegi olajfelhasználása, ami világosan mutatja, mekkora problémával is állunk szemben. Képzeljük el azt a jövőbeli igényt, ami akkor lép fel, ha a kínaiak (és mások) nem elégszenek meg azzal, hogy kerékpárral közlekednek, hanem egyre inkább igénylik, hogy gépkocsijuk legyen, és részesedjenek mindazokból az életminőséget javító lehetőségekből, amelyek a fejlett országokban megszokottak. Vajon nekünk, a világ iparilag fejlett országai lakóinak monopóliumunk van-e a magasabb életszínvonalra? Meg vagyok győződve arról, hogy nem.

Új energiaforrások lehetőségei

Atomenergia

A nem megújuló fosszilis tüzelőanyagok (kőolaj, földgáz, kőszén) felhasználásán alapuló energiatermelés csak rövid távon jelent megoldást, és még így is komoly környezetvédelmi problémákat vet fel (lásd alább). Az atomkorszak beköszönte csodás új lehetőséget teremtett, de egyúttal veszélyeket és biztonsági problémákat is felvetett. Tragikusnak tartom, hogy ez utóbbi meggondolások miatt az atomenergia további fejlesztése, legalábbis a nyugati világban, gyakorlatilag megállt. Akár tetszik, akár nem, hosszabb távon nincs más választásunk, mint az, hogy egyre növekvő mértékben a remélhetően tiszta atomenergiára támaszkodjunk. Nyilvánvalóan ezt akkor tehetjük meg, ha megoldjuk a biztonsággal kapcsolatos kérdéseket, valamint a radioaktív hulladékok elhelyezésének és tárolásának problémáit. Természetesen fontos, hogy rámutassunk a nehézségekre és veszélyekre, és az is, hogy ésszerű szabályozást vezessünk be. Ugyanakkor alapvető, hogy megtaláljuk az ezeket a problémákat kiküszöbölő megoldásokat.

Szintetikus olajtermékek

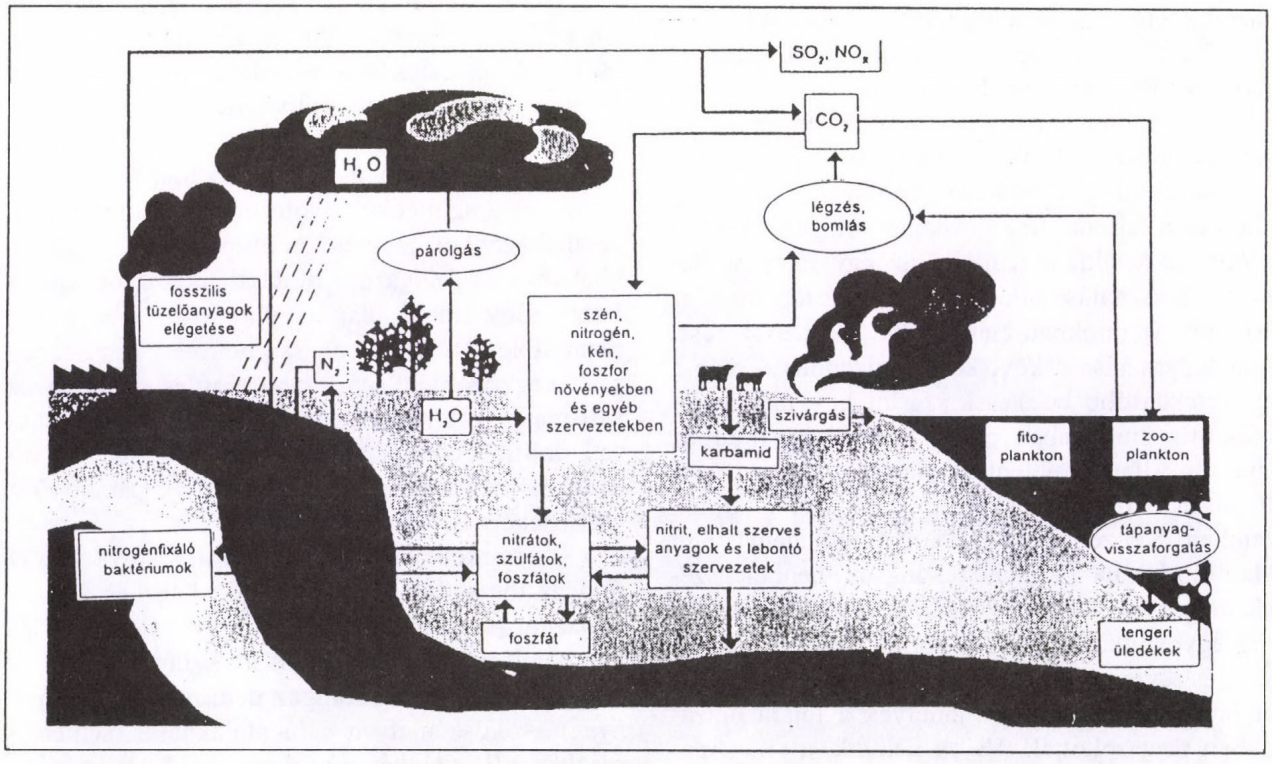
Ha tovább folytatjuk szénhidrogénkészleteink elégetését és egyéb célú hasznosítását, akkor a csökkenő készletek és a meredeken növekvő árak a 21. század derekára elkerülhetetlenül oda vezetnek, hogy helyettesítenünk kell ezeket, és magunk állítjuk elő őket szintetikus eljárásokkal. A szintetikus benzin és a szintetikus olajtermékek természetesen jóval drágábbak lesznek. A természetben található kőolajhoz és földgázhoz hihetetlenül olcsón jutunk hozzá. Egy hordó olaj nagyjából 20 $-ba kerül. Semmiféle szintetikus eljárás nem lesz képes még csak megközelíteni sem ezt az árat, és ehhez hozzá kell majd szoknunk. Ez nem valamiféle kormányzati politika eredményeként, hanem a piaci törvények következményeként alakul így, amelyekre csak csekély befolyásunk van.

A szintetikus olaj előállítása a kőszén vagy földgáz tökéletlen elégetése útján képződő szintézisgázból (szén-monoxid és hidrogén elegye) kiindulva volt megoldható (újból hangsúlyozzuk, hogy sem a kőszén, sem a földgáz nem megújuló alapanyag). A kőszén ilyen célú átalakítását Németországban a II. világháború folyamán, ill. Dél-Afrikában a bojkott éveiben alkalmazták. Ennek mérete azonban alig érte el az Egyesült Államok jelenlegi fogyasztásának 0,3 %-át. Ez az út, az úgynevezett

Fischer–Tropsh-szintézis, magas energiaigényű, nem megfelelő termékelegyet szolgáltat, és így nehezen képzelhető el, hogy ez lenne a jövő technológiája. Új és gazdaságosabb eljárásokra van szükség, és az ezekhez szükséges alapkutatások és a megfelelő technológiák fejlesztése már folyik. Például a jóval nagyobb mennyiségben rendelkezésre álló földgázt közvetlenül átalakíthatjuk benzinné vagy más szénhidrogénekké, anélkül, hogy a földgázból előbb szintézisgázt készítenénk. A kőszén és a földgáz ilyen célú felhasználása kitolja azt az időtartamot, amíg az olaj hozzáférhető lesz, azonban elengedhetetlen, hogy a jövőben új, megújuló forrásokon alapuló megközelítéseket dolgozzunk ki.

A szén-dioxid energiatermelés céljára történő újrafelhasználása

Ahogy már említettük, a szénhidrogének égési folyamatának megfordítása, vagyis az égés folyamán képződő CO_2 és H_2O szénhidrogénekké történő hatékony és gazdaságos visszaalakítása a jövő egyik nagy kihívása. Ez első pillanatban talán utópiának tűnik, de valójában nem az. Mi, kémikusok elvileg már ismerjük azt a lehetőséget, hogyan alakítsuk át a szén-dioxidot hidrogén felhasználásával metil-alkohollá. Erre a célra olyan katalitikus folyamatok használhatók, amelyekben fémeket, vagy nagyon erős savas tulajdonságokkal rendelkező katalizátorokat alkalmazunk. Az eljárások korlátja, hogy a szükséges hidrogén például vízbontással történő előállítása nagyon energiaigényes eljárás. Hosszú távon ez az energia a fejlettebb és biztonságosabb atomenergia révén állhat rendelkezésünkre, de egyéb lehetőségek is elképzelhetők. Így alkalmas helyeken, például sivatagos területeken, lehetőség nyílhat a napenergia felhasználására. A szél, a hullámzás, a dagály stb. energiája potenciálisan ugyancsak felhasználható, azonban ezek a források még távol állnak a gazdaságosságtól vagy a megvalósíthatóságtól. A jelenleg működő erőművek – akár fosszilis tüzelőanyaggal működnek, akár atomenergiát hasznosítanak – csúcsidőn kívül jelentős tartalékkapacitással rendelkeznek. Mivel az energia hatékony tárolására jelenleg még nem vagyunk képesek, ez a felesleges kapacitás kihasználható lenne hidrogén energiatárolás céljából történő előállítására. Kifejlődhetnek továbbá egyéb lehetőségek is, mint a víz egyéb módon, például enzimatikus úton történő bontása, vagy a napfény felhasználása energia céljából. A természetben a szén-dioxid újrahasznosítása fotoszintézis révén megoldott, hiszen a növényekben, fákban, az óceánok algáiban fotoszintézis révén szénhidrátok és cellulóz képződik, íly módon megújítva a növényi életet (2. ábra).



2. ábra

Az élet szempontjából kulcsfontosságú elemek (szén, nitrogén, kén, foszfor) biogeokémiai körforgása (forrás: Earth System Science Committee, NASA Advisory Council jelentése, 1988).

Egyes növények egyenesen szénhidrogéneket, például gumit termelnek. Az a méret azonban, ami az energiahordozók szempontjából jelentős hozzájárulást tenne ki, gigantikus kellene, hogy legyen.

Én azt látom ezért, hogy a természetes forrásokat oly módon egészíthetjük ki jelentős mértékben, ha szén-dioxidból és vízből kiindulva, a kémia alkalmazásával új, hatékony és gazdaságos úton szintetikus szénhidrogéneket állítunk elő nagy méretben.

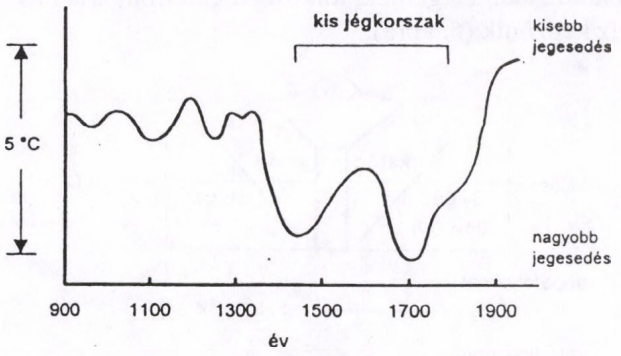
A gyakorlati megközelítési lehetőség kezdetben magába foglalná az ipari források szén-dioxid kibocsátásának új, hasznosítható szénhidrogén üzemanyagok termelése céljából történő újrahasznosítását. Az atmoszféra átlagos szén-dioxid-tartalma nagyon alacsony (0,035 %), és ennek következtében a CO_2 elválasztása a levegőből még nem gazdaságos. A levegő mintegy 30-szoros mennyiséget tartalmaz a nemesgáz argonból, ugyanakkor a szén-dioxid a földi életben jelentős szerepet játszik. A szén-dioxid azonban könnyen kinyerhető fosszilis tüzelőanyagokat (kőszén, kőolaj, földgáz) elégető erőműveknél, fermentációs folyamatoknál, a mészégetésnél és egyéb ipari forrásokból.

A levegő összetétele

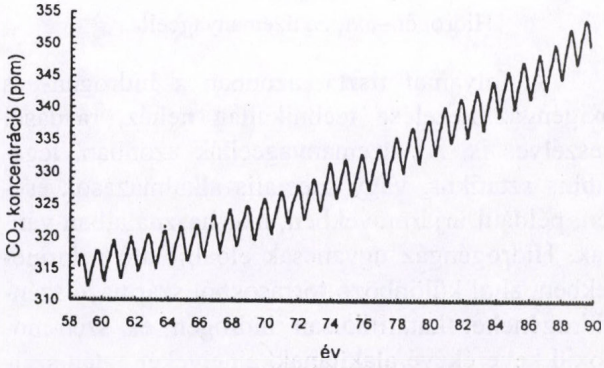
nitrogén:	78 %
oxigén:	20,9 %
argon:	0,9 %
szén-dioxid:	0,035 %
víz:	néhány % (változó)
metán, dinitrogén-oxid, ózon	nyomokban

A szén-dioxid és az üvegházhatás

Az erőművekből valamint ipari folyamatok eredményeként az atmoszférába kerülő nagy mennyiségű szén-dioxid jelentős mértékben hozzájárul az úgynevezett üvegházhatáshoz, vagyis bolygónk általános melegedéséhez, ami komoly környezetvédelmi problémává vált. A jelenségre először Arrhenius mutatott rá 1898-ban. A Föld melegedése csak hosszabb időszak alatt ítélhető meg pontosabban, azonban az atmoszféra CO_2-tartalma és a hőmérséklet között kétségtelenül összefüggés van (3. és 4. ábra). Így a szén-dioxid újrahasznosítása, amennyiben hasznos termékekké alakítjuk át, nem csak enyhíti a csökkenő energiaforrások problémáját, hanem egyúttal hozzájárul a globális felmelegedés kérdésének megoldásához is.



3. ábra
A hőmérséklet becsült változásai Európában az elmúlt 1000 évben.



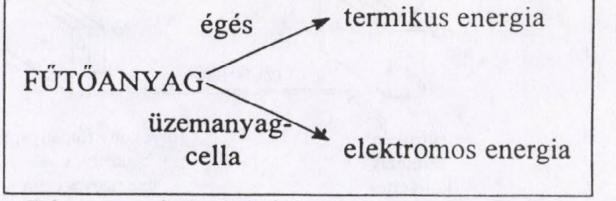
4. ábra
Az atmoszféra szén-dioxidtartalmának változása a Manua Loa Csillagvizsgálónál, 1958 és 1989 között (havi középértékek).

Üzemanyagcellák

Az elektromosság igen hatékony módon történő előállítási lehetősége, ha fűtőanyagokat üzemanyagcellákban közvetlen kémiai úton katalitikusan oxidálunk.

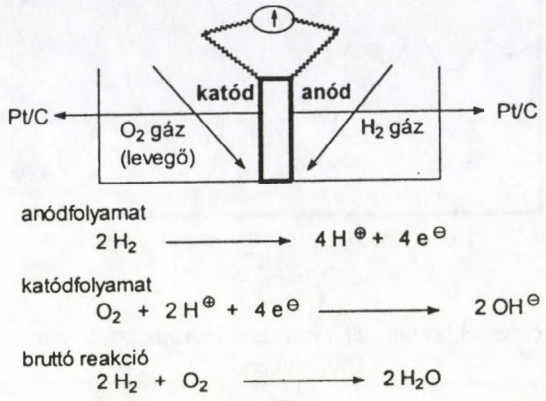
Üzemanyagcella

Az üzemanyagcella olyan berendezés, amely valamely fűtőanyag kémiai energiáját közvetlenül elektromos energiává alakítja át



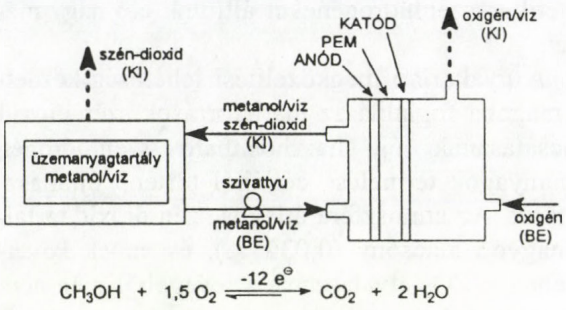
Bár ez, mint elvi lehetőség régóta ismert, a nagyléptékű gyakorlati megvalósítás még mindig csak fejlesztési stádiumban van. A szokásos alkalmazás során hidrogént és oxigént elektrokémiai be-

rendezésben elégetnek, miközben elektromosság és víz képződik (5. ábra).



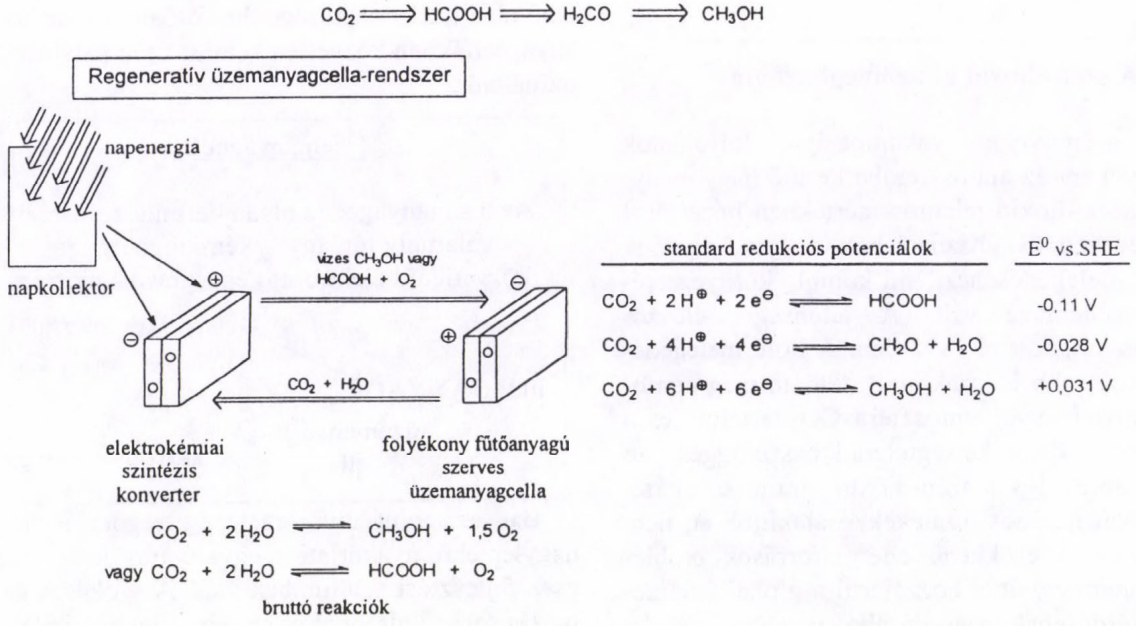
5. ábra
Hidrogén–oxigén üzemanyagcella.

A folyamat tiszta, azonban a hidrogén- és oxigéngáz kezelése technikailag nehéz, ráadásul veszélyes is. Az üzemanyagcellák azonban, legalábbis sztatikus, vagy speciális alkalmazások esetén, például űrjárművekben, már használatban vannak. Hidrogéngáz ugyancsak előállítható reformerekben, ahol különböző forrásokból származó szénhidrogéneket katalitikusan hidrogén és szén-monoxid keverékévé alakítanak, amelyeket aztán szétválasztanak. A hidrogéntüzelésű üzemanyagcellák azonban csak korlátozottan alkalmazhatók. Ezzel szemben az általunk kidolgozott megoldás szerint közvetlenül folyékony fűtőanyagot, például metil-alkoholt vagy származékait használjuk fel. Egy ilyen, folyékony metil-alkohol közvetlen oxidációján alapuló üzemanyagcellát fejlesztettünk ki, együttműködve a Caltech-Jet Propulson Laboratory-val, akik az Egyesült Államok űrprogramjában használt üzemanyagcellákat is kifejlesztették. Ebben az üzemanyagcellában metil-alkoholt és oxigént (vagy levegőt) reagáltatunk alkalmas fémkatalizátoron, íly módon elektromosságot termelünk, miközben CO_2 és H_2O képződik (6. ábra).[3]



6. ábra
Folyékony metanollal működő közvetlen üzemanyagcella sémája.

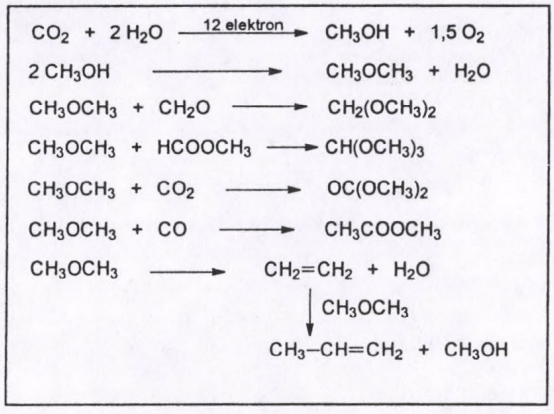
Újabban kutatásainkban megfigyeltük, hogy a folyamat a fordított irányban is megvalósítható. Így a metil-alkohol vagy a belőle származtatható oxigéntartalmú vegyületek előállíthatók szén-dioxidból vizes közegű elektrokatalitikus redukcióval, vagyis anélkül, hogy előbb a vízből hidrogént kellene készíteni. Ebben az úgynevezett fordított üzemanyagcellában a CO_2-ot és a H_2O-et elektrokatalitikus úton oxigéntartalmú üzemanyaggá, hangyasavvá és származékaivá alakítjuk. A cellafeszültségtől függően, maga a metil-alkohol szintézise is lehetővé válik (7. ábra).[4]



7. ábra
Folyékony metanollal működő közvetlen üzemanyagcella sémája.

A fordított üzemanyagcella a CO_2 elektrokatalitikus redukcióját olyan feszültségnél valósítja meg, amely kívül esik a víz elektrolíziséhez szükséges tartományon. A fordított működési módban az üzemanyagcella, feszültség alatt, a szén-dioxid vizes oldatából oxigéntartalmú metán-származékokat, vagyis metil-alkoholt, dimetil-étert, dimetoximetánt, trimetoximetánt, trioxi-metilént, dimetilkarbonátot és metil-formiátot állít elő (8. ábra). Az üzemanyagcella, ennek megfelelően, az elektromos energia reverzibilis tárolójaként működik, és ezt sokkal hatékonyabban végzi, mint bármilyen ismert akkumulátor. A szén-dioxid újrafelhasználása tehát nemcsak a fűtőanyagok regenerálásra ad lehetőséget, de egyúttal csökkentheti ennek a legveszélyesebb, üvegházhatást okozó gáznak az atmoszférában történő felhalmozódását is.

A metil-alkohol és dimetil-éter szén-dioxidból kiinduló szintézise, katalitikus úton történő továbbalakításuk révén, etilén és propilén előállítása céljából is hasznosítható (8. ábra). Ennek eredményeként lehetőség nyílik a benzinfrakció szénhidrogénjeinek,vagy aromásoknak az előállítására, sőt egyéb, a mindennapi életben fontos szénhidrogének és származékaik egész skálája is hozzáférhetővé válik.[5]



8. ábra
A szén-dioxid újrafelhasználása metanollá, a belőle leszármaztatható vegyületekké, valamint szénhidrogénekké történő átalakítás útján.

Az atmoszféra CO_2-tartalmának csökkentése: új technológia kidolgozásának szükségessége

A fentiekben tárgyalt új eljárás lehetőséget teremt a szénhidrogének előállítására, ugyanakkor a környezeti CO_2-felhalmozódás csökkentéséhez is hozzájárul. Az üvegházhatás, és ebben a fosszilis tüzelőanyagok elégetése révén képződő szén-dioxid szerepe annyira komoly, hogy 1997. decemberében a Kyoto Konferencián 160 ország egyezményt írt alá a szén-dioxid-kibocsátás szabályozásáról. Eszerint minden ország jogosult a számára biztosított mennyiségű fosszilis tüzelőanyagok elégetésére. Az ezt meghaladó felhasználást nem megengedett, ami szükségessé teszi az így kibocsátott szén-dioxid költséges módon történő eltávolítását, vagy alternatív energiaforrások, például atomenergia bevonását. Az országok ugyanakkor jogosultak arra, hogy a számukra megállapított kibocsátási joggal kereskedjenek. Így a szegényebb államok részesedésüket eladhatják a gazdagabb iparosodott országoknak. Azonban mi mindannyian ugyanannak a földgolyónak a lakói vagyunk. Bárki égeti is el a fosszilis tüzelőanyagokat, a szén-dioxid mindenképpen ugyanabba a mindenki által közösen használt atmoszférába kerül. Ez az egyezmény, noha céljai kétségkívül nemesek és bizonyos eredményeket biztosan hoz majd, nem ad végső megoldást, és ennek eredményeként valószínűleg nem fog jelentősen csökkenni az atmoszféra CO_2-tartalma. A szén-dioxid újrafelhasználása ezzel szemben, az új szénhidrogénforrások megteremtésén túlmenően, segíthet eltávolítani a káros szén-dioxidot az atmoszférából. Meg vagyok győződve arról, hogy előzőekben tárgyalt új eljárásokban nagy ígéret rejlik. Világos, hogy sokat kell tenni a gyakorlati kifejlesztés érdekében. Az alapkutatás, ami az új technológiák alapja, viszont már jelentős lépéseket tett e kívánatos fejlődés irányába.

Következtetések

1. A Föld népessége az ipari forradalom óta eltelt két évszázad alatt meghétszereződött és 6 milliárd főre növekedett. Néhány évtizeden belül eléri a 10 milliárdot. Ez óriási nyomást jelent korlátozott erőforrásainkra és a környezetre.

2. Az emberi élet szempontjából az élelmiszer, lakás stb. mellett az energia is alapvető. Nem megújítható fosszilis tüzelőanyag készleteink (olaj, gáz, kőszén) a 21. század folyamán jelentős mértékben csökkennek. Az alternatív energiaforrások mellett – a biztonság megfelelő növelése és a radioaktív hulladékok elhelyezése problémáinak megoldása után – végső soron az atomenergia nagymértékű felhasználására fog sor kerülni.

3. A szénhidrogénekből álló fosszilis tüzelőanyagok további elégetése nagyban növeli a szén-dioxid képződését, ami hozzájárul a globális felmelegedéshez (üvegházhatás). Egyidejűleg, a csökkenő készletek miatt, szükségessé válik az, hogy szintetikus úton, megújítható szénforrások felhasználásával jussunk hozzá szénhidrogénekhez, amelyeket aztán akár tüzelőanyagként, akár egyéb termékek nyersanyagaiként használhatunk. A természet a szén-dioxid újrahasznosítását a növények

fotoszintézise révén oldja meg. Az emberiség oly módon lesz képes hozzájárulni a természetes források kiegészítéséhez, ha a szén-dioxidot szénhidrogénekké és származékaikká átalakítva újrafelhasználja, és az ehhez szükséges hidrogént vízből nyeri.

4. A hatékony, közvetlen oxidáción alapuló, folyékony üzemanyagot, például metil-alkoholt és származékait elektromossággá alakító üzemanyagcella új távlatokat nyit meg. Egyúttal, mivel fordított üzemmódban regeneratív energiatárolásra is használhatjuk oly módon, hogy a szén-dioxidot fűtőanyaggá alakítjuk, enyhíthetjük a szén-dioxid globális felmelegedést kiváltó hatását is.

Összefoglalás

A népesség növekedése és ennek következtében a fosszilis tüzelőanyagok fokozódó felhasználása szükségessé teszi alternatív energiaforrások feltárását. A CO_2 hatékony és gazdaságos újrafelhasználása metil-alkohollá megoldást jelent arra, hogy ennek segítségével hatékony üzemanyagot és szintetikus szénhidrogéneket állítsunk elő, és egyúttal csökkentsük a szén-dioxid globális felmelegedést előidéző hatását is.

USA, Kalifornia, Los Angeles,
Loker Hydrocarbon Research Institute
Érkezett: 1999. IV. 30.
Közlésre elfogadtuk: 1999. V. 3.

Oil and Hydrocarbons in the 21st Century.

George A. Olah

The growing world population and the resulting excessive burning of fossil fuels require the development of alternative energy sources. A new approach, the efficient and economical recycling of CO_2 to methyl alcohol provides a solution to produce an effective fuel and also synthetic hydrocarbons while mitigating the global warming effect of carbon dioxide.

IRODALOM

[1] *G.A. Olah*: Chemical Reserach–2000 and Beyond, P. Barkan, ed. American Chem. Soc., Washington, DC and Oxford University Press, New York, 1998, pp. 40-54.

[2] *G.A. Olah, Á. Molnár*: Hydrocarbon Chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1995.

[3] *G.A. Olah, et al.*: US Patent 5.559.638, 1997.

[4] *G.A. Olah, G.K.S. Prakash*: US Patent Application, May 7, 1997.

[5] *G.A. Olah*: Acc. Chem. Res., *20*. 441. 1987, és az idézett irodalmak.

Monoszacharidokból felépülő királis koronaéterek, I.

A 4,6-benzilidén csoportokat tartalmazó koronavegyületek szintézise és komplexképző tulajdonságaik vizsgálata*

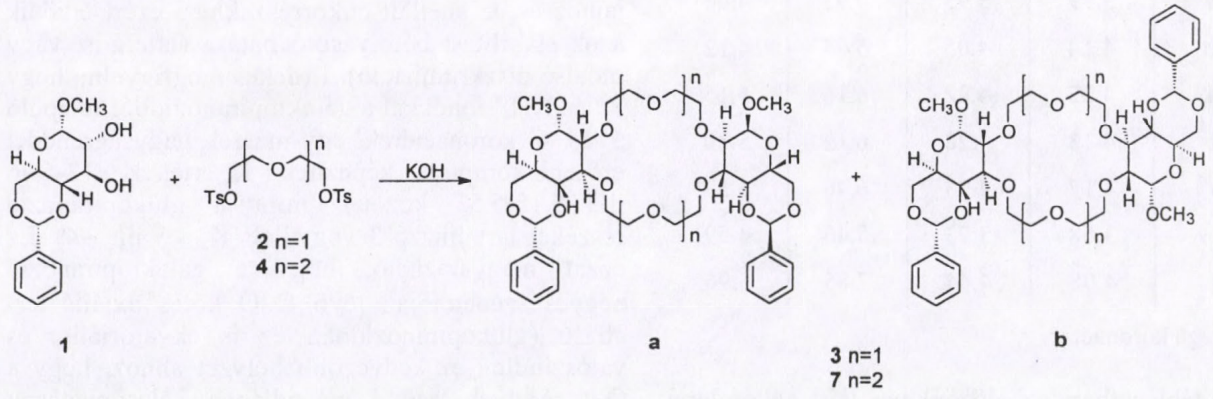
BAKÓ Péter és TŐKE László

Budapesti Műszaki Egyetem, Szerves Kémiai Technológia Tanszék, 1521 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

A kémia, nem kis részben a szupramolekuláris kémiaterület megjelenésének köszönhetően is, az elmúlt évtizedekben hatalmas fejlődést mutatott. A szupramolekuláris kémia tárgya a szupramolekula, olyan két vagy több stabilis kémiai részecskéből álló asszociátum, melyet nem kovalens, hanem ún. szekunder erők tartanak össze. E terület törvényszerűségeinek tanulmányozásához a legegyszerűbb modelleket az ún. koronaéterek szolgáltatják.[1-3] Jelen közleményünk ezek egyik speciális csoportjának, a királis koronaéterek, és ezen belül is glükóz és galaktóz egységeket tartalmazó királis koronavegyületek szintézisével és tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozik. Az ilyen vegyületek különleges fontosságát az adja, hogy reagensként anionokat felhasználó reakciókban fázistranszfer katalizátorként szerepelhetnek, s amennyiben a reakcióban királis szénatomok épülnek ki, az egyik lehetséges antipód nagyobb mennyiségben képződhet, azaz használatukkal enantioszelektív reakciók valósíthatók meg. Szintéziseinkhez kiindulási vegyületként olyan védőcsoportokkal rendelkező monoszacharid-származékokat választottunk, melyek két szabad, vicinális hidroxilcsoportot tartalmaztak és ezeken továbbépítkezve alakítottuk ki a koronagyűrűt. Példaként látható az 1. ábrán a metil-4,6-*O*-benzilidén-α-D-glükopiranozid (**1**) reakciója dietilénglikol-ditozilláttal (DGD, n=1). A reakciót folyadék-folyadék kétfázisú rendszerben hajtottuk végre, viszonylag híg (cukorra 4%-os) tetrahidrofurános (THF) oldatban, (elkerülendő a polikondenzációs mellékreakciókat), bázisként (és a templáthatás kifejtésére) 50%-os vizes kálium-hidroxidot alkalmaztunk, valamint trikaprilmetil-ammónium-klorid (Aliquat) fázistranszfer katalizátort (40 óra keverés, reflux). A két glükopiranozidból felépülő 18-korona-6 vegyület (**3**) 23%-os, a trietilénglikol-ditozilláttal (n=2) készült 24-korona-8 vegyület (**7**) pedig 25%-os termeléssel keletkezett (optimalizált értékek).

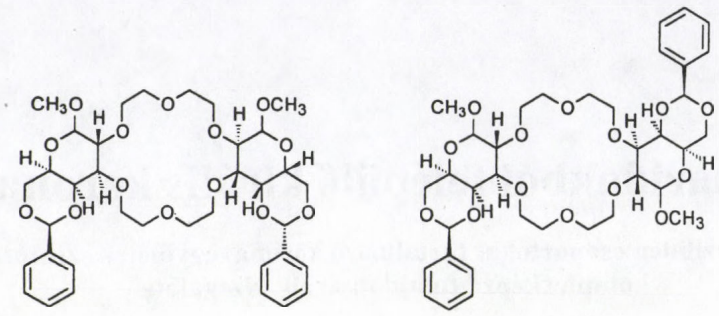
A termékek két komponensből, a "fej-fej" (**3a** ill. **7a**) és "fej-láb" (**3b** ill. **7b**) izomerekből álltak. A **3** vegyület esetében extrakciós módszerrel (kromatográfia nélkül) sikerült szétválasztani a **3a** (8%) és **3b** (15%) izomereket. Ezek megkülönböztetése nem volt lehetséges spektroszkópiás módszerekkel (IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR stb. színképük azonos volt) és csak amikor sikerült a **3b** izomerből ($[\alpha]_D + 59°$) egykristályt előállítani, akkor lehetett a térállását ("fej-láb") röntgendiffrakciós vizsgálattal bizonyítani.[4]

Az előzőekben részletezett módszerrel állítottuk elő a metil-4,6-O-benzilidén-α-D-galaktopiranozidból a megfelelő 18-tagú koronaétert (**5**) 18%-os termeléssel, melynek izomerjeit oszlopkromatográfiás módszerrel különítettük el (**5a** "fej-fej" izomer 6%, **5b** "fej-láb" izomer 12%).[5]



1. ábra

* A közlemény három angolul megjelent dolgozat összefoglalása[4-6]



a b

5 α-anomer
6 β-anomer

2. ábra

A metil-4.6-O-benzilidén-β-D-galaktopiranozidból dietilénglikol-ditoziláttal a hasonló szerkezetű vegyületet (**6a** + **6b**) nyertük 28%-os termeléssel, melynek izomerjeit nem sikerült szétválasztani.[5] Mint később kiderült, az izomerek komplexképzési tulajdonságai nem különböznek lényegesen egymástól, ezért nem követünk el nagy hibát, ha az izomerkeverékek komplexképzését mérjük és hasonlítjuk össze más koronavegyületek értékeivel.

Komplexképzési vizsgálatok[5]

A koronaéterek komplexképzési tulajdonságai irányadóak lehetnek bármely felhasználás területén, ezért mértük új vegyületeink komplexképzési állandóit (K_a) néhány alkálifém (Li^+ Na^+, K^+) és ammónium-pikráttal szemben, *Cram* módszerével, kloroformban, UV spektroszkópia segítségével.[7]

1. táblázat

Koronavegyületek komplexképzési állandói (log K_a) kloroformban, 22 °C-on

Korona-vegyület	log K_a			
	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+
3a	3.99	3.95	4.93	4.06
3b	4.14	4.05	5.04	4.12
5a	4.02	4.22	6.16	5.15
5b	4.13	4.28	6.12	5.20
6	4.17	4.73	6.46	5.53
7*	3.68	3.73	5.46	4.59
8	4.08	4.44	7.85	5.96

* 24-tagú koronaéter

Az 1. táblázatban az előzőekben leírt cukoralapú koronaéterek, valamint összehasonlítási alapul, a kereskedelemben kapható dibenzo-18-korona-6 (**8**) log K_a értékeit tüntettük fel. Látható, hogy a "fej-fej" és a "fej-láb" térállású izomerek komplexképzési állandói csaknem megegyeznek egymással (pl. **3a** és **3b** ill. **5a** és **5b**). A glükozidos kötés konfigurációja azonban kismértékben befolyásolja a komplexképzést: a β-anomer (**6**) valamivel stabilabb komplexet képez minden ionnal, mint az α-anomer (**5**) Megállapítható, hogy a táblázatban szereplő koronaéter-komplexek stabilitása különböző kationokkal szemben a $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$ irányában csökken. A Li^+ számára a 18-, és méginkább a 24-tagú gyűrű mérete túlságosan nagy, a kation távol esik az oxigén donoratomoktól és még távolabb az anellált egységek oxigénjeitől, ezért utóbbiak egyáltalán nincsenek rá hatással. Ezért van **3**, **5**, **6**, és **8** vegyületeknek hasonló nagyságú (K_a értéke ~4) komplexképzése, a 24-tagú **7** vegyületnek kis K_a értéke (3.68) lítiumionnal. A nagyobb ionátmérőjű Na^+ esetében már érezhető az anellált cukorrészek enyhe hatása (pl. **6** K_a értéke 4.73). A legszignifikásabb különbségek azonban a nagyobb méretű K^+ és NH_4^+ ionokkal mért komplexképzési állandókban észlelhetők a különböző koronaéterek között. A K^+ és NH_4^+ ionátmérője közelítőleg megfelel a 18-tagú gyűrű belső méretének, a kialakuló komplexekben ezek az ionok közel vannak a koronagyűrű heteroatomjaihoz és az anellált cukorrészekhez, ezért érződik azok stabilitást befolyásoló hatása (laterális, vagy oldalsó diszkrimináció). Érdekes megfigyelni, hogy K^+ és NH_4^+ ionokkal a galaktopiranozidból felépülő **5** és **6** koronaéterek egy-másfél nagyságrenddel erősebb komplexet képeznek (K_a értékek 6.12-6.46 ill. 5.15-5.53 között), mint a glükopiranozid részeket tartalmazó **3** vegyület (K_a ~5 ill. ~4). Ez azzal magyarázható, hogy a galaktopiranozid négyes szénatomján lévő C–O kötés axiális térállású (glükopiranozidban ez is ekvatoriális) és valószínűleg ez kedvezőbb helyzet ahhoz, hogy a O-4 résztvehessen a másodlagos kölcsönhatások kialakításában a koronagyűrű oxigénatomjaival együtt. A 18- és 24-tagú, glükózt építőként tartal-

mazó **3** és **7** vegyületek összehasonlítása a centrális diszkrimináció hatását mutatja. Érdekes megjegyezni, hogy a 24-tagú **7** vegyület erősebb komplexet képez K^+ és NH_4^+ ionnal (K_a=5.46 ill. 4.59), mint a 18-tagú **3**, pedig gyűrűje túl nagy ezen ionok méretéhez képest. A magyarázat a nagyobb gyűrű nagyobb flexibilitásában rejlik; ez komplexképzésnél teljesen új konformációt vehet fel, pl. "tekeredik", mintegy "becsomagolja" az iont, és így nyolc oxigénje vehet részt a koordinációban.

Az összes vegyület esetében az NH_4^+ ionnal mért K_a értékek kb. egy nagyságrenddel kisebbek, mint a hasonló méretű K^+ ionnal mértek. Ezt a tendenciát más koronavegyületeknél is tapasztalták, és azzal magyarázták, hogy az ion-dipólus kapcsolat NH_4^+ ion esetében a gyengébb hidrogénhidas szerkezet következtében lazább, mint ugyanaz a kölcsönhatás fém-heteroatom viszonylatában.

Az összehasonlításképpen mért dibenzo-18-korona-6 (**8**) káliumionnal egy-két nagyságrenddel erősebb komplexet képez, mint a cukorkoronák, ennek oka a molekulák eltérő merevségében és szolvatációjában keresendő.

Kromatográfiás kimutatás[6]

Az előzőekben leírt reakciók többkomponensű (sok melléktermeket tartalmazó) nyersterméket eredményeztek, melyekből legtöbb esetben kromatográfiás módszerrel nyertük ki a kívánt koronaétereket. Munkánkat nagyban segítette az a tény, hogy időközben sikerült találni egy, a koronavegyületekre szelektív előhívószert (korábban jódgőzt vagy kénsavas előhívást alkalmaztunk). A Vágujfalvi által módosított Dragendorff-reagens ismert volt mint aminok, aminosavak előhívó anyaga.[8] Kiderült azonban, hogy ez a reagens a különböző koronaéterekkel is jellemző színreakciókat ad, azok szerkezetétől függően: pl. a szubsztituálatlan 18-korona-6 piros, a dibenzo-18-korona-6 (**8**) ibolya, a glükóz-alapú **3** és a galaktózból felépülő **5** kék, a 24-tagú **7** vegyület narancssárga színnel jelenik meg (Kieselgélen, lefújás után 20 perc melegítés 60 °C-on).[6] Feltételezhető, hogy a jelenség a reagensben jelenlévő bizmutkationnal történő komplexképzésen alapszik. Bonyolult reakcióelegyeinkből ilyen módon könnyebbé vált a koronavegyületek felismerése.

Kísérleti rész

Az ^1H NMR spektrumokat Jeol FX-100 készüléken ($CDCl_3$, TMS, 80 MHz, ppm), az IR spektrumokat Perkin Elmer 237 spekrométeren (KBr) regisztráltuk. A tömegspektrumokat Jeol JMS-01 SG-2 készüléken, az UV spektrumokat Hitachi-Perkin-Elmer 124 spektrofotométeren készítettük. A vékonyrétegű kromatográfiát Kieselgél 60F 254 (Merck) rétegen, toluol–metanol (10:1–10:5) eluenssel hajtottuk végre.

2. táblázat

Koronaéterek fizikai és spektroszkópiai adatai

Jel	Term. (%)	Op. (°C)	$[\alpha]_D$ (c 1 , $CHCl_3$)	^1H NMR adatok ($CDCl_3$-ban)	M^+(MS) m/l
3a	8	258-61	34.2	3.45 (s, 6H, OCH_3), 3.48-4.34 (m, 28H, CH_2 és CH csoportok), 4.82 (d, 2H, J=3,6 Hz, anomer-H), 5.52 (s, 2H, CH-Ph), 7.25-7.70 (m, 10H, aromás-H)	704 (13%)
3b	15		59.3		704 (13%)
5a	6	164-69	164	3.40 (s, 6H, OCH_3), 3.50-4.42 (m, 28H, CH_2 és CH csoportok), 4.90 (d, 2H, J=2.6 Hz, anomer-H), 5.49 (s, 2H, CH-Ph), 7.2-7.52 (m, 10H, aromás-H)	704 (12%)
5b	12	250-52	157.7		704 (12%)
6[a]	28	218-44	44.9	3.53 (s, 6H, OCH_3), 3.62-4.39 (m, 30H, CH_2 és CH protonok), 5.50 (s, 2H, CH-Ph), 7.26-7.68 (m, 10H, aromás-H)	704 (16%)
7[α]	25	120-129	45.6	3.42 (s, 6H, OCH_3), 3.48-4.39 (m, 36H, CH_2 és CH protonok), 4.78 (d, 2H, J=3.6 Hz, anomer-H), 5.50 (s, 2H, CH-Ph), 7.22-7.54 (m, 10H, aromás-H).	792 (13%)

[a] "fej-fej" és "fej-láb" izomerek keveréke

*Bisz(metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi-α-D-glükopiranozido)([2,3-b][2',3'-k])-1,4,9,10,13,16-hexaoxaciklo-oktadekán (**3b**)*

5.64 g (20.0 mmol) **1** vegyület 120 ml THF-os oldatához 6.72 g (60.0 mmol) 50%-os KOH-oldatot és 0.4 g (1 mmol) Aliquat-katalizátort adtunk. 60 °C-on, 1 óra keverés után hozzácsepegtettük 8.28 g (20.0 mmol) DGD 50 ml THF-ban készült oldatát és a reakcióelegyet heves keverés közben, 40 órán keresztül refluxáltattuk. Lehűlés után a csapadékot leszűrtük, mostuk 2x30 ml kloroformmal, az egyesített szerves fázisokat bepároltuk. A maradékot vízfürdőn 5x30 ml vízzel digeráltuk, szárítottuk, majd mostuk 1x80 ml és 1x50 ml THF-nal, végül 1x50 ml etanollal. Szárítás után (110 °C) nyertünk 1.06 g (15%) **3b** "fej-láb" koronaétert. Az egyesített THF-os és etanolos mosóleveket bepároltuk, a maradékot Al_2O_3 oszlopon kromatografálva (benzol–kloroform 2:1) nyertünk 0.56 g (8%) **3a** "fej-fej" izomer koronaétert. Hasonló módon történt az **5**, **6** és **7** koronavegyületek előállítása is, melyeknek spektroszkópiai adatai a 2. táblázatban láthatóak.

A komplexképzési állandó meghatározása[7]

Mágneses keverővel ellátott vastagfalú kémcsőbe bemértünk 0.5 ml 0.015 mol/dm^3 koncentrációjú vizes fémpikrátoldatot és 0.2 ml 0.075 mol/dm^3 koncentrációjú kloroformos koronavegyület-oldatot. (Összehasonlítható "vakpróbánál" a pikrátoldat helyett deszt. vizet használtunk). A lezárt kémcsöveket rövid ideig centrifugáltuk, majd 3 percig hevesen kevertük (amíg a fázisok között beállt az egyensúly). 10 perc centrifugálás után a kloroformos fázisból kivettünk 0.05 ml oldatot, 5 cm^3-es mérőlombikba öntöttük és acetonitrillel jelig töltöttük. Ebben az oldatban mértük a pikrát koncentrációját UV spektrofotométer segítségével, 380 nm-en. A komplexképzési állandót (K_a) a következő egyenlettel számítottuk

$$K_a = \frac{R}{(1-R)K_d\left\{[MPic]_{H_2O} - R[C]_{CHCl_3}\left(V_{CHCl_3} / V_{H_2O}\right)\right\}^2}$$

ahol R = X/Y; X = mol pikrát a szerves fázisban (UV meghatározással); Y = mol koronavegyület a kloroformos fázisban ($1.5 \cdot 10^{-5}$ mol); K_d = a pikrátsó megoszlási hányadosa kloroform-víz rendszerben[7]; $[MPic]_{H_2O}$ = a pikrátsó eredeti koncentrációja a vizes oldatban (0.015 mol/dm^3); $[C]_{CHCl_3}$ = a koronavegyület eredeti koncentrációja a kloroformban (0.075 mol/dm^3); V_{CHCl_3} = a kloroformos fázis térfogata (0.2 ml); V_{H_2O} = a vizes fázis térfogata (0.5 ml).

Köszönjük az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak a kutatásunkhoz nyújtott támogatást (OTKA T 029253 és T 026478)

Összefoglalás

Tetrahidrofurán és koncentrált kálium-hidroxid-oldatokból álló kétfázisú rendszerben olyan 18-tagú koronaétereket szintetizáltunk, melyek két glükopiranozid- ill. galaktopiranozid egységet tartalmaztak, valamint olyan 24-korona-8 vegyületet, amely glükopiranozid-egységekből épül fel. Mértük ezen vegyületek komplexképzési állandóit (K_a) kloroformban Li, Na, K és ammónium-kationokkal és összefüggéseket állapítottunk meg a vegyületek szerkezete és a K_a értékek között.

Chiral crown ethers incorporating monosaccharides, I. Synthesis and complex-forming properties of crown compounds having 4,6-O-benzylidene groups. *P. Bakó and L. Tőke*

In a biphase system formed from tetrahydrofuran and concentrated potassium hydroxide solution, the 18-membered crown ethers containing glucopyranoside- and galactopyranoside units, respectively, and 24-crown-8 compound built up from glucopyranoside units have been synthezised. The association constans (K_a) of these compounds with Li, Na, K and ammonium cations in chloroform were measured. The relations between the structure of compounds and their complex-forming properties were explained.

IRODALOM

[1] *Tőke L., Fenichel L.*: Magy. Kém. L., *34*. 549. 1979.

[2] *Bitter I., Ágai B., Tőke L.*: Magy. Kém. L., *41*. 67. 1986.

[3] *Tőke L.*: Természet Világa, *119*. 59. 1988.

[4] *P. Bakó, L. Fenichel, L. Tőke és M. Czugler*: Justus Liebigs Ann. Chem., 1163. 1981.

[5] *P. Bakó, L. Fenichel, L. Tőke*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *111*. 297. 1982.

[6] *L. Trézl, P. Bakó, L. Fenichel és I. Rusznák*: J. Chromatogr., *40*. 269. 1983.

[7] *S. S. Moore, T. L. Tarnowski, T. L. Newcomb, D. J. Cram*: J. Am. Chem. Soc., *99*. 6398. 1977.

[8] *Tyihák E*: A rétegkromatográfia zsebkönyve. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 668. 1979.

Budapesti Műszaki Egyetem,
Szerves Kémiai Technológia Tanszék
Érkezett: 1999. III. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1999. IV. 23.

Kémiai Közlemények

Székfoglaló előadás
elhangzott 1996. június 18-án

Szelektív érzékelők jelentősége a kémiai analízisben

Tóth Klára
a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagja

Budapesti Műszaki Egyetem
Általános és Analitikai Kémia Tanszék, Budapest, Szent Gellért tér 4.

Bevezetés

Mint minden tudományterületnek, az analitikai kémiának a fejlődését is egyfelől a társadalmi igények, elvárások, másfelől pedig a tudományos, technológiai háttéreredmények határozzák meg. A társadalom elvárásai húzóerőként jelentkeznek, míg az új technológiai eredmények, mint "tolóerők" a fejlődés lehetőségét biztosítják. Napjainkban környezetünk és egészségünk védelme, új energia források keresése, új ipari technológiai folyamatok bevezetése és nyomonkövetése számos olyan analitikai problémát vet fel, amelyek komoly kihívást jelentenek az analitikai kémia számára. Az e területeken jelentkező elvárások, valamint a számítástechnika, elektronika és az anyagtudomány eredményei serkentőleg hatnak a kémiai analízis különböző területeinek a fejlődésére, és fokozatosan formálják, gazdagítják eszköztárát. Így a különböző fizikai, kémiai és élettani folyamatok nyomonkövetése iránt megnövekedett igények, valamint a mikroelektronika és a számítástechnika eredményei által biztosított lehetőségek - egymás hatását erősítve - azt eredményezték, hogy a szenzorkutatás a modern analitikai kémia egyik legdinamikusabban fejlődő területévé nőtte ki magát. A mikroelektronikában bekövetkezett fejlődés két irányból is hozzájárult az érzékelők fejlesztéséhez. Egyrészt a kidolgozott, új félvezető technológiák lehetővé tették új típusú, miniatürizált szenzorok kialakítását, másrészt az elektronika és a számítástechnika fejlődésével terjedt a technológiai folyamatok automatizáltsága, növelve ezzel az érzékelők alkalmazásának a feltételeit és lehetőségeit. A legtöbb, gyakorlatban használt érzékelő fizikai sajátság (hőmérséklet, nyomás, helyzet stb.) jelzésére szolgál, de jelentős az igény környezetünk kémiai összetételéről információt adó kémiai és bioszenzorokra is.

A kémiai érzékelők (szenzorok) integrált analitikai eszközök, amelyek alkalmasak egy adott, bonyolult összetételű rendszerben az ionok vagy molekulák kvalitatív felismerésére és mennyiségi meghatározására. A kémiai szenzorok esetében a mennyiségi meghatározás alapját képező, az adott anyagféleség koncentrációjától függő analitikai jel képzése általában felbontható egy molekuláris szintű kémiai felismerési, és egy, a felismeréssel együtt járó, a kémiai információt átalakító jelátvivő folyamatra. A jelképzés bizonyos mértékű jelerősítéssel jár együtt, nagysága a jelátvitelre választott analitikai módszertől függ. A jelenleg használt kémiai érzékelők egy jelentős része elektrokémiai jel mérése alapján működik. Ismerünk potenciometriás, voltammetriás, konduktometriás és félvezető típusú kémiai érzékelőket. Emellett fontosak az optikai jel mérésén, illetve tömegmérésen alapuló szenzorok is.

A kémiai érzékelők analitikai jellemzői közül fontos kiemelni a szelektivitást, a szenzor azon tulajdonságát, amellyel különbséget tud tenni a kémiailag hasonló ionok és molekulák között. Ez a tulajdonság összhangban van a szenzor működését megszabó felismerő anyag, illetve felismerési folyamat jellegével, és jellemzésére a szelektivitási tényező szolgál. A jelenleg használt különböző típusú felismerő anyagokról az 1. táblázat ad áttekintést.* A szelektivitás mellett a kémiai szenzorok jellemzésére olyan paraméterek szolgálnak, mint a koncentráció-érzékenység, válaszidő, stabilitás és reprodukálhatóság. Végül fontos megemlíteni, hogy a szenzorok működését megszabó kémiai folyamatok általában reverzibilisek, amely biztosítja az ismételt felhasználhatóságot.

1. táblázat

Különböző típusú szenzor-felismerő anyagok

Felismerő anyag	Biokatalizátorok	Receptor típusú anyagok
Biológiai eredetű	Izolált enzimek, Mikróbák, Élő-szövetek, Sejtszervek	Fehérjék, Antitestek, DNS szegmensek
Nem biológiai eredetű	Szintetikus enzimek	Szervetlen sók, Szerves komplexképzők, Kontrollált kötőhelyeket tartalmazó polimerek

* *A kémiai érzékelők azon alcsoportját, amelyeknél a felismerő anyag biológiai eredetű és/vagy a szelektív jelzés biológiai jellegű felismerési folyamatra épül bioszenzoroknak nevezzük.*

A kémiai érzékelők fő alkalmazási területei a klinikai kémia, fiziológia, környezetvédelem, élelmiszerkémia és gyógyszeranalitika. Kémia szenzorok segítségével történik például az altató gázok (N_2O), a toxikus gázok (CO, H_2S, Cl_2, NH_3) és a légzésben résztvevő gázok monitorálása. Fontosak a neonatológiában használatos oxigén-mérő elektródok, az emberi szervezet elektrolit háztartását jellemző ionok meghatározására alkalmas ionszenzorok és a különböző élettani szempontból fontos molekulákat, metabolitokat (glükóz, karbamid) mérő molekulaszelektív érzékelők. A környezetanalitikában többek között a nehézfémionok, légszennyező gázok, toxikus szerves gőzök és növényvédőszer maradványok koncentrációjának a nyomonkövetése valósítható meg szelektív kémiai szenzorokkal.

Előadásomban a kémiai érzékelők közül részleteiben a szerves ligandum (ionofór) alapú ionszelektív elektródok és optikai szenzorok csoportját szeretném bemutatni, kiemelve analitikai jelentőségüket, fejlesztésük főbb irányvonalait és speciális alkalmazásukat.

Az ionszelektív elektródok (szenzorok) fejlesztésének főbb állomásai

Az ionszelektív elektródok kutatása a hidrogénion-szelektív üvegelektród felfedezésével indult el a századforduló elején [1, 2], és a potenciometriás elektródok és méréstechnikák ugrásszerű fejlődését eredményezte. A potenciometriás ionszelektív elektródok történetében a hazai kutatások többször is iránymutató, meghatározó szerepet játszottak. Az alkáliion-szelektív üvegmembránok fejlesztése Lengyel és Blum munkássága nyomán indult el (1934), akik az üvegmembrán szerkezetének Al_2O_3- és/vagy B_2O_3-dal való módosításával jelentős nátriumion-szelektivitást értek el [3]. A hazai üvegelektród kutatásokat Lengyel, Boksay és Csákvári vitték tovább nemzetközileg elismert eredményeket szerezve [4-6].

Az üvegelektródok terén elért eredmények indították el a nem üvegmembrán alapú elektródok fejlesztésére irányuló vizsgálatokat. Számos egyéb anyagból, elsősorban zeolitokból, szervetlen csapadékokból, ioncserélő tulajdonságú porózus membránokból alakítottak ki heterogén és homogén felépítésű membránokat, és vizsgálták szelektív ionfelismerő tulajdonságukat a '30-as évektől kezdődően [pl. 7-11]. A nem üvegmembrán alapú ionszelektív elektródok fejlesztése területén Pungor Ernő és munkatársai végeztek nemzetközileg elismert, úttörő munkát (1961-1970). Az első átütő sikert a heterogén felépítésű jodidion-szelektív elektród kialakítása jelentette [12], amelyet a szilikongumi hordozófázisú elektródok egész sora követett [13-20]. Alapkutatási munkáik kiterjedtek a szervetlen csapadék alapú elektródok potenciometriás tulajdonságainak (szelektivitás, válaszidő) tanulmányozására is [21-24]. A szervetlen csapadék, illetve egykristály alapú elektródok közül a kémiai analízisben a fluorid-, klorid-, szulfid-, cianid-, ólom-, kadmium- és réz(II)elektródok terjedtek el.

Az első szerves ligandum (ionofór) alapú elektródról szóló közlemény bemutatta (1967), hogy a biológiai membránokon keresztül szelektív iontranszportot biztosító makrociklusos vegyületek - antibiotikumok, mint a nonactin, monactin vagy valinomycin - mesterséges hidrofób membránokban is kitüntetett ionszelektivitást mutatnak [25-28]. Ezzel a felismeréssel indult el a természetes és szintetikus ionofórok ionszelektív elektródok felismerő anyagaként történő alkalmazására irányuló, Wilhelm Simon és munkatársai által végzett úttörő munka. Több, mint 1000 vegyületet szintetizáltak ionszelektív elektródok kialakítása céljából, és számos elsősorban alkáli- és alkáliföldfém-ion mérésére fejlesztettek ki szelektív érzékelőket ionofórok felhasználásával [29-32].

Az ionszelektív elektródok kutatásának főbb állomásait, beleértve a potenciometriás gázérzékelőket és bioszenzorokat is, összefoglalóan a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Az ionszelektív elektród kutatás rövid története

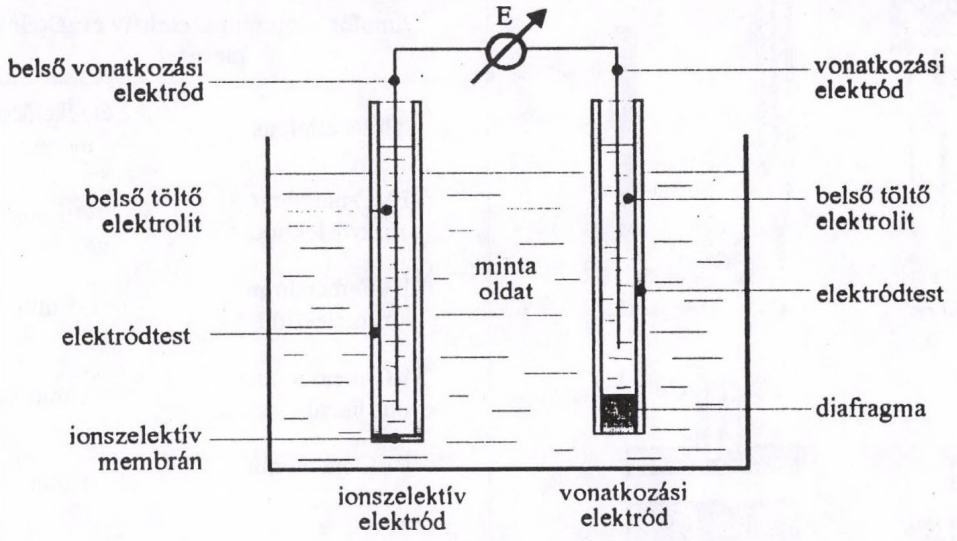
1906	H^+-szelektív üvegelektród	Cremer, Haber& Klemensiewicz
1934	Na^+-szelektív üvegelektród	Lengyel & Blum
1958	Potenciometriás CO_2-gázszenzor	Severinghaus
1961 - 1965	Szervetlen csapadék alapú szilikongumi (SR) elektród (Cl^-, Br^-, I^-, Ag^+)	Pungor
1966	LaF_3 alapú F^--szelektív elektród	Ross & Frant
1966	Valinomycin alapú K^+-szelektív elektród	Simon
1967	Folyékony ioncserélő alapú Ca^{2+}-szelektív érzékelő	Ross
1969	Potenciometriás bioszenzor	Guilbault
1970	Ionszelektív térvezérlő tranzisztor (ISFET)	Bergveld
1980	Potenciometriás immunérzékelő	Umezawa

Szerves ligandum (ionofór) alapú ionszelektív elektródok

Az elektródok felépítése és jelentősége

Az ionszelektív elektródok membrán alapú érzékelők, melyek a szelektív felismerő anyagot membránban immobilizálva tartalmazzák. A biológiai minták analízisére különösen elterjedt ionszelektív érzékelők felismerő anyaga valamilyen természetes vagy szintetikus, vízben rosszul oldódó, elektromosan semleges szerves ligandum (ionofór, receptor). Az ionofór tartalmú membránokat korábban olymódon állították elő, hogy a szerves ligandumot egy vízzel nem elegyedő oldószerben feloldották, majd az oldatot alkalmas hordozóra, például egy porózus membránra vitték fel. Ez a membrán képezte az elektródok érzékelő részét. Napjainkban a porózus membránokat szinte teljesen kiszorították a lágy poli(vinil-klorid) (PVC) membránok (folyadékmembránok) [33], amelyek tipikus összetétele: 1% ionofór (felismerő anyag), 33% PVC, 66% PVC-lágyító (pl. bis(2-etilhexil)-szebacát, DOS vagy 2-nitrofenil-oktil-éter, oNPOE), valamint néhány tized százalék ioncserélő tulajdonságú lipofil só, ún. adalékanyag (pl. kálium-tetrakis(4-klorofenil)borát, KTpClPB). A PVC-membránok mellett kifejlesztettek még szilikongumi [34-37] és poliuretán hordozófázisú membránokat is elsősorban biológiai célokra [38-40].

Az ionszelektív elektródok általában szimmetrikus felépítésűek; az ionszelektív membrán és az elektrokémiai műszer közötti kapcsolatot egy adott összetételű elektrolit és egy állandó potenciálú vonatkozási elektród (referencia elektród) biztosítja. A potenciometriás jelképzés felismerési



$$E = E_0' \pm \frac{RT}{z_i F} \ln\left(a_i + K_{iM}\, a_M^{\frac{z_i}{z_M}} \right)$$

1. ábra. Potenciometriás mérőcella felépítése és potenciálválasza
a_i: mérendő ion aktivitása, a_M: zavaró ion aktivitása, K_{iM}: szelektivitási tényező, E: cellafeszültség, E_0': a mérendő ion aktivitásától független állandó

lépése a vízzel nem elegyedő membrán/oldat határfelületen lejátszódó szelektív komplexképzési reakció. Konvencionális felépítésű (makroméretű) ionszelektív elektródot tartalmazó potenciometriás mérőcella felépítését és az elektródpotenciál (cellafeszültség) ionaktivitás függését az 1. ábra szemlélteti. Az ionofór alapú ionszelektív elektródok analitikai szempontból fontos jellemzőit az ionofór tulajdonságai és az ionszelektív membrán sajátságai együttesen határozzák meg. Az elektródok élettartama a membránösszetevők lipofilitásától függ. Az analitikai jellemzők közül elsőrendűen fontos a szelektivitási tényező (K_{iM}^{pot}), amely különböző potenciometriás módszerekkel határozható meg [41]. Az elektródok szelektivitási sajátsága általában kedvező, működési koncentrációtartományuk több nagyságrendet fog át, és a dinamikus viselkedésükre jellemző válaszidő néhány 100 ms-os tartományban van. Ezek az analitikai tulajdonságok különösen vonzóvá teszik ezen szenzorokat ionaktivitások *in situ* nyomonkövetésére.

A klinikai kémiai és neurofiziológiai jelentőséggel bíró ionok potenciometriás vizsgálati lehetőségeiről a 3. táblázat ad eligazítást [42]. A jelenleg ismert lítium- és magnézium-érzékelők szelektivitása nátrium- és kalciumionok jelenlétében gyakran nem éri el a biológiai minták által megkívánt értékeket, ezért ezen ionok zavaró hatása csak megfelelő matematikai módszerek (kemometria) segítségével szűrhető ki. Számos biológiai szempontból fontos anion mérésére még nem áll rendelkezésre ionszelektív elektród, illetve az elektródfejlesztés jelenleg még kísérleti stádiumban van. Látható viszont, hogy a kálium-, nátrium- és a kalciumszelektív elektródok a klinikai kémia és fiziológia rutin vizsgáló eszközeivé váltak. A teljes vérben, vérszérumban és vizeletmintákban az ionaktivitások, ionkoncentrációk mérését a nagyszámú minta analízis igényét kielégítő, átáramlásos analizátorokkal végzik átfolyó mérőcellába épített ionszelektív elektródokkal, amelyek az esetek többségében ionofór alapúak. Kivételt a pH és a kloridion mérése jelent, amelyre a klinikai gyakorlatban gyakran üvegelektródot, illetve folyékony anioncserélő alapú elektródot használnak. Az ionszelektív elektródokra épülő, átáramlásos analizátorok óránként több száz minta analízisét végzik el rutinszerűen, esetenként egy mintából több összetevőt is meghatároznak. Az analízis minta igénye néhány száz µl.

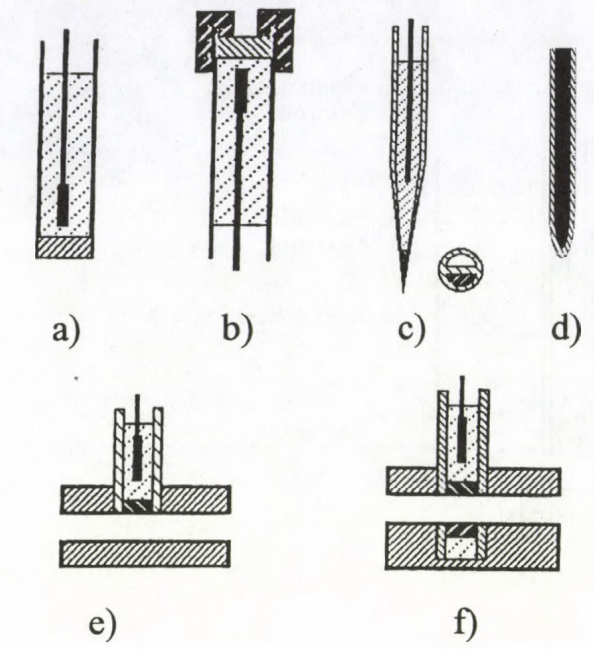
Az ionszelektív mérőérzékelők fiziológiai vizsgálatokhoz történő adaptálása megköveteli a szenzor méreteinek µm tartományig történő csökkentését, miniatürizálását, geometriá-

3. táblázat

Az ionszelektív elektródok klinikai, neurofiziológiai alkalmazásai

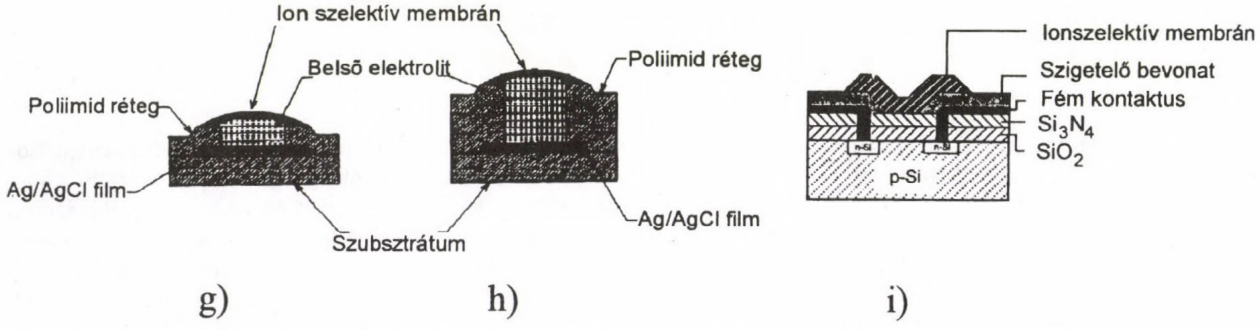
Mérendő ion	Intracelluláris	Extracelluláris
H_3O^+	igen	igen
Li^+	*	kemometria
Na^+, K^+	igen	igen
Mg^{2+}	igen	kemometria
Ca^{2+}	igen	igen
HCO_3^-	*	igen
CO_3^{2-}	*	igen
Cl	*	igen
I		
HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$	–	–
SCN^-, SO_4^{2-}	–	–

* fejlesztés alatt



Ionofór alapú ionszelektív érzékelők méretei

Érzékelőtípus	Az érzékelőcsúcs mérete
PVC-membrán makroelektród	7-10 mm
PVC-membrán minielektród	1-5 mm
PVC-membránnal bevont-huzal elektród	1 mm
PVC-membrán ISFET	1 mm
Folyadék-membrán mikroelektród	0,1-1 μm



2. ábra Ionofór alapú folyadékmembrán érzékelők geometriája és méretei

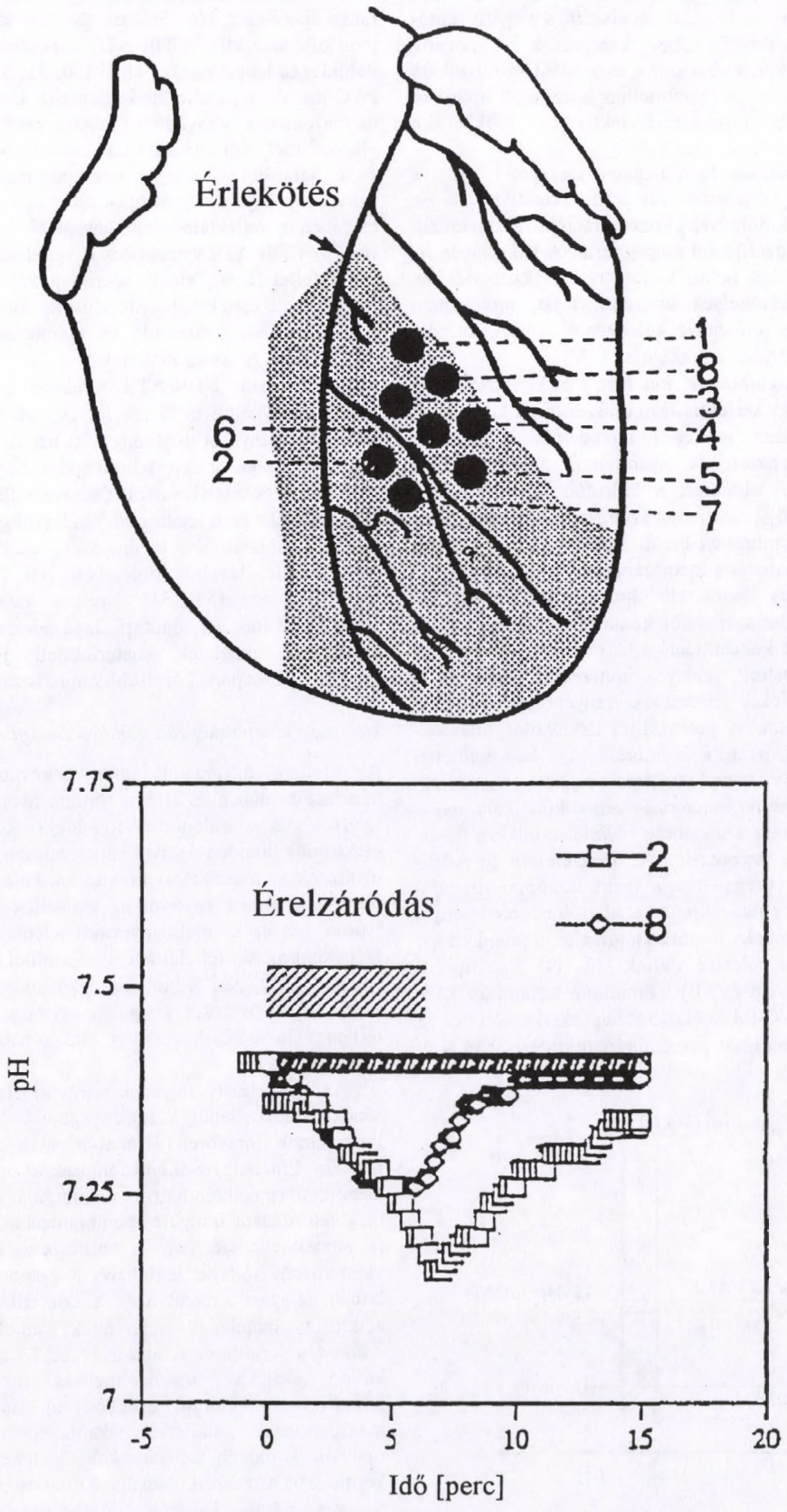
a,b: makroméretű ionszelektív elektród; c: mikropipetta típusú elektród; d: bevont-huzal elektód; e,f: átáramlásos elektród; g,h: planáris felépítésű elektród; i: ISFET

jának gondos megválasztását. A lágy PVC-membránok biztosította előnyök felhasználásával rendkívül sokféle geometriájú ionofór alapú elektródot sikerült kidolgozni, amelyek skáláját, felépítését a 2. ábrán mutatom be, feltüntetve a mérőcsúcs adatokat is. A sejt felszíni, sejt közötti térben és a sejten belüli mérésekre a mikropipetta típusú mikroelektródok, a szilárd belső elvezetésű mikrohuzal-elektródok és a planáris felépítésű mikroelektród konstrukciók bizonyultak előnyösnek. A 0.1 μm mérőcsúcs átmérőjű mikropipetta típusú kalcium-ion-szelektív szenzort például sikeresen használták sejtek (minta térfogat: 10^{-12} l) kalciumion koncentrációjának mérésére [43]. Az érzékelő mérési alsóhatára a legjobb esetben, kalciumionra nem pufferolt oldatokban 10^{-7} mol/l, míg kalciumion pufferben 10^{-9} mol/l.

Az elmúlt 20 évben a térvezérlésű (ISFET) szenzorok iránti érdeklődés folyamatosan nőtt. Sajnálatos módon azonban ezen mikroelektronikai egységek nem terjedtek el az orvosbiológiai gyakorlatban. Sokkal inkább a planáris felépítésű ionszelektív lapok. Hidrogénion-szelektív planáris szenzorok érdekes alkalmazása látható a 3. ábrán bemutatott *in vivo* kísérletben [44]. A szenzor-együttessel az O_2 hiány következtében kialakuló pH változásokat mind térben, mind időben sikerült nyomonkövetni.

A folyadékmembrán szerkezete; a membránkomponensek szerepe a potenciometriás jel kialakításában

Az ionofór alapú lágy PVC-membránelektródok működési mechanizmusának felderítésére irányuló, impedancia spektroszkópiai, atomabszorpciós, radioaktív nyomjelzéses és reflexiós infravörös spektroszkópiai [FTIR-ATR] vizsgálatok alapján ismertté vált, hogy a PVC-membránok olyan kis ioncsere-kapacitású (kb. 0.5 mmol/kg) kationcserélők, amelyekben a kötött, negatív ioncserélő helyek koncentrációja állandó. Az ioncserélő jelleg a PVC mátrix tulajdonsága [45, 46]. A negatív ioncserélő centrumok ellenionjai ionofórt nem tartalmazó, ún. vakmembránban leggyakrabban nátrium-, kalcium- és hidrogénionok. A membrán negatív kötőhelyeihez kapcsolódó ellenionok a vizes oldatban való kondicionálás során kicserélődhetnek a membránnal érintkező



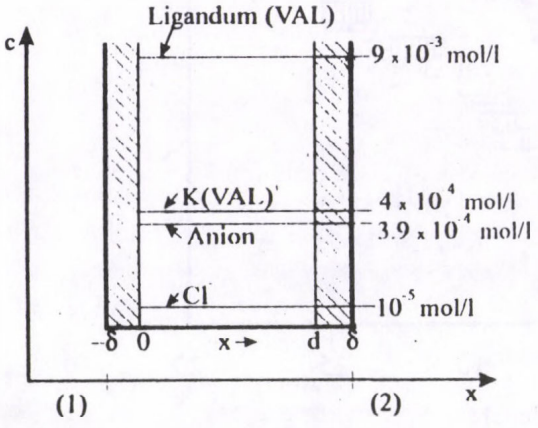
3. ábra. Az oxigén-hiány következtében megváltozott vér pH *in-situ* tanulmányozása sertésszívre helyezett planáris szerzorok segítségével koronária-ligáció után.

Az elektródok elhelyezkedését a felső, a megfigyelt pH- csökkenést az alsó ábra mutatja [44].

elektrolit ionjaira. A semleges természetű ionofór tartalmú lágy PVC-membrán tömbfázisában viszont a negatív kötőhelyek ellenionjai ionofór-kation komplexek. A negatív töltésű kötőhelyek koncentrációja a membránban növelhető lipofil sók beépítésével. A membránhoz hozzáadott lipofil só befolyásolja a membrán ioncsere-szelektivitását, csökkenti a membrán ellenállását és a válaszidőt.

A PVC-membránban lévő negatív ioncserélő-, illetve kötőhelyek biztosítják a membrán perm-szelektivitását. Az ellenionok és a kötőhelyek koncentrációja a membrán tömbfázisában jó közelítéssel megegyezik. A valóságban az ellenionok membránon belüli koncentrációja kismértékben meghaladhatja a kötőhelyek koncentrációját, mivel nem zárható ki az ioncserélő helyekkel azonos töltésű, ún. *co-ionok* sóformában történő extrakciója [47].

A lágy PVC-membránok ioncsere-szelektivitásának a növelése, illetve nagy szelektivitású ionszenzorok kialakítása céljából elektromosan semleges ligandumot építenek a membránba. Az ionszelektív ligandumok általában nagy lipofilitásúak és jól oldódnak a hidrofób folyadékmembránban. A megfelelő szelektivitás szempontjából kívánalom, hogy az ionofór membránon belüli koncentrációja (moláris koncentráció) meghaladja a membránban a kötött és/vagy az elmozdulásra képes ioncserélő helyek koncentrációját. Abban az esetben, ha az ionofór koncentráció kisebb, mint az aktív kötőhelyek koncentrációja, a membrán elveszti az ionofór által biztosított, előnyös ionszelektivitást, és a klasszikus ioncserélőkre jellemző szerényebb szelektivitási tulajdonságokat mutat. A potenciáljel az ionofór tulajdonsága által meghatározott, a membrán/oldat határfelületen lejátszódó, szelektív komplexképzési reakció, "ioncsere-folyamat" eredménye. Az ioncsere-folyamat kinetikáját nagymértékben befolyásolja a membrán oldattal érintkező határfelületi rétegének a szerkezete. Az ionszelektív folyadékmembránokkal végzett impedancia spektroszkópiai vizsgálatok és a tranziens potenciáljelek analízisének eredményei több esetben a membrán tömbfázisától eltérő tulajdonságú határfelületi réteg jelenlétére utaltak [48, 49]. Egy tipikus összetételű valinomycin (VAL) ligandumot tartalmazó káliumion-szelektív PVC-folyadékmembrán szerkezetét és a membránalkotók eloszlását a membrán tömbfázisában a 4. ábra szemlélteti [47].



4. ábra. Káliumszelektív lágy PVC-membrán szerkezete és a membránalkotók eloszlása
Membránösszetétel: 1% valinomycin (VAL), 66% DOS, 33% PVC, ▨ határfelületi réteg

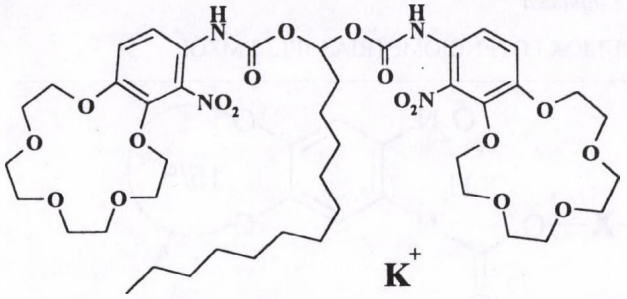
A membrán-határfelületi rétegek szerkezetének, a membránkomponensek eloszlásának *in situ* tanulmányozására a molekula-szelektív FTIR-ATR spektroszkópiai módszer különleges lehetőségeket kínál [50, 51, 52]. E módszerrel a PVC-membrán határfelületi rétegének általában 0.1-3.1 μm-es tartománya vizsgálható lehetőséget adva a membránalkotók mélységi eloszlásának kvantitatív tanulmányozására és a határfelületi rétegek szerkezetének vizsgálatára. Az infravörös sugárzás behatolási mélysége egy adott membrán esetében a reflektáló elem anyagától és a hullámhossztól függ. A FTIR-ATR vizsgálatok egyértelműen alátámasztották azt a feltételezést, amely szerint a PVC-membrán felületi rétegében a membránlágyító dúsult, ami eltérő elektromos tulajdonságokat (válaszidő és membránellenállás növekedést) kölcsönöz a membránnak.

Az *in situ* FTIR-ATR módszerrel meghatározott, a membránon belüli diffúziós folyamatok sebességére vonatkozó eredményeket a néhány 100 ms-os válaszidő mérések tükrében vizsgálva egyértelművé vált, hogy az ionofór alapú elektródok potenciálválaszát (átmeneti függvényeit) alapvetően a fázishatáron lejátszódó, rendkívül gyors és reverzibilis töltés-szétválasztódást eredményező szelektív komplexképzési reakció, tágabb értelemben vett "ioncsere-folyamat" határozza meg [53, 54]. Ezek a vizsgálatok rendkívül fontosak voltak az ionofór alapú elektródok működésére vonatkozó elméletek (határfelületi jelenségek kontra membrántranszport) körüli dilemma tisztázásában.

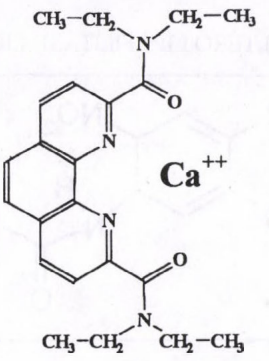
Új típusú komplexképző ligandum (ionofór) alapú elektródok

Az élettani folyamatok során bekövetkező ionaktivitás-változások időben és térben történő nyomonkövetése iránti igények, és a különböző fiziológiai kutatások során az elektródok tulajdonságaival kapcsolatosan megfogalmazódott elvárások az ionszelektív elektródok kutatásának új irányait indították el. Ez egyfelől az érzékelők élettartamát befolyásoló tényezők tanulmányozását jelentette, másfelől pedig igényként merült fel élettani szempontból fontos újabb ionok (pl. Zn^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}) biológiai közegekben való meghatározása [55]. Szöveteket vizsgálva az intra- és extracelluláris térben való mérések során a biokompatibilitás kérdése is előtérbe került.

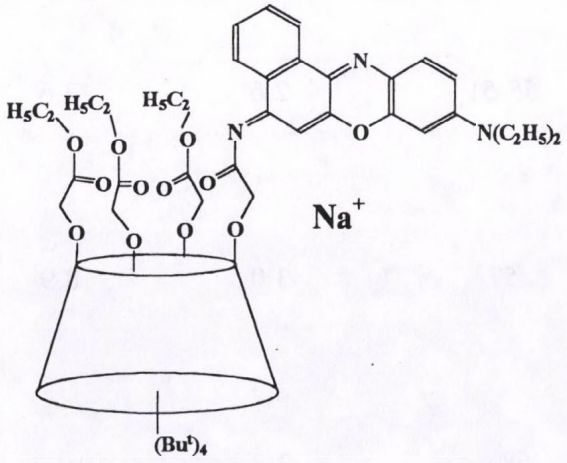
Az ionszelektív folyadékmembrán elektródok fejlesztésének vitathatatlanul a leglényegesebb lépése a szelektív ligandumok (ionofórok) feladat-orientált előállítása és kiválasztása. Emellett rendkívül fontosak az optimális membránösszetétel (membránmátrix, membránlágyító, adalékanyag) meghatározására irányuló membrántechnológiai vizsgálatok is. Annak ellenére, hogy a természetes ionofórok közül a valinomycin vált be leginkább a potenciometriás gyakorlatban az igazi áttörést azok a szintetikus úton előállított aciklusos molekulák jelentették, amelyek segítségével számos, a periódusos rendszer 1A és 2A csoportjába tartozó kation szelektív potenciometriás meghatározása vált lehetővé. Az elmúlt években új típusú ligandumok, makrociklusos poliéterek (koronaéter származékok) és újabban kalixarén származékok új lehetőségeket kínálva kerültek be a szenzorkutatásba. Kutatócsoportunkban a BME Szerves Kémia Tanszék munkatársaival együttműködve számos új típusú szerves ligandum alapú ionszelektív érzékelőt fejlesztettünk ki. A ligandumok kémiai szerkezetét, megjelölve kitüntetett ionszelektivitásukat is az 5. ábrán mutatom be.



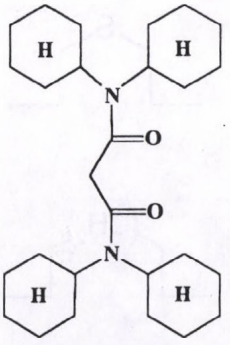
K^+



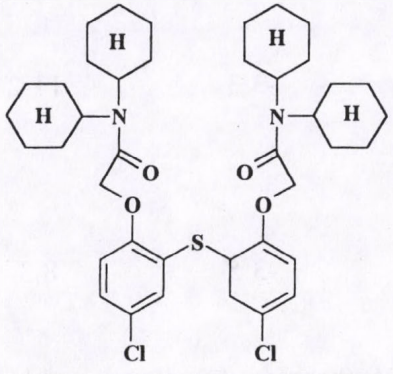
Ca^{++}



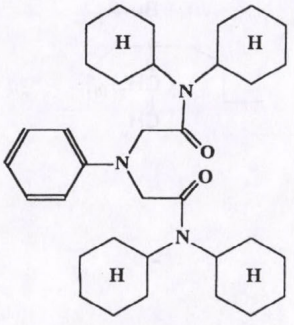
Na^+



Ca^{++}/Mg^{++}



Pb^{++}



Zn^{++}

5. ábra. A vizsgált, új típusú ionszelektív ligandumok szerkezete

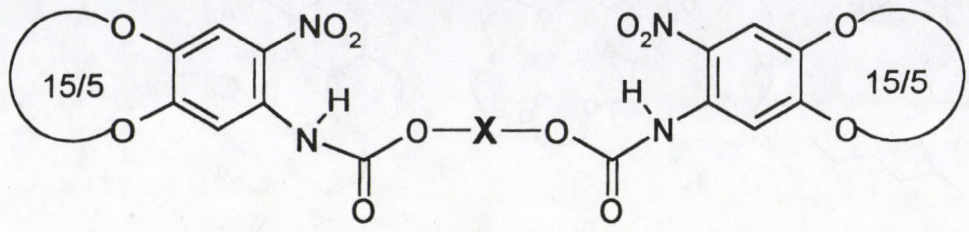
Bisz-koronaéter alapú káliumion-szelektív elektródok

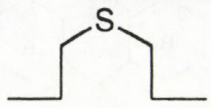
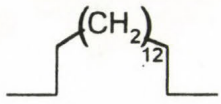
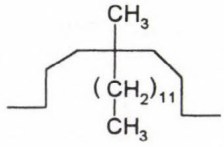
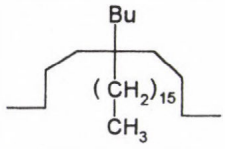
A különböző makrociklusos poliéterek (koronaéterek) megjelenését követően számos kísérlet történt ezen vegyületek ionszelektív ligandumként történő felhasználására. A különböző gyűrűátmérőjű koronaéter származékok potenciometriás szelektivitási adatai arra utaltak, hogy a bisz-koronaéter származékok alkalmazása különösen előnyös lehet mindazokban az esetekben, amikor a megfelelő monokorona-éter 2:1 sztöchiometriájú komplexet képez a mérendő ionnal [56]. Továbbá feltételezni lehetett, hogy a két koronaéter gyűrű összekapcsolása növelni fogja a molekula lipofilitását, valamint kedvező irányban befolyásolja a komplexképzés kinetikáját, azaz hosszabb élettartamú és rövidebb válaszidővel rendelkező elektródokat eredményez.

Biológiai minták direkt potenciometriás meghatározására alkalmas káliumszenzor kialakítása céljából különböző összekötő láncot és különböző szubsztituenseket tartalmazó bisz(benzo-15-korona-5) származékokat vizsgálva a várakozásnak megfelelően azt találtuk, hogy több, szerkezetében csak alig eltérő bisz(benzo-15-korona-5) származék mutat a valinomycin alapú érzékelővel összemérhető káliumionsze

4. táblázat

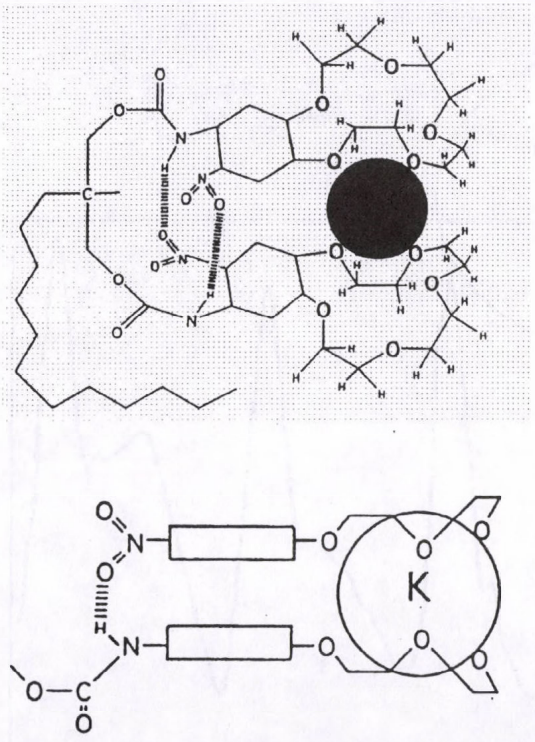
ELTÉRŐ LIPOFILITÁSÚ LIGANDUMOK POTENCIOMETRIÁS JELLEMZŐI*



Ligandum	X	S [mV/dekád]	$\log K^{pot}_{K,Na}$	$\log P_{TLC}$
BME-15		55-51	-2.6	2.6
BME-171		57	-3.0	8.9
BME-44		58.6	-3.3	10.7
BME-02-85		58.6	-3.3	11.2
Valinomycin	-	58.6	~ -3.5	8.3

*Káliumion-szelektív bisz-benzokoronaéter származékok koncentrációérzékenysége (S), nátrium szelektivitása ($\log K^{pot}_{K,Na}$) és fordítottfázisú vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel meghatározott lipofilitása ($\log P_{TLC}$)

lektivitást. Koronaéter gyűrűt nem tartalmazó modell molekulák segítségével igazolható volt, hogy ezeknél a vegyületeknél a komplexképzésben kizárólag csak a koronaéter gyűrűk vesznek részt [57]. Ugyanakkor különbségek adódtak az egyes vegyületek felhasználásával készült elektródok szelektivitási sajátságai között a szubsztituensek fajtájának és helyzetének, valamint a benzo-koronaéter egységet összekötő lánc kémiai szerkezetének függvényében. Azt tapasztaltuk, hogy a bisz-koronaéter származékok közül csak azok rendelkeznek a biológiai kálium-elemzések által megkövetelt szelektivitási adatokkal, amelyeknél a benzo-koronaéter egységek uretánkötéssel vannak összekapcsolva, továbbá NO_2 szubsztituenst tartalmaznak mindkét benzol gyűrűn, és megfelelő lipofilitási sajátságokkal rendelkeznek. A fentiekben vázolt szerkezeti elemeket tartalmazó, de eltérő lipofilitású ($\log P_{TLC}$) bisz-nitrobenzo-15-korona-5-uretánok felhasználásával készült elektródok analitikai szempontból legfontosabb jellemzőit, így a nátriumion-szelektivitást ($\log K^{pot}_{K,Na}$) és a koncentráció-érzékenységet (S) a 4. táblázat mutatja. Az összehasonlíthatóság kedvéért feltüntettem a valinomycin alapú elektród megfelelő adatait is. Megállapítható, hogy a bemutatott molekulák közül a BME-44 és a



6. ábra. Bisz(benzo-15-korona-5) molekula (BME-44) káliumion komplexének feltételezett szerkezete

BME-02-85 jelzésű vegyületeket tartalmazó elektródok nátriumionok jelenlétében kitüntetett káliumion-szelektivitással rendelkeznek, ami rendkívül fontos a fiziológiásan magas nátriumion, illetve alacsony káliumion koncentrációjú biológiai minták analízise szempontjából (vérszérum). A BME-15 molekula szerényebb analitikai jellemzői a ligandum membránból való fokozatos kioldódásával magyarázható. A szelektivitási adatok azt mutatják, hogy a BME-44 alapú elektród mintegy 1600-szor méri jobban a káliumionokat, mint a nátriumionokat, és hasonlóan jól diszkriminálja a klinikai szempontból releváns ionokat is.

A bisz-nitrobenzo-15-korona-5-uretánok kedvező szelektivitási sajátságai többféleképpen magyarázhatók. Az egyik feltételezés szerint a NO_2 szubsztituens elektronszívó sajátsága következtében az aromás gyűrűkhöz kapcsolódó két-két oxigénatom koordináló képessége csökken. Ez azt jelentené, hogy a két 15-korona-5 egység koordináció szempontjából egy 18-korona-6 molekulának megfelelően viselkedik, amely a káliumionokkal 1:1 sztöchiometriájú komplexet képez. Ezen elképzelés ellen szól a 18-korona-6 származékok szerényebb káliumion-szelektivitása. Valószínűbb, hogy a NO_2 és az uretán NH csoportok közötti hidrogénhíd stabilizálja a két koronaéter egységből kialakult, komplexálás szempontjából kedvező ioncsapdát. A K^+-bisz-koronaéter komplex egy feltételezett, indirekt módon bizonyított szerkezete a 6. ábrán látható [57].

Az új típusú, BME-44 alapú káliumszenzor teljesítőképességét teljes vér-, vérszérum-, plazma- és vizeletminták analízise kapcsán igazoltuk. A biológiai minták összetevőinek nagy pontosságú meghatározása szigorú követelményeket támaszt az elektród paraméterekkel szemben. A megfelelő szelektivitási adatok és elméleti koncentrációérzékenység mellett hangsúlyt kapnak az elektródok jellemzésére használt egyéb paraméterek is, mint a stabilitás, a válaszidő, a potenciálmérések reprodukálhatósága és az elektródok élettartama. A klinikai gyakorlatban megkövetelt összes elvárásnak csak a megfelelő lipofilitású ligandumot és membránalkotókat tartalmazó elektródok felelnek meg. Követelmény például, hogy a ligandum lipofilitására jellemző fordítottfázisú vékonyréteg-kromatográfiásan meghatározott $\log P_{TLC} > 8{,}3$ legyen, ami a BME-44 ligandum esetén kiválóan teljesül [55].

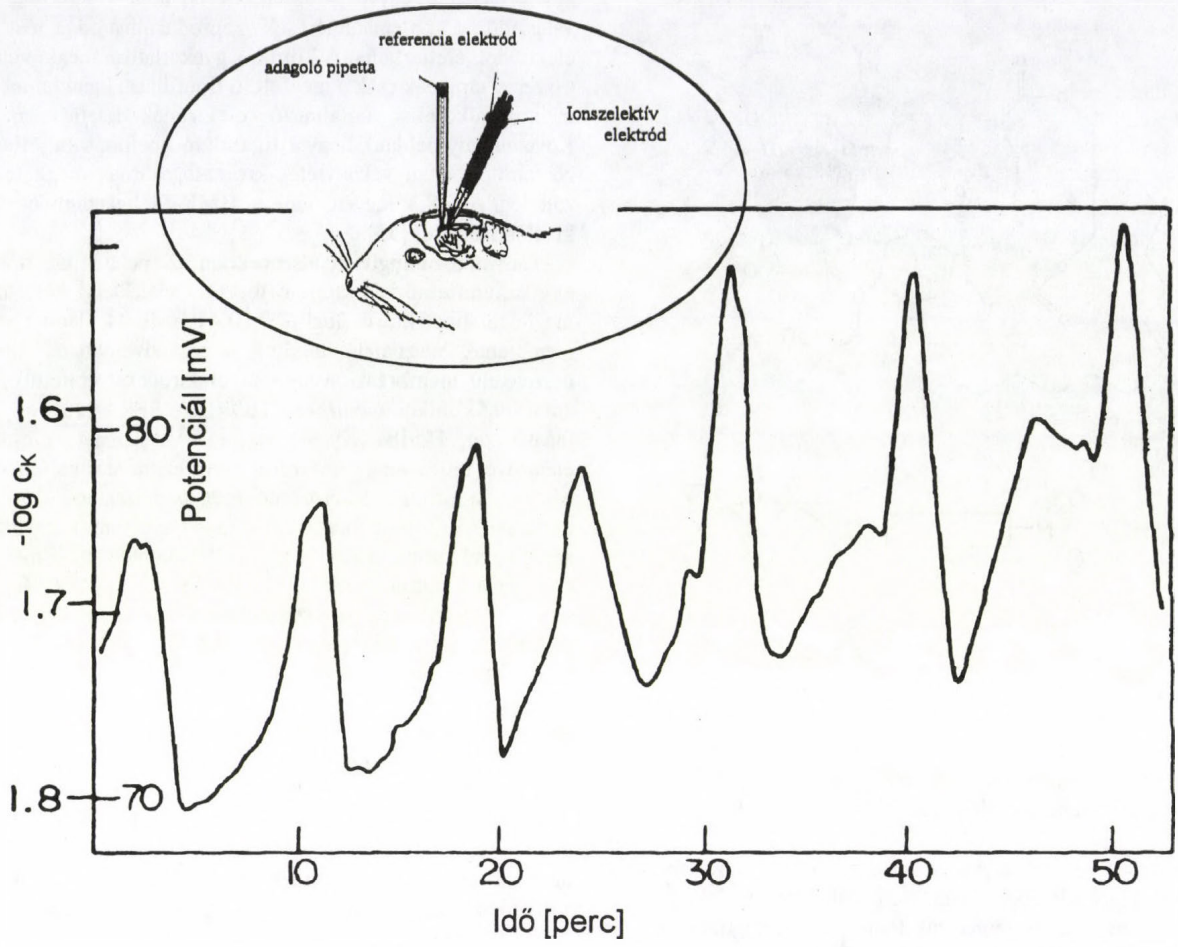
Összetett biológiai rendszerekben az apoláros lágyítóval és kálium-tetrakis(4-klorfenil)borát adalékkal készített, megfelelő lipofilitású ($\log P_{TLC}=10.4$) BME-44 alapú PVC-membránok használatát találtuk a legkedvezőbbnek. Ilyen összetételű membránt tartalmazó elektródokat építettük be automata klinikai elemzőbe (HORIBA SERA-210 Na^+/K^+ Ionanalyzer, Horiba, Kyoto, Japán). Az automata klinikai elemzővel teljes vér-, vérszérum- és vizeletminták kálium- és nátriumion-tartalma határozható meg párhuzamosan 150 µl mintából 50 minta/óra (70 másodperc/minta) analízis sebességgel rutinszerűen. A kontroll lángfotometriás mérési eredmények tükrében megállapítható volt, hogy a BME-44 alapú, optimalizált összetételű membránnal készült elektródok sajátságai nem maradnak el a potenciometriás gyakorlatban inkább elterjedt, valinomycin alapú elektród sajátságai mellett, sőt azt meghaladják, például az elektródok élettartamát illetően [58, 59, 60].

A BME-44 alapú kálium-mikroelektród alkalmazása kiterjeszthető lokális ionkoncentrációk nyomonkövetésére is. A mikroelektród többek között sikeresen használható bioaktív anyagok, mint az erősen depolarizáló veratrin alkaloida hatására patkány agy extracelluláris terében bekövetkező káliumion koncentrációváltozás *in vivo* monitorálására [61]. A vizsgálatokhoz 5 µm átmérőjű mérőfelülettel rendelkező mikropipetta típusú elektródot használtunk. Az agy felszínére, a mérőelektród közelébe injektált veratrin alkaloida által előidézett periodikus káliumion-szint változás periódus ideje 4-8 perc, míg a maximális káliumion koncentrációváltozás (növekedés) 30 mM volt (7. ábra). Voltammetriás és ionszelektív mikroelektródok együttes alkalmazásával lehetőség nyílt az extracelluláris ionkoncentráció-változás és a neurotranszmitter felszabadulás párhuzamos vizsgálatára [62].

Bisz-karboxamid típusú ligandum alapú érzékelők

A szabad kalcium-, magnézium- és cinkionok meghatározása különös jelentőséggel bír biológiai mintákban, ahol az összes ionmennyiség jelentős része proteinekhez kötött. Általánosan elfogadott, hogy kalcium- és magnéziumionok komplexálásához a nagy elektronsűrűségű, karboxamid csoportok előnyösek. A két ion közötti különbségtétel részben a karboxamid csoportok száma, részben pedig a kötőhelyek molekulán belüli távolságától függ. A koordinációban résztvevő karboxamid csoportok számának 2-ről 6-ra történő növelése egy nagyságrendbeli javulást eredményez a magnéziumion-szelektivitásban [63]. Az ionszelektivitás szempontjából legkedvezőbb komplex-sztöchiometria kialakulása a PVC-membránba adagolt lipofil só mennyiségével is befolyásolható.

A kalcium-, magnézium- és cinkionok potenciometriás meghatározását szem előtt tartva indítottunk el vizsgálatokat a különböző szerkezetű, nyílt szénláncú biszamidok



7. ábra Káliumion koncentrációváltozás *in-situ* monitorálása patkányagyban

(malonsav-, borostyánkősav-, iminodiecetsav diamid), illetve az 1,10 fenantrolin-2,9- szubsztituált származékok (5. ábra) kémiai szerkezete és potenciometriás szelektivitása közötti összefüggések tanulmányozására. A különböző összetételű lágy PVC-membránok vizsgálata során a várakozástól eltérően azt tapasztaltuk, hogy a bemutatott biszamidok közül a malonsav diamid származék alapú elektródok közel azonos szelektivitással mérik a kalcium- és a magnéziumionokat. Az ionofór a fémionokkal 2:1 sztöchiometriájú komplexet képeznek. A membránok lipofil só tartalmának változtatásával sem lehetett a szenzor magnéziumion-szelektivitását a kalciumionnal szemben növelni, és így nem nyílt lehetőség a malonsav diamid alapú szenzor biológiai alkalmazására. Ugyanakkor a szenzort alkalmasnak találtuk a kalcium- és magnézium-ionaktivitás összegének (vízkeménység) mérésére. Az elektród nagy előnye, hogy sokkal jobban diszkriminálja a nátriumionokat, mint a kereskedelmi forgalomból beszerezhető folyékony ioncserélő alapú (ORION divalent cation electrode 93-32) vízkeménység-mérő elektród, így nemcsak felszíni vizek keménységének a meghatározására, hanem ioncserélt "lágy" vizek vizsgálatára is ígéretes. A vízkeménység-mérő elektród felhasználásával számos potenciometriás (direkt, standard addíciós és titrimetriás) módszert dolgoztunk ki különböző vízminták meghatározására. Konkrét vízminták esetében a potenciometriás úton meghatározott eredmények jó egyezést mutattak a független módszerrel meghatározott elemzési adatokkal. A szenzor a vízkeménység-változás folyamatos nyomonkövetése és a vízlágyítás folyamatának a szabályozása szempontjából is figyelemreméltó. Az 5. ábrán bemutatott fenantrolin származék pedig perspektivikus kalcium-szelektív ionofór [64].

A cinkionok mérésére nincs ionszelektív elektród a kereskedelmi forgalomban, noha biológiai minták cinktartalmának a mérése rendkívül fontos és érdekes. A cink ugyanis létfontosságú nyomelem, amely különböző formákban fordul elő az élő szervezetben. Az emberi testben számos enzim kofaktora. Bizonyos regulátor, illetve receptor fehérjékben cinkionok segítségével alakulnak ki olyan térbeli szerkezetek (Zn-ujjak), amelyek a DNS-hez való kötődést lehetővé teszik. A biológiai minták szabad cinkion koncentrációhányadának a meghatározása és makromolekulák cinkion komplexeinek a tanulmányozása szempontjából is hiánypótló egy nagy szelektivitású cinkion-szelektív elektród.

A különböző szerkezetű iminodiecetsav diamid származékok potenciometriás ionszelektivitási adatai azt mutatták, hogy a 8. ábrán bemutatott vegyületek (T3033 és T2274 jelzésű vegyületek) poláris lágyítóval és lipofil só adalékkal

készült PVC-membránokba építve kitüntetett cinkion-szelektivitást mutatnak, és a biológiai mintákban előforduló ionok (Na^+, K^+, Ca^{2+}) jelenlétében is megtartják e kedvező szelektivitási sajátságukat. A lipofil só adalékot nem tartalmazó membránok ugyanakkor nem mutatnak analitikai szempontból számottevő szelektivitást. Ez a jelenség feltehetően azzal magyarázható, hogy adalékanyag távollétében az ionátlépés kinetikája gátolt a membrán/oldat határfelületen [65]. Feltehetően a lipofil sók az ionátlépést segítő fázistranszfer katalizátorként működnek. Az adalékanyag ionofórhoz viszonyított nagy feleslegben való jelenléte viszont rontja a cinkion-szelektivitást, mivel a klasszikus ioncserélőkre jellemző szelektivitási tulajdonságot kölcsönöz a membránnak. Vizsgálataink szerint az optimális adalékanyag koncentráció 70 mol%-nak adódott, ami 2:1 sztöchiometriájú cinkion-komplexnek felel meg. A 8. ábrán bemutatott két ionofór szelektivitási tulajdonságát összehasonlítva megállapítható, hogy a T3033-as molekula cinkion-szelektivitása alkáli- és alkáliföldfém-ionok jelenlétében jobb, mint a T2274-es molekuláé. Így a T3033 jelű ligandum alapú elektród javasolható biológiai minták analízisére [66].

Az új típusú cinkelektródok mindegyike jelentős hidrogénion zavarást mutat, ami a molekulában lévő tercier amin és karboxamid csoportok protonkötő képességének tulajdonítható. A proton-zavarás megszüntetésére irányuló szintetikus munkák nem vezettek eredményre. A cinkion-szelektív ionofórok pH-érzékenysége azonban nem jelent gondot azoknál az analitikai feladatoknál, ahol a minta pufferolása egyébként is indokolt, vagy ahol a minta önmagában is pufferolt, mint a biológiai minták esetében.

Kutatócsoportunkban évek óta foglalkozunk környezet-analitikai szempontból fontos ólomionok mérésére alkalmas ionofórok kutatásával is [67]. Az ólom és egyéb nehézfémek meghatározásának analitikai fontossága a növekvő környezeti problémák következtében az utóbbi időben egyre nőtt. A megengedett szabad ólomionok mennyisége ivóvízben például nem haladhatja meg a 50 ppb ($2x10^{-7}$ mol/l) értéket. Noha az ólom meghatározására számos érzékeny analitikai módszer ismert, mint például a különböző elektrokémiai dúsítással kombinált eljárások (potenciometriás és voltammetriás stripping technikák), ennek ellenére igény van ólomion-mérő kémiai szenzorra is, elsősorban az ólomion-koncentráció folyamatos nyomonkövetése céljából. A környezeti minták elemzésére alkalmas ólomszenzorral szemben az analitikai elvárások rendkívül magasak. Kívánatos az alacsony mérési alsóhatár és a nagy szelektivitás, különösen alkáli- és alkáliföldfém-ionok jelenlétében, mivel természetes vizekben ezen ionok koncentrációja relatív magas, mmol/l tartományban van.

Az ionofórok kémiai szerkezete és ionszelektivitása közötti kapcsolat feltárását célzó kutatómunkánk során vizsgált aciklusos vegyületek (difenilmetán, illetve difenilszulfid vázhoz kapcsolt karboxamid és tiokarboxamid csoportokat tartalmazó aciklusos molekulák) kémiai szerkezetét a 9. ábra szemlélteti. Az előállított vegyületek két csoportba sorolhatók:

4 donor atomos ligandumok: (O_4) és (O_2S_2);
5 donor atomos ligandumok: (O_4S) és (O_2S_3).

A megfelelő ligandumokat tartalmazó optimális összetételű lágy PVC-membránok potenciometriás szelektivitása az 5. táblázatban van feltüntetve. A különböző fémionok ólomionra vonatkoztatott szelektivitási tényezőit ($K^{pot}_{Pb,M}$) ún. különoldatos potenciometriás módszerrel határoztuk meg [41]. Mint látható, a T3806 ligandum alapú elektród kiváló szelektivitási sajátságokkal rendelkezik, az ólomionokat 10^4-szer jobban méri, mint a nátrium- és a kalciumionokat. Szelektivitási adatai alapján a szakirodalomban ismert legjobb ólomelektródok közé sorolható.

A vizsgált ionofórok eltérő szelektivitási sajátságára a koordináló atomok száma és "hard-soft" karakterének változása alapján vonható le következtetés, mivel a koordinációs szféra mérete és konformációja minden molekula esetében gyakorlatilag azonos. Eszerint megállapítható, hogy a lágy karakterű kénatomok számának növelése a kemény karakterű, kis méretű alkáli- és alkáliföldfém-ionok felismerését visszaszorítja. Ezzel párhuzamosan nő a lágy kationok (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}) felismerése (T3831, $T3806S_2$ jelű molekulák). Ez a jelenség mind a 4, mind az 5 donor atomos ligandumoknál megfigyelhető. Továbbá az is megállapítható, hogy a centrális kénatom jelenléte előnyös az Pb^{2+}-ionok komplexálása szempontjából.

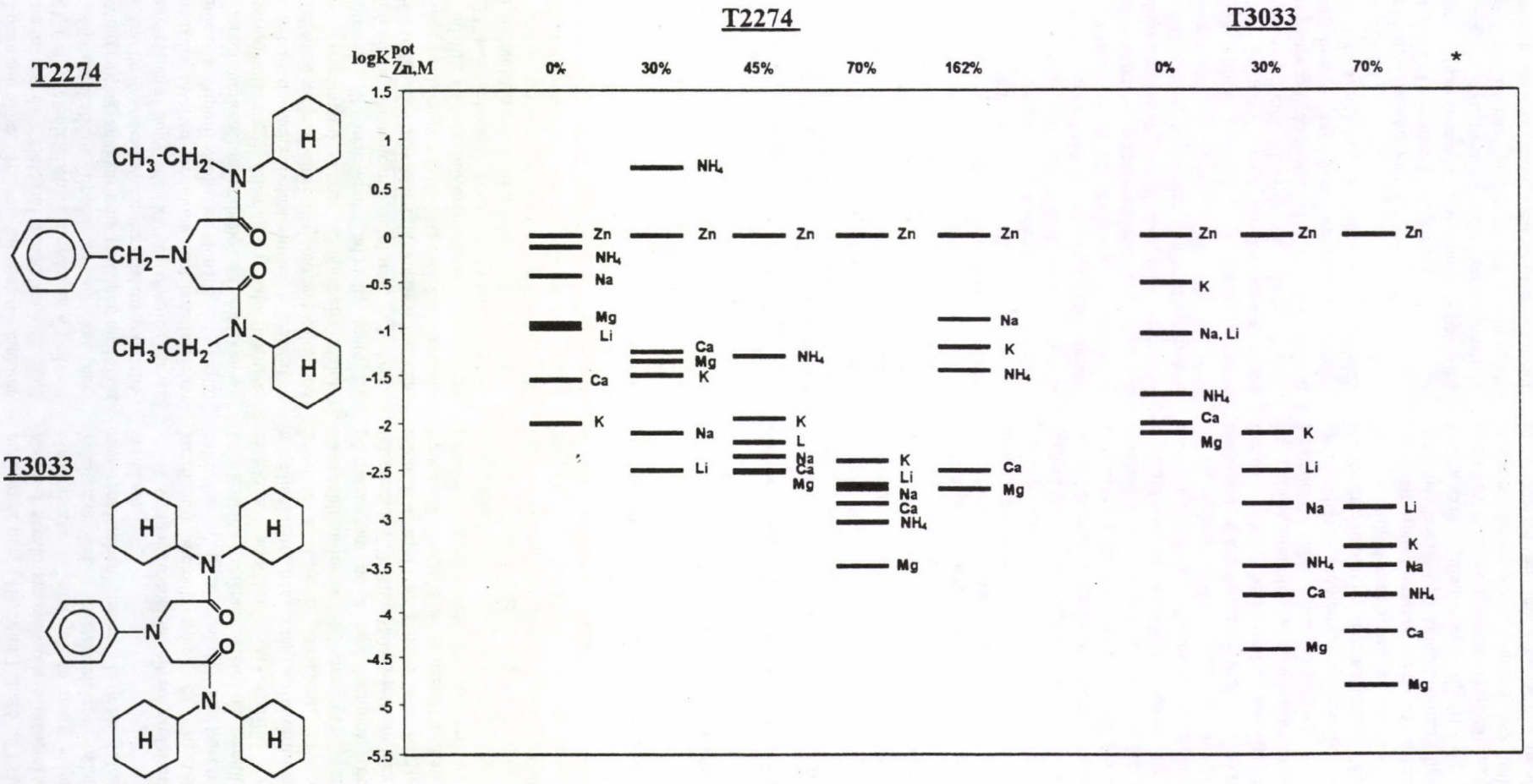
A vizsgált ligandumok az ólomionokat kétértékű kationokként koordinálják. Optimális PVC-membrán összetétel mellett az elektródok lineáris koncentrációtartománya: 10^{-1}-10^{-6} mol/l, mérési alsóhatára pedig $2x10^{-7}$ mol/l. A ligandum analitikai paraméterei alapján potenciálisan alkalmas vízminták ólomion-tartalmának mérésére [68].

Új irányok az ionszelektív érzékelők fejlesztésében és alkalmazásában

Szelektív komplexképző alapú optikai érzékelők

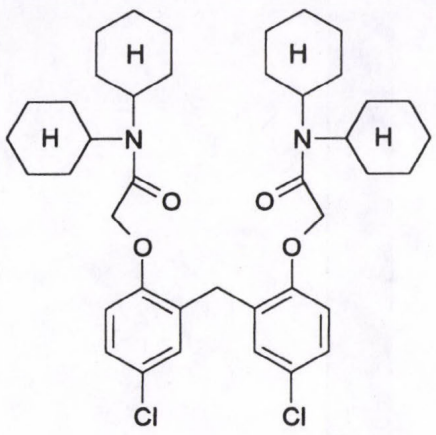
Az elmúlt években jelentős előrelépések történtek optikai elven működő érzékelők (optódok, optródok) fejlesztésének a területén, bízva az optikai jelmérés elektrokémiai detektáláshoz viszonyított előnyeiben. Optikai szenzorok esetében az ionkoncentrációtól függő kölcsönhatások nyomonkövetésére az optikai jelenségek széles skálája (fényabszorpció, fluoreszcencia, lumineszcencia, fényreflexió, fénypolarizáció) használható. Az optikai szenzorok előnyeként szokták megemlíteni, hogy az optikai jelmérés - az elektrokémiai mérésekkel ellentétben - nem igényel külön vonatkoztatási rendszert, és kevésbé érzékeny az elektromos zavarásokra. Optikai szálakkal viszonylag egyszerűen készíthetők mikroméretű érzékelők és érzékelő-együttesek, és az analitikai jel egyszerűen továbbítható. Ezek a tulajdonságok rendkívül vonzóak az optódok *in vivo* biológiai és klinikai alkalmazása szempontjából.

Az optikai szenzorok egy csoportját, az ún. *indirekt* optódokat, a közelmúltban írták le a szakirodalomban (W. Simon, 1989) demonstrálva azt az elképzelést, hogy reverzibilis tömbfázisú optódmembránok készíthetők az ionszelektív elektródok gyakorlatában jól bevált, nagy szelektivitású ionofórok felhasználásával. Megadták a membrántechnológiai útmutatásokat, és kidolgozták az optódok működésére vonatkozó elméleti alapokat [69, 70]. Az ilyen típusú optikai érzékelők felismerő egysége, az optódmembrán, két komplexképző ligandumot és egy kationcserélő tulajdonságú lipofil sót tartalmaz, többnyire lágy PVC-membránban immobilizálva. Az egyik ligandum egy elektromosan semleges, színtelen ionofór, mint pl. a valinomycin, míg a másik egy lipofil protonszelektív sav-bázis indikátor (kromoionofór, indikátor molekula).

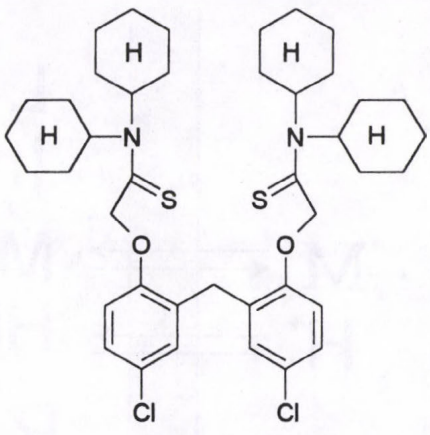


8. ábra Lipofil adalékanyag (KTpClPB) hatása a cinkion-szelektív membránok potenciometriás szelektivitására

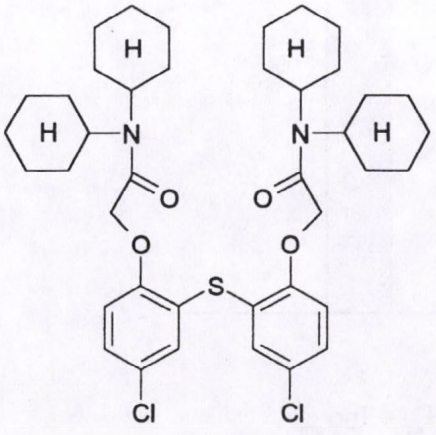
*A táblázat fejlécében szereplő % a KTpClPB membránba beépített ligandumra vonatkoztatott mol%-át jelöli



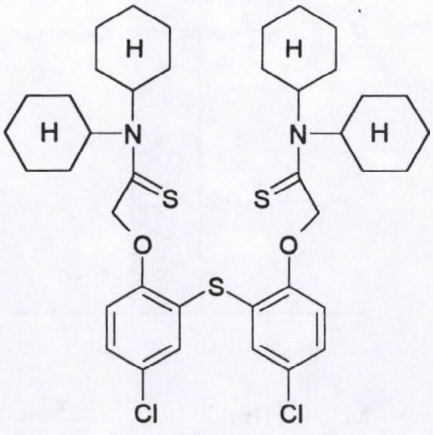
T2740



T3831



T3806

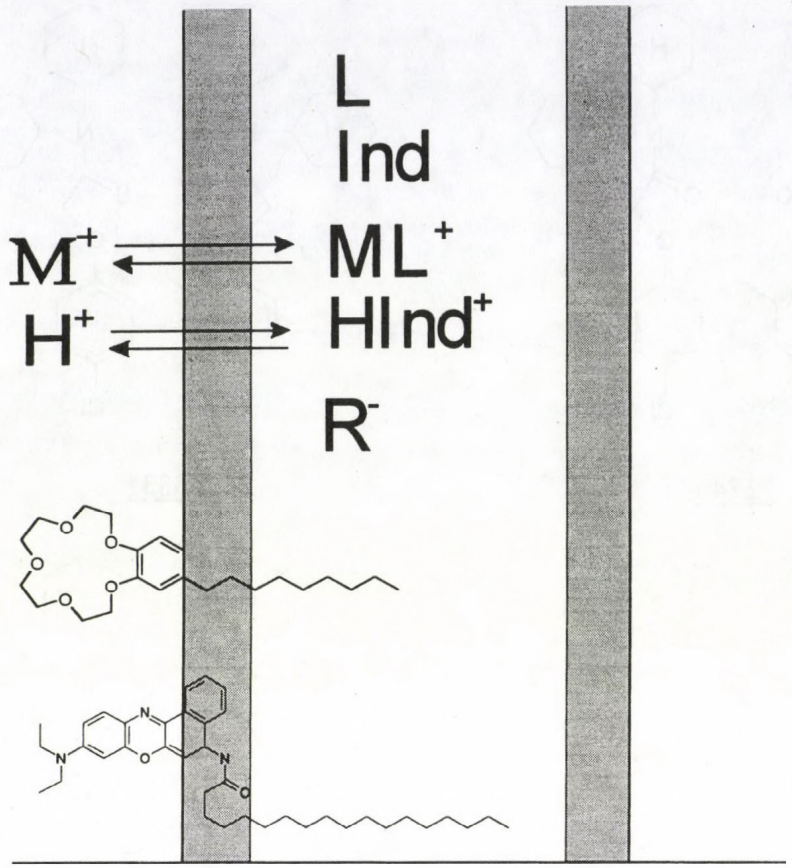


$T3806S_2$

9. ábra A vizsgált ólomion-szelektív ligandumok kémiai szerkezete

Az indikátor molekula (jeladó molekula) biztosítja a színtelen ionfór ionkoncentrációtól függő komplexképzési folyamatának jelzését. A membránban az indikátor molekula koncentrációja közel azonos, mint a lipofil só koncentrációja, amelyhez viszonyítva a színtelen ligandum feleslegben van a szelektivitás biztosítása céljából. Kromoionofórként az esetek többségében hidrogénion-szelektív fenoxazin származékokat, lipofilizált Niluskék sav-bázis indikátorokat használnak, amelynek protonált és deprotonált formája eltérő abszorpciós tulajdonságokat mutat az UV/Vis tartományban. Az ionofór-kation komplexek koncentrációját a membrán tömbfázisában a negatív kötőhelyek, azaz a lipofil só koncentrációja határozza meg. Az optódmembrán-válasz a kation/ionofór ioncsere-egyensúly alapján értelmezhető, amelyet vázlatosan a 10. ábra szemléltet 1:1 sztöchiometriájú komplexek képződését és egy vegyértékű kationok mérését feltételezve. E szerint a protonált, illetve a deprotonált kromoionofór koncentrációjától függő optódválasz, az ioncsere-folyamatban résztvevő kationok aktivitás arányától függ. Ennek megfelelően az ioncserében résztvevő egyik ion koncentrációjának a meghatározása megkívánja a másik ion koncentrációjának az ismeretét, tehát egy adott ion optikai meghatározása csak akkor lehetséges, ha a minta-oldat pH-ját párhuzamosan mérjük, vagy egy adott fix értékre állitjuk be. Az egyensúlyi folyamat állandójának, a K_{exch} értékének, illetve a sav-bázis indikátor pK-jának és/vagy a ligandum-fémion komplex stabilitási állandójának a megfelelő megválasztásával az optódmembrán mérési koncentrációtartománya hangolható, előnyösen befolyásolható.

Az optikai szenzorok fejlesztésének vitathatatlanul az egyik legkritikusabb lépése a kémiai felismerési folyamat tervezése, az optódmembrán kialakítása. Az e területen folyó vizsgálataink elsősorban az ionfelismerő optódmembrán fejlesztésére, optimalizálására terjedtek ki két útvonalon haladva. Egyfelől a potenciometriás munkáink során kifejlesztett új típusú ionofórok felhasználásával kálium-, cink- és ólomionok meghatározására alkalmas "klasszikus"



$$M^+_{aq} + HInd^+_{org} + L_{org} \xleftrightarrow{K_{exch}} ML^+_{org} + H^+_{aq} + Ind_{org}$$

$$[ML^+] + [HInd^+] = [R^-]$$

$$K_{exch} = \frac{a_{H^+}}{a_{M^+}} \frac{[ML^+][Ind]}{[HInd^+][L]} = \beta_{ML} \cdot K_{a_{HInd}} \cdot \frac{k_{M^+}}{k_{H^+}}$$

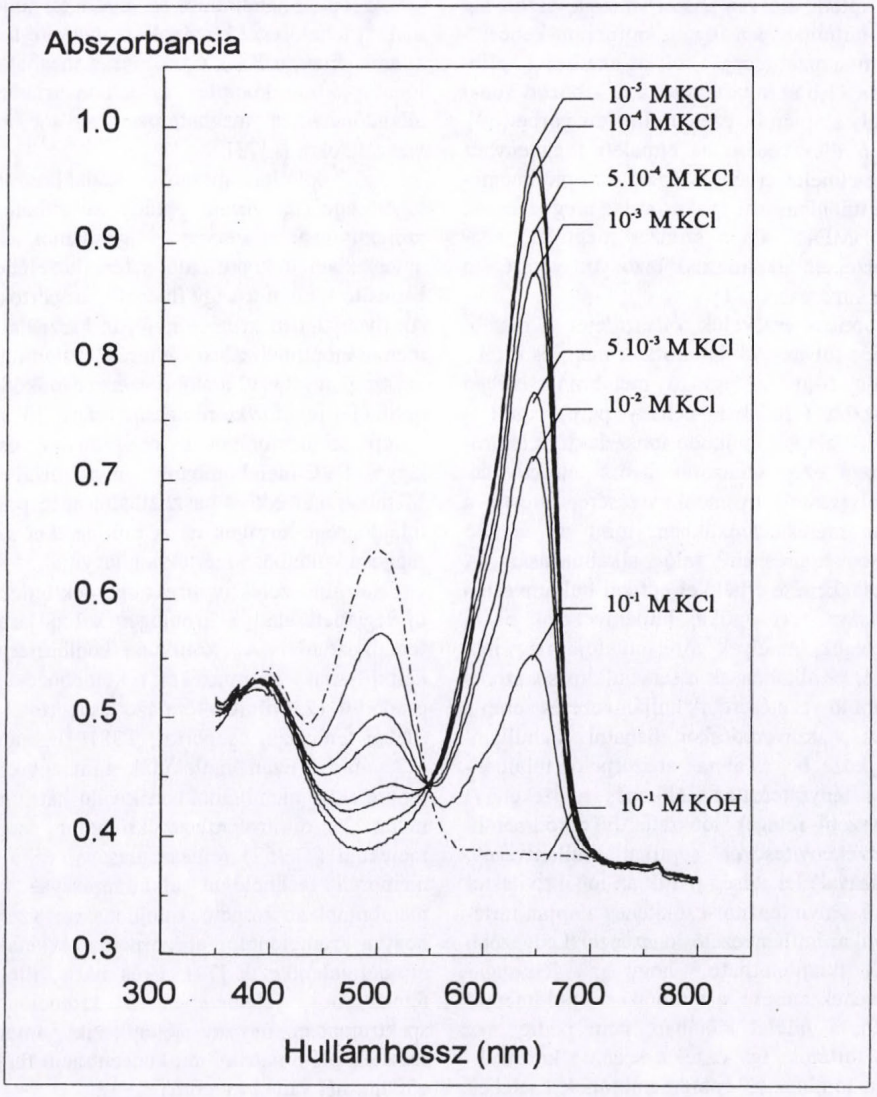
$$A = f\left(K^{-1}_{exch}\, a_{H^+} / a_{M^+}\right)$$

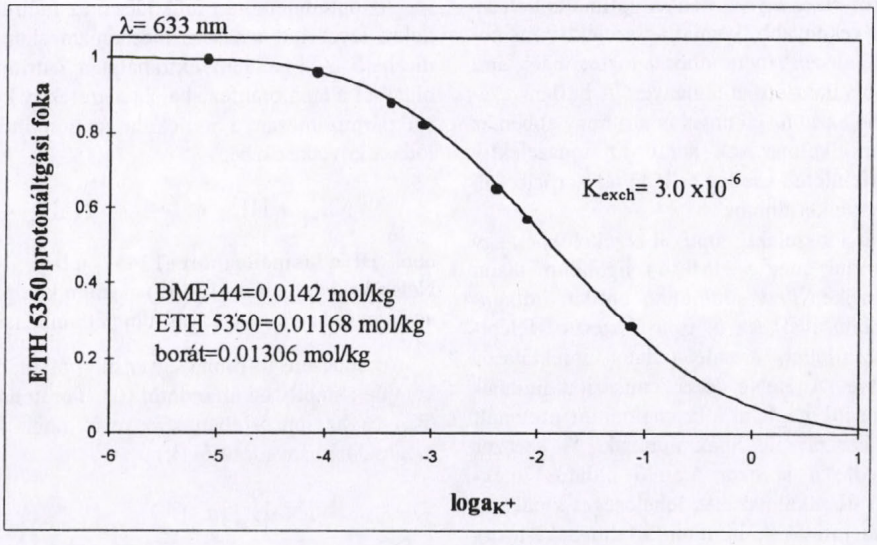
10. ábra Indirekt optódmembrán jelképzésének vázlata

L: fémion-szelektív ligandum, Ind: proton szelektív ligandum, R^-: lipofil anion, β_{ML}: komplexstabilitási állandó, $K_{a_{HInd}}$: disszociációs állandó, k: ionmegoszlási hányados

indirekt optódokat alakítottunk ki klinikai és környezet-analitikai célokra, és ezzel párhuzamosan egy új eljárást valósítottunk meg gyors válaszú, ionszelektív optódszenzor kialakítására. Másfelől kromogén kalix[4]arének felhasználásával direkt optikai érzékelőket fejlesztettünk ki.

A klinikai minták kálium-mérésére kialakított optód-membrán a nagy szelektivitású BME-44 ligandum mellett, megfelelő pK-jú sav-bázis indikátort (lipofil fenoxazin származékot; pK_a=13.5 DOS/PVC 2:1 arányú membránban mérve) és lipofil sót tartalmaz lágy PVC-membránban immobilizálva. Az optódmembránok optimalizálására irányuló vizsgálatokat és az analitikai jellemzők meghatározását átfolyó spektrofotometriás mérőcellában üvegkorongra felvitt membránokkal végeztük. Az optódmembrán káliumion koncentrációtól függő spektrum-sorozatát a 11.a ábrán mutatom be. Az abszorpciós spektrumon két maximum figyelhető meg a látható hullámhossz-tartományban; az 500 nm-hez tartozó maximum a kromoionofór deprotonált formájának az elnyeléséhez, míg a 645 nm-hez tartozó csúcs a protonált forma elnyeléséhez tartozik. Továbbmenve az is





11. ábra BME-44 alapú optódmembrán abszorpciós spektrumsorozata pH=6.5 KCl oldatokban felvéve (a) és a megfelelő kalibrációs diagram (b)

jól látszik, hogy az optódmembrán abszorbanciája viszonylag széles hullámhossz-tartományban függ a káliumion koncentrációtól. A spektrum-sorozat alapján felvett analitikai kalibrációs összefüggést a 11.b ábra tartalmazza, a kihúzott vonal az ioncsere-egyensúly alapján levezetett elméleti görbe [69]. A mérési pontok jó illeszkedése az elméleti függvényhez igazolja az ioncsere-elmélet érvényességét. Az optódmembránok szelektivitási tulajdonságai gyakorlatilag megegyeznek a potenciometriás BME-44 alapú szenzor megfelelő adataival. Az optikai érzékelő alkalmasnak bizonyult vérszérum kálium-tartalmának a mérésére [71].

A tömbfázisú optikai érzékelők válaszidejét a membránon belüli diffúziós folyamatok határozzák meg, és értéke még rendkívül vékony (4μm vastagságú) membrán esetében is jelentősen hosszabb (általában néhány perc), mint a határfelületi jelképzés alapján működő ionszelektív elektródoké. Ez akadályozza ezen szenzorok gyors ionaktivitás-változással járó folyamatok nyomonkövetésére, illetve a szenzorok tranziens méréstechnikákban, mint az áramló oldatos, injektálásos mérésben való alkalmazását. A válaszidő jelentős csökkenése érhető el optikai hullámvezető szenzorok kialakításával. Az optikai hullámvezetők olyan áttetsző vékony rétegek, amelyek törésmutatója nagyobb, mint a környezetüké, és alkalmasak a fényhullám sokszoros visszaverődésén alapuló vezetésére. A hullámvezetés során a fény minden egyes visszaverődéskor behatol a hullámvezetővel érintkező közegbe, és annak abszorpciós tulajdonsága befolyásolja a fényintenzitás-csökkenés mértékét. A hullámvezető természetű rétegek ionszelektív optódmembránnal történő érzékenyítésével (optikai hullámvezető ionszenzor kialakításával) lehetőség nyílik az ionaktivitástól függő kölcsönhatások fényintenzitás-csökkenés alapján történő mérésére. Az optikai hullámvezető ionszenzor kedvezőbb válaszideje annak tulajdonítható, hogy a fénysugár intenzitás-csökkenésének mérése, a tömbfázisú optódmembránokkal ellentétben, a felület síkjában, nem pedig arra merőleges irányban történik. Így ezzel a szenzor konstrukcióval megoldható a tömbfázisú optódmembránok esetében gyakran vitatott mérés-érzékenység kontra optimális válaszidő probléma, mivel vékonyabb, kémiailag szelektív membránokkal is megfelelő abszorbancia úthossz biztosítható, ami feltétlenül kedvezőbb válaszidőt eredményez. A hullámvezető szenzor konstrukció azzal az előnnyel is jár, hogy ebben az esetben, a biológiai alkalmazások során az ionszelektív membrán/oldat határfelületen esetleg fellépő adszorpció (pl. fehérje) zavaró hatásai elkerülhetők.

Munkánk során az ionszelektív optikai érzékelőknek egy új változatát valósítottuk meg a BME-44 ligandum alapú optódmembránnal érzékenyített síkfelületű optikai hullámvezető szenzor kialakításával. Az új típusú szenzor felépítését a 12. ábra szemlélteti áramló oldatos injektálásos mérőrendszerbe építve. A HeNe lézer emissziós hullámhossza 632,8 nm, ami jól megfelel a kromoionofór protonált formájához tartozó abszorpciós maximumnak. A szenzor válaszideje megengedte a szenzor áramló oldatos injektálásos rendszerben való alkalmazását, lehetőséget kínálva a kistérfogatú biológiai minták káliumion-tartalmának, gyors áramló oldatos mérésére. A szenzor mérési alsóhatára 0.05 mmol/l, míg válaszideje kb. 20 másodperc. Az áramló oldatos injektálásos rendszer 180 minta analízisét teszi lehetővé óránként [72].

Az optódmembránok az analitikai jellegű alkalmazások mellett lehetőséget kínálnak az ioncsere-folyamat egyensúlyi állandójának, a K_{exch} értékének a meghatározása alapján az ionofór-kation komplex sztöchiometriájának és stabilitási állandójának a meghatározására, sőt membrántranszport vizsgálatokra is [73].

Az optódmembránok kialakításának egy másik lehetősége (ún. *direkt* optód) valósítható meg olyan nagy szelektivitású szerves ligandumok felhasználásával, amelyekben a koordináló szféra közelében optikai jelzést biztosító kromofór vagy fluorofór csoportok vannak beépítve. Az ilyen típusú kromoionofórok használata leegyszerűsíti a membránoptimalizálási eljárást, valamint alkalmazásukkal egyszerűen teljesül a stabil szenzor működéséhez megkívánt optimális ionofór/kromoinofór arány (ld. *indirekt optódok*). Az optikai membránok az ionofórokat ez esetben is általában lágy PVC-membránban immobilizálva tartalmazzák. Membránmátrixként használhatók még poliuretán és sol-gél tulajdonságú anyagok is. A polimereket a polimer típusától függően különböző mértékben lágyítják.

Nátrium-szelektív direkt optódok fejlesztése céljából egy új vegyületcsalád, a kromogén kalix[4]arének vizsgálatával foglalkoztunk. A kónikus konformációjú p-terc-butil-kalix[4]arén származékok különböző pK-jú kromofór csoportot (2,4-dinitro-fenilazo csoportot; T3457 ligandum, illetve fenoxazin csoportot; T3819 ligandum) tartalmaznak (13. ábra). Ezen molekulák mindegyike potenciometriás ionszelektív membránokban kiváló nátriumion-szelektivitást mutat. A dinitrofenilazo kromofór csoportot tartalmazó molekula (T3457) felhasználásával és a jól bevált PVC-membrán technológia alkalmazásával kialakított optódmembránok abszorpciós tulajdonságait vizsgálva azt találtuk, hogy a kromoionofór abszorpciós sávjának maximuma 440 nm-nél jelentkezik [74]. Erős bázis, illetve erős bázis és fémkationok jelenlétében a kromoionofór abszorpciós spektrumában új sáv jelentkezik, amelynek intenzitása rögzített pH-n nátriumion-koncentráció függő, és maximuma 630 nm-nél van (14.a ábra).

Az optódmembrán működése, az indirekt optódmembránokra levezetett ioncsere mechanizmushoz hasonlóan értelmezhető. A ligandum extrahálja a nátriumionokat a vizes oldatból a membránfázisba, és a szelektív komplexképződéssel párhuzamosan a molekula fémion indukált deprotonálódása következik be:

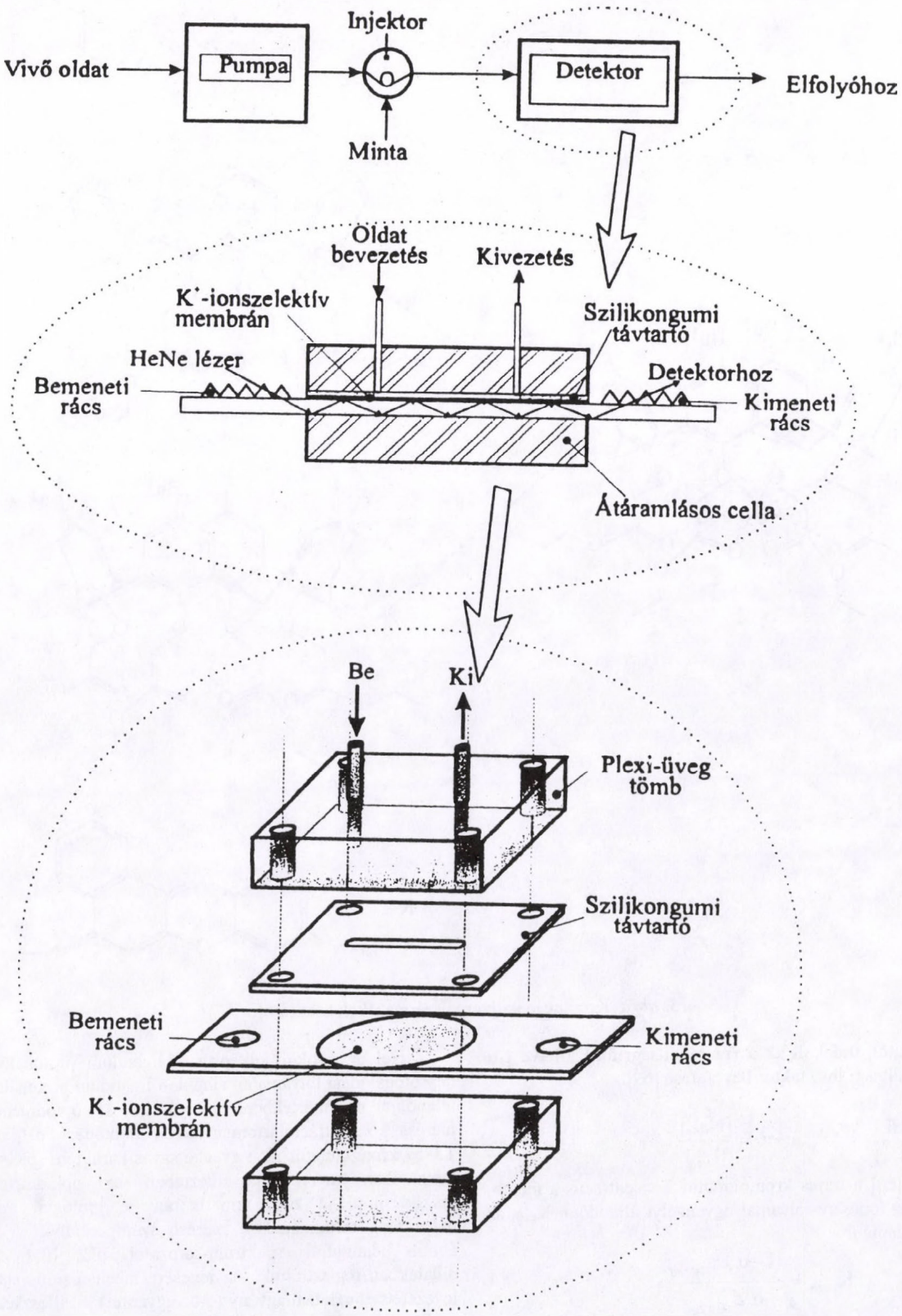
$$Na^+_{aq} + HL_m \xleftrightarrow{K_{exch}} NaL_m + H^+_{aq} \qquad (1)$$

ahol HL a kromoionofórt (T3457) jelzi;
NaL a kromoionofór (T3457) nátrium komplexét jelöli;
aq és m indexek a vizes- és a membránfázisra utalnak.

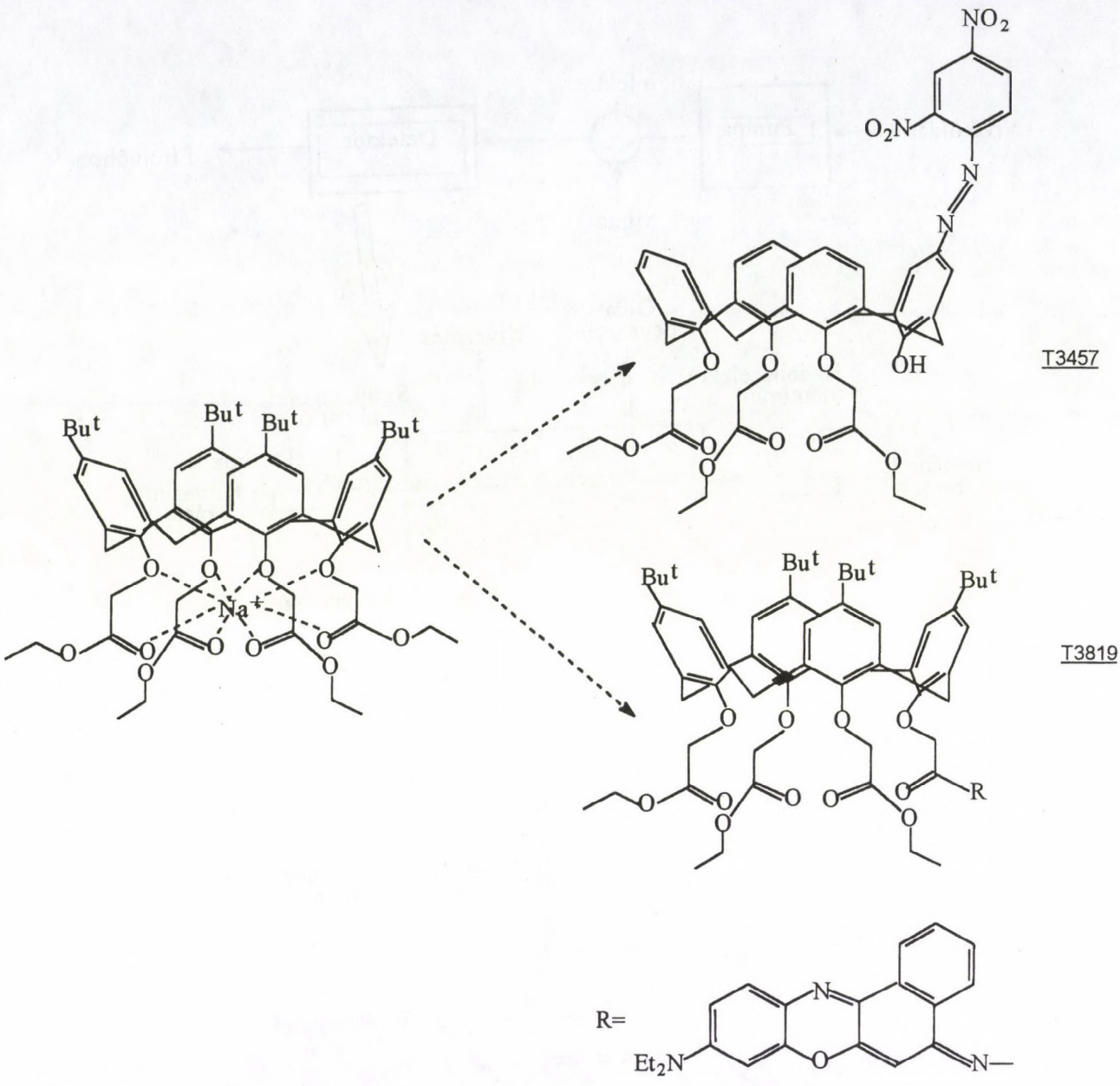
Az ioncsere-folyamat egyensúlyi állandója (K_{exch}) függ a komplex-stabilitási állandótól (β), a protonálódási állandótól (K_a) és az ioncserében résztvevő ionok két fázis közötti megoszlási hányadosától (k):

$$K_{exch} = \frac{[NaL_m]a_{H^+,aq}}{[HL_m]a_{Na^+,aq}} = \beta_{NaL,m}(K_{a_{HL,m}})\frac{k_{Na^+}}{k_{H^+}} \qquad (2)$$

Mivel az analitikai jel (abszorbancia) kritikusan függ a bemért ionofór koncentrációjától és az optódmembrán



12. ábra. Áramló oldatos injektálásos mérőrendszerhez illesztett K+-ionszelektív planáris hullámcezető szenzor felépítése



13. ábra Kromogén kalixarén származékok szerkezete

vastagságától, indokolt az α (protonáltsági fok), illetve 1-α (deprotonáltsági fok) faktor bevezetése [69]:

$$\alpha = \frac{[HL]}{[L_T]}, \text{ illetve } 1-\alpha = \frac{[NaL]}{[L_T]} \qquad (3)$$

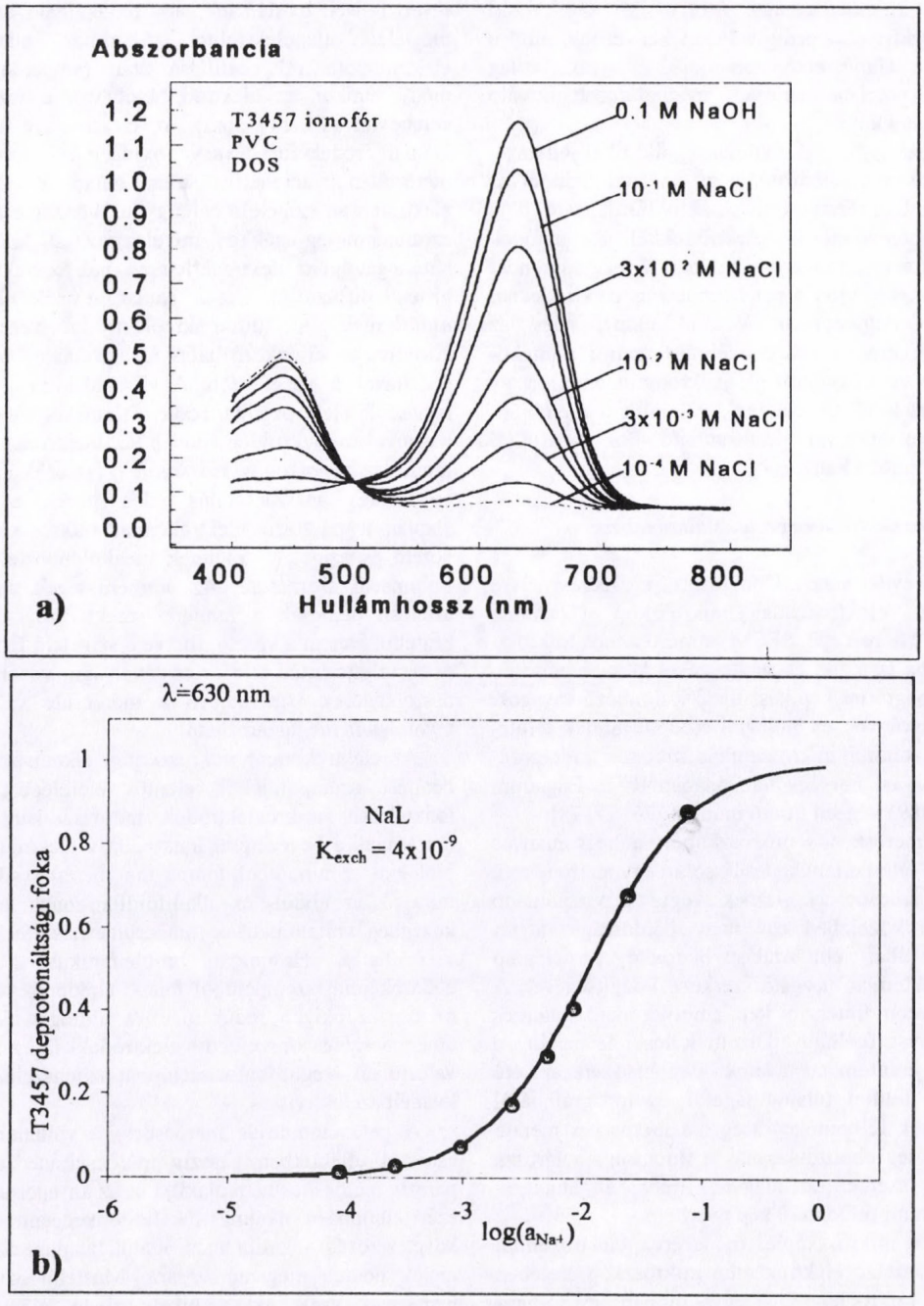
ahol $[L_T]$ a teljes kromoionofór koncentráció a membránban. Az ioncsere-folyamat egyensúlyi állandója, K_{exch} az α faktor alapján:

$$K_{exch} = \frac{(1-\alpha)\, a_{H^+,aq}}{\alpha\, a_{Na^+,aq}}, \qquad (4)$$

illetve az analitikai függvény:

$$\frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = \frac{(1-\alpha)}{\alpha\, K_{exch}} \qquad (5)$$

Mivel az optikai jelképzés a ligandum protonálódási-deprotonálódási folyamatán alapul, a ligandum protonálódási állandója nagymértékben befolyásolja az optódmembrán mérési koncentrációtartományát és működési pH-ját. A T3457 kromoionofór igen gyenge savas karaktere (pK_a=12.4 metanolban mérve) következtében az optódmembrán működési pH-ja ≥10, ami hátrány a biológiai minták nátriumion tartalmának a mérése szempontjából. A 14.a ábrán bemutatott spektrum-sorozatot pH 10.4 NaCl oldatokban regisztráltuk. Az ioncsere mechanizmus alapján levezetett elméleti függvény (5-ös egyenlet) jól illeszkedik a spektrum-sorozat alapján felvett mérési pontokra, amely bizonyítja az ioncsere-elmélet helyességét (14.b ábra). Eszerint a kromoionofór-Na^+ komplex 1:1 sztöchiometriájúnak bizonyult. Az ioncsere-elmélet érvényességét független, iontranszport vizsgálatokkal is bizonyítottuk. A kalibrációs adatok alapján megállapítható, hogy pH 10,4-nél



14. ábra Direkt optódmembrán abszorpciós spektrumsorozata pH=10.5 NaCl oldatokban felvéve (a) és a megfelelő kalibrációs diagram (b)

A NaCl oldatok pH-ját NH_4Cl-NH_4OH pufferrel állítottuk be

az optódmembrán mérési tartománya $9x10^{-4}$ és $9x10^{-2}$ mol/l között van.

A nátrium optódmembrán működési pH-jának csökkentésére számos kísérletet tettünk a membránmátrix megváltoztatásával, lipofil erős bázis membránba való beépítésével, valamint a dinitro-fenilazo kromofór csoport savasabb karakterű kromofór csoporttal való helyettesítésével. A leglátványosabb eredményt az alap kalix[4]arén molekula fenoxazin kromofór csoporttal való módosítása eredményezte (13. ábra, T3819 molekula), amely két szempontból is jelentős. A fenoxazin típusú kromoionofórral módosított molekula erősebb savas karaktere következtében az optódmembrán alacsonyabb működési pH-t és, mivel a molekula a fenoxazin csoport beépítése után is rendelkezik a nátriumionok szelektív koordinálásához szükséges 8 oxigénatommal, jobb Na^+-szelektivitást mutatott [75]. A kromoionofórt lágy PVC-membránban rögzített pH-n (pH 7.4 TRIS-HCl pufferben) vizsgálva meghatároztuk a

molekula nátriumion-válaszát és -szelektivitását. Eszerint a működési koncentrációtartomány: $7.6x10^{-6}$-2.5 $x10^{-3}$ mol/l között van, szelektivitása pedig valóban kedvezőbb, mint a T3457 molekula alapú optódmembráné, és gyakorlatilag megegyezik a potenciometriásan meghatározott kiváló szelektivitási adatokkal.

Összefoglalóan az optódmembránok analitikai jellemzésével kapcsolatosan elmondható, hogy az analitikai jel az ioncsere-folyamatban résztvevő ionok aktivitásarányától függ ellentétben a potenciometriás elektródokkal. Az optódok lineáris koncentrációtartománya általában 2 nagyságrendet fog át, tehát szűkebb, mint a potenciometriás elektródoknál megszokott 5-6 nagyságrend. Viszont előny, hogy az optódmembránok mérési koncentrációtartománya a működési pH-val, illetve különböző pK-jú kromoionofórok vagy kromofór csoportok alkalmazásával, valamint a membránmátrix megváltoztatásával változtatható, az analitikai feladatnak megfelelően hangolható.

Ionszelektív mikroelektródok speciális alkalmazása

Az 1980-as évek végén kidolgozott, új mérési elvre épülő, pásztázó elektrokémiai mikroszkóp (Scanning Electrochemical Microscope, SECM) a mérőszonda mikroszkópok csoportjába tartozik, és segítségével kémiai információt hordozó, topográfiai kép készíthető különböző anyagok, így polimerek, ásványok és biológiai eredetű minták felületéről. Az elektrokémiai mikroszkópiás módszer kidolgozásában és alkalmazási körének feltárásában R. C. Engstrom és A. J. Bard (1989) végzett úttörő munkát [76, 77, 78].

A pásztázó mérőszonda mikroszkópok a hagyományos mikroszkópoktól eltérően működésük során egy mikroméretű mérőszondát (mérőcsúcsot) visznek végig a vizsgálandó anyag (céltárgy) közelében egy nagy pontosságú, a tér mindhárom irányában elmozdulást biztosító, pozícionáló egység (piezoelektomos mozgató szerkezet) segítségével. A mikroszkópiás háromdimenziós kép, amely a mérőszonda és a vizsgálandó anyag (céltárgy) közötti kölcsönhatás, illetve az ezt tükröző jelintenzitás adatok alapján szerkeszthető meg, a vizsgált felület tulajdonságától és topográfiájától függ. A módszerek felbontóképességét a mérőcsúcs mérete és a mozgató egység elmozdulásának a finomsága határozza meg, és ideális esetben az alagút-, illetve az atomerőmikroszkóppal atomi felbontású kép nyerhető.

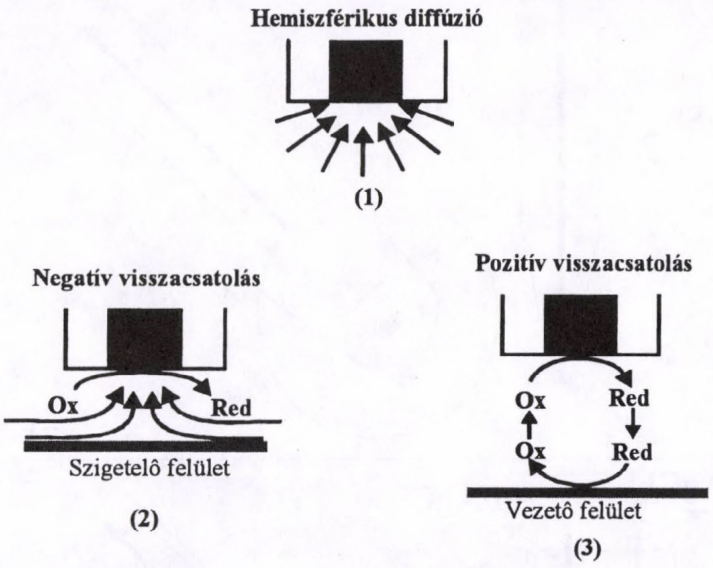
A mérőszonda mikroszkópiás módszerek elektrokémiai változatánál, a pásztázó elektrokémiai mikroszkóp esetében a mérőcsúcs egy mikroelektród, leggyakrabban egy voltammetriás ultramikroelektród, és a vizsgált minta (céltárgy) az elektrokémiai cella része. A voltammetriás mikroelektróddal a céltárgytól adott távolságban (Z), adott haladási pályát követve, a céltárgy felületével párhuzamos XY síkon pásztázva lokális áramerősség adatok gyűjthetők. Az áramjel a mérőcsúcs és a vizsgált határfelület közötti kölcsönhatás eredményeként jön létre, és függ az anyagtranszport és a mérőszonda, illetve a minta felületén lejátszódó kémiai reakció sebességétől. Ilyen értelemben a voltammetriás mérőcsúcs aktív mérőcsúcsnak tekinthető. Az elektrokémiai jelből a helykoordináták ismeretében a céltárgyról kémiai információt hordozó és topográfiai kép nyerhető.

Az elektrokémiai mikroszkópiás módszer működésének alapját vázlatosan Bard munkájára utalva a 15. ábrán mutatom be [78]. A voltammetriás ultramikroelektród (mérőcsúcs pl. 0.1-25 μm platina korongelektród) esetén a működés feltétele az, hogy a mérőcella tartalmazzon egy reverzibilisen oxidálható vagy redukálható anyagot és egy megfelelő alapelektrolitot. Alkalmas, állandó munkaelektród-potenciál beállítása után (amperometriás üzemmód), amikor az elektród távol van a vizsgálni kívánt céltárgytól (15.a(1) ábra), az elektroaktív anyag elektrokémiai redukciója vagy oxidációja következtében a mérőcellán stacionárius áram halad át. Az elektródot elektromosan szigetelő céltárgyhoz közelítve (15.a(2) ábra) az áramerősség csökken, mivel a vizsgált felület árnyékoló hatása gátolja az elektroaktív anyagnak az elektród felületére történő diffúzióját. Ezt a hatást nevezik *negatív visszacsatolás*nak. Az ultramikroelektródot vezető felülethez közelítve az ellenkező hatás tapasztalható; az áram értéke nő, mivel a vezető felület visszaalakítja a mérőcsúcson lejátszódó elektrokémiai reakció termékét, amely ismételten reagálva az elektródon, növeli az elektródon átfolyt áram intenzitását (*pozitív visszacsatolás*) (15.a(3) ábra). A pozitív és negatív visszacsatolás jelenségének a monitorálása alapján a pásztázó elektrokémiai mikroszkópia alkalmas vezető és szigetelő felületek megkülönböztetésére, kémiai információ szerzésére. Az áramerősségek mérése alapján azonban nemcsak a felületek reaktivitására lehet következtetni, hanem a vezető, illetve a szigetelő felületekre érvényes, jelintenzitás-mérőcsúcs távolságra vonatkozó elméleti összefüggések ismeretében a mérőcsúcs céltárgytól való távolsága is meghatározható.

Az elektrokémiai mikroszkópia alkalmazási körének a bővítése szempontjából jelentős előrelépést jelentett az ionszelektív mikroelektródok mérőcsúcsként való alkalmazásának a bevezetése. Ionszelektív elektródokkal számos biológiai szempontból fontos ion mérése valósítható meg, mint pl. az alkáli- és alkáliföldfém-ionok, amelyek vizes közegben voltammetriás (amperometriás) technikával nem vizsgálhatók. Hasonlóan problematikus a biológiai és elektrokémiai szempontból fontos cinkionok amperometriás mérése az oxigén redukció és a hidrogén fejlődés miatt, amely viszont ionszelektív elektródokkal egyszerűen megvalósítható. Végül fontos szempont az ionszelektív érzékelők kiemelt szelektivitása.

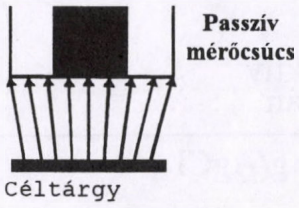
A potenciometriás mérőcsúcs, a voltammetriás mérőcsúccsal ellentétben passzív mérőcsúcsnak tekinthető. A passzív mérőcsúcs nem alakítja át az anyagot a mérés során, ezért különösen alkalmas lokális ionkoncentrációk nyomonkövetésére és a kalibrációs adatok alapján az ionkoncentrációk pontos meghatározására. Másfelől az ilyen típusú mérőcsúcs csak akkor alkalmazható előnyösen, ha a vizsgálandó céltárgy ionforrásként működik, és egy stacioner ionkoncentráció profil alakul ki a céltárgy felület közeli rétegében. A passzív mérőcsúcsot alkalmazó elektrokémiai mikroszkóp elrendezést szokás generátor/kollektor üzemmódnak nevezni (15.b ábra). Fontos megjegyezni, hogy a potenciáljel, szemben a voltammetriás áramjellel nem függ a céltárgy és a mérőcsúcs közötti távolságtól, és ezért a potenciometriás mérőcsúcs pozíciójának meghatározására más megközelítést kell alkalmazni.

Kutatócsoportunk a potenciometriás mikroszkópiás technika fejlesztéséhez a nagy szelektivitású mérőcsúcsok kialakításával, és a mérőcsúcs és céltárgy közötti távolság meghatározására szolgáló módszerek kidolgozásával járult hozzá [79, 80, 81, 82]. Többféle ultramikroelektód konstrukciót alakítottunk ki mikroszkópiás célokra, amelyek közül néhányat a 16. ábrán mutatok be. Fontos ezek közül kiemelni



a) Visszacsatolásos üzemmód

A diffúziós viszonyok alakulása a mérőcsúcs körül:
(1) - a céltárgytól távol; (2) - szigetelő anyag közelében; (3) - vezető céltárgy közelében.
Az *Ox* és *Red* jelölések a reverzibilis redoxirendszer oxidált és redukált formáját jelölik.



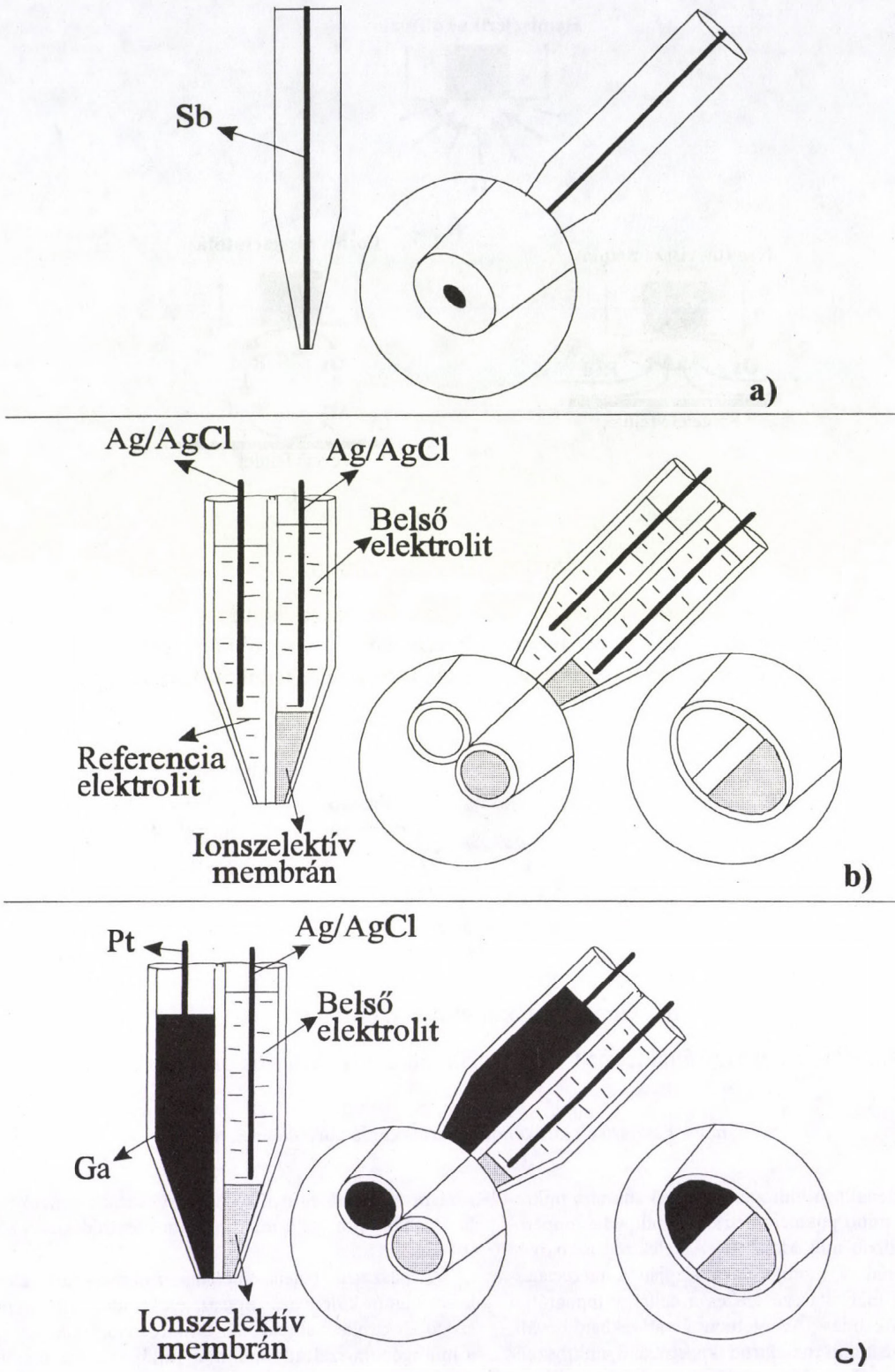
b) Generátor-kollektor üzemmód

A nyilak a céltárgy által termelt vagy átalakított anyag diffúziós profilját jelzik.

15. ábra Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia működésének alapja

a kis ohmikus ellenállású hidrogénion-mérő antimon mikroelektródot, mely mind potenciometriás, mind pedig amperometriás üzemmódban működtethető. Az elektród az oxigén redukciós áramának a monitorálása alapján a mérőcsúcs-céltárgy távolság meghatározására és a céltárgy topográfiai vizsgálatára is alkalmas. Az élettani kutatásokban bevált, mikropipetta típusú mikroelektród konstrukció mikroszkópiás bevezetése azzal az előnnyel jár, hogy alkalmas összetételű, ionofór tartalmú oldatokkal, "koktélokkal", különböző ionok mérésére érzékenyíthető; és segítségükkel különböző ionkoncentráció profilok "leképzése" valósítható meg. Az amperometriás és potenciometriás mérőcsúcs együttes alkalmazása a voltammetriás és potenciometriás mérések párhuzamos mérési lehetőségét csillantja fel. A voltammetriás mérések alapján a céltárgy-mérőcsúcs távolság meghatározásra is lehetőség nyílik. A mérőcsúcsok átmérője általában néhány μm, de a mikropipetta elektródoknál elérheti a 0.1 μm-t is.

A pásztázó potenciometriás mikroszkópia előnyösen használható különböző típusú elektródok felületén lejátszódó elektrokémiai reakciók tanulmányozására. Így például a hidrogénion-szelektív antimon mikroelektród mérőcsúcsot alkalmazó pásztázó elektrokémiai mikroszkópia segítségével az ezüst-jodid elektród cianid korrózióját sikerült tanulmányozni. Kis puffer-kapacitású oldatokban vizsgálva a korróziós folyamatot megállapítottuk, hogy az ezüst-jodid elektród működésének az alapját képező korróziós reakció ilyen körülmények között jelentős pH-változást idéz elő a mérőmembrán környezetében. Ezzel kísérleti alátámasztást adtunk az ezüst-jodid elektród potenciálja és az oldat pH-ja



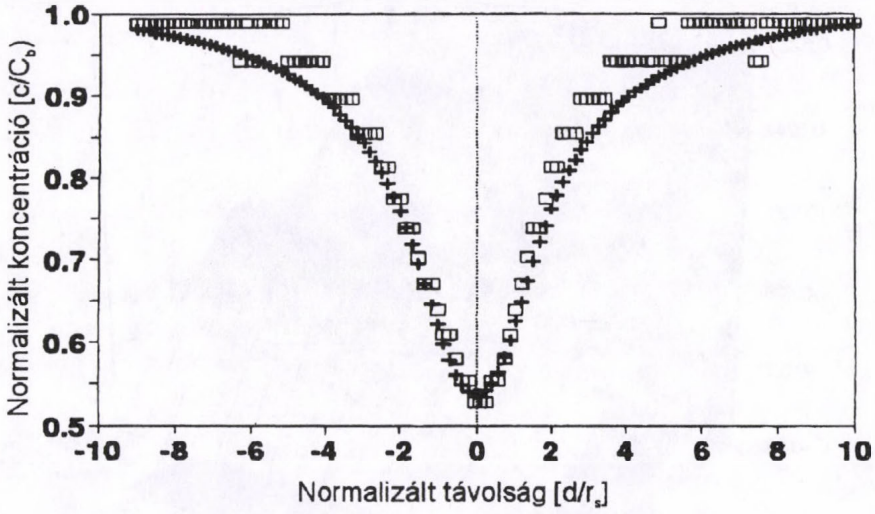
16. ábra Potenciometriás mérő csúcsok

a) antimón mikroelektród; b) mikropipetta típusú ionszelektív elektród; c) kombinált ionszelektív és voltametriás elektród

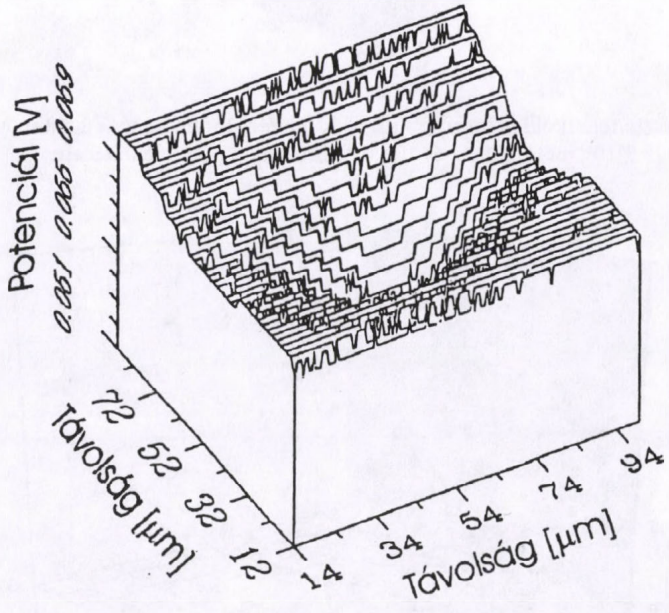
közötti kis puffer-kapacitású oldatokban mutatkozó anomális viselkedés magyarázatához [83].

A potenciometriás mikroszkópos technika voltammetriás ultramikroelektródok rendkívül vékony diffúziós rétegében kialakuló koncentráció viszonyok vizsgálatára is sikerrel alkalmazható. Erre példaként a cinkionok mikroméretű aranyamalgám elektródon lejátszódó diffúzió kontrollált redukciója során, a diffúziós rétegben kialakuló koncentrációváltozás cinkion-szelektív elektróddal történő vizsgálatát szeretném bemutatni. A vizsgálatokhoz a munkánk során

a)



b)



17. ábra Zn^{2+}-koncentráció profil egy 25 µm átmérőjű higannyal bevont Au-elektród felett, cinkredukció közben

a) az elektród fölött 11µm magasságban, sugárirányban

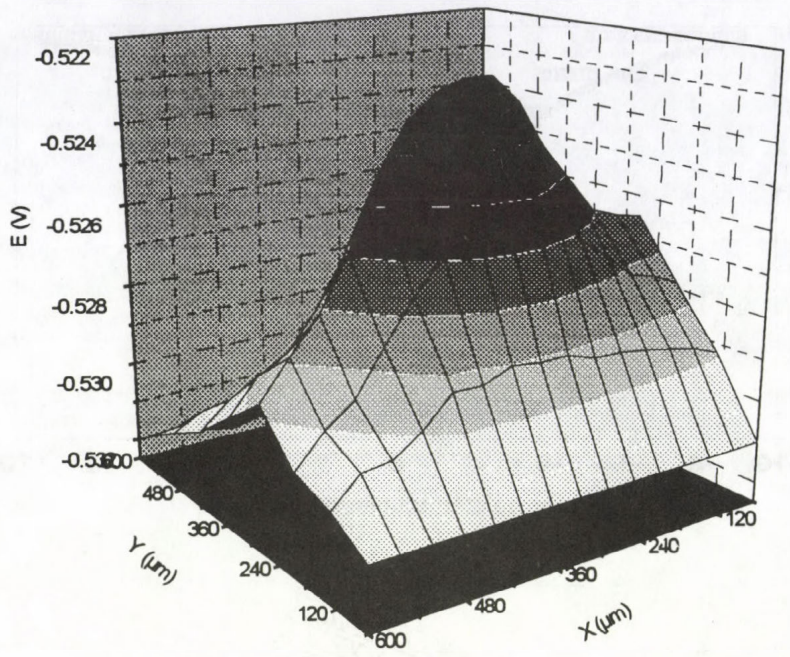
b) a megfelelő topográfiai kép

Mérőcsúcs: potenciometriás cink mikroelektród
Pásztázási sebesség: 2µm/s
□□□ kísérleti adat; +++ elméleti görbe

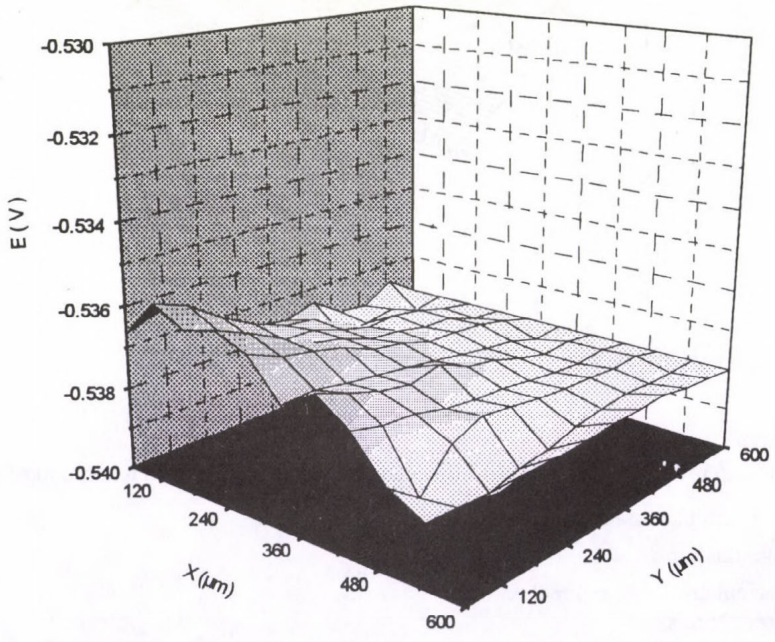
kidolgozott, iminodiecetsav amid ionofór alapú cinkion-szelektív mikropipetta elektródot használtuk. A 17.a ábra a céltárgytól 11 µm magasságban mért sugárirányú koncentrációváltozást, míg az ábra b része a megfelelő felületi képet mutatja. Mindkét mikroszkópiás felvétel szépen mutatja az elektród feletti cinkion koncentrációcsökkenést [82].

Érdekes elektrokémiai mikroszkópiás alkalmazásnak tűnik az élő szervezetek metabolikus aktivitásának a nyomonkövetése. E célra modell rendszernek a nagy metabolikus aktivitású élesztőgombát választottuk. Az agarózba immobilizált élesztősejtek a glukózt savas metabolitokká alakították. A felettük lévő oldatrész pH-jának antimon mikroelektróddal történő monitorálásával lehetőség nyílt az anyagcsere aktivitás követésére. Nátriumszulfit hatására az élettevékenység megszűnt (18. ábra) [79].

Redox enzimeket tartalmazó biokatalitikus rétegek esetében az amperometriás mikroszkópiás módszer kiválóan alkalmas lokális enzimaktivitások feltérképezésére, míg



a) Agarózban rögzített pékélesztő feletti oldatrész pH profilja. A felvétel 15 µm átmérőjű antimon mikroelektróddal készült $5^{x}10^{-3}$ mol/l glükóz és 10^{-3} mol/l foszfát-puffer jelenlétében



b) Agarózban rögzített pékélesztő feletti oldatrész pH profilja $NaHSO_3$-os kezelés után. A felvétel 15 µm átmérőjű Sb mikroelektróddal készült $5^{x}10^{-3}$ mol/l glükóz és 10^{-3} mol/l foszfát-puffer jelenlétében

18. ábra Antimon mérőcsúccsal felvett pH-profilok

potenciometriás mérőcsúccsal a mikroszkópiás vizsgálatok a hidroláz enzimek irányába is kiterjeszthetők. Munkánk során az ureáz enzim által katalizált hidrolitikus reakciót vizsgáltuk ammóniumion-szelektív mérőcsúcs alkalmazásával karbamid-mérő enzimelektródok biokatalitikus rétegének az optimalizálására.

Napjainkban az elektrokémiai mikroszkóp alkalmazási köre fokozatosan bővül biológiai, korróziós, membránvizsgálatok és elektródfolyamatok tanulmányozása irányában. Az ionszelektív mikroszenzorok az új mikroszkópiás technika fejlődése révén új dimenziót nyitva kerülhetnek be a biológiai és a korroziós kutatásokba.

Befejező gondolatok

Előadásomban a szelektív érzékelők egy olyan csoportját mutattam be, amelynek fejlődését hosszú éveken át követhettem és művelésében részt vehettem. Próbáltam kiemelni a klinikai és biológiai vizsgálatok szempontjából fontos ionszenzorok jelentőségét, utalva fejlesztésük és alkalmazásuk új irányaira is. Rámutattam a potenciometriás gyakorlatban bevált nagy szelektivitású ionofórok optikai szenzorok felismerő anyagaként való alkalmazási lehetőségeire; valamint a potenciometriás ultramikroelektródok jelentőségére a pásztázó elektrokémiai mikroszkópiában.

Szeretném hálásan megköszönni Pungor Ernő akadémikusnak, Tanáromnak, hogy a kutatói pályára elhívott. Köszönöm a kutatói példát, a bizalmat és a támogatást. Kivételes örömmel tölt el, hogy oly sok éven át együtt dolgozhattunk.

Őszintén köszönöm munkatársaim, doktoráns és diplomázó hallgatóim áldozatos munkáját, témájuk értő továbbvitelét, és támogatásukat. Érdemi hozzájárulásuk segített a mai naphoz vezető úton. Köszönöm a sokéves közös kutatómunkát Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza és Horvai György egyetemi tanároknak.

Szeretnék külön köszönetet mondani az együttműködő hazai és külföldi Intézetek munkatársainak, mindenekelőtt a BME Szerves Kémiai Technológia Tanszék Tanárainak, Ágai Béla egyetemi docensnek, Bitter István egyetemi tanárnak és Tőke László akadémikusnak. Hálásan köszönöm a kutatási lehetőséget és az együttműködést R. P. Buck, A. J. Bard, R. Belcher és R. Kellner professzoroknak.

Tisztelettel megköszönöm a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának megtisztelő bizalmát és Önöknek a figyelmét.

Irodalom

1. Cremer, M.: *Z. Biol.*, **47**, 562 (1906).
2. Haber, F., Klemensiewicz, Z.: *Z. Physik. Chem.*, **67**, 385 (1909).
3. Lengyel, B., Blum, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 461 (1934).
4. Lengyel, B., Csákvári, B., Boksay, Z.: *Acta Chim. Hung.*, **25**, 225 (1960).
5. Boksay, Z., Csákvári, B., Lengyel, B.: *Z. Physik. Chem.* **207**, 223 (1957).
6. Boksay, Z., Rohonczy-Boksay, E., Havas, J.: In *"Ion-selective Electrodes, 5"*, E. Pungor, ed., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989, p. 335.
7. Tendeloo, H. J. C.: *J. Biol. Chem.*, **113**, 333 (1936).
8. Marschall, C. E.: *J. Phys. Chem.*, **43**, 1155 (1939).
9. Sollner, K.: *Z. Electrochem.*, **36**, 36 (1930).
10. Kolthoff, I. M., Sanders, H. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 416 (1937).
11. Fischer, R., Babcock, R.: *Anal. Chem.*, **30**, 1782 (1958).
12. Pungor, E., Hollós-Rokosinyi, E.: *Acta Chim. Hung.* **27**, 63 (1961).
13. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K.: *Acta Chim. Hung.*, **41**, 239 (1964).
14. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K.: *Z. Chem.*, **5**, 9 (1965).
15. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K.: *Acta Chim. Hung.*, **48**, 17 (1966).
16. Havas, J., Papp, E., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta*, **58**, 9 (1968).
17. Pungor, E., Schmidt, E., Tóth, K.: *Proc. of Intern. Measurement Confederation Symposium on Electrochemical Sensors*, Veszprém, Hungary, 1968, p. 121.
18. MacDonald, A. M. G., Tóth, K.: *Anal. Chim. Acta*, **41**, 99 (1968).
19. Tóth, K., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta*, **51**, 221 (1970).
20. Pick, J., Tóth, K., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta*, **61**, 169 (1972).
21. Pungor, E.: *Anal. Chem.*, **39**, 28A (1967).
22. Pungor, E., Havas, J., Tóth, K.: *Anal. Chim. Acta*, **47**, 291 (1969).
23. Pungor, E., Tóth, K.: *Analyst*, **95**, 625 (1970).
24. Tóth, K., Gavallér, I., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta*, **57**, 131 (1971).
25. Stefanac, Z., Simon, W.: *Chimia*, **20**, 436 (1966).
26. Stefanac, Z., Simon, W.: *Mikrochem. J.*, **12**, 125 (1967).
27. Pioda, L. A. R., Simon, W.: *Chimia*, **23**, 72 (1969).
28. Pioda, L. A. R., Simon, W., Bosshard, H.-R., Curtius, H. C.: *Clin. Chim. Acta*, **29**, 289 (1970).
29. Simon, W., Morf, W. E. Meier, P. C.: In *"Structure and Bonding"*, Vol. 16, Dunitz J. D., Hemmerich, P., Ibers, J.A., Jorgensen, C. K., Nielands, J. B., Reinen, D., Williams, R. J. P., eds., Springer, Berlin 1973, p. 113.
30. Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W.: *Tetrahedron Lett.*, 2473 (1972).
31. Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W.: *Anal. Lett.*, **5**, 843 (1972).
32. Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W.: *Helv. Chim. Acta*, **56**, 1780 (1973).
33. Craggs, A., Moody, G. J., Thomas, J. D. R.: *J. Chem. Educ.*, **51**, 541 (1974).
34. Pick, J., Tóth, K., Pungor, E., Vasak, M., Simon, W.: *Anal. Chim. Acta*, **64**, 447 (1973).
35. Jenny, H.-B., Reiss. C., Ammann, D., Magyar, B., Asper, R., Simon, W.: *Mikrochimica Acta*, II. 309 (1980).
36. Mostert, I. A., Anker, P., Jenny, H.-B., Oesch, U., Morf, W. E., Ammann, D., Simon, W.: *Mikrochim. Acta*, I. 33 (1985).
37. Jenny, H.-B., Ammann, D., Dörig, R., Magyar, B., Asper, R., Simon, W.: *Mikrochimica Acta*, II. 125 (1980).
38. Kambic, H. E., Kiraly, R. J., Nose, Y.: *J. Biomed. Mat. Res.*, **10**, 561 (1976).
39. Cha, S. G., Liu, D., Meyerhoff, M. E., Cantor, A. C., Midgley, A. R., Goldberg, H. D., Brow, R. B.: *Anal. Chem.*, **63**, 1666 (1966).
40. Lindner, E., Cosofret, V. V., Ufer, S., Buck, R. P., Kao, W. J.,Neuman, M. R., Anderson, J. M.: *J. Biomed. Mat. Res.*, **28**, 591 (1994).
41. Umezawa, Y., Umezawa, K., Sato, H.: *Pure and Appl. Chem.*, **67**, 507 (1995).
42. Morf, W. E., Seiler, K., Lehmann, B., Behringer, C. H., Tan, S., Hartman, K. , Sorensen, R. P., Simom, W.: In *"Ion-selective Electrodes, 5"*, E. Pungor, ed., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989, p. 115.
43. Kelepouris, E., Agus, Z. S., Civan, M. M.: *J. Membr. Biol.* **88**, 113 (1985).
44. Cosofret, V. V., Lindner, E., Johnson, T. A., Neuman, M. R.: *Talanta*, **41**, 931 (1994).

45. Horvai, G., Graf, E., Tóth, K., Pungor, E., Buck, R. P.: *Anal. Chem.* **58,** 2735 (1986).
46. Lindner, E., Graf, E., Niegreisz, Zs., Tóth, K., Buck. R. P., Pungor, E.: *Anal. Chem.*, **60,** 295 (1988).
47. Buck, R. P., Tóth, K., Graf, E., Horvai, G., Pungor, E.: *J. Electroanal. Chem.*, **223,** 51 (1987).
48. Tóth, K., Graf, E., Horvai, G., Pungor, E., Buck, R. P.: *Anal. Chem.* **58,** 2741 (1986).
49. Huser, M., Gehrig, P. M., Morf, W. E., Simon, W., Lindner, E., Jeney, J., Tóth, K., Pungor, E.: *Anal. Chem.* **63,** 1380 (1991).
50. Kellner, R., Götzinger, G., Pungor, E., Tóth, K., Pólos, L.: Fresenius Z. Anal. Chem., **319,** 839 (1984).
51. Kellner, R., Fischböck, G., Götzinger, G., Pungor, E., Tóth, K., Pólos, L., Lindner, E.: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322,** 151 (1985).
52. Kellner, R., Yippel, E., Pungor, E., Tóth, K., Lindner, E.: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328,** 464 (1987)
53. Tóth, K., Lindner, E., Pungor, E., Kellner, R.: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **331,** 448 (1988).
54. Tóth, K., Lindner, E., Jeney, J., Graf, E., Horváth, M., Pungor, E., Bitter, I., Meisel, Jr. T., Ágai, B., Tőke, L., Buck, R. P., Kellner, R., *In "Ion-selective Electrodes, 5"*, E. Pungor, ed., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989, p. 181.
55. Oesch, U., Anker, P., Ammann, D., Simon, W. : In *"Ion-Selective Electrodes, 4"*, E. Pungor, ed., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985, p. 81.
56. Kolthoff, I. M.: *Anal. Chem.*, **51,** 1R (1979).
57. Lindner, E., Tóth, K., Horváth, M., Pungor, E., Ágai, B., Bitter, I., Tőke, L., Hell, Z.: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322,** 157 (1985).
58. Tóth, K., Lindner, E., Horváth, M., Jenez, J., Bitter, I., Ágai, B., Meisel, T., Tőke, L.: *Anal. Letters*, **22**(5), 1185 (1989).
59. Lindner, E., Tóth, K., Jeney, J., Horváth, M., Pungor, E., Bitter, I., Ágai, B., Tőke, L.: *Mikrochim. Acta*, I, 157 (1990).
60. Jeney, J., Tóth, K., Lindner, E., Pungor, E.: *Microchemical J.*, **45,** 232 (1992).
61. Tarcali, J., Nagy, G., Tóth, K., Juhász, G., Kukorelli, T., Pungor, E.: *Anal. Chim. Acta*, **178,** 231 (1985).
62. Nagy, G., Tarcali, J., Tóth, K., Adams, R. N., Pungor, E.: In *"Ion-Selective Electrodes", 4*, E. Pungor, ed., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985, p. 567.
63. Spichiger, U. E., Eugster, R., Haase, E., Pumpf, G., Gehrig, P. M., Schmid, A., Rusterholtz, B., Simon, W.: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **341,** 727 (1991).
64. Tóth, K., Lindner, E., Horváth, M., Jeney, J., Pungor, E., Bitter, I., Ágai, B., Tőke, L.: *Electroanalysis*, **5,** 781 (1993).
65. Gehrig, P. M., Morf, W. E., Welti, M., Pretsch, E., Simon, W.: *Helv. Chim. Acta*, **73,** 203 (1990).
66. Lindner, E., Horváth, M., Tóth, K., Pungor, E., Bitter, I., Ágai, B., Tőke, L.: *Anal. Letters*, **25**(3), 453 (1992).
67. Lindner, E., Tóth, K., Pungor, E., Behm, F., Oggenfuss, P., Welti, D. H., Ammann, D., Morf, W. E., Pretsch, E., Simon, W.: *Anal. Chem.*, **56,** 1127 (1984).
68. Tóth, K., Lan, B. T. T., Horváth, M., Bitter, I.: *Anal. Chim. Acta*, (közlésre előkészítve).
69. Morf, W. E., Seiler, K., Sorensen, P. R., Simon, W.: In *"Ion -Slective Electrodes, 5"*, E. Pungor, ed., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989, p. 141.
70. Morf, W. E., Seiler, K., Lehmann, B., Behringer, C., Hartman, K., Simon, W.: *Pure and Appl. Chem.*, **61,** 1613 (1989).
71. Wang, K., Seiler, K., Morf, W. E., Spichiger, U. E., Simon, W., Lindner, E., Pungor, E.: *Anal. Sciences*, **6,** 7151 (1990).
72. Tóth, K., Nagy, G., Lan, B. T. T., Jeney, J., Choquette, S. J.: *Anal. Chim. Acta*, (közlésre elfogadva).
73. Lindner, E., Zwickl, T., Bakker, E., Lan, B. T. T., Tóth, K., Pretsch, E.: *Anal. Chem.* (közlésre elfogadva).
74. Tóth, K., Lan, B. T. T., Jeney, J., Horváth, M., Bitter, I., Grün, A., Ágai, B., Tőke, L.: *Talanta*, **41,** 1041 (1994).
75. Yamada, A., Murase, T., Kikukawa, K., Arimura, T., Shinkai, S.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2,** 793 (1991).
76. Engstrom, R. C., Pharr, C. M.: *Anal. Chem.*, **61,** 1099A (1989).
77. Bard, A. J., Fan, F.-R. F., Kwak, J., Lev, O.: *Anal. Chem.*, **61,** 132 (1989).
78. Bard, A. J., Fan, F.-R. F., Pierce, D. T., Unwin, P. R., Wipf, D. O., Zhou, F.: *Science*, **245,** 68 (1991).
79. Horrocks, B. R., Mirkin, M. V., Pierce, D. T., Bard, A. J., Nagy, G., Tóth, K.: *Anal. Chem.*, **65,** 1213 (1993).
80. Wei, Ch., Bard, A. J., Nagy, G., Tóth, K.: *Anal. Chem.*, **34,** 1346 (1995).
81. Tóth, K., Nagy, G., Wei, Ch., Bard, A. J.: *Electroanalysis*, **7,** 801 (1995).
82. Wei, Ch., Bard, A. J., Kapui, I., Nagy, G., Tóth, K.: *Anal. Chem.*, **68,** 2651 (1996).
83. Tóth, K., Nagy, G., Horrocks, B. R., Bard, A. J.: *Anal. Chim. Acta*, **282,** 239 (1993).

Összefoglalás

A környezetünk kémiai összetételéről információt adó szelektív érzékelők egyik, a kémiai analízisben leginkább elterjedt családjat az ionszelektív elektródok alkotják. Az előadás részleteiben ismertette az ionszelektív elektródok klinikai es fiziológiai szempontból legjelentősebb csoportját, a szerves ligandum (ionofór) alapú elektródokat (folyadék membránelektródokat). Az ionofór alapú elektródok működését ioncsere-mechanizmus alapján értelmezve mutatta be és tárgyalta a membránkomponensek szerepét az analitikai információt hordozó potenciometriás jel kialakításában. Az előadásban külön hangsúlyt kapott az ionszelektív szenzorkutatás főbb irányainak a bemutatása.

A makrociklusos poliéterek és kalix[4]arén származékok új típusú ionofórokként való bevezetése a szenzorkutatásba új lehetőségeket teremtett. A feladat-orientált szintézissel előállított receptor molekulák kémiai szerkezete és potenciometriás ionszelektivitása közötti kapcsolat vizsgálata során megállapítottuk, hogy a lipofil molekulák lágy PVC-membránokban kitüntett ionszelektivitást mutatnak. Az előadás bemutatta az új típusú receptor molekulák felhasználásával Kutatócsoportunkban kialakított szelektív cink-, nátrium-, kálium-, ólomion és vízkeménység mérő elektródok analitikai jellemzőit és biológiai es környezetanalitikai alkalmazási lehetőségeit. A munkánk során kifejlesztett nagyszelektivitású káliumelektród analitikai értékét teljes vér-, plazma- es vizeletminták analízise kapcsán, illetve a szenzor ultramikro változatának sikeres *in-vivo* élettani alkalmazásával igazoltuk.

Az új típusú szerves ligandumok (szintetikus receptor molekulák) jelentősége a szenzorkutatásban túlmutat azok ionszelektív elektródok aktív anyagaként történő alkalma-

zásán. Eredményesen használhatók például optikai elven működő érzékelők (optódok, optródok) fejlesztésében is. Az optikai szálak érzékenyítésével kialakítható mikroméretű érzékelők és érzékelő együttesek felépítésük egyszerűsége és az optikai jel egyszerű továbbítási lehetősége révén különösen vonzóak *in-vivo* biológiai és klinikai alkalmazások számára. Az optodmembránok a nagyszelektivitású ligandumokat általában egy sav-bázis karakterű indikator molekulával (kromoionoforral) együtt alkalmazzák. A kromoionofór molekula protonált és deprotonált formája eltérő abszorpciós tulajdonságot mutat. Az ilyen típusú optikai érzekelők (*indirekt optódok*) esetében az ionszelektív felismerési folyamat egy másik ionnak, általában hidrogénionnak az ioncsere folyamatban való részvételével kapcsolható a jelátvivő folyamathoz. Az optódmembránok kialakításának egy másik útja az, ha kromogén receptor molekulát építünk be lágy PVC-membránokba, amely *direkt optikai szenzor* kialakítását teszi lehetővé. Az előadás áttekintést adott az optikai ionszenzorok fejlesztése terén elért eredményekről. Bemutatásra került a bisz-koronaéter alapú optikai hullámvezető szenzor, amely analitikai tulajdonságokban felülmúlja a "hagyományos" optikai érzekelők analitikai szempontból fontos paramétereit. A valaszideje rövidebb mint 20 s és működési tartománya megfelelt a biologiai minták káliumion mérési követelményeinek. Másfelől a munka során kromogén kalix[4]arén molekulák felhasználásával biológiai minták nátriumion optikai meghatározására alkalmas *direkt optikai érzekelőt* alakítottunk ki. Az optikai membránok működését ioncsere-mechanizmus alapján értelmeztük, amely érvenyességét független, kalixarén molekula által indukált nátriumion-transzport kísérletekkel is alátámasztottunk.

Végül az előadás rámutatott az ionszelektív elektródok speciális, un. pásztázó elektrokémiai mikroszkópiai alkalmazási lehetőségeire. Az ionszelektív elektródok mikroszkópiás merőcsúcsként való alkalmazása, kiterjesztte a "kémiai" mikroszkópiás technika alkalmazási körét, lehetőséget teremtve a biológiai szempontból fontos ionok aktivitásának térben és időben történő monitorálására. A potenciometriás mikroszkópiás technika által nyújtotta lehetőségeket peldákkal illusztrálta az előadás.

The significance of selective sensors in chemical analysis

Klára Tóth

Ion-selective electrodes are the most widely used chemical sensors and have proved especially useful as tools in the analysis and monitoring of ions of biological and environmental importance. This presentation gave an overview of electrically neutral ligand (ionophore) based ion-selective electrodes (liquid membrane electrodes) emphasizing their significance in clinical chemistry and in physiology. The operation mechanism of ionophore-based sensors was discussed on the basis of an ion-exchange mechanism and the role of the individual membrane components in the response function was interpreted. Special attention was given to demonstrating trends in the development of electrically neutral ligand based ion sensors.

The introduction into sensor research of macrocyclic polyethers (bis-crown ether derivatives) and calixarene derivatives as novel synthetic ionophores (receptor molecules) opened up new possibilities. Structure-selectivity studies revealed that a number of these synthetic receptor molecules exhibited excellent ion selectivity in plasticised polyvinyl chloride membranes (PVC-membranes). Using these ionophores novel sensors selective to zinc, potassium, sodium and lead ions as well as sensors measuring the sum of the calcium and magnesium activities (water hardness measuring sensors) were developed in our Laboratory. The analytical value of the highly selective bis-crown ether based sensors was proved by the analysis of whole blood, serum and urine samples, and also by the successful *in-vivo* monitoring of potassium ion concentrations in rat brain.

The significance of the novel receptor molecules in sensor research is greater than their use as the selective recognition element in potentiometric sensors. These molecules could also advantageously be used in designing ion-selective optodes. Most commonly, ionophores are used together with acid based indicators (chromoionophores), which change their optical properties upon a protonation-deprotonation process. In this type of optical sensor (*indirect optodes*) the ion-recognition process is coupled to the optical transduction process by the transfer of a second ion, i.e. hydrogen ion, to the highly selective chromoionophore. Another possibility for developing optical sensors is by the use of chromogenic receptor molecules in plasticised PVC-membranes, which results in *direct optical sensors*. In this presentation an overview was given of the progress of the development of optical sensors achieved in our Laboratory. Bis-crown ether based potassium ion-selective integrated optical waveguide sensors were reported which had a response time of less than 20 seconds and sufficient sensitivity for potassium analysis in serum samples. Later on, with the use of novel chromogenic calix[4]arene derivatives, direct optical sensors were developed for the analysis of sodium ions in biological samples. The response mechanism of direct optode membranes was interpreted by ion-exchange theory, which was supported by calix[4]arene mediated ion-transport experiments.

Finally a novel application of ultramicro ion-selective electrodes as a measuring tip in Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) was demonstrated. By the use of such ultramicro potentiometric tips the scope of the "chemical" microscopic technique was extended to monitor, in function of position and time, the concentration profiles of ions not accessible with other electrochemical techniques. Selected examples were used to demonstrate the capability of this novel potentiometric microscopic technique.

Kémiai tárgyú PhD-tézisek a hazai egyetemeken
List of recent Ph.D. theses in chemistry at Hungarian Universities

Szilágyi Róbert Károly

Volfrám-karbén komplexek szerkezetének molekulamechanikai szimulációja

Veszprémi Egyetem

1998

Eredmények összefoglalása

Munkánk célja, hogy az ipari fontossággal bíró, olefin metatézis homogén katalitikus reakció intermedierjeit a kémiai informatika eszközrendszerével tanulmányozzuk és magyarázatot kapjunk a reakció során megfigyelhető sztereo-, regio- és kemoszelektivitási jelenségek eredetére. A reakció mechanizmusának főbb lépéseit már kísérletileg és elméletileg is igazolták. A köztitermékek (fém karbenoid, alkén-karbén komplex, metallaciklus) egymásba történő átalakulásának pontos részletei a mai napig tisztázatlanok. Elsősorban a szerkezeti jellegzetességek vizsgálatához egy, a jelenleg hozzáférhető módszereknél pontosabb elméleti kémiai eszközt dolgoztunk ki és annak alkalmazhatóságát esettanulmányokon keresztül bizonyítottuk.

A Cerius^2 Open Force Field (C2-OFF) erőtérkészletébe beépítettük az MM2, mint az egyik legelterjedtebben használt molekulamechanikai erőtér, 1991-es változatát.

Összevetettük az MM2(1991) (forráserőtér) és a C2-OFF (célerőtér) erőterek kereskedelmi változatában elérhető atomtípusok, van der Waals-, C...H párpotenciál, kötésszög-, kötéshossz-, torzió-, síkból való kitérés, kereszttagok, hidrogénhíd- és elektronikus kölcsönhatások potenciál függvényeit. Az összehasonlítás eredményeként elkészítettük a matematikai átviteli szabályokat.

Ezeket a műveleteket alkalmazva a forráserőtér paraméterkészletét beépítettük a célerőtérbe. Az átvitel pontosságát kisméretű típusmolekulák példáján keresztül ellenőriztük.

Nagyszámú kísérleti adaton alapuló paraméter-optimalizálási eljárást dolgoztunk ki. Egy új algoritmus segítségével automatizáltuk a molekulamechanikai paraméterek meghatározását. Az optimalizáció célfüggvénye a minimális illesztési hiba melletti erőállandók minimalizálása, s így az erőtér elasztikusságának biztosítása.

A paraméteroptimalizáláshoz felhasznált kísérleti szerkezeti adatokat statisztikai módszerekkel elemeztük.

Megállapítottuk, hogy a kötéshossz és kötésszög paramétereket változtatva (eltolás) a számított adatok eloszlása nem változik, csak a középérték módosul az eltolás mértékével. Az erőállandók változtatásával (skálázás) mind az eloszlás, mind a középérték módosul. Nagyobb erőállandók esetében a középérték és az eloszlás szélessége csökken, és viszont.

A paraméteroptimalizálási eljárás kulcslépése az illesztési hibák számítása. Kidolgoztunk egy új matematikai formalizmust az illesztési hiba energiadimenzióban való kifejezésére. Ezáltal a különböző dimenziójú geometriai illesztési hibák összege képezhetővé vált.

Sikerrel fejlesztettünk ki véges differenciákon alapuló optimalizációs algoritmust, amely a paraméterkészlet illesztési-energia-hiperfelületének bejárásán alapul. Főbb jellemzői a gyors konvergencia és a vizsgált rendszer méretétől és kémiai minőségétől való függetlenség.

Az új paraméter optimalizálási algoritmust alkalmazva MM2 típusú erőteret hoztunk létre a volfrám-pentakarbonil-karbén komplexek szerkezetének leírására. Több száz új paraméter vezettünk be és illesztettük kísérleti értékekhez.

A kiindulási szerkezeti adatbázist a Cambridge Structural Database adatbázisból gyűjtöttük össze. Statisztikai elemzésekkel jellemeztünk minden fématomot tartalmazó belső koordinátát és a találatokat csoportosítva összeállítottuk a kísérleti szerkezetek referencia-adatbázisát.

Az erőtérfejlesztést két fő irányra bontottuk. Először a lehető legelasztikusabb paraméterkészletet hoztuk létre egyetlen molekula, a volfrám-hexakarbonil komplex leírására, amely tartalmazza a volfrám-pentakarbonil fragmentum leírásához szükséges paramétereket.

Ezt az erőteret - a karbonil paraméterek megtartása mellett - kiegészítettük az alifás-, az amino- és az alkoxi-karbének leírásához szükséges adatokkal.

A „sejtszerű" elasztikus erőtér-építkezés sikerességének kritikáját megadtuk és a továbbfejlesztéshez támpontokat fogalmaztunk meg.

Gyakorlati hasznosítás szempontjából vizsgáltuk a paraméterek alkalmazási lehetőségét más szoftverkörnyezetekben. A jelenleg legelterjedtebb, MM2 típusú erőteret tartalmazó szoftvereket (MM2/MM2(91), PCMODEL/MM2(85), Spartan/MM2, HyperChem/MM+, C2-OFF/MM2(85)) választottuk tesztkörnyezeteknek.

Egy két-magvú, pentakarbonil-volfrám-α-amino-ω-alkoxi-dikarbén komplexre egyedi erőteret fejlesztettünk, majd a paraméterkészletet csupán matematikai átalakításokkal, újraoptimalizálás nélkül átvittük a többi erőtérbe.

Három különböző módon fejlesztett paramétercsoportot vizsgáltunk: a teljesen, a részlegesen és a nem optimalizált paramétereket. Teljes optimalizáció esetén kicsi eltéréseket kaptunk. Részlegesen optimalizáltak esetében, ahol az erőállandók nem változtak, az illeszkedés már rosszabb. A nem optimalizált paraméterek hibája a legnagyobb.

Megállapítottuk, hogy elasztikus paraméteroptimalizálással kifejlesztett erőtér megfelelő matematikai átalakításokkal azonos típusú, de más szoftverkörnyezetbe levő erőterekbe is átvihető és további optimalizáció nélkül használható.

Róbert Károly Szilágyi

Molecular Mechanical Simulation of the Structure of Tungstacarbenes

Ph.D. thesis, University of Veszprém

1998

The aim of this work is to study the elementary steps of reaction mechanism of the olefin metathesis reaction and polymerisation by computational chemical methods. The intermediates of this reaction (metallacarbenes, π-complexes, metallacyclobutanes) are well-known and characterised both experimentally and theoretically. Their interconversion into each other is not fully described yet. To understand the intimate details from structural point of view a new computational chemical method was developed and its application was proved by case studies.

The MM2 molecular mechanical forcefield was built into the software environment Cerius^2 Open Force Field (C2-OFF). The potential functions of the MM2(1991) (source forcefield) were compared to the accessible functions of the C2-OFF (target forcefield) and mathematical rules were formulated. Applying these arithmetical instructions, the parameter set of the source forcefield was converted into the target one. The conversion was verified by test molecules.

A new parameter optimization algorithm was developed based on large scale experimental data. The goal function of the optimization is simultaneous minimization of the fitting errors and force constants in order to obtain elastic forcefield parameters. Experimental structural data used in parameterization were analyzed by statistical method. It was confirmed that adjusting the stretching and bending parameters (shift operation) shape of the distribution of calculated data does not change, but the mean value. Alteration of the force constant (scale operation) leads to change in the shape and the position of the distribution. Increase of force constants results smaller mean value and narrower distribution, and vica versa. The key-step of the optimization is the determination of fitting errors. A new mathematical formalism was developed to allow the geometrical fitting errors be additive. The algorithm is based on the calculation of finite differences and performs well-driven wandering on the hypersurface of the fitting errors. Its main features are the rapid convergence and independence from chemical and software environment.

Using the new molecular mechanical parameter optimization algorithm, a new MM2 type forcefield was developed for pentacarbonyl-tungsten complexes. Several hundreds of new parameter values were introduced and fitted to experimental sources. The initial structures of complexes were compiled from the Cambridge Crystallographic Database. Each internal coordinates having metal atom was characterized by statistical moments and compiled into a reference structural database of forcefield development. Initially, a basic set of parameters was developed for the complex $W(CO)_6$ to cover the fragment $W(CO)_5$. These metal - carbonyl, carbonyl - carbonyl parameters were extended without further alteration by auxiliary carbene parameters for aliphatic-, amino- and alkoxi-carbene-pentacarbonyl-tungsten complexes. The limitation of this „cell-type" construction of molecular mechanical forcefields is given and some improvements are proposed.

The application of parameters developed were tested in some commercially available software, such as MM2/MM2(91), PCMODEL/MM2(85), Spartan/MM2, HyperChem/MM+ and C2-OFF/MM2(85). Individual molecular mechanical forcefield was optimised for a bis-pentacarbonyl-tungsten-α-amino-ω-alkoxy-carben complex within the C2-OFF environment (host forcefield) and the set were then transferred without re-optimisation into the other codes listed above. Effect of different level of optimisation was studied. Elastic parameters were revealed to be the most accurate ones. Semi-optimised ones, where the force constant was kept fix and only the strain free values were altered, are less accurate and significant fitting errors were observed in case of non-optimised parameters. It was proved that elastic parameters can be transferred without any further optimisation and the fitting errors are not inferior those received in the host forcefield environment.

Publications

1. Bencze L., Szilágyi R. *J. Mol. Catal.*, 1992, 76, 145-156
2. Bencze L., Szilágyi R. *J. Organomet. Chem.*, 1994, 465, 211-219
3. Bencze L., Szilágyi R. *J. Mol. Catal.*, 1994, 90, 157-170
4. Bencze L., Szilágyi R. *J. Organomet. Chem.*, 1994, 475, 183-192
5. Bencze L., Szilágyi R. *J. Organometal. Chem.*, 1995, 505, 81-83
6. Szilágyi R.K., Frenking G. *Organometallics*, 1997, 16, 4807-4915
7. Bencze L., Szilagyi R. *NATO ASI, Ser C.*, Vol. 506, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1998, pp. 411-443
8. Bencze L., Szalai G., Szilagyi R. *NATO ASI, Ser C.*, Vol. 506, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1998, pp. 157-187
9. Szabó M., Szilágyi R.K., Bencze L. *J. Mol. Structure. (THEOCHEM)*, 1998, 427, 55-64

Ilisz István

Vizek szerves mikroszennyezőinek fotokatalitikus oxidációja

József Attila Tudományegyetem, Szeged

1998

Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a hidroszféra növekvő mértékben elszennyeződik. A kommunális, az ipari, illetve a mezőgazdasági eredetű szennyvizek nagy része ugyan hatékonyan tisztítható a konvencionális biológiai, illetve fizikai-kémiai szennyvízkezelési eljárásokkal, az élővizekbe azonban egyre nagyobb mennyiségben jutnak olyan toxikus (elsősorban ipari eredetű) anyagok, amelyek nem távolíthatóak el e hagyományosnak számító vízkezelési módszerekkel. Ezen súlyosbodó környezeti probléma eredményes megoldásához a kémiai víztisztítási technológiák fejlesztése is szükségszerűvé vált. Az új kihívások a kémiai úton végrehajtott víztisztítás területének rohamos fejlődését indították el, és már manapság is a gyakorlati életben jól hasznosítható eredményeket szolgáltatnak. Ezen új, reaktív gyökök generálásán alapuló módszereket összefoglaló néven *nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak* ("Advanced Oxidation Processes") nevezik.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások között az 1970-es évek vége óta sorra jelennek meg az ún. *heterogén fotokatalitikus eljárások*, amelyek szilárd félvezetők megfelelő hullámhosszúságú megvilágításán alapulnak. Jelentőségük a napenergia kémiai energiává való átalakításában és a rezisztens kémiai szennyező anyagok eltávolításában keresendő. A terület fontosságának a nagyszámú publikációban is realizálódó intenzív kutatás a fokmérője.

Célkitűzés

A heterogén fotokatalitikus reakciók területén megjelenő jelentős számú publikáció ellenére a fotofizikai lépéseket követő kémiai folyamatok és reakciókinetikai jellegzetességeik mindmáig csak részben tisztázottak.

Különösen sok figyelmet szenteltek az aromás vegyületek, főként a fenol, illetve a fenolszármazékok vizsgálatának. Ezért választottam én is a fenolt, illetve származékait modellvegyületként vizsgálataimhoz. Döntésemben mind környezetvédelmi vonatkozások, mind pedig az irodalomban meglevő bizonytalanságok, ellentmondások behatóbb megismerése, esetleges feloldása egyaránt szerepet játszott. Az aromás vízszennyezők heterogén fotokatalitikus lebomlásának kémiai mechanizmusa és kinetikai jellegzetességeinek tanulmányozása mellett célom volt a hidrogén-peroxid, mint ezen folyamatok egyik lehetséges köztiterméke, átalakulásának vizsgálata.

Eredmények

H_2O_2 fotokémiai átalakulására vonatkozó eredmények

Közeli ultraibolya sugárzással gerjesztett TiO_2 tartalmú vizes szuszpenzióban különböző körülmények között tanulmányoztam a hidrogén-peroxid fotokémiai bomlását.

Megállapítottam:

- Számottevő hidrogén-peroxid bomlás csak besugárzott TiO_2 szuszpenzióban megy végbe. A fotodegradáció jól értelmezhető a katalizátor felületén adszorbeált hidrogén-peroxidra való közvetlen töltésátmenettel.
- A közvetlen töltésátmenetre bizonyítékul szolgál az is, hogy a bomlás sebességét gyökfogó (metanol) adagolása lényegesen nem változtatja meg.
- A H_2O_2 fotodegradációja megbízhatóan leírható nulladrendű sebességi egyenlettel.
- Az alkalmazott kísérleti körülmények között a H_2O_2 átalakulási sebessége jó közelítéssel egyenesen arányos a besugárzás intenzitásával, azaz a szuszpenziót érő fotonok száma meghatározza az átalakulás sebességét.
- A katalizátor mennyiségének növelésével a fotodegradáció sebessége telítési görbe szerint változott. Valószínűsíthető, hogy a katalizátor mennyiségének növekedésével az átalakuláshoz szükséges aktív helyek száma növekszik, mindaddig, amíg a félvezető az összes reaktort elérő fotont abszorbeálja.
- A bomlássebesség kiindulási H_2O_2 koncentráció szerinti változását a Freundlich modell megfelelően írta le. A modell alkalmazhatóságát számítógépes szimuláció is megerősítette.
- Az oldott O_2 nem fejt ki lényeges hatást a H_2O_2 bomlásának sebességére.

A fenolbomlás kinetikájára vonatkozó eredmények

Különféle elektronakceptorok hatását vizsgáltam a fenolátalakulás kinetikájára közeli-UV-fénnyel megvilágított TiO_2 szuszpenziókban. Megállapításaim:

- A fenol fotodegradációja csak hatékony elektronakceptor (O_2, Ag^+, H_2O_2) jelenlétében megy végbe. Az átalakulás leírható látszólagos nulladrendű kinetikával.
- A Langmuir-Hinshelwood modell mind az oldott O_2 koncentrációváltozás, mind a fenol koncentrációváltozás hatását megfelelően leírja. A látszólagos adszorpciós együtthatók értékeinek összevetéséből kitűnik, hogy az O_2 erősebben adszorbeálódik a TiO_2 felületén, mint a fenol.
- A gyakorlati alkalmazás szempontjából érdekes, hogy számottevő hatékonyságnövekedés nem érhető el, ha az oldott O_2 koncentrációját oxigén és nem levegő átbuborékoltatásával állítjuk be.
- Oldott O_2, mint egyedüli elektronakceptor jelenlétében a fenolátalakulás sebességmeghatározó folyamata a katalizátor felületén adszorbeált O_2 általi elektronbefogás.
- Ezüstion, mint elektronakceptor adagolásával a fenol fotodegradációja dominánsan közvetlen elektronátmenettel indul. A fenol átalakulásának sebességét a fenolról való közvetlen elektronátmenet határozza meg.
- A hidrogén-peroxid szintén hatékony elektronakceptor. A fenol oxidatív átalakulását, a H_2O_2, mint feltételezett pótlólagos gyökforrás számottevően nem növeli levegővel telített szuszpenzióban.

A fenolátalakulás kémiai mechanizmusára vonatkozó eredmények

A fenolátalakulás mechanizmusára vonatkozó kísérleti eredményeim alapján megállapítottam:

- Oldott O_2 jelenlétében a fenolból köztitermékekként katechol, hidrokinon és 1,2,4-trihidroxi-benzol képződik. Ezen aromás termékek mellett már a reakció kezdetén gyűrűfelhasadással alifás vegyületek is képződnek.
- Hidroxilgyökfogó (metanol) jelentős inhibiáló hatásával igazoltam, hogy oldott oxigén, mint elektronakceptor jelenlétében a rendszerben a hidroxilgyök a fő oxidáló ágens.
- Ellentétben az irodalomban általánosan elfogadott állásponttal, eredményeim szerint az alifás termékek kezdeti megjelenése nem elegendő a közvetlen töltésátmenet bizonyítására.
- Ezüstion, mint elektronakceptor adagolásakor az egyetlen aromás köztitermék az elreagált fenol néhány százalékát kitevő 1,4-benzokinon.
- Az összes szerves széntartalom (TOC) párhuzamosan csökken a fenol koncentrációjával, ami az előző pontban foglalt állítás megerősítése mellett azt igazolja, hogy ezüstion hatására azonnal megindul a fenol teljes lebomlása.
- A metanol, mint gyökfogó kismérvű inhibiáló hatása ezüstion jelenlétében alátámasztja, hogy ebben az esetben a közvetlen töltésátmenet indítja a fenol átalakulását.
- H_2O_2, mint elektronbefogó jelenlétében a termékeloszlás a levegővel egyensúlyban lévő szuszpenziókban mérthez hasonlóan alakult. A metanol, mint hidroxilgyökfogó adagolásakor mért jelentős, de nem teljes inhibíció azt mutatja, hogy mind a hidroxilgyök, mind a közvetlen töltésátmenet fontos szerepet tölt be az átalakulásban.

Egyéb aromás termékek átalakulására vonatkozó eredmények

A fenol átalakulásában képződő köztitermékek (katechol, hidrokinon, 1,2,4-trihidroxi-benzol, 1,4-benzokinon), illetve egy fenolszármazék (4-klór-fenol) heterogén fotokatalitikus reakcióinak vizsgálatával megállapítottam:

- A hidrokinon-benzokinon a reakciókörülményektől (oxidatív vagy reduktív) függően megvilágított TiO_2 szuszpenzióban képes egymásba alakulni. Átalakulásuk során alifás termékek is képződhetnek.
- A vizsgált, döntően oxidatív úton átalakuló modellvegyületek fotooxidációjához hatékony elektronakceptor jelenléte szükséges. Az elektronakceptor oldatfázisbeli koncentrációjának növelése növeli a fotooxidáció sebességét.
- Ezüstion, mint elektronakceptor adagolásával valamennyi modellvegyület esetében gyorsabb az átalakulás, mint az oldott oxigéntartalmú rendszerekben. Kivételt csak a redukcióval (is) átalakuló benzokinon képez, ami ezüstion jelenlétében a gátolt redukció miatt nem alakul át.
- A vizsgált aromás vegyületek oxidációjának sebességében lényeges különbség nincs (ugyanazon nagyságrendbe esnek) és átalakulásaik jól értelmezhetőek a fenolátalakulás mechanizmusára javasoltakkal analóg reakciókkal.

István Ilisz

Heterogeneous photocatalytic oxidation of water pollutants

Ph.D. thesis
József Attila University, Szeged
1998

Introduction

The appearance of compounds that are difficult to degrade by conventional chemical and/or biological methods (toxic, mutagenic, carcinogenic pollutants) in natural and waste waters recently created a pressing need for the development of efficient water-treatment processes. The search for a solution of this problem has involved extensive examinations in the field of advanced oxidation processes (AOPs).

Since the early 1970s, there has been immense interest in the photochemistry of semiconductors, because of their beneficial features relating to the photocatalytic decontamination of water and the utilization of solar energy. In the well-known process of excitation of a semiconductor, absorption of a photon with suitable energy is followed by promotion of an electron from the conduction band to the valence band, leaving behind a positive charge vacancy, i.e. a hole. Therefore an irradiated solid semiconductor can provide available charges (electrons and positive holes) for the redox transformations of either organic or inorganic contaminants. In order for a photochemical change to proceed, on the one hand the charge-transfer reaction must compete efficiently with the recombination process. On the other hand the band edge positions of the applied semiconductor must be appropriate to the investigated redox system. Among the examined semiconductors TiO_2 (anatase) usually possesses the best features: photostable, inexpensive and non-toxic. Thus the TiO_2 based heterogeneous photocatalysis became one of the most promising possibilities in the water-treatment processes.

Although the continuously growing interest in semiconductor photochemistry has resulted in the appearance of a huge number of papers in the literature, there are still crucial uncertainties in our understanding.

In the present doctoral thesis, I set out to investigate the possibilities of the practical applications of heterogeneous photocatalytic processes in water treatment. The decomposition of several model compounds was investigated in near-UV-irradiated aqueous unbuffered TiO_2 (anatase) suspensions.

The photochemical behavior of hydrogen peroxide

Although much effort has been devoted to the investigation of H_2O_2 photogeneration, far less attention has been paid to the basic photochemical transformations of H_2O_2 in irradiated TiO_2 suspensions, and few of the papers give a detailed description of the observed kinetics. Hence, I considered it useful to study the kinetic behavior of H_2O_2 in near-UV-irradiated aqueous unbuffered TiO_2 suspensions. The effects of the H_2O_2 concentration, the catalyst loading, the dissolved oxygen concentration and the light intensity on the initial photodecomposition rate were studied.

The rapid photocatalytic decomposition of H_2O_2 was observed in a UV-irradiated aqueous TiO_2 suspension. It was

found that the heterogeneous decomposition can be satisfactorily described in terms of the initial rates obtained from linear regression fits to the t_{irrad} vs. $c_{H_2O_2}$ curves. The linear dependence observed between the irradiation intensity and the phototransformation rate demonstrates that the photons absorbed by the semiconductor particles determine the decomposition rate. The initial rate of decomposition of H_2O_2 is strongly affected by the catalyst loading up to a saturation limit. This is due to the increased number of active sites until all the photons reaching the reactor are absorbed by the semiconductor. For a description of the dependence of the initial rates on the initial concentrations, Langmuir-Hinshelwood and Freundlich treatments were applied. The Freundlich treatment proved to be a suitable model for the characterization of this reaction system. A decomposition rate was established with a formal reaction order of 0.21±0.01, as a consequence of the adsorption of H_2O_2 on the surface of the photocatalyst. Dissolved oxygen as a potential electron scavenger does not have a significant effect on the degradation rate.

Consequently, the H_2O_2 presumably formed in irradiated TiO_2 suspensions may be expected to be only a short-lived intermediate, which can not accumulate under the applied conditions.

Investigation of the photodecomposition of phenol and its derivatives

Our results, relating to the photodecomposition of organic compounds (phenol and its derivatives) show that without any efficient electron scavenger present, no phototransformation of organics is observed, except for the reduction of p-benzoquinone.

The degradation of phenol under different reaction conditions obeys apparently zero-order kinetics, although at high conversions deviation is observed from this model. The Langmuir-Hinshelwood model was successfully applied to describe the effects of O_2 and the initial substrate concentration on the initial rate of phenol decomposition. A comparison of the adsorption constants of O_2 and phenol reveals that O_2 binds more strongly than phenol to the given anatase sample.

During phenol photooxidation in the presence of O_2, the rate-determining step is the electron capture by adsorbed O_2. Under the conditions of this study both dissolved O_2 and its reduction forms play only a minor role (apart from electron trapping) in the decomposition of phenol.

In the presence of dissolved O_2 as an electron scavenger the degradation of all of the examined model compounds can occur. Enhancing the concentration of dissolved O_2 results in enhanced photooxidation. Both the appearance of hydroxylated products, which is in good accordance with the generally accepted degradation mechanism and the presented kinetics support that in the presence of dissolved O_2 the $OH^{\cdot}$ radical is the main oxidizing species. The degradation is significantly inhibited by the presence of $OH^{\cdot}$-scavengers (e.g. methanol).

Besides the identified aromatic intermediates (hydroquinone, catechol, 1,2,4-trihydroxybenzene), the formation of presumed ring-opening products occurs simultaneously. Based on indirect evidences these compounds are presumably aliphatic acids and aliphatic oxocompounds.

Addition of silver ion as (a more efficient) electron scavenger results in a significantly enhanced photodegradation rate, which is due to the beneficial effects of Ag^+ on the charge separation efficiency. In the presence of Ag^+ the only intermediate detected was p-benzoquinone, which can accumulate in the reaction mixture as long as the Ag^+ reduction proceeded. After all the Ag^+ has been reduced, the reduction of p-benzoquinone to hydroquinone occurs. In these systems the inhibition effect of methanol is not relevant. The experimental results confirm that in the presence of Ag^+ the direct hole oxidation is the main degradation pathway and the hole-scavenging reactions determine the overall transformation rate.

Although the presence of H_2O_2 can open up an efficient route for the degradation of phenol without the addition of any other electron acceptor (i.e. the H_2O_2 can act as efficient electron acceptor), the presence of H_2O_2 as an additional radical source in air-equilibrated TiO_2 suspensions did not result in significantly enhanced mineralization. During the degradation of phenol in the presence of H_2O_2 both the degradation kinetics and the formation of primary intermediates occur similarly as in the presence of dissolved O_2. The significant but not complete inhibition observed in the presence of $OH^{\cdot}$-scavenger indicates that in the presence of H_2O_2 both $OH^{\cdot}$ and positive holes contribute to the degradation process.

Publications

1. A. Dombi, Gy.Wittmann, I.Ilisz
Gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben alkalmazott nagy-hatékonyságú oxidációs eljárásokhoz
Múzeumi Füzetek **6** (1997) 58.

2. I. Ilisz, K. Főglein, A. Dombi
The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions
J. Mol. Catal. A. Chem., **135** (1998) 55.

3. I. Ilisz, Zs. László, A. Dombi
Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions. I. Effect of charge-trapping species on the degradation kinetics
Appl. Catal. A., **180** (1999) 25.

4. I. Ilisz, A. Dombi
Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions. II. Effect of charge-trapping species on the product distribution
Appl. Catal. A., **180** (1999) 35.

5. Zs. László, I. Ilisz, G. Peintler, A. Dombi
VUV intensity measurement for a 172 nm Xe excimer lamp using oxygen actinometry
Ozone Sci. Technol., **20** (1998) 421.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/277, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények

CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 6. szám, 1999. június

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Tóth Zoltán: A reakcióegyenletek rendezésének módszerei és problémái 207

Kiss Csilla, Rill Attila, Nyéki Olga és *Schőn István:* Timopoietin oligopeptidek elválasztása kapilláris elektroforézissel 220

Rausch Henrik, Braun Tibor, Dódony István és *Lovas György:* Kénszennyezés meghatározása kereskedelmi C_{60}-ban, fullerénkoromban és szublimált C_{60} polikristályokban neutronaktivációs analízissel 229

Hírek 234

Kémiai Közlemények

Domján Attila: Orto-pozitróniumatomok kölcsönhatása szerkezeti szabad térfogatokkal ... 235

Kovács Lajos: Poliaminok, szénhidrátok, *C*- és *N*-nukleozidok kémiája 240

CONTENTS

Z. Tóth: Problems and possibilities in balancing chemical equations 207

Cs. Kiss, A. Rill, O. Nyéki and *I. Schőn:* CZE separation of thymopoietin oligopeptides 220

H. Rausch, T. Braun, I. Dódony and *G. Lovas:* Determination of sulfur as an impurity in commercial C_{60}, fullerene soot and sublimed C_{60} polycrystals by INNA 229

News 234

Chemical Communications

A. Domján: Interaction of ortho-positronium with free volume 235

L. Kovács: Chemistry of polyamines, carbohydrates, *C*- and *N*-nucleosides 240

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását.*

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. június

A reakcióegyenletek rendezésének módszerei és problémái

TÓTH Zoltán

Kossuth Lajos Tudományegyetem Kémia Szakmódszertani Részleg, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

Bevezetés

A reakcióegyenletek rendezése alapvető fontosságú a kémiai ismeretek megszerzése és alkalmazása szempontjából. A különböző típusú és bonyolultságú reakcióegyenletek rendezésének régóta ismertek általános módszerei, ennek ellenére még az utóbbi 2-3 év kutatásai is tudtak újat hozni ezen a téren. Az egyenletrendezési eljárások vizsgálatának kettős célja van: egyrészt a már ismert módszerek finomításával, elemzésével és új módszerek kidolgozásával segítséget nyújtani az egyenletrendezés különböző szintű tanításához, másrészt a matematika és a számítástechnika korszerű eszközeinek felhasználásával a kutatás számára is hasznosítható eljárásokat fejleszteni ki.

A kémiai egyenleteknek (reakcióegyenleteknek) — ellentétben a matematikai egyenletekkel — elsősorban minőségi jelentésük van, mivel jelölik az egymással reakcióba lépő anyagokat és a belőlük keletkező termékeket. Elemi szinten ezt ún. szóegyenletek formájában is kifejezhetjük, pl.:

hidrogén + nitrogén → ammónia (1)

A kémia szimbólumrendszerével (vegyjelekkel, képletekkel) felírt reakcióegyenletnek már mennyiségi jelentése is lehet, amennyiben rendezett reakcióegyenletről van szó:

$$3\,H_2 + N_2 = 2\,NH_3 \qquad (2)$$

A kétféle jelentés megkülönböztetésére, hangsúlyozására a reakcióegyenlet két oldala, a kiindulási anyagok és a termékek szimbólumai közé tett "→" vagy "=" jeleket használjuk. A "→" jelet általában akkor használjuk, ha a felírt kémiai egyenlet nem rendezett reakcióegyenlet, tehát csak a kémiai változás minőségi jegyeit tünteti fel, vagy ha az átalakulás irányát akarjuk hangsúlyozni. Az "=" jelet viszont csak rendezett, tehát mennyiségi jelentéssel is bíró kémiai egyenletben használhatjuk.

A reakcióegyenletek rendezése során a kémiai egyenleteken olyan átalakításokat hajtunk végre, hogy azoknak — minőségi jelentésük mellett — mennyiségi jelentésük is legyen.

Amikor egy anyagi rendszerben kémiai reakció megy végbe, abban biztosak lehetünk, hogy a különböző minőségű atomok száma a reakció során nem változik meg. A reakcióegyenletek rendezésének alapja tehát az atomok megmaradásának törvénye. A kémiai változás lényegének kiemelésére gyakran használunk olyan reakcióegyenleteket, amelyek nem (vagy nemcsak) semleges részecskéket (atomokat, molekulákat), hanem töltéssel rendelkező részecskéket (ionokat, elektronokat) is tartalmaznak. Az ilyen, ún. ionegyenletek rendezésekor az atomok megmaradásának törvénye mellett figyelembe kell venni a töltésmegmaradás törvényét is. A mindkét törvénynek eleget tevő kémiai egyenletet nevezzük rendezett reakcióegyenletnek. A rendezett reakcióegyenlet tehát kifejezi az egymással maradék nélkül reagáló anyagok mennyiségét, valamint a kémiai átalakulásokra is érvényes tömeg- és töltésmegmaradás elvét.

Reakcióegyenletek rendezése "ránézésre"

Ide tartoznak azok a legegyszerűbb reakcióegyenlet-rendezési eljárások, melyek nem igényelnek különösebb kémiai (oxidációs szám) vagy matematikai (többismeretlenes egyenletrendszer) előismereteket. Ezek olyan logikai eljárások, melyek célja azoknak a megfelelő tényezőknek (sztöchiometriai együtthatóknak) a megtalálása, amelyek esetén a reakcióegyenlet eleget tesz az atomok megmaradása törvényének. Egy felmérés szerint[1,2], a magyar középiskolások 96 %-a ezt az egyenletrendezési eljárást részesíti előnyben az iskolában tanított eljárással (rendezés az oxidációs számok változása alapján) szemben.

A "ránézésre" történő egyenletrendezést ("balancing by inspection") sokáig azonosnak vették a próbálgatásos technikával ("trial-and-error"), ezért a legtöbb bevezető kémia-tankönyv szerint csak egyszerű reakcióegyenletek rendezésére alkalmas. Két 1997-ben megjelent közlemény[3,4] azonban bebizonyította, hogy ennek az egyenletrendezési módszernek is meg lehet adni olyan szigorú logikai lépéseit (algoritmusait), melyek alkalmazásával a legbonyolultabb reakcióegyenletek is viszonylag könnyen rendezhetők.

Próbálgatásos eljárás

A legelemibb reakcióegyenlet-rendezési eljárás. Alapja a gyakorlás közben rögzült motivumok felismerése és felhasználása. A próbálgatásos technika a ránézésre történő egyenletrendezés implicit formája, tehát az alkalmazók általában nem tudják megmondani, hogyan is rendezték a reakcióegyenletet. Noha csak kevesekben alakul át explicit tudássá[1,2], jelentőségét nem szabad lebecsülni, mert egyrészt az egyenletrendezés során nem az algoritmikus elemek, hanem az emberi gondolkodásra inkább jellemző asszociatív és iteratív elemek dominálnak, így alkalmas eszköze lehet az induktív gondolkodás fejlesztésének, másrészt a tanulók meglepő eredményességgel használják bonyolult reakcióegyenletek rendezésére is.

A próbálgatásos eljárás eredményességét számos tényező befolyásolja[5]. Általában könnyen rendezhetőek azok a reakcióegyenletek, amelyekben három, esetleg négy fajta anyag szerepel, s az azokat felépítő atomok (atomcsoportok) mindegyike csak egy-egy reaktánsban és termékben fordul elő. Könnyen rendezhető például a (2)-es egyenlet, míg azon reakcióegyenletek esetén, melyekben az alkotó atomok kettőnél több anyagban fordulnak elő, a próbálgatásos technika igen nehezen alkalmazható. Ilyen például a következő két reakcióegyenlet:

$$HN_3 + 5\,NH_3 = 4\,N_2H_4 \quad (3)$$

$$10\,SO_2 + 5\,H_2S = 3\,H_2S_5O_6 + 2\,H_2O \quad (4)$$

Az eredményesség függ a keresett együtthatók értékétől is. Általában minél több az 1-es, illetve az egymással azonos számértékű együttható, annál könnyebb a reakcióegyenletet próbálgatással rendezni. Az 1-től és egymástól eltérő együtthatók okozhatnak problémát például a következő, viszonylag egyszerű reakcióegyenlet rendezésekor:

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 6\,H_2O + 2\,N_2 \quad (5)$$

A próbálgatásos eljárások között gyakran találunk hibás rendezési stratégiákat[5,6]. Ilyen az egymással nem kapcsolódó atomokra történő rendezés. Az (5)-ös reakcióegyenlet rendezésekor például gyakori hiba, hogy a tanulók először N-re, majd az ahhoz nem kapcsolódó O-re rendezik a reakcióegyenletet, és azt hiszik, hogy az így kapott négy együttható segítségével már felírható a rendezett reakcióegyenlet:

$$2\,NH_3 + 1\,O_2 \;(=)\; 2\,H_2O + 1\,N_2 \quad (6)$$

Ez a hibás rendezési stratégia olykor helyes eredményre vezethet, például a következő ionegyenlet esetében:

$$1\,I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-} \quad (7)$$

Az ilyen "sikerek" azonban csak erősítik a tanulók egy részében kialakult hibás egyenletrendezési stratégiákat.

Nagyon sok hibás egyenletrendezés oka az, hogy a tanulók — a rendezett reakcióegyenlet mintájára — a reakcióegyenlet rendezése során nem írják ki az 1-es együtthatót. A

$$HI + HIO_3 \rightarrow I_2 + H_2O \quad (8)$$

reakcióegyenlet esetén gyakran előforduló hibás "megoldás"

$$3\,HI + 3\,HIO_3 \;(=)\; 3\,I_2 + 3\,H_2O \quad (9)$$

például arra vezethető vissza, hogy a tanulók először az O-atomra rendezik az egyenletet, de csak a H_2O elé írják ki a 3-ast, a HIO_3 elé nem írnak 1-est, ezért a későbbiekben elfelejtik ezt, és a jobb oldalon szereplő 6 H-atomot 3 HI és 3 HIO_3 együtteséből származtatják. Szintén az 1-es együttható ki nem írásával kapcsolatos probléma jelenik meg például a

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl \quad (10)$$

reakcióegyenlet rendezésekor. A tanulók egy része úgy gondolkodik, hogy a jobb oldalon található négy Cl-atom (azaz a rendezetlen reakcióegyenletben szereplő képletek elé "odagondolják" az 1-es együtthatót), tehát a baloldalon a Cl_2-ból kettőt kell venni, ráadásul a reakcióegyenlet így C-re is rendezett "marad":

$$1\,CH_4 + 2\,Cl_2 \;(=)\; 1\,CHCl_3 + 1\,HCl \quad (11)$$

Hasonló hibás stratégia eredményeként állhat elő a következő "rendezett" ionegyenlet:

$$Cu^{2+} + 3\,I^- \;(=)\; CuI + I_2 \quad (12)$$

(Ráadásul ez az ionegyenlet ebben a formájában az anyagmérlegnek maradéktalanul eleget tesz, csak a töltésmérleggel van probléma.)

Ugyanakkor ezzel a hibás rendezési stratégiával magyarázható, hogy néhány, egyébként nem könnyen rendezhető reakcióegyenletet a tanulók meglepően jó eredményességgel rendeznek. Ilyen például a következő reakcióegyenlet:

$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O \quad (13)$$

"Ránézésre látszik, hogy az egyenlet jobboldalán két S-atom van, tehát a baloldalon 2 kénsav szükséges..." Hasonló okokkal értelmezhető az a tény, hogy a középiskolások közel fele hibátlanul rendezte a következő, igen összetett reakcióegyenletet:

$$2\,KI + 2\,NaNO_2 + 2\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Na_2SO_4 + I_2 + 2\,NO + 2\,H_2O \quad (14)$$

Az 1-es együtthatókból adódó problémák elkerülése érdekében a reakcióegyenlet rendezése során mindig célszerű kiírni az 1-es együtthatót is.

Az itt bemutatott hibás rendezésekben megjelenik egy másik tanulói tévképzet is: ha az egyenletrendezés során bármilyen módon annyi együtthatót kapunk, amennyire szükségünk van, akkor már meg is kaptuk a rendezett reakcióegyenletet, tehát az egyenlet szükségképpen valamennyi atomra rendezett.

A láncszabály

A "ránézésre" történő egyenletrendezés explicit formája a láncszabálynak nevezett egyszerű algoritmus[3]. Noha ezt az alapfokú, ennek ellenére igen hatékony egyenletrendezési eljárást már több mint tíz éve leírták[7], mégis a tanárok, illetve tankönyvírók általában nem ismerik.

Az eljárás lényege, hogy az egyenletrendezést csak azzal az atommal lehet kezdeni, amelyik az egyenlet mindkét oldalán csak egyszer szerepel. Az egyenletrendezés folytatására pedig azok az atomok alkalmasak, amelyek a már ismert együtthatójú anyagokon kívül csak egyetlen, ismeretlen együtthatójú anyagban szerepelnek.

Vegyük példaként a (8)-as reakcióegyenletet! Az egyenletben szereplő anyagok háromféle atomot (H, I, O) tartalmaznak. Közülük csak az O-atom az, amellyel az egyenletrendezést el tudjuk kezdeni:

$$HI + 1\,HIO_3 \rightarrow I_2 + 3\,H_2O \qquad (15)$$

A következő, rendezésre alkalmas atom a H, mivel az ismert együtthatójú anyagokon (HIO_3 és H_2O) kívül csak egyetlen, ismeretlen együtthatójú anyagban (HI) szerepel. A jobboldalon van 6 H-atom, a baloldalon már van 1 H-atom, tehát a HI-nak további 5 H-atomot kell adnia:

$$5\,HI + 1\,HIO_3 \rightarrow I_2 + 3\,H_2O \qquad (16)$$

A reakcióegyenlet rendezését a I-atomokkal fejezzük be:

$$5\,HI + 1\,HIO_3 = 3\,I_2 + 3\,H_2O \qquad (17)$$

Amennyiben a reakcióegyenlet több olyan atomot is tartalmaz, amely az egyenlet mindkét oldalán csak egyszer szerepel, akkor általában a csak vegyületeket alkotó atommal célszerű kezdeni az egyenletrendezést. Például a

$$CH_4 + NH_3 + O_2 \rightarrow HCN + H_2O \qquad (18)$$

reakcióegyenletben három atom (C, N, O) is eleget tesz a kiindulási feltételnek. Közülük azonban csak a C vagy a N esetén tudjuk végig vinni a rendezési láncot (C→N→H→O, illetve N→C→H→O), az O-atom esetén az O_2 és a H_2O együtthatójának megállapítása után a rendezési lánc megszakad.

A láncszabály segítségével könnyen rendezhetünk olyan, látszólag összetett redoxiegyenleteket is, mint például az

$$5\,KBr + KBrO_3 + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,Br_2 + 3\,H_2O \qquad (19)$$

az O→H→Cl→K→Br rendezési láncnak megfelelően; az oxidációs számokkal igen nehezen rendezhető (lásd később) kettős redoxireakciókat, például a

$$13\,P_4 + 10\,P_2I_4 + 128\,H_2O = 40\,PH_4I + 32\,H_3PO_4 \qquad (20)$$

egyenletet az O→H→I→P lánc sorrendjében; vagy a

$$2\,Na_2HPO_4 + 2\,NH_3 + 3\,CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 2\,NH_4Cl \qquad (21)$$

sav-bázis reakció reakcióegyenletét a Na→P→Ca→Cl→N lánc alapján rendezhetjük.

Bizonyos reakciók esetén előfordulhat, hogy a rendezési lánc egy ponton megszakad, azaz nem találunk további rendezésre alkalmas atomot. Ilyen esetben ismeretlen együttható bevezetésével tudjuk a rendezést folytatni. Az ismeretlent és a vele kifejezett többi együtthatót a rendezés közben vagy a rendezés végén a "kimaradt" atomra felírt anyagmérlegből számíthatjuk ki[8]. Például a (13)-as reakcióegyenlet rendezését — a kiválasztási szabálynak megfelelően — a H-atommal kezdjük:

$$Cu + 1\,H_2SO_4 \rightarrow \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 1\,H_2O \qquad (22)$$

Mivel nincs további rendezésre alkalmas atom, ezért csak egy ismeretlen együttható (x) bevezetésével folytathatjuk a rendezési láncot:

$$Cu + 1\,H_2SO_4 \rightarrow \rightarrow x\,CuSO_4 + SO_2 + 1\,H_2O \qquad (23)$$

A reakcióegyenletet a Cu-, majd a S-atomokra rendezve kapjuk a következő egyenletet:

$$x\,Cu + 1\,H_2SO_4 = x\,CuSO_4 + (1-x)\,SO_2 + 1\,H_2O \qquad (24)$$

Az ismeretlent az O-atomokra felírt mérlegegyenletből

$$4 = 4x + 2(1-x) + 1 \qquad (25)$$

számolhatjuk ki: $x = 0{,}5$.

Néhány esetben, amikor nem találunk megfelelő láncindító atomot sem — ilyen például a (3)-as és (4)-es reakcióegyenlet —, már az egyenletrendezés indítólépésében ismeretlen együtthatókat kell elhelyeznünk.

A láncszabály ionegyenletek rendezésére is alkalmas[3,9]. Ionegyenletek esetén a szokásos algoritmust a töltésmérleggel kell kiegészíteni. Például a (8)-as reakció ionegyenletének

$$I^- + IO_3^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O \qquad (26)$$

rendezését az O-atommal kezdve, majd a H-atommal folytatva kapjuk, hogy

$$I^- + 1\,IO_3^- + 6\,H^+ \rightarrow I_2 + 3\,H_2O \qquad (27)$$

Mivel nincs több rendezésre alkalmas atom, ezért a láncot a töltésmérleggel kell folytatnunk. A jobboldal semleges, a baloldalon pedig 6 pozitív és 1 negatív töltés van eddig, tehát még további 5 negatív töltés szükséges ahhoz, hogy a baloldal is semleges legyen. Ez azt jelenti, hogy a jodidion elé 5-ös együtthatót kell írni:

$$5\,I^- + 1\,IO_3^- + 6\,H^+ \rightarrow I_2 + 3\,H_2O \qquad (28)$$

Az egyenletrendezést a I-atommal folytatjuk, illetve fejezzük be.

Az ionegyenleteket olyan módon is rendezhetjük, hogy X^+- és Y^--ellenionok átmeneti bevezetésével az ionegyenletet "molekulaegyenletté" alakítjuk:

$$XI + XIO_3 + HY \rightarrow I_2 + H_2O + XY \quad (29)$$

Az O→H→Y→X rendezési láncot követve kapjuk a rendezett "molekulaegyenletet":

$$5\,XI + 1\,XIO_3 + 6\,HY = 3\,I_2 + 3\,H_2O + 6\,XY \quad (30)$$

amelyből az X^+- és Y^--ellenionokat eltávolítva visszakapjuk az ionegyenletet, rendezett formában.

A láncszabály használhatóságának ellenőrzésére megvizsgáltam *Ebbing*: General Chemistry c. tankönyvében[10] előforduló reakcióegyenleteket. A 274 reakcióegyenlet közül 251 (91,6 %) könnyen rendezhető volt a láncszabállyal, 22 reakcióegyenlet (8,0 %) esetén a lánc folytatásához ismeretlent kellett bevezetni, és mindössze 1 olyan reakcióegyenletet (0,4 %) találtam, amelyiket nem lehetett rendezni a láncszabály segítségével. Ez az egyenlet

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + O_2 \quad (31)$$

egyike azon reakcióegyenleteknek, amelyekhez több sztöchiometriai együttható-készlet is rendelhető. Az ilyen egyenletek általában két vagy több független reakcióegyenlet lineáris kombinációjaként állnak elő. (Egy tanulmány[11] szerint a nemzetközileg elismert szervetlen kémia tankönyvekben szereplő reakcióegyenleteknek 4,5 %-a tartozik ebbe a kategóriába.)

A láncszabálynak az alapfokú kémiaoktatásba történő bevezetését nemcsak egyszerűsége és széles körű felhasználhatósága indokolja, hanem az a tapasztalat is, mely szerint az általános iskolát végzett tanulók próbálgatásos technikáiban számos esetben felismerhető egy, a láncszabály logikájához nagyon hasonló, vagy azzal teljesen megegyező gondolatmenet. Például egy 968 tanulóra kiterjedő felmérés[1,2] során az (5)-ös reakcióegyenlet rendezésekor a tanulók 18,8 %-a, a (8)-as reakcióegyenlet rendezésekor 15,9 %-a esetén lehetett kimutatni a láncszabályhoz hasonló egyenletrendezési eljárást. Igaz, hogy az (5)-ös egyenletet — a láncszabály során felbukkanó törtszámú együttható miatt — csak az említett tanulók 44 %-a, a (8)-as egyenletet viszont — melynek rendezése során a láncszabály alkalmazása közvetlenül a legkisebb egész számú együtthatókat eredményezi — 84 %-a tudta hibátlanul rendezni a láncszabályhoz hasonló gondolatmenettel.

A kapcsolt részfolyamatok módszere

A "ránézésre" történő egyenletrendezés viszonylag új, explicit módon addig még meg nem fogalmazott eljárását, az ún. kapcsolt részfolyamatok módszerét ("linked sets method") írták le 1997-ben[4]. Lényege a következő: a rendezetlen reakcióegyenletben szereplő anyagokat, az egymással lehetőleg nem kapcsolódó atomok alapján két csoportba osztjuk. A csoportokon belül olyan részfolyamatokat hozunk létre, amelyek csak egyetlen, mindkét csoportban előforduló atomra nézve nincsenek rendezve. A két részfolyamatot ezen közös atom alapján kapcsoljuk össze.

Vegyük példaként az (5)-ös reakcióegyenletet! Látható, hogy az egyenletben szereplő négy anyag két csoportba osztható: az egyik tartalmazza a N-tartalmú anyagokat (NH_3, N_2), a másik az O-tartalmúakat (O_2, H_2O). Az első csoportba tartozó anyagok között a következő, N-re rendezett részfolyamat írható fel:

$$2\,NH_3 \rightarrow 1\,N_2 \quad (32)$$

A második csoporton belül egy O-re rendezett részfolyamatot adhatunk meg:

$$1\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O \quad (33)$$

A két részfolyamatot a közös atom, a H-atom segítségével kapcsolhatjuk össze. Az első, (32)-es részfolyamatban a H-atomok száma 6-tal csökken, a második, (33)-asban pedig 4-gyel nő. Ahhoz, hogy a reakcióegyenlet a H-atomokra is rendezett legyen, az első, (32)-es részfolyamatot kettővel, a második, (33)-ast hárommal kell megszorozni:

$$4\,NH_3 \rightarrow 2\,N_2 \quad (34)$$

$$3\,O_2 \rightarrow 6\,H_2O \quad (35)$$

Az így kapott részfolyamatokat összeadva eljutunk az (5)-ös rendezett reakcióegyenlethez.

Ezzel a technikával viszonylag könnyen rendezhetünk olyan összetett reakcióegyenleteket is, mint például a

$$6\,NH_4ClO_4 + 10\,Al = 3\,N_2 + 9\,H_2O + 6\,HCl + 5\,Al_2O_3 \quad (36)$$

A (36)-os egyenletet a N-, H- és Cl-atomokra rendezett

$$2\,NH_4ClO_4 \rightarrow 1\,N_2 + 3\,H_2O + 2\,HCl \quad (37)$$

valamint az Al-ra rendezett

$$2\,Al \rightarrow 1\,Al_2O_3 \quad (38)$$

részfolyamatok O-atomokon keresztül történő összekapcsolásával állíthatjuk elő.

Számos esetben a két részfolyamat létrehozásához a reakcióegyenletben szereplő anyagok egyikét mindkét részfolyamatba fel kell vennünk. Szükségszerűen ez a teendő, ha a reakcióegyenletben csak háromféle anyag szerepel[12]. Ilyen például a láncszabállyal igen nehezen rendezhető (3)-as reakcióegyenlet. A részfolyamatok létrehozásához a jobboldalon szereplő anyagot (N_2H_4) kell "dupláznunk". Az így kapott részfolyamatokat valamelyik atomra, például a N-atomra rendezzük:

$$2\,HN_3 \rightarrow 3\,N_2H_4 \quad (39)$$

$$2\,NH_3 \rightarrow 1\,N_2H_4 \quad (40)$$

majd a H-atomokkal összekapcsoljuk:

$$2\,HN_3 + 10\,NH_3 = 8\,N_2H_4 \quad (41)$$

A láncszabállyal könnyen rendezhető (8)-as reakcióegyenlet esetén az elemi jódot kell mindkét részfolyamatban szerepeltetnünk:

$$2\,HIO_3 \rightarrow 1\,I_2 + 6\,H_2O \quad (42)$$

$$2\,HI \rightarrow 1\,I_2 \quad (43)$$

A két részfolyamatot a H-atommal összekapcsolva, majd a kapott egyenletet 2-vel elosztva jutunk a legkisebb egész számú együtthatóval felírt (17)-es reakcióegyenlethez

A kapcsolt részfolyamatok módszere ionegyenletek rendezésére is alkalmas. Ionegyenletek esetén a két részfolyamatot valamennyi atomra rendezni kell, és a két rendezett részfolyamatot a töltésszámváltozás alapján kapcsoljuk össze. Például a permanganát—sósav reakció ionegyenletének

$$MnO_4^- + Cl^- + H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O \quad (44)$$

rendezéséhez a következő két részfolyamatot kell összekapcsolnunk:

$$1\,MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow 1\,Mn^{2+} + 4\,H_2O \quad (45)$$

$$2\,Cl^- \rightarrow 1\,Cl_2 \quad (46)$$

Az első, (45)-ös részfolyamatban a töltésszámváltozás -5, a második, (46)-os részfolyamatban pedig +2. Az első részfolyamatot 2-vel, a másodikat 5-tel szorozva megkapjuk a rendezett ionegyenletet:

$$2\,MnO_4^- + 10\,Cl^- + 16\,H^+ =$$
$$= 2\,Mn^{2+} + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O \quad (47)$$

A kapcsolt részfolyamatok módszere is alkalmas minden olyan reakcióegyenlet rendezésére, amelynek egyetlen együtthatókészlet a megoldása. A reakcióegyenletben szereplő valamelyik anyag duplázását igénylő esetek azonban igen nagy gyakorlatot igényelnek. Az általános iskolai tanulmányaikat befejezett tanulók körében végzett felmérés[1,2] szerint ez a típusú egyenletrendezési stratégia is megjelenik a tanulók implicit eljárásaiban, de csak olyan reakciók esetén, amelyek rendezése nem igényli valamelyik anyag duplázását. Például az (5)-ös reakció rendezésekor a vizsgált tanulók 6 %-a használt ehhez hasonló módszert, bár csak 16 %-uk tudta a rendezett részfolyamatokat összekapcsolni, 84 %-uk csak a két részfolyamat felírásáig jutott el (lásd: a (6)-os "egyenletet", a rendezési hibáknál). Nem meglepő, hogy a részfolyamatok létrehozásához az elemi jód duplázását igénylő (8)-as reakcióegyenlet esetén senki sem próbálkozott ilyen megoldással.

Redoxiegyenletek rendezése oxidációs számokkal

A redoxiegyenletek rendezésére általánosan elterjedt eljárás, valamennyi kémiatankönyv ezt ismerteti egyenletrendezés címén. Ugyanakkor, a már említett felmérés[1,2] szerint, a magyar középiskolásoknak mindössze 4 %-a próbálkozik ezzel az egyenletrendezési módszerrel.

Ennek az egyenletrendezési módszernek központi fogalma az oxidációs szám, melyet a magyarországi kémiaoktatásba és -kutatásba *Schulek Elemér* és *Kőrös Endre* vezetett be 1955-ben[13]. Az oxidációs szám megmutatja, hogy egy adott atomnak mennyi lenne a töltése, ha a kötő elektronpárokat a nagyobb elektronegativitású atomhoz rendelnénk. Bevezetésével az oxidáció és a redukció fogalmát kovalens vegyületekre is kiterjeszthetjük. (Általában az oxidációs számhoz hasonló névleges töltést takarnak a különböző kémiakönyvekben felbukkanó egyéb elnevezések is, mint pl. oxidációfok, poláris szám, oxidációs állapot stb.[14,15])

Az oxidációs számon alapuló egyenletrendezési eljárások első lépése tehát a vegyületeket alkotó atomok oxidációs számának megállapítása. Ez látszólag egyszerű probléma, de a fenti definíció alkalmazása megköveteli a vegyületek pontos konstitúciós és elektronszerkezeti képletének ismeretét. Emiatt a gyakorlatban gyakran egy szabályrendszer alapján történik az oxidációs szám megállapítása. Jól használható hierarchikus rendszer a következő[6]:

Először azt vizsgáljuk meg, hogy van-e a vegyületben fluor, alkálifém vagy alkáliföldfém. Ha igen, akkor a fluornak -1, az alkálifémnek +1, az alkáliföldfémnek +2 értéket adunk. Amennyiben az előbbieken kívül a vegyület még további két- vagy többféle atomot tartalmaz, vagy nincs benne sem fluor, sem alkálifém, sem alkáliföldfém, akkor másodsorban azt nézzük meg, hogy tartalmaz-e hidrogént. Ha igen, akkor a hidrogénnek +1-es oxidációs számot adunk. Amennyiben a vegyület még további két- vagy többféle atomot tartalmaz, vagy hidrogén sincs benne, akkor harmadsorban azt vizsgáljuk meg, hogy van-e benne oxigén. Ha a válaszunk igen, akkor az oxigénnek -2-es oxidációs számot adunk. Ennek megfelelően például a CaH_2-ben a Ca oxidációs száma +2, ezért a H oxidációs száma -1; a F_2O-ban a F oxidációs száma -1, ezért az O oxidációs száma +2; a KO_2-ban a K oxidációs száma +1, ezért az O oxidációs száma -0,5; a H_2O_2-ban a H oxidációs száma +1, ezért az O oxidációs száma -1; a NaOH-ban a Na oxidációs száma +1, a H oxidációs száma +1, ezért az O oxidációs száma -2; a $KHSO_4$-ban a K oxidációs száma +1, a H oxidációs száma +1, az O oxidációs száma -2, ezért a S oxidációs száma +6; a $KMnO_4$-ban a K oxidációs száma +1, az O oxidációs száma -2, ezért a Mn oxidációs száma +7.

Könnyű belátni, hogy ez a szabályrendszer csak akkor alkalmazható, ha a vegyületet alkotó elemek

között legfeljebb egy olyan van, amelyik nem szerepel a szabályban. Minden más esetben az oxidációs szám megállapításához több-kevesebb szerkezeti ismeretre van szükségünk. Például a $CuSO_4$-ban a S oxidációs számának megállapításához tudnunk kell a Cu oxidációs számát, ehhez viszont tisztában kell lennünk a $CuSO_4$ halmazszerkezetével, nevezetesen azzal, hogy a $CuSO_4$ egy ionrácsos vegyület, és benne Cu^{2+}- és SO_4^{2-}-ionok találhatók.

Az oxidációs számokon alapuló egyenletrendezésnek két módszerét szokták megkülönböztetni[10,16]: az egyik az oxidációs számok megváltozásának módszere ("oxidation number method"), a másik az ion—elektron félreakciók módszere ("half-reaction method", "ion-electron method"). A magyar kémiakönyvek általában az előbbit szokták részletesen tárgyalni, bár a redoxireakciók lényegét leginkább kiemelő félreakciók módszerét is szoktuk használni, mégpedig az elektrokémiában a különböző elektródfolyamatok felírásakor.

Az oxidációs számok megváltozásának módszere

A módszer lényegének és néhány problémájának szemléltetésére tekintsük a következő reakcióegyenletet:

$$KMnO_4 + HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl_2 + KCl + MnCl_2 + H_2O \quad (48)$$

Az oxidációs számok meghatározása után

$$\overset{+1\ +7\ -2}{KMnO_4} + \overset{+1\ -1}{HCl} \rightarrow$$
$$\rightarrow \overset{0}{Cl_2} + \overset{+1\ -1}{KCl} + \overset{+2\ -1}{MnCl_2} + \overset{+1\ -2}{H_2O} \quad (49)$$

látható, hogy a Mn és a Cl oxidációs száma változott meg. Azoknak az anyagoknak az együtthatóit, amelyek tartalmazzák ezeket az atomokat, úgy kell megválasztanunk, hogy az oxidációsszám-változások megegyezzenek. A sztöchiometriai együtthatók megállapítására két, elsősorban didaktikai szempontból különböző technika terjedt el.

Az egyik szerint[15,17], a reakcióegyenletben szereplő oxidálószer és redukálószer alá írt megfelelő irányú nyilakkal jelezzük az oxidációs szám csökkenésének, illetve növekedésének mértékét:

$$\overset{+1\ +7\ -2}{KMnO_4} + \overset{+1\ -1}{HCl} \rightarrow$$
$$\downarrow\ 5 \qquad \uparrow\ 1$$
$$\rightarrow \overset{0}{Cl_2} + \overset{+1\ -1}{KCl} + \overset{+2\ -1}{MnCl_2} + \overset{+1\ -2}{H_2O} \quad (50)$$

(Közönséges redoxiegyenleteknél az egyenlet bármelyik oldaláról elindulhatunk, diszproporcionálódásnál csak az egyenlet jobboldalán, szinproporcionálódásnál csak baloldalán tudjuk az oxidációsszám-változásokat mólaránnyá alakítani[17].) Az oxidációsszám-változások azonosságából következik, hogy az oxidálószer ($KMnO_4$) és a redukálószer (HCl) mólaránya, illetve sztöchiometriaiszám-aránya 1:5.

$$1\ KMnO_4 + 5\ HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl_2 + KCl + MnCl_2 + H_2O \quad (51)$$

Ezután megadjuk a Cl_2 és a $MnCl_2$ sztöchiometriai együtthatóját is:

$$1\ KMnO_4 + 5\ HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 2{,}5\ Cl_2 + KCl + 1\ MnCl_2 + H_2O \quad (52)$$

Az így kapott reakcióegyenlet az oxidációs számok változása szempontjából rendezettnek tekinthető, de nem tesz eleget az anyagmérlegnek. Ehhez meg kell adnunk a hiányzó együtthatókat, és — a Cl-atomra vonatkozó anyagmérleg miatt — meg kell változtatnunk a HCl együtthatóját is:

$$1\ KMnO_4 + (5+3)\ HCl =$$
$$= 2{,}5\ Cl_2 + 1\ KCl + 1\ MnCl_2 + 4\ H_2O \quad (53)$$

Ezzel a technikával tehát az oxidációsszám-változások elemzése közvetlenül két sztöchiometriai együtthatót eredményez. Bizonyos esetekben, a bemutatott példához hasonlóan, a sztöchiometriai együtthatók egyikét — az anyagmérleg miatt — utólag meg kell változtatni.

A másik lehetőség az oxidációsszám-változás elemzésére az, hogy külön-külön felírjuk az oxidációs és a redukciós részfolyamatokat[18]:

$$Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+2} \quad \text{osz. vált.: } -5 \quad (54)$$
$$Cl^{-1} \rightarrow Cl^{0} \quad \text{osz. vált.: } +1 \quad (55)$$

Ez a két részfolyamat akkor felel meg az oxidációszám-változások azonosságának, ha az elsőt, az (54)-es részfolyamatot 1-gyel, a másodikat, az (55)-ös részfolyamatot 5-tel megszorozzuk:

$$1\ Mn^{+7} \rightarrow 1\ Mn^{+2} \quad \text{osz. vált.: } -1\times5 \quad (56)$$
$$5\ Cl^{-1} \rightarrow 5\ Cl^{0} \quad \text{osz. vált.: } +5\times1 \quad (57)$$

Az így kapott négy együtthatót a reakcióegyenletbe beírva az (52)-es egyenlethez jutunk, amelyből csak további rendezés, és a HCl együtthatójának módosítása után kapjuk meg a rendezett redoxiegyenletet. Ez az eljárás tehát közvetlenül négy együtthatót eredményez, de előfordulhat, hogy azok közül egyet (esetleg kettőt is) — az anyagmérleg miatt — utólag módosítani kell.

Mindkét eljárás didaktikailag azért kifogásolható, mert egy vagy két, az oxidációsszám-változások alapján megállapított együtthatót utólag kell megváltoztatni. Helyesebb, ha az együtthatók megállapításánál csak azokat az anyagokat vesszük figyelembe, amelyek vagy csak az oxidációs, vagy csak a redukciós részfolyamatban szerepelnek. Ennek megfelelően az első módszernél a reakcióegyenlet jobboldalán szereplő Cl_2-ból és $MnCl_2$-ból indulhatunk ki:

$$\overset{+1\,+7\,-2}{KMnO_4} + \overset{+1\,-1}{HCl} \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{0}{Cl_2} + \overset{+1\,-1}{KCl} + \overset{+2\,-1}{MnCl_2} + \overset{+1\,-2}{H_2O} \quad (58)$$

$$\overset{\uparrow\ 2}{\qquad} \qquad \overset{\downarrow\ 5}{\qquad}$$

$$KMnO_4 + HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow 5\,Cl_2 + KCl + 2\,MnCl_2 + H_2O \quad (59)$$

A másik eljárásnál pedig az (56)-os és az (57)-es részfolyamatokban szereplő együtthatók közül csak a Mn^{+7}, a Mn^{+2} és a Cl^0 előttieket írjuk be az eredeti reakcióegyenletbe:

$$1\,KMnO_4 + HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow 2{,}5\,Cl_2 + KCl + 1\,MnCl_2 + H_2O \quad (60)$$

Az első (a nyilak használatán alapuló) eljárás gyorsabb, de csak 2 együtthatót eredményez, a másik (az oxidációs és redukciós részfolyamatok feltüntetésén alapuló) eljárás didaktikusabb, és szerencsés esetben akár 4 együtthatót is eredményezhet.

Az ion—elektron félreakciók módszere

A redoxireakciók lényegét leginkább kihangsúlyozó egyenletrendezési eljárás[16] lényege, hogy külön részfolyamatokként felírjuk az oxidáció és a redukció rendezett egyenletét. Ezeket a részfolyamatokat az anyagmérleg és a töltésmérleg felhasználásával, megfelelő ionok és elektronok feltüntetésével nyerhetjük. Ha szükséges, vizes oldatok esetén vízmolekulákkal, hidoxidionokkal vagy hidrogénionokkal egészíthetjük ki. Az oxidáció és a redukció rendezett egyenletét olyan módon összegezzük, hogy a bennük feltüntetett elektronok "kiessenek", azaz az oxidációs részfolyamatban leadott elektronok száma megegyezzen a redukciós részfolyamatban felvett elektronok számával. Ez az eljárás különösen alkalmas redoxireakciók ionegyenleteinek, valamint az elektrolizáló- és galváncellákban végbemenő elektródfolyamatok felírására.

Példaként tekintsük a (26)-os ionegyenletet! Az oxidációs számok megállapítása után:

$$\overset{-1}{I^-} + \overset{+5\,-2}{IO_3^-} + \overset{+1}{H^+} \rightarrow \overset{0}{I_2} + \overset{+1\,-2}{H_2O} \quad (61)$$

először az oxidációs részfolyamatot szerkesztjük meg: az oxidációban résztvevő részecskék felírása során kapott

$$I^- \rightarrow I_2 + e^- \quad (62)$$

egyenletet előbb az anyagmérleg alapján

$$2\,I^- \rightarrow 1\,I_2 + e^- \quad (63)$$

majd a töltésmérleg alapján rendezzük:

$$2\,I^- = 1\,I_2 + 2\,e^- \quad (64)$$

Ezt követően a redukciós félreakciót szerkesztjük meg. A redukcióban résztvevő részecskék felírása után

$$IO_3^- + e^- \rightarrow I_2 \quad (65)$$

az egyenletet először a I-atomokra

$$2\,IO_3^- + e^- \rightarrow 1\,I_2 \quad (66)$$

majd az O-atomokra

$$2\,IO_3^- + e^- \rightarrow 1\,I_2 + 6\,H_2O \quad (67)$$

végül a H-atomokra rendezzük:

$$2\,IO_3^- + 12\,H^+ + e^- \rightarrow 1\,I_2 + 6\,H_2O \quad (68)$$

Az így kapott egyenlet az anyagmérlegnek megfelel, de nem tesz eleget a töltésmérlegnek, ezért a töltések alapján is rendezni kell:

$$2\,IO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- = 1\,I_2 + 6\,H_2O \quad (69)$$

A két rendezett részfolyamatban szereplő elektronok száma akkor lesz egyenlő, ha az oxidációs részfolyamat egyenletének ötszörösét vesszük:

$$10\,I^- = 5\,I_2 + 10\,e^- \quad (70)$$

A (69)-es és a (70)-es egyenletek ("félreakciók") összegzése után kapjuk a rendezett ionegyenletet.

Az ion-elektron félreakciók technikájának ismerete alapvető fontosságú az elektródfolyamatok felírása szempontjából[6,8] . Példaként tekintsük a víz redukciós részfolyamatának felírását! A redukció elektronfelvételt jelent, tehát:

$$H_2O + e^- \rightarrow \quad (71)$$

A vízmolekulát alkotó +1-es oxidációs számú H-atom és a -2-es oxidációs számú O-atom közül az előbbi tud elektronfelvétellel elemi hidrogénné redukálódni:

$$H_2O + e^- \rightarrow H_2 \quad (72)$$

Egy mól hidrogéngáz keletkezéséhez 2 mól elektron szükséges:

$$H_2O + 2\,e^- \rightarrow 1\,H_2 \quad (73)$$

Ahhoz, hogy az O-re vonatkozó anyagmérleg, valamint a töltésmérleg is érvényes legyen, a jobboldalon egy olyan, vízben létező részecskét kell feltüntetni, amelynek a töltése negatív és oxigént is tartalmaz. Ilyen részecske a hidroxidion:

$$H_2O + 2\,e^- \rightarrow 1\,H_2 + 2\,OH^- \quad (74)$$

A H-re történő rendezés után kapjuk a rendezett részfolyamatot:

$$2\,H_2O + 2\,e^- = 1\,H_2 + 2\,OH^- \quad (75)$$

Látható, hogy az ion-elektron félreakciók módszere igényli a legtöbb kémiai alapismeretet, és eredményes alkalmazásához nagy gyakorlat szükséges.

Az eddig tárgyalt redoxireakciókban vagy egyféle atom szerepelt 3 oxidációs számmal (pl. a (61)-es reakcióegyenletben), vagy kétféle atom 2-2 oxidációs számmal. Ismerünk azonban olyan reakcióegyenleteket is, amelyekben kettőnél több féle atomnak változik meg az oxidációs száma. Ilyen például a következő:

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2 \quad (76)$$

Ebben a reakcióban három atomnak, a vasnak, a kénnek és az oxigénnek is megváltozik az oxidációs száma. Látható azonban, hogy a vas és a kén nem egymástól függetlenül oxidálódnak, hiszen egymással kapcsolódva, közös vegyületet alkotnak. Az oxidációs részfolyamatot tehát a következőképpen írhatjuk fel:

$$FeS_2 \rightarrow Fe^{+3} + 2\,S^{+4} \quad \text{osz.vált.: } +11 \quad (77)$$

Eközben az O-atom redukálódik:

$$O^0 \rightarrow O^{-2} \quad \text{osz.vált.: } -2 \quad (78)$$

A két részfolyamat kombinációjából (az oxidációsszám-változások azonossága alapján) megkapjuk a rendezett redoxiegyenletet.

Kettős redoxiegyenletek rendezése

Az előbbiekben tárgyalt, oxidációs számon alapuló egyenletrendezési eljárások tehát csupán olyan redoxireakciók esetén használhatók, melyekben csak egy független redukciós és csak egy független oxidációs részfolyamat írható fel.

Azokat a redoxireakciókat, amelyeknél egynél több, egymástól független redukciós és/vagy oxidációs részfolyamat írható fel, kettős (vagy többszörös) redoxireakcióknak nevezzük: Egy ilyen egyszerű, kettős redoxireakció a következő[19]:

$$CaC_2 + CO \rightarrow C + CaCO_3 \quad (79)$$

Az oxidációs számok megállapítása után

$$\overset{+2\ -1}{CaC_2} + \overset{+2\ -2}{CO} \rightarrow \overset{0}{C} + \overset{+2\ +4\ -2}{CaCO_3} \quad (80)$$

látható, hogy ugyanazon elem (a szén) négy különböző oxidációs állapotban szerepel. Ebben az esetben három oxidációs részfolyamatot

$$C^{-1} \rightarrow C^0 \quad (81)$$

$$C^{-1} \rightarrow C^{+4} \quad (82)$$

$$C^{+2} \rightarrow C^{+4} \quad (83)$$

és egy redukciós részreakciót

$$C^{+2} \rightarrow C^0 \quad (84)$$

írhatunk fel.

A (81)-(84) részfolyamatokból a következő két redoxiegyenlet-párt hozhatjuk létre:

$$C^{+2} \rightarrow C^{+4} \quad \text{(oxidáció)} \quad (85)$$

$$C^{+2} \rightarrow C^0 \quad \text{(redukció)} \quad (86)$$

illetve

$$C^{-1} \rightarrow C^0 \quad \text{(oxidáció)} \quad (87)$$

$$C^{+2} \rightarrow C^0 \quad \text{(redukció)} \quad (88)$$

A (85)-(86) részfolyamatoknak megfelelő redoxiegyenletben csak három széntartalmú anyag szerepel:

$$CO \rightarrow CaCO_3 + C \quad (89)$$

Ezt az egyenletet az oxidációsszám-változások megállapítása után

$$CO \rightarrow 1\,CaCO_3 + 1\,C \quad (90)$$

alakban, a C-re vonatkozó anyagmérleg figyelembe vétele után pedig

$$2\,CO \rightarrow 1\,CaCO_3 + 1\,C \quad (91)$$

formában írhatjuk fel. Ahhoz, hogy ez a részreakció a Ca- és O-atomokra is rendezett legyen, az egyenlet jobboldalán CaO-ot is kell szerepeltetni:

$$2\,CO + 1\,CaO = 1\,CaCO_3 + 1\,C \quad (92)$$

Hasonló módon lehet felépíteni a (87)-(88) redoxipárnak megfelelő részreakciót. Ebben is háromféle C-tartalmú anyag szerepel:

$$CaC_2 + CO \rightarrow C \quad (93)$$

Az oxidációs számok változása alapján:

$$1\,CaC_2 + 1\,CO \rightarrow C \quad (94)$$

A C-re vonatkozó anyagmérleg alapján:

$$1\,CaC_2 + 1\,CO \rightarrow 3\,C \quad (95)$$

A részfolyamat teljes rendezése érdekében az egyenlet jobboldalán CaO-ot is kell szerepeltetni:

$$1\,CaC_2 + 1\,CO = 3\,C + 1\,CaO \quad (96)$$

A (92)-es és a (96)-os, külön-külön az oxidációsszám-változás és az anyagmérleg alapján is rendezett részfolyamatokat a bennük feltüntetett új, az eredeti reakcióegyenletben nem szereplő anyag (a CaO) alapján kapcsolhatjuk össze. Jelen esetben a két részfolyamat egyszerű összeadása megadja a rendezett reakcióegyenletet:

$$1\,CaC_2 + 3\,CO = 4\,C + 1\,CaCO_3 \quad (97)$$

Hasonló eljárással rendezhetjük a (20)-as kettős redoxiegyenletet is a következő két részfolyamat

$$4\,P_2I_4 + 20\,H_2O =$$
$$= 3\,PH_4I + 5\,H_3PO_4 + 13\,HI \quad (98)$$

$$2\,P_4 + 12\,H_2O + 5\,HI =$$
$$= 5\,PH_4I + 3\,H_3PO_4 \quad (99)$$

HI-on keresztül történő összekapcsolásával[20]. A jodoform elektrolitikus előállítását leíró bruttó egyenletet

$$12\,KI + 5\,C_2H_5OH + 13\,H_2O =$$
$$= 6\,K_2CO_3 + 26\,H_2 + 4\,CHI_3 \quad (100)$$

pedig az

$$1\,C_2H_5OH + 1\,H_2O + 4\,KOH =$$
$$= 2\,K_2CO_3 + 6\,H_2 \quad (101)$$

és az

$$1\,C_2H_5OH + 6\,KI + 5\,H_2O =$$
$$= 2\,CHI_3 + 4\,H_2 + 6\,KOH \quad (102)$$

részfolyamatok alapján lehet rendezni. Az eredeti reakcióegyenletben nem szereplő vegyület a KOH, ez alapján lehet a két részfolyamatot összegezni[21].

Néhány további példa az oxidációs számokkal csak ilyen módon, az ún. részfolyamatokra bontás módszerével rendezhető reakcióegyenletekre[20]:

$$2\,(NH_4)_2S_2O_3 + 1\,(NH_4)_2S_4O_6 =$$
$$= 3\,(NH_4)_2SO_4 + 5\,S \quad (103)$$

$$2\,(NH_4)_2S_2O_3 + 3\,SO_2 =$$
$$= 1\,(NH_4)_2S_4O_6 + 1\,(NH_4)_2S_3O_6 \quad (104)$$

$$2\,NaClO_2 + 1\,Cl_2 = 2\,NaCl + 2\,ClO_2 \quad (105)$$

$$2\,NH_2Cl + 1\,N_2H_4 = 2\,NH_4Cl + 1\,N_2 \quad (106)$$

A kettős redoxiegyenletek rendezésének egy újabb lehetőségét jelenti az ún. nemkonvencionális (vagy önkényes) "oxidációs számok" alapján történő

rendezés. Könnyen belátható, hogy bármely redoxireakció egyenlete rendezhető önkényes, de konzekvens "oxidációs számok" bevezetésével[22-24]. Ennek tudatos felhasználásával könnyen rendezhetővé válnak olyan kettős redoxiegyenletek is, amelyeket a konvencionális oxidációs számok alapján csak az előbbiekben ismertetett részfolyamatokra bontás módszerével lehet rendezni. Példaként nézzük meg a (79)-es reakcióegyenlet rendezését! Láttuk, a problémát az okozza, hogy ugyanazon atom, a szén négy különböző oxidációs állapotban szerepel, így három oxidációs és egy redukciós részfolyamat írható fel: (81)-(84). Ezt kiküszöbölhetjük akkor, ha csak az O-atom oxidációs számát (-2) és az elemi szén oxidációs számát (0) rögzítjük, és azt mondjuk, hogy a C "oxidációs száma" valamennyi vegyületében legyen azonos (+2). Ekkor a (80)-as egyenlet a következőképpen módosul:

$$\overset{-4\ +2}{CaC_2} + \overset{+2\ -2}{CO} \rightarrow \overset{0}{C} + \overset{+4\ +2\ -2}{CaCO_3} \qquad (107)$$

Az ennek megfelelő részfolyamatok:

$$Ca^{-4} \rightarrow Ca^{+4} \qquad \text{osz. vált.: +8} \qquad (108)$$

$$C^{+2} \rightarrow C^{0} \qquad \text{osz. vált.: -2} \qquad (109)$$

A két részfolyamatból adódó együtthatókból kiindulva

$$1\ CaC_2 + CO \rightarrow 4\ C + 1\ CaCO_3 \qquad (110)$$

a reakcióegyenlet könnyedén rendezhető. Hasonlóan egyszerűvé válik a (20)-as kettős diszproporcionálódási reakció egyenletének rendezése is nemkonvencionális "oxidációs számok" bevezetésével[24]. Például, amennyiben a P "oxidációs számát" valamennyi vegyületében +5-nek vesszük:

$$\overset{0}{P_4} + \overset{+5\ -2,5}{P_2I_4} + \overset{+1\ -2}{H_2O} \rightarrow \overset{+5\ +1\ -9}{PH_4I} + \overset{+1\ +5\ -2}{H_3PO_4} \qquad (111)$$

A rendezés alapjául szolgáló részfolyamatok:

$$P^{0} \rightarrow P^{+5} \qquad \text{osz. vált:: +5} \qquad (112)$$

$$I^{-2,5} \rightarrow I^{-9} \qquad \text{osz. vált.: -6,5} \qquad (113)$$

Szeretném megjegyezni azonban, hogy a nemkonvencionális "oxidációs számok" és a velük történő egyenletrendezés minden kémiai alapot nélkülöznek, ezért csak olyan egyenletrendezési technikának tekinthető, amely gyakori használata a kémiai szemlélet teljes torzulásához vezethet!

A reakcióegyenletek rendezésének matematikai módszerei

Ezek a módszerek a kémiai egyenletek egzakt, matematikai kezelését jelentik. Egy kémiai problémát teljes egészében a matematika eszközeivel oldunk meg, továbbra is az atomok megmaradásának elvéből kiindulva.

Az algebrai módszer

A módszer lényege, hogy az egyes alkotó atomokra mérlegegyenleteket írunk fel. Amennyiben az ezek között található ún. független egyenletek száma legfeljebb eggyel kevesebb mint a keresett sztöchiometriai együtthatók (azaz a termékek és a reaktánsok) száma, akkor a reakcióegyenlet az algebrai módszerrel (többismeretlenes egyenletrendszer segítségével) rendezhető.

Az anyagmérleg-egyenletek és a független egyenletek kapcsolatát vizsgálhatjuk a (103)-as reakcióegyenlet példáján:

$$x\ (NH_4)_2S_2O_3 + y\ (NH_4)_2S_4O_6 = z\ (NH_4)_2SO_4 + w\ S \qquad (114)$$

A reakcióegyenletben szereplő anyagokat négyféle atom építi fel, tehát a felírható mérlegegyenletek száma 4:

$$\text{N-re:} \quad 2x + 2y = 2z \qquad (115)$$

$$\text{H-re:} \quad 8x + 8y = 8z \qquad (116)$$

$$\text{S-re:} \quad 2x + 4y = z + w \qquad (117)$$

$$\text{O-re:} \quad 3x + 6y = 4z \qquad (118)$$

Látható azonban, hogy a N-re felírt (115)-ös egyenlet és a H-re felírt (116)-os egyenlet ugyanaz, tehát a független egyenletek száma mindössze 3. Mivel 4 sztöchiometriai együtthatót keresünk, azaz a felírt egyenletrendszer 4 ismeretlent tartalmaz, a független egyenletek száma eggyel kevesebb mint az ismeretlenek száma. Minthogy egy reakcióegyenletben nem a sztöchiometriai együtthatók abszolút értéke, hanem azok aránya az érdekes, ezért a probléma megoldható. Az egyszerűség kedvéért vegyük az egyik együtthatót, célszerűen a legösszetettebb vegyületét, azaz az y-t 1-nek. Az így kapott, 3 független egyenletből álló, háromismeretlenes egyenletrendszer megoldása a következő: $x = 2$; $y = 1$; $z = 3$; $w = 5$. Ebben az esetben a kapott értékek egyben a legkisebb egész számú együtthatókat jelentik.

Az algebrai módszer nagy előnye, hogy segítségével gyorsan eldönthető egy reakcióegyenletről, hogy az egyértelműen rendezhető-e, azaz csak egyetlen együtthatókészlet esetén teljesül az egyenlőség, vagy több független reakcióegyenlet lineáris kombinációjával állunk szemben. Egy elemzés szerint[11], a nemzetközi szakirodalomban is elismert általános és szervetlen kémiai tankönyvekből kigyűjtött 140 szervetlen reakció egyenletének vizsgálata azt mutatja, hogy azok jelentős része (62,7 %-a) abba a kategóriába tartozik, amelyben a független mérlegegyenletek száma egyenlő a felírható mérlegegyenletek számával, és eggyel kisebb a keresett sztöchiometriai együtthatók számánál. Az esetek 21,6 %-ában a független egyenletek száma eggyel kisebb a mérlegegyenletek számánál és az együtthatók

számánál is. (Ilyen esetre példa az előbbiekben bemutatott reakcióegyenlet.) 9,7 %-ot tesz ki azon reakcióegyenletek száma, amelyeknél a független egyenletek száma kettővel kevesebb mint a mérlegegyenletek száma, és eggyel kevesebb a reaktánsok számánál, például

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,Ba(OH)_2 = \\ = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,BaSO_4 \qquad (119)$$

Mindössze 1,5 %-ot tesz ki az az eset, amikor a független egyenletek száma hárommal kisebb a felírható mérlegegyenletek számánál, és eggyel kevesebb, mint a keresett együtthatók száma:

$$(PNCl_2)_3 + 6\,KSO_2F = \\ = (PNF_2)_3 + 6\,KCl + 6\,SO_2 \qquad (120)$$

Az eddigi reakcióegyenletek, a vizsgált esetek 95,5 %-a rendezhetők az algebrai módszerrel. Nem így azok a reakciók, amelyeknél a független egyenletek száma kettővel (esetleg hárommal) kisebb, mint a keresett sztöchiometriai együtthatók száma. Ilyen reakcióegyenlet például a már említett (31)-es egyenlet is.

Az algebrai módszer legnagyobb hibájának azt tartják, hogy alkalmazása nem igényel kémiai ismereteket. Valószínűleg erre vezethető vissza az a tapasztalat is, hogy a kémiaoktatásban alig találkozunk vele. Az utóbbi időben megjelent egy publikáció, melynek szerzői az algebrai módszer matematikai egyoldalúságát oldandó egy, az oxidációs számok használatával kombinált algebrai módszert írtak le[25]. A módszer lényege, hogy az oxidációs számok meghatározása után megállapítjuk az oxidálódott, illetve redukálódott atomokat (az ún. "redoxiatomokat"), és ezek oxidációs számára írjuk fel az első mérlegegyenletet. Ezt követően minden egyes "redoxiatomra" felírjuk az anyagmérleg-egyenletet, majd annyi alkalmasan megválasztott mérlegegyenletet írunk még fel a nem-redoxiatomokra, amennyi a megoldáshoz szükséges. Az így nyert többismeretlenes egyenletrendszert a szokásos módon megoldjuk.

Például az előzőekben tárgyalt (103)-as reakcióegyenlet esetén

$$\overset{-3\,+1\quad +2\ -2}{x\,(NH_4)_2S_2O_3} + \overset{-3\,+1\quad +6\ -2}{1\,(NH_4)_2S_4O_6} \rightarrow \\ \rightarrow z\,(NH_4)_2SO_4 + w\,\overset{0}{S} \qquad (121)$$

az oxidációs számok alapján megállapítható, hogy csak egyféle atomnak, a kénnek változik az oxidációs száma. Az első egyenletet tehát az oxidációsszám-változásra írjuk fel:

$$\text{osz.:}\ 2x(+2) + 4(+2{,}5) = z(+6) + w(0) \qquad (122)$$

A második egyenletet a "redoxiatomra", azaz a kénatomra írjuk fel:

$$\text{S-re:}\ 2x + 4 = z + w \qquad (123)$$

Mivel három ismeretlenünk van, ezért még fel kell írnunk egy harmadik mérlegegyenletet is, például a N-re:

$$\text{N-re:}\ 2x + 2 = 2z \qquad (124)$$

Az így kapott egyenletrendszer megoldása a már ismert együtthatókat eredményezi.

Számítógépes eljárások

A kémiai egyenletek rendezésével kapcsolatos matematikai problémák megoldására számos számítógépes eljárás ismeretes. Megfelelő számítógépes programok segítségével másodpercek alatt rendezhetjük a legbonyolultabb reakcióegyenleteket is, sőt összetett anyagi rendszerek (egyensúlyi rendszerek, biokémiai rendszerek) tudományos igényű analízisét is elvégezhetjük.

A legtöbb számítógépes eljárás alapja a következő: A kémiai rendszereket olyan mátrixokkal lehet leírni, amelyekből a lineáris algebra módszereivel reakcióegyenleteket lehet származtatni. Kiindulópontnak az

$$\mathbf{A}\,\boldsymbol{\nu} = \mathbf{0} \qquad (125)$$

mátrixegyenlet tekinthető, ahol **A** a rendszerre felírt C×N méretű ún. formulamátrix, $\boldsymbol{\nu}$ egy N×R méretű ún. sztöchiometriai mátrix, **0** pedig egy C×R méretű nullamátrix (C: a komponensek — legtöbb esetben az alkotó atomok — száma, N: a rendszerben lévő reaktánsok száma, R: a kémiai átalakulást leíró független reakciók száma)[26].

Vegyük példaként a vízgáz-reakciót! A rendszerben H_2O, C, CO és H_2 található. Kérdés, hogy milyen reakcióegyenlet(ek) írható(k) fel az előbbi négy anyag között. Először készítsük el a rendszer formulamátrixát!

	H_2O	C	CO	H_2	
H:	2	0	0	2	
O:	1	0	1	0	
C:	0	1	1	0	(126)

A formulamátrixot egészítsük ki négyzetmátrixszá!

$$\begin{matrix} 2 & 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix} \qquad (127)$$

Állítsuk elő ennek a mátrixnak az inverzét! Ez "kézi úton" úgy történhet, hogy a formulamátrix mellé leírjuk az egységmátrixot:

Formulamátrix				Egységmátrix				
2	0	0	2	1	0	0	0	
1	0	1	0	0	1	0	0	
0	1	1	0	0	0	1	0	
0	0	0	1	0	0	0	1	(128)

majd mindkét mátrixon mátrixműveletek sorozatával olyan átalakítást hajtunk végre, hogy a formulamátrixból egységmátrix legyen, és ekkor az eredeti egységmátrix a formulamátrix inverzét fogja adni:

Egységmátrix				Inverzmátrix				
1	0	0	0	1/2	0	0	-1	
0	1	0	0	1/2	-1	1	-1	
0	0	1	0	-1/2	1	0	1	
0	0	0	1	0	0	0	1	(129)

Az így nyert inverzmátrix utolsó oszlopa adja meg a rendszert alkotó komponensek sztöchiometriai együtthatóját. A rendszert tehát a következő reakcióegyenlettel lehet leírni:

$$0 = -1\,H_2O - 1\,C + 1\,CO + 1\,H_2 \quad (130)$$

Szokásos formában:

$$H_2O + C = CO + H_2 \quad (131)$$

A (20)-as reakcióegyenlet esetén a formulamátrix a következő:

	P_2I_4	P_4	H_2O	PH_4I	H_3PO_4	
P:	2	4	0	1	1	
I:	4	0	0	1	0	
H:	0	0	2	4	3	
O:	0	0	1	0	4	
	0	0	0	0	1	(132)

A megfelelő mátrixműveletek után nyert inverzmátrix:

0	0,25	0,0625	0,125	-0,3125
0,25	-0,125	-0,0312	0,0625	-0,40625
0	0	0	1	-4
0	0	0,25	-0,5	1,25
0	0	0	0	1 (133)

Az ennek megfelelő reakcióegyenlet:

$$0 = -0{,}3125\,P_2I_4 - 0{,}40625\,P_4 - 4\,H_2O + 1{,}25\,PH_4I + 1\,H_3PO_4 \quad (134)$$

Szokásos formában, a legkisebb egész számú együtthatókkal felírva a (20)-as egyenletet kapjuk.

Látható, hogy a mátrixmódszerrel történő egyenletrendezésnek két kritikus pontja van. Az egyik az inverzmátrix előállítása. Szerencsére ezt a műveletet ma már a legtöbb adatbázis-kezelő programmal (pl. LOTUS 1-2-3, EXCEL) másodpercek alatt végrehajthatjuk. A másik probléma az, hogy nagyon gyakran az inverzmátrixból nyert sztöchiometriai együtthatók nem egész számok.

A mátrixmódszer számítógépes alkalmazásával néhány másodperc alatt eldönthető volt például az, hogy egy 20 anyagból álló, 19 féle atomot tartalmazó rendszerben mindössze egy független reakció írható fel[27]. Ugyancsak ezzel a technikával lehetett bizonyítani, hogy az ATP hidrolízisét ADP-vé és szervetlen foszfáttá egyetlen független reakcióegyenlettel le lehet írni, és nincs szükség a kiindulási anyag és a termékek protolitikus egyensúlyaira[28]. Egy arginint, glicint, fenil-alanint, prolint és szerint tartalmazó rendszer mátrixmódszerrel végzett analízise kimutatta, hogy az ezekből az aminosavakból felépülő protein, a gradakinin nem tartalmazhat ciklikus peptidkötést, mivel a rendszert leíró reakcióegyenletben 9 aminosavból képződik a gradakinin 8 vízmolekula keletkezése közben[28].

Ma már egyre több olyan számítógépes reakcióegyenlet-rendező programot ismerünk, amelyekbe csak a rendezetlen reakcióegyenletet kell beírnunk, s egy-két gombnyomás után, egy másodpercen belül a számítógép megadja a rendezett reakcióegyenlet legkisebb egész számú együtthatókkal felírt alakját. Ilyen program például a "CHEQUAWRIT"[29]. A program a mátrixok Gauss-Jordan eliminációs módszerén alapszik. A program ellenőrzi a beírt vegyjelek helyességét, a számjegyeket automatikusan alsó indexbe teszi, és lehetőség van felső index használatára is, ezáltal a program ionegyenletek rendezésére is alkalmas. A program "korlátai": legfeljebb 51 képletet tartalmazó reakcióegyenletet képes rendezni, a felső, illetve az alsó indexek számértéke nem lehet 99-nél nagyobb. Hasonló teljesítményű az a hálózatról is letölthető[30] egyenletrendező program, amely a magyar Windows 3.x és magyar Word for Windows 6.0 környezetben futtatható. A rendezetlen reakcióegyenlet beírásakor a hiányzó együtthatók helyére kérdőjeleket kell írni[31].

Kombinációs reakcióegyenletek

Az eddig tárgyalt reakcióegyenletek közös jelllemzője, hogy a különböző rendezési eljárások ugyanazokat a sztöchiometriai együtthatókat eredményezik. A különböző szintű kémiakönyvekben azonban találunk példát olyan reakcióegyenletekre is, amelyekhez elvileg végtelen számú együttható-készlet tartozhat. Az ilyen reakcióegyenletek sem láncszabállyal, sem algebrai módszerrel vagy számítógépes programmal nem rendezhetők. Ezek az egyenletek általában két vagy több részreakció rendezett egyenleteinek lineáris kombinációjával nyerhetők. Ilyen például a

$$HN_3 + H_2S \rightarrow N_2H_4 + NH_3 + N_2 + S \quad (135)$$

reakcióegyenlet. Hat együtthatót keresünk, s mindössze három független mérlegegyenletet tudunk felírni. Az oxidációs számokat is figyelembe véve ez a reakcióegyenlet a következő négy redoxiegyenlet lineáris kombinációjából állítható elő:

$$4\,HN_3 = N_2H_4 + 5\,N_2 \quad (136)$$

$$3\,HN_3 = NH_3 + 4\,N_2 \quad (137)$$

$$2\,HN_3 + 5\,H_2S = 3\,N_2H_4 + 5\,S \quad (138)$$

$$HN_3 + 4\,H_2S = 3\,NH_3 + 4\,S \quad (139)$$

Azt, hogy a felírt négy részfolyamatból melyekkel kell valójában számolnunk a kísérleti körülményektől függ, és termodinamikai valamint kinetikai megfontolások után dönthető el. (Ez a jelenség áll az ún. változó sztöchiometriájú reakciók hátterében is.)

Az ilyen típusú reakcióegyenletek közül külön figyelmet érdemelnek a hidrogén-peroxid

redoxireakciói, mint például a (31)-es reakcióegyenlettel leírt permanganátos oxidáció. A reakcióegyenlet sem a láncszabállyal, sem matematikai módszerekkel nem rendezhető. Oxidációs számok segítségével szokták rendezni feltételezve, hogy az O_2 teljes egészében csak a H_2O_2-ból származik. (Ezt izotópnyomjelzéses technikával igazolták is.) A problémát bonyolítja, hogy valószínűleg nem lehet eltekinteni a hidrogén-peroxid (katalitikus) bomlásától sem. Ezért a rendezett reakcióegyenlet valójában így írható fel[32]:

$$(5x+2y)\,H_2O_2 + 2x\,KMnO_4 + 3x\,H_2SO_4 = 2x\,MnSO_4 + (5x+y)\,O_2 + x\,K_2SO_4 + (8x+2y)\,H_2O \qquad (140)$$

Érdekes, hogy a különböző kémiakönyvekben milyen sok ilyen típusú reakcióegyenlet található "rendezett" formában, azt a látszatot keltve, mintha azok csak az ott közölt sztöchiometriai együtthatókkal lennének igazak. Ilyenek például a fekete lőpor robbanása:

$$74\,KNO_3 + 95\,C + 29\,S + 16\,H_2O = 56\,CO_2 + 14\,CO + 3\,CH_4 + 2\,H_2S + 4\,H_2 + 35\,N_2 + 19\,K_2CO_3 + 7\,K_2SO_4 + 2\,K_2S + 2\,KSCN + (NH_4)_2CO \qquad (141)$$

a kálium-permanganát hőbomlása:

$$8\,KMnO_4 = 2\,K_2MnO_4 + 2\,K_2O + 6\,MnO_2 + 5\,O_2 \qquad (142)$$

vagy a réz oldódása 30-50 %-os salétromsavban:

$$6\,HNO_3 + 2\,Cu = 2\,Cu(NO_3)_2 + NO + NO_2 + 3\,H_2O \qquad (143)$$

Az egyenletrendezési módszerek összefoglaló értékelése

Amint láttuk, a reakcióegyenletek rendezésének többféle módszere ismeretes. Ez lehetőséget nyújt arra, hogy a célnak megfelelően megválasztott módszerrel minél gyorsabban, biztosabban rendezhessünk egy adott reakcióegyenletet, de lehetővé teszi azt is, hogy a kémiaoktatás különböző szintjein különböző módszereket taníthassunk.

A kémiai szemlélet kialakítása szempontjából legjelentősebbek az oxidációs szám használatán alapuló módszerek (az oxidációs számok megváltozásának módszere, illetve az ion-elektron félreakciók módszere). Ezek a módszerek igénylik a legtöbb kémiai alapismeretet (oxidáció és redukció fogalma, oxidációs szám fogalma, meghatározása, molekulák és összetett ionok pontos elektronképletének ismerete). Ez egyben azt is jelenti, hogy a kémiában kevésbé járatos felhasználó számára ezek a módszerek a legnehezebbek. (Elgondolkodtató, hogy gimnáziumban tanulóknak mindössze 4 %-a használja ezt az iskolában is tanított egyenletrendezési eljárást.) Ezzel indokolható, hogy sem a Nemzeti alaptantervben, sem az alapvizsga-követelményekben nem szerepel az oxidációs szám és a használatán alapuló egyenletrendezés.

Ezek a tények azt mutatják, hogy jövőben nagyobb figyelmet kell szentelni a kezdők többsége által kedvelt és használt "ránézésre" történő egyenletrendezési eljárásoknak. Láttuk, hogy a spontán próbálgatás nagyon sok veszélyt, tévképzetet rejt magában. Minthogy ennek a módszernek is megadhatók egyértelmű logikai eljárásai, algoritmusai (láncszabály, kapcsolt részfolyamatok módszere), ezért a kémiában kevésbé járatos tanulók esetén célszerű fejleszteni a "ránézésre" történő egyenletrendezést, és didaktikusan felépített egyenletrendezési feladatokkal el kell érni azt, hogy a tanulók ma még jellemzően próbálgatásos technikája tudatos logikai eljárássá alakuljon. (Ehhez azonban a kémiatanároknak is ismerniük kell azokat az új egyenletrendezési eljárásokat, amelyek kellő gyakorlással hatékony egyenletrendezési módszerekké fejleszthetők. Ezért igen fontosnak tartom ezeknek az eljárásoknak a tanárképzés programjába történő beépítését.) A két lehetséges algoritmus, a láncszabály és a kapcsolt részfolyamatok módszere közül az előbbi jelenik meg nagyobb hányadban a tanulók próbálgatásos technikáiban. A láncszabály megismerését, explicit megfogalmazását azért is fontosnak tartom, mert később, a kémiai tanulmányok előrehaladtával, az érettségire, felvételire, tanulmányi versenyre való felkészülés, valamint a felsőfokú tanulmányok időszakában az oxidációs számon alapuló egyenletrendezési eljárás befejező lépéseinél is jó szolgálatot tesz.

A matematikai módszerek segítségével gyorsan eldönthetjük azt, hogy egy adott reakcióegyenletnek csak egyféle együtthatókészlet lehet a megoldása, vagy ún. kombinációs reakcióegyenlettel állunk szemben. Ezeknek a módszereknek a felhasználásával készülnek a számítógépes egyenletrendező programok is.

Köszönetnyilvánítás — A szerző köszönetét fejezi ki *Kőrös Endre* akadémikusnak a kézirat átdolgozásához nyújtott segítségéért. A tanulmány az *Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok*nak (OTKA T-023144/1997.), valamint a *MKM Felsőoktatási Programfinanszírozási Pályázata* (PFP-2243/1998.) támogatásával készült.

Összefoglalás

A közlemény áttekintést ad a különböző reakcióegyenlet-rendezési eljárásokról, azok előnyeiről és problémáiról.

Problems and possibilities in balancing chemical equations. *Z. Tóth*

This paper reviews the balancing methods of chemical equations including their advantages and difficulties.

IRODALOM

[1] *Tóth, Z.:* How do students in secondary school balance chemical equations? In "Book of Abstracts, 1st European Conference in Chemical Education". p. 60. Budapest, 1998.

[2] *Tóth Z.:* Hogyan rendeznek reakcióegyenletet a középiskolás tanulók? In "Vegyészkonferencia". 79. o. Kolozsvár, 1998.

[3] *Tóth, Z.:* J. Chem. Educ., *74.* p. 1363. 1997.

[4] *Guo, C.:* J. Chem. Educ., *74.* p. 1365. 1997.

[5] *Tóth Z.:* A Kémia Tanítása, (közlésre beküldve).

[6] *Tóth Z.:* Hogyan rendezzünk reakcióegyenleteket? ChemoNet. 1997. (http://www.kfki.hu/chemonet)

[7] *Harjadi, W.:* J. Chem. Educ., *63.* p. 978. 1986.

[8] *Tóth Z.:* Rendezzünk reakcióegyenleteket! In "Módszerek és Eljárások 9.". 128. o. KLTE, Debrecen, 1996.

[9] *Tóth Z.:* A Kémia Tanítása, *5.* 19. o. 1997.

[10] *Ebbing, D.D.:* General Chemistry. Houghton Mifflin Company, Boston, 1984.

[11] *Subramaniam, R., Goh, N.K., Chia, L.S.:* J. Chem. Educ., *72.* p. 894. 1995.

[12] *Tóth Z.:* A Kémia Tanítása, *6.* 16. o. 1998.

[13] *Schulek E., Kőrös E.:* Magy. Kém. Foly., *61.* 321. o. 1955.

[14] *Lemle É.:* A Kémia Tanítása, *5.* 3. o. 1997.

[15] *Lemle É.:* A Kémia Tanítása, *6.* 3. o. 1998.

[16] *Kolb, D.:* J. Chem. Educ., *55.* p. 326. 1978.

[17] *Maleczkiné Szeness M.:* Kémiai számítások - kémiai gondolatok. Veszprémi Egyetem, Veszprém, 1995. 12. o.

[18] *Villányi A.:* Ötösöm lesz kémiából (Példatár). Calibra Kiadó, Budapest, 43. o.

[19] *Giomini, C., Marrosu, G., Cardinali, M.E.:* Educ. Chem., *31.* p. 67. 1994.

[20] *Cardinali, M.E., Giomini, C., Marrosu, G.:* J. Chem. Educ., *72.* p. 716. 1995.

[21] *Tóth, Z.:* J. Chem. Educ., *74.* p. 744. 1997.

[22] *Ludwig, O.G.:* J. Chem. Educ., *73.* p. 507. 1996.

[23] *Tóth Z.:* A Kémia Tanítása, *5.* 3. o. 1997.

[24] *Tóth, Z.:* J. Chem. Educ., *74.* p. 1270. 1977.

[25] *Cardinali, M.E., Giomini, C., Marrosu, G.:* Educ. Chem., *33.* p. 51. 1996.

[26] *Wink, D.J.:* J. Chem. Educ., *71.* p. 490. 1994.

[27] *Blakley, G.R.:* J. Chem. Educ., *59.* p. 728. 1982.

[28] *Alberty, R.A.:* J. Chem. Educ., *69.* p. 493. 1992.

[29] *Campanario, J.M.:* Computers Chem., *19.* p. 85. 1995.

[30] *Póta Gy.:* Elektronikus segédanyagok a kémia oktatásában. ChemoNet. 1997. (http://www.kfki.hu/chemonet)

[31] *Póta Gy.:* Interaktív elektronikus segédanyagok kémiából. In "Módszerek és eljárások 10.". 46. o. KLTE, Debrecen, 1998.

[32] *Kolb, D.:* J. Chem. Educ., *56.* p. 181. 1979.

Debrecen, KLTE Kémia Szakmódszertani Részleg
Érkezett: 1998. XII. 18.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VI. 3.

Timopoietin oligopeptidek elválasztása kapilláris elektroforézissel

KISS Csilla, RILL Attila, NYÉKI Olga és SCHÖN István

Richter Gedeon Vegyészeti Gyár Rt., 1475 Budapest, pf. 27.

A timopoietinek az immunrendszerre ható, 49 aminosavból álló fajspecifikus peptidhormonok. Kezdetben az Arg-Lys-Asp-Val-Tyr (**1**) pentapeptidet tekintették a hormon aktív centrumának[1]. Kiderült, hogy mind az Arg-Lys-Asp (**2**) tripeptid, mind az Arg-Lys-Asp-Val (**3**) tetrapeptid[2,3] jelentős immunstimuláló hatással rendelkezik, ezért a szerkezet-hatás összefüggések vizsgálatára számos rövid oligopeptidet szintetizáltunk. A módosított peptidek eltérő sav-bázis tulajdonságokkal rendelkeznek. Ez a tulajdonság a funkciós csoportok protonálódásának eltérésében mutatkozik meg, és a pK értékek megváltozásával mérhető[4,5]. E nagyon hasonló szerkezetű peptidek viselkedését megvizsgáltuk kapilláris zónaelektroforézissel (CZE), mely nagyhatékonyságú analitikai módszer - elsősorban töltéssel rendelkező - biomolekulák és gyógyszerek elválasztására.

Kísérleti rész

Készülék

A kapilláris elektroforézis méréseket kvarc kapillárissal felszerelt P/ACE System 2100 típusú Beckman készüléken végeztük. A kapilláris teljes hossza 57 cm, a detektorig mért hossza 50 cm, átmérője pedig 75 μm volt. 20 kV feszültséget alkalmaztunk. A kapillárist minden tizedik minta után 5 percig 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú nátrium-hidroxiddal, majd 5 percig ioncserélt vízzel mostuk. A mérések között két öblítő lépést végeztünk: 2 percig ioncserélt vízzel, majd 3 percig a munkapufferrel öblítettük a kapillárist.

A kapilláris katód felőli végén elhelyezett UV–detektorral 214 nm-en mértük az abszorbanciát.

Az adatok feldolgozását System Gold (Beckman) számítógépes programmal végeztük.

Anyagok

A puffereket a. lt. minőségű vegyszerekből készítettük. Kálium-dihidrogén-foszfátból, dikálium-hidrogén-foszfátból ioncserélt vízzel 75 mmol/dm^3 koncentrációjú oldatokat készítettünk, és a kívánt kémhatást 75 mol/dm^3 koncentrációjú foszforsavval állítottuk be.

A mintákat ioncserélt vízben oldottuk fel, mivel ki akartuk használni azt a "csúcsélesítő" hatást[6], amit a minta és a puffer koncentrációja közötti különbség okoz.

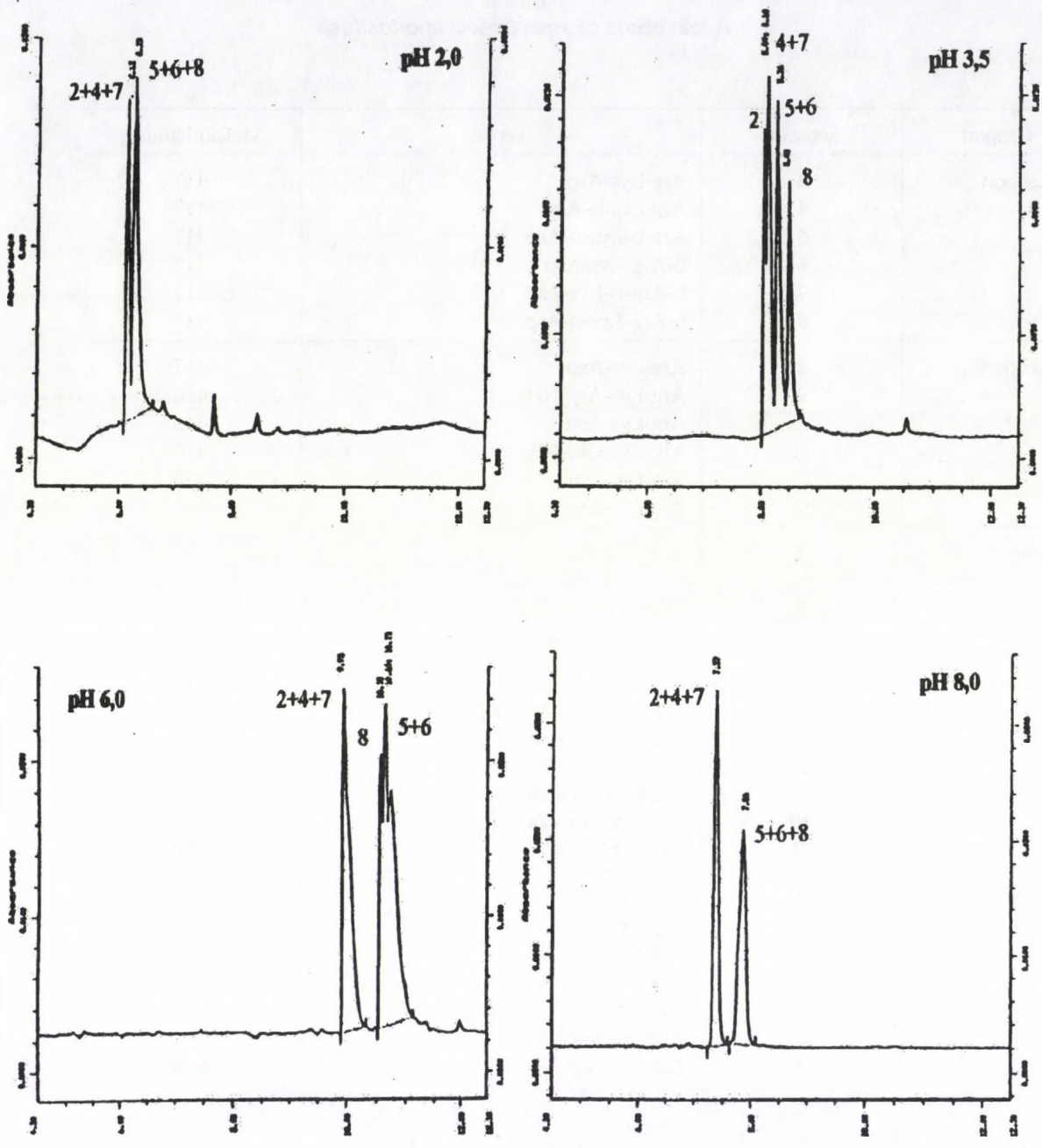
Eredmények, értékelés

Öt keveréket készítettünk a szintetikus analógokból (1. táblázat). A keverékeket úgy válogattuk össze, hogy valamilyen szempontból hasonló komponensekből álljanak. Az első csoportba tettük az Arg-Lys-Asp szekvenciájú timotrinan (**2**) diasztereomer vegyületeit. A második csoportot olyan tripeptidek keveréke alkotja, amelyek a funkciós csoportjuk módosítása folytán töltésükben és tömegükben is eltérnek egymástól. A harmadik csoport a timotrinan (**2**) és a timokartin (**3**) mellett egy-egy szerkezeti izomerjüket tartalmazza. A negyedik csoportba helyeztük azokat a timokartin-analógokat, melyekben vagy a funkciós csoportokat, vagy az eredeti aminosavak oldalláncának hosszát módosítottuk. Az ötödik csoportba soroltuk a timotrinan (**2**) és timokartin (**3**) mellé az aszparaginsav helyett glutaminsavat vagy 2-amino-adipinsavat tartalmazó analógokat, valamint a timopentint (**1**).

1. táblázat
A szintetikus oligopeptidek csoportosítása

Csoport	Sorszám	Peptid	Molekulatömeg
1. csoport	**2**	Arg-Lys-Asp	417
	4	Arg-Lys-D-Asp	417
	5	Arg-D-Lys-D-Asp	417
	6	D-Arg-Lys-Asp	417
	7	D-Arg-D-Lys-Asp	417
	8	D-Arg-Lys-D-Asp	417
2. csoport	**2**	Arg-Lys-Asp	417
	9	Arg-Lys-Asp-NH_2	416
	10	Arg-Lys-Asn	416
	11	Arg-Lys-Glu-NH_2	430
	12	Arg-Lys-Gln	430
	13	Arg-Gly-Asp	346
3. csoport	**2**	Arg-Lys-Asp	417
	14	Lys(Arg)-Asp	417
	3	Arg-Lys-Asp-Val	516
	15	Arg-Lys-D-Asp(Val)	516
4. csoport	**3**	Arg-Lys-Asp-Val	516
	16	Arg-Lys-Asp-Val-NH_2	515
	17	Arg-Lys-Asn-Val	515
	18	Arg-Lys-Asp-Val-OMe	530
	19	Arg-Orn-Asp-Val	502
	20	Arg-Orn-Asp-Val-NH_2	501
	21	Arg-Lys-Asp-Ile	530
5. csoport	**2**	Arg-Lys-Asp	417
	22	Arg-Lys-Glu	431
	23	Arg-Lys-Aad	445
	3	Arg-Lys-Asp-Val	516
	24	Arg-Lys-Glu-Val	530
	25	ArgLys-Aad-Val	544
	1	Arg-Lys-Asp-Val-Tyr	679

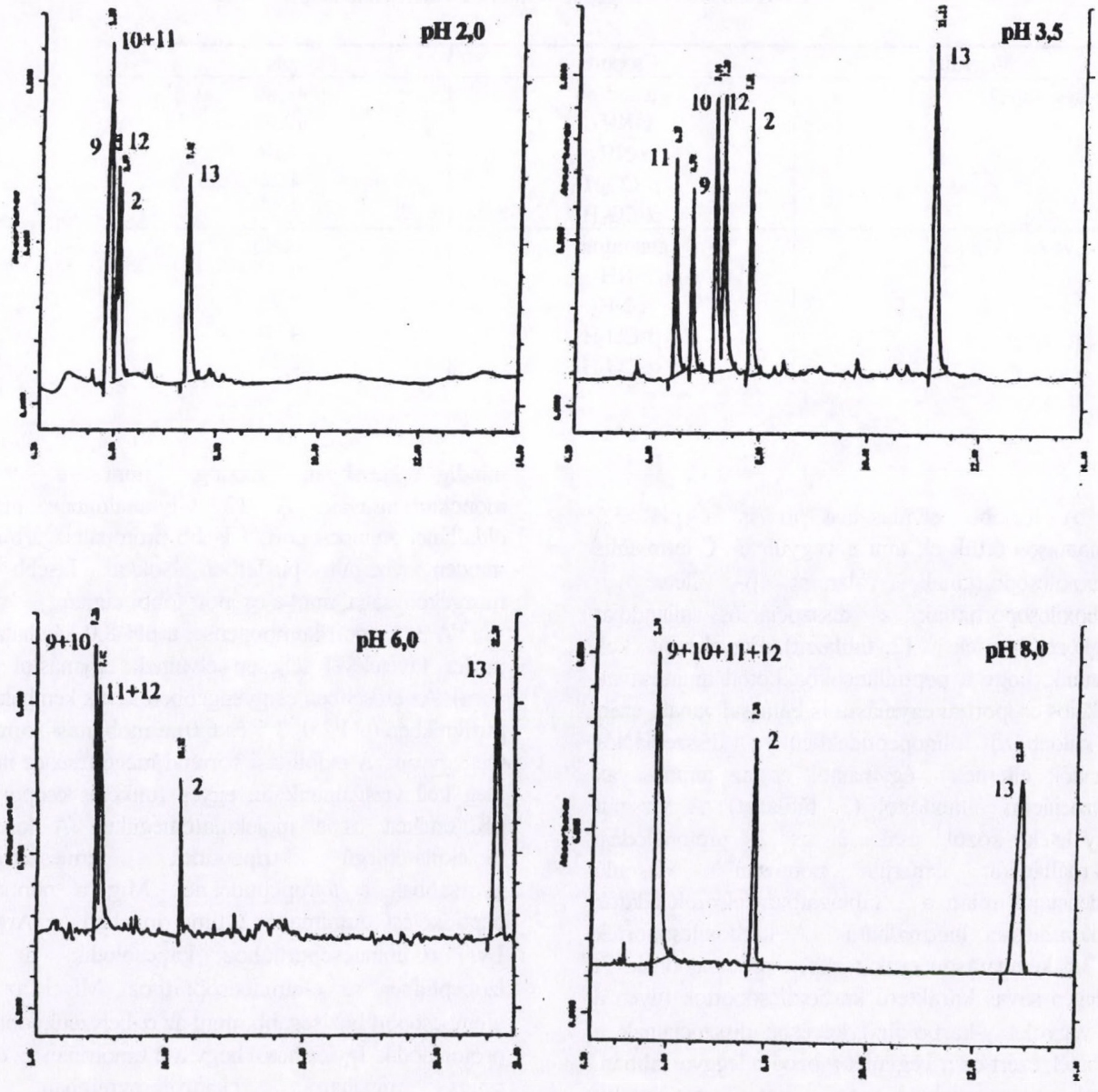
Az 1. csoportban összekevert diasztereomerek elválása eltérő konfigurációjukra vezethető vissza (1. ábra). Az elektrolit akirális volta miatt természetesen az enantiomer párok (**4** és **7**, valamint **5** és **6**) szétválására nem lehetett számítani. A legjobb elválást a pH 3,5 kémhatású pufferrel értük el, a diasztereomerek négy csúcsra váltak szét, bár nem tökéletesen. Leggyorsabban a csak L-aminosavakból felépülő timotrinan (**2**) mozog, és a DLD-izomer (**8**) a leglassúbb. A két középső csúcsot a két-két enantiomer pár alkotja. Erősen savas (pH 2,0) és lúgos (pH 8,0) kémhatású pufferben a diasztereomerek két nagy csúcsra válnak szét. Az elmozduló részecskék sorrendje mindkét esetben azonos. Itt a pH 3,5 esetén elváló első és utolsó csúcs beleolvad a két középsőbe. Érdekes, hogy pH 6,0 kémhatású pufferben a többi esetben utolsóként lejövő DLD (**8**) izomer a LDD (**5**) + DLL (**6**) csúcsot megelőzi.



1. ábra

Az 1. csoport vegyületeinek elektroferogramjai különböző pH-értékeken

A 2. csoportba tartozó timotrinan analógok elválása erősen függ a közeg kémhatásától (2. ábra). Erősen savas pufferben (pH 2,0) a peptidek gyengén bázikus és gyengén savas karakterű funkciós csoportjai egyaránt protonálódnak, így a részecskék pozitív töltésűvé válnak, és gyorsan haladnak a katód felé. Az elválasztás azonban nem túl jó, mert a nagyon hasonló vegyületek uniformizálódnak.



2. ábra

A 2. csoport vegyületeinek elektroferogramjai különböző pH-értékeken

2. táblázat

Aminosavak funkciós csoportjainak disszociációs állandói

Aminosav	pK_1(α-COOH)	pK_2	pK_3
Izoleucin	2,36	9,68 (α-NH_2)	
Valin	2,32	9,62 (α-NH_2)	
Aszparaginsav	1,88	3,65 (β-CO_2H)	9,60 (α-NH_2)
Glutaminsav	2,19	4,25 (γ-CO_2H)	9,67 (α-NH_2)
Lizin	2,18	8,85 (α-NH_2)	10,53 (α-NH_2)
Arginin	2,17	9,04 (α-NH_2)	12,48 (guanidino)
Ornitin	1,94	8,75 (α-NH_2)	10,73 (δ-NH_2)
α-Amino-adipinsav	2,20	4,40 (δ-CO_2H)	9,80 (α-NH_2)

3. táblázat

Példák timopoietin oligopeptidek disszociációs állandóira

Vegyület	Csoport	pK
Arg-Lys-Asp (**2**)	guanidino	14,80
	ε-NH_2	10,67
	α-NH_2	7,78
	β-CO_2H	4,21
	α-CO_2H	3,57
Arg-Lys-Asp-Val (**3**)	guanidino	14,80
	ε-NH_2	10,57
	α-NH_2	7,75
	β-CO_2H	4,00
	α-CO_2H	3,24

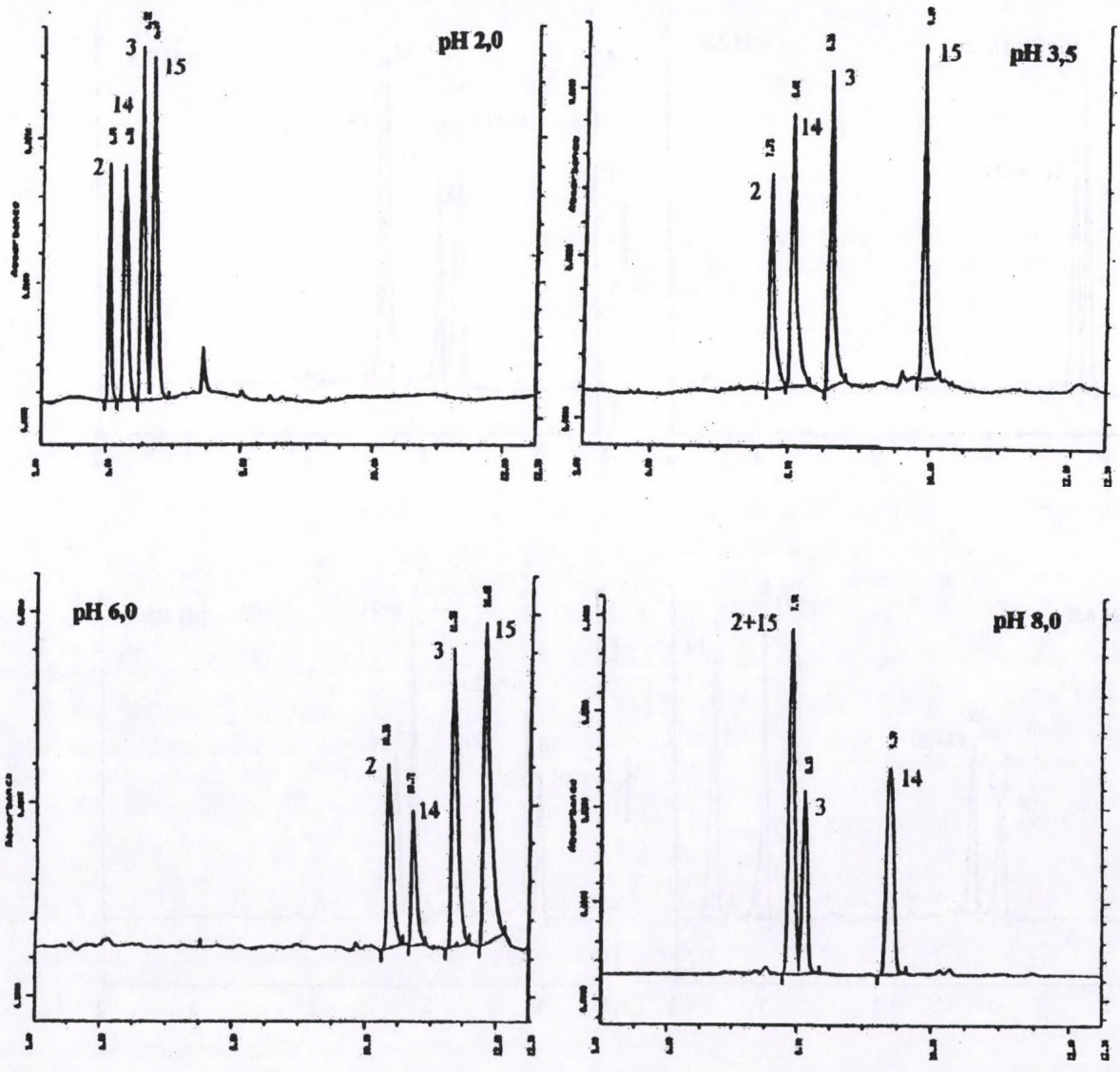
A legjobb elválasztást itt is a pH 3,5 kémhatáson értük el, ami a vegyületek C-terminális karboxilcsoportjának, valamint β- illetve γ-karboxilcsoportjának a disszociációs állandóját megközelítő érték[7-10] (2. táblázat). Figyelembe kell vennünk, hogy a peptidláncokba kötött aminosavak funkciós csoportjai egymásra is hatással vanak, ezért a különböző oligopeptidekben a disszociációs állandók eltérnek egymástól és az aminosavak disszociációs állandóitól (3. táblázat). A vizsgált vegyületek közül csak **2** és **3** protonálódási makroállandóit ismerjük pontosan[4,5]. Hasonló tendenciájuk miatt a 2. táblázatban felsorolt adatok jó közelítéssel használhatók. A karboxilcsoportok pH 3,5 kémhatáson csak részben protonálódnak. A gyengén savas karakterű karboxilcsoportok (ilyen a **11** vegyület γ-karboxilja) kevésbé disszociálnak a többinél, ezért ez a vegyület mozog a leggyorsabban. Ezzel magyarázható az, hogy a kisebb molekulatömegű **9** vegyületnél gyorsabban mozog. A karboxilcsoportok savasságának az erőssége összhangban van a migrációs sorrenddel:

$$pK_{\gamma\text{-karboxil}} > pK_{\beta\text{-karboxil}} > pK_{\alpha\text{-karboxil}}$$

A **10** és a **12** vegyületek mobilitási sorrendjét a molekulatömegük határozza meg, bár az Asn α-karboxilja kissé savasabb a Gln α-karboxiljánál (2. táblázat).

Semleges (pH 6,0) és lúgos (pH 8,0) kémhatású pufferekben a karboxilcsoportok teljesen disszociálnak, ez részben vagy teljesen megszünteti a monokarbonsavak szétválását. Itt a **2** dikarbonsav mindig lassabban mozog, mint a **9-12** monokarbonsavak. A **13** Gly-analógban nincs oldallánci aminocsoport. Kisebb protonáltsága miatt minden vizsgált pufferben sokkal kisebb a mozgékonysága, mint a csoport többi tagjáé.

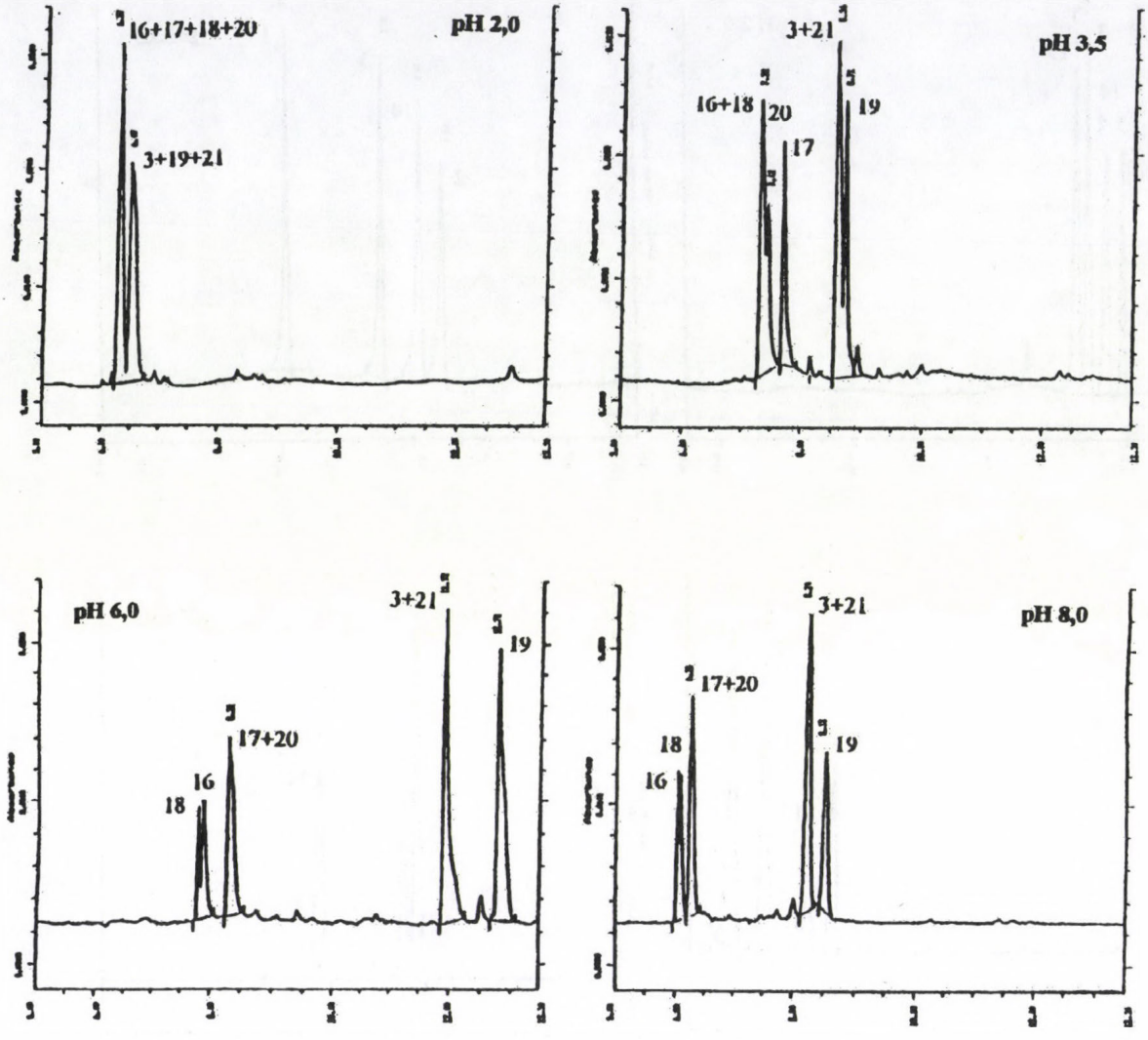
A 3. csoport komponensei a pH 8,0 kémhatású puffer kivételével teljesen elválnak egymástól (3. ábra). Az erősebben és gyengébben savas kémhatású pufferekben (pH 2,0, 3,5 és 6,0) a mobilitási sorrend megegyezik. A mobilitási sorrend megértéséhez itt is meg kell vizsgálnunk az egyes funkciós csoportok pK értékeit és a molekulatömegüket. A kisebb molekulatömegű tripeptidek természetesen gyorsabbak a tetrapeptideknél. Míg a normális peptidkötést tartalmazó **2** timotrinanban az Arg a Lys α-aminocsoportjához kapcsolódik, a **14** izopeptidben az ε-aminocsoporthoz. Mivel az ε-aminocsoport bázisosabb, mint az α-helyzetű, jobban protonálódik. Így érthető, hogy a **2** timotrinán az első csúcs mindhárom elektroferogramban. A tetrapeptidek közül a timokartinban (**3**) egy α- és egy β-karboxilcsoport van, míg a **15** vegyületben két α-helyzetű. Itt a β-karboxilcsoport gyengébben savas karakterével magyarázható a gyorsabb mozgás. Lúgos kémhatású pufferben (pH 8,0) a két tripeptid sokkal jobban elválik egymástól, mint a többi pufferben, mert a bázikus csoportok protonáltsága közötti különbség itt fejeződik ki a legjobban. A két tetrapeptid és a timokartin (**2**) bázikus aminosavai megegyeznek, a savas csoportok közötti különbség pedig nem észlelhető, ezért a három vegyület közül kettő nem válik el, a harmadik pedig nagyon közel fut hozzájuk.



3. ábra
A 3. csoport vegyületeinek elektroferogramjai különböző pH-értékeken

A 4. csoportba sorolt hét vegyület egyik rendszerben sem válik el teljesen egymástól (4. ábra). Erősen savas kémhatású pufferben a **16-18** és **20** monokarbonsavak gyorsabban mozognak, mint a **3**, **19** és **21** dikarbonsavak, ezért két csoportra oszlanak. A másik három pufferben ez a tagozódás megmarad, de a komponensek a csoportokon belül többé-kevésbé elválnak egymástól. Érdekes, hogy mindhárom pufferben a **3** és **16** Lys-peptidek gyorsabban mozognak, mint a megfelelő (**19** és **20**) Orn-tartalmú párjuk. Az ε-aminocsoport erősebb protonáltsága a δ-aminocsoporthoz képest ebben az esetben nagyobb hatást gyakorol a mozgékonyra, mint a molekulatömegek eltérése. A 2. csoportban tapasztaltakkal megegyezően az erősen savas puffertől eltekintve, a **16** és **17** monokarbonsavak jól elválnak egymástól, mivel az Asp-egység β-karboxilcsoportja gyengébben savas karakterű, mint a láncvégi Val α-karboxilcsoportja, s így kevésbé disszociál.

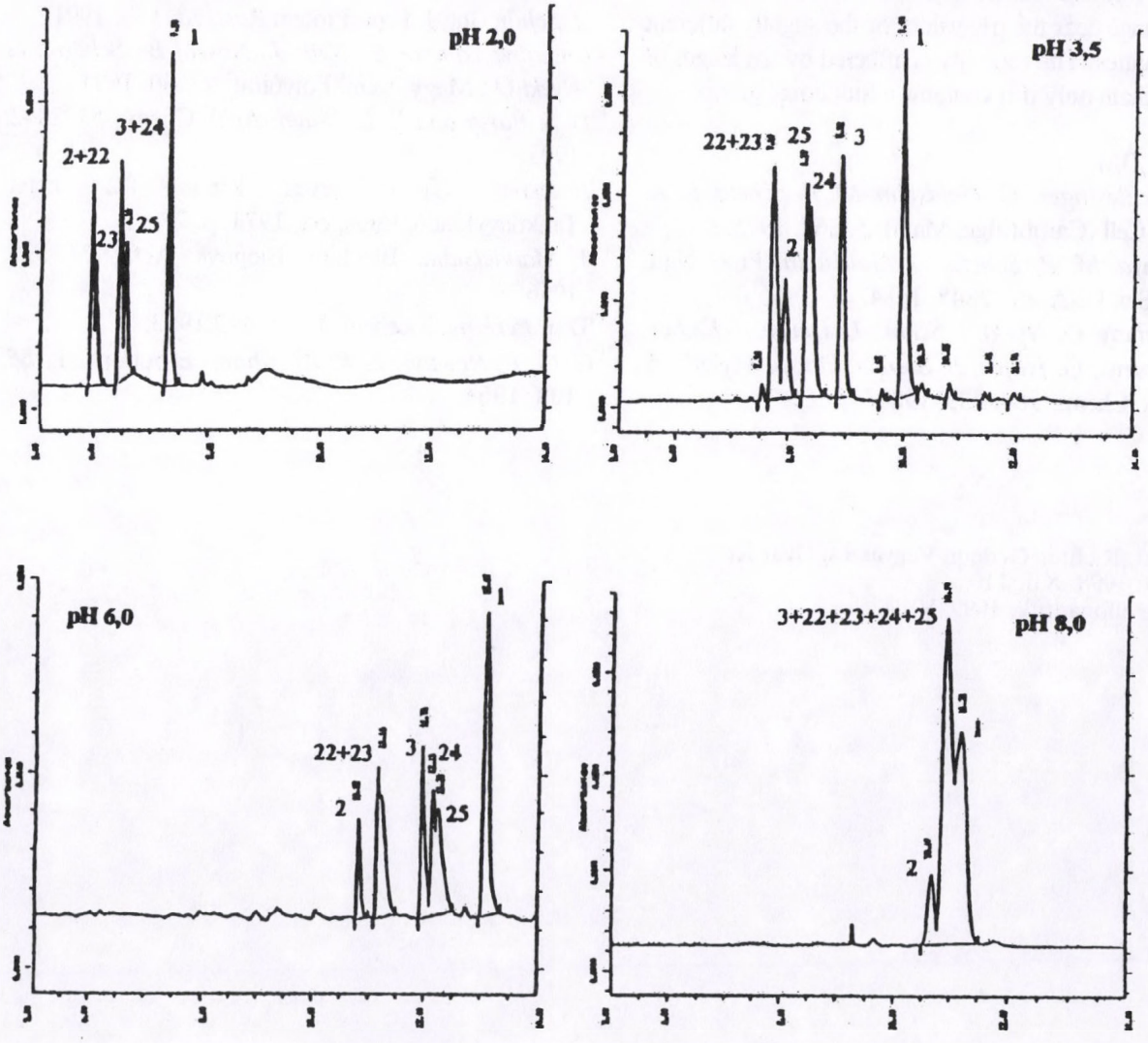
A Val-tartalmú **3** és az Ile-tartalmú **21** csak egy metiléncsoporttal térnek el egymástól. A semleges oldalláncban ez az eltérés nem befolyásolja a funkciós csoportok disszociációját, a két vegyület egyik kémhatáson sem válik szét.



4. ábra

A 4. csoport vegyületeinek elektroferogramjai különböző pH-értékeken

Az 5. csoportba válogattuk össze a timopentint (**1**), a timotrinant (**2**) és a timokartint (**3**), valamint az utóbbiak glutaminsavat (**22** és **24**) és 2-amino-adipinsavat (Aad, **23** és **25**) tartalmazó analógjait. Erősen savas kémhatású pufferben (pH 2,0) a tripeptidek és tetrapeptidek két elkülönülő csoportot alkotnak, és elválnak az **1** pentapeptidtől. A csoportokon belül a lassabban mozgó Aad-tartalmú **23** és **25** kissé elválik az együttmozgó Asp-tartalmú **2/22** és Glu-tartalmú **3/24** pároktól. A karboxilcsoportok pK értékeit megközelítő kémhatáson (pH 3,5) az Asp-tartalmú vegyületek (**2** és **3**) mozognak gyorsabban, mint az együttmozgó **22/23** és **24/25** párok. Általánosan kijelenthető, hogy a kevéssé eltérő vegyületek azon a kémhatáson válnak el egymástól, amely közel van a kissé különböző savasságú vagy bázicitású csoportjaik pK-értékéhez. Érdekes módon a pH 3,5 kémhatásnál megfigyelt, csoporton belüli sorrend megfordul a pH 6,0 kémhatású pufferben. A bázisos pufferben nagyon rossz elválást figyeltünk meg, mivel itt a karboxilcsoportok teljesen disszociáltak.



5. ábra
Az 5. csoport vegyületeinek elektroferogramjai különböző pH-értékeken

Összefoglalás

Kapilláris zónaelektroforézissel megvizsgáltuk 25 timopoietin oligopeptid viselkedését. A diasztereomer tripeptidek elválását különböző konfigurációjukkal lehetett magyarázni. A szerkezeti izomerek, valamint az oldalláncukban kissé eltérő hosszúságú vegyületek pH-függő elválása elsősorban eltérő ionizáltságukból fakadt. A vizsgált pH-tartományban a karboxilcsoportok disszociációja jobban befolyásolta a vegyületek mozgékonyságát, mint az aminocsoportok protonáltságának változása. A kevéssé eltérő vegyületek azon a kémhatáson válnak el egymástól, amely közel van a kissé különböző savasságú vagy bázicitású csoportjaik pK-értékéhez. Az egyes oldalláncok hossza csak akkor befolyásolta a mozgékonyságot, ha az oldalánc funkciós csoportot is hordozott.

CZE separation of thymopoietin oligopeptides

Cs. Kiss, A. Rill, O. Nyéki and I. Schön

The behavior of 25 thymopoietin oligopeptides was studied by capillary zone electrophoresis. The separation of diastereomeric tripeptides can be explained by the different configurations. The pH dependent separation of the structural isomers and compounds differing shlightly in side-chain length is due to the different extents of ionization. In the pH range studied the mobility of compounds was more influenced by the dissociation of carboxylic groups than by the protonation of amino groups. The slightly

different compounds are separated from each other in the pH range near the pK values of the slightly different functionalities. The mobility is affected by the length of the side-chain only if it contains a functional group.

IRODALOM

[1]*D. H. Schlesinger, G. Goldstein, M. P. Scheid, E. A. Boyse*: Cell (Cambridge, Mars), *5*. 367. 1975.

[2]*T. Audhya, M. P. Scheid, G. Goldstein:* Proc. Natl. Acad. Sci. USA, *81*. 2847. 1984.

[3]*L. Kisfaludy, O. Nyéki, I. Schön, L. Dénes, J. Ember, L. Szpornyi, G. Hajós, B. Szende:* Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., *364*. 933. 1983.

[4]*B. Noszál, R. Kassai-Tánczos, J. Nyíri, O. Nyéki and I. Schön:* Int. J. Pept. Protein Res., *38*. 139. 1991.

[5]*Kassainé Tánczos R., Nyíri J., Noszál B., Schön I. és Nyéki O.*: Magy. Kém. Folyóirat, *97*. 60. 1991.

[6]*D. S. Burgi and R. L. Chien*: Anal. Chem., *63*. 2042. 1991

[7]*Bruckner Gy.*: Szerves kémia I-2. kötet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1974, p. 799

[8]J. *Mandelstam:* Biochim. Biophys. Acta; *22*. 313. 1956.

[9]D. J. *Perkins*: Biochem. J., *55*. 649.1953.

[10]*G. G. F. Newton, E. P. Abraham*: Biochem. J., *58*. 103. 1954.

Budapest, Richter Gedeon Vegyészeti Gyár Rt.
Érkezett: 1998. XII. 11.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VI. 4.

Kénszennyezés meghatározása kereskedelmi C_{60} -ban, fullerénkoromban és szublimált C_{60} polikristályokban neutronaktivációs analízissel[1]

RAUSCH Henrik

KFKI Atomenergia Kutatóintézet, 1525 Budapest 114, Pf. 49.

BRAUN Tibor

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1443 Budapest, Pf. 123.

DÓDONY István

ELTE Ásványtan Tanszék, 1088 Budapest, Múzeum krt. 4/a.

LOVAS György

ELTE Ásványtan Tanszék, 1088 Budapest, Múzeum krt. 4/a.

A kereskedelemben kapható nagytisztaságú ipari termékek minőségét és fizikai tulajdonságait a bennük előforduló nyomelemszennyeződés nagymértékben befolyásolhatja. Műszeres neutronaktivációs analízissel (INAA) már korábban kimutattuk, hogy a gyártócégek által kereskedelmi forgalomba hozott különböző tisztaságminősítésű C_{60} és C_{70} fulleréntermékek számos szennyezőelemet tartalmaznak nem elhanyagolható mennyiségben[1,2].

A fent említett vizsgálatok folytatásaként jelen kutatásunk célja az volt, hogy méréseinket fullerének kéntartalmának meghatározására is kiterjesszük, mivel a kén mennyiségi eloszlását és viselkedését polikristályos C_{60} és C_{70} fullerénekben ezidáig csak elvétve vagy egyáltalán nem vizsgálták. Ebben a közleményben az INAA-módszerrel végezhető kénmeghatározás optimális lehetőségeit, nevezetesen a kénszennyezés abszolút (LoD_a) és relatív (LoD_r) kimutatási határait, valamint a mérés pontosságát és megbízhatóságát befolyásoló tényezőket vizsgáltuk.

A kidolgozott módszer alapján számos kereskedelmi minőségű polikristályos C_{60} és szublimálással tisztított C_{60} fullerénkészítményekben, valamint fullerén-alapanyagokban vizsgáltuk a kén szennyezőelem mennyiségi eloszlását. A különböző fullerénekben és fullerén-alapanyagokban lévő mikromennyiségű kén mennyiségi meghatározását INAA-módszerrel gondosan kell elemezni és előkészíteni, mivel a meghatározás alapjául szolgáló egyetlen ^{37}S célizotóp csak nagyon kis mennyiségben (kb.0,002%) van jelen a természetes kénben, ezen túlmenően, ez a kis izotóparány a kén alacsonyhőmérsékletű módosulatváltozásai és szublimációs hajlama miatt kismértékben változhat is különböző anyagrendszerekben. Ennek a targetizotópnak a neutronbefogása révén keletkezik a rövid felezési idejű ($T_{1/2}$=5,05 perc) ^{37}S radioaktív izotóp, amely a gamma-spektroszkópiai méréstechnika szempontjából megfelelő energiájú és intenzitású gamma-sugárzást emittál.

Habár a targetmag kis izotóparánya alapvetően csökkenti az INAA-kénmeghatározás érzékenységét, az a körülmény, hogy a ^{37}S izotóp közel 100%-os intenzitással (91.4%) nagyenergiájú gamma-sugárzást (3103.8 keV) emittál, amely a gammaspektrumban a Compton-tartomány feletti alacsony hátterű spektrumtartományban jelenik meg, némileg kompenzálja a kis target-izotóparányból adódó hátrányt. Tovább növeli az INAA módszer kedvező feltételeit a kutató-atomreaktorban rendelkezésre álló nagy termikus neutronfluxus ($6x10^{13}$ $n/cm^{-2}.s^{-1}$) a kénatomok gerjesztéséhez és végül az a körülmény, hogy a módszer gyors és roncsolásmentes.

[1] Angolul megjelent: The Analyst, 124.417.1999

Kísérleti rész

Mintaelőkészítés:

INAA-módszerrel általában a célatomok ill. a szóbanforgó kémiai elemek abszolút tömegeit határozzuk meg, melyekből a vizsgálandó minta tömegének ismeretében számítjuk ki a mért izotópok elemkoncentrációit a vizsgált szubsztrátumban. Ebből következik, hogy egy adott gamma-spektroszkópiai mérőberendezésre, neutronfluxusra és mérési feltételekre vonatkozóan csak az elemek abszolút kimutatási határa (LoD_a), vagy a kvantitativitás határa ($LoQ_a = 10 \times LOD_a$) jellemző. Az INAA-kénmeghatározás mennyiségi kalibrálásához és az aktivitás/tömeg összefüggés linearitásának ellenőrzéséhez sztöchiometrikus kéntartalmú Merck p.a. sulfanilsavat (SA, M=173,18) és p.a. ammonium-szulfátot (AMS, M=132,14) használtunk referenciaanyagként, melyekből kb. 0,5 és 30 mg között növekvő aliquot mennyiségeket mértünk be spektroszkópiai minőségű grafitkapszulákba (ϕ6 mm, h=12 mm), Cahn-típusú elektronikus mikromérleg segítségével. A kapszulákat azonos minőségű grafitdugókkal zártuk le és a neutronbesugárzáshoz használt jól zárható polietilén mintatartó kapszulákba helyeztük.

Hasonló módon a vizsgálandó C_{60} fullerén-mintákból és fullerén-alapanyagokból, a rendelkezésre álló anyagmennyiségtől függően, mintegy 10-70 mg közötti mintatömegeket is bemértünk a fent említett tisztított polietilén-kapszulákba (ϕ8mm, h=16mm) kéntartalmuk meghatározása céljából.

Az INAA multielemanalitikai módszer alapján mért kémiai elemek koncentrációját, ennélfogva az itt mért kéntartalmat is, a megadott összefüggés alapján a KFKI-AEKI-NAA laboratóriumban kifejlesztett NAACNC program segítségével számítottuk ki, amelyhez az alábbi matematikai összefüggést, valamint a laboratóriumunkban kidolgozott új, a k_0 nukleáris konstansokra épülő, komparátorelemes standardizációs módszert alkalmaztuk[4,5].

$$Ci = \frac{\left(\frac{N_P / t_c}{S \cdot D \cdot C \cdot W_S}\right)_a}{A_{sp,c}} \cdot \frac{k_{0,c}}{k_{0,a}} \cdot \frac{f + Q_{0,c}}{f + Q_{0,a}} \cdot \frac{\varepsilon_{p,c}}{\varepsilon_{p,a}} \cdot 10^6$$

Az egyenletben N_P a nettó csúcsbeütésszám, t_c a mérési idő, W_S a minta tömege, S, D, és C a szóbanforgó radioaktív izotóp telítési (S), bomlási (D) és számlálási (C) korrekciós tényezői. $A_{sp,c}=N_{p,c}/(W_c*S_c*D_c*C_c*t_c)$ a komparátorizotóp fajlagos aktivitása, $k_{0,a}$ és $k_{0,c}$ egy adott mérendő izotópra és a komparátorizotópra vonatkozó nukleáris konstans, f a termikus/epitermikus neutronfluxus arány, $Q_{0,a}$ és $Q_{0,c}$ a mérendő izotópra ill. a komparátorizotópra vonatkozó nukleáris paraméterek, melyek az epitermikus és termikus neutronok hatás-keresztmetszeteinek arányát (I_0/σ_0) veszik számításba, $\varepsilon_{p,a}$ és $\varepsilon_{p,c}$ a mérendő izotóp adott gammavonalára és a komparátorizotóp referencia-gammavonalára vonatkozó abszolút detektor-hatásfok. Az elemkoncentrációt ppm-ben kapjuk meg. Összehasonlító etalonként cirkóniumot (25 μm fólia) és aranyat (Al-huzalba ötvözve, 0,101 %-ban) használtunk, ezeket az ellenőrző anyagokkal és fullerénmintákkal együtt sugároztuk be.

Neutronbesugárzás és gammaspektroszkópia

A mintákat a Budapesti Neutron Központ WWR-M-típusú, 10 MW-os kísérleti atomreaktorában sugároztuk be. A mintákban jelenlévő kén ^{37}S ($T_{1/2}$=5,05perc) izotópjának gerjesztéséhez rövid 180 mp-es neutronbesugárzási időtartamot alkalmaztunk, az NAA-laboratórium és a reaktorzóna közötti 82 m-es távolságot befutó számítógépvezérelt csőpostarendszer segítségével, melynek futási ideje 2-3 mp. A rektorzóna besugárzási helyén a termikus neutronfluxus $6{,}0\times10^{13}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$, a termikus/epitermikus fluxusviszony ($f=\phi_S/\phi_e$) 35,6 volt. A neutron-besugárzás alatt a polietilén mintatartó tokokat széndioxid-gázárammal hűtöttük. A neutron-besugárzással aktivált mintákat max. 180 mp-es bomlási időn belül inaktív polietilén kapszulákba csomagoltuk át a polietilénkapszulák saját nyomszennyezőinek felaktiválódásából származó háttérsugárzás csökkentése céljából.

A gamma-spektroszkópiai mérést Canberra gyártmányú spektrométerrel végeztük, amely koaxiális típusú nagytisztaságú germánium (HPGe) detektorral (η=13%), analóg erősítővel, 8K analóg/digitális konverterrel (A/D) és ACCUSPEC/B típusú 16K sokcsatornás analizátor (MCA) kártyával volt ellátva. Az MCA kártya egy PCI személyi számítógépben volt elhelyezve, amely egyben a mérési adatgyűjtést vezérelte. A spektrométer energiafelbontása 1,78 keV volt a ^{60}Co izotóp 1332,5 keV energiájú vonalára vonatkoztatva. A rövid felezési idejű izotópok spektroszkópiai mérése során bekövetkező nagy intenzitásváltozásból adódó impulzusszámlálási

veszteséget (a rendszerholtidőt) Westphal típusú autokorrekciós egységgel (Loss-Free Counting, LFC) dinamikusan korrigáltuk[5]. Az LFC egység korrekciópontosságát mintegy 60 %-os rendszerholtidőig vizsgáltuk, ebben a tartományban holtidőkorrekció hibája +/- 1 %-on belül volt.

A gamma-spektrumokban tárolt információ mennyiségi értékeléséhez, amely kiterjedt az automatikus csúcskeresésre, az energiakalibrálásra, a nettó csúcsterületszámításra és az izotópazonosításra, a Hypermet-PC szoftvert használtuk[6,7].

Kénmeghatározás

Amint azt már említettük, a kénmeghatározáshoz kidolgozott INAA-módszer linearitásának és minőségbiztonságának ellenőrzésére SA (S/M = 0,185) és AMS (S/M = 0,2426) referenciaanyagokat használtunk, melyekből kb. 0,1-4,5 mg, illetve 0,2-8 mg tartományban sztöchiometrikus arányú abszolút kénmennyiségeket mértünk be. Ezeket a referenciaanyagokat a fullerénmintákkal együtt elemeztük, azonos meghatározási körülmények mellett, azonos besugárzási idő (t_i=180 mp), bomlási idő (t_d=180 mp), mérési idő (t_c=600 mp) és minta/detektor távolság (d=100 mm) alkalmazásával. A referenciaanyagok analitikai eredményeit az 1/a és 1/b. táblázatok, az eredmények kiértékelését az 1. és 2. ábrák mutatják be.

Ha megvizsgáljuk az AMS referenciaanyag adatait az 1/b. táblázatban, akkor jó egyezést találunk a sztöchiometriás (számított) és a mért kéntartalom között, míg a SA referenciaanyagban következetesen kisebb kéntartalmat mértünk, mint a számított sztöchiometriás érték. Ezt talán SA referenciaanyagban található, a sztöchiometriás értéknél kisebb kéntartalom okozza. Az abszolút kéntartalmak és a csúcsbeütésszám közötti lineáris összefüggés mindkét hitelesítőanyag esetében megfelelő volt.

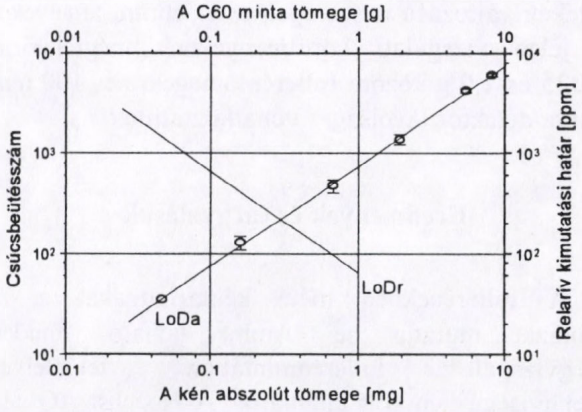
Mivel a ^{37}S izotóp 3103,8 keV-es gammavonala a gamma-spektrum végén jelenik meg, a csúcsterület alatti háttérbeütésszám kedvezően alacsony, mivel ezt a spektrumterületet kevésbé terheli a többi izotóp Compton-szórásából származó változó intenzitású háttérsugárzás. Ebből következően a csúcsterület alatti integrális háttér átlagértéke kb. 10 600 mp mérési idő és 100 mm minta/detektortávolság mellett.

1/a. táblázat
Az SA hitelesítő anyag kéntartalmának mérési eredménye

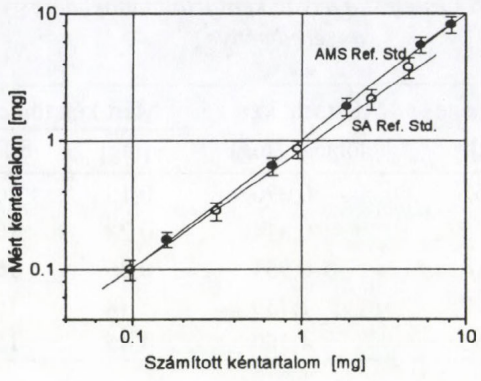
SA tömege [mg]	Sztöch. kén tömege,[mg]	Mért kén tömege	
		[mg]	S:D.%
0,52	0,096	0,10	16,6
1,70	0,314	0,28	16,1
5,14	0,951	0,86	16,2
14,77	2,730	2,48	15,9
24,65	4,560	4,45	15,8

1/b. táblázat
Az AMS hitelesítő anyag kéntartalmának mérési eredményei

AMS tömege [mg]	Sztöch. kén tömege,[mg]	Mért kén tömege	
		[mg]	S:D.%
0,66	0,160	0,17	16,0
2,76	0,669	0,63	15,3
7,91	1,920	1,85	14,9
22,37	5,430	5,64	14,6
33,60	8,160	8,20	14,1



1. ábra
A kénmeghatározás linearitásának, abszolút és relatív kimutatási határainak szemlélete AMS hitelesítő anyag esetében.



2. ábra
Az AMS és SA hitelesítő anyagokra vonatkozóan a sztöchiometrikus kéntartalom és az INAA módszerrel mért abszolút kéntartalom összehasonlítása.

Ha a $3\times(N_{p,háttér})^{1/2}$ kimutatásihatár koncepciót alkalmazzuk a gammaszámlálásra, akkor becslés szerint 600 mp-es számlálási időtartam esetében kb. 30 csúcsszám adódik mint reális érték a ^{37}S mérés abszolút kimutatási határértékeként (LoD_a). Az etalonanyagokkal kapott kísérleti eredmények gyakorlatilag ugyanehhez a LoD_a értékhez vezettek, amint azt az 1. és 2. ábra is mutatja. A LoD_a-ból számított relatív kimutatási határ (LoD_r) a fullerénekben lévő kénkoncentrációra vonatkozik (pl. ppm) és ez mintánként változhat, mivel az esetenként elemzett minta tömegétől függ. A LOD_r értékek változása is szerepel az 1. ábrán, amelyeket a jelen vizsgálati körülményeknek megfelelően, 0,025 és 1,0 g közötti fulleréntömegekre és 100 mm minta/detektor távolságra vonatkoztattunk.

Eredmények és tárgyalásuk

A fullerénekben mért kéntartalmakat a 2. táblázat mutatja be. Amint látható, minden megvizsgált fullerénmintában tekintélyes mennyiségú kén volt található. A Hoechst AG cég mintája, melyet Gold Grade (GG) megjelöléssel láttak el és melyről feltételeztük, hogy különösen tiszta termék, is tartalmazott 0,25 és 0,65 % közötti kénszennyeződést, míg a ChNr 50 jelű minta a ként makroszennyezőként 8 %-os koncentrációban tartalmazza. A többi gyártó termékében kevesebb volt a kénszennyezôdés.

Az a tény, hogy a fullerénkorom kevesebb ként tartalmaz, azt látszik jelezni, hogy az ipari végtermékben lévő kénszennyeződés elsősorban nem a felhasznált alapanyagokból ered. Azt is mondhatjuk, hogy a kéntartalom a gyártás folyamata során kerül a fullerénekbe.

Összefoglalás és következtetések

Roncsolásmentes INAA kénmeghatározási módszert dolgoztunk ki és alkalmaztunk változó mennyiségű kéntartalom mérésére különböző fullerénekben és fullerén-alapanyagokban. Méréseink azt mutatták, hogy számos elemszennyeződés mellett a kén is megtalálható, mégpedig nagyobb mennyiségben néhány olyan C_{60} mintában, melyet ismert gyártók gyártanak és forgalmaznak. Ezt a tényt tekintetbe kell venni, amikor a fullerének fizikai és kémiai tulajdonságait tanulmányozzák.

3. táblázat
INAA módszerrel végzett kénmeghatározás vizsgálati eredményei különböző gyártmányú és minőségű C_{60} fullerénmintákban

Minta Azonosító	Tömeg [mg]	Mért kéntartalom [%]	S.D.%
Hoechst korom	49,81	< 0,16	
MER korom, 100 torr	16,02	< 0,25	
MER gyártott korom	10,31	< 0.39	
MER C_{60} 99,9%, (szublimálatlan)	34,67	0,063	17,2
MER C_{60} 99,9%, (szublimált)	65,18	<0,017	
MER Alapgrafit rúd	57,91	< 0,14	
MER C_{60+70} kevert fullerén	13,98	0,087	17,1
Hoechst C_{60} GG, ChNr.36/1, (30.01.95)	30,90	< 0,26	
Hoechst C_{60} GG, ChNr. 50 (02.03.95)	76,57	8,22	14,8
Hoechst C_{60} GG, ChNr. 50 (26.06.96)	61,10	0,67	16,3
Hoechst C_{60} SGG, ChNr. 49 (25.08.96)	46,76	< 0,24	
Southern C_{60} 99,5%, (99685-96-8)	62,36	0,120	16,8
Orosz , F&J, 99,9%	20,97	0,083	17,0

Ezt a kutatást az OTKA a T015986 és T7642 nytsz. alatt támogatta, amiért a szerzők köszönetüket fejezik ki.

Determination of sulfur as an impurity in commercial C_{60}, fullerene soot and sublimed C_{60} polycrystals by INAA. *H. Rausch, T.Braun, I.Dódony and G.Lovas*

By using instrumental neutron activation analysis (INAA) it has been shown that commercial C_{60} products contain considerable amounts of sulfur impurity. This element could be found in all C_{60} samples of three main producers which, in fact, necessitated to study the capabilities of the INAA sulfur determination in more detail. Although only one sample did contain a surprisingly high sulfur amount of about 8%, even the sublimed C_{60} sample showed a sulfur content of about 0.02%.

Budapest, KFKI Atomenergia Kutatóintézet
Érkezett: 1999. V. 14.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VI. 4.

IRODALOM

1 *T. Braun and H. Rausch,* Anal. Chem., *67.* 1995. 1995.
2 *H. Rausch and T. Braun,* Anal. Chem., *69.* 2312. 1997.
3 *N. Manolova, H. Pilliere, S. Delpeux,I. Rashkov and F. Bégun,* Fullerene Sci. Technol., *2(3).* 195. 1994.
4 *F. De Corte, A. Simonits, A. De Wispealere and A. Elek,* J. Radioanal. Nucl. Chem., *133.* 3. 1989.
5 *G.P. Westphal,* J. Radioanal. Chem., *70.* 387. 1982.
6 *B. Fazekas, H. Rausch, A. Simonits, L. Dabolczi and G. Molnár,* Proc. Int. K_0 users Workshop – Gent, Inst. Nucl. Sci., 1992.
7 *G.W. Phillips and K.W. Marlow,* Program HYPERMET on Automatic Analysis of Gamma Spectra. NRL Memorandum Report, *3198.* 1976.
8 *G.A. Lovas, I. Dódony, T. Braun and H. Rausch,* Fullerene Sci. Technol., nyomás alatt.

Hírek

IUPAC-közlemények

Megjegyzések

Nyitrai József - Nagy József: Útmutató a szerves vegyületek IUPAC-nevezéktanához (Magyar Kémikusok Egyesülete, 1998) c. könyvhöz

A könyv R-8. fejezete a Módosított izotóp-összetételű vegyületek nevezéktanát tartalmazza. Sajnálatos módon kimaradt a fejezetből annak közlése, hogy e nevezéktan eredeti magyar adaptációja 1981-ben megjelent a Kémiai Közleményekben (*55.* 453–473.), amelyet az MTA Radiokémiai Bizottsága tárgyalt meg és hagyott jóvá. Mivel megjelenése óta új IUPAC-ajánlás nem készült és a Radiokémiai Bizottság állásfoglalása változatlanul érvényben van, ezért amennyiben eltérés van a két szöveg között, úgy a Kémiai Közleményekben megjelent szöveg, illetve szakkifejezések az irányadók.

Téves a könyv Előszó a magyar kiadáshoz azon állítása, hogy „A legutolsó magyar nyelvű IUPAC szerves kémiai nevezéktani szabályzat 1972-ben jelent meg." Az azóta megjelent munkák a magyar nyelvű publikációkban iránymutatóknak tekintendők mindaddig, amíg az MTA Kémiai Tudományok Osztálya jóváhagyását vissza nem vonja. Az 1972 óta megjelent adaptációk a következők:

A szteroidok elnevezésének szabályai. Kémiai Közlemények, *44.* 543–588. 1975.

H. Módosított izotóp-összetételű szerves vegyületek elnevezési szabályai. Kémiai Közlemények, *55.* 453–473. 1981. (A könyv R-8. fejezete.)

E. Sztereokémia. Kémiai Közlemények, *58.* 257–307. 1982.

A karotinoidok elnevezésének szabályai. Kémiai Közlemények, *59.* 271–300. 1983.

B. Alapvető heterociklusos rendszerek. Magyar Kémiai Folyóirat, *94.* 291–310. 1988.

A könyv 13., 21., 22., 24., 29. és 33. lábjegyzetében felsorolt IUPAC-ajánlások is megjelentek magyarul, ezekről sem tesz a könyv említést.

A nitrogén-hidrideknek, származtatott kationjaiknak, anionjaiknak és ligandumaiknak a nevezéktana. Magyar Kémiai Folyóirat, *100.* 318–324. 1994. (21. lábjegyzet, 87. oldal).

A hidrogénatomok, -ionok és -csoportok, valamint a velük kapcsolatos reakciók neve. Magyar Kémiai Folyóirat, *99.* 470–471. 1993. (22. és 33. lábjegyzet, 99., ill. 165. oldal).

A fizikai-kémiai definíciók és jelölések. Tankönyvkiadó, 1990. (29. lábjegyzet, 164. oldal)

A 13. lábjegyzet az Alapvető heterociklusos rendszerek (41. oldal), a 24. lábjegyzet pedig a Sztereokémia (157. oldal).

A könyv a hivatkozásokban mindig az eredeti angol nyelvű IUPAC-ajánlásokra hivatkozik, és nem a fenti magyar adaptációkra. Ugyanígy mindig az 1972-ben megjelent A szerves vegyületek elnevezési szabályaira utal (A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályainak II. fejezete, Akadémiai Kiadó) és nem az azóta megjelent, az 1972-es szabályzatot módosító, illetve kiterjesztő adaptációkra. (Lásd pl. a 176. és 177. oldal lábjegyzeteit, ahol az 1988-ban megjelent Alapvető heterociklusos rendszerek c. adaptációra kellene hivatkozni.)

Budapest, 1999. április hó

Fodorné Csányi Piroska

*

Az **IUPAC** közzétette egy **News & Notices** kiadványban az egyesület tudományos munkájának szervezésében és irányításában történt változások leírását. A kiadvány szerkesztőségünkben megtekinthető.

Az anyagot a Chemistry International folyóirat novemberi számában is publikálták (40. kötet., 6. szám, 1988).

*

Az **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) közzéteszi a következő ideiglenes ajánlást:

Szerves Kémiai Divízió és Szerves Fizikai Kémiai Komisszió: Az elméleti szerves kémiában használt fogalmak gyűjteménye.

A gyűjtemény több mint 400 olyan fogalom definícióját és magyarázatát tartalmazza, melyek több tudományágat érintő kutatások területén, illetve szerves, fémorganikus és komplex vegyületek szerkezetének, reakciókészségének, spektroszkópiai és egyéb fizikai és fizikai-kémiai sajátságainak modern elméleti megfontolások alapján számítástechnikai, és gráfelméleti módszerek alkalmazásával történő leírásával foglalkozó közleményekben használatosak.

A gyűjtemény célja, hogy az elméleti szerves kémiában használatos fogalmak alkalmazásához útmutatást, és a fogalmak jelentésbeli kétértelműségének és ellentmondásosságának kiküszöböléséhez segítséget adjon.

Hozzászólásokat 1999. október 31-ig várnak a következő címen:

Prof. Vladimir I. Minkin
Institute of Physical and Organic Chemistry
Rostov University
Stachka Avenue 194/2
RU-344090 Rostov on Don, Russia
FAX: +7(8632)285667
E-MAIL:minkin@ipoc.rnd.runnet.ru

Domján Attila

Orto-pozitróniumatomok kölcsönhatása szerkezeti szabad térfogatokkal

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
1999

Bevezetés és célkitűzés

Kondenzált fázisú nem kristályos anyagok egyik fontos szerkezeti jellemzője az anyag atomjai és molekulái között levő kis elektronsűrűségű helyek - szerkezeti szabad térfogat - szerkezete és mérete. Az orto-pozitróniumatomok (o-Ps) annihilációs paraméterei értékes és egyedi információkat szolgáltatnak a szerkezeti szabad térfogatról. Az o-Ps atomok ezen tulajdonságát szemlélteti ezen munka is egy gyakorlati és egy elméleti példán keresztül.

Az amfifil kotérhálók olyan különleges fizikai és kémiai tulajdonságokkal bíró anyagok, amelyek kovalens kötésekkel összekapcsolt hidrofil és hidrofób láncokat tartalmaznak. Különleges duzzadási (poláros és apoláros oldószerekben is jól duzzadnak) és szövetbarát tulajdonságaik miatt rendkívül ígéretes anyagok lehetnek az orvosi gyakorlatban, mint szövetpótló implantátumok, vagy gyógyszerhordozó mátrixok. Az ilyen típusú térhálókat csak a 90'-es években sikerült előállítani, ezért szerkezetük és tulajdonságaik vizsgálata a kezdeti szakaszban tart. Az amfifil kotérhálók duzzadását csak "hagyományos", tömegmérésen alapuló módszerrel vizsgálták, pozitronélettartam mérések alkalmazása újdonság ezen a területen. A duzzadás mechanizmusának és dinamikájának felderítése céljából különböző oldatszerkezeti vizsgálatokat (pozitronélettartam-, FTIR méréseket illetve *ab initio* számításokat) végeztem. A vizsgálatok összegzése és értelmezése lehetőséget nyújt az amfifil kotérhálók szisztematikus tanulmányozásának megalapozására.

A szabad térfogat modell ("free volume model") kidolgozói egyszerű, néhány mérési eredmény felhasználásával készített egyenletet dolgoztak ki, amely lehetővé teszi a mért o-Ps élettartamból a szabad térfogat méretének kiszámítását. Az egyenletet ma már széles körben használják, elsősorban polimerekben levő szabad térfogat méretének és méreteloszlásának számolására. A modell olyan egyszerűsítő feltételeket is tartalmaz, amelyek miatt a kapott eredmények és következtetések megkérdőjelezhetőek. A szabad térfogat modell, amely néhány viszonylag régi, a mai lehetőségeknél pontatlanabb mérésen alapul, legfőbb hibája az, hogy nem veszi figyelembe a kémiai környezet hatását az o-Ps atom élettartamára. Ez a hiányosság azonban pótolható a perturbációszámításon segítségével.

Vizsgálati módszerek és eredmények

A pozitronélettartam mérésekhez gyors-gyors koincidenciakört (ORTEC) használtam. A detektorokban Philips 2020Q fotoelektron-sokszorozó és BaF_2 szcintillátorkristályok voltak. A többcsatornás analizátorkártya minden mérésnél $5 \cdot 10^6$ eseményt regisztrált, a berendezés felbontása 210 ps volt. A mért spektrumokat a RESOLUTION programmal értékeltem ki. Az FTIR (Fourier transzformált infravörös spektroszkópia) méréseket egy Bruker IFS55 spektrométerrel végeztem, amelyben trapezoid (45°) KRS55 kristály volt. A spektrumok felvételénél ATR (totál reflexiós) technikát használtam. Az *ab initio* számításokat a GAUSSIAN '94 program felhasználásával végeztem. A poli[2-dimetilamino(etil-metakrilát)]-*l*-poliizobutilén (PDMAEMA-*l*-PIB) amfifil kotérháló 48% hidrofób (PIB) és 52 % hidrofil (PDMAEMA) láncot tartalmazott.

Az amfifil kotérháló duzzadása

A pozitróniumatomok annihilációs paraméterei jelentős változást mutattak a duzzadási folyamat során. Jól megfigyelhető például a vízfelvétel telítése, az orto-pozitrónium élettartama és képződésének valószínűsége kb. 50 óra után éri el az egyensúlyi értéket. A duzzadás kezdeti szakaszában az orto-pozitrónium élettartama nő, amit a térhálóban levő szabad térfogat méretének növekedése okoz. A folyamat előrehaladtával a polimermolekulák közti szabad térfogatokat kitöltik a vízmolekulák, így az élettartam a tiszta vízben mérhető érték irányába tolódik el. A pozitróniumképződés valószínűsége a duzzadási folyamat elején csökken, amit nem indokol a szabad térfogat méretének növekedése. A nem várt jelenség magyarázata a hidrofil lánc és a vízmolekulák között kialakuló másodrendű kötések kialakulásában, azaz az elektronszerkezet változásában, rejlik.

A duzzadás mechanizmusa és a folyamat közben bekövetkező elektronszerkezeti változások megismerése céljából a hidrofil lánc monomerjének (2-dimetilamino(etil-metakrilát) - DMAEMA) vizes elegyeit vizsgáltuk. A pozitronélettartam mérések eredményeiből megállapítható, hogy a duzzadás kezdeti szakaszában bekövetkező élettartamnövekedésért a szabad térfogatok átlagos méretének növekedése, a képződési valószínűség csökkenéséért a monomermolekulák és a vízmolekulák között kialakuló hidrogénhidas kötések felelősek. Az otro-pozitrónium képződési valószínűsége az 1:1 mólarány eléréséig csökken (további víz hozzáadása nem befolyásolja), ami azt mutatja, hogy az 1:1 molekulaarányú "klasztereknek" kitüntetett szerepe van.

A másodrendű kötések által stabilizált monomer-víz "klaszterek" szerkezetének felderítése céljából FTIR-spektroszkópiai méréseket és ab initio számításokat végeztünk. Az FTIR mérések azt mutatták, hogy már nagyon kicsi vízkoncentrációnál is hidrogénkötések alakulnak ki a monomermolekulák amino- és karbonilcsoportjai, valamint a vízmolekulák között. Erre a két funkciós csoport rezgési sávjának eltolódásából, és a vízmolekulák O-H sávjának struktúráltságából következtettünk.

Az ab initio számítások eredményei azt mutatták, hogy a vízmolekulák közel azonos energiával kötődnek mind a karbonil-, mind az aminocsoporthoz. Abban az esetben, ha intramolekuláris gyűrű alakul ki (az amino- és a karbonilcsoport ugyanazzal a vízmolekulával alakít ki hidrogénhíd kötést), a rendszer energiája jelentősen csökken. Az energiakülönbség az alkalmazott bázistól függően 20-40 kJ/mol, ami elegendő lehet ahhoz, hogy az intramolekuláris "klasztert" energetikailag kitüntesse.

A különböző vizsgálatok eredményeinek összegzésével az amfifil kotérháló vízben történő duzzadásának mechanizmusa és dinamikája a következőképpen foglalha-

tó össze. A duzzadási folyamat elején kis mennyiségű víz hatására a hidrofil láncok kitágulnak, ezzel párhuzamosan a hidrofób láncok összehúzódnak, aminek eredményeként a polimermolekulák közti szabad térfogatok átlagos mérete megnő. A hidrofil láncok az üregek belseje felé fordulnak, a monomermolekulák a vízmolekulákkal intramolekuláris gyűrűt alkotnak. A folyamat gyors (kb. 10 perc), ezért valószínű, hogy a megnövekedett méretű szabad térfogatot alkotó üregeket csatornák kötik össze, illetve a szabad térfogat csatornás szerkezetű. A megváltozott szerkezetű térháló nagy mennyiségű vizet képes felvenni, a telítést kb. 50 óra alatt éri el.

Perturbációszámítás az o-Ps atomon

Az általam kidolgozott modellben a pozitróniumatomot gömbszimmetrikus, periodikus potenciáltérbe helyeztem. A potenciál periodicitása a rácsállandót, magassága a kémiai környezetet jellemzi. Megoldottam az alapállapotú pozitróniumatom Schrödinger-egyenletét a nemdegenerált Rayleigh-Schrödinger perturbációs elmélet felhasználásával. A sajátfüggvények és a Bloch-tételnek megfelelően választott elektronsűrűség átfedésének segítségével kiszámítottam a pozitróniumatom perturbált élettartamát.

Számításaim szerint a pozitróniumatom energiáját jelentősen befolyásolja a kémiai környezet és a periodicitás is. Nagy perturbáció esetén (kis rácsállandó, nagy elektronsűrűség) az energia pozitívnak adódik, azaz nem képződhetnek pozitróniumatomok. Ez a kísérleti tapasztalatokkal jó egyezést mutat, hiszen fémekben nem képződik pozitrónium.

Perturbáció hatására a pozitróniumatomok gerjesztődnek, ennek megfelelően a sajátfüggvényekből számolható sajátannihilációs élettartamok növekednek. Nagyobb perturbáció azonban nagyobb elektronsűrűséget jelent, ami gyorsítja a "pick-off" folyamatok sebességét, ami az élettartam csökkenését okozza. A két annihilációs folyamat összegzéseként kiszámítottam az orto-pozitróniumatomok teljes élettartamát. Eredményeim - a várakozásoknak megfelelően - azt mutatták, hogy az élettartamot nemcsak a szabad térfogat mérete, hanem a kémiai környezet is jelentősen befolyásolja. Számításaim eredményei alapján a szabad térfogat modell eredeti formájában inkább csak azonos kémiai összetétel esetén a szabad térfogat méretének, és méretváltozása irányának becslésére alkalmas.

Attila Domján

Interaction of ortho-positronium with free volume

Ph.D. Thesis, Eötvös Loránd University
Budapest
1999

Introduction

Positron lifetime technique has been extensively used to study the structure of polymers recently because it provides a unique possibility to investigate the free volume through the lifetime of ortho-positronium atoms (o-Ps). This property of positronium atoms is demonstrated by an experimental and a theoretical example.

As recent investigations with polyisobutylene(PIB)-based amphiphilic conetworks (APCNs) indicate, the covalently bonded immiscible hydrophilic and hydrophobic segments result in unique nano-structured molecular composites with co-continuous microphase separated morphology. Most likely this special structure explains the excellent biocompatibilty and blood compatibility of these materials. These polymeric materials are swellable both in hydrophilic and hydrophobic solvents, and the equilibrium swelling is controlled by composition. One of unique aspects of the swelling process of APCNs is that the polymer phase with opposite philicity of the solvent is expected to collapse or shrink during swelling. The o-Ps is localised in the free volumes between the polymer chains and its annihilation takes place by external electrons.

Several authors published correlation functions between the lifetime of o-Ps and the size of free volume units in molecular systems but these correlations are valid only for uniform chemical compositions. The most widely used model for calculating positronium lifetime in condensed materials applies a variant of the particle-in-a-box approximation. It replaces the actual Bloch-potential with a periodic rectangular potential and places o-Ps in a rectangular potential well of semi-infinite depth. The most serious simplification of this model is the assumption that the density $|\psi_{Ps}|^2$ is zero at the boundaries of the potential well. This simplification leads to the greatest advantage of this model, i.e., it provides a simple equation establishing connection between o-Ps lifetime and free volume. On the other hand, recent experiments and theoretical considerations revealed some disadvantages: the potential well is always spherical, o-Ps is localized totally and the electron density is always the same independently of the chemical composition and the crystal structure. In this work we performed calculations on a somewhat more realistic model using perturbation theory.

Swelling dynamics and free volume structure of amphiphilic conetwork (APCN)

Experimental

For positron lifetime measurements we applied a fast-fast coincidence system having a time resolution (FWHM of the resolution curve) of about 200 ps. The spectra were decomposed into three lifetime components by the help of the RESOLUTION computer code. The FTIR spectra were recorded on a Bruker IFS55 spectrometer using the ATR technique with trapezoidal (45°) KRS5 crystal.

Results and discussion

As the conventional swelling ratio measurements shows (Fig. 1a), the investigated DMAEMA-*l*-PIB is able to absorb large amount of water. The water uptake is relatively quick at the beginning but saturation (equilibrium) occurs only after ~50 hours soaking at 52 % swelling ratio at room temperature. Significant changes occur in the lifetime and the intensity of o-Ps as a function of swelling time (Fig. 1b and Fig. 1c). At the beginning of the swelling process, i.e. at low swelling ratios, the o-Ps lifetime increases by about 70 picoseconds, then it reaches a maximum and decreases again. In this latter phase, the decrease of the lifetime is the expected phenomenon, and it is related to the filling of the free volume

by water. As the water molecules fill the free volumes in the network by reaching equilibrium swelling, the o-Ps lifetime approaches the value measured in pure water (about 1800 ps).

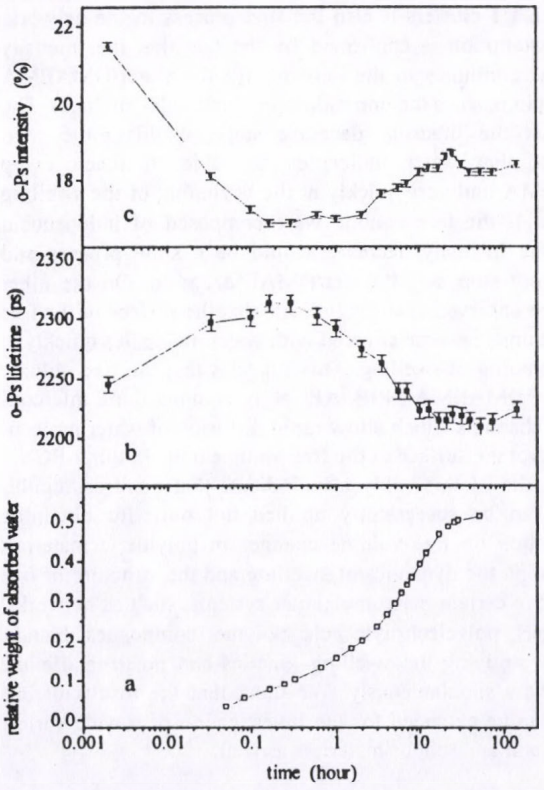


Figure 1. Swelling kinetics of the PDMAEMA-l-PIB amphiphilic network followed gravimetrically (a) and by positron lifetime spectroscopy (b,c).

The increase of the lifetime at very low swelling ratios indicates that the average size of free volume sites increases in the PDMAEMA-*l*-PIB network as water molecules start to diffuse in the material. Surprisingly, these dynamic structural changes occur fast at the very beginning of the swelling process and at low swelling ratios. Considering the amphiphilic nature of the PDMAEMA-*l*-PIB sample, this observation can be explained by a quick rearrangement of the phases with opposite philicity in this APCN. The PDMAEMA phase expands whereas the PIB phase shrinks upon contacting with water. Both effects yield an increase of the size of free volume units.

The o-Ps formation intensity rapidly decreases at the beginning of the swelling process and after reaching a minimum it increases again (Fig. 1c). The interpretation of the decrease of the o-Ps formation intensity is not as straightforward as that of the lifetime changes. It cannot be explained either by the free volume increase or by the direct effects of water, i. e. the increase of free volume size does not have a significant effect on Ps formation and the Ps formation intensity is higher in pure water than in the network.

Lifetime measurements were also performed in water/DMAEMA mixtures in order to study the intensity decrease. The results show (Fig. 2) that an intensity decrease occurs when adding water into the DMAEMA monomer similar to that observed as in the APCN. In the solution the o-Ps formation intensity decreases till the water/DMAEMA molar ratio reaches one and further addition of water does not affect this parameter significantly. These results suggest that the "adsorption" of the first water molecule to the coordination sphere changes the electronic structure of DMAEMA molecules, so that it provides smaller probability for o-Ps formation. On the basis of our results we concluded that 1:1 DMAEMA/water clusters were formed in the sample.

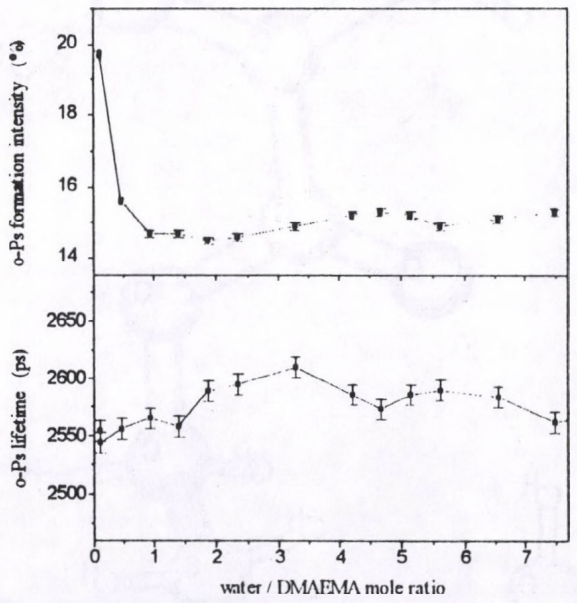


Figure 2. Positron lifetime parameters in the mixtures of the DMAEMA monomer and deionized water.

The most obvious way to explain the formation of 1:1 clusters is the assumption that one of the possible groups of DMAEMA forms a more stable H-bond with water. Unfortunately, the FTIR results disproved this assumption showing that both groups (carbonyl and amino) form hydrogen bond at the smallest investigated water concentration. The characteristic vibrations of both C-N and C=O groups shifted significantly (15 cm^{-1}) as the molar ratio of water increased in DMAEMA. This result shows clearly that both groups form hydrogen bond even at very low water concentrations.

For the exceptional explanation of the role of 1:1 molar ratio quantum chemical *ab initio* calculations were performed for the DMAEMA monomer. It was supposed that H-bonded clusters were formed in the mixtures and 1:1 clusters are the most stable among them. In order to confirm this assumption optimum geometries and total energies were calculated for 1:1 clusters of different structures. The calculated total energy difference between N--H-O and O--H-O clusters is very small (Table 1).

Table 1. The total energies for different 1:1 DMAEMA/water clusters obtained by different *ab initio* methods. All data refer to the optimum geometry of the given calculation level.

Level of calculation	Total energy (hartree)		
	N--H-O	O--H-O	N--HOH--O
HF / 3-21G	-588,6787	-588,6819	-588,6900
HF / 6-31G**	-591,8868	-591,8870	-591,8905
MP2/6-31G**	-593,7232	-593,7210	#
DFT (B3LYP)/6-31G**	-595,5127	-595,5127	-595,5278

The optimum geometry was not found although several initial configurations were tested.

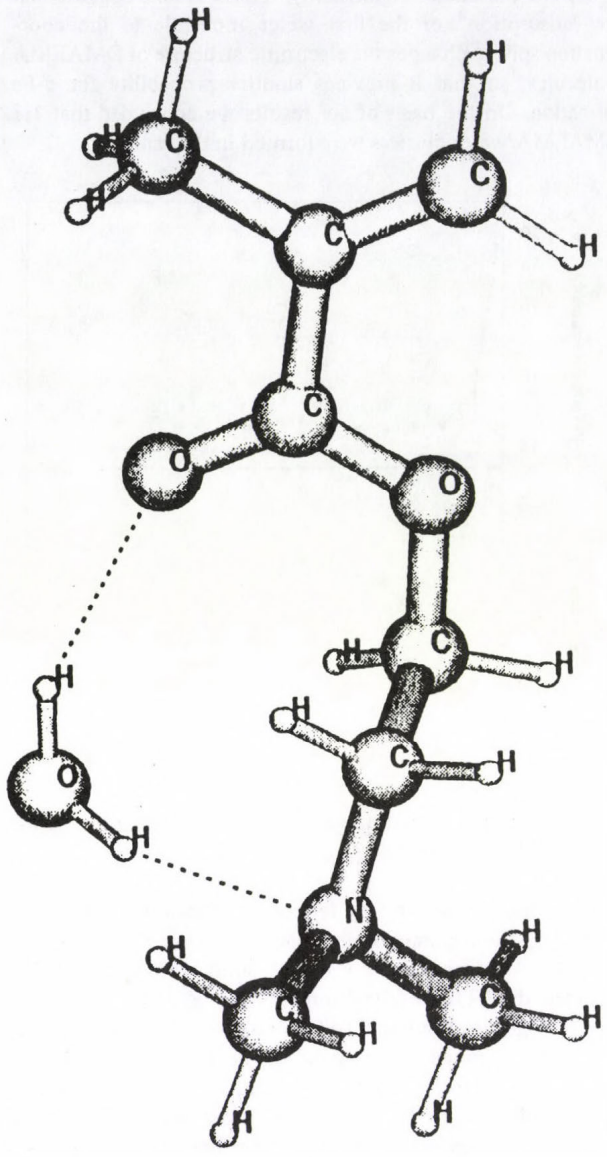


Figure 3. The structure of the DMAEMA:water hydrogen bonded cluster. The figure represents the optimized geometry calculated by DFT(B3LYP)/6-31G** (see also Table 1).

There are two other possible cluster structures which distinguish the 1:1 ratio of water and DMAEMA. The first is a chain-like structure in which DMAEMA and water molecules are ordered alternately connected to each other by H-bonds. As we suppose that same phenomenon responsible for the APCN, the exceptionality of 1:1 clusters in both DMAEMA and the APCN, the chainlike structure can be excluded. This is a very unlikely structure in APCN. A little more reliable explanation is provided by the assumption of "intramolecular" H-bonded ring formation (Fig 3.). The calculated energy gain of this cluster is might be enough for the formation of the N--HOH--O structure. It should be noted that the formed clusters do not necessarily live forever but their lifetime is long enough to affect positronium formation intensity.

Since the o-Ps formation intensity data of the PDMAEMA-*l*-PIB APCN are very similar to those of the water/DMAEMA mixtures, we can assume that the hydration of the APCN occurs in a similar way, i.e. the formation of ring-like 1:1 clusters is also the first process in the network. This assumption is confirmed by the fact that the intensity decrease continues in the network till the water/DMAEMA mole ratio reaches the unit value (in about 8-10 minutes). The fact that the intensity decrease stops at this mole ratio suggests that water molecules are able to reach every DMAEMA unit very quickly at the beginning of the swelling process. If the free volume were composed of independent pores the intensity decrease would be a slow process and would not stop at 1:1 water/DMAEMA ratio. On the other hand the observed changes indicate that the surface of the free volume units become covered with water molecules quickly at the beginning of swelling. This suggests that the free volume in the PDMAEMA-*l*-PIB APCN is composed of interconnected channels which allow rapid diffusion of water molecule to cover the surface of the free volume units in this APCN.

Results of this study also indicate that positron annihilation can be successfully applied not only for obtaining information on free volume changes in polymeric materials but also on the dynamics of swelling and the structure of free volume in certain macromolecular systems, such as networks, hydrogels, polyelectrolyte gels, polymer composites, blends, etc., by studying the swelling kinetics and positron lifetime parameters simultaneously. We think that the results of this study can be extended for the investigation of a wide variety of gels and amorphous materials as well.

Perturbation theory calculations on o-Ps atom

Theory and mathematical method

In our calculation, as a starting point, we chose one dimensional potentials (Ps in spherical void) for which the non-relativistic, non-degenerate Rayleigh-Schrödinger perturbation theory applies. This theory replaces the ground state Schrödinger equation $\mathbf{H}_0\psi_0=E_0\psi_0$ with a somewhat different equation $\mathbf{H}\psi=(\mathbf{H}_0+\mathbf{V})\psi=E\psi$ in which $\mathbf{V}$ is the perturbation potential. The perturbed wave function and its energy are given by the following equations:

$$\psi = \psi^0 + \psi^1 + \psi^2 + \ldots , \quad \psi^1_{1S} = \sum_{m>1} \frac{\langle \psi^0_m | \mathbf{V} \psi^0_{1S} \rangle}{E^0_{1S} - E^0_m} \psi^0_m ,$$

and

$$E = E^0 + E^1 + E^2 + \ldots , \quad E^0_{1S} = \langle \psi^0_{1S} | \mathbf{V} \psi^0_{1S} \rangle$$

where the upper indexes indicate the order of perturbation and m runs over all the unperturbed wave functions. In our calculations we chose m=2S, 3S,..., 20S and stopped after first order perturbation.

For the classic one dimensional Bloch- perturbation potential we chose the potential:

$$V = \left(-q \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{a} \right) + q \right)$$

where a provides the periodicity of the potential and q represents the amplitude of the potential. The parameter a indicates the size of the potential well and parameter q^2 characterizes the electron density. Thus q is a parameter characteristic to the chemical surroundings of the positronium.

Results and discussion

The results of the calculations show that the shape of the perturbed wave function depends on the periodicity of the potential very much. Below a=4 a.u. the consecutive electron density minima follows each other very densely, which does not give any possibility for the formation of partially populated 2S, 3S, etc. shells. Instead, the perturbed wave function resembles the 1S-state very well (Fig. 4a) although the average size of o-Ps increases a little. On the other hand, at larger values of a the partially populated S-states occur quite clearly in the perturbed wave function (Fig. 4b).

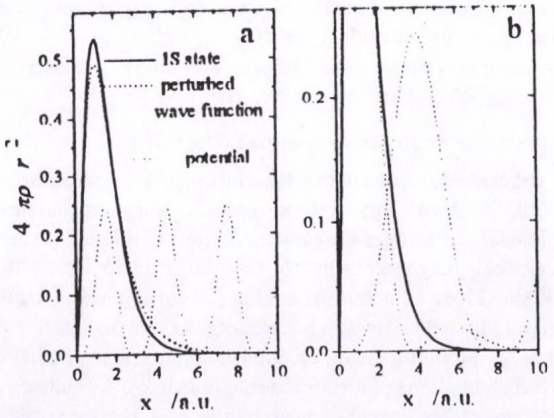


Figure 4. Perturbed wave functions produced by different perturbation potentials. The periodicity was chosen as a=3 a.u. for a) and a=8 a.u. for b) and the amplitude q=0.25 for both cases.

The most important consequence of Figure 4 is that the positronium density $|\Psi_{Ps}|^2$ is non-zero at the boundaries of the potential well. In other words the positronium is not localized totally in the potential well. This is independent of the periodicity, the amplitude, and the shape of the potential: the probability of finding the positronium outside the well is always larger than zero. Consequently, treating positronium as a particle in a box seems to over-simplify models for calculations.

From the perturbed wave function the lifetime of self-annihilation can be calculated as it is calculated for ground state positronium in a vacuum. The problem is raised by the pick-of annihilation because the electron density of the material is usually unknown. To avoid this problem we applied a classic method and calculated electron density which is proportional to the square of the potential. This electron density depends on q and a and simulates the chemical and crystallographic properties of materials. According to this electron density we calculated the lifetime and the binding energy of o-Ps for a wide range of potentials.

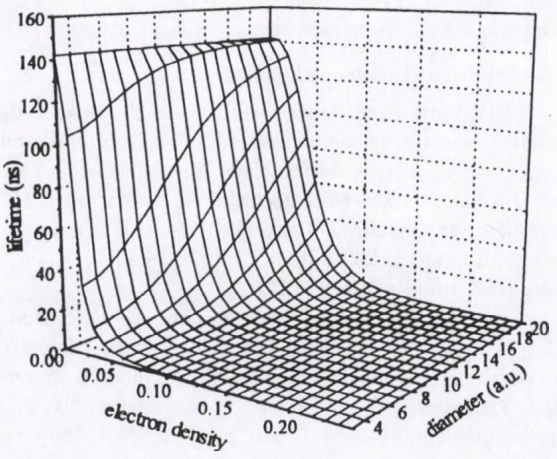


Figure 5. Dependence of the lifetime of o-Ps on the periodicity (a) and the amplitude (q) of the perturbation potential.

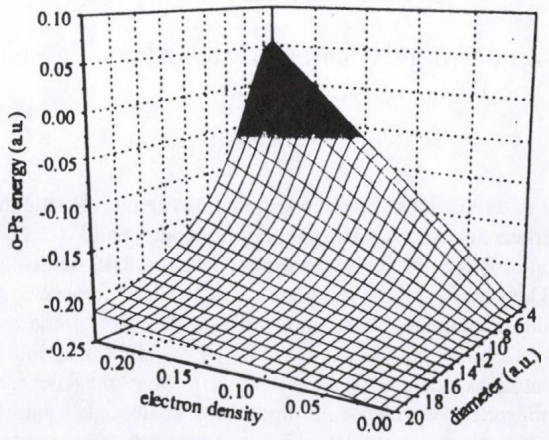


Figure 6. Dependence of the o-Ps energy of o-Ps on the periodicity (a) and the amplitude (q) of the perturbation potential. The darker shading indicates positive binding energies and the lighter indicates energies of higher S-states.

The calculated lifetime surface is given in Figure 5 indicating a strong dependency of the lifetime on electron density. However the rapid lifetime changes occur at small perturbations and in the nanosecond range (where lifetime measurements are usually performed) the surface is almost plain. This means that former calculations did not necessarily provide erroneous results assuming the electron density to be constant for a wide selection of materials. Our calculations revealed that in the nanosecond range the lifetime depends much more strongly on periodicity than on "chemical surroundings".

We considered the roles of self-annihilation and pick-off in the formation of the lifetime of o-Ps. It turned out that below 100 ns the lifetime is determined almost exclusively by the pick-off process. The role of self-annihilation is less than the experimental error of measurements.

The energy surface (Fig. 6) provides a test to decide on the reliability of the calculations. As it is shown by the figure, the model provides the expected results. The positronium becomes less and less stable as we increase the electron density (q) and as we decrease the size of the potential well (a). The calculation gave positive binding energies (i.e. no positronium formation) for materials with large perturbation potential and small periodicity (e.g. metals).

Publications

1. A. Domján, B. Iván, K. Süvegh and A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl.Chem. Articles* **211(1)**, (1996) 219
2. K. Süvegh, A. Domján and A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* **211(1)**, (1996) 203
3. K. Süvegh, A. Domján, G. Magyarfalvi, Gy. Vankó and A. Vértes, *Mat. Sci. Forum* **255-257**, (1997) 348
4. A. Domján, K. Süvegh and A. Vértes, *Mat. Sci. Forum* **255-257**, (1997) 251
5. B. Iván, K. Süvegh, A. Domján, Gy. Vankó and A. Vértes *Macromolecules* **31**, (1998) 770
6. A. Domján, B. Iván, K. Süvegh, Gy. Vankó, A. Vértes *Polym. Mater. Sci. Eng.* **79**, (1998) 455
7. A. Vértes, K. Süvegh, M. Bokor, A. Domján, T. Marek, M. Klapper, C. U. Chisholm, M. El-Sharif, K. Tompa *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* **239**, (1999) 29

Kovács Lajos

Poliaminok, szénhidrátok, *C*- és *N*-nukleozidok kémiája

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Szeged

1998

A természetes vegyületek családjába rendkívül különböző szerkezetű anyagok tartoznak (aminosavak, peptidek, fehérjék, mono-, oligo- és poliszacharidok, nukleozidok, nukleotidok, nukleinsavak, zsírok és olajok, alkaloidok, terpének, poliaminok, vitaminok, hormonok stb.). A változatos szerkezethez sokrétű biológiai hatás is tartozik, ami a vegyész és biológus kutatóknak állandó ösztönzést ad arra, hogy megkíséreljék a természetes vegyületek és módosított analógjaik előállítását, szerkezetének vizsgálatát, abban a reményben, hogy ez utóbbiak felülmúlják természetes rokonaik biológiai hatását.

Jelen Ph. D. disszertáció téziseiben a poliaminok, szénhidrátok, *C*- és *N*-nukleozidok területén elért eredményeimet kívánom ismertetni. A munka döntően preparatív kémiai természetű, de számos esetben mechanisztikus, elméleti, biológiai vonatkozásokra ill. spektroszkópiai jellegzetességekre is kitértem (a táblázatot, az ábrákat és az értekezés alapjául szolgáló közlemények jegyzékét [római számok] l. az angol nyelvű összefoglalóban).

1. Poliamin-tartalmú pókmérgek analógjainak előállítása

A természetben előforduló pókmérgek a központi idegrendszer glutamát-receptorainak hatásos inhibitorai, általános szerkezetük a (hetero)arilacil → aminoacil(I) → poliamin ← aminoacil(II) képlettel adható meg (a nyílak az amidkötés irányára utalnak). A peptidszintézis klasszikus módszereit használva, tíz új analógot állítottunk elő (*táblázat*, **1-10**), amelyek szerkezete nagy mértékben hasonló volt. A 4-hidroxiindol származékok (**4**, **7**) közepes glutamátreceptor–gátló hatással rendelkeznek [I].

2. Szénhidrát ketén-dietil-ditioacetálok kémiája

A fenti vegyületeket α-keto-észterekké kívántuk átalakítani, amelyek ismert módszerekkel biológialag aktív *C*-nuklezidok aciklusos analógjaivá transz-formálhatók. Ehhez szénhidrát ketén-dietil-ditioacetálok reaktivitását vizsgáltuk meg különböző reagensekkel. Más ketén-ditioacetáltól eltérően **11-13** vegyület (*1. ábra*) nem addicionál nukleofileket a kettős kötésre. Nukleofilekkel Lewis-savak jelenlétében 3-as helyzetben szubsztitúcióba lépnek (ld. pl. **17** és **18** képződését). Amennyiben az előző reakcióban a nukleofil nem elég erős, etiltio-származékok (**15**, **16**) képződnek. Brómozószerek hatására **11** ketén-dietil-ditioacetálból **14** 2-bróm-származék képződik. Az ismert demerkaptálozószerek egyikével sem alakíthatók a megfelelő aldehiddé [III].

Az α-ketoészterek előállításának preparatív módszereit egy összefoglaló cikkben ismertettem [II].

3. Aciklusos és piranoid tiazol C-nukleozidok

A daganat- és vírusellenes tiazofurin (**19**) és szelenazofurin (**20**, *2. ábra*) úgy fejti ki hatását, hogy az inozin-monofoszfát–dehidrogenázt gátolja. A szerkezet-hatás összefüggések jobb megismeréséhez új tiazofurin analógokat állítottunk elő. **21** és **22** aciklusos analóg (*2. ábra*) lineáris szintéziséhez a klasszikus Hantzsch-reakciót alkalmaztuk [IV].

23 és **24** piranoid analóg előállítása során számos mellékreakciót figyeltünk meg (átrendeződés, elimináció). A Hantzsch-reakciót savmentes közegben végrehajtva és a keletkező hidroxitiazolinokat (**25**, **26**) dehidratálva új, telítetlen analógokhoz (**27**, **28**, *3. ábra*) jutottunk [VI].

Azt tapasztaltuk, hogy *a)* ezekben a vegyületekben a 3'-szubsztituens könnyen kicserélhető különböző *O*-, *S*-, *N*-, *C*- és *H*-nukleofilekkel (**29-36**); *b)* az előbbi átalakulás sztereokémiai lefutását a 4'-acetoxi-csoport szomszédcsoport–kölcsönhatással irányítja (*4. ábra*) [VI, VII].

A fenti reakciókban egy kivételt találtunk, a cianidiont, amely C-1'-szubsztituált termékeket adott (**37**, **38** enantiomereket) **27** és **28** diasztereomerekből (*5. ábra*). A sztereokémiai lefutásért ebben az esetben is a 4'-acetoxi-csoport a felelős, ezúttal azonban az ún. távolicsoport-kölcsönhatás révén [VIII].

Vizsgáltuk az előállított új vegyületek konformációját [VIII], valamint együttműködő partnerekkel magának a tiazofurinnak az árpacsíkos mozaikvírussal szembeni aktivitását [V].

4. N-nukleozidanalógok kémiája

A HIV-vírus ellen hatásos AZT és a 3'-dezoxi-3'-fluor-timidin szelektív célbajuttatása érdekében aszpirin-tartalmú ún. *pro-drug*-okat (**39**, **40**, *6. ábra*) állítottunk elő. A keletkező 1,3-benzodioxin-4-on-származékok megtartották HIV-1 vírus elleni hatásukat MT-4 sejtekben és először a megfelelő 5'-*O*-acetil-nukleozidokká hidrolizáltak, majd AZT-vé ill. 3'-dezoxi-3'-fluortimidinné [IX].

Az antiretrovirális és adenozin-dezamináz–gátló adenallénnek (**41**, *7. ábra*) axiálisan királis allénrészének szintéziséhez megvizsgáltuk a 3-alkiniladeninek [3,3] szigmatróp átrendeződését. Szisztematikus vizsgálatokban megállapítottuk, hogy a 3-propargiladenin (**42**) valóban termikus [3,3] szigmatróp átrendeződésben vesz részt és 9-alleniladenint (**43**) ad, miközben az alkilvándorlás és az alkin v allén izomerizáció kizárható. Ezt kísérletileg is alátámasztottuk a 3-(4-hidroxi-2-butin-1-il)adenin reakcióját megvizsgálva, valamint szemiempirikus számításokat (AM1) és intermedier analízist (RAIN) alkalmazva [X].

Lajos Kovács

Chemistry of polyamines, carbohydrates, *C*- and *N*-nucleosides

Ph. D. thesis, Albert Szent-Györgyi Medical University, Szeged

1998

The present thesis surveys the results of the investigations on natural products, namely, those of polyamines, carbohydrates, *C*- and *N*-nucleosides.

1. Synthesis of polyamine-containing spider toxins

Naturally occurring spider toxins are potent inhibitors of glutamate receptors of the central nervous system and have the general structure (hetero)arylacyl → aminoacyl(I) →polyamine ← aminoacyl(II) (the arrows indicate the direction of the amide bond). Using classical peptide synthesis methods, ten analogues (**1-10**, *Table*) of great structural similarity have been prepared. The 4-hydroxyindolyl derivatives (**4**, **7**) showed modest glutamate receptor blocking activity [I].

Compd number	Structure
1	Iaa → Ala → Dhx ← Ac
2	Iaa → Ala → Dpr ← Ac
3	Iaa(5-OH) → Ala → Dhx ← Ac
4	Iaa(4-OH) →Ala → Dhx ← Ac
5	Iaa → Ala → Dhx ← Lys · 2 HCl
6	Iaa(5-OH) →Ala → Dhx ← Lys · 2 HCl
7	Iaa(4-OH) → Ala → Dhx ← Lys · 2 HCl
8	Ipa → Ala → Dhx ← Lys · 2 HCl
9	Iaa → Dhx ← Ala ← Lys · 2 HCl
10	Trm ← Ala ← εAhx ← Lys · 2 HCl

2. Chemistry of carbohydrate ketene diethyl dithioacetals

In a hope to transform the above compounds into "-ketoesters, which can easily be elaborated into acyclic *C*-nucleosides, the reactivity of ketene dithioacetals has been investigated. Unlike other ketene dithioacetals, compounds **11-13** (*Fig. 1*) do not add nucleophiles to the double bond. Instead, in the presence of Lewis acids they underwent substitution at position 3 (*e.g.* **17**, **18**). If the nucleophile is not strong enough ethylthio derivatives **15**, **16** form. Brominating agents gave 2-bromo derivative **14** from **11**. The investigated ketene dithioacetals resisted demercaptalisation with common reagents [III].

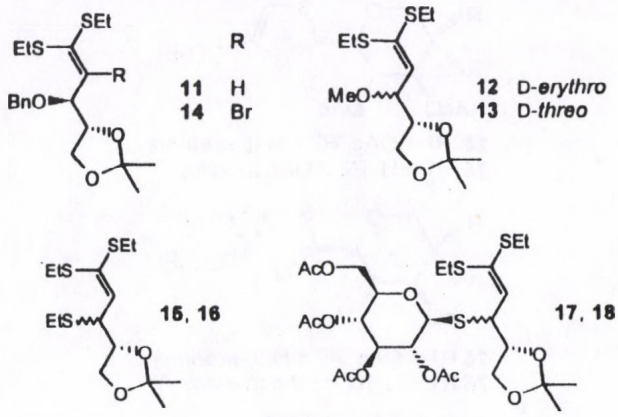


Figure 1

The preparative methods for the synthesis of α-ketoesters have been surveyed [II].

3. Chemistry of acyclic and pyranoid thiazole-containing C-nucleosides

The antitumor and antiviral *C*-nucleosides tiazofurin (**19**) and selenazofurin (**20**, *Fig. 2*) inhibit inosine monophosphate dehydrogenase. In order to study the structure-activity relationship novel analogues of tiazofurin have been prepared. The acyclic analogues **21** and **22** have been obtained using linear synthesis utilizing the classical Hantzsch reaction [IV].

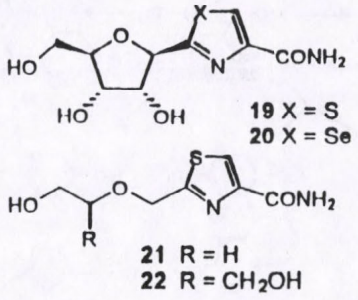


Figure 2

While attempting the synthesis of pyranoid analogues **23** and **24**, extensive side-reactions (rearrangement, elimination) have been encountered. When the Hantzsch reaction was performed under acid-free conditions and the resulting hydroxythiazoles **25**, **26** were subjected to dehydration, new unsaturated analogues (**27**, **28**) were formed (*Fig. 3*)[VI].

Moreover, it was found out that *a)* in these com-pounds the 3'-substituent is easily exchangeable with *O*-, *S*-, *N*-, *C*- and *H*-nucleophiles to give derivatives **29-36** and, *b)* the stereochemistry of the overall transformation is dictated by the 4'-acetoxy group *via* neighboring group participation (*Fig. 4*)[VI, VII].

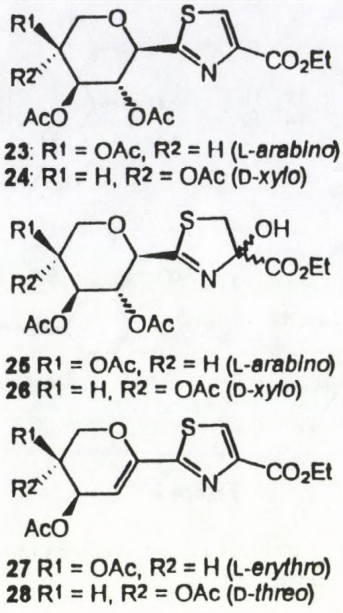


Figure 3

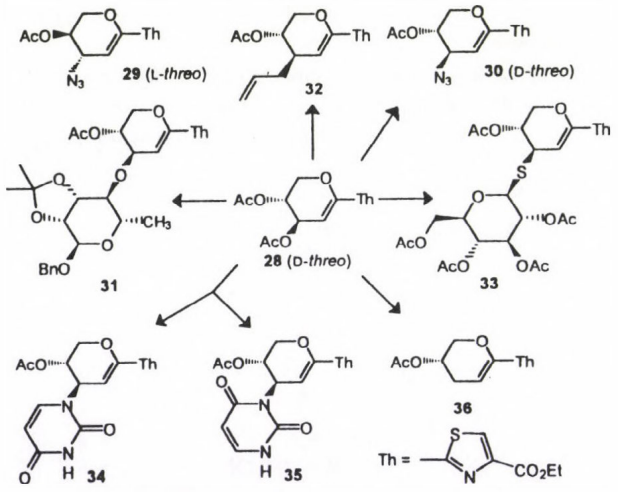


Figure 4

A single exception was found, the cyanide ion, which gave C-1' substituted enantiomers **37** and **38** from diastereomers **27** and **28**, respectively (*Fig. 5*). The stereochemical outcome was again governed by the 4'-acetoxy group thus providing an example of remote group participation [VIII].

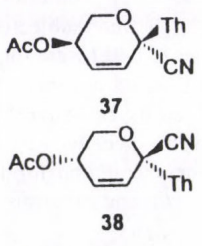


Figure 5

The conformation of the new unsaturated compounds has been thoroughly investigated [VIII].

The antiphytoviral activity of tiazofurin was also assayed against barley stripe mosaic virus [V].

4. Chemistry of N-nucleosides

In an effort directed towards the site-specific delivery of antiretroviral nucleosides AZT and 3'-deoxy-3'-fluoro-thymidine aspirin-based prodrugs (**39**, **40**, *Fig. 6*) were synthesized. The resulting 1,3-benzo-dioxin-4-one derivatives retained their activities against HIV-1 in MT-4 cells and hydrolyzed first to the corresponding 5'-*O*-acetyl nucleosides then to the parent nucleosides [IX].

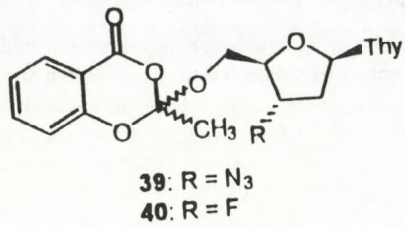


Figure 6

The antiretoviral and adenosine deaminase inhibiting adenallenes (**41**, *Fig. 7*) have a unique allenic moiety. The challenging synthesis of an axially chiral allene from a centrally chiral alkyne prompted us to investigate the possibility of [3,3] sigmatropic rearrangement of 3-alkynyl-adenines. We have found in a systematic study that 3-propargyladenine (**42**) indeed undergoes a thermal [3,3] rearrangement to give 9-allenyladenine (**43**) whereas alkyl migration and isomerisation can be excluded. This was corroborated both experimentally, using N^3-(4-hydroxy-2-butyne-1-yl)adenine and by semiempirical calculations (AM1) as well as intermediate analysis (RAIN) [X].

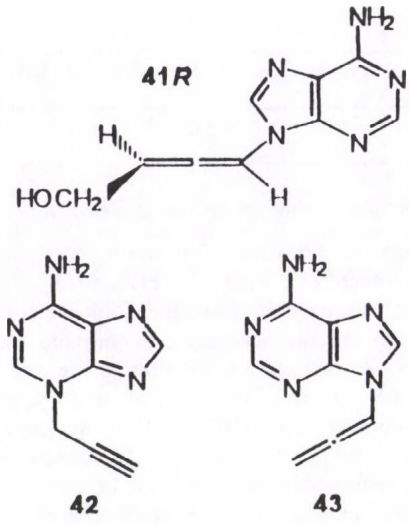


Figure 7

Publications

I. **L. Kovács,** M. Hesse: Synthetic analogues of naturally occuring spider toxins. *Helv. Chim. Acta*, **75**, 1909-1924 (1992).

II. **L. Kovács**: Methods for the synthesis of α-keto esters. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **112**, 471-496 (1993).

III. **L. Kovács**, P. Herczegh, G. Batta, I. Farkas: Reactions of 2-deoxy-4,5-*O*-isopropylidene-D--*erythro*- and -D-*threo*-pent-1-enose diethyl dithioacetal derivatives. *J. Carbohydr. Chem.*, **9**, 585-599 (1990).

IV. **L. Kovács**, P. Herczegh, G. Batta, I. Farkas: Two acyclic analogues of 2-β-D-ribofuranosylthiazole-4--carboxamide (tiazofurin). *Heterocycles*, **26**, 947-960 (1987).

V. P. D. Nagy, R. Gáborjányi, **L. Kovács,** I. Farkas: Antiviral activity of tiazofurin against barley stripe mosaic virus. *Antiviral Res.*, **11**, 41-46 (1989).

VI. **L. Kovács**, P. Herczegh, G. Batta, I. Farkas: Thiazole *C*-nucleosides III. Synthesis of pyranose analogues of tiazofurin. *Tetrahedron*, **47**, 5539-5548 (1991).

VII. **L. Kovács**, P. Herczegh, G. Batta, I. Farkas: Thiazole *C*-nucleosides IV. An entry to pent-1'--enopyranosylthiazole derivatives. *Tetrahedron*, **47**, 5549-5560 (1991).

VIII. **L. Kovács**: Thiazole *C*-nucleosides V. Remote group participation operating in the reactions of diastereomeric 2-(2'-deoxypent-1'-enopyranosyl)thiazoles. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 1015-1019 (1995).

IX. M. A. Zahran, **L. Kovács**, I. El Sakka, E. B. Pedersen, C. Nielsen: The potential of aspirin in prodrug synthesis: a new potential delivery system of AZT and FLT. *Arch. Pharm.*, **329**, 417-420 (1996).

X. **L. Kovács**, G. Kiss, P. Benke, G. Pócsfalvi: [3,3] Sigmatropic rearrangement of 3-alkynyladenines. *Acta Chem. Scand.*, **50**, 466-468 (1996).

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/314, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat
HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények
CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 7. szám, 1999. július

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Horányi György: Galvani békacombjától az elektródpotenciálig 245

Ágai Béla, Bereczki Róbert, Bitter István, Tőke László, Bui Thi Thu Lan és *Tóth Klára:* Bisz(benzo-18-korona-6) típusú ionofórok szintézise és felhasználása céziumszelektív folyadékmembrán-elektródok előállítására 256

Láng Győző és *Horányi György:* Az ideálisan polarizálható határfelületi fázisra érvényes Gibbs-féle adszorpciós egyenlet hibás megfogalmazása a IUPAC-ajánlásokban 264

Műszaki újdonságok

Fetter György, Bóta Attila és *Kövi Miklós:* Nyíróhatásnak kitett liotróp rendszerek in situ szerkezetvizsgálata 270

Hírek 276

Kémiai Közlemények

Kémiai tárgyú PhD tézisek a hazai egyetemeken

Magyarfalvy Gábor: A molekulaszerkezet hatása az NMR-árnyékolásokra (elméleti vizsgálatok) 277

Klencsár Zoltán: A prazeodímium-helyettesítés hatásának vizsgálata $EuBa_2Cu_3O_{7-8}$ magashőmérsékleti szupravezetőkben 283

CONTENTS

G. Horányi From Galvani's frog-leg to the electrode potential 245

B. Ágai, R. Bereczki, I. Bitter, L. Tőke, Bui Thi Thu Lan and *K. Tóth:* Synthesis of bis(benzo-18-crown-6) ionophores and their application in developing Cs^+-selective ligand membrane electrodes 256

G. Láng and *G. Horányi:* On the misleading formulation of the Gibbs adsorption equation in the IUPAC recommendation 264

Technical novelties

Gy. Fetter, A. Bóta and *M. Kövi:* In situ structural investigations during shearing stress 270

News 276

Chemical Communications

List of recent Ph.D theses in chemistry at Hungarian universities

G. Gyarmatfalvi: NMR shieldings and molecule structure (*ab initio* studies) 277

Z. Klencsár: The effect of Pr substitution in $EuBa_2Cu_3O_{7-8}$ high temperature superconductors 283

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. július

GALVANI BÉKACOMBJÁTÓL AZ ELEKTRÓDPOTENCIÁLIG

Történeti kalandozás az elektrokémia alapfogalmai körül a Volta-oszlop születésének 200. évfordulója alkalmából

HORÁNYI György

MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Bevezetés

Nemrégiben ünnepelte a tudományos világ az elektrokémia kétszázadik születésnapját. Immár kétszáz év telt el Galvani híres felfedezése óta. A rángatódzó, táncoló békacombok egy új tudományág születésének adták meg a kezdőlökést.

Ebben az évben (1999) az elektromosság, az elektrokémia másik nagy alakjának, Voltának, nevéhez fűződő felfedezések, mindenekelőtt a Volta-oszlop, a galvánelem őse, születésének kétszázadik évfordulóját köszönthetjük. Galvani és Volta vitájának fénye világította meg azt az utat, amelyen az újszülött — az elektrokémia — két évszázados útjára elindult..

Az alapvető kérdés természetesen az volt, hogy mi idézi elő az elsőként Galvani által tapasztalt jelenségeket, valóban pusztán állati elektromosságról van szó – mint azt Galvani feltételezte — vagy valamilyen más magyarázat is elképzelhető?

Az új felfedezés lényege — amelyről Galvani 1786. október 30-án számolt be a Bolognai Tudományos Akadémián — az a megfigyelés volt, hogy ha békák megfelelő módon kimetszett hátsólábát és gerincvelőjét fémes vezetővel kötjük össze, akkor a láb rángatódzása következik be.

Galvani felfogása szerint ez a jelenség az állati elektromosság létezésének bizonyítéka, a fémes vezető lényegében eme állati elektromosság kisülésére nyújt lehetőséget. E megfigyelés előzménye az volt, hogy Galvani — más kutatók korábbi vizsgálatait követve — az elektromosság hatását vizsgálta az izommozgást vezérlő idegekre békák olyan anatomiai preparátumain amelyekben a hátsólábak kapcsolata a gerincvelővel a megfelelő idegeken keresztül megmaradt.

Az első megfigyelés az volt, hogy abban az esetben, ha az összekötő idegszálakhoz egy fémtárgyat érintünk, és egyidejüleg egy elektromos szikrát hozunk létre a preparátum közelében, akkor a láb rángatódzása észlelhető. Ugyanez a reakció volt tapasztalható, szabad ég alatt villámlás esetén is. A légköri elektromosság hatásának vizsgálatakor Galvani azt tapasztalta, hogy a rángatódzás teljesen tiszta időben is észlelhető, azaz olyan esetekben, amikor a légköri elektromosság számottevő hatása nem volt feltételezhető. Ezeknél a kísérleteknél Galvani erkélyének vasrácsára aggatta a preparatumokat, méghozzá a gerincvelőbe akasztott rézhorgok segítségével. Úgy tűnt, hogy minden olyan esetben, amkor a béka lába a vasrácshoz ért a rángatódzás bekövetkezett.

Ezt a feltevést laboratóriumi kísérletekkel igazolta. A preparátumot vaslemezre helyezte és a gerincvelőbe illesztett horgot a lemezhez érintette és a rángások minden további nélkül bekövetkeztek. A kísérletet különböző fémekkel megismételte és azt találta, hogy a hatás nagysága jelentősen függ a használt fémek minőségétől. Ugyanakkor, ha fémek helyett szigetelőanyagokat használt a jelenség teljesen elmaradt. Galvani felfogása szerint az izomszálak üregesek és kis leydeni-palackok módjára halmozzák fel az elektromosságot

Volta – Galvani korabeli legjelentősebb ellenfele – tagadta az állati elektromosság létét és kimutatta, hogy ha két különböző fém közé nedvesített papírt helyez, akkor a két fémhez kötött fémvezeték között ugyanolyan hatást észlelhetünk, mint bármilyen elektrosztatikus úton működő "delejező" készüléknél. Az ilyen elemi egységek megsokszorozásával és összeköttetésével kialakított telep – Volta-oszlop – az elektromos kísérletek fontos eszközévé vált, de elterjedése természetesen azt a következményt is magával vonta, hogy magyarázatot kellett találni, honnan származik az oszlop – a galvánelemek – elektromos hatása. (Milyen érdekes, hogy a tudomány nem a galvánelemek atyjának Voltának, hanem ellenlábasának Galvani nevével jelöli az elektromos áramot szolgáltató kémiai áramforrást.)

Volta kezdetben melegen üdvözölte Galvani eredményeit és azon fáradozott, hogy a feltételezett állati elektromosság mibenlétére minél több információt szerezzen. Pontosan ezek a kísérletek eredményezték, hogy a hívőből rövidesen az állati elektromosság feltételezésének legnagyobb ellenzőjévé vált. Mindenekelőtt azt észlelte, hogy az izomrángások akkor is bekövetkeznek, ha az egymással érintkező két fém végződését a lábat és a gerincvelőt összekötő idegszál két közeli pontjával hozza érintkezésbe. Másrészről két egymással érintkező különnemű fém által keltett biológiai hatást a békakísérlettől függetlenül saját érzékszervi észleléseivel sikerült igazolnia. Egy ónlemezkét helyezett a nyelve hegyére míg arany vagy ezüst érmét fektetett a nyelve közepére. Ha a két fémet egymással érintkezésbe hozta savanyú ízt észlelt. Ugyanezt a kísérletet az ónlemez és az érme helyzetének felcserélésével megismételte és ekkor lúgos ízt érzett. Hasonló jelenséget tapasztalt, ha egy feltöltött leydeni-palack megfelelő pólusait érintette a nyelvének előbbiekben megjelölt pontjaihoz.

Mindezek alapján Volta azt a következtetést vonta le, hogy az elektromos hatást a két összekapcsolt fém nedves testen keresztüli zárása eredményezi. Ebből következik, hogy az elektromosság az idegekre ható stimuláns, és nem az izmokat mozgató erő.

Ez a kérdés, illetve az erre adott válaszok különbözősége közel 150 évre két, olykor nagyonis ellenséges, táborba osztotta azokat a kutatókat, akik a galvánelemekben lejátszódó jelenségekkel foglalkoztak, illetve választ kerestek arra a kérdésre, honnan származik valamely galvánelem két fém alkotóeleme közötti elektromos potenciálkülönbség.

Volta szerint az elektromos hatás a két fém érintkezésekor lép fel.

Mások szerint az elektromosság forrását a fém és a nedvesített papír érintkezésénél kell keresnünk. Tekintettel arra, hogy galvánelemet valamilyen só vizes oldatába merülő két fémmel is elő lehet állítani az előbbi állítás úgy fogalmazható meg, hogy a cella működéséért a fém-oldat határfelületen lejátszódó folyamatok a felelősek.

A Volta-féle elképzeléssel szemben eléggé hatásos érvnek tűnt az is, hogy galvánelem előállítható két azonos minőségű fémmel is, ha azok két különböző koncentrációjú sóoldatba merülnek.

A múlt század végén a fizikai-kémia születése lényegében elektrokémiai fogantatású volt, és ennek egyik fontos tényezőjének az elektródpotenciálok Nernst-féle elméletét kell tekintenünk. Nernst, de főleg W. Ostwald felfogása szerint Volta elképzelése alapvetően tévesnek bizonyult, sőt Ostwald egyenesen Volta bűnéül rótta fel az elektrokémia fejlődésének lassúságát, mondván, hogy az általa gerjesztett vita, téves nézetei hosszú időre visszavetették az elektrokémia fejlődését.

A kémikusok számára Ostwald, majd Nernst fellépése után az elektrokémia számos alapkérdése, így az elektródpotenciálok mibenléte egyszer és mindenkorra eldöntöttnek tűnt.

Ezt tükrözik Buchböck Gusztáv egyik munkájából átvett idézetek is, amelyeket érdemes végigolvasni, hogy megismerjük milyen kép alakult ki a századfordulón az elektrokémiai jelenségek természetéről.

Az elektrokémiai jelenségek értelmezése a századfordulón

Buchböck Gusztáv: II. Az Ion-Elmélet. A Természettudományok Elemei, Budapest, Kir. Magy. Természettudományi Társulat, 1903. (Részletek) [1]

[1] Az eredeti helyesírást tartottuk meg.

Az ion-elmélet előzményei.

4-5 és 8. o.

Az elektrochemia története elválaszthatatlan a galvanismusétól. A l o y s i u s G a l v a n i híres kortársa, A l e s s a n d r o V o l t a nevéhez fűződnek a galvánáramra vonatkozó ismereteink sorában az első, nagyszabású fölfedezések. V o l t a szerint két különböző fém, érintkezésekor, elektromos állapotúvá válik, a fémeknek, az úgynevezett első osztályú vezetőknek oldatokkal, vagyis másodosztályú vezetőkkel való kombinációja útján pedig olyan készülék, a V o l t a-féle *oszlop*, szerkeszthető, mely állandó áramot szolgáltat (1800). Az ezen eszközzel nyomban mindenfelé végzett kisérletek annyira meglepők voltak, hogy az érdeklődést a legnagyobb mértékben fölkeltették. Ez érdeklődés első gyümölcse a megfigyelések végtelen sokasága, melyeknek magyarázatában nemsokára két, elvi ellentétben álló nézet tükröződik vissza. Az egyik az áram forrását a különböző fémek érintkezésében keresi, és az állandó érintkezést elegendő oknak tartja, hogy állandó áram keletkezzék; ez az úgynevezett *contact-elmélet* álláspontja. A másik irányt a *chemiai elmélet* képviseli; ez az áram okát azon chemiai változásokban keresi, melyek a V o l t a-féle oszlopban az áram keletkezése közben végbemennek. A contact-elmélet alapföltevése az energia megmaradása törvényének felállításával tarthatatlanná vált, mert energia-fogyasztás nélkül, puszta érintkezés útján elektromos energia nem létesülhet; el kellett ismernie, hogy az oszlopban végbemenő chemiai folyamat szolgáltatja az elektromost energiát, de fenntartotta azt a régi álláspontját, hogy az áram *oka* a különböző fémek érintkezése. Mint alább látni fogjuk, a P e l t i e r-hatás[2] helyes értelmezésével 1866-ban ez az állítás is tarthatatlannak bizonyult, a végleges döntés azonban e kérdésben csak az ion-elmélet alapján vált lehetségessé.

.....a P e l t i e r-hatás oka a fémek között érintkezéskor előálló potenciál-különbségben keresendő.... A keletkező, illetőleg eltünő P e l t i e r-hő értékéből és az áram intenzitásából a két fém érintkezésekor előálló potenciál-különbség meghatározható. Ilyen mérésekből kiderült, hogy e potenciál-különbségek rendesen csak néhány ezred volt-ot, csak ritkán egy-két század volt-ot tesznek, ellentétben a contact-elméletnek hét évtizeden át uralkodó felfogásával és V o l t a hamisan

[2] Peltier-jelenség: A hőelektromos jelenség megfordítottja, ha két fém v. félvezető közös határfelületén elektromos áram folyik keresztül, a határfelület az áram irányától függően felmelegszik vagy lehűl.

értelmezett kisérleteivel, melyek szerinta a Volta-féle oszlop áramának főforrása a különböző fémek érintkezése.

Bár az elmondottak szerint a contact-elmélet alapgondolata hibás volt, mindamellett az áram *fizikai* hatásai és e hatásoknak formális törvényei Volta alapföltevéséből igen jól voltak értelmezhetők, és, minthogy szigorú mathematikai alakban kifejezhetők, e körülmény nagy mértékben hozzájárult, hogy a contact-elmélet a legújabb időig számos hívőre talált. E vizsgálatok fénypontja az Ohm-féle törvény (1826), mely kapcsolatot állapít meg az áram intenzitása, az elektrominditó erő és az ellenállás között.

Az elektródpotenciálok keletkezéséről

(69-75. oldal)

Az oldás a párolgáshoz hasonló folyamat. Épen úgy, mint valamely illékony test adott térben addig párolog, míg az illető tér a test gőzével nem telítődött, úgy az oldás folyamata is mindaddig tart, míg az oldat az oldódó anyagra nézve nem telített. A telített gőz nyomásának a telített oldat osmosis-nyomása felel meg. A folyós bróm például 20°-on addig párolog, míg nem gőzének nyomása 0-23 atm., vízben pedig mindaddig oldódik, míg osmosis-nyomása nem 5·35 atm. Az előbbi értéket a bróm párolgásbeli *tensió*-jának az utóbbit Nernst ajánlatára czélszerűen a bróm oldásbeli tensiójának nevezzük. Az oldásbeli tensio az oldódó anyag és az oldószer chemiai minőségétől és a hőmérséktől függ.

Minthogy semmi okunk nincs feltenni, hogy absolute oldhatatlan test is legyen, ennélfogva minden testnek egészen határozott oldásbeli tensiót kell tulajdonítanunk. Sajátságos viszonyok vannak a fémeken azon körülménynél fogva, hogy csak pozitív elektromossággal töltött ionok alakjában lehetnek jelen az oldatban.[3] Minden fém sójának olyan oldatával lehet csak egyensúlyban, melyben a fém-ionok osmosis nyomása az illető fém oldásbeli tensiójának megfelel. Minden más esetben változásnak kell bekövetkeznie. Az így definiált osmosis-nyomást a fém *elektrolytos oldásbeli tensió*-jának nevezzük. Ha a fém ionok osmosis-nyomása az elektrolytos oldásbeli tensionál kisebb, a fém az oldatban fel fog oldódni, ellenkező esetben pedig, amikor az oldat a fémre nézve teltelítettnek tekintendő, a fém-ionok egy része a fémre le fog csapódni, épen úgy, a mint valamely só a saját nem telített oldatában feloldódik, a telített oldatba mártva pedig a só egy részének kiválását okozza. Míg azonban a sónál a oldódás, illetőleg a só kiválása addig tart, míg osmosis-nyomása a telített oldaténak megfelel, addig a fémek esetében elektrostatikai erők keletkeznek, melyek a további változásnak csakhamar ellenszegülnek. Lássuk az itt lehetséges eseteket külön-külön.

Ha a fém elektrolytos oldásbeli tensiója nagyobb az oldatban foglalt fém-ionok osmosis-nyomásánál, a fém egy része pozitív töltésű ionok alakjában az oldatba hatol, miáltal az oldat pozitiv elektromos töltést kap. Maga a fém, minthogy eredetileg elektromosan semleges volt, ez által negativ töltésűvé válik. A fém és az oldat között tehát potenciálkülönbség jön létre, mely csakhamar annyira növekszik, hogy az ebből származó elektrostatikai hatás a fém oldódását megakadályozza[4]

Ha a fém elektrolytos oldásbeli tensiója az oldatban foglalt fém-ionok osmosis-nyomásánál kisebb, érintkezéskor a fém-ionok egy része a fém felületén kiválik, miáltal ebben pozitiv elektromosság, az oldatban pedig a most túlnyomó számban visszamaradt anionok negativ töltése miatt szabad negativ elektromosság halmozódik fel. Egyensúly ismét akkor áll elő, a mikor az így létesülő potenciál-különbségből eredő elektrostatikai hatás az ionok további kiválásának véget vet.

Hogy a fémek oldódása, illetőleg a fém-ionok kiválása a most tárgyalt esetekben analytikai úton ki nem mutatható, az nem szól az ismertetett felfogás helyessége ellen. Az ionok elektromos töltése (1 g-egyenértéké 96540 coulomb) ugyanis oly óriási nagy, hogy a nevezett potenciál-különbségek magyarázatára szükséges anyag-mennyiségek az analytikai meghatározás határain túlesnek.[5]

A potenciál-különbség (π), mely valamely fém és sójának oldata között előáll, az elmondottak

[3] Az újabb időben nagyobb számmal előállított colloidális fémoldatok nem tekinthetők valóságos oldatoknak.

[4] A fém szabad negativ elektromossága ugyanis vonzza a pozitiv töltésü fém-ionokat, vagyis őket az oldatból kiválasztani törekszik, az oldat szabad pozitiv töltése pedig taszító hatása következtében bejutásukat megnehezíti. Mindkét ok tehát ugyanazon értelemben, még pedig az oldásbeli tensio ellenében működik.

[5] Hogy milyen rendüek azok az ionmennyiségek, melyek e statikai töltések magyarázatára elegendők, arról a következő megjegyzés nyujt fogalmat. Valamely ion egy g-egyenértékének 96540 coulomb-nyi töltése, a Föld méreteivel biró vezető gömb felületén eloszolva, azon 138 millió volt-nyi elektromos potenciált létesítene. Hogy ez óriási elektromosság-mennyiség az elektrolyt oldatában rögtön szét nem szóródik, azaz egyidejüleg jelenlevő, ugyanakkora ellentétes töltésnek tulajdonítandó. Azt hihetnők az előbbi megjegyzésből kifolyólag, hogy az ionok felületén lokalizált, ellentétes töltések óriási és ennélfogva valószinütlen potenciálok föltételezésével képzelhetők csak el, melyekkel szemben a dielektricum, az oldószer, már nem teljesíthetné szigetelői feladatát. A számítás azonban meggyőz arról, hogy semmi fizikai lehetetlenség sincs töltevésünkban. Budde végzett az atómoméretének tekintetbe vételével ilyen számításokat, a melyekből kiderült, hogy a hidrogén-atómokon mintegy 10 volt-nyi, a többieken csak egynénány volt-nyi az elektromos töltés potenciálja, tehát olyan rendü, a milyen igen jól elképzelhető.

szerint két tényezőtől függ: a fém elektrolytos oldásbeli tensiójától (P) és a sóoldatban foglalt fémionok osmosis-nyomásától (p). E potenciálkülönbség a gáz-törvények felhasználásával elméleti úton kiszámítható; értéke közönséges hőmérséken (18°-on) *n* értékű fémre nézve:

$$\pi = \frac{0 \cdot 0577}{n} \log \frac{P}{p} \text{ volt.}$$

.....Ha olyan galvánelemet szerkesztenénk, melyben az elektródokat környező ionok osmosis-nyomása ugyanakkora, mint az illető elektród elektrolytos oldásbeli tensiója, e galvánelem, föltéve, hogy a most tárgyaltakon kivül más áramfejlesztő ok nincs, áramot nem szolgáltatna. A valóságban az ilyen galvánelemnek is volna, bár igen csekély, elektrominditó ereje. Az elektrominditó erőnek két forrása van: az egyik az elektródok fémeinek érintkezéséből származó potenciál-különbség, a mely, mint a ..... láttuk, legfeljebb egy-két század volt-ot tehet: a másik az elem két folyadékának érintkezésekor előálló potenciál-különbség.

.....ha egyetlen fém elektrolytos oldásbeli tensiója abszolut értékben ismeretes, minden más fém elektrolytos oldásbeli tensiója is meghatározható. A higanyra nézve ez értéket egy eljárással, melynek leirásába itt nem bocsátkozhatunk, sikerült meghatározni; az ebből más fémekre nézve is kiszámított értékek a következők:

Néhány fém elektrolytos oldásbeli tensiója.

Czink	10^{18} atm.	Ólom	10^{-2} atm.
Cadmium	10^{7} "	Hidrogén	10^{-4} "
Vas	10^{3} "	Réz	10^{-12} "
Nikkel	10^{0} "	Higany	10^{-15} "
		Ezüst	10^{-15} "

Ez adatokból látható, hogy a fémek elektrolytos oldásbeli tensiója rendkivül különböző értékű. Egyes fémeké, pl. a czinké, oly óriási nagy, hogy a czinksók legconcentráltabb oldatában sem éri el a czink-ionok osmosis-nyomása az elektrolytos oldásbeli tensio értékét; a fémczink tehát bármely sójának oldatával szemben negativ töltésűvé válik. A réz elektrolytos oldásbeli tensiója rendkívül csekély: a réz ennélfogva sóinak leghígabb oldatában is pozitiv töltésű és csak az esetben, ha a réz-ionok osmosis-nyomását szerfelett csökkentjük, pl. oly módon, hogy az oldatot káliumcyanid-oldattal elegyítjük, mely a réz-ionokat úgyszólván teljesen a complex $Cu(CN)_2$-ionná alakítja, érhető el, hogy a cupri-ionok osmosis-nyomása a réz elektrolytos oldásbeli tensiójánál kisebbé válik, hogy tehát a fémréz és a káliumcyanid-oldat közötti potenciálkülönbség a réz-ionok rendkivül csekély osmosis-nyomásánál fogva meghaladja a fém-czink és czinkszulfátoldat közötti potenciál-különbséget, és minthogy e potenciál-különbség mértéke azon erőnek, melylyel a fém az oldatba jutni törekszik, az olyan galván-elemben, mely czinkszulfátoldatba mártott fémczinkből és káliumcyanid oldatába mártott fém-rézből van kombinálva, nem a fémczink oldódik a réz kiválása közben, hanem a réz oldódása közben fém-czink válik ki. Az elektródok elektrolytos oldásbeli tensiójának és az ionok osomosis-nyomásának ismeretéből tehát a beálló chemiai változás iránya megállapítható.

A századfordulón kialakított felfogás ellentmondásai az akkori ismeretek tükrében.

A Buchböck idézetből világosan kitűnik, hogy a századforduló szemlélete két alapvető megállapításon nyugodott:

1) Két fém érintkezésekor nem lép fel számottevő elektromos potenciálkülönbség, illetve a kontakt potenciálok elhanyagolható nagyságúak.

2) Az elektródpotenciálokat minden esetben a fémek "oldástenziójának" és az oldott ionok "ozmózisnyomásának" egyensúlya szabja meg.

Az alábbiakban bemutatjuk, hogy mindkét állítás tarthatatlansága egyértelműen bizonyítható a korabeli tudományos ismeretek alapján.

Volta igazsága és "bűne"

Volta felfogása szerint Galvani kísérleteinél a biológiai rendszer, a békacomb, csak indikátora és nem forrása az elektromosságnak.

1797-ben kimutatja, hogy két különböző minőségű fém összeérintésével elektromosságot lehet gerjeszteni és megfogalmazta azokat a megállapításokat, amelyeket ma Volta két törvényeként tartanak számon. Mai terminológiával a két törvény a következő:

1) Ha két különböző minőségű, de azonos hőmérsékletű fémet érintkezésbe hozunk egymással, akkor a két test között potenciálkülönbség lép fel, melynek nagysága csak a két fém minőségétől függ és független a testek alakjától, méretétől, az érintkezési felület nagyságától, valamint attól is, hogy eredetileg mekkora volt az egyes testek potenciálja külön külön.

2) Ha több különböző minőségű – de azonos hőmérsékletű – fémet láncszerűen hozunk érintkezésbe egymással, akkor a lánc két végén levő

két fém közötti potenciálkülönbség nagysága nem függ a láncban levő többi fém minőségétől, értéke megegyezik azzal, amelyet akkor tapasztalunk, ha a két fém közvetlenül érintkezik egymással.

Ezeknek a megállapításoknak nincs közvetlen közük a galvánelemekhez és megfogalmazásukkor még fel sem merült a Volta-oszlop gondolata. Valószínűleg a fémek érintkezésekor fellépő jelentős potenciálkülönbségek realitását sem vonta volna senki kétségbe, ha a Volta-oszlop működésének magyarázatát Volta nem az érintkező fémek potenciálkülönbségére alapozta volna. Mint azt az előzőekben láttuk a századfordulón a kémikusok lényegében tagadták, hogy számottevő potenciálkülönbség lépne fel két fém érintkezésekor. Az ilyen esetekben esetleg mért potenciálkülönbségeket spontán pl. a levegő nedvességével kialakuló galvánelemeknek tulajdonították.

Ostwald például ezt úgy fogalmazza meg (W. Ostwald: Elektrochemie, Verlag Von Veit & Comp., Leipzig, 1896, p. 1146)

".....Fémek érintkezésekor csak nagyon kis feszültségek lépnek fel, ugyanez vonatkozik folyadékok érintkezésére is. Az elektromotoros erő kialakulásának helye megegyezik a kémiai folyamatéval és ez nem más mint a fém|elektrolit érintkezési felülete."

Az első Volta-oszlop Ag/Zn fémpárokból állt, amelyeket sós vizzel átitatott kartonlemezek választottak el egymástól. Volta felfogása szerint az elektromosság az ezüst/cink érintkezésével jön létre, a sós víznek csak az elektromos vezetésben van szerepe, vagyis potenciálkülönbség csak a két-két egymással érintkező különnemű fém között tapasztalható, a sós vízzel átitatott kartonlapon keresztül nincs potenciálesés.

Ostwald egyenesen Volta és követői bűnéül rótta fel, hogy méréseiből téves következtetésekre jutottak és ehhez — főleg az utóbbiak — makacsul ragaszkodnak. Lesújtó véleményét az alábbiakban foglalhatjuk össze:

"....Azt, hogy milyen óriási hatást gyakorolhat egy zseni tévedése, azt jól tanúsítja a kontaktelektromosságról szóló tanok fejlődése" amely "az elektrokémia súlyos következményekkel terhelt" tévútjának bizonyult.

1896-ban, amikor Ostwald e sorokat írta, már bőségesen rendelkezésére álltak azok az adatok amelyek egyértelműen bizonyították, hogy a fémek érintkezésekor fellépő potenciálkülönbségek bizony a fizikai realitások közé sorolhatók.

Az 1860-as években W. Thomson (a későbbi Lord Kelvin) a kontaktpotenciálok mérésének új módszerét dolgozta ki és megerősítette Volta felfogását, hogy fémek érintkezéskor számottevő potenciálkülönbség alakul ki. (Érthető, hogy eredményei alapján a galvánelemekben kialakuló potenciálkülönbséget zömmel a kontaktpotenciáloknak tulajdonította ő is, de ennek a kontaktpotenciálok realitása szempontjából nincs jelentősége).

Thomson felfogása szerint a két érintkező fém között (levegőben) mért potenciálkülönbség a két fém érintkezése következtében alakul ki, miközben a fémek és a levegő közötti potenciálkülönbség különkülön az érintkezést megelőző állapothoz hasonlóan nulla, azaz amit mérünk az lényegében a két fém határfelületén kialakuló potenciálkülönbség.

Thomsonnak e felfogását Maxwell és tanítványai elutasították. Véleményük szerint a fémek és levegő határfelületénél eleve létezik egy számottevő potenciálkülönbség és amikor két fémet összeérintünk, akkor a fémeken belül a potenciálkülönbség kiegyenlítődik, a fémek határfelületén a potenciálkülönbség nulla lesz miközben fennmarad a levegő/fém határfelületek potenciálkülönbsége, azaz a valóságban mért potenciálkülönbség ezeknek eredője.

A két felfogás közötti döntő különbség tehát abban van, hogy Thomson szerint a potenciálkülönbség a két fém érintkezési helyén lép fel, míg Maxwell szerint ez a potenciálkülönbség nulla. Az utóbbi elképzelés első látásra úgy tűnik, hogy megegyezik az Ostwald által képviselt álláspontal. Pedig erről szó sincs! A Thomson és Maxwell közötti vita csak arról folyt, hogy miként magyarázzuk az érintkező fémek között kialakult potenciálkülönbséget, de — Ostwalddal ellentétben — egy percig sem vonták kétségbe e potenciálkülönbségek realitását.

Visszatérés Voltához
(A kontaktpotenciáltól az elektródpotenciálig)

Volta, de Thomson és Maxwell se ismerhette az elektront, az anyag és ezen belül a fémes vezetők szerkezetéről a múlt század végéig semmit sem tudtunk.

Az elektrokémia úgy alakult ki, alapfogalmai akkor keletkeztek, amikor a jelenségek valódi anyagi hátteréről csak ködös elképzelések voltak.

Ma már tudjuk, hogy a különböző fémeknek közös mozgékony komponense az elektromos vezetésben résztvevő elektronok. Volta rehabilitációjához a "kezdő lökést" az elektron felfedezése adta meg.

Langmuir 1916-os dolgozatában (Trans. American Electrochemical Society 1916. Vol. 29. pp. 125-180) felsorolja mindazokat az új eredményeket (elektronemisszió fémekből, fotoelektromos effektus stb), amelyek a

kontaktpotenciálok realitását a fizikusok számára vitathatatlanná tették.

A következőkben a két egymással érintkező (fém) fázis termodinamikai egyensúlyának leírásán keresztül teszünk kísérletet az elektródpotenciálok megszokottól eltérő értelmezésére.

A külső és belső elektromos potenciál (A mérhető és a mérhetetlen)

Az előzőekben elmondottak ellenére a modern elektrokémia sem tudott lemondani arról, hogy az egyes fázisok belsejéhez rendelhető elektromos potenciál fogalmát kiterjedten alkalmazza, de ugyanakkor ügyel arra is, hogy világosan megkülönböztesse ezt a mennyiséget a mérésekkel — legalábbis elvben — jól meghatározható más potenciáljellegű mennyiségektől.

Ezt tükrözik a külső, belső és felületi elektromos potenciálok IUPAC által elfogadott definíciói.

"A **β-fázis külső elektromos potenciálja** (ψ^β) a fázis összes elektromos töltésétől származó elektrosztatikus potenciállal egyenlő. Ez a mennyiség a szóban forgó fázis töltéseloszlásának ismeretében a klasszikus elektrosztatika törvényei alapján kiszámítható.

A **β-fázis belső elektromos potenciálja** (φ^β) megegyezik a β-fázis belsejében uralkodó elektrosztatikus potenciállal, amelyet a fázis belsejében uralkodó E elektromos térerősséggel a $-\nabla\varphi = E$ összefüggés kapcsol egybe.

A **felületi elektromos potenciált** (χ^β) a

$$\chi^\beta = \varphi^\beta - \psi^\beta$$

egyenlet definiálja. A χ^β a belső elektromos potenciálnak a β-fázis felületén levő dipólus jellegű töltéseloszlástól származó részének tekinthető."

Az előzőekből kitűnt, hogy egy fázis belsejében az elektromos potenciált elvi okok miatt sem tudjuk szabatosan megmérni, azaz a belső elektromos potenciál méréssel nem hozzáférhető és természetesen ez vonatkozik a felületi elektromos potenciálra is (l. egyenletet).

A külső elektromos potenciál az ami mérhető és kezelhető minden korlátozás nélkül. A külső és belső elektromos potenciál fizikai realitása közötti különbséget jól szemléltetik a két, egymással egyensúlyban levő fázis közötti potenciálkülönbségekre vonatkozó IUPAC-definíciók.

"A **Volta-potenciálkülönbséget** ($\Delta_\alpha^\beta\psi$) a

$$\Delta_\alpha^\beta\psi = \psi^\beta - \psi^\alpha$$

egyenlet definiálja.

Ez az α- és β-fázis elektromos töltésétől származó potenciálkülönbség mérhető, vagy a klasszikus elektrosztatika alapján a töltéseloszlásból kiszámítható mennyiség.

A Galvani-potenciálkülönbség ($\Delta_\alpha^\beta\varphi$):

$$\Delta_\alpha^\beta\varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha$$

a két fázis belsejében levő pontok közötti elektromos potenciálkülönbség. Csak akkor mérhető, ha a két fázis összetétele azonos. Ezt a mennyiséget határozzuk meg pl. két rézdrót közötti potenciálkülönbség kompenzációval való mérése során."

Tekintettel arra, hogy egy elektród legalább két egymástól eltérő összetételű fázisból áll, a fenti definíciók szerint egy elektródon fellépő Galvani-potenciálkülönbség nem mérhető, de a Volta-potenciálkülönbségek meghatározása — legalábbis elvileg — nem ütközik nehézségbe.

Emlékezzünk vissza, hogy Thomson és Maxwell vitája, illetve nézeteltérése a Volta-potenciálkülönbség eredetét illetően elsősorban abból származott, hogy Thomson a külső elektromos potenciálhoz hasonlóan definiálta valamely tárgy potenciálját, míg Maxwell a belső elektromos potenciálra emlékeztető módon definiálta ugyanezt.

A mérhetetlen további mérhetetlent szül (Elektromosan töltött anyagfajta "kémiai" és "elektrokémiai" potenciálja)

A többkomponensű rendszerek termodinamikai tárgyalása a kémiai potenciálok fogalma nélkül aligha képzelhető el.

"...a kémiai termodinamika alapvető feladata a kémiai potenciálok meghatározása, mert ezek ismeretében mindenféle termodinamikai kérdésre meg tudunk felelni" (Erdey-Grúz T, Schay G.: Elméleti Fizikai Kémia II. kötet, 1962)

A vegyész egy komponens kémiai potenciálját valamely fázisban az illető komponensnek a fázisba való belépésével kapcsolatos reverzibilis hasznos munkaként értelmezi. Ha az elektromosan semleges és töltött anyagfajták esetében ezt a munkát össze akarjuk hasonlítani akkor nyilván felmerül az a gondolat, hogy az utóbbiak esetében a rendszer elektromos állapotát is figyelembe kell vennünk.

Másrészről, ha valamely B anyag kémiai potenciálját a négy alapvető termodinamikai függvény (U, H, F, G) B anyag mennyisége (n_B) szerint vett parciális deriváltjának tekintjük, akkor

magától értetődik, hogy ez csak a rendszer állapotát meghatározó többi független változó állandósága mellett lehetséges. Ez természetesen vonatkozik az elektromos "állapotjelzőkre" is.

Ha két fázisnak azonos a kémiai összetétele, de eltérő az elektromos potenciálja, akkor természetesen a fázisokban levő valamely B ionhoz rendelhető kémiai potenciálként definiált parciális moláris mennyiség a két fázisban eltérő lesz, ugyanakkor valamely töltéssel nem rendelkező komponensre nézve a kémiai potenciál a két fázisban lényegében azonos.

Ez a furcsaság indokolhatja, hogy a két azonos minőség — kémiai potenciál — között ilyenkor különbséget szoktak tenni és az elektromosan töltött anyagfajta ion "kémiai potenciálját" elektrokémiai potenciálnak nevezik.

Mindaddig míg a termodinamikai játékszabályokat betartjuk, addig ez az elnevezésbeli különbség nem okoz számottevő zavart.

A zavar akkor kezdődik — és ez a jellemző gyakorlat — amikor az ionok elektrokémiai potenciálját kémiai és elektromos részre felbonthatónak tekintjük és ezekkel a részmennyiségekkel úgy operálunk, mint más termodinamikailag jól definiált mennyiségekkel.

Ezt tanúsítják a IUPAC megfelelő definíciói is:

"**B anyagfajta** (komponens) **elektrokémiai potenciálját** ($\tilde{\mu}_B^\beta$) β-fázisban a

$$\tilde{\mu}_B^\beta = \left(\partial U / \partial n_B^\beta\right)_{S,V,n_{c...}}$$

egyenlet definiálja, amelyben U az adott rendszer teljes belső energiája (beleértve a külső tértől származó energiát is), n_B^β a B kémiai anyagmennyisége a β-fázisban, $n_{c...}$ a többi komponens kémiai anyagmennyisége a rendszerben, S az adott, a β-fázison kívül esetlegesen más fázisokat is tartalmazó rendszer teljes entrópiája, V a térfogata. A fenti definíció szempontjából érdektelen, hogy az egyes fázisok egyensúlyban vannak-e egymással vagy sem. A rendszer tartalmazza az összes — szerepet játszó — töltést.

B anyagfajta kémiai potenciálját (μ_B^β) β-fázisban a

$$\mu_B^\beta = \tilde{\mu}_B^\beta - z_B F \varphi^\beta$$

egyenlet definiálja.

Töltés nélküli anyagfajta esetében ($z_B = 0$) az elektrokémiai potenciál egyenlő a kémiai potenciállal.

B anyagfajta reális potenciálját (α_B^β) β-fázisban a

$$\alpha_B^\beta = \tilde{\mu}_B^\beta - z_B F \psi^\beta$$

egyenlet definiálja. Mivel ψ^β nulla, ha a β-fázis töltése nulla, a reális potenciál a töltéssel nem rendelkező fázisra vonatkozó elektrokémiai potenciál értékének tekinthető. A reális potenciál legjobban ismert példája az elektron kilépési munkája, amely $-\alpha_e^M$-vel egyenlő, ahol e az elektront, M a fémet jelöli."

A parciális moláris mennyiségként definiált $\tilde{\mu}_B$ meghatározhatóságához kétség nem fér. Ugyanez nem mondható el μ_B-re, amelynek definíció-egyenletében φ szerepel, azaz egy nem mérhető mennyiség. Egyetérthetünk Guggenheimmel (E.A. Guggenheim: Thermodynamics, 1947.), hogy az elektrokémiai potenciál felbontása kémiai és elektromos részre önkényes és nincs fizikai értelme.

A reális potenciált viszont két jól definiált és meghatározható mennyiség különbségeként definiáljuk, tehát ez a mennyiség is elvileg meghatározható. Így az elektronkilépési munkák kísérletileg meghatározható mennyiségek, amelyekkel gyakran találkozhatunk az irodalomban.

Az elektrokémiai potenciálok két, kémiai és elektromos részre történő felbontásának jogossága körüli éles viták századunk huszas éveinek végén és a harmincas évek elején bontakoztak ki.

Az egyik oldalon a már többször idézett Guggenheim (E.P. Guggenheim: J. Phys. Chem. **33**, 842, 1929.), a másik oldalon Lange és munkatársai álltak (E. Lange, K.P.Miščenko: Z. Phys. Chem. **149**, 1, 1930).

Guggenheim álláspontját már ismertettük, most érdemes szemügyre venni a másik oldal véleményét:

"A Galvani- és a Volta-potenciálok között a lényeges különbség az, hogy az előbbiek bár a fázis belseje által meghatározott definiált nagyságúak, de abszolút értékük — néhány kivételtől eltekintve — általában méréssel vagy számítással kifogástalanul nem hozzáférhető. (...heute noch nicht zugänglich sind .....)"

Ellentétben Guggenheimmel az elvi probléma felett a szerzők átsiklanak és azt a benyomást keltik mintha jelenlegi tudásunk, technikánk hiányosságáról volna szó.

Így nem csoda, hogy ez a szemlélet beszivárgott tankönyvekbe, alapvető monográfiákba, sőt a zavart olykor az is fokozta, hogy Guggenheim és Lange nézeteit eklektikusan összeboronálták. (Egyébként ez érezhető a már bemutatott IUPAC-definíciók esetében is.)

Az elektrokémiai potenciál felbontása kémiai és elektromos részre rendkívül kényelmesnek bizonyul, de többnyire zsákutcába visz. A Galvani-potenciálkülönbségek "számítására" vonatkozó összefüggések, illetve a Galvani-potenciálkülönbség és az elektródpotenciál azonosságának téves elképzelése tanúsítja ezt a legjobban.

E téves elképzeléshez többféle logikusnak tűnő úton jutottak el az elmúlt egy évszázad alatt. Ezek közül kettőt mutatunk be.

A) "Termodinamikai levezetés" (Erdey-Grúz T. és Schay G.: Elméleti Fizikai Kémia III. kötet, 1962.)

A kiindulási alap:

"Az elektród és elektrolit közötti potenciálkülönbséget elektródpotenciálnak..... nevezik" azaz az elektródpotenciál azonos a Galvani-potenciálkülönbséggel. Erre épül a további gondolatmenet az elektródpotenciál kiszámítására. "Az elektródpotenciál.... az elektródon kialakuló *dinamikus egyensúlynak* a következménye. .....

Az elektródpotenciált könnyen kiszámíthatjuk az általános egyensúlyi feltételből, amely szerint egyensúlykor a reverzibilis átalakulás maximális hasznos munkája nulla. ..... Az elektródfolyamatban szabad elektromos töltésű ionok vesznek részt, amelyeknek az oldat és fém közötti átmenet közben a termodinamikus potenciáltól származó "kémiai" munkán kívül a kettős-rétegben uralkodó elektromos potenciálkülönbségből eredő tisztán elektromos munkát is kell végezniök. Egyensúly tehát akkor jön létre, ha a ΔG szabadentalpia-különbségnek (tisztán "kémiai" potenciálkülönbségnek) és az ε elektromos potenciálkülönbségnek (elektródpotenciálnak) megfelelő, tisztán elektromos munka összege nulla. Mivel 1 mól z vegyértékű ion ε potenciálkülönbségen való áthaladás közben $zF\varepsilon$ munkát végez (ε előjelét illetően l. alább), a fém és az oldat közötti ionizációs egyensúly feltétele

$$L = \Delta G - zF\varepsilon = 0 \qquad (161)$$

Mivel

$$\Delta G = \mu_{ion} - G_{fém} = \mu^{o}_{T,ion} + RT\ln a_{ion} - G_{fém}$$

ahol $G_{fém}$ a szilárd fém szabadentalpiája, $\mu^{o}_{T,ion}$ az oldott fémionok kémiai normálpotenciálja T hőmérsékleten, a_{ion} pedig a fémionok aktivitása az oldatban, mely a c_i ionkoncentrációval a következő összefüggésben áll: $a_{ion} = \gamma_i c_i$ (γ_i az ion aktivitási koefficiense). ΔG értékét behelyettesítve (161)-be:

$$L = \mu^{o}_{T,ion} + RT\ln a_{ion} - G_{fém} - zF\varepsilon = 0$$

Ebből az elektródpotenciál értéke *(Nernst-féle képlet)*:

$$\varepsilon = \frac{\mu^{o}_{T,ion} - G_{fém}}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln a_{ion} \qquad (162)$$

ill.

$$\varepsilon = \varepsilon^{o} + \frac{RT}{zF}\ln a_{ion} \qquad (163)$$

amelyben

$$\varepsilon^{o} = \frac{\mu^{o}_{T,ion} - G_{fém}}{zF} \qquad (164)$$

a kérdéses fémelektród *elektrokémiai normálpotenciálja."*

A fenti idézetben termodinamikai egyensúlyok tárgyalásánál a "kémiai" és "elektromos" munka önkényes szétválasztása a gondolatkísérletben történik ($\varepsilon = \Delta\varphi$ a korábbi terminológiánk szerint).

Ennél fejlettebb az a levezetésmód, amelynél az elektrokémiai potenciálokkal operálnak, azaz a kémiait és az elektromost eleve szétválasztják.

A következőkben a fenti példát adaptáljuk ehhez a leírásmódhoz.

B) Levezetés az elektrokémiai potenciálokon keresztül.

A szóbanforgó ion elektrokémiai potenciálja egyensúly esetén az oldat- és fémfázisban azonos

$$\tilde{\mu}^{oldat}_{ion} = \tilde{\mu}^{fém}_{ion}$$

azaz

$$\mu^{o,oldat}_{ion} + RT\ln a_{ion} + zF\varphi^{oldat} = \mu^{o,fém}_{ion} + zF\varphi^{fém}$$

és ebből

$$\Delta\varphi = \frac{\mu^{o,oldat}_{ion} - \mu^{fém}_{ion}}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln a_{ion}$$

vagyis lényegében ugyanarra az eredményre jutottunk, ha eltekintünk $\mu^{fém}_{ion}$ és $G_{fém}$ közötti különbségtől, amely eltérés arra enged következtetni, hogy $G_{fém}$ helytelenül szerepel az első levezetésnél, ugyanis

$$G_{fém} = \tilde{\mu}^{fém}_{ion} + z\tilde{\mu}^{fém}_{elektron} = \mu^{fém}_{ion} + z\mu^{fém}_{elektron}$$

Az utóbbi levezetéshez hasonló levezetések nagy számban találhatók a legújabb tankönyvekben is, igaz többnyire már utalnak az értelmezési nehézségekre is. Ezt illusztrálhatja a J. Koryta, J. Dvořak, L. Kavan: Principles of Electrochemistry (Wiley, 1993) c. könyvből vett idézet:

"Mint azt J.W. Gibbs 1875-ben kifejtette, termodinamikai eljárások nem alkalmazhatók kémiailag különböző fázisok közötti Galvani-potenciálkülönbségek mérésére. Így ..... a levezetett egyenletek* ..... nem igazolhatók egyensúlyi mennyiségek mérésével. Mindazonáltal levezetésük megsem volt érdektelen, mivel, mint azt a 3.2. fejezetben majd bemutatjuk, ezeknek az összefüggéseknek az alakja analóg a több Galvani-potenciálkülönbségből álló egyensúlyi elektród-potenciálokra érvényes összefüggésekkel."

Az utóbbi megállapítást és azt a gyakran emlegetett tényt, hogy egy adott cellában az egyes Galvani-potenciálkülönbségekre levezetett összefüggések összegzésével a teljes cellareakció potenciáljára érvényes szabatos termodinamikai kifejezést kapjuk meg gyakran a Galvani-potenciálok szerepeltetése létjogosultságának igazolására használják fel.

Valójában egy termodinamikai trivialitásról van szó, körfolyamatban a termodinamikai potenciálfüggvények értéke nem változik. Ez belátható, ha tekintetbe vesszük, hogy milyen kiindulási feltételeink voltak.

1) A cella teljes potenciálja (a két, azonos fémből álló végződés között fellépő potenciálkülönbség) a cellában kialakuló Galvani-potenciálok összegével egyenlő.

2) A komponensek elektrokémiai potenciálját önkényesen, de egyértelműen definiált módon két fiktív részre osztottuk.

Bármilyen más felbontás ugyanahhoz a végeredményhez kell hogy vezessen, ha nem sértjük meg a termodinamikát.

Két egymással egyensúlyban levő fázis elektromos potenciálja

Valamely két fázis (α és β) közötti Volta-potenciálkülönbséget, ha valamely B elektromos töltéssel rendelkező anyagfajtára nézve egyensúly áll fenn a két fázis között, azaz

$$\tilde{\mu}^{\alpha}_{B} = \tilde{\mu}^{\beta}_{B}$$

$$\alpha^{\alpha}_{B} + z_B F\psi^{\alpha} = \alpha^{\beta}_{B} + z_B F\psi^{\beta}$$

akkor a

$$\Delta^{\beta}_{\alpha}\psi = \left(\alpha^{\alpha}_{B} - \alpha^{\beta}_{B}\right)\Big/ z_B F \qquad (1)$$

kifejezés adja meg. Ebből következik, hogy az elektromos töltéssel nem rendelkező α és β fázis összeérintése esetén — ha kialakul a B anyagfajtára vonatkozó egyensúly — két elvileg jól mérhető külső potenciálértéket $\left(\varphi^{\alpha}\text{ és }\varphi^{\beta}\right)$ rendelhetünk a rendszerhez. Ha ψ^{α}_{B} és ψ^{β}_{B} nem függ a fázisokon levő töltés nagyságától, akkor akár különböző elektromos töltéssel rendelkező fázisokból is kiindulhatunk, s így ψ^{α} vagy ψ^{β} teljesen tetszőleges nagyságú lehet, de a $\psi^{\alpha} - \psi^{\beta}$ különbségre továbbra is érvényes marad a (4) összefüggés. Ugyancsak tetszőlegesen beállítható ψ^{α} vagy ψ^{β} értéke oly módon, hogy az összeérintésre kerülő, töltéssel nem rendelkező α- és β-fázis mennyiségi viszonyait változtatjuk meg.

Lényegében arról van szó, hogy a két fázis összeérintése előtt B anyagfajta elektrokémiai potenciálja az egyik (pl. a β-) fázisban nagyobb, mint a másik (α-) fázisban. Az összeérintés és az egyensúly beállása után az elektrokémiai potenciálok B-re nézve mindkét fázisban megegyeznek, annak következtében, hogy bizonyos mennyiségű B-ion a β-fázisból átlépett az α-fázisba. Mivel a fázisok belsejében elektroneutralitást tételezünk fel, az anyag és töltés többlete, illetve hiánya a felületen jelentkezik s ennek tulajdonítható a külső potenciál. A fázisok mennyiségi arányának változtatásával az átlépő B-ionok száma, s így a töltés nagysága változik. B anyagfajta egyensúlyi $\tilde{\mu}^{e}_{B}$ elektrokémiai potenciálja bármilyen α^{α}_{B} és α^{β}_{B} közötti értéket felvehet, ha eredetileg egyik fázis sem volt töltve, de a $\psi^{\alpha} - \psi^{\beta}$ különbség változatlan marad. Mindez természetesen következik az egyensúly esetén érvényes $\alpha^{\alpha}_{B} + z_B F\psi^{\alpha} = \alpha^{\beta}_{B} + z_B F\psi^{\beta}$ egyenlőségből. Az elmondottak alapján megállapíthatjuk, hogy egymással érintkező két fázisból álló egyensúlyi rendszer nem jellemezhető egyetlen elektromos potenciálértékkel, de a Volta-potenciálkülönbség a rendszerre jellemző, jól definiált mennyiség.

Amennyiben bevezetjük azt a korlátozást, hogy az egyik fázisra nézve a külső potenciál nulla legyen

* utalás az előzőhöz hasonló $\Delta\varphi$ levezetésekre

($\psi^\alpha = 0$ vagy $\psi^\beta = 0$), azaz az egyik fázis felületén "szabad" töltés ne legyen, akkor a rendszerre jellemző egyetlen elektromos potenciálértékkel operálhatunk, s ilyen értelemben beszélhetünk a rendszer elektromos potenciáljáról. Ezt a mennyiséget, ha a $\psi^\alpha = 0$ kikötéssel élünk, $\left[\psi^\beta\right]_r$-rel jelölve a β-fázis relatív elektromos potenciáljának nevezhetjük, amelyre a

$$\left[\psi^\beta\right]_r = \Delta^\beta_\alpha \psi = \psi^\beta = \frac{\alpha^\alpha_B - \alpha^\beta_B}{z_B F} \qquad (2)$$

összefüggés írható fel.

Lényegében arról van szó, hogy a rendszer Volta-potenciálkülönbségét a rendszer relatív elektromos potenciáljának tekintjük. A relatív elektromos potenciál definíciójának megfelelő állapot, pl. $\psi^\alpha = 0$, kísérletileg — legalábbis elvben — minden további nélkül megvalósítható, ha megfelelő elektromos potenciálú α- és β-fázisokat hozunk egymással érintkezésbe. Ha az összeérintés előtt fennáll a $\tilde{\mu}^\alpha_B < \alpha^\alpha_B < \tilde{\mu}^\beta_B$ egyenlőtlenség, akkor α- és β-fázis egy adott mennyiségi viszonyánál az összeérintést követően az egyensúlyi elektrokémiai potenciálra igaz lesz a $\tilde{\mu}^e_B = \alpha^\alpha_B$ egyenlőség, vagyis $\psi^\alpha = 0$. $\psi^\alpha = 0$ állapot egyébként úgy is elérhető, hogy β-fázis változatlan nagysága mellett a vele érintkező α-fázis nagyságát, pontosabban felületének nagyságát növeljük. Így elérhető, hogy az α-fázison a töltéssűrűség egyre kisebb, határértékben nulla lesz és $\psi^\alpha = 0$ értéknek felel meg.

A relatív elektromos potenciálok segítségével olyan különböző rendszerek — amelyek legalább egy közös, a rendszer fázisai között egyensúlyban levő elektromosan töltött anyagfajtát tartalmaznak — feszültségi sorba rendezhetők, ha egy fázist vonatkoztatási alapként kiválasztunk. Ilyen például a fémek Volta-féle potenciálsora.

Ebben az esetben az elektron a közös elektromosan töltött anyagfajta.

Elektródok esetén egy oldatfázis (S) és egy fémfázis (M) van egymással érintkezésben. Ha a fémionokra nézve egyensúly áll fenn és a $\psi_S = 0$ feltétel érvényesülését biztosítjuk, akkor a (1) egyenlet az alábbi jelölésekkel adható meg (ha z = 1 feltevéssel élünk):

$$\Delta^s_M \psi = \left[\psi_M\right]_r = \psi_M = \frac{\alpha^S_{M^+} - \alpha^M_{M^+}}{F} \qquad (3)$$

Elektródok, galváncellák

Mindaddig míg a belső egyensúlyban levő elektródot zárt rendszerként, elektromos viselkedése szempontjából önmagában vizsgáljuk, fizikai realitásnak csak a két fázis közötti Volta-potenciálkülönbség tekinthető. Ez a potenciálkülönbség a rendszerben lévő elektromos töltéssel rendelkező anyagfajták termodinamikai egyensúlyának következtében alakul ki. A Volta-potenciálkülönbség tehát termodinamikailag szabatosan meghatározott mennyiség egyensúly esetén, s nagysága a két fázis anyagi sajátságaitól függ.

Az elmondottak lényege az, hogy egy elektród önmagában termodinamikailag jól jellemezhető, de ehhez egyetlen fázis paraméterei, adatai nem elegendők. Ha arra gondolunk, hogy az elektród mindig legalább két fázisból áll, akkor annak a kérdésnek, hogy mekkora az adott elektród elektromos potenciálja, nincs értelme, mert mindegyik fázisnak más és más a potenciálja és csak arról beszélhetünk, hogy mekkora különbség van ezek között a potenciálok között. Mint láttuk, egyensúly esetén ez a különbség szabatosan definiálható és mérhető.

A közönséges megoszlási egyensúlyoknál is egyetlen fázis koncentrációadata nem nyújt felvilágosítást a rendszer egészéről. Vagy a megoszlási hányadost, vagy a másik fázisban egyensúlyban észlelhető koncentrációt kell ismernünk. Végeredményben a Volta-potenciálkülönbség ugyanazt fejezi ki, mint a megoszlási hányados, lényegében egy elektromosan töltött komponens megoszlásáról van szó.

Az oldatból és fémből álló kétfázisú rendszer tulajdonképpen akkor válik elektróddá, amikor nyitottá tesszük és a rendszer egyes komponenseinek bevitelével, vagy eltávolításával kapcsolatos termodinamikai folyamatokra, és az azokkal járó energiaváltozásokra kérdezünk rá. Ekkor azonban szembe kell néznünk azzal, hogy egy ilyen közelítésmód esetén mindig egyértelműen tisztázni kell, hogy a szóban forgó komponenseket honnan hozzuk, vagy hová visszük, illetve mi a komponens a kezdeti, illetve végállapota, különben a kérdésnek termodinamikai szempontból nincs sok értelme. Ebből viszont az következik, hogy kénytelenek vagyunk önkényesen egy referenciaállapotot választani, s így — ellentétben a Volta-potenciálkülönbséggel — abszolút mennyiségekkel a

fázisátlépésekkel kapcsolatos folyamatok nem jellemezhetők. Mivel az elektron az elektródok közös komponense, szinte magától kínálkozik, hogy a különböző elektródok összehasonlítására mennyiségi mutatóként azt a munkát tekintsük, amelyet akkor kell végeznünk, ha a fémfázisból 1 mol elektront vákuumban a végtelenbe viszünk. (A vonatkoztatási alap tehát az elektron energiája a végtelenben.) Ez a mennyiség az elektron elektrokémiai potenciálja a fémfázisban.

Az elektron elektrokémiai potenciálja a fémben, akár része az elektród egy galváncellának akár nem definiálható mennyiség, de nem független a rendszer (a fém+oldat) más komponenseinek elektrokémiai potenciáljától. Például a fémfázisban a

$$\tilde{\mu}_e^M + \tilde{\mu}_{M^+}^M = \mu_M \qquad (4)$$

kényszerkapcsolat áll fenn, ha feltesszük, hogy a fázis belseje elektromosan neutrális, azaz az elektronok és a fémionok aránya nem lehet tetszőleges. Ezen a kényszerfeltételen túlmenően különböző egyensúlyok miatt más megszorítások is jelentkezhetnek. Mindazok a törekvések, amelyek arra irányulnak, hogy az egyes elektródokhoz az elektródra jellemző ún. "egyedi" elektródpotenciál-értéket rendeljenek, lényegében az elektronok elektrokémiai potenciáljának meghatározását rejtik magukban. Töltött részecske elektrokémiai potenciálja azonban a vizsgált rendszer esetleges elektromos állapotától függ, s így teljesen tetszőleges értékű lehet. Ha viszont egy többfázisú rendszer termodinamikai és ezzel együtt elektromos egyensúlyban van, akkor az egyes fázisok között jól definiált Volta-potenciálkülönbségek tapasztalhatók. Az egyensúly csak a Volta-potenciálkülönbség nagyságára jelent megkötést, de egy kiválasztott fázis külső elektromos potenciáljának (ezek különbsége a Volta-potenciál) abszolút nagysága a körülményektől függően más és más lehet.

Ha elektródok esetén egyensúlyban a folyadékfázis külső elektromos potenciáljára vonatkozóan $\psi_s = 0$ kikötéssel élünk, akkor a fémfázis külső elektromos potenciálja egyértelművé válik. Ez a körülmény már lehetővé teszi, hogy az egyes komponensek elektrokémiai potenciáljában szerepet játszó, a külső elektromos potenciáltól származó elektrosztatikus munkát meg tudjuk adni, és így az elektron elektrokémiai potenciálja is egyértelműen megadható. Ez a mennyiség az E_k egyedi elektródpotenciál, amelynek nagysága a választott termodinamikai vonatkoztatási rendszertől függ. Ha az elektródot a galváncella részeként tekintjük, akkor arról van szó, hogy elektromos töltéssel rendelkező részecskék be- és kiáramlása történik — miközben a rendszer továbbra is belső egyensúlyban marad —, amit a Volta-potenciálkülönbség állandósága tükröz. A töltés áramlását az oldat- és a fémfázisban nem feltétlenül ugyanaz a töltött anyagfajta biztosítja. Például az oldatba anionok lépnek be, amikor a fémfázisból elektronok távoznak. A folyamattal kapcsolatos energiamérlegben egyrészt a töltéshordozók be- és kilépésével kapcsolatos munkának, másrészt a külső elektromos potenciáltól (a Volta-potenciálkülönbségtől) függő elektromos munkának kell szerepelnie. E munkák összege is felfogható elektród-potenciálként és E_k'-vel jelölhetjük.

E_k és E_k' között — adott elektród esetén — egyértelmű kapcsolat van. Két elektródból képzett galváncella esetében a cellareakció potenciálját az elektródok fenti potenciáljának különbsége szolgáltatja. A cellareakció egyenlete egyértelműen megszabja, hogy milyen kezdeti és végállapotokról van szó. Végeredményben leszögezhetjük, hogy a cellareakció potenciálja jól megközelíthető a Volta-potenciálkülönbségek felől. A kérdés részletes elemzésére vonatkozóan lásd:. *Horányi György*: Magyar Kémiai Folyóirat, *94*. 564. 1988.

A közlemény az OTKA T023056 pályázat támogatásával készült.

Összefoglalás

Az elektrokémia egyes alapfogalmainak fejlődését vizsgáltuk a Volta-oszlop születésének 200. évfordulója alkalmából.

From Galvani's frog-leg to the electrode potential. *G. Horányi*

A survey of the development of some fundamental concepts of electrochemistry is discussed on the occasion of 200th anniversary of the birth of Volta-pile.

Budapest, MTA Kutatóközpont,
Kémiai Intézet
Érkezett: 1999. IV. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VI. 25.

Bisz(benzo-18-korona-6) típusú ionofórok szintézise és felhasználása céziumszelektív folyadékmembrán-elektródok előállítására

ÁGAI Béla, BERECZKI Róbert, BITTER István és TŐKE László

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológia Tanszék, H-1111 Budapest, Műegyetem rpt 3

BUI THI Thu Lan és TÓTH Klára

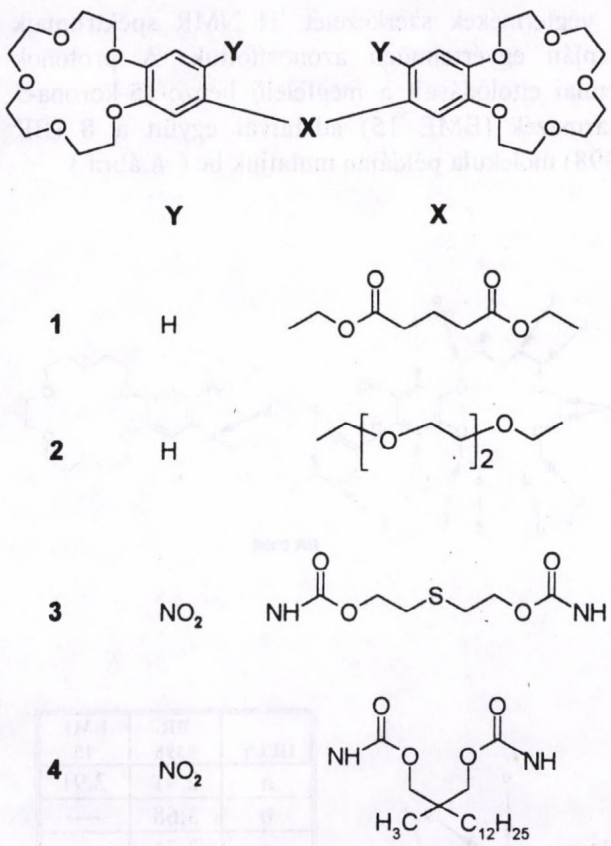
Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémia Tanszék, H-1111 Budapest, Szt. Gellért tér 4

Az elektrokémiai szenzoroknak még ma is egyik leggyakrabban használt családja az ionszelektív membránelektródok, amelyek többnyire potenciometriás elven mérik egy adott ion koncentrációját az analizálandó oldatban. Az érzékelést az elektród legfontosabb részében, a folyadékmembránban feloldott ligandum (komplexáns) és a mérendő ion közötti szelektív kölcsönhatás teszi lehetővé, amelynek következtében koncentráció-arányosan megváltozik az elektród potenciál, amit a cellafeszültség mérésével detektálnak.

A koronaéterek a hatékony szintetikus komplexánsok már harminc éve ismert képviselői, amelyek a gyűrűikben lévő *kemény* oxigén donor atomok miatt elsősorban *kemény* kationokkal, így főként alkáli-, alkáliföldfém- és ammóniumionokkal képeznek komplexeket. A koronaéter-molekula az oxigén atomjainak száma és ezzel összefüggésben a gyűrűjének átmérője alapján bizonyos szelektivitással válogat az említett kationok között azok koordinációs száma és ionátmérője szerint (pl.12- vagy 14-korona-4 a Li^+, 15-korona-5 a Na^+, 18-korona-6 a K^+, 21-korona-7 a Cs^+, stb. ionokat preferálja 1:1 sztöchiometriájú komplexként). Minthogy a koronaéter-gyűrű méretét meghaladó átmérőjű fémionok szívesen képeznek 2 korona:1 M^+ sztöchiometriájú ún. szendvicskomplexeket a kisebb gyűrűméretű ligandumokkal (pl. 12- vagy 14-korona-4 a Na^+, 15-korona-5 a K^+, 18-korona-6 a Cs^+ ionnal), ezért az egy koronaéter egységet tartalmazó ligandumok ionszelektivitása általában nem kielégítő, azaz fémionszenzorok kifejlesztésére nem alkalmasak.

Korábbi eredményeink[1,2] másokéval[3,4] összhangban arra utalnak, hogy ha két benzo-korona egységet valamilyen lánccal összekötünk, akkor az így kapott bisz-koronaéterek előnyösebbek lehetnek, azaz jóval nagyobb szelektivitással ismerik fel azokat az ionokat, amelyekkel a megfelelő mono-koronaéter-származék 2:1 sztöchiometriájú komplexet képez.

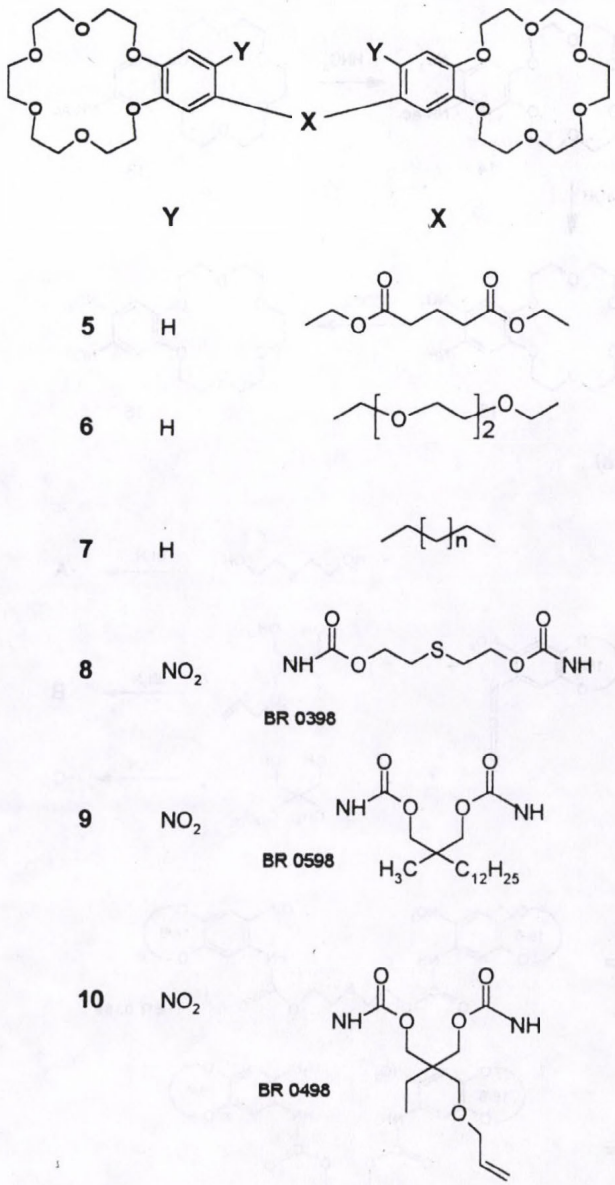
Az *1.* ábrán bemutatott bisz-koronavegyületek közül már **1** és **2** bisz(benzo-15-korona-5) származékokból készített ISE-k esetében is elfogadható, bár a valinomycinhez képest több, mint egy nagyságrenddel kisebb K^+ szelektivitásról számoltak be (K^+/Na^+ szelektivitás>10^2)[3,4]. Ez a megfigyelés arra utal, hogy ezek a molekulák (amelyek gyakorlatilag csak az összekötő lánc minőségében különböznek) stabilisabb belső szendvics komplexet alkotnak a K^+ ionnal, mint a 15-korona-5 egységek külön-külön egy-egy Na^+ ionnal. Igazi áttörést a K^+ szelektivitás illetve a káliumszelektív szenzorok előállítása terén az általunk szintetizált **3** (BME 15) és lipofil **4** (BME 44) molekulák hozták[1,2,5], amelyekből készített kálium-elektródok elektroanalitikai paraméterei elérték, illetve egyes tekintetben meghaladták a valinomycinalapú elektródéit. A **2** és **3** ligandumokhoz képest tapasztalt jelentős szelektivitásnövekedést (**4** K^+/Na^+ szelektivitás>$10^{3,2}$) elsősorban az o-nitro-fenil-uretán szerkezeti elemnek tulajdonítjuk, amely a NO_2 csoport és az NH között kialakuló erős intramolekulás H-híd (az ^1H NMR spektrumban δ NH = 10,26 ppm!) révén az ionofór konformációját preformálva a belső szendvics típusú K^+ komplex képződését segíti elő. Természetesen ebben és egyéb paraméterekben szerepet játszik az összekötő lánc hossza és minősége is.



1. ábra
Különbözõ szerkezetû K^+ szelektív bisz-koronaéter-származékok

A káliumionofórok szintézisében bemutatott "bisz-koronaéter effektus" a benzo-18-korona-6 származékokra adaptálva a várakozásnak megfelelõen céziumszelektív ligandumokhoz vezetett[6,7,8]. Míg a káliumionok koncentrációjának analitikai mérése biológiai rendszerekben (vér, vizelet, szövetállomány) az orvosdiagnosztikai és klinikai praxis nélkülözhetetlen kelléke, addig a céziumion komplexánsok szerepe túlmutat analitikai alkalmazásuk körén. Az atomerõmûvek biztonságos üzemmenetének, illetve a nukleáris emisszió ellenõrzésében a céziumionok koncentrációjának meghatározása mellett szükség van a rádioaktív cézium- izotópok (^{135}Cs, ^{137}Cs) eltávolítására is. Azok a ligandumok, amelyek kopolimerizációval vagy polimer mátrixon megkötve immobilizálhatók, ilyen célra is alkalmasak lehetnek.

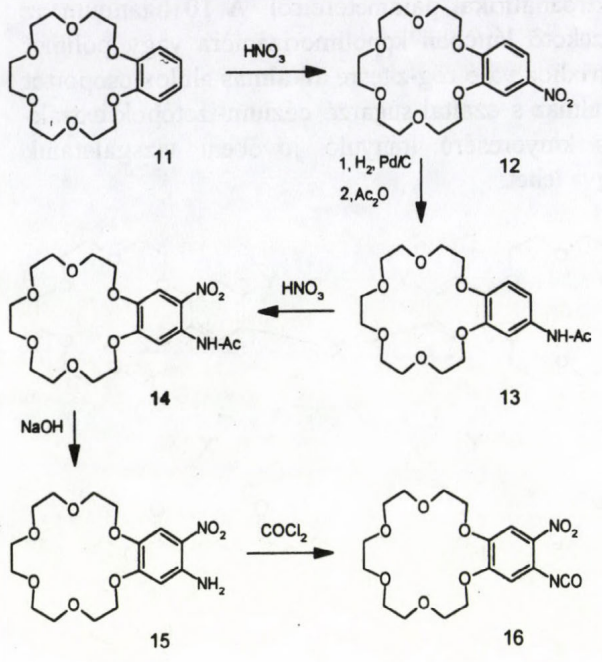
Irodalmi utalások szerint a *2.* ábrán bemutatott **5, 6** és **7** bisz-koronaéterek valóban céziumszelektív ligandumoknak tekinthetõk[6,7,8]. Közleményünkben beszámolunk a káliumszelektív **3** és **4** ligandumainknál kiválóan bevált struktura benzo-18-korona-6 típusra történõ adaptációjával elõállított **8, 9** és **10** molekulák szintéziséről (a kísérletek leírása nélkül) és a belõlük készített céziumszenzorok elektroanalitikai paramétereiről. A **10** ligandum az összekötõ láncban kopolimerizációra vagy polimer mátrixhoz való rög-zítésre alkalmas alliloxicsoportot tartalmaz s ezáltal sugárzó cézium-izotópok extrakciós kinyerésére irányuló jövõbeni vizsgálataink tárgya lehet.



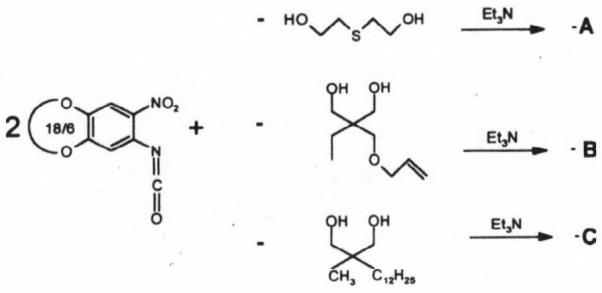
2. ábra
Különbözõ szerkezetû bisz(benzo-18-korona-6)-származékok

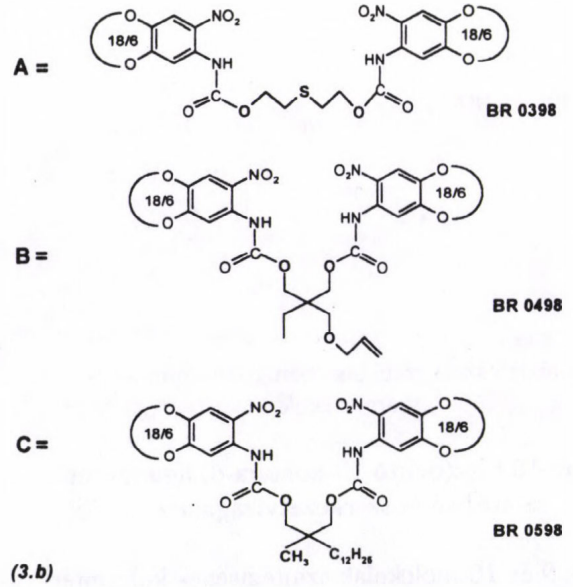
A 8, 9 és 10 bisz(benzo-18-korona-6) ligandumok szintézise és szerkezetvizsgálata

A **8, 9** és **10** molekulák szintézisének kulcsintermedierjét **-16** származékot- a **3, 4** molekulák esetében leírt 7 lépéses szintézis[1,2] adaptálásával állítottuk elõ (*3.a* ábra). Kapcsolókomponensként a K^+ ionofórok esetében leginkább bevált diolokat használtuk (*3.b* ábra).



(3.a)

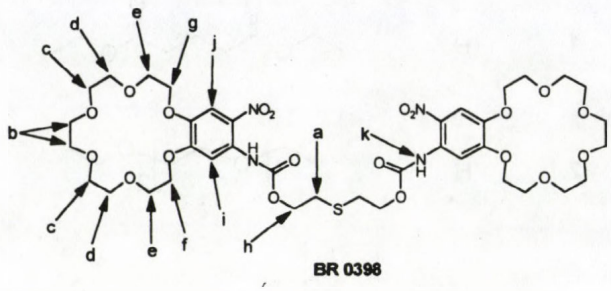


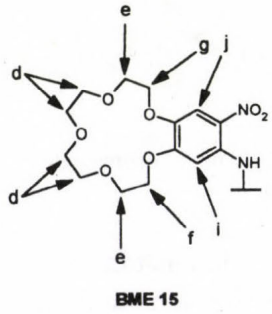


(3.b)

3. ábra
A kulcsintermedier (*a*) és a vizsgált koronaéter-származékok (*b*) szintézisének menete

A végtermékek szerkezetét ^{1}H NMR spektrumaik alapján egyértelműen azonosítottuk. A protonok kémiai eltolódásait a megfelelő benzo-15-korona-5 származék (BME 15) adataival együtt a **8** (BR 0398) molekula példáján mutatjuk be (*4.* ábra).





HELY	BR 0398	BME 15
a	2.91	2.91
b	3.68	----
c	3.71	----
d	3.76	3.75
e	3.93	3.92
f	4.17	4.15
g	4.27	4.24
h	4.38	4.38
i	7.66	7.66
j	8.12	8.11
k	10.25	10.26

4. ábra
BR 0398 és BME 15 megfelelő ^{1}H-nmr kémiai eltolódásainak összevetése

Kísérleti rész

Reagensek: Oldatkészítéshez minden esetben kvarckészülékben kétszer desztillált vizet és analitikailag legtisztább vegyszereket használtunk.

Az általunk készített lágy PVC-membránok 1 m% ligandumot (ionofórt), 33 m% PVC-t, és 64 m% lágyítót tartalmaztak. Adalékként 70 mol% (az ionofórra vonatkoztatva) kálium-tetrakisz(p-klórfenil-borátot) (KTpClPB , Fluka 60591) használtunk[9].

Membránhordozóként PVC -t (Fluka 81392), míg lágyítóként o-nitrofenil-oktilétert (o-NPOE, Fluka 73732) és bisz(2-etil-hexil)szebacátot (DOS, Fluka 84818) használtunk.

A membránkészítés során a komponenseket 2 ml THF-ban (Fluka) feloldottuk, az így elkészített oldatot 28 mm átmérõjû üveggyûrûbe öntöttük, és szûrõpapírral letakarva egy napig szobahõmérsékleten tartottuk. A THF elpárolgása után kb. 0,2 mm vastagságú membrán maradt vissza.

A membránokból 7 mm átmérõjû korongokat vágtunk ki, és ezeket Philips IS-561 típusú elektródtestbe építettük be. Belsõ elektrolitoldatként 10^{-3} mol/dm^3 CsCl-oldatot alkalmaztunk.

Cellafeszültség-mérések

A cellafeszültség-méréseket szobahõmérsékleten Radiometer-pHM digitális pH-mV-mérõvel végeztük, amelyhez egy Orion Research gyártmányú hat csatornás mérõhely-átkapcsolót csatlakoztattunk (Orion Model 605). Vonatkozási elektródként Radelkis 8201 típusú kettõs sóhidas elektródot használtunk. A sóhídelektrolit 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú LiOAc-oldat volt.

Az aktivitási koefficienseket a kiterjesztett Debye-Hückel egyenlettel[10], a folyadék-folyadék határfelületi potenciálokat a Henderson egyenlettel[10] számítottuk, HP 85B típusú számítógép segítségével.

Az elektródok koncentrációérzékenységének és szelektivitási tényezõjének meghatározása[11]

Az elektródok kalibrációs görbéjének meredekségét (S) mind CsCl-oldatokban (10^{-6}-10^{-1} mol/dm^3), mind NaCl, NH_4Cl, KCl hátterek mellett (rendre 0,1 mol/dm^3, 0,01 mol/dm^3, 0,001 mol/dm^3) meghatároztuk. Ez utóbbi adatokat használtuk fel az elektródok nátrium-, ammónium- és káliumionokra vonatkoztatott ún. kevert oldatos (FIM) szelektivitási tényezõinek meghatározására.

A cellafeszültség értékeket a kevert oldatokban az elektródok oldatba merítése után 1, 3, 5 perccel mértük. A számításokhoz az 5 perces eredmények átlagait használtuk fel.

A szelektivitási tényezõket különoldatos módszerrel is meghatároztuk (SSM) 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú fémklorid-oldatok felhasználásával.

Ezekben az oldatokban az elektród bemerítése és 1 és 5 perc várakozás után olvastuk le a cellafeszültség-adatokat. A számításhoz az 5 perces értékeket használtuk.

A potenciálmérések reprodukálhatóságának vizsgálata

A mérések reprodukálhatóságát úgy határoztuk meg, hogy az elektródokat váltakozva tízszer 10^{-3} és 10^{-4} mol/dm^3 koncentrációjú CsCl-oldatokba merítettük. A potenciáladatokat 1, 3 és 5 perccel az elektródok oldatba helyezését követõen olvastuk le, és a számításhoz az 5 perces értékeket használtuk.

Eredmények és értékelésük

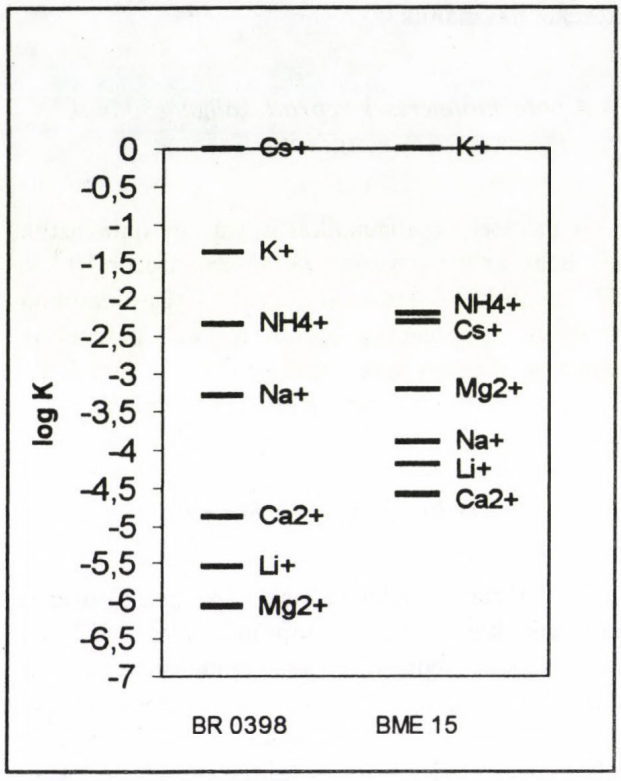
A *2.* ábrán bemutatott bisz(18-korona-6)-uretán származékokat lágy polivinil-klorid (PVC) membránokba építettük és tanulmányoztuk a molekulák kémiai szerkezete és potenciometriás szelektivitása közötti kapcsolatot. A vizsgált molekulák mindegyike tartalmazza a szelektív komplexképzés szempontjából fontos egységeket, igy a koronaétergyûrût, és a korábbi munkáinkban vizsgált bisz(15-korona-5)-származékok nagyfokú káliumion-szelektivitását eredményezõ o-nitrofenil-uretán szerkezeti elemet[2]. A koronaéter egységet összekötõ lánc természetébõl adódóan a molekulák lipofilitása eltérõ volt.

Az ionofór tartalmú PVC-membránokat eltérõ permittivitású lágyítóval (o-NPOE és DOS) készítettük, a membránok minden esetben az ionofórra vonatkoztatott 70 mol% KTpClPB adalékanyagot is tartalmaztak. Az adalékanyag-koncentráció az 1:1 sztöchiometriájú ionofór/fémkation-komplexek esetében ideálisnak tartott értéknek felelt meg[12,13].

A potenciometriás szelektivitási vizsgálatok azt mutatták, hogy a DOS-membrán-alapú elektródok szelektivitási adatai minden esetben elmaradtak az azonos összetételû o-NPOE lágyítóval készült membránelektródok megfelelõ adatai mellett, feltehetõen az ionofórok DOS lágyítóban való kisebb oldhatósága miatt. A további vizsgálatokhoz

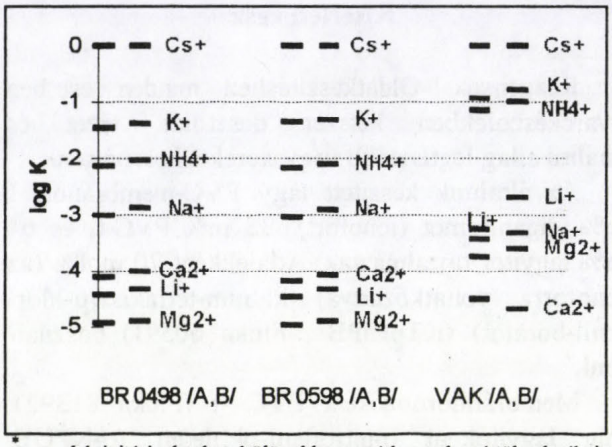
ezért o-NPOE lágyítóval készült membránokat használtunk.

A potenciometriás szelektivitási adataink a várakozásnak megfelelõen azt mutatták, hogy a nagyobb gyûrûméretû BR 0398 koronaéterrel készített elektród valóban Cs-szelektív, szemben a BME 15-tel(*5.* ábra).



5. ábra
BR 0398 és BME 15 szelektivitási tényezõinek összehasonlítása

A bisz(18-korona-6) ligandumok (ionofórok) által indukált céziumion-szelektivitás igazolása céljából ionofórokat nem tartalmazó, ún. vakmembránok felhasználásával készült elektródok potenciometriás szelektivitását is vizsgáltuk az ún. különoldatos módszerrel (SSM)[11]. A különbözõ fémkationok céziumionra vonatkoztatott szelektivitási adatait (log $K_{Cs,M}$) összefoglalóan a *6.* ábra tartalmazza. Az adatok egyértelmûen azt mutatják, hogy a ligandumok (BR 0498 és BR 0598) valóban Cs^+- ionofórként mûködnek. Az A és B jelzés az ábrán két-két azonos összetételû membránelektródal végzett méréseket jelöl.



a szelektivitási adatokat különoldatos módszerrel mértük, elméleti S-érték felhasználásával

6. ábra
BR 0498 és BR 0598 alapú membránelektródok potenciometriás szelektivitási adatai*

Megállapítható, hogy két azonos összetételû membránt tartalmazó elektróddal (A,B) mért szelektivitási adatok jó egyezést mutatnak. A szelektivitási adatok összehasonlításából az is kitûnik, hogy az ionofór tartalmú membránok szelektivitási tényezõje a vakmembránokhoz viszonyítva K^+-ionokra kb. ötször, NH_4^+-ionokra tízszer, míg Li^+- és Mg^{2+}-ionokra tizenötször nagyobb. Meglepõen jó az ionofórmentes vakmembránok Cs^+-ion-szelektivitása, ami a Cs^+ - pClTPB$^-$ ionpár kedvezõ kationcserélõ jellegének tulajdonítható[14].

A szakirodalomban közölt Cs^+ ionszelektív elektródok szelektivitását gyakran ún. kevertoldatos módszerrel (FIM) határozták meg, ezért adataink összehasonlíthatósága céljából az általunk vizsgált elektródok esetében is megmértük néhány fémion céziumionra vonatkoztatott szelektivitását ezzel a módszerrel. A különbözõ módon (SSM, FIM) meghatározott szelektivitási adatokat összefoglalóan az *1.* táblázat szemlélteti.

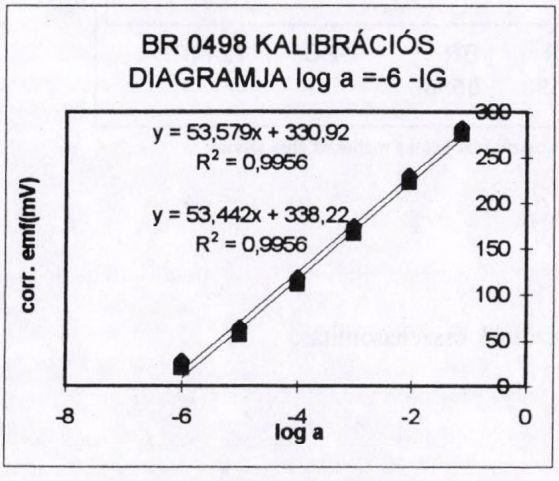
ion	BR 0398	BR 0498		BR 0598	
	SSM	*SSM*	*FIM*	*SSM*	*FIM*
Cs^+	0	0		0	
K^+	-1,37	-1,45	-1,29	-1,36	-1,27
NH_4^+	-2,34	-2,14	-2,09	-2,18	-2,08
Na^+	-3,3	-3,01	-3,03	-3,06	-2,99
Ca^{2+}	-4,88	-4,12		-4,19	
Li^+	-5,54	-4,42		-4,47	
Mg^{2+}	-6,06	-4,92		-4,97	

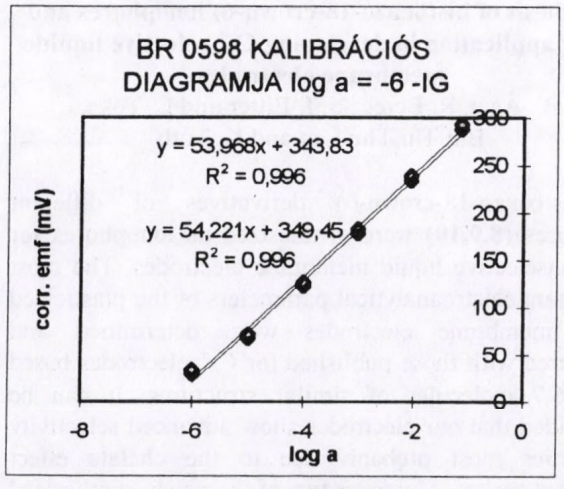
1. táblázat
Különbözõ módszerekkel meghatározott log $K_{Cs,M}$ értékek

A különbözõ módszerekkel meghatározott szelektivitási adatok az összes vizsgált vegyület esetében rendkívül hasonlóak, ami azt mutatja, hogy az elektródok mind a mérendõ mind a zavaró ionok oldatában közel elméleti potenciálválaszt mutatnak.

Az ionszelektív elektródok szelektivitása mellett rendkívül fontos az elektródok koncentráció-érzékenysége, a mérési alsóhatár és az elektródok élettartama. Megállapítottuk, hogy a BR 0398 vegyület kedvezõ szelektivitási sajátságai ellenére sem használható ionszelektív elektródok aktív anyagaként, mivel a BME 15 ligandumhoz hasonlóan, a molekula kisebb lipofilitása következtében a membránból viszonylag gyorsan kioldódik, ami a mérési eredmények drasztikus romlásához és az ionszelektivitás elvesztéséhez vezet[2].

A BR 0498 és BR 0598 ligandumok Cs^+-ion-érzékenységét eltérõ háttérelektrolitok jelenlétében vizsgáltuk. Az elektródok desztillált vízzel készült cézium-klorid-oldatokban felvett kalibrációs görbéit és kalibrációs adatait a *7.* ábrán mutatjuk be.





7. ábra
BR 0498 és BR 0598 különoldatos szelektivitási tényezõi.

Megállapítható, hogy az elektródok cézium-koncentráció-érzékenysége a 10^{-1}-10^{-5} mol/l koncentrációtartományban közel elméleti. A különbözõ háttéreletrolitok jelenlétében mért meredekség és mérési alsóhatár adatokat (DL) a *2.* táblázat tartalmazza.

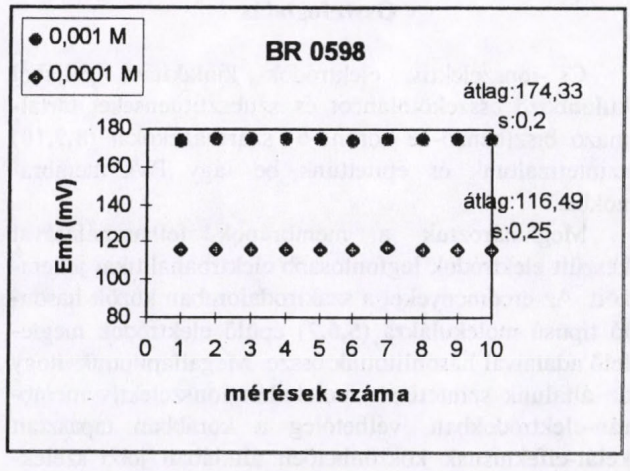
	BR 0498		BR 0598	
	S^* [mV/dekád]	*DL*	S^* [mV/dekád]	*DL*
VIZES	**56,7**	$<10^{-6}$	**57,2**	$<10^{-6}$
10^{-1} M Na^+	**57,3**	$6,5x\ 10^{-5}$	**57,5**	$6,97x\ 10^{-5}$
10^{-2} M NH_4^+	**58,0**	$7,03x\ 10^{-5}$	**58,1**	$7,2x\ 10^{-5}$
10^{-3} M K^+	**57,96**	$4,9x\ 10^{-5}$	**58,22**	$5,15x\ 10^{-5}$

Az *S* értékek háttérelektrolitot nem tartalmazó Cs^+-oldatokban log a = 1-5, míg háttérelektrolitok jelenlétében log a = 1-3 koncentráció-tartományra vonatkoznak.

2. táblázat
A vizsgált molekulák kalibrációs adatai vizes CsCl-oldatokban, illetve eltérõ háttérelektrolitok mellett felvéve

A háttéreletrolitok jelenlétében tapasztalt szûkebb dinamikus koncentrációtartományt, illetve a magasabb mérési alsóhatárt a háttérelektrolitok fémionjainak a céziumionokra vonatkoztatott szelektivitása szabja meg.

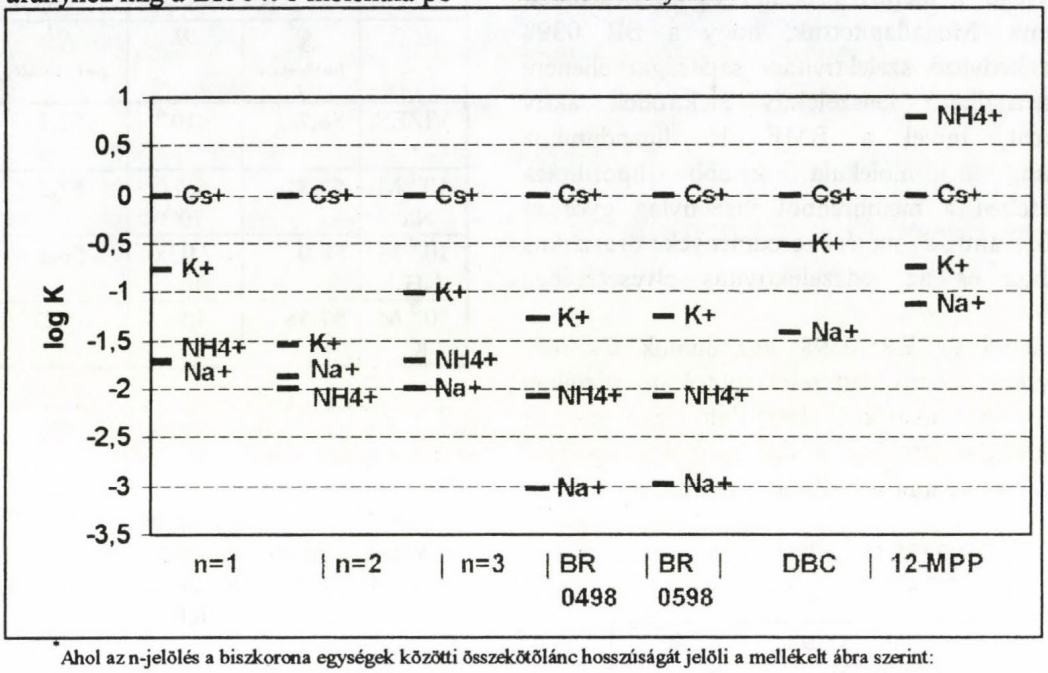
A leglipofilabb molekulánk (BR 0598) optimális membránösszetétel melletti reprodukciós adatait a *8.* ábrán mutatjuk be. A potenciáladatok kis szórása nagypontosságú analitikai mérést tesz lehetõvé.



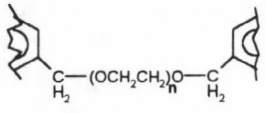
8. ábra
A BR 0598 reprodukciós adatai

A bemutatott analitikai eredmények alapján összefoglalóan megállapítható, hogy munkánk során sikerült új Cs^+-szelektív ionofórokat elõállítani, amelyek szelektivitási jellemzõi esetenként jobbak, mint a szakirodalomban közölt hasonló típusú **5, 6, 7** molekulák adatai (*9.* ábra).

További elõny, hogy a BR 0398 molekula tioéter kötése révén aranyhoz míg a BR 0498 molekula polimer mátrixhoz kötve immobilizálható. Az elõbbi lehetõség másfajta elektroanalitikai szenzorok kifejlesztésének alapja lehet. Az ionofór polimerhez történõ rögzítése viszont nagy gyakorlati jelentõséggel bírhat a különbözõ sugárzó Cs-izotópok radioaktív hulladékokból való eltávolítása szempontjából. A közeljövõben mindkét területen kutatásokat kívánunk folytatni.



*Ahol az n-jelölés a biszkorona egységek közötti összekötõlánc hosszúságát jelöli a mellékelt ábra szerint:



9. ábra
Cs^+-szelektív ionofórok szelektivitási tényezõinek összehasonlítása*

Összefoglalás

Cs^+-ionszelektív elektródok kialakítása céljából különbözõ összekötõláncot és szubsztituenseket tartalmazó bisz(benzo-18-korona-6) származékokat (**8,9,10**) szintetizáltunk és építettünk be lágy PVC-membránokba.

Meghatároztuk a membránok felhasználásával készült elektródok legfontosabb elektroanalitikai jellemzõit. Az eredményeket a szakirodalomban közölt hasonló típusú molekulákra (**5,6,7**) épülõ elektródok megfelelõ adataival hasonlítottuk össze. Megállapítottuk, hogy az általunk szintetizált molekulák ionszelektív membrán-elektródokban, vélhetõleg a korábban tapasztalt kelát-effektusnak köszönhetõen általában jobb szelektivitási tulajdonságokat mutatnak. Emellett **8** és **9** molekuláink a szilárd fázishoz való rögzítés lehetõségét is biztosítják.

Synthesis of bis(benzo-18-crown-6) ionophores and their application in developing Cs^+-selective liquide membrane electrodes

B. Ágai, R. Bereczki, I. Bitter and L. Tõke,
Bui Thi Thu Lan and K. Tóth

Bis(benzo-18-crown-6) derivatives of different structures (**8,9,10**) were synthesized as ionophores for Cs^+ ionselective liquid membrane electrodes. The most important electroanalytical parameters of the plasticized PVC membrane electrodes were determined and compared with those published for Cs^+ electrodes based on **5,6,7** molecules of similar structures. It can be concluded that our electrodes show advanced selectivity properties most probably due to the chelate effect observed earlier. Moreover two of the newly synthesized molecules (**8,9**) have the advantages to immobilize on solid supports.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás anyagi feltételeit az OTKA-T 015677 és a T016583 kutatatási pályázatok biztosították, amelyekért a szerzők köszönetet mondanak.

IRODALOM

[1] *L. Tőke,I. Bitter, B. Ágai, É. Csongor, E. Lindner, K. Tóth, M. Horváth, S. Harfouch, E. Pungor:*: Liebigs Ann. Chem., 349. 1988.

[2] *, E. Lindner, K. Tóth, M. Horváth, , E. Pungor, B. Ágai, I. Bitter, Z. Hell, L. Tőke:* Frezenius Z. Anal. Chem. ***322***. 157. 1985.

[3] *K. Kimura, T. Maeda, H. Tamura T. Shono:* J. Electroanal. Chem. ***95***. 91. 1979.

[4] *, K.H. Wong, H.L Ng.*:: Tetrahedron Lett. ***1979***, 4295

[5] *K. Tóth, , E. Lindner, M. Horváth, J. Jeney I. Bitter, B. Ágai, T.Meisel, L. Tőke:* Anal. Lett. ***22***.1185. 1989.

[6] *K. Kimura, H. Tamura, T. Shono:* J. Electroanal. Chem. ***105***. 335. 1979.

[7] *K.W. Fung, K.H. Wong:* J. Electroanal. Chem. ***111***. 359. 1980.

[8] *E. Luboch, A. Cygan, J.F Biernat:* Tetrahedron, ***47***. 4101. 1991.

[9] *A. Craggs, , G.J. Moody, J.D.R. Thomas:*J. Chem. Educ. ***51***. 541. 1974.

[10] *P.C. Meier, D. Ammann, , W.E. Mor,. W. fSimon:* In Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices, *J. Koryta,* Ed., Wiley, New York, 1980.

[11] *G.G. Guilbault, R.A. Durst, M.S. Frant, H. Freiser, , E.H. Hansen, T.S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N.M. Rice, T.J. Rohn, W. Simon, J.D.R. Thomas:* Pure Appl. Chem. ***48***. 127. 1976.

[12] *P.M. Gehrig, W.E. Morf, M. Welti, , E. Pretsch, W. Simon:* Helv. Chim. Acta ***73***. 203. 1990.

[13] *R. Eugster, P.M. Gehrig, W.E. Morf U.E. Spichiger, W. Simon:* Anal. Chem. ***63***. 2285. 1991.

[14] *E.W. Baumann:*Anal. Chem. ***48***. 548. 1976.

Budapesti Műszaki Egyetem
Érkezett: 1999. IV. 23.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VI. 18.

Az ideálisan polarizálható határfelületi fázisra érvényes Gibbs-féle adszorpciós egyenlet hibás megfogalmazása a IUPAC-ajánlásokban[1, 2]

LÁNG Győző és HORÁNYI György

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32.
MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Az ideálisan polarizálható határfelületi fázisra érvényes Gibbs-féle adszorpciós egyenlet a "Határfelületi fázisok elektromosan vezető fázisok között"[1] c. szabályzatban az eredeti IUPAC-ajánlásokból[2] eredően elvileg hibás alakban szerepel. A hiba feltehetően onnan származik, hogy a IUPAC-ajánlás megfogalmazásakor a lehető legtömörebb formában kívántak egy általános érvényű egyenletet felírni, holott — mint ezt látni fogjuk — az egyenlet teljesen általános alakban úgy, hogy abban elektromosan semleges komponensek kémiai potenciáljai szerepeljenek, csak nagyon nehezen, illetve egyáltalán nem adható meg.

Ahhoz, hogy az egyenlettel kapcsolatos problémát világosan láthassuk mindenekelőtt a szóbanforgó IUPAC-adaptáció[1] idevágó részét kell szemügyre vennünk.

"A csak elektromosan semleges anyagfajtákat tartalmazó határfelületi fázisok viselkedésétől eltérő sajátságok mutatkoznak, ha a határfelületi fázis ideálisan polarizálhatónak tekinthető. Ezzel az elnevezéssel jelöljük a határfelületi fázist, ha az érintkező két fázisban nincs közös elektromosan töltött komponens. Ez a helyzet vagy egyensúlyi okokból, vagy a töltésátlépés (erősen gátolt) kinetikája miatt alakulhat ki, de a végeredmény egyértelműen az, hogy a határfelületi fázis áthatolhatatlannak bizonyul az elektromosan töltött anyagfajták számára.

Ilyen határfelületi fázisok esetén a határfelületi tartományt célszerű két, az egyik fázisban (α) jelenlévő elektromosan töltött anyagfajtákat tartalmazó, és a másik fázisban (β) jelenlevő elektromosan töltött anyagfajtákat tartalmazó részre osztani.

A határfelületi fázis bármelyik oldalának egységnyi felületén levő valóságos töltést az elektromosan töltött anyagfajták felületi többletének segítségével fejezhetjük ki.

$$\sigma^{\alpha} = \sum_i z_i F \Gamma_i^{\alpha} \qquad (4.3.1)$$

$$\sigma^{\beta} = \sum_i z_i F \Gamma_i^{\beta} \qquad (4.3.2)$$

A (4.3.1) egyenletben az α fázisban, a (4.3.2) egyenletben a β fázisban jelen levő valamennyi elektromosan töltött anyagfajtára terjed ki az összegezés. A határfelületi fázis egészében véve elektromosan semleges, azaz:

$$\sigma^{\alpha} + \sigma^{\beta} = 0 \qquad (4.3.3)$$

Ideálisan polarizálható határfelületi fázis esetén a Gibbs-féle adszorpciós egyenletnek tartalmaznia kell egy olyan tagot, amely a σ töltés és a két csatlakozó fázis egy-egy elektromosan töltött anyagfajtájának elektrokémiai potenciáljából képzett különbség változásának szorzata

$$\sigma^{\alpha} d\varepsilon . \qquad (4.3.4)$$

ε-ra a

$$F\varepsilon = \left(\tilde{\mu}_B^{\alpha}/z_B\right) - \left(\tilde{\mu}_C^{\beta}/z_C\right) \qquad (4.3.5)$$

összefüggés írható fel, amelyben B és C elektromosan töltött anyagfajtát jelöl az α, ill. a β fázisban.

A 4.3.5. egyenletben szereplő elektrokémiai potenciálkülönbség elektromosan töltött anyagfajtákból képzett, elektromosan semleges kombinációk (sók, fémek stb.) kémiai potenciáljának összegével és két elektród (pl. az α fázis, ha az elektronvezető, és egy vonatkoztatási elektród) potenciáljának különbségével fejezhető ki. Ha a vonatkoztatási elektród a β fázis valamelyik kationjával (anionjával) van egyensúlyban, akkor E-t

+ (-) alsó indexszel látjuk el. Állandó hőmérsékleten és nyomáson:

$$d\varepsilon = dE_{+(-)} \qquad (4.3.6.)$$

Ily módon a Gibbs-féle adszorpciós egyenlet az

$$sdT - \tau dp + d\gamma + \sigma^{\alpha} d\varepsilon + \sum \Gamma_j d\mu_j = 0 \qquad (4.3.7)$$

alakot ölti, amelyben j a fázis elektromosan semleges komponenseit jelöli, és az összegezés egy-egy komponens kivételével mindkét fázis valamennyi komponensére kiterjed. A $\sigma^{\alpha} d\varepsilon$ tagot nem lehet kiküszöbölni és így nem kaphatunk a (4.2.1) egyenlethez hasonló összefüggést. A (4.3.7) egyenletet gyakran elektrokapillár egyenletnek nevezik, mivel az elektrokapillaritás jelenségét — a határfelületi feszültség függését a határfelületi fázis elektromos állapotától — is leírja."

A 4.3.7 egyenlet $\sum \Gamma_j d\mu_j$ alakban megadott tagjáról könnyen belátható, hogy nem felelhet meg a mindennapi tapasztalatból következő és az egyszerű esetekre szabatosan levezetett egyenletekből fakadó követelményeknek. Mivel a szóbanforgó összegben csak Γ_j-t tartalmazó tagok szerepelnek, arra a következtetésre kell jutnunk, hogy a Gibbs-féle adszorpciós egyenlet segítségével csak elektromosan semleges komponensek (relatív) felületi többletkoncentrációját tudjuk meghatározni.

Ez az állítás azonban ellentmond annak a jól ismert ténynek, hogy egyetlen elektrolit esetén a kation vagy anion felületi többletkoncentrációját a referenciaelektród megválasztásától függően termodinamikai szempontból egyértelműen és — legalábbis elvileg — kifogástalanul meg tudjuk határozni. Az viszont teljesen nyilvánvaló, ha egy általánosnak tekintett összefüggés még a legegyszerűbb esetben sem érvényes, akkor feltétlenül el kell vetnünk.

Mindenesetre világos, hogy amennyiben 4.3.2. egyenletben μ_j-vel jelöljük a neutrális komponensek kémiai potenciálját, akkor a megfelelő felületi többletkoncentrációk nem lehetnek ugyanazoknak az anyagfajtáknak a felületi többletkoncentrációi, hanem Γ_j helyett a 4.3.1 és 4.3.2 egyenletekben feltüntetett különböző Γ_i-knak illetve azok kombinációinak kell szerepelnie.

A Gibbs-féle adszorpciós egyenlet szabatos felírása valamilyen általánosított alakban azonban korántsem egyszerű feladat, mint ezt Mohilner több mint harminc évvel ezelőtt kifejtette[3]. Érdemes Mohilner gondolatmenetét bemutatni és eljárását egy viszonylag egyszerű rendszeren szemléltetni.

Mohilner szerint:

"Az elektrokapilláris mérések, mint minden más elektrokémiai mérés, egy teljes, azaz két elektródból álló cella használatát követeli meg. Az egyik elektród az ideálisan polarizálható elektród, a másik egy reverzibilis töltésátlépést megvalósító elektród.....

Azt azonban világosan kell látnunk, hogy ez az elektród nem lehet akármilyen "állandó potenciálú" referenciaelektród, mint például a telített kalomel-elektród, hanem az S oldatba merülő olyan elektródról van szó, amely (nernsti értelemben) reverzibilis az oldat valamelyik ionjára nézve.....

Az elektrokapilláris cellának ezt az elektródját indikátorelektródnak nevezzük és IN-nel jelöljük. Azt az iont, amelyre nézve IN-elektród reverzibilis, indikátorionnak nevezzük.....

c fajta kationt és *a* fajta aniont tartalmazó S-oldat számos különféle úton állítható elő. A termodinamikai tárgyalás céljából azonban a legmegfelelőbb, ha feltételezzük, hogy az oldat ionjai binér sókból származnak. A kiválasztható *ca* számú binér sóból a következő módon választhatunk ki ($c + a - 1$) binér sót:

Ha az indikátorelektród a j' kationra nézve reverzibilis, önkényesen kiválaszthatunk mellé egy aniont, mondjuk k'-t: Ha viszont az indikátor-elektród k' anionra reverzibilis, akkor egy kationt választhatunk ki mellé, és ez, az előbbi példát tartva szem előtt, legyen j'. Mindkét esetben ugyanazt a j'-t és k'-t tartalmazó binér sót választottuk ki, amelyet indikátorsónak nevezünk. Az elektrolitoldatot ekkor ($c + a - 2$) további binér sóból összetettként foghatjuk fel, amelyek közül (c-1) számú, az indikátorsóval közös k' aniont, míg a visszamaradó (a-1) só az indikátorsóval közös j' kationt tartalmazza."

Így a Gibbs-féle adszorpciós egyenlet ideálisan polarizálható elektród és kationra reverzibilis indikátorelektród esetén állandó T hőmérsékleten és p nyomáson a következő alakot ölti[3]

$$d\gamma = -\sigma_M dE_+ - \sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_{j \neq j'} \left(\Gamma_j / \nu^+_{jk'}\right) d\mu_{jk'} - \sum_{k \neq k'} \left(\Gamma_k / \nu^-_{j'k}\right) d\mu_{j'k} - \sum_h \Gamma_h d\mu_h - \left[\left(\Gamma_{k'} / \nu^-_{j'k'}\right) - \left(\frac{1}{|z_{k'}| \nu^-_{j'k'}}\right) \sum_{j \neq j'} \Gamma_j z_j\right] d\mu_{j'k'} \qquad (1)$$

amelyben σ_M a határfelület fémoldali felületén a töltéssűrűség, i alsó indexek a fémfázisban levő komponenseket, h index az oldatbeli semleges komponenseket jelöli. γ a fajlagos felületi energia, Γ-val jelöljük a komponensek felületi többleteit, ν a sót

alkotó ionok sztöchiometriai számát, z az ionok töltésszámát, μ a sók kémiai potenciálját jelöli.

Az (1) egyenlet még két, a Gibbs–Duhem egyenletek segítségével kiküszöbölhető változót tartalmaz. Állandó hőmérsékleten és nyomáson az ideálisan polarizálható elektródra érvényes egyenlet a

$$d\gamma = -\sigma_M dE_+ - \sum_{i\neq i'}\left[\Gamma_i - \left(\frac{x_i}{x_{i'}}\right)\Gamma_{i'}\right]d\mu_i$$
$$- \sum_{j\neq j'}\left[\left(\Gamma_j/\nu^+_{jk'}\right) - \left(\frac{x_{jk'}}{x_{h'}}\right)\Gamma_{h'}\right]d\mu_{jk'}$$
$$- \sum_{k\neq k'}\left[\left(\Gamma_k/\nu^-_{j'k}\right) - \left(\frac{x_{j'k}}{x_{h'}}\right)\Gamma_{h'}\right]d\mu_{j'k} \qquad (1a)$$
$$- \sum_{h\neq h'}\left[\Gamma_h - \left(\frac{x_h}{x_{h'}}\right)\Gamma_{h'}\right]d\mu_h$$
$$-\left\{\left[\left(\Gamma_{k'}/\nu^-_{j'k'}\right) - \left(\frac{x_{j'k'}}{x_{h'}}\right)\Gamma_{h'}\right] - \left(\frac{1}{|z_{k'}|\nu^-_{j'k'}}\right)\sum_{j\neq j'}\Gamma_j z_j\right\}d\mu_{j'k'}$$

alakot ölti. Ezt az egyenletet nevezzük "elektrokapilláris egyenletnek". (1/a) egyenletben i' a referenciafémet, h' az oldatfázis önkényesen választott elektromosan semleges komponensét jelenti; h' rendszerint az oldószer. A komponensek relatív felületi többletének fogalmát bevezetve (1/a) egyenlet az alábbi egyszerűsített formában írható fel:

$$d\gamma = -\sigma_M dE_+ - \sum_{i\neq i'}\Gamma_{ii'}d\mu_i$$
$$- \sum_{j\neq j'}\Gamma_{jh'}/\nu^+_{jk'}d\mu_{jk'} - \sum_{k\neq k'}\Gamma_{kh'}/\nu^-_{j'k}\,d\mu_{j'k}$$
$$- \sum_{h\neq h'}\Gamma_{hh'}d\mu_h \qquad (1b)$$
$$-\left[\left(\Gamma_{k'h'}/\nu^-_{j'k'}\right) - \left(\frac{1}{|z_{k'}|\nu^-_{j'k'}}\right)\sum_{j\neq j'}\Gamma_{jh'}z_j\right]d\mu_{j'k'}$$

A továbbiakban kimutatjuk, hogy az (1) egyenlet alapján egy olyan egyszerű rendszer esetében is, mikor egy tiszta fém érintkezik például K^+, H^+, SO_4^{2-}, HSO_4^- és ClO_4^- ionokat tartalmazó oldattal[4] az adszorpciós egyenlet többféle módon adható meg.

Az egyszerűség kedvéért Parsons és Devanathan módszerét alkalmazhatjuk[5]. E módszer szerint időlegesen felfüggesztjük az elektroneutralitás követelményét, végrehajtunk bizonyos matematikai műveleteket, amelyek a Gibbs-féle egyenlet levezetéséhez szükségesek, majd figyelembe vesszük az elektroneutralitás követelményét. A fémfázisban formálisan $M^+ + e^- \rightleftharpoons M$ egyensúlyt tételezünk fel. A választott példa esetében a Gibbs féle adszorpciós egyenlet a következő alakot ölti:

$$-d\gamma = \Gamma_e d\tilde{\mu}_e^M + \Gamma_{M^+}d\tilde{\mu}_{M^+} + \Gamma_{H^+}d\tilde{\mu}_{H^+}$$
$$+ \Gamma_{K^+}d\tilde{\mu}_{K^+} + \Gamma_{HSO_4^-}d\tilde{\mu}_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}d\tilde{\mu}_{SO_4^{2-}} \qquad (2)$$
$$+ \Gamma_{ClO_4^-}d\tilde{\mu}_{ClO_4^-} + \Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O}$$

A (2) egyenletben szereplő ionos anyagfajták közül azonban nem mindegyik független a $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ egyensúly miatt. Vagy a H^+ és SO_4^{2-} vagy H^+ és HSO_4^- vagy a HSO_4^- és SO_4^{2-} ionok tekinthetők független ionos anyagfajtáknak.

Ennek a körülménynek betudhatóan a (2) egyenlet az alábbi három lehetséges formában írható fel.

$$-d\gamma = \Gamma_e d\tilde{\mu}_e^M + \Gamma_{M^+}d\tilde{\mu}_{M^+} + \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{HSO_4^-}\right)d\tilde{\mu}_{H^+}$$
$$+ \Gamma_{K^+}d\tilde{\mu}_{K^+} + \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right)d\tilde{\mu}_{SO_4^{2-}} \qquad (2a)$$
$$+ \Gamma_{ClO_4^-}d\tilde{\mu}_{ClO_4^-} + \Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O}$$

$$-d\gamma = \Gamma_e d\tilde{\mu}_e^M + \Gamma_{M^+}d\tilde{\mu}_{M^+} + \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right)d\tilde{\mu}_{H^+}$$
$$+ \Gamma_{K^+}d\tilde{\mu}_{K^+} + \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right)d\tilde{\mu}_{HSO_4^-} \qquad (2b)$$
$$+ \Gamma_{ClO_4^-}d\tilde{\mu}_{ClO_4^-} + \Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O}$$

$$-d\gamma = \Gamma_e d\tilde{\mu}_e^M + \Gamma_{M^+}d\tilde{\mu}_{M^+} + \Gamma_{K^+}d\tilde{\mu}_{K^+}$$
$$+ \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{HSO_4^-}\right)d\tilde{\mu}_{HSO_4^-}$$
$$+ \left(\Gamma_{SO_4^{2-}} - \Gamma_{H^+}\right)d\tilde{\mu}_{SO_4^{2-}} \qquad (2c)$$
$$+ \Gamma_{ClO_4^-}d\tilde{\mu}_{ClO_4^-} + \Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O}$$

Az M fém és egy második T fém érintkezésére $\tilde{\mu}_e^{T,I} = \tilde{\mu}_e^M$. Ugyanazzal a T fémmel hozzuk érintkezésbe az indikátorelektródot (I és II a cella két végződését jelzi).

Ha azzal a (jogos) feltevéssel élünk, hogy a fém (semleges atomok) kémiai potenciálját a határfelületi fázisban állandónak tekinthetjük, azaz $d\mu_M=0$, akkor a (2) valamint (2a-c) első két tagját a $-\frac{\sigma_M}{F}d\tilde{\mu}_e^{T,I}$ kifejezéssel helyettesíthetjük, amelyben

$\frac{\sigma_M}{F} = \left(\Gamma_{M^+} - \Gamma_e\right) = -\frac{\sigma_S}{F}$. (Szilárd elektródok esetén az e feltevéssel kapcsolatos kérdéseket egy korábbi közlemény[6] tárgyalja.)

Ahhoz, hogy az oldat ionjainak elektrokémiai potenciálját elektromosan semleges anyagfajták kémiai potenciáljaival helyettesíthessük, el kell döntenünk, hogy melyek legyenek ezek az anyagfajták, azaz sók.

Az alábiakban a vizsgált rendszer esetében szemügyre vesszük az elképzelhető valamennyi lehetőséget.

E1) Indikátorelektrolit: $KClO_4$.
Független semleges komponensek: $HClO_4$ és K_2SO_4.

a) Indikátorion: K^+.
Egyensúlyok:

$$K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{2-}$$

$$KClO_4 \rightleftharpoons K^+ + ClO_4^-$$

$$HClO_4 \rightleftharpoons H^+ + ClO_4^-$$

$$d\tilde{\mu}_{SO_4^{2-}} = d\mu_{K_2SO_4} - 2d\tilde{\mu}_{K^+}$$

$$d\tilde{\mu}_{ClO_4^-} = d\mu_{KClO_4} - d\tilde{\mu}_{K^+}$$

$$d\tilde{\mu}_{H^+} = d\mu_{HClO_4} - d\mu_{KClO_4} + d\tilde{\mu}_{K^+}$$

A (2/a) egyenletben az elektrokémiai potenciálok behelyettesítésével:

$$\begin{aligned} -d\gamma = &-\frac{\sigma_M}{F} d\tilde{\mu}_e^{T,I} \\ &+ \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{HSO_4^-}\right)\left(d\mu_{HClO_4} - d\mu_{KClO_4} + d\tilde{\mu}_{K^+}\right) \\ &+ \Gamma_{K^+} d\tilde{\mu}_{K^+} + \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right)\left(d\mu_{K_2SO_4} - 2d\tilde{\mu}_{K^+}\right) \\ &+ \Gamma_{ClO_4^-}\left(d\mu_{KClO_4} - d\tilde{\mu}_{K^+}\right) + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \end{aligned} \quad (3)$$

vagy

$$\begin{aligned} -d\gamma = &-\frac{\sigma_M}{F} d\tilde{\mu}_e^{T,I} \\ &+ \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{K^+} - \Gamma_{HSO_4^-} - 2\Gamma_{SO_4^{2-}} - \Gamma_{ClO_4^-}\right) d\tilde{\mu}_{K^+} \\ &+ \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{HSO_4^-}\right) d\mu_{HClO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{K_2SO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{ClO_4^-} - \Gamma_{H^+} - \Gamma_{HSO_4^-}\right) d\mu_{KClO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \end{aligned} \quad (4)$$

$\sigma_M = \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{K^+} - \Gamma_{HSO_4^-} - 2\Gamma_{SO_4^{2-}} - \Gamma_{ClO_4^-}\right) F$,

$d\tilde{\mu}_e^{T,II} = -d\tilde{\mu}_{K^+}$ és $dE_+ = -\left(d\tilde{\mu}_e^{T,I} - d\tilde{\mu}_e^{T,II}\right)/F$

behelyettesítéssel élve

$$\begin{aligned} -d\gamma = &\sigma_M dE_+ + \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{HSO_4^-}\right) d\mu_{HClO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{K_2SO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{ClO_4^-} - \Gamma_{H^+} - \Gamma_{HSO_4^-}\right) d\mu_{KClO_4} \\ &+ \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \end{aligned} \quad (E1a)$$

b) Indikátorion: ClO_4^-.

$$\begin{aligned} -d\gamma = &\sigma_M dE_- + \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{HSO_4^-}\right) d\mu_{HClO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{K_2SO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{K^+} - 2\Gamma_{HSO_4^-} - 2\Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{KClO_4} \\ &+ \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \end{aligned} \quad (E1b)$$

E2) Indikátorelektrolit: $HClO_4$.
Független semleges komponensek: $KClO_4$, H_2SO_4.

a) Indikátorion: H^+.

$$\begin{aligned} -d\gamma = &\sigma_M dE_+ + \Gamma_{K^+} d\mu_{KClO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{H_2SO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{ClO_4^-} - \Gamma_{K^+}\right) d\mu_{HClO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \end{aligned} \quad (E2a)$$

b) Indikátorion: ClO_4^-.

$$\begin{aligned} -d\gamma = &\sigma_M dE_- + \Gamma_{K^+} d\mu_{KClO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{H_2SO_4} \\ &+ \left(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{HSO_4^-} - 2\Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{HClO_4} \\ &+ \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \end{aligned} \quad (E2b)$$

E3) Indikátorelektrolit: H_2SO_4.
Független semleges komponensek: K_2SO_4, $HClO_4$.

a) Indikátorion: H^+.

$$-d\gamma = \sigma_M dE_+ + \frac{1}{2}\Gamma_{K^+} d\mu_{K_2SO_4} + \Gamma_{ClO_4^-} d\mu_{HClO_4} + \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}} - \frac{1}{2}\Gamma_{K^+}\right) d\mu_{H_2SO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad \text{(E3a)}$$

b) Indikátorion: SO_4^{2-}.

$$-d\gamma = \sigma_M dE_- - + \frac{1}{2}\Gamma_{K^+} d\mu_{K_2SO_4} + \Gamma_{ClO_4^-} d\mu_{HClO_4} + \left(\frac{1}{2}\Gamma_{H^+} + \frac{1}{2}\Gamma_{HSO_4^-} - \frac{1}{2}\Gamma_{ClO_4^-}\right) d\mu_{H_2SO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad \text{(E3b)}$$

E4) Indikátorelektrolit: K_2SO_4.
Független semleges komponensek: H_2SO_4, $KClO_4$

a) Indikátorion: K^+.

$$-d\gamma = \sigma_M dE_+ + \left(\frac{1}{2}\Gamma_{H^+} + \frac{1}{2}\Gamma_{HSO_4^-}\right) d\mu_{H_2SO_4} + \Gamma_{ClO_4^-} d\mu_{KClO_4} + \left(\frac{1}{2}\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^-} - \frac{1}{2}\Gamma_{H^+}\right) d\mu_{K_2SO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad \text{(E4a)}$$

b) Indikátorion: SO_4^{2-}

$$-d\gamma = \sigma_M dE_- + \left(\frac{1}{2}\Gamma_{H^+} + \frac{1}{2}\Gamma_{HSO_4^-}\right) d\mu_{H_2SO_4} + \Gamma_{ClO_4^-} d\mu_{KClO_4} + \left(\frac{1}{2}\Gamma_{K^+} - \frac{1}{2}\Gamma_{ClO_4^-}\right) d\mu_{K_2SO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad \text{(E4b)}$$

(2b) egyenlethez hasonlóan, csak a pozitív indikátorionokat véve figyelembe, a következő összefüggések vezethetők le:

$$-d\gamma = \sigma_M dE_+ + \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{H_2SO_4} + \Gamma_{K^+} d\mu_{KClO_4} + \left(\Gamma_{ClO_4^-} - \Gamma_{K^+}\right) d\mu_{HClO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad \text{(E5)}$$

$$-d\gamma = \sigma_M dE_+ + \left(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{HClO_4} + \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{KHSO_4} + \left(\Gamma_{ClO_4^-} - \Gamma_{H^+} + \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{KClO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad \text{(E6)}$$

$$-d\gamma = \sigma_M dE_+ + \Gamma_{K^+} d\mu_{KHSO_4} + \Gamma_{ClO_4^-} d\mu_{HClO_4} + \left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}} - \Gamma_{K^+}\right) d\mu_{H_2SO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad \text{(E7)}$$

$$-d\gamma = \sigma_M dE_+ + \left(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{SO_4^{2-}}\right) d\mu_{H_2SO_4} + \Gamma_{ClO_4^-} d\mu_{KClO_4} + \left(\Gamma_{HSO_4^-} + 2\Gamma_{SO_4^{2-}} - \Gamma_{H^+}\right) d\mu_{KHSO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad \text{(E8)}$$

Végül a (2c) egyenletből, ha az indikátorion K^+, a következő egyenlethez jutunk:

$$-d\gamma = \sigma_M dE_+ + \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{HSO_4^{2-}}\right) d\mu_{KHSO_4} + \left(\Gamma_{SO_4^{2-}} - \Gamma_{H^+}\right) d\mu_{K_2SO_4} + \Gamma_{ClO_4^-} d\mu_{KClO_4} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} \quad \text{(E9)}$$

Ha $HClO_4$-et, $KClO_4$-et és K_2SO_4-et független semleges komponensnek tekintjük, akkor a folyadékfázisra a Gibbs-Duhem egyenlet a

$$x_{HClO_4} d\mu_{HClO_4} + x_{K_2SO_4} d\mu_{K_2SO_4} + + x_{HClO_4} d\mu_{HClO_4} + x_{H_2O} d\mu_{H_2O} = 0 \quad (5)$$

alakot ölti. (E1) és (5) egyenlet összevonásával a

$$-d\gamma = \sigma_M dE_+ + \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{HSO_4^-} - \frac{x_{HClO_4}}{x_{H_2O}}\Gamma_{H_2O}\right)d\mu_{HClO_4} \quad (6)$$
$$+\left(\Gamma_{HSO_4^-} + \Gamma_{SO_4^{2-}} - \frac{x_{K_2SO_4}}{x_{H_2O}}\Gamma_{H_2O}\right)d\mu_{K_2SO_4}$$
$$+\left(\Gamma_{ClO_4^-} - \Gamma_{H^+} - \Gamma_{HSO_4^-} - \frac{x_{KClO_4}}{x_{H_2O}}\Gamma_{H_2O}\right)d\mu_{KClO_4}$$

egyenlethez jutunk. A (6) egyenletben zárójelben szereplő kifejezések a megfelelő relatív felületi többletkoncentrációk, amelyeket Γ'-vel jelölünk, így (6) egyenlet a

$$-d\gamma = \sigma_M dE_+ + \Gamma_1' d\mu_{HClO_4} + \Gamma_2' d\mu_{K_2SO_4} + \Gamma_3' d\mu_{KClO_4} \quad (7)$$

alakban adható meg.

Fenti megfontolásainkból egyértelműen kitűnik, hogy még viszonylag egyszerű rendszerek esetén is a Gibbs-féle adszorpciós egyenlet rendkívül változatos formákat ölthet a független komponensek, az indikátorelektrolit és az indikátorion kiválasztásától függően. Ebből viszont vitathatatlanul következik, hogy elektromosan töltött anyagfajták felületi többletkoncentrációit is magába foglaló Gibbs-féle egyenlet nem adható meg egyszerű általánosított formában, ellentétben azzal, amit a IUPAC-ajánlások sugallnak[1,2].

A szerzők köszönetüket fejezik ki az OTKA T023056, F019444 valamint az FKFP 0161/1997 szám alatt nyilvántartott támogatásaiért.

Összefoglalás

A IUPAC-ajánlásokban[1,2] szereplő, az ideálisan polarizálható határfelületi fázisra érvényesnek tekintett Gibbs-féle adszorpciós egyenletet elemeztük. Kimutattuk, hogy ellentétben az ajánlásokkal, a Gibbs-egyenlet teljesen általános alakban még a legegyszerűbb esetekben sem adható meg.

On the misleading formulation of the Gibbs adsorption equation in the IUPAC recommendation[1,2]. *G. Láng and G. Horányi*

It is demonstrated that the formulation of Gibbs adsorption equation in the IUPAC recommendations[1,2] is oversimplified to such an extent that it could be a basis for misinterpretations. The possibility of a general and unambiguous presentation of the Gibbs equation is discussed.

IRODALOM

1 Határfelületi fázisok elektromosan vezető fázisok között. Magyar Kémiai Folyóirat, *94.* 535. 1988.

2 Interphases in systems of conducting phases. (Recommendations 1985). Pure & Appl. Chem., *58.* 437. 1986.

3 *D.M. Mohilner*: Electroanalytical Chemistry, Vol. 1., Ed. by A.J. Bard, Marcel Dekker, New York, p. 242. 1966.

4 *Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, A. Wieckowski*: J.Electroanal.Chem., *366.* 317. 1994.

5 *R. Parsons and M.A.V. Devanathan*: Trans. Farad. Soc., *49.* 404. 1953.

6 *Láng and K.E. Heusler*: J. Electroanal. Chem., *377.* 1. 1994.

Budapest, ELTE Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1999. IV. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VI. 25.

Műszaki újdonságok

Nyíróhatásnak kitett liotróp rendszerek in situ szerkezetvizsgálata

FETTER György[1], BÓTA Attila[2], KÖVI Miklós[2]

Budapesti Műszaki Egyetem, [1]Kémiai Informatika Tanszék, [2]Fizikai Kémia Tanszék,
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Bevezetés

A kolloid rendszerek szerkezete, amelyet mind az azt felépítő egységek, mind a termodinamikai paraméterek befolyásolnak, nagyon változatos. Az amfipatikus molekulákat, tenzideket tartalmazó asszociációs kolloid oldatok a koncentráció függvényében a nm-es mérettartományba eső micellákat, réteges és hexagonális szerkezeteket építenek fel. Az ilyen rendszereket nevezzük liotróp rendszereknek [1,2], amelyek közül a kozmetikai és háztartási készítményekben kiemelt szerepet játszanak a réteges (lamelláris) szerkezetű típusok. A réteges szerkezetek többek között etoxilált zsíralkohol-víz alapú elegyekből is előállíthatók [3].

A tenzidkoncentráció és a hőmérséklet alapvetően befolyásolják a rendszer szerkezeti formáit és - a gyakorlati felhasználhatóság szempontjából lényeges - reológiai tulajdonságait. Így az ipar számára fontos minden olyan szerkezeti és reológiai vizsgálat, amely közelebb visz ezen rendszerek sajátságainak megismeréséhez [4].

A nemionos tenzid-víz rendszereken végzett reológiai vizsgálatok azzal a következtetéssel járnak, hogy nyíróerő hatására a rendszer szerkezeti változásokat szenved [5,6]. A szerkezeti változások többféle módon következhetnek be: a meglévő szerkezeti formák leépülnek, más szerkezet alakul ki, vagy a rendszerben már előzőleg jelenlévő szerkezeti formák aránya változik meg. A reológiai vizsgálatokkal egyidőben, szimultán módon végzett ún. „in situ" szerkezeti vizsgálatok lehetővé teszik a nyírási igénybevétel során kialakuló átmeneti szerkezetek tanulmányozását [7]. A szerkezeti vizsgálatok lehetséges módja a kiszögű röntgen-, ill. neutronszórás alkalmazása. Különösen a szinkrotronsugárzás alkalmazása nyit új lehetőségeket a dinamikus rendszerek vizsgálatában, ugyanis a nagy intenzitású sugárforrás lehetővé teszi a másodperc-ezredmásodperc élettartamú szerkezeti formák azonosítását [8].

A nyíróigénybevételnek tartósan kitett minták szerkezeti változásának követése hasznos információkat szolgáltat a reológiai tulajdonságok értelmezéséhez. Ezek az „in situ" vizsgálatok hagyományos röntgenberendezésekkel is elvégezhetők, ha rendelkezünk olyan mintatartóval, amely a reológiai vizsgálatoknál alkalmazott körülmények reprodukálására alkalmas. Egy ilyen, általunk kifejlesztett és reoblokknak elnevezett mérőfejet kívánunk leírni az alábbiakban. Ismertetjük a reoblokkal kapott első mérési sorozatok eredményeit, amelyeket a polietoxilált zsíralkohol-víz rendszerről nyertünk.

Felhasznált anyagok és eszközök

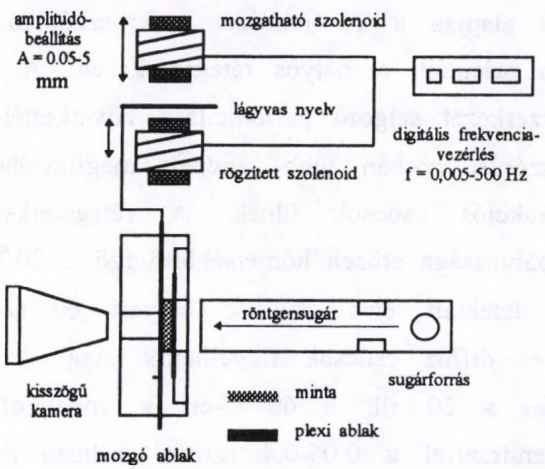
Etoxilált zsíralkohol tenzidet használtunk, melynek szénlánca 13-15 szénatomszámú és átlagos etoxiláltsági foka 7 ($C_{13,15}E7$; ICI Surfactants, Everberg, Belgium). A vizsgálati eredmények 80 %-os vizes tenzidrendszerre vonatkoznak, amelyet a továbbiakban T8-cal fogunk jelölni.

A kisszögű röntgenszórás mérésére Kratky típusú (Anton Paar, Graz, Austria) kamerát használtunk. A kamera kivitelezése lehetővé teszi, hogy tetszőleges kiképzésű mintatartót használjunk, mert a kamera egységei sínrendszeren mozgathatók. A felvételekhez Cu Kα (λ=1,542 Å hullámhosszú) karakterisztikus sugárzását használtuk, 1,2 kW röntgencső-teljesítmény és vonalfókuszú geometria mellett. A Kβ sugárzás kiszűrésére 10 μm vastagságú nikkelfóliát használtunk. A sugárzás detektálása proporcionális számlálócsővel történt.

A reoblokk leírása

A kisszögű röntgenszórásos készülékhez kifejlesztett új mérőfej három fő egységre tagolható: a mintát és az azt határoló, részben mozgatható plexilemezeket magában foglaló, a röntgensugár útjába helyezett részre (mintatartó), az ehhez rögzített elektromechanikus mozgatóegységre, valamint az utóbbihoz vezetékekkel csatlakozó vezérlőegységre (1. ábra).

A mintatartóban a mintát kétoldalt, a röntgensugárra merőlegesen határoló plexilemezek közül az egyiknek a sugárra merőleges irányban való mozgathatósága lehetővé teszi, hogy a mintában nyírófeszültséget létesítsünk. A rétegvastagság a speciális, röntgenszórást nem okozó plexilapok között 0 és 1 mm között változtatható. A mintatartó sárgarézből készült, az álló plexit keret szorítja a helyére, az ablak nagysága 16x6 mm.



1. ábra

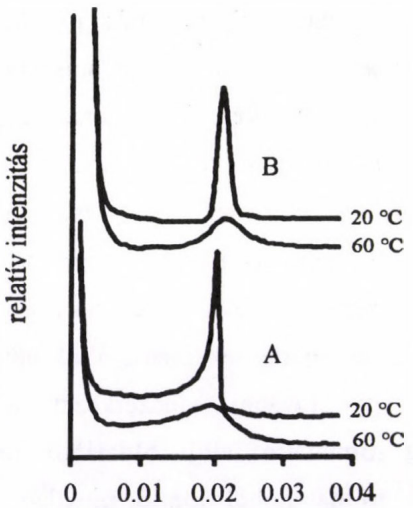
A reoblokk felépítése

Az elektromechanikus mozgatóegység központi eleme két darab kisfeszültségű jelfogóból kiszerelt, vasmagos szolenoidtekercs, melyek egymással szemben helyezkednek el. Az egyik szolenoid rögzített, a másik egy sínszerkezetben elcsúszhat, így a tekercsek vasmagjai közötti légrés 0-5 mm között változhat. A mozgatást rugó ellenében egy menetes orsó végzi, az elcsúszás 0,05 mm-enként arretálható. A vasmagok közötti résben lágyvaslemez helyezkedik el, melynek az áramjárta tekercsek által előidé-zett mozgását egy további sínszerkezet a mozgatóegység mintatartó felőli oldalához továbbítja, ahol a mintatartóból kiálló plexilap csavarkötéssel csatlakoztatható.

A vezérlőegység 0-100 s időtartamokra, 0,001 s beállítási pontossággal feszültséget ad a szolenoidokra. A két tekercsre felváltva vezetett feszültségek időtartama nem szükségképpen azonos, a beállítás a fenti időtartományon belül külön-külön is elvégezhető az egyes tekercsekre. A vezérlőegység kvarcvezérelt, hálózati tápellátású.

Eredmények

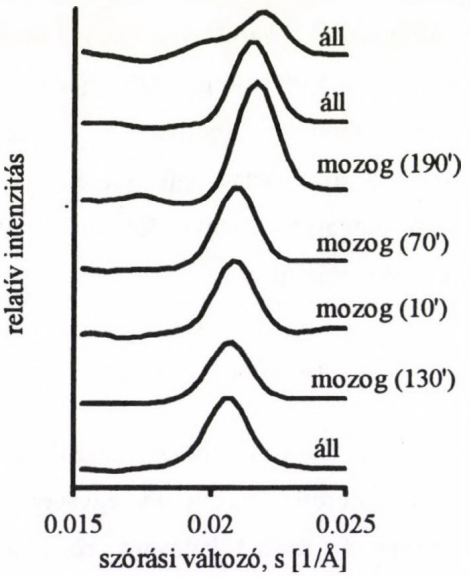
A kisszögű röntgenszórási módszer eredményei alapján a T8 rendszer makroszkópikusan nem orientált, szabályos rétegszerkezetű. A rétegszerkezet szigorú periodicitása következtében a szórási görbén több rendben megfigyelhető diffrakciós csúcsok ülnek. A rétegszerkezet szabályossága erősen hőmérsékletfüggő, a 20 °C-on detektált éles csúcsok helyett 60 °C-on széles diffúz csúcsok figyelhetők meg. A 2. ábrán a 20 ill. a 60 °C-on a vonalprofilú résrendszerrel a 0,05-0,4 szórási változó ($|s| = (2/\lambda)\sin(\Theta/2)$, ahol Θ a szórási szög) tartományban közvetlenül felvett mérési görbéket, ill. azoknak pontfókuszú geometriára korrigált változatait mutatjuk be. Ezek a felvételek kvarckapillárisba töltött mintáról készültek.



2. ábra

A T8 rendszer 20 és 60 °C-on kvarckapillárisban, vonalfókuszú mérési geometria mellett mért (A) és pontfókuszú geometriára átszámított (B) szórási görbéi

A reoblokkban 20 °C-on készült röntgendiffrakciós csúcsok a 3. ábrán láthatók. A mintát a reoblokkba töltve, 30 perces termosztálási idő után, mozgatás nélkül készítettük a legalsó görbét. A reoblokk mozgatása közben (0.5 mm-es kitérési amplitúdó, 0,2 mm rétegvastagság, ν =10 Hz frekvencia) egymás után készültek a felvételek a folyamatosan nyírt mintáról. A görbékhez írt számok a reoblokk indítása és a diffrakciós csúcsok felvétele között eltelt, percben kifejezett időtartamokat jelentik. Nyírás hatására a diffrakciós csúcsok maximumának helye folyamatosan változik. Ez a rétegek közötti periódustávolság 48,3 Å-ről 46,8 Å-re történő csökkenésének felel meg.

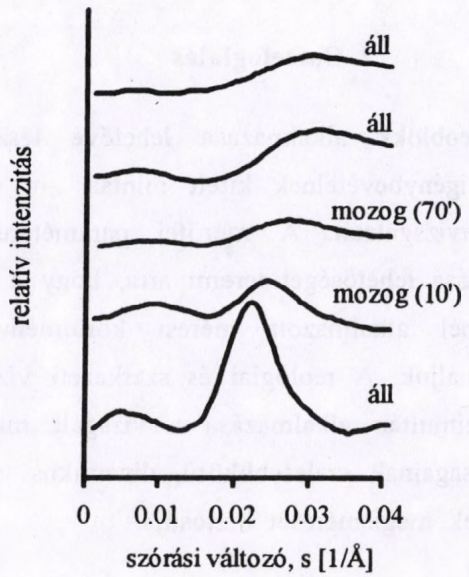


3. ábra

A T8 rendszer 20 °C-on, a reoblokkban mért szórási görbéinek részletei, a rétegtávolságnak megfelelő diffrakciós csúcsokkal. A legalsó görbe a kiindulási, nyugalmi állapotnak, a további görbék a nyírás folyamán felvett állapotoknak (a nyírási időtartamok feltüntetésével) és az újbóli nyugalmi állapotoknak felelnek meg.

A reoblokk 3 órás működése után a diffrakciós csúcs intenzitásának növekedését tapasztaltuk, ami azt jelenti, hogy a réteges szerkezet aránya

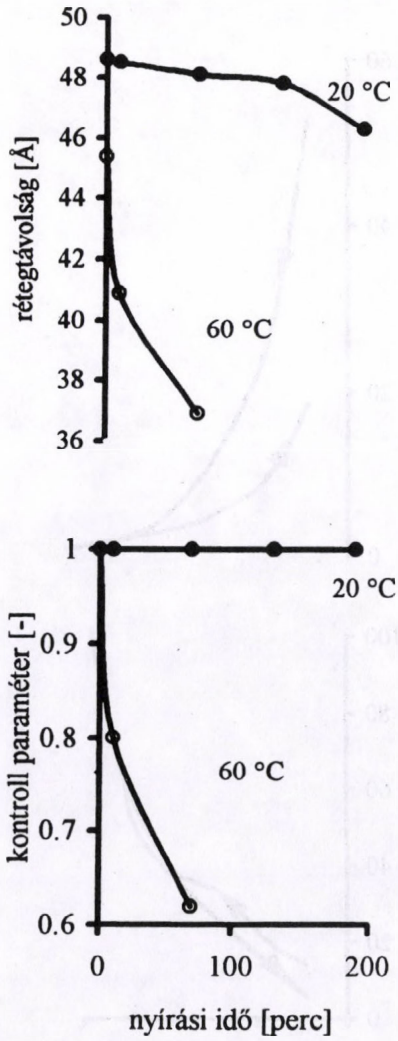
megnőtt a mintában. A csúcsok félértékszélessége nem változott, tehát az átlagos rétegszám állandó maradt. A reoblokk leállítása után a diffrakciós csúcs kiszélesedett, ami további 8 óra várakozás után két diffúz csúcsra hasadt (legfelső görbe). A kettős csúcs arra utal, hogy a mintában részleges fázisszeparáció következett be, kétféle, ~50 és 45 Å-ös átlagos rétegtávolságú doménszerkezetekkel. A rétegtávolságok különbsége nagyobb, mint a két szénatomszám-különbségből következő érték. A kétféle rétegtávolsággal rendelkező doménekben az átlagos szénlánchossz eltérő és a tenzidrendszer inhomogén, a C_{13}-C_{15}-nél nagyobb mértékű szénlánchossz-eloszlására utal.



4. ábra

A T8 rendszer 60 °C-on, a reoblokkban mért szórási görbéinek részletei, a rétegtávolságnak megfelelő diffrakciós csúcsokkal

A reoblokkban 60 °C-on készített felvételek a rétegszerkezet drasztikusabb változását mutatják (4. ábra). A diffúz csúcs a nyírás hatására kezdetben a kisebb rétegtávolság irányába eltolódik, majd szétterül, azaz a rétegszerkezet megszűnik. A reoblokk leállítása után ezen a hőmérsékleten a rétegszerkezet nem épül fel újra.

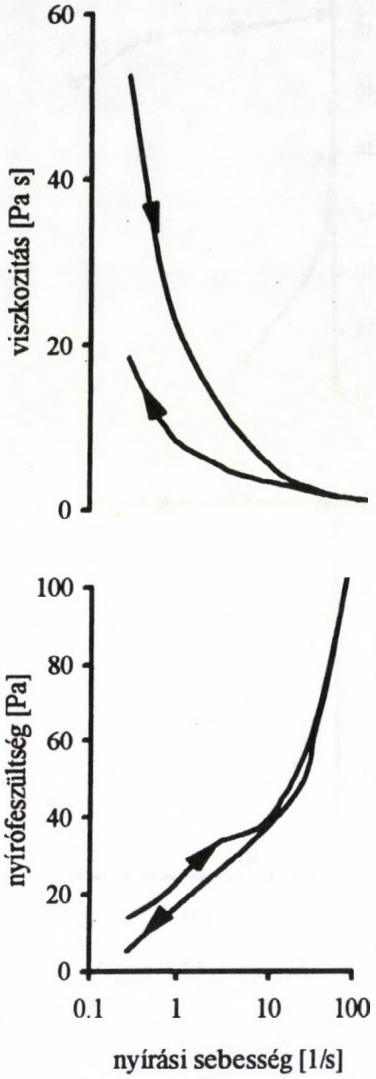


5. ábra

A T8 rendszer 20 és 60 °C -on, nyírás közben kisszögű röntgenszórással szimultán meghatározott szerkezeti változásai

A rétegszerkezetben nyírás hatására bekövetkezett változások jellemzésére mutatjuk be az 5. ábrát. Az átlagos rétegtávolságokat, ill. az átlagos rétegszámokkal korrelációban lévő értékeket, a diffrakciós csúcsok félértékszélességeinek reciprokait tüntettük fel az idő függvényében. A félértékszélességek reciprokait kontroll-paraméterként használtuk, amelynek változása a

szerkezetváltozás követésére alkalmas. A 20 °C-on nyugvó állapotban felvett diffrakciós csúcs értékét választottuk viszonyítási alapnak.



6. ábra

A T8 rendszer viszkozitásának (A) és nyírási feszültségének (B) változása a nyírási sebesség függvényében, 20 °C-on

Az ábrán a nyírásnak a minta rétegszerkezetére gyakorolt hatását, ill. annak hőmérséklet-függését vehetjük szemügyre. Megállapítható, hogy a nyírási igénybevétel után a szerkezet nem rekombinálódik. Ezen szerkezeti változásokkal egyértelműen magyarázhatjuk a minta tixotróp sajátságait.

A tixotróp sajátság bizonyítására mutatjuk be a 6. ábrát, amelyen a T8 rendszer 20 °C-on, a nyírási sebesség függvényében felvett viszkozitás és nyírási feszültség értékeit tüntettük fel. A növekvő, majd csökkenő nyírási sebesség függvényében mért értékek hiszterézist mutatnak, amelyek a T8-as rendszer tixotróp sajátságát egyértelműen bizonyítják.

Ezen munkánkat az OTKA (T 026332) anyagi támogatása tette lehetővé. A szerzők köszönetüket fejezik ki Habány Mihálynak a reoblokk elkészítéséért.

Összefoglalás

A reoblokk alkalmazása lehetővé teszi a nyírási igénybevételnek kitett minták „in situ" szerkezetvizsgálatát. A mérőfej paramétereinek változtatása lehetőséget teremt arra, hogy a reométereknél alkalmazott mérési körülményeket rekonstruáljuk. A reológiai és szerkezeti vizsgálatok szimultán alkalmazása a vizsgált minták tulajdonságainak szélesebbkörű, dinamikus viselkedésének megismerését biztositja.

In situ structural investigations during shearing stress. *Gy. Fetter, A. Bóta, M. Kövi*

For small angle X-ray scattering measurements a sample holder was constructed. This unit can be used as a shear cell. In the paper the construction and the first application of the shear cell are presented. Non ionic surfactant ($C_{13,15}E7$) - water system was investigated during shearing stress under different temperatures. The scattering curves reveal the tixotropic behaviours of the system,

which are observed on the rheological measurements, too.

IRODALOM

[1] M. J. Mchick, ed.: Nonionic Surfactants, Physical Chemistry: Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, 1987.

[2] Bata, L.: Folyadékkristályok, Műszaki Könyvkiadó, 1986.

[3] Németh Zs.: PhD. disszertáció, Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1998.

[4] P. Sherman : Industrial Rheology, Academic Press, London, New York, 1970.

[5] Németh Zs., Pálinkás J., Halász L.: Olaj Szappan Kozmetika, 46., 246-252., 1997.

[6] Zs. Németh, L. Halász, J. Pálinkás, *A. Bóta*, T. Horányi: Colloid and Surfaces A., 145. 107. 1998.

[7] J. Penfold, E. Staples, A. Khan Lodhi, I. Tucker, and G. J. Tiddy: J. Phys. Chem. B., 101. 66. 1997.

[8] R. Schwarzenbacher, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, and P. Laggner: J. Phys. Chem., 102. 9161. 1998.

Budapesti Műszaki Egyetem
Érkezett: 1999. IV. 23.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VI. 28.

Hírek

Makromolekuláris divízió és Makromolekuláris nevezéktani komisszió: Kis molekulatömegű és polimer folyadékkristályokkal kapcsolatos alapfogalmak definíciói.

A jelen dokumentum az első,az IUPAC Makromolekuláris nevezéktani komissziója által kifejezetten a folyadékkristályokkal kapcsolatban közreadott anyag. A dokumentum a Nemzetközi Folyadékkristály Egyesület képviselőivel való együttműködésben készült. A dokumentum a kis molekulatömegű és polimer folyadékkristályokkal kapcsolatos fogalmak definícióját adja meg, támaszkodva a folyadékkristályok és polimerek területén használt fogalmak definícióira. A fogalmak öt csoportra osztva szerepelnek: az anyagok folyadékkristályos és mezomorf állapotának definíciója, a mezofázisok típusai, a folyadékkristályok optikai szerkezete, fizikai jellemzőik (beleértve az elektrooptikai és magnetooptikai sajátságokat), és végül a folyadékkristályos polimerek. A dokumentumban azok a fogalmak szerepelnek, amelyekkel a folyadékkristályos anyagok szerkezeti, termikus és elektrooptikai jellemzése során a leggyakrabban találkozunk.

Hozzászólásokat 1999. december 31-ig várnak a következő címen:

Prof. Maximo Baron
Catedra de Fisica Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Belgrano
Villanueva 1324
1426 Buenos Aires
Argentina
FAX: +54-11-4821-4887
E-MAIL: baron@ub.edu.ar

Az **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) a **Pure and Applied Chemistry** folyóirat 1998-évi (70. kötet) két utolsó számában a következő anyagot közli:

A **11** (novemberi) számban a Biológiai sokszínűség és biológiai források konferencia (International Conference on Biodiversity and Bioresources – Conservation and Utilization, Phuket, Thailand, 23-27 November 1977) néhány kiválasztott előadásának a teljes szövegét és a meghívott előadások rövid összefoglalóját és a Fotokémiai szimpózium (17th IUPAC Symposium on Photochemistry, Sitges, Barcelona, Spain, 19-24 July 1998) kiválasztott előadásainak a szövegét, továbbá a következő technikai beszámolót:

Fázisdiagramok nevezéktana különös tekintettel a gőz-folyadék és folyadék-folyadék egyensúlyokra.

A **12** (decemberi) számban a Környezetvédelmi kémia szimpózium (XI CHEMDRAWN Meeting on Environmental Chemistry: Latin American Symposium on Environmental Chemistry, Montevideo, Urugay, 15-20 March 1998) kiválasztott előadásainak a szövegét és a Szupramolekuláris tudomány és technológia konferencia (1st International Conference on Supramolecular Science and Technology, Zakopane, Poland, 27 September - 30 October 1998) kiválasztott előadásainak a szövegét.

Ez a szám tartalmazza az 1998-évi **70**-kötet tartalomjegyzékeit is.

Kémiai tárgyú PhD-tézisek a hazai egyetemeken
List of recent Ph.D. theses in chemistry at Hungarian Universities

Magyarfalvi Gábor

A molekulaszerkezet hatása az NMR árnyékolásokra (elméleti vizsgálatok)

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar

1999

1. Bevezetés

A mágneses magrezonancia spektroszkópia a modern kémia leghatékonyabb szerkezetvizsgálati módszerei közé tartozik. Az eltolódás az NMR legalapvetőbb paramétere; egy spektrum megfejtését ma is az jelenti, hogy a különböző eltolódásokat a molekula atomjaihoz rendeljük. A tapasztalatok szerint nem túl nehéz a molekula szerkezete és az eltolódás között kapcsolatot találni. Az *a priori* számítások a kémiai szerkezetvizsgálat ezen területén is új lehetőségeket nyitnak. Szerepük nem egyszerűen a mérések reprodukálása. Komoly segítséget nyújthatnak a mérési eredmények, a tapasztalati szabályok értelmezésében. Kísérleti adatokkal párosítva igazolhatják a vizsgált anyagok szerkezetét. A számítások esetenként gyorsabbak, flexibilisebbek lehetnek a méréseknél, sőt kísérletileg el nem érhető szerkezetek is vizsgálhatóak. Egyszóval segítenek megérteni a molekulák geometriája, elektronszerkezete és mágneses tulajdonságai közötti összefüggéseket.

Különösen hasznosak lehetnek a számítások, amikor a kémiai eltolódást nem skalár, izotróp mennyiségként vizsgáljuk, hanem tenzorként. Az ilyen mérések még kevésbé elterjedtek a kémiai gyakorlatban, jóval kevesebb adat érhető csak el. Ezért sem olyan könnyű az eredmények értelmezése, hiába hordoz a tenzor több információt a vizsgált anyagról. Ezen a területen még több lehetőség van arra, hogy a számítások segítségével előre jelezzünk, értelmezzünk, szabályokat állítsunk fel.

Az eltolódások kvantummechanikai elmélete gyakorlatilag egyidős az NMR spektroszkópiával. Ennek ellenére a megbízható *ab initio* számítások nagyobb molekulákra gyakorlatilag csak az utóbbi évtizedben váltak lehetővé. Dolgozatomban ilyen számításokról és szerkezetvizsgálati alkalmazásukról számolok be. Az alkalmazások közös motívuma az árnyékolási paraméterek és a molekulageometria közötti kapcsolat vizsgálata. Az elméleti bevezetést egy újszerű, teljesen az alapoktól kiinduló gondolatmenetre építettem fel. Az A függelékben kitérek a számítások parallel számítógépekre történt alkalmazására és néhány programszervezési kérdésre. A B függelékben az árnyékolási tenzorok szemléletes megjelenítésének módszereit foglalom össze és teszek néhány tökéletesítési javaslatot.

2. Háromtagú gyűrűk atomjainak árnyékolási anizotrópiája

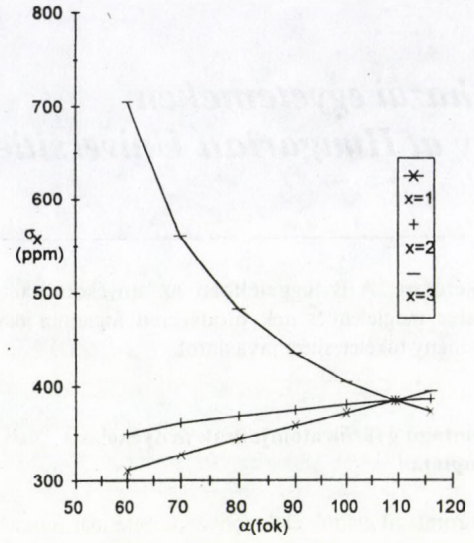
A háromtagú gyűrűk elektronszerkezete már hosszú ideje foglalkoztatja a kémikusokat. A közelmúltban szilárd fázisú NMR méréseket végeztek szilíciumot is tartalmazó, háromtagú gyűrűs vegyületeken . A ^{29}Si magokra mért árnyékolási anizotrópiát a szerzők szokatlanul nagynak találták más szilíciumtartalmú vegyületekhez, illetve az analóg szénvegyületekhez képest. Azt kívántuk elméleti úton tanulmányozni, hogy a nagy anizotrópiát visszaadják-e a számítások, illetve azt, hogy ezek az értékek valamiféle különleges kötésszerkezetnek tulajdoníthatóak-e.

Az árnyékolások számítását a TX90 és a PQS programmal végeztem a GIAO-SCF módszert használva. A számítások jól reprodukálják az izotróp árnyékolásokat. A számítások segítségével megállapítható az árnyékolási tenzor főtengelyeinek az iránya is. A nagy anizotrópiát egyértelműen a gyűrű síkjára merőleges elem (σ_{zz}) okozza.

A gyűrűre merőleges irányban tapasztalt nagy árnyékoltság értelmezéséhez a kérdéses vegyületekhez hasonló molekulákra is végeztünk számításokat. Azokban a vegyületekben, ahol σ_{zz} közvetlenül összehasonlítható, ez a principális elem monoton növekszik, ahogy a Si–Si–X szög csökken. Sokat vizsgálták már az analóg vegyületek a feszülési energiáit. A végső következtetések szerint elsődlegesen a szögfeszültség, a Baeyer-feszültség határozza meg ezeket. Lehetséges-e, hogy σ_{zz} szokatlanul erős árnyékoltságát is a gyűrűt alkotó atom környezetének szokatlan geometriája okozza?

Természetesen a geometria, illetve a kötésrendszer hatását gyakorlatilag lehetetlen elválasztani egymástól. A következő modellel mégis megkíséreltem a két tényező hatásának különválasztását. A TMS molekula egy C–Si–C szögét 60 és 116 fok közötti értékeken rögzítettem. A rendszer többi geometriai paraméterét megkötés nélkül SCF/3-21G* szinten optimáltam. A kapott torzult rendszerben számítottam ki a központi Si atom árnyékolását az SCF-GIAO módszert használva. Az erősen eltorzított molekulák esetében is alapvetően ugyanaz marad a molekula kötésrendszere, bár jóval magasabb az energiájuk, mint a normális szerkezetnek.

Az eredmények igazolják az előzetes feltevést. Ahogy a rögzített szög csökken, a rá merőleges irányba tapasztalható árnyékolás és ennél fogva az árnyékolás anizotrópiája dramatikusan megnő. Az ábra mutatja a tenzor változását a geometria torzulásával.



Ugyanezt a vizsgálatot a TMS molekulán felül a SiH_4 és CH_4 molekulára is elvégeztem. Ez is azt mutatja, hogy az anizotrópia a szokatlanul kis kötésszög folytán növekszik meg, attól függetlenül, hogy milyen atomok kapcsolódnak a központi maghoz.

A háromtagú gyűrűket alkotó atomok árnyékolása és anizotrópiája tehát nagyobb, mint a nyílt láncú vegyületekben, mert a gyűrű síkjára merőleges paramágneses árnyékolás kicsi. A jelenséget az okozza, hogy az atom környezetének geometriája eltorzul, nem pedig az, hogy a háromtagú gyűrűk kötésszerkezete valamilyen módon különleges lenne. A kis paramágneses árnyékolás azzal magyarázható, hogy a mágneses tér által a hullámfüggvényben okozott változásban más-más szimmetriájú gerjesztés dominál a tetraéderes és a 60 fokos geometria esetén.

Ezt a jelenséget a szilícium vegyületekben vizsgáltam meg a legrészletesebben, de ugyanígy fellép szén, illetve más atomok esetén. Ez magyarázatot ad arra is, hogy mi okozza a háromtagú gyűrűk atomjainak szokatlanul magas és anizotróp árnyékolását

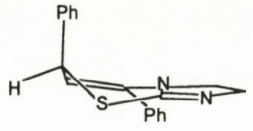
3. Imidazo-tiazinok konformációjának vizsgálata

Az imidazo[2,1-*b*][1,3]-tiazin vázat tartalmazó vegyületek szintézisének új módszerét dolgozta ki Perjési Pál. A kapott termékek szerkezetét tömegspektroszkópiai, röntgendiffrakciós és NMR vizsgálatokkal igazolták. A különbözőképpen szubsztituált imidazo-tiazinok mindegyikének az NMR spektruma erős oldószerfüggést mutatott. Ezt próbáltam számítások segítségével megmagyarázni.

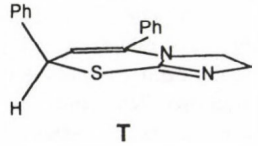
Az összes megvizsgált vegyület NMR spektruma eltéréseket mutatott attól függően, hogy deuterokloroformban vagy deutero-dimetil-szulfoxidban vették fel. Az effektus két oldószerben végzett mérések között a legnagyobb eltérés a tiazin gyűrűhöz közvetlenül kapcsolódó protonok NMR paramétereiben tapasztalható. Pl. a C(7)-hez tartozó proton 0,16 ppm-mel árnyékoltabb kloroformban. A két érintett proton között kloroformban a csatolás értéke 4,7 Hz, DMSO-ban 5,8 Hz-ra növekedik.

Azt feltételeztem, hogy az oldószer a molekula konformációs egyensúlyára van hatással. A meglehetősen merev, sík geometriához közeli gyűrűrendszernek nincs sok módja konformációs változásra. Egyedül csak a hatos gyűrűnek van lehetősége mozgásra két félszék jellegű elrendeződés között. A szilárd fázisban a röntgendiffrakciós eredmények tanúsága szerint a C(7)-hez kapcsolódó fenil csoport kváziaxiális helyzetben van. Elképzelhető egy másik konformáció is, amelyben a fenilcsoport kváziekvatoriális helyzetbe kerül. Az ábra mutatja a két szerkezetet és izomerizációs folyamatuk átmeneti állapotát.

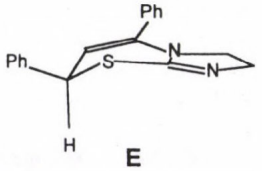
A két konformer H(6)--H(7) csatolási állandói között komoly különbségnek kell lennie, ugyanis a megfelelő H–C(6)–C(7)–H torziós szög nagyot változik kettőjük közt. A kváziaxiális formában (**A**) ez a torzió kicsi, a két hidrogénatom nincs távol a fedő helyzettől. A kváziekvatoriális (**E**) alakban viszont a torzió 90 fok körül van, minthogy a C(7) hidrogénje axiális pozícióba kerül. Közel merőleges vicinális kötések általában nagyon kicsi csatolással járnak, így itt is az várható, hogy **E** csatolási állandója jóval kisebb lesz.



A



T



E

A konformációs változás hipotézisét számításokkal ellenőriztük. Az elvégzett HF *ab initio* számítások szerint az inverzió energiagátja 6,54 kJ mol^{-1}, tehát szobahőmérsékleten a két konformer gyakorlatilag szabadon alakulhat át egymásba.

A eredmények azt mutatják, hogy vákuumban a kváziekvatoriális szerkezet a stabilabb. A közel apoláris kloroform-oldatban nem várható mélyreható változás a számításokhoz képest, tehát feltételezhetjük, hogy ebben az oldatban az **E** forma fog dominálni. A kváziekvatoriális konformációban a H–C(6)–C(7)–H csatolás értéke kicsi lesz. Az a tény, hogy ez a csatolás megnövekedik a DMSO oldatban, arra utal, hogy a nagyobb csatolással rendelkező **A** forma ott nagyobb súllyal járul a konformációs egyensúlyhoz. Ezt a két konformerre végzett árnyékolási számítások is megerősítik. Az **A** formát DMSO-ban valószínűleg a S atom jobb szolvatálhatósága stabilizálja.

4. A sűrűségfunkcionál-elmélet segítségével számított árnyékolások empirikus korrekciója

Az utóbbi évtizedben egyre szélesebb alkalmazást nyer a kémiában is a sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT – Density Functional Theory), amelynek a pontossága megközelítheti a korrelációs módszerekét, míg a számításigénye még a Hartree-Fock számításoknál is kisebb lehet. Az árnyékolások esetében a sűrűségfunkcionál-elméletet használó eljárások eddig még nem hoztak olyan pontos eredményeket, mint más mennyiségeknél. Sajnos az elmélet nem ad olyan nyilvánvaló technikákat a módszer javítására, mint az egyre összetettebb korrelációs módszerek használata a szokásos számításokban. Ezért kézenfekvő megvizsgálni, hogyan lehet az eredményeket jobban összhangba hozni a mérésekkel.

Két magyarázatot is létezik a pontatlan eredményekre. Az egyik az, hogy a Hohenberg-Kohn tétel nem érvényes mágneses térbe helyezett molekulákra, ugyanis ilyenkor a rendszer energiája az elektronsűrűségen felül az elektronok áramsűrűségétől is függ. A másik magyarázat szerint a perturbációs számításban használt virtuális pályák sajátértékei a funkcionál hibájából pontatlanok.

Malkin és munkatársai a virtuális pályák energiáinak korrekciójával javítani tudták a DFT módszerrel számított árnyékolások értékeit. A Malkin-féle korrekció többé-kevésbé empirikus, az eredmények hitelesítik, de nehéz változtatni rajta. Ezért érdemes volt egy folyamatosan hangolható korrekciót keresni, amellyel optimálni lehet az eredményeket és esetleg még tovább lehet javítani a számított árnyékolások pontosságát.

A legegyszerűbb módosítás az volt, hogy az összes virtuális pálya energiáját egy konstans értékkel megemeltük Az eljárás számításigénye éppen olyan alacsony lesz, mint az eredeti, csatolás nélküli DFT-nek. A számításokat a PQS programmal végeztük, amelyben a korrekcióval kiegészítve újraimplementáltam a TX93 GIAO-DFT modulját. Az optimális korrekciót GIAO-CCSD(T) árnyékolásokkal szemben kalibráltam a következő molekulákon: CH_4, CO, HCN, HF, H_2O, NH_3, N_2 és F_2.

A korrekció határozottan eredményesnek látszik. A virtuális pályák energiáinak megemelése az összes molekula esetében javít az ereményeken. Egészen meglepő mértékben egyezik a szükséges korrekció mértéke teljesen más jellegű molekulák, mint pl. a dinitrogén és a metán esetében. Az optimális értékeknél szinte minden árnyékolás 5 ppm-nél közelebb kerül a CCSD(T) értékekhez, míg korrekció nélkül az eltérés 5–90 ppm között változik.

Ugyan a korrekció jó eredményeket ad a módszer tesztelésére használt molekulákra, de mégis az igazi próba az optimált korrekció alkalmazása más molekulákra. A korrigált DFT árnyékolások (BLYP funkcionál, TZP bázis, 0,025 hartree korrekció, BLYP/TZP geometria) más molekulákban is jól reprodukálják a méréseket. A táblázat a ^{77}Se árnyékolásokra kapott eredményeket tartalmaz.

Az eredmények azt mutatják, hogy a virtuális pályák energiájának egyszerű, konstanssal való megemelése határozottan javít a GIAO módszerrel számított árnyékolásokon. Sőt az empirikusan meghatározott optimum ugyanazon bázis és funkcionál mellett a molekulák zömére átvihetőnek tűnik. Az eljárás hatalmas előnye az, hogy míg pontossága a korrelációs módszerekkel vetekszik, de számításigénye még az egyszerű CPHF-nél is kisebb. Az optimális korrekció meghatározásához az itt bemutatott vizsgálatoknál jóval szélesebb körben kell tesztszámításokat végezni. Ez folyamatban van.

	CPHF	MP2	CCSD	BLYP	korr.	Mérés
			^{77}Se árnyékolások			
SeH_2	2178,5	2275,6	2213	2018,3	2128,1	
$SeHCH_3$	2043,8	2093,0		1786,0	1928,1	
$Se(CH_3)_2$	1927,0	1922,3	1878	1604,9	1778,9	
			^{77}Se eltolódások			
SeH_2	–251,5	–353,4	–335	–413,4	–349,2	–345,8
$SeHCH_3$	–116,8	–170,7		–181,1	–149,2	–154,7
$Se(CH_3)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

5. Parallel *ab initio* számítások

A számítógépek rohamos fejlődése már *ab initio* szinten is lehetővé teszi sokatomos rendszerek számításokkal való vizsgálatát. Az elméleti kémikusok számításigénye azonban gyakorlatilag kielégíthetetlen, mindig akad nagyobb méretű érdekes molekula, potenciális-energiafelület. Hiába kétszereződik meg néhány évente a számítógépek teljesítménye, a cél mindig az marad, hogy csökkentsük a számítások időigényét, persze a költségeket ésszerű határok között tartva.

A személyi számítógépek ár/teljesítmény arányának drasztikus csökkenése szinte tálcán kínálta a lehetőséget arra, hogy PC-k összekapcsolásával olyan olcsó, házi "szupergépet" építsünk, ami eléri a kereskedelmi munkaállomáscsoportok teljesítményét a költségek tört része mellett. Ezt a tervet valósítottuk meg, ami persze a számításainkban használt program komoly áttervezését is szükségessé tette. Ebben az átalakításban vettem részt, ezt dokumentálja ez a függelék. Az átalakításban használt elvi megfontolásokat és a megvalósítás technikai részleteit is ismertetem. A dolgozatban említett számítások egy részét is a program párhuzamos változatával végeztem, részben a magunk építette, részben pedig kereskedelmi párhuzamos számítógépeken.

6. Az árnyékolási tenzorok szemléletes megjelenítése

Az árnyékolási tenzorok értelmezésében sokat segíthet, ha szemléletesen, grafikusan jelenítjük meg az általuk hordozott információt. Több módszer is létezik a tenzorok ábrázolására, egy részüket alkalmazták már árnyékolási tenzorokra is. Ebben a függelékben megpróbálom áttekinteni és értékelni a lehetőségeket, helyenként javítva és bővítve a megjelenítés szemléletességén; eközben a gyakorlati megvalósítás részleteire is kitérek.

A legegyszerűbb, de talán leghasznosabb ábrázolás a tenzorok ORTEP stílusú ellipszoidjainak megjelenítése, ugyanis az árnyékolási tenzorok ellipszoidjait egyből a molekulageometriával együtt látjuk. Az ábrán (ld. angol nyelvű Ph.D. thesis) a hexametil-ciklotriszilán molekula számított árnyékolásait rajzoltam fel.

Gábor Magyarfalvi

NMR shieldings and molecular structure (*ab initio* studies)

Ph.D. Thesis, Eötvös Loránd University Budapest

1999

1. Introduction

Nuclear magnetic resonance spectroscopy is one of the most efficient tools of modern chemistry. The chemical shift is its most fundamental parameter. Solving a structure by NMR amounts to assign the shifts to the atoms of the molecule. It proved to be easy to find correlation between molecular structure and chemical shifts. *A priori* calculations open up new possibilities in this respect. Their role is more than the reproduction of experiments. They help to understand results and trends. Together with measurements they can prove structures. Occasionally they can be faster and more flexible than experiments. They can even produce results not available by measurements. Altogether they help to understand the connection between molecular and electronic structure and magnetic properties.

Calculations are especially useful when we study the anisotropic, tensorial properties of the chemical shift. Such experiment are less widespread, less experience has been accumulated. Thus the interpretation of the results is more difficult, even if the tensor carries more information about the structure. This field offers lots of possibilities for prediction and interpretation.

The quantum mechanical theory of the chemical shift is almost as old as NMR itself. However, reliable *ab initio* calculations for bigger molecules are the product of the last decade. This thesis reports such calculations and their applications in structural studies. The common element in the applications is the study of the correlation between molecular geometry and shielding parameters. The theoretical part is presented using a new derivation. Appendix A describes the methods used for the implementation of the calculations on parallel computers. Appendix B discusses methods for visualization of shielding tensors.

2. Shielding anisotropy in three-membered rings

The electronic structure of three-membered rings has long been a subject of discussion. Recently solid-phase NMR measurements were done on silicon containing three-membered rings. The authors found the ^{29}Si shielding anisotropy to be unusually high compared to other silicon compounds and the analogous carbon compounds. We wanted to find out whether these anomalous values can be reproduced and whether they can be

Shielding calculations were done using the TX90 and PQS program and the GIAO-CPHF method. Isotropic shielding were reproduced quite well. Calculations enabled the determination of the orientation of the shielding tensor. High anisotropies are caused by the principal element perpendicular to the plane of the ring (σ_{zz}).

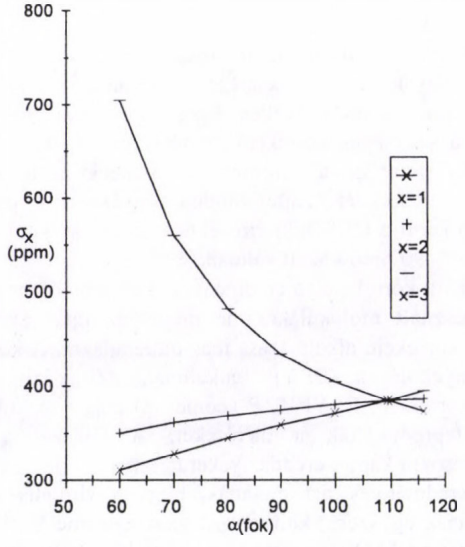
We carried out calculations on similar compounds to interpret the high shielding in the perpendicular direction. In the molecules where σ_{zz} can directly be compared this element was increasing as the Si–Si–X angle was decreasing. The strain in analogous rings was found to depend mostly on the angle. Can the unusual shielding of σ_{zz} be attributed to the unusual geometry in the vicinity of the ring atoms?

Obviously the effects of geometry and bonding can not be completely separated. The following model still tries to differentiate between the two. One angle in a TMS molecule was fixed at a value between 60 and 116 degrees. Other geometrical parameters were optimized at the HF/3-21G* level. The shielding of the central Si atom was calculated using the GIAO-CPHF method.

The results agree with the hypothesis. As the fixed angle is decreased, the shielding in the perpendicular direction and the shielding anisotropy increases dramatically. The figure shows the change in the tensor components with the angle.

The same calculations were done on SiH_4 and CH_4 molecules with results showing that the unusually low bond angle causes the increase in anisotropy independently of the atoms in the molecule.

The shielding and anisotropy of the atoms in three-membered rings is higher than the similar values in open chains, because the paramagnetic shielding perpendicular to the ring is very low. This phenomenon is caused by the distorted geometry of the atoms. The low paramagnetic shielding can be explained by the fact that the change of the molecular wavefunction caused by the magnetic field is dominated by excitations of different symmetry in different structures.



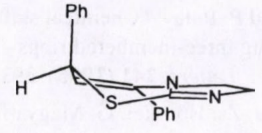
This phenomenon was studied in detail using silicon compounds, but it can be observed on carbon and other atoms as well. Thus we have found a general explanation for the high shielding and anisotropy of three-membered rings.

3. Study of the conformations of imidazo-thiazines

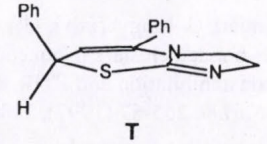
A new method for the synthesis of imidazo[2,1-*b*][1,3]-thiazine rings was developed by Perjési Pál. The structure of the products obtained was proved by NMR, MS and X-ray studies. All imidazo-thiazines showed strong solvent dependence in NMR. I tried to find an explanation using calculations.

All compounds gave a different spectrum in deutero-chloroform and deutero-dimethyl-sulfoxide. The effect was highest for the protons directly attached to the thiazine ring. E.g. the proton on C(7) was 0.16 ppm more shielded in chloroform. The coupling between the two protons in question was 4.7 Hz in chloroform as opposed to 5.8 Hz in DMSO.

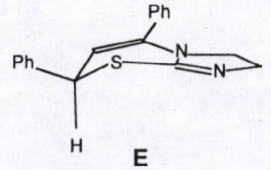
We supposed that the solvent brings about a change in the conformational equilibrium of the molecule. The rigid, almost planar ring system does not have much possibility for movement. Only the six-membered ring can have two half-chair type conformations. The phenyl group on C(7) is in a quasi-axial position in the solid phase as shown by the X-ray measurements. Another form, where the phenyl group is in a quasi-axial position is also possible. The figure shows the two structures and the transition state of their isomerisation.



A



T



E

The H(6)–H(7) coupling constant must be different in the two conformers, as the H–C(6)–C(7)–H torsional angle changes drastically between the two forms. In the quasi-axial form (**A**) this angle is quite low, the two hydrogens are almost in a staggered position. In the quasi-equatorial form (**E**) this angle is almost 90 degrees. Thus we can expect a distinctly lower coupling constant for this case.

The hypothesis of conformational change was checked by calculations. The HF *ab initio* results gave a value of 6,54 kJ mol^{-1} for the energy barrier of the inversion. That means practically free conversion between the two conformers at room temperature.

The quasi-equatorial structure was shown to be more stable in vacuum. We can suppose that in the almost apolar chloroform solution the equilibrium is dominated by this form. This way the H–C(6)–C(7)–H coupling is low as expected. The increase of the coupling in DMSO shows that the **A** form contributes more to the equilibrium. This is also supported by the shieldings calculated for the two forms. The **A** form is probably stabilized by the better solvability of the S atom.

4. Empirical correction for shielding calculated by density functional theory

Density functional theory (DFT) was applied widely for chemical problems in the last decade. Its accuracy can get close to correlational methods, while its computational cost can be lower than HF calculations. DFT shielding calculations were less accurate so far. Unfortunately the theory does not provide obvious ways to improve on the method as the better and better correlational techniques improve in traditional quantum chemistry. Thus it was necessary to find other ways to bring calculations and measurements in accordance.

There are two explanations for the inaccuracy of the results. On one hand the Hohenberg-Kohn theorem is not valid for molecules in magnetic field, as the energy of the system is a functional of the current density in addition to the electron density. The other explanation says that the eigenvalues of the virtual orbitals used in the perturbational treatment are in error due to the inaccurate functionals.

Malkin and coworkers could improve the DFT shielding values using a correction of the energies of the virtual orbitals. Their correction is more or less empirical and hard to change. Thus we set out to find a continuously tunable correction. Thus the results can be optimized and possibly improved further.

The simplest change was to increase the energy of all virtuals by the same value. The method has the same, low computational cost as the uncoupled DFT. The calculations were done by the PQS program, in which I had implemented the GIAO-DFT module. The optimal correction was calibrated against GIAO-CCSD(T) shieldings on the following molecules: CH_4, CO, HCN, HF, H_2O, NH_3, N_2 and F_2.

The correction seems to bring an improvement for all systems studied. It is quite surprising how different molecules, such as methane and nitrogen require the same value of correction. The optimum brings all shieldings within 5 ppm of the CCSD(T) values, while differences of the uncorrected results are in the 5–90 ppm range.

The real test of the method is the application of the optimum correction on molecules not included in the test set. The corrected DFT shieldings (BLYP functional, TZP basis, 0,025 hartree correction, BLYP/TZP geometry) reproduce experiments quite well. The table contains ^{77}Se shielding results.

	CPHF	MP2	CCSD	BLYP	corr.	Exp.
		^{77}Se shieldings				
SeH_2	2178,5	2275,6	2213	2018,3	2128,1	
$SeHCH_3$	2043,8	2093,0		1786,0	1928,1	
$Se(CH_3)_2$	1927,0	1922,3	1878	1604,9	1778,9	
		^{77}Se shifts				
SeH_2	–251,5	–353,4	–335	–413,4	–349,2	–345,8
$SeHCH_3$	–116,8	–170,7		–181,1	–149,2	–154,7
$Se(CH_3)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

A simple, constant increase in the energy of the virtual orbitals is a distinct improvement of GIAO-DFT shielding. The correction seems to be highly transferable at the same functional and basis. The biggest advantage of the method is that its computational cost is lower than the simple HF method, while its accuracy is close to correlational methods. Further and wider testing of the method is in progress.

5. Parallel *ab initio* calculations

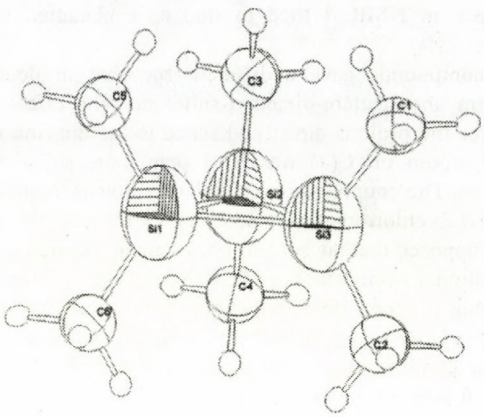
The fast development of computing made *ab initio* studies possible for multiatom systems. However, the computing needs of theoretical chemists can not practically be satisfied. There is always a bigger interesting molecule, potential energy surface. Even with the speed of computers doubling in every few years, faster calculations at a reasonable price will always be an aim.

The drastic reduction in the price/performance ratio of personal computers provided a favorable opportunity for us to build inexpensive, homemade "supercomputers" by connecting PCs. These machines attain the power of commercial workstation clusters at a fraction of their price. The implementation of this plan made the redesign of our program necessary. This appendix documents my contributions to this project. Design concepts and technical details are included. Parts of the calculations mentioned earlier were done by the parallel version of the code.

6. Visualization of shielding tensors

The interpretation of shielding tensors can be facilitated if their information content is visually presented. There are many methods to present tensors; some were even applied for shieldings. This appendix presents and evaluates the possibilities improving and extending them.

The simplest, but potentially most useful method is the ORTEP style drawing of the tensors as the ellipsoids are presented together with the molecular geometry. The figure shows the shieldings of hexamethyl-cyclotrisilane.



Publications

1. G. Magyarfalvi and P. Pulay : "Ab initio calculation of selenium-77 NMR shieldings", *Chem. Phys, Letters*, **225** (1994), 280
2. G. Magyarfalvi and P. Pulay: "Chemical shift anisotropies in silicon-containing three-membered rings - an ab initio study", *Chem. Phys. Letters*, **241** (1995), 393
3. P. Perjési, P. Sohár, Zs. Böcskei, G. Magyarfalvi, Ö. Farkas, M. Mák: "Synthesis, structure and conformational analysis of imidazo-thiazines", *J. Mol. Struct.*, **377** (1996) 277
4. K. Süvegh, A. Domján, G. Magyarfalvi, Gy. Vankó, A. Vértes: "Hydrogen-bonded clusters in aqueous solutions: a combined positron annihilation and FTIR study", *Material Science Forum*, 255-57 (1997), 348-350

Klencsár Zoltán

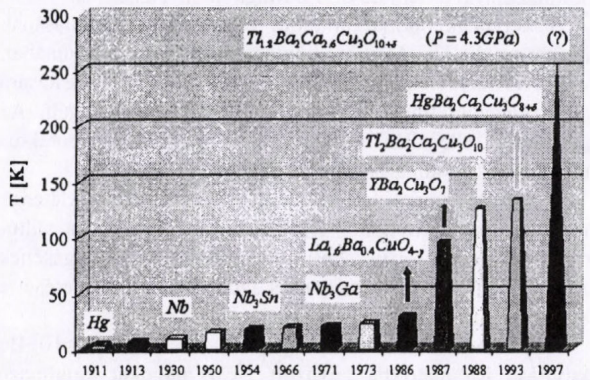
A prazeodímium helyettesítés hatásának vizsgálata $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ magashőmérsékleti szupravezetőben

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Fizika Doktori Program
1999

Tudományos háttér

A magashőmérsékletű szupravezetés 1986-os felfedezése óta a réz-oxid alapú kerámiák mind a fizikai, mind a kémiai tudományos kutatás homlokterébe kerültek. Az elmúlt években a magashőmérsékleti szupravezető anyagok köre folyamatosan bővült, egyre magasabb átmeneti hőmérséklettel rendelkező kerámiákat állítottak elő. Mindezek ellenére a jelenség elméleti értelmezését nem sikerült megadni, s a témakör számos nyitott kérdést tartalmaz kísérleti oldalról tekintve is.

A magashőmérsékleti szupravezetésről szerzett ismereteink bővítésének ill. újabb, még kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező szupravezetők felfedezésének hatékony módja az ismert szupravezetők egy-egy alkotóelemének más ionnal való helyettesítése, és a helyettesítés hatásainak vizsgálata adekvát kísérleti módszerek alkalmazásával.



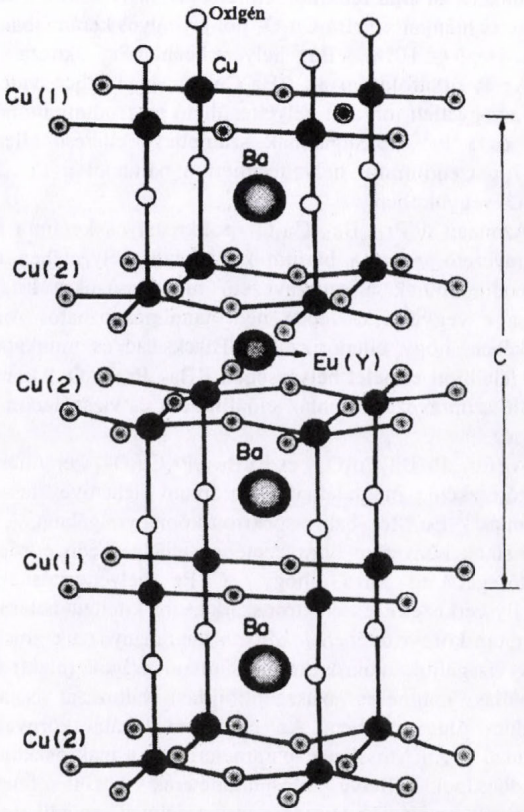
Jelen munkában elsősorban a Pr bevitel hatásával foglalkozunk 1-2-3 perovszkit típusú magashőmérsékleti szupravezetőkben. A Pr helyettesítés hatását a röntgendiffraktometria, Mössbauer-spektroszkópia, elektromos ellenállás mérés és mágneses szuszceptibilitás mérés kísérleti módszerek felhasználásával tanulmányozzuk.

Az 1-2-3 szupravezető szerkezetben két alapvetően különböző fizikai tulajdonságokkal rendelkező réz-oxid réteg van. A ritkaföldfémet közrefogó ún. réz-oxid síkok és a Ba rétegek között elhelyezkedő réz-oxid láncok jó közelítéssel rendre egy 2 dimenziós ill. egy 1 dimenziós alrendszert képeznek a kerámián belül. Ennek megfelelően az elsőként felfedezett $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ és az analóg szerkezetű kerámiák erős anizotrópiát mutatnak a vezetési tulajdonságok szempontjából is. A szupravezetés jelensége pedig elsősorban a réz-oxid síkokhoz kötődik.

Normál állapotban mért Hall effektus mérésével bizonyítást nyert, hogy az 1-2-3 szerkezetű réz-oxid kerámiákban $+e$ töltésű lyukak tekinthetők többségi töltéshordozónak. A mérések szerint egyértelmű korreláció van a réz-oxid kerámiák szupravezető kritikus átmeneti hőmérséklete, és az R_h Hall állandó reciprokával arányos P_h lyuk töltéshordozó koncentráció között.

A töltéshordozó koncentráció befolyásolható egyrészt az oxigén tartalom megváltoztatásával, másrészt a réz-oxid kerámiát felépítő kationok más kationokra való részleges vagy teljes helyettesítésével is. A helyettesített kerámiák vizsgálata lehetőséget ad arra, hogy a kristályszerkezet és az elektronszerkezet változását a normál és szupravezető állapotban mérhető vezetési tulajdonságok megváltozásával korrelációban tanulmányozzuk.

Az 1-2-3 típusú ortorombos szerkezettel bíró polikristályos $YBa_2Cu_3O_7$ vegyületben az Y helyettesítése ritkaföldfém elemekkel (R), a Ce, Pr, Pm, és Tb kivételével, nem eredményezi a szupravezető tulajdonságok jelentős megváltozását.



Bár az $RBa_2Cu_3O_7$ vegyületben R teljes egészében helyettesíthető prazeodímiummal, a szintén ortorombos szerkezettel bíró polikristályos $PrBa_2Cu_3O_7$ nem szupravezető, sőt szigetelő jellegű transzport tulajdonságokkal bír. Továbbá bármely $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ szupravezető vegyületben R prazeodímiummal való részleges helyettesítése is a szupravezető tulajdonságok romlását eredményezi. Az x Pr koncentráció növekedése a szupravezető kritikus átmeneti hőmérséklet, T_c, monoton csökkenésével jár. Egy konkrét x_k kritikus koncentráció felett a vegyület szupravezető tulajdonságokat már nem mutat.

Az $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban a Pr helyettesítés szupravezetést megszüntető hatásának vizsgálata során nyert kísérleti eredmények lehetővé teszik kvalitatív elméleti modellek felállítását a Pr ezen hatását illetően. Egyrészt számos kísérleti eredmény utal arra, hogy számottevő hibridizáció kell legyen a Pr 4f elektronpályák és az O 2p ill.

Cu 3d elektronpályák között. E hibridizáció lehetővé tenné a Cooper pároknak a Pr mágneses momentuma által való feltörését. Másrészt a hibridizáció útján a Pr lokalizálhatja a vezetési sávban lévő többségi lyuk töltéshordozókat.

Ez utóbbi effektus azonban csak nagyobb Pr tartalom mellett magyarázhatja a kritikus szupravezető hőmérséklet tapasztalt csökkenését. Kisebb Pr tartalom esetében a Pr 4f elektronjainak részleges delokalizációja révén a vezetési sávban megjelenő többlet elektronsűrűség szolgálhat magyarázattal T_c csökkenésére. Ez utóbbi elméletet támasztja alá, hogy a Ca helyettesítés következtében a $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámia szupravezetőnek adódik 43K kritikus átmeneti hőmérséklettel.

1997-ben Zou és munkatársai olyan szupravezető $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ *egykristály* előállításáról számolnak be [2], aminek szupravezető kritikus átmeneti hőmérséklete 80K. Ehhez a megfigyeléshez jól illeszkedik a korábban Blackstead és munkatársai által felállított elmélet [1], mely szerint a szupravezetés hiányát a $PrBa_2Cu_3O_7$ polikristályos kerámiában kis mennyiségű (≅ 10%), a Ba^{2+} helyére beépült Pr^{3+} okozza.

Az R ritkaföldfém az $RBa_2Cu_3O_7$ vegyületben valóban nem az egyetlen ion ami helyettesíthető prazeodímiummal. A Ba^{2+} és a Pr^{3+} ionsugarának számottevő eltérése ellenére x=0.7 prazeodímium helyettesítheti a báriumot a $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ vegyületben.

Azonban a $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ polikristályos kerámia nem szupravezető, ezért a bárium kristálytani helyzetében lévő prazeodímiumnak a szupravezető tulajdonságokra kifejtett hatása e vegyület esetében nem tanulmányozható. Annak érdekében, hogy ellenőrizzük a Blackstead és munkatársai által felállított elmélet helyességét, $RBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kompozíciójú szupravezető minták előállítására és vizsgálatára van szükség.

Az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ és $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban alkotórészként megtalálható európium lehetővé teszi e kerámiák ^{151}Eu Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát. A réz-oxid síkok közvetlen környezetében elhelyezkedő európium lehetőséget ad arra, hogy a Pr helyettesítésnek a kristályszerkezetre és elektronszerkezetre kifejtett hatását az európium környezetében *lokálisan* tanulmányozzuk amellett, hogy vizsgáljuk makroszkopikus tulajdonságok (elektromos ellenállás, mágneses szuszceptibilitás) változását is a Pr tartalom függvényében. Az európium lokális környezetét jellemző ^{151}Eu Mössbauer-paraméterek és a makroszkopikus tulajdonságok illetve rácsparaméterek között fennálló esetleges korrelációk lényeges információval szolgálhatnak a Pr szupravezetést lerontó hatását illetően is. Ugyanakkor az ^{57}Fe tartalmú minták ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatával a Pr helyettesítésnek a réz-oxid láncokra kifejtett hatása is tanulmányozható.

Kérdésfelvetés

A jelen munkában az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (x=0, 0.1, 0.5, 0.7, 1.0), $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7), $Eu_{0.3}Pr_{0.7}Ba_2(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$, $EuBa_{1.3}Pr_{0.7}(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ és $EuBa_{1.5}Pr_{0.5}(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ kerámiák vizsgálatára került sor. Valamennyi mintát a Veszprémi Egyetem Szilikátkémiai és Anyagmérnöki Tanszékén készítették. A bevezetőben említetteket szem előtt tartva a dolgozatban a következő kérdésekre keressük a választ.

A, Az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban a bevitt Pr x mennyiségével korrelációban kimutatható-e változás az ^{151}Eu mag helyén mért elektronsűrűség értékében?

B, Előállítható-e az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.7$) kerámia, melyben a Pr a Ba reguláris helyzetét foglalja el?

C, Az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban a Pr helyettesítés miként változtatja meg a rácsparaméterek, a normál állapotú ellenállás, a szupravezető kritikus átmeneti hőmérséklet, és a ^{151}Eu Mössbauer-paraméterek értékeit?

D, Az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ és $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban kimutatható-e korreláció a rácsparaméterek és a ^{151}Eu mag helyén mért elektromos térgradiens megváltozása között?

E, Miként tükrözi az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ és $EuBa_{2-x}Pr_x(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ kerámiák ^{57}Fe Mössbauer-spektruma a Pr helyettesítés hatását?

F, A Pr szupravezetést megszüntető hatásának magyarázatára a Blackstead és munkatársai által felállított elmélet megállja-e a helyét az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiák esetében?

A felhasznált vizsgálati módszerek

A minták fázisanalízisének és a szupravezető ortorombos szerkezet rácsparamétereinek meghatározása céljából porított minták röntgendiffrakciós vizsgálatára került sor. A röntgendiffraktogramok felvétele DRON-2 típusú röntgendiffraktométer segítségével, vas és kobalt anódú röntgencsövek alkalmazásával történt az ELTE Magkémiai Tanszékén.

A kerámiák normál állapotú elektromos ellenállásának mérése az ELTE Alacsonyhőmérsékleti Laboratóriumában történt. A megfelelően alacsony hőmérsékletek biztosítására egy Cryogenics típusú zárt rendszerű hűtőgép szolgált. Az egyenáramú ellenállás mérése az ún. négypontos kontaktus módszerének alkalmazásával történt.

A minták szupravezető kritikus átmeneti hőmérsékletének meghatározása a Meissner effektus kihasználásával a váltóáramú mágneses szuszceptibilitás hőmérsékletfüggésének mérése útján történt. A mágneses szuszceptibilitás mérését a Debreceni Atommagkutató Intézetben végezték el.

A ^{57}Fe Mössbauer-spektrumok felvétele $\cong 10^9$ Bq aktivitású Rh mátrixba ágyazott ^{57}Co magokat tartalmazó Mössbauer-forrással történt. A minták ^{151}Eu Mössbauer-spektruma $3 \cdot 10^9$ Bq aktivitású $^{151}SmF_3$ forrás segítségével lett felvéve. A Mössbauer-mérésekhez Ranger, Wissel és KFKI típusú Mössbauer-spektrométerek alkalmazására került sor. A Mössbauer-spektroszkópiai mérések szintén az ELTE Magkémiai Tanszékén történtek.

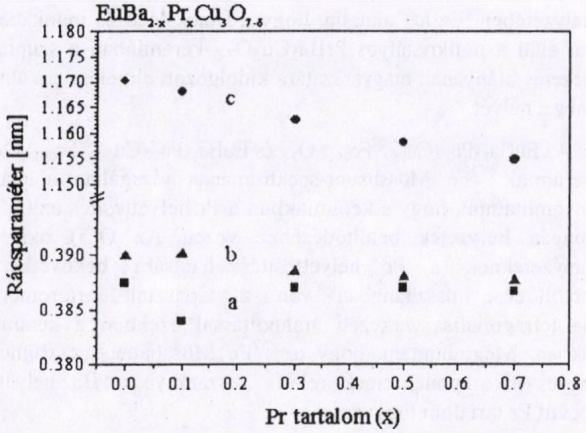
Kutatási eredmények

I. Megmutattam, hogy sztöchiometrikus összetételű oxidokból szilárdtestkémiai úton az $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámia két olyan Pr tartalmú rokonvegyülete állítható elő, melyek egyikében ($Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) a prazeodímium az Eu helyzetét foglalja el, másikban ($EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$) pedig a prazeodímium a Ba reguláris helyzetébe épül be. Megmutattam, hogy a Pr oldhatósági határa az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiában legalább x=0.7.

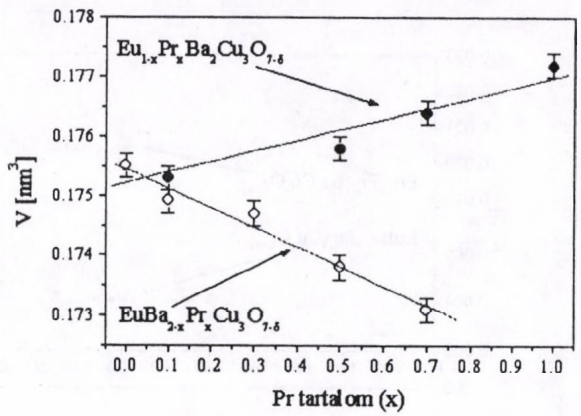
II. 1. Megmutattam, hogy az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (x=0, 0.1, 0.5, 0.7, 1.0) kerámiákban a ^{151}Eu izomereltolódás monoton csökken a bevitt Pr mennyiségével jelezve, hogy a Pr tartalom növekedésével csökken a ^{151}Eu mag helyén mért elektronsűrűség. Ez a csökkenés arra utal, hogy a Pr bevitel következtében többlet elektrontöltés jelenik meg a ^{151}Eu 4f elektronhéján. Azt találtam továbbá, hogy a ^{151}Eu izomereltolódás csökkenésével egyidejűleg a Pr tartalom növekedésével csökken a szupravezető kritikus átmeneti hőmérséklet és megnövekszik az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiák egyenáramú ellenállása.

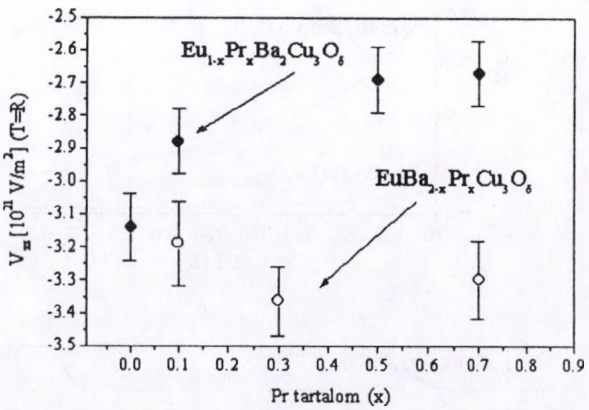
2. A Pr tartalom függvényében korrelációt találtam a ^{151}Eu mag helyén mért elektromos térgradiens tenzor főkomponense és az elemi cella térfogata között az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban. E korreláció azt mutatja, hogy az ^{151}Eu mag helyén mért elektromos térgradiens megváltozása elsősorban a rácsszerkezet - Pr bevitel miatt bekövetkező - expanziójának köszönhető.

III. 1. Meghatároztam az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7) kerámiák rácsparamétereit a bevitt Pr tartalom függvényében. Megmutattam, hogy az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiában az x=0.1..0.3 tartományban ortorombos → tetragonális átalakulás játszódik le. A ^{151}Eu mag helyén mért elektromos térgradiens szimmetriájára jellemző η aszimmetria paraméter szintén tükrözi az ortorombos → tetragonális szerkezeti átalakulást. Megmutattam továbbá, hogy az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban a Pr helyettesítés a *c* rácsparaméter monoton csökkenéséhez vezet.

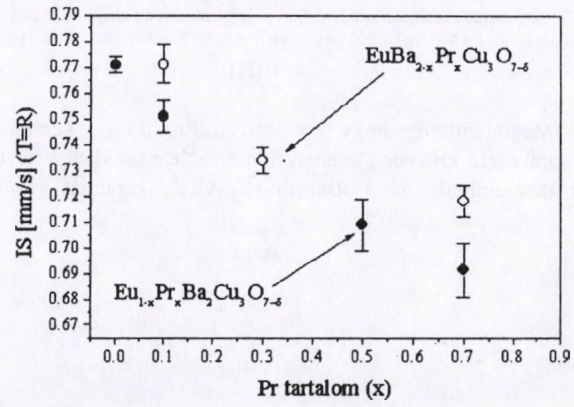


2. Megmutattam, hogy míg az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban a Pr tartalom növekedése az elemi cella térfogatának növekedése irányában hat, addig az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban az elemi cella térfogata csökken a Pr tartalommal. Megmutattam továbbá, hogy míg az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban a ^{151}Eu mag helyén mért elektromos térgradiens főkomponense (V_{zz}) pozitív irányban változik a Pr tartalom növekedésével, addig az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban V_{zz} csökken a Pr tartalommal. Az elemi cella térfogata és az elektromos térgradiens főkomponense között talált korreláció azt mutatja, hogy V_{zz} változását mindkét mintasorozat esetében elsősorban a rácsparaméterek változása okozza.

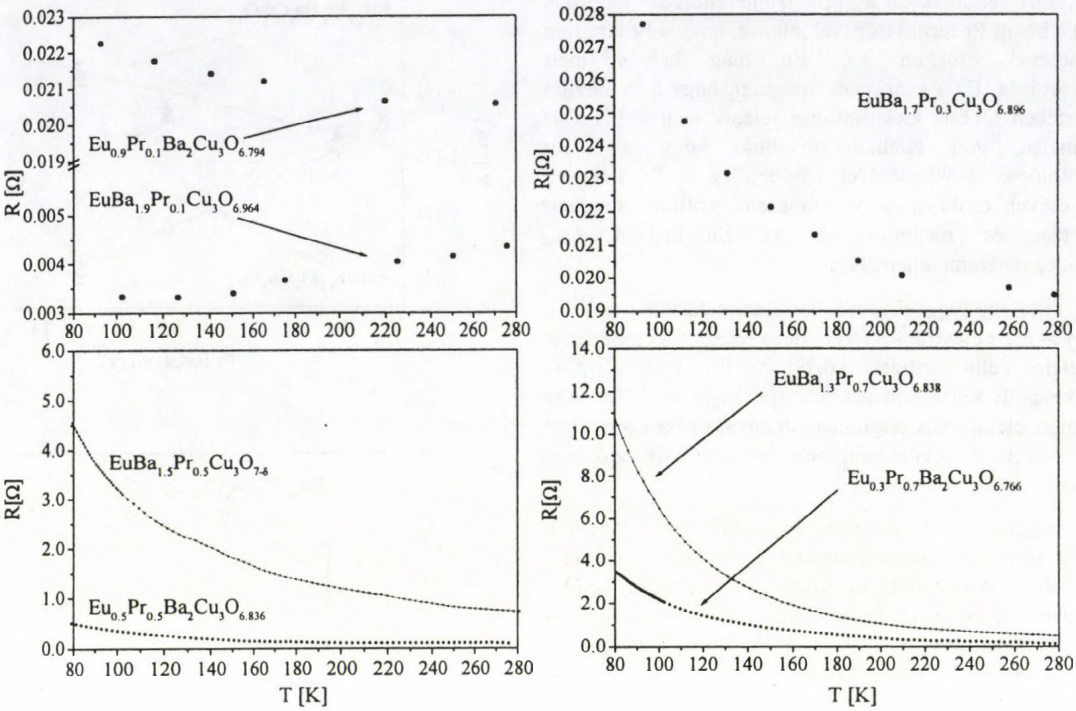


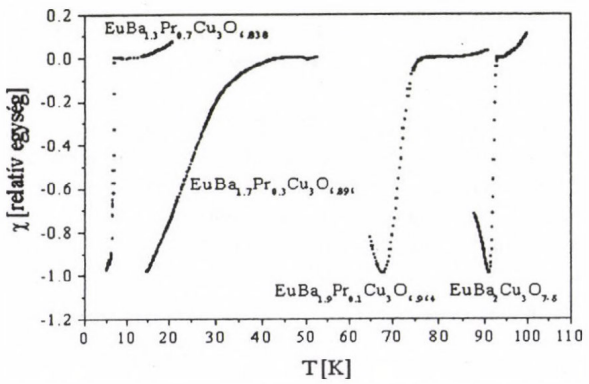


3. Megmutattam, hogy az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiákhoz hasonlóan, a Pr bevitel az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban is az izomereltolódás monoton csökkenéséhez vezet annak ellenére, hogy a két mintasorozatban az elemi cella térfogatának változása ellentétes irányú.



4. Megmutattam, hogy a Pr helyettesítés hatására megnövekszik az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiák egyenáramú elektromos ellenállása. Rámutattam, hogy a Pr helyettesítés nagyobb mértékben növeli meg az egyenáramú elektromos ellenállás értékét az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban mint az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban.





5. Megmutattam, hogy az $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ kerámiák szupravezető kritikus átmeneti hőmérséklete csökken a bevitt Pr tartalommal. Az $EuBa_{1.3}Pr_{0.7}Cu_3O_{6.838}$ kerámiát szupravezetőnek találtam. Ennek alapján rámutattam, hogy az $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiákban a szupravezetés megszűnéséért nem lehet felelős $\leq 10\%$ Pr elhelyezkedése a Ba helyzetében. Ez azt mutatja, hogy a Blackstead és munkatársai által a polikristályos $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kerámiában a szupravezetés hiányának magyarázatára kidolgozott elmélet nem állja meg a helyét.

6. Az $EuBa_{1.3}Pr_{0.7}(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ és $EuBa_{1.5}Pr_{0.5}(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ kerámiák ^{57}Fe Mössbauer-spektrumának vizsgálata alapján megmutattam, hogy e kerámiákban a Pr helyettesítés az O(5) oxigén helyzetek betöltődéséhez vezet. Az O(5) oxigén helyzeteknek a Pr helyettesítés hatására bekövetkező betöltődése összhangban van a tapasztalt ortorombos → tetragonális szerkezeti átalakulással ezekben a kerámiákban. Megmutattam, hogy az ^{57}Fe Mössbauer-spektrumok egyes alkomponenseinek relatív részaránya a Ba helyére bevitt Pr tartalom függvénye.

Zoltán Klencsár

The effect of Pr substitution in $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ high temperature superconductor

Ph. D. Thesis, Eötvös Loránd University, Budapest

1999

Scientific background

The suppression of superconductivity caused by the introduction of Pr into the rare-earth site (R) in $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ has been widely investigated. Aiming to explain this effect of Pr, theories with different suppositions have been developed on this field. In a recent developed model Blackstead et al. [1] have attributed the suppression of superconductivity in $PrBa_2Cu_3O_7$ to the effect of a small percent (≅10%) of Pr being present at the Ba sites instead of the rare earth sites. The assumed strong effect of a small amount of Pr at the Ba site on superconductivity has been used to support the idea that superconductivity originates not in the cuprate planes but in the vicinity of the cuprate chains in the 1-2-3 type superconductors. The discovery of bulk superconductivity in *single crystal* $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [2], in contrast with the non-superconducting polycrystalline compound, focused the attention at the location of Pr in $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, and it can also indicate that site mixing of Pr, between the regular rare earth site and the Ba site, may play an important role in suppressing or recovering superconductivity in conventionally prepared Pr substituted polycrystalline samples.

Aims

The aim of the present work was to investigate the effects of Pr, substituted either into the rare earth site or into the Ba site, on the crystal structure, normal state electrical resistivity, critical transition temperature, local electronic density and electric field gradient at the nucleus of Eu situated at the regular rare earth site, and at the nucleus of ^{57}Fe substituted for copper. For these investigations X-ray diffractometry, electrical resistivity-, AC magnetic susceptibility measurements, ^{151}Eu and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy were used. For the investigations $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (x=0.0, 0.1, 0.5, 0.7, 1.0), $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ (x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7), $Eu_{0.3}Pr_{0.7}Ba_2(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$, $EuBa_{1.3}Pr_{0.7}(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ and $EuBa_{1.5}Pr_{0.5}(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ compounds have been synthesized.

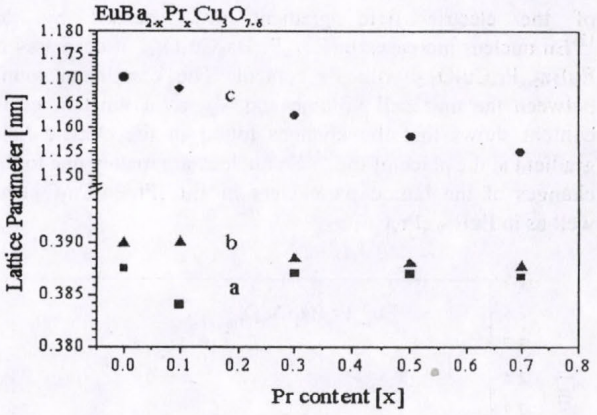
Results

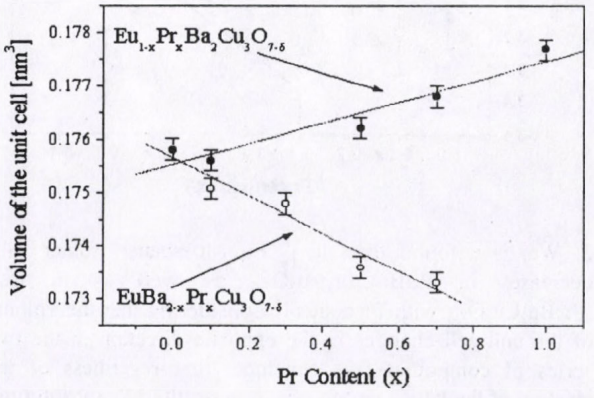
I. We have found that Pr can be substituted into the rare earth site in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ as well as into the Ba site in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$. The solubility limit of Pr at the Ba site in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ was found to be at least 0.7.

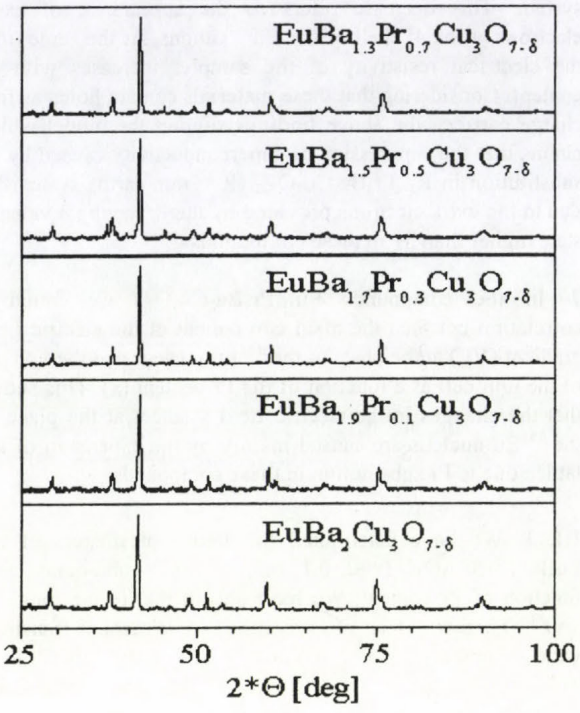
II. 1. We have found that in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ the ^{151}Eu Mössbauer isomer shift decreases monotonously with Pr content showing that the electronic density at the place of the ^{151}Eu nucleus decreases when Pr is introduced into the system. This decrease refers to the appearance of extra electrons at the 4f shell of the Eu^{3+} cations. At the same time the electrical resistivity of the samples increases with Pr content. Considering that these materials contain holes as free charge carriers, the above findings support the model which claims that the suppression of superconductivity caused by Pr substitution in $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = rare earth) systems is due to the extra electrons provided by the Pr having a valence state higher than 3+ in these compounds.

2. In the compounds $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ we found a correlation between the main component of the electric field gradient (V_{zz}) at the place of the ^{151}Eu nucleus and the volume of the unit cell as a function of the Pr content (x). This shows that the changes in the electric field gradient at the place of the ^{151}Eu nucleus are caused mainly by the expansion of the lattice due to Pr substitution in these compounds.

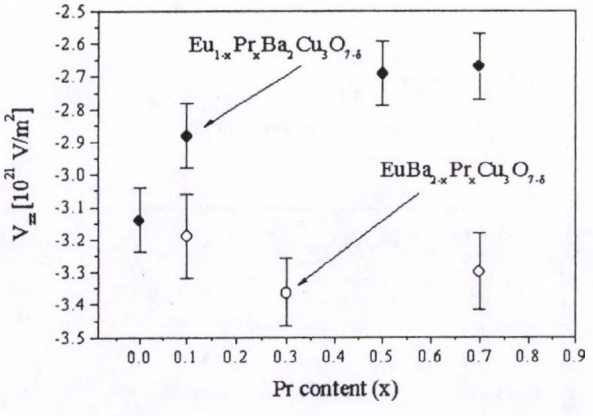
III. 1. We have determined the lattice parameters of the $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7) compounds as a function of Pr content. We have shown that in the range of x=0.1..0.3 there is an orthorhombic → tetragonal transition with increasing Pr content in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$. This transition is also reflected by the asymmetry parameter (η) of the electric field gradient sensed by the ^{151}Eu nucleus. Furthermore, we have found that the c lattice parameter decreases monotonously with Pr content in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$.



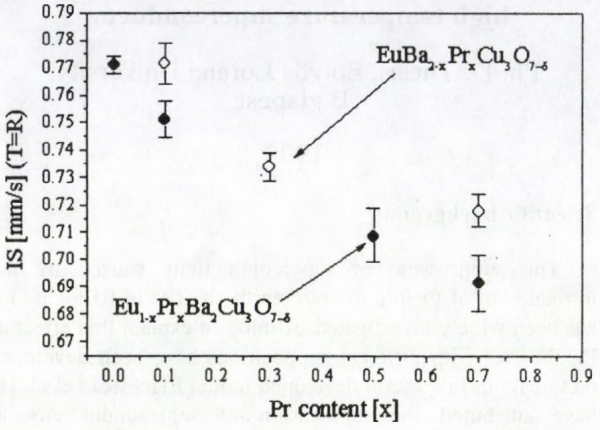




2. We have shown that while the unit cell volume in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ increases with x, the unit cell volume of $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ decreases monotonously with the x Pr content. We have also shown that while the main component of the electric field gradient (V_{zz}) sensed by the ^{151}Eu nucleus increases in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, it decreases in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ with Pr content. The correlation found between the unit cell volume and V_{zz} as a function of Pr content shows that the changes found in the electric field gradient at the place of the ^{151}Eu nucleus are mainly due to the changes of the lattice parameters in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ as well as in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$.

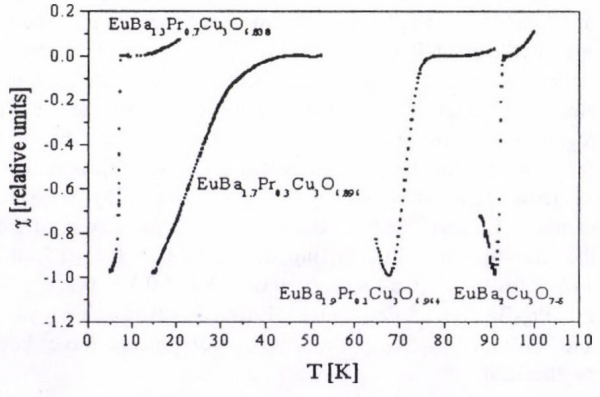


3. We have found that the ^{151}Eu Mössbauer isomer shift decreases in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ as well as in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with Pr content. Considering that the volume of the unit cell changes in the opposite direction in the two series of compounds we conclude, that regardless of the changes of the lattice parameters, as a result of Pr substitution there are extra electrons transferred to the 4f shell of Eu^{3+} in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ as well as in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$.



4. We have found that the electrical resistivity increases with Pr content in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ as well as in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. At the same time this increase is more pronounced in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ than in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

5. We have shown that the superconducting critical transition temperature (T_c) decreases with Pr content in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$. The compound $EuBa_{1.3}Pr_{0.7}Cu_3O_{6.838}$ was found to be a superconductor with T_c=7.1K. Based on this finding we conclude that 10% of Pr being at the Ba site can not be responsible for the suppression of superconductivity in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. This shows that the theory of Blackstead and coworkers aiming to explain the lack of superconductivity in polycrystalline $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ can not be true.



6. The ^{57}Fe Mössbauer spectra of $EuBa_{1.3}Pr_{0.7}(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ and $EuBa_{1.5}Pr_{0.5}(Cu_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01})_3O_{7-\delta}$ provide an evidence for the substitution of Pr into the regular Ba sites. We have found that the Pr substitution into the Ba sites results in an increased occupancy of the O(5) oxygen sites. This is in accordance with the orthorhombic → tetragonal transition found in this system. Furthermore, we have found that in the ^{57}Fe Mössbauer spectra the relative area of the subcomponents is directly related to the Pr content substituted for Ba in these compounds.

IV. We have developed a new user-friendly computer program (Mosswinn [8-10]) for multifold evaluation of Mössbauer spectra. In this program we have developed a so called Evolution Algorithm which imitates the natural biological evolution in order to solve the nonlinear multidimensional numerical optimization problem of Mössbauer spectrum fitting. The Evolution Algorithm enables the successful fitting of Mössbauer spectra even without having defined initial values of the Mössbauer parameters. We have shown that the performance of the Evolution Algorithm can be further enhanced by the application of a so called "diversification" procedure. By using the Mosswinn program in the field of Mössbauer spectroscopy one can obtain more reliable and more precise results than with most other programs in this field.

References

[1] H. A. Blackstead, D. B. Chrisey, John D. Dow, J. S. Horwitz, A. E. Klunzinger, D. B. Pulling: *Phys. Lett.* **A 207** (1995) 109.

[2] Z. Zou, K .Oka, T. Ito, Y. Nishihara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L18.

[3] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Bánkuti, T. Rácz, M. Bódog, I. Kotsis: *Physica C* **273** (1997) 323.

[4] Z. Klencsár, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vértes, K. Vad, J.Bánkuti, T. Rácz, M. Bódog, I. Kotsis: *Physica C* **304** (1998) 124.

[5] Z. Homonnay, Z. Klencsár, V. Chechersky, Gy. Vankó, M. Gál, E. Kuzmann, S. Tyagi, J.-L. Peng, R.L. Greene, A. Vértes, A. Nath: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1.

[6] Z. Klencsár et al.: Evidence for Pr^{3+} in $EuBa_{1.3}Pr_{0.7}Cu_3O_{7-\delta}$ by ^{141}Pr Mössbauer Spectroscopy, Submitted to *Phys. Rev. Lett.* (1999)

[7] E. Kuzmann et al.: Evidence for 6- and 5-fold oxygen coordinated chain copper site in $EuBa_{2-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$ by ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy , Submitted to *Phys. Rev. B* (1999)

[8] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **210**, No. 1 (1996) 105.

[9] Z. Klencsár: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **129** (1997) 527.

[10] http://www.netx.hu/mosswinn/index.html

[11] http://www.chem.elte.hu/nuclear/magunk.htm

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/428, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények

CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 8. szám, 1999. augusztus

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné — *Szerkesztő: Csákvári Béla*

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Dékány Imre: Nagy Lajos György emlékére (1930-1999) 291

Inzelt György: Vezető polimerek (Összefoglaló közlemény) 293

Buvári-Barcza Ágnes, Barcza Lajos, Braun Tibor, Konkoly-Thege Ilona, Ludányi Krisztina és *Vékey Károly:* Buckminsterfullerén és gamma-ciklodextrin kölcsönhatása 304

Szabó Kálmán és *Földesi Edina:* Elektrokémiai vizsgálatok kis hőmérsékleteken, XV. 310

Hírek 316

Kémiai Közlemények

Bérces Tibor: A gyökreakciók sokszínű világa: A reakciók kinetikája és termokémiája (Akadémiai székfoglaló előadás) 317

CONTENTS

I. Dékány: In memory of L. Gy. Nagy 291

Gy. Inzelt: Conducting polimers (Review) 293

Á. Buvári-Barcza, L. Barcza, T. Braun, I. Konkoly-Thege, K. Ludányi and *K. Vékey:* Interaction of Buckminsterfullerene and gamma-cyclodextrine 304

K. Szabó and *E. Földesi:* Electrochemical studies at low temperatures, XV. 310

News 316

Chemical Communications

T. Bérces: The colourful world of radical reactions: The kinetics and thermochemistry of the reactions 317

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását.*

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. augusztus

Nagy Lajos György emlékére (1930-1999)

A hetvenes évek elején ismerkedtem meg Nagy Lajos Györggyel az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának ülésén Mátrafüreden. Abban az időben Wolfram Ervin professzor volt a munkabizottság elnöke. Nagyon aktív szakmai viták folytak már akkor is bizottságunkban a határfelületi jelenségekről, különösen a szilárd-folyadék, szilárd-gáz határfelületi adszorpcióról. Ő akkor tért haza egyik hosszabb amerikai tanulmányútjáról, Zettlemoyer professzornál dolgozott, Lehigh Egyetemen (Bethlehem), 1970-1971 között, Pennsylvániában. A BME Fizikai-Kémiai Tanszékén dolgozott a radiokémiai laboratóriumban. Több fiatal gyakornok és doktorandusz munkáját irányította. Jó csapata volt, örömmel diszkutált munkatársaival.

Nagy Lajos György támogatta a fiatal munkatársakat, segített külföldi ösztöndíjak megszerzésében, támogató leveleket írt, szervezett, konferenciákon állandóan jelen volt. A munkabizottság ülésein mindig kedvenc téma volt az adszorpció és a mai napig is még a legérdekesebb téma. Ezekbe a vitákba Lajos nem sokat szólt bele, általában hátul ült, soha nem láttam az első sorban. Csak akkor szólt, amikor már nagyon szükséges volt, azt is röviden, és csak a lényeget mondta. Minannyian értettük, miért szólt, mire figyelmeztetett bennünket.

1972-ben egyetemi tanár címet kapott és 1975-ben átvette a Műegyetemen az Alkalmazott Kémiai Tanszék vezetését. Későbbi átszervezések miatt 1986-tól az Alkalmazott Kémiai Tanszék egyesült a Fizikai Kémiai Tanszékkel és ennek is ő lett a vezetője egészen 1994 június 30-ig. Közben intenzíven dolgozott a Radiokémiai Bizottságban Schay Géza mellett, majd Schay Géza halála után ő lett a bizottság elnöke. Könyvet írt Radiokémia és Izotóptechnika címmel, amelyet feleségével László Krisztinával 1997-ben harmadszorra is kiadtak.

Egyre jobban bevetette magát az egyetemi közéletbe. Pungor Ernő akadémikus 1978-ban tudományos dékánhelyettesnek kérte fel. Örömmel dolgozott Pungor Ernővel együtt. Később ő lett a Vegyészmérnöki Kar dékánja, két periódusban is (1982-1988). Nagyon fontos volt számára minden munkatársa a karon és a tanszékén is. 1986-tól a Magyar Kémiai Folyóirat szerkesztőbizottságának tagja volt. Munkatársaival számos dolgozatot publikált a folyóiratban, de mint szerkesztőbizottsági tag aktívan vett részt a lektori feladatokban is. A Kolloidkémiai Munkabizottságban szinte minden ülésen ott volt, tovább vitatkoztunk és dolgoztunk. A tanítvány mesterének, Schay Gézának, emlékére emléktáblát avattak és termet neveztek el 1977-ben a BME Fizikai Kémia Tanszéken. Eljött, de ekkor már beteg volt. Amikor csak tudott, minden közös rendezvényünkön megjelent. 1999. április 20-án örökre távozott közülünk.

Nagy Lajos György a hazai adszorpciós kutatások kiemelkedő alakja, aki Schay Gézával egy adszorpciós iskolát alapított, ami nemzetközileg ma is elismert. Az ún. Schay-Nagy féle extrapolációs módszert – a szilárd-folyadék határfelületen meghatározott izotermák analíziséről van szó – az egész világon ismerik a témában dolgozó kutatók. Neves kézikönyvek szerzői (J.J. Kipling, D.H. Everett, H. Lyklema, G. Lagaly) idézik munkáit és a róluk elnevezett izoterma osztályozását. 1965-ben az MTA elnökségi jutalmát a következő indoklással kapta:

"A Brunauer-Emmett-Teller módszerrel egyenértékű független módszer kidolgozásáért", amely az adszorbensek fajlagos felületének meghatározására szolgál.

Az adszorpciós kutatásokon kívül eredményeket ért el az aktivációs analízis és a nyomjelzéses technika kifejlesztésében is. Felületkémiai munkásságát 1981-ben Buzágh Aladár díjjal jutalmazták. 1980-tól 1994-ig az MTA Kémiai Tudományok Osztályának tanácskozó tagja volt. Számos bizottságban dolgozott, így a Radiokémiai Bizottság elnökhelyettese, az Izotópalkalmazási Munkabizottság elnöke,

a Nukleáris Környezetvédelmi Munkabizottság elnöke, MTESZ MKE Kolloidkémiai és Reológiai Szakosztály társelnöke, a MATE Összetételi és Környezetvédelmi Analitikai Szakosztály elnöke, a IUPAC Kolloidkémiai Munkabizottságának nemzeti képviselője volt. 1994-ben Apáczai Csere János díjjal tüntették ki.

Nagyon korán eltávozott közülünk, számítottunk volna még tanácsaira a szakmai vitákban, szívesen vártuk volna megjegyzéseit. Betegsége nem engedte meg, hogy tovább köztünk maradjon, hatalmas űr maradt utána. Az adszorpció, amit tőle tanultunk, azonban továbbra is meghatározó lesz munkánkban. Ebben segített nekünk nagyon sokat. Kedves Lajos, nyugodjál békében, biztatásaid további erőt adnak a munkához, emlékedet tisztelettel megőrizzük!

Dékány Imre

Összefoglaló közlemény

Vezető polimerek

INZELT György

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai-Kémiai Tanszék,

H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/B

A polimereket hosszú időn keresztül úgy tartották számon, mint olyan anyagokat, amelyek szigetelők. Sőt, ilyen jellegű alkalmazásoknál kifejezetten káros volt még az a rendkívül kicsi vezetés is, amely többnyire a lazán kötött protonok miatt fellépett. Ily módon nem volt meglepő az, hogy a kutatás éppen a polimerek vezetésének csökkenthetőségére irányult. Két évtizeddel ezelőtt merült föl az a gondolat, hogy próbáljuk a "hibát" a javunkra fordítani, használjuk ki a polimerek elektromos vezetésében rejlő lehetőséget. A sokoldalú kutatás, amely az ionos vezetés mechanizmusának tisztázására és új, kedvező tulajdonságú ionvezető polimerek előállítására irányult, sikerrel járt. A polimer elektrolitok és polielektrolitok széleskörű felhasználást nyertek áramforrásokban, érzékelőkben és lehetővé tették folyadékfázis nélküli (ún. szilárd elektrolitos, all-solid–state) elektrokémiai eszközök előállítását. (Polimer elektrolitoknak olyan rendszereket nevezünk, amelyben kismolekulájú elektrolit (pl. $LiClO_4$) van oldva polimerben, ilyen például a poli(etilén-oxid), míg a polielektrolit esetében maga a polimer tartalmaz elektrolitikus disszociációra képes csoportokat (szulfonsavak, karbonsavak stb.). [1,2]

Azonban ezen törekvésekkel gyakorlatilag egyidejűleg, a hetvenes években egy váratlan felfedezés egy teljesen új utat is megnyitott [2-11], nevezetesen sikerült olyan polimereket előállítani, amelyekben a vezetést, miként a fémekben és a klasszikus félvezető anyagokban, elektronok biztosítják. [3-13]

Nem maga az a tény volt meglepő, hogy polimerekben létezik elektrontranszporttal kapcsolatos vezetés, elég talán, ha Szent-Györgyi A. munkáira [14,15] utalunk, hanem az, hogy olyan vezető polimerek (poliacetilén, polipirrol, polianilin, politiofén stb.) is léteznek, melyek elektromos vezetési tulajdonságai a fémekével vetekszik. Ami még fontos, az abban a lehetőségben rejlik, hogy vezetőképességük egyszerűen megváltoztatható, ugyanis e tulajdonságuk oxidációs állapotuktól függ. Ez utóbbi pedig kémiai oxidálószerek, illetve redukálószerek használatával, vagy még inkább kézben-tartható módon, elektrokémiai úton megváltoztatható. Tulajdonképpen számos esetben nem is új anyagokról van szó, hiszen például a polianilin elektrokémiai keletkezését Letheby[16] már 1862-ben leírta. Ami új volt, az az igen jó elektromos vezetési tulajdonságuk és annak változtatási lehetőségének felismerése. Ráadásul ezek a polimerek olcsó anyagokból (anilin, pirrol stb.) elektrokémiai polimerizációval különösebb gond nélkül előállíthatók, és oxidációs állapotuk is az elektródpotenciál variálásával beállítható. Kémiai oxidációval is előállíthatók e polimerek, ezt az utat akkor érdemes választani, ha nagyobb mennyiségű termékre van szükségünk és kevésbé igényesek vagyunk a polimer szerkezete tekintetében.

Meg kell említenünk, hogy míg az ún. elektronvezető (vagy egyszerűen vezető) polimerekben a delokalizált elektronok mozognak a konjugált rendszeren keresztül, addig vannak ún. redoxi polimerek, melyekben a redoxicsoportok közötti elektroncsere-reakció (electron hopping) biztosítja az elektrontranszportot.

Elektrokémiailag aktív – tehát reverzibilisen oxidálható, illetve redukálható – vezető polimerek előállítása, jellemzése és alkalmazása az elmúlt két évtizedben az érdeklődés homlokterébe került. Két alapvető okot jelölhetünk meg, ami a rendkívül kiterjedt és intenzív kutatást kiváltotta. Az egyik a tudósok intellektuális kíváncsisága, hiszen ezen új anyagokban végbemenő elektronátlépési és töltéstranszport folyamatok mibenlétének megértése komoly kihívást jelentett. A második pedig az a tény, ami már a kezdetektől nyilvánvaló volt, hogy a vezető polimerek felhasználása forradalmi változást hozhat számos területen, így az elektrokémiai áramforrások, elektrokatalízis, érzékelők, elektroanalitika, szerves- és bioelektrokémia, fotoelektrokémia, elektrooptikai kijelzők, mikrotechnológiák, elektronikus eszközök világában éppúgy, mint a korrózió elleni védekezésben vagy a mikrohullámú árnyékolás (radarellenes bevonatok) készítésében.

A vezető polimerek érdekes és újszerű tulajdonságaik révén a tudományos közösség széles körének figyelmét keltették fel, a kutatásokban a szintetikus kémikusok, az anyagtudománnyal foglalkozó szakemberek, szerves kémikusok, analitikusok mellett az elméleti és kísérleti fizikusok szerepét említhetjük, de kétségtelenül az elektrokémikusok tették a legtöbbet annak érdekében, hogy napjainkra már igen sok vezető polimer álljon rendelkezésre, megismerjük tulajdonságaikat, a kémiai és fizikai folyamatok mechanizmusát, és ezek alapján kidolgozott alkalmazások széles spektrumáról lehessen beszámolni. Ez utóbbi természetesen annak következménye, hogy elektrokémiai módszerek igen alkalmasak ellenőrzött szintézisek elvégzésére, az oxidációs állapot pontos beállítására és általában vezető polimerek tulajdonságainak feltárására. Az elektrokémikusok számára fantasztikus új távlatok is nyíltak, hiszen az elektródok tekintetében már nemcsak néhány vezető anyag (fémek, fém-oxidok, grafit stb.) jöhet számításba, hanem tervezhető tulajdonságú szerves és szervetlen polimer anyagok sokasága. Figyelembe véve az elmúlt két évtized történéseit és azt, hogy a polimerek alkalmazása milyen ütemben terjed el, kijelenthetjük, hogy az elektrokémia a bronzkorból (vagyis amikor tipikusan a fémek használata dominált) átlépett a polimerkorszakba.

Nem állíthatjuk, hogy már mindent tudunk e rendszerekről, hiszen rendkívül bonyolult feladat nagyszámú, egymással kölcsönhatásba lévő, polimerláncokban, struktúrákban lévő molekulák viselkedésének megértése és adekvát leírása, de éppen ez képezi a jövő feladatát.

A jelen közleményben azokat a témákat érintem, amelyek jelenleg a legfontosabbnak tűnnek, vázolva néhány fontos kísérleti tényt, modellt és elméletet, és felhívom a figyelmet néhány még megoldatlan problémára is. A terjedelmi korlátok miatt némileg behatároltak a lehetőségeink, de reményeink szerint ezen összefoglalás hasznos lesz mindazon kollegáink számára, akik érdeklődnek e gyorsan fejlődő tudományterület iránt.

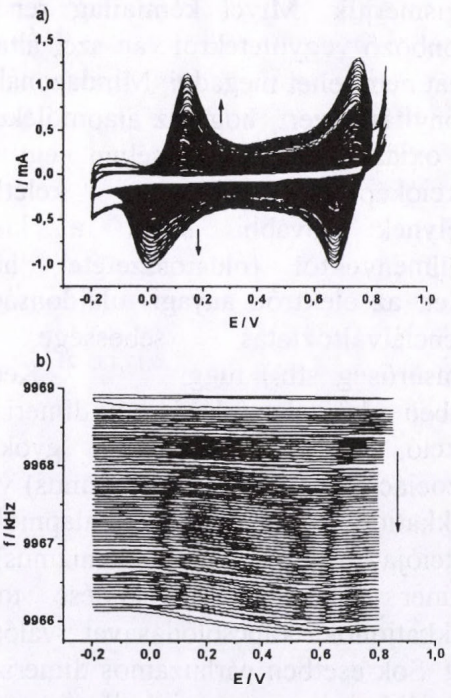
Szintézis és szerkezet

A redoxi polimerek túlnyomó részét kémiai polimerizációval állítják elő. Két nagy csoportot különböztetünk meg. Az egyik esetben az elektrokémiailag aktív csoportok kovalens kötéssel kapcsolódnak a polimer lánchoz, a másik esetben elektrosztatikus, ionos kötés biztosítja a redoxi molekula kötődését a polimerben [5-13].

Az első típusú polimerek előállításakor tehát olyan molekulákat polimerizálunk – pl. vinilferrocént – amelyek tartalmazzák az aktív csoportot, ily módon a polimerizáció közvetlen terméke a redoxi polimer. Más esetekben, ez főleg ioncserélő polimereknél fordul elő, a már előállított polimerekhez kötjük a redoxi molekulákat. Igen sok, alternatív polimerizációs eljárást találhatunk az irodalomban, a szintetikus polimerkémia gyakorlatilag teljes arzenálját kihasználják. Gyakorlati szempontból az olcsó, egyszerű molekulák polimerizációja az igazán érdekes. A homociklikus vegyületek közül főleg az aromás aminok (pl. anilin, o-fenilén-diamin), illetve a heterociklikus vegyületek (pl. pirrol, tiofén, indol, azinok) oxidatív polimerizációja bizonyult jelentősnek mind annak egyszerűsége, mind a termék jó tulajdonságai szempontjából.

A kémiai oxidáció megvalósítható alkalmasan megválasztott oxidálószer segítségével, pl. pirrol vagy anilin esetén vas(III)-perklorráttal [17-19]. Óvatosnak kell lenni az oxidálószer megválasztásánál, mert erősebb oxidálószer használata már a polimer túloxidálásához és hidrolitikus bomlásához vezethet. Éppen ezért a finoman szabályozható elektropolimerizáció előnyösebb, a potenciálkontroll segítségével jó minőségű anyag nyerhető, és esetenként pontosan ott – az anódként szolgáló vezető felületen – ahol kívánjuk [20, 21]. A polianilin előállítása során nyert ciklikus voltammogram - sorozatot és az egyidejűleg elektrokémiai kvarckristály-mikromérleggel detektált frekvenciaváltozást mutatjuk be az 1. ábrán. [21]

A polianilin (PANI) két redoxireakciójához tartozó csúcsáramok (a görbe alatti terület növekedése), illetve a frekvencia csökkenése (a felületi tömeg növekedése) jelzi a platinaanódra leváló polianilin mennyiségét. Az anilin oxidációja platinafelületen csak kb. 0,7-0,8V – nál indul meg, míg a képződő PANI rétegen már kisebb potenciálnál ugyanakkora sebességet lehet elérni. Az 1. ábrán látszik az is, hogy a pozitív potenciálhatár fokozatos csökkentése éppen ezért nem jár a polimerizáció, a leválási folyamat érdemi lassulásával. A polimerizáció végtermékeként oxidált



1. ábra
Anilin oxidatív elektropolimerizációja során kapott ciklikus voltammogramok és EQCM frekvenciaváltozási görbék. Elektród: Pt (A = 0,4 cm^2) Anilinkoncentráció: 0,2 mol dm^{-3}, alapelektrolit: 1 mol dm^{-3} $HClO_4$. Polarizációsebesség: 100 mVs^{-1}.

állapotú, jól vezető polimer képződik, amely tartalmaz ellenionokat is, rendszerint a polimerizáció során használt oldat anionjait. Az oxidációs állapot, így a vezetési tulajdonságok szabályozása rendkívül egyszerű, például a potenciál megváltoztatásával vagy redoxi vegyületekkel. Bizonyos esetekben a polimerrel érintkező oldat vagy gázfázis összetételének megváltoztatásával is változtatható a vezetés [22-25]. Polianilin- vagy polipirrolfilmek vezetése csökken például az oldat pH-jának növelése vagy a gáztérben elektrondonor-molekula (pl. NH_3) jelenlétének hatására.

Rendkívül sok munka irányult a polimerizáció kinetikájának és mecha-

nizmusának tisztázására. A kémiai reakciómechanizmus feltárásán kívül jelentős erőfeszítések történtek annak érdekében is, hogy a polimer vezető felületen történő növekedésének kinetikáját megismerjük. Mivel kémiailag rendkívül különböző vegyületekről van szó, általános sémát nem lehet megadni. Mindazonáltal az bizonyítást nyert, hogy az alapmolekulából az oxidáció első lépésében egy igen reakcióképes gyökkation keletkezik, amelynek további sorsa a kísérleti körülményektől (oldatösszetétel, hőmérséklet, az elektród anyagi tulajdonságai, a potenciálváltoztatás sebessége, az áramsűrűség stb.) függ. [6,12,13, 21] Kedvező esetben a következő lépés egy dimerizációs reakció, amely történhet a gyökionok asszociációjával (RR-mechanizmus) vagy a gyökkation és a semleges alapmolekula reakciója útján (RS-mechanizmus). A polimer fokozatos növekedése további gyökkationok kapcsolódásával valósulhat meg. Sok esetben párhuzamos dimerizációs reakciókkal is számolni kell [26], amelyek más szerkezetű termékhez, illetve rendezetlen szerkezetű polimerhez vezethetnek. A jelenlevő inaktív ionok szerepe is fontos lehet az elsődlegesen keletkező gyökkationok stabilizációja tekintetében. A potenciálciklizálás általában hatásosabb, mint a potenciosztatikus oxidáció, mert az oligomerek részleges redukciója segíti a polimerizációs reakció végbemenetelét, különösen az RS-mechanizmus esetében és ha az alapmolekula is pozitív töltéssel rendelkezik. Például polianilin csak savas közegben képződik (nagyobb pH értékeken más vegyületek, pl. p-amino-fenol, azobenzol, 4-amino-difenil-amin, képződnek), tehát az anilin már eleve protonált alakban van. A polimerizáció szempontjából kedvező, ha az elektród felületének közelében a gyökkationok koncentrációja aránylag nagy. A gyökkationok vagy a dimerek diffúzió útján az oldat belseje felé mozognak és ez veszteséget jelent. Az oldat intenzív keverése – éppen ezért – általában csökkenti a hozamot.

Veszteséggel jár az is, ha a gyökkation tovább oxidálódik az elektród felületén vagy ha reagál az oldat valamilyen nukleofil komponensével (pl. az oldószermolekulákkal). Az alapmolekula oxidációja az esetek többségében irreverzibilis folyamat, és nagyobb pozitív potenciálokon játszódik le, mint az elektrokémiailag aktív polimer redoxireakciója. Néhány esetben (pl. 1-hidroxi-fenazin[27], metilénkék[28, 29], neutrálvörös[30]) az alapmolekula redoxireakciója kevésbé pozitív potenciálon megy végbe és ez a redoxiaktivitás megmarad a polimerben is, azaz a nagyobb potenciálon történő elektropolimerizáció nem változtatja meg az eredeti redoxi tulajdonságokat. Ez azzal a kedvező következménnyel jár, hogy pl. a metilénkék katalitikus aktivitása biológiai molekulák (pl. hemoglobin)[31] irányába megmarad, függetlenül attól, hogy a redoxiátalakulás most már egy polimermolekulát érint.

Az, hogy milyen szerkezetű polimerréteg és milyen gyorsan válik le, azt a felsorolt, a polimerizációt befolyásoló tényezők határozzák meg, de nyilvánvalóan az elektród anyagának és felületi állapotának szerepe különösen hangsúlyozottan jelentkezik. Például az anilin oxidációja platinán - mint láttuk - autokatalitikus folyamat, tehát az anilin elektropolimerizációja a képződött polianilinrétegen gyorsabban megy végbe, mint a fém felületén. Ez lehetőséget nyújt arra, hogy a ciklikus voltammetriás előállítás során a pozitív potenciálhatárt fokozatosan csökkentsük, ezáltal a polianilin túloxidálódását elkerülhessük. Általában specifikus kölcsönhatások, a nedvesítési viszonyok szabják meg a gócképződést és a gócnövekedés típusát. A polimerizáció és a rétegképződés folyamatában több szakaszt lehet elkülöníteni. Kezdetben egy kompakt film

(vastagsága, L ~ 200nm) alakul ki az anód felszínén.[32,33] Ez úgy történik, hogy először gócok képződnek, majd a síkban, tehát kétdimenziós (2-D) formában nőnek a PANI-szigetek. A folyamat előrehaladásával kezdődik el a polimerláncok 1-D típusú növekedése. Végezetül a láncok elágazásával egy nyitott, laza szerkezetű réteg jön létre a felületen. De Gennes metastabilis adszorpcióra vonatkozó elméletével [34] összhangban az a tapasztalat, hogy a polimer réteg sűrűsége a vastagsággal, tehát a fém felületétől az oldatfázis irányába fokozatosan csökken. A film morfológiája (kompaktsága, duzzadása) nagymértékben függ az oldat összetételétől, főként az ellenionok típusától és az oldószer lágyítóképességétől [21]

A polianilin és a polipirrol polimerizációjának kinetikájával kapcsolatban gyűlt össze a legtöbb adat. A polianilin képződésekor 1 mol anilinre 2 mol elektron jut és a reakció az anilinre nézve elsőrendű folyamat. Ha a polimerizáció potenciálja túl pozitív (E > 0.8 vs SCE) akkor a PANI pernigranilin formájának kialakulásával és ennek hidrolízisével kell számolni. Ekkor a polianilinre jellemző két voltammetriás csúcs között megjelenik egy köztes csúcspár, ami a degradációs termék, a benzokinon redoxi reakciójára jellemző[20]. A dimerizációs reakció p-amino-difenilamin főterméket eredményez, de kis mennyiségben benzidin típusú dimer is keletkezik (a sebességi állandók aránya 2,5)[26]. A polipirrol esetében azt találták, hogy az áramsűrűség a kritikus paraméter [35,36]. Kis áramsűrűségeknél egydimenziós szerkezet alakul ki. A szerkezet viszont alapvetően befolyásolja a vezetési tulajdonságokat, a kétdimenziós struktúra vezetése nagyobb, annak hőmérséklet-függése pedig kisebb. A pásztázó mikroszkópos vizsgálatok azt tanúsították, hogy a felületi filmképződés túlterjed a vezető felületen és polimerleválás észlelhető a vezetővel szomszédos szigetelőfelületen is[37]. A felületi polimerrétegek általában amorf anyagnak tekinthetők, de egyes esetekben kristályos szerkezet is kialakul. Ilyen kristályos polimer jön létre, ha benzolt tömény kénsavban oxidálunk elektrokémiai úton[38].

A tiofének polimerizációja csak aránylag nagy pozitív potenciáloknál megy végbe, ezért számos fémre a polimer leválasztása közvetlenül nem lehetséges. Mindazonáltal nem megoldhatatlan feladat, ha Ti, Au, Al felületen először egy vékony polipirrol-réteget választunk le, amely meggátolja az alapfém korrózióját. Célszerű tiofén-származékokat használni, mert ezeket kisebb pozitív potenciálokon lehet polimerizálni, mint a tiofént [39-42].

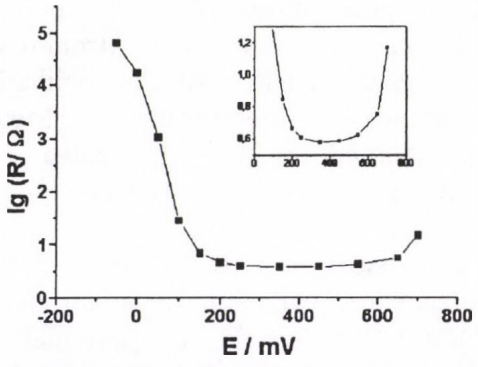
Nagyszámú polimert, kopolimert és polimerkompozitot állítottak eddig elő elektropolimerizáció útján, csak néhány példa: poliazulén, poli(o-fenilén-diamin), poli(5-indolkarbonsav), poli(tionaftalin-indol), poli(1-hidroxifenazin), poliazinok, polikinonok [5-13, 43] stb. Jó elektromos vezető polimereket lehetett előállítani polikarbonát-membránok üregeiben[44]. Megfelelő elektródelrendezéseket használva pedig gyönyörű fraktálszerkezeteket is létrehoztak[45].

Különösen a kombinált technikák, elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg (EQCM) [21, 46-49], radioaktív nyomjelzés [20, 50, 51], spektroszkópiai [52-55] és mikroszkópiai [56-58] módszerek, ellipszometria [59], lézersugár-elhajlásos (PBD) [60, 61] vizsgálatok, in-situ vezetésmérés [62, 63] alkalmazásával sikerült a polimerizációs és leválasztási folyamatok természetét részletesen megismerni, aminek következtében napjainkban tervezett tulajdonságokkal rendelkező vezető polimerek, polimerrétegek előállítása már nagyjából rutinfeladatnak tekinthető.

A vezető polimerek tulajdonságai

A fentebb felsorolt technikákkal lehet a filmbeli elektron- és iontranszportfolyamatokat, az ionok és az oldószermolekulák megoszlását a polimer és az elektrolitoldat között tanulmányozni. Az elektrokémiai impedanciaspektroszkópia pedig a töltésátlépési és töltéstranszportfolyamatok sebességére ad megbízható információt.

A vezető polimerek legfontosabb tulajdonsága az, hogy rendkívül könnyen, pl. potenciálciklizálással lehet oxidációs állapotukat és vezetőképességüket megváltoztatni. A redukált és az oxidált forma fajlagos vezetése között általában százezerszeres a különbség, számos esetben 10-12 nagyságrend! A 2. ábrán illusztrációként bemutatjuk egy polianilinfilm ellenállásának változását a potenciál függvényében.



2. ábra
Két platinaelektródot összekötő polianilinfilm ellenállásának változása a potenciál függvényében. Az ábrán egy in situ vezetésmérés eredménye látható. A két elektródon a potenciált egy bipotenciosztát típusú kísérleti berendezés biztosította. A potenciálértékek az egyik elektród kalomel összehasonlító elektródhoz képest mért potenciálját mutatják, a két elektród között – az ellenállás nagyságától függően – 5-25 mV poteniálkülönbség volt.
Oldat: 1 mol dm^{-3} H_2SO_4.

Tulajdonképpen egyszerű redoxireakcióról van szó, amely során az elektronfelvételt, illetve az elektronleadást ionoknak és oldószermolekuláknak a szorpciója, illetve deszorpciója kíséri. Az ionok szorpciója a filmbeli elektroneutralitás fenntartása miatt szükségszerű folyamat, az oldószermolekulák vándorlásának hajtóereje a kémiai potenciálok különbsége a két fázisban. Az oxidációs folyamatot rendszerint a film duzzadása kíséri, esetenként a térfogatváltozás a 30%-ot is eléri [64, 65]. A polimerréteg morfológiája nagymértékben függ az oxidációs állapot mellett a vele érintkező fázis anyagi összetételétől és koncentrációjától, valamint a hőmérséklettől is. A polimer relaxációs folyamatai esetenként igen lassúak, ami olyan jelenségekben nyilvánul meg, mint az "első ciklus effektus" (az első ciklikus voltammetriás görbe alakja különbözik a további ciklusokétól), hiszterézis és memóriahatás. Jelenleg két, jól kidolgozott modell áll rendelkezésre az időbeli változás leírására, az egyik a perkolációs elmélet [66], a másik az elektrokémiailag gerjesztett konformációs relaxáció [65] nevet viseli.

A legtöbb polimer oxidációs folyamatban válik vezetővé (félvezetővé), a negatívan töltött (n-típusú) rendszerek száma elenyésző.

A legnagyobb a vezetés változása az oxidációs folyamat kezdetén. Nagyobb oxidációs foknál általában a vezetés nem nő tovább, sőt csökkenhet. A páratlan spinek mennyiségével arányos ESR-jel maximumgörbe szerint változik a potenciállal [68]. Ezen adatok alapján dolgozták ki a polaron - bipolaron modellt [69, 70], ahol a polaron egyszeresen töltött gyökkationt jelent, míg a bipolaront a dikation formával azonosíthatjuk. A polaronok a polimerláncon találhatók, mobilak és helyi deformációt okoznak. A bipolaronok nagyobb töltési foknál keletkeznek a polaronokból és általában az ellenionokkal valamilyen komplexet képeznek.

Már a kezdetekben feltűnt, hogy a ciklikus voltammogram aszimmetrikus és

jelentős kapacitív áram észlelhető a tulajdonképpeni redoxifolyamat lejátszódása után [71]. Számos magyarázat született, de a minden tekintetben megfelelő elmélet még várat magára. A nagy kapacitív áram legegyszerűbb magyarázatának az látszott, hogy egy nagyfelületű vezető keletkezik. Ebben lehet igazság, de az is világossá vált, hogy ebben a potenciáltartományban sem tekinthető az elektród ideálisan polarizálhatónak, vagyis a fém és a polimer között is játszódik le töltésátlépés. A ciklikus voltammogram alakját értelmezték lassú heterogén töltésátlépéssel, a polimerláncok átrendeződésével, a polaron-bipolaron átalakulással, elsőrendű fázisátmenettel, amely S-alakú energiadiagrammal van összefüggésben, az ellentétes töltések közötti kölcsönhatással, a kezdeti rossz vezetéssel, dimerizációs-disszociációs reakciókkal stb. [72, 73] A teljes töltési folyamat leírására alapvetően kétféle modell áll rendelkezésre. Abban mindkét modell megegyezik, hogy a polimerfázist egy polimertérháló képezi, amely üregében ionokat és oldószermolekulákat tartalmaz. Az egyik alapvetően makroszkópikusan homogén fázisként kezeli a polimerfilmet, és a fém/polimer határfelületen elektronok átlépésével számol, míg a polimer/oldat fázishatáron ioncsere történik. [74, 75] A filmben elektroneutralitást tételez fel, elektromos kettősréteg csak e két fázishatáron alakul ki. Ha a filmben az ellenionok koncentrációja nagy, akkor a polimer/oldat határfelületen a potenciálesés állandónak tekinthető (egyensúlyban redoxipolimereknél is ez a helyzet). Kis ionkoncentrációknál a potenciálprofil változik a töltöttségi szinttel mindkét határfelületnél. [76]

Mivel a különböző pásztázó mikroszkópos módszerek (STM, AFM, SEM, Kelvin-mikroszkópia) [58, 62] alkalmazásával kapott eredmények sok esetben arra utaltak, hogy a polimerfázis heterogén és makropórusokat (átmérőjük meghaladja a 10 nm-t), illetve nanopórusokat tartalmaznak, ezt figyelembe vevő modellek is születtek. A makróporusokban az elektrolit termodinamikai és transzporttulajdonságai nem különböznek jelentősen azoktól a paraméterektől, melyek a polimer nélküli oldatfázist jellemzik. A polimerfázis tulajdonképpen a polimerláncokból áll, valamint a nanopórusokban lévő ionokból és oldószermolekulákból. A tértöltés, az elektromos kettősréteg a polimerfilmen belül e "polimerfázis" és az üregekben lévő "oldatfázis" között jön létre. [77-79] Érdekes, hogy bár két rendkívül eltérő megközelítésről van szó, a matematikai levezetés végeredménye gyakorta igen hasonló, sőt azonos.

A vezető polimerek fontosabb tulajdonságainak változását az oxidációs állapot függvényében az 1. táblázatban foglaljuk össze. Mivel rendkívül bonyolult rendszerekről van szó, amelyek mindegyike még sajátos kémiai és fizikai tulajdonságokat is mutat, a kutatás folytatása feltétlenül indokolt, bár ma már az alapvető folyamatokkal és tulajdonságokkal kapcsolatban megalapozott tudományos ismeretekkel rendelkezünk. [3-13] Noha a fő figyelem a vezetési mechanizmus megismerésére irányult [8], a vezető polimerek számos más, érdekes és értékes tulajdonságot is mutatnak. Ilyen például a redoxifolyamatokkal együttjáró színváltozás [80, 81], ionok és molekulák specifikus megkötődésével kapcsolatos érzékenység és szelektivitás [13, 82] vagy redoxireakciók katalizálása, illetve inhibeálása. [9, 13]

1. táblázat
A p típusú vezető polimerek tulajdonságai, mint az oxidációs állapotuk függvénye

Oxidációs állapot	Redukált	Oxidált
Összetétel	kevés ion (esetleg többlet kation) kevés oldószer (víz)	több ion, főleg aniontöbblet (esetleg kevesebb kation) sok oldószer, duzzadtabb állapot (nagyobb térfogat)
Elektromos vezetés elektronvezetés ionos vezetés	csekély félvezető, szigetelő kisebb	jelentős fémes vezető nagyobb
Szín	halvány (átlátszó, sárga)	sötét (zöld, kék, vörös)
Hidrofilitás	hidrofób	hidrofil

Sok esetben maga a vezető polimer rendelkezik ezekkel a tulajdonságokkal, de gyakorta a vezető polimer csak jól vezető matrixként szolgál, amelybe az adott típusú reakcióra katalitikus hatást kifejtő atomokat, molekulákat, megkötik. A skála igen széles, finoman diszpergált platina, átmeneti fémek és komplexeik leválasztásától, oxometallátok, porfirinek, ftalocianinok bevitelén keresztül biomolekulák, enzimek megkötéséig terjed.

A vezető polimerek alkalmazása

Az előbbiekben röviden összefoglalt tulajdonságokból következően egy vegyész különösebb erőfeszítés nélkül azonnal számos hasznosítási lehetőséget fel tudna sorolni. Mivel fantáziában és vállalkozókedvben nem volt hiány, ezek jelentős részét meg is valósították. [83] A változtatható ellenállás párosulva azzal, hogy a vezető polimereket aránylag könnyen le lehet választani résekben, üregekben stb., tehát tetszőleges mikrostruktúrák alakíthatók ki, szolgál mikroelektronikai egységek, tranzisztorok, memóriák, érzékelők kialakítására [84]. Az érzékelők között éppúgy megtaláljuk a vezetésváltozáson alapuló gázérzékelőket [85], (pl. a polianilin vezetése "száraz" állapotban 3-4 nagyságrendet is változik ammóniagáz jelenlétében, de érzékeny NO, NO_2, SO_2, H_2O, metanol stb. jelenlétére is), mint ionszelektív vagy molekulaspecifikus membránokat, amelyek elektrolitoldatokban lévő anyagok kimutatására és mennyiségi meghatározására alkalmasak. Ez utóbbiak között megemlítjük a potenciometriás érzékelőket – bár ezek nem mindig megbízhatóak, ugyanis az elektródpotenciál nemcsak a detektálandó ion (pl. H^+) koncentrációja miatt változik, hanem az oxidált és redukált forma arányára is igen érzékeny – és az elektrokatalitikus tulajdonságokat kihasználó amperometriás szenzorokat. Számos biológiailag, élettanilag fontos molekula (glükóz, karbamid, hemoglobin stb.) mennyiségi meghatározását oldották meg sikerrel vezető polimer, illetve vezető polimer/enzim rendszerek segítségével [13, 31, 82, 87] A töltéstároló képesség és redoxi állapot reverzibilis megváltoztatásának lehetősége alapot nyújt akkumulátorok [88-90] és szuperkapacitások [91] létrehozására. Ilyen típusú, pl. Li/polipirrol (Varta-BASF) vagy Li/polianilin áramforrás már kapható is a kereskedelemben. E mellett a politiofének felhasználását említjük meg fotovoltaelemekben. A redoxireakciót kísérő aránylag gyors színváltozás (kb. 10-100 ms alatt játszódik le) elektrooptikai kijelzők, sötétítő rétegek ("okos ablakok") készítését tette lehetővé. Itt említjük meg azt is, hogy e rendszerek igen stabilak, 100000-nél több kapcsolás alatt sem észlelhető jelentős mértékű degradáció [80, 81]. Számos szerves polimer elektrolumineszcenciás tulajdonságot is mutat [92]. Az elektromos tér alkalmazása hatására keletkező elektron-lyuk párok hozzák létre a fotonokat, a HOMO-

LUMO sáv kémiailag szabályozható. Ilyen célra poliparafenilént, illetve szubsztituált poitioféneket használnak, de kimutatták azt is, hogy a PANI is növeli a hatásfokot. A kvantumhatásfok kb. 3%, a fénysűrűség néhány ezer cd cm^{-2}, a fénykibocsátás hatásfoka 5 lm W^{-1}. Itt térünk ki arra, hogy a vezető polimerek hatékonyan nyelik el az elektromágneses sugárzást, így a mikrohullámsugárzást is, ezért egy ilyen bevonat alkalmazása a fémtárgyak (pl. repülőgépek) radarral való felismerését jelentős mértékben gátolja.

A vezetőpolimer-membránok áteresztőképessége is szelektív és változtatható. Gázok esetén főleg a méret szerinti elválasztás a jelentős, míg folyadékban az ionokra és molekulákra vonatkozó permeabilitás a polimeren lévő (létrehozott) töltés előjelének és mennyiségének függvénye, de egyes esetekben az is kihasználható, hogy a hidrofilitás is változik az oxidációs állapottal.

A korrózió elleni védelem szempontjából is biztató eredmények vannak mind fémek (pl. acél), mind fotoelektrokémiai cellákban használt félvezető elektródok esetén PANI, PP, vagy politioféńbevonat alkalmazása kapcsán [93].

Némileg egzotikus, de érdekes terület a mesterséges izmok létrehozása. A redoxiátalakulással – mint említettük – jelentős térfogatváltozás járhat együtt, tehát az elektromos (elektrokémiai) munka részben mechanikai munkává alakul át. [94] A változtatható tulajdonságokból következő fontosabb alkalmazási lehetőségeket a 2. táblázatban adtuk meg.

2. táblázat
Alkalmazások a (változó) tulajdonságok tükrében

Tulajdonság	Alkalmazás
Vezetés	gázérzékelők, redoxi- és pH – érzékelők, elektronikai áramkörök, antisztatikus bevonatok
Töltéstároló képesség	áramforrások, szuperkapacitások, ionos vegyületek (gyógyszerek) adagolása, információtárolás (memóriák)
Optikai	elektrooptikai kijelzők, sötétítők, radarelleni bevonatok
Elektrokatalitikus	szelektív szintézisek, amperometriás detektorok,
Membrán	érzékelők, szeparátorok, dúsítás
Térfogatváltozás	mesterséges izmok, jelerősítés
Egyéb	inhibíció, korrózió elleni védelem, mikroszerkezetek kialakítása

Összefoglalás

Elektrokémiailag aktív, elektronvezető polimerek előállítási lehetőségeire, tulajdonságaira és alkalmazására vonatkozó ismereteket tekintettük át.

Conducting polymers.

G. Inzelt

The preparation, characterization and application of electrochemically active, electronically conducting polymeric systems have been surveyed.

IRODALOM

[1] *Inzelt Gy.:* Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.

[2] *P.G. Bruce* (ed.), Solid State Electrochemistry, Cambridge University Press 1995.

[3] *T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda*: J. Polym. Sci., *13.* 1943. 1974.

[4] *A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardin:* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 635. 1979.

[5] *Inzelt Gy.:* Polimerfilm-elektródok. A kémia újabb eredményei, szerk. Csákvári B., 75. kötet (1993) 47. o.

[6] *R.G. Linford* (ed.), Electrochemical Science and Technology of Polymers, Elsevier, England, Vol. 1 1987., Vol. 2, 1990.
[7] *R.W. Murray*, in Electroanalytical Chemistry, Vol. 13, ed. A.J Bard, M. Dekker, New York, 1984. p.191.
[8] *G. Inzelt*, in Electroanalytical Chemistry, Vol. 18, ed. A.J Bard, M. Dekker, New York 1994 p.89.
[9] *R.W. Murray* (ed.), Molecular Design of Electrode Surfaces, Techniques of Chemistry, Vol. 22, J. Wiley, New York 1992.
[10] *M.E.G. Lyons* (ed.), Electroactive Polymer Electrochemistry, Plenum Press, New York, Part 1 1994., Part 2, 1996.
[11] *T.A. Skotheim* (ed.), Handbook of Conducting Polymers, M. Dekker, New York, Vols. 1-2 1986.
[12] *M. Fujihira* in Topics in Organic Electrochemistry, eds. A.J. Fry and W.E. Britton, Plenum Press, New York 1986. p. 225.
[13] *R.J. Forster and J.G. Vos*, in Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 27, Elsevier, Amsterdam 1992. p. 465.
[14] *A. Szent-Györgyi:* Introduction to a Submolecular Biology, Academic Press, New York, London, 1960.
[15] *A. Szent-Györgyi:* Az anyag élő állapota, Magvető Kiadó, Budapest, 1983.
[16] *H. Letheby:* J. Chem. Soc., *15*. 161. 1862.
[17] *A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein:* Faraday Discuss. Chem. Soc., *88*. 317. 1989.
[18] *A.A. Syed, M.K. Dinesan*, Talanta, *38*. 1991. 815.
[19] *C.R. Martin, R. Parthasarathy, V. Menon:* Synth. Met., *55-57*. 1165. 1993.
[20] *G. Horányi, G. Inzelt:* J. Electroanal. Chem., *257*. 311. 1988.
[21] *S. Pruneanu, E. Csahók, V. Kertész, G. Inzelt:* Electrochim. Acta, 43. 2305. 1998.
[22] *E.W. Paul, A.J. Ricco, M.S. Wrighton:* J. Phys. Chem., *89*. 1441. 1985.
[23] *C. Nylander, M.Armgarth, I. Lundström:* Anal. Chem. Symp. Ser., *17*. 203. 1983.
[24] *J. Miasik, A. Hooper, B. Tofield:* J. Chem. Soc. Faraday Trans., *82*. 1117. 1986.
[25] *Q. Pei, O. Inganas:* Synth. Met., *55-57*. 3730. 1993.
[26] *H. Yang, A.J. Bard*: J. Electroanal. Chem., *339*. 423. 1992.
[27] *M.C. Miras, C. Barbero, R. Kötz, O. Haas, V.M. Schmidt:* J. Electroanal. Chem., *338*. 279. 1992.
[28] *D.D. Schlereth, A.A. Karyaki:* J. Electroanal. Chem., *395*. 221. 1995.
[29] *V. Kertész, J. Bácskai, G. Inzelt*: Electrochimica Acta, *41*. 2877. 1996.
[30] *A.A. Karyakin, O.A. Bobrova, E.E. Karyakina*: J. Electroanal. Chem., *399*. 179. 1995.
[31] *C.M.A. Brett, G. Inzelt, V. Kertész*: Anal. Chim. Acta, *385*. 119. 1999.
[32] *K. Bade, V. Tsakova, J.W. Schultze*: Electrochim. Acta, *37*. 2255. 1992.
[33] *C.M.G.S. Cruz, E.A. Ticianelli*: J. Electroanal. Chem., *428*. 185. 1997.
[34] *P.G. de Gennes*: Macromolecules, *14*. 1637. 1981.
[35] *J. Bácskai, G. Inzelt*: A. Bartl, L. Dunsch, G. Paasch, Synth. Met., *67*. 227. 1994.
[36] *G. Paasch, D. Smeisser, A. Bartl, H. Naarman, L. Dunsch, W. Göpel*: Synth. Met., *66*. 135. 1994.
[37] *P. Forrer, C.R. Musil, G. Inzelt, H. Siegenthaler*: 3rd Workshop of nanoscience, Hasliberg, Switzerland, 1998. 24.
[38] *M.D. Levi, E. Yu. Pisarevskaya, E.B. Molodkina, A.I. Danilov*: Synth. Met,. *54*. 195. 1993.
[39] *J. Kankare, E.-L. Kupila*: J. Electroanal. Chem., *332*. 167. 1992.
[40] *M. Gratzl, D.-F. Hsu, A.M. Riley, J. Janata*: J. Phys. Chem., *94*. 5973. 1990.
[41] *E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, H. Granö, F. Sundholm*: J. Electroanal. Chem., *460*. 176. 1999.
[42] *K. Meerholz, J. Heinze*: Electrochim. Acta, *41*. 1839. 1996.
[43] *J. Heinze*, in: Topics in Current Chem. E. Steckhan, Ed., Springer, Berlin, 1990. Vol. 152. 1.
[44] *C.R. Martin, R. Parthasarathy, V. Menon*: Synth. Met., *55-57*. 1165. 1993.
[45] *M. Fujii, K. Arii, K. Yoshino*: Synth. Met., *55-57*. 1159. 1993.
[46] *D.A. Buttry* in Electroanalytical Chemistry Vol. 17, ed. A.J. Bard, M. Dekker, New York, 1991. p.1.
[47] *V. Kertész, J. Bácskai, G. Inzelt:* Electrochimica Acta, *41*. 2877. 1996.
[48] *H. Daifuku, T. Kawagoe, N. Yamamoto, T. Ohsaka, and N. Oyama:* J. Electroanal. Chem., *274*. 313. 1989.
[49] *S. Bruckenstein, C.P.Wilde, M. Shay, A.R. Hillman*: J. Phys.Chem., *94*. 787. 1990.
[50] *G. Inzelt, G. Horányi:* J. Electroanal. Chem., *230*. 257. 1987.
[51] *K. Martinusz, G. Inzelt, G. Horányi*: J. Electroanal. Chem., *395*. 293. 1995.
[52] *Z. Ping, G. E. Nauer, H. Neugebauer, J. Thiener and A. Neckel*: J. Chem. Soc. Faraday Trans., *93*. 121. 1997.
[53] *A. Petr, L. Dunsch, A. Nendeck:* J. Electroanal. Chem., *412*. 153. 1996.
[54] *C. Visy, J. Lukkari, J. Kankare*: Synth. Met., *69*. 319. 1995.
[55] *W. Zhang, P. Schmidt-Zhang, G. Kossmehl, W. Plieth*: J. Solid. State Electrochem., *3*. 135. 1999.
[56] *M. H. Troise Frank and G. Denuault*: J. Electroanal. Chem., *354*. 331. 1993.
[57] *C. Froeck, A. Bartl, L. Dunsch*: Electrochim. Acta, *40*. 1421. 1995.
[58] *M. F. Suarez, R. G. Compton*: J. Electroanal. Chem., *462*. 211. 1999.
[59] *E. Sabatini, E. Ticianelli, A. Redondo, I. Rubinstein, J. Risphon, S. Gottesfeld*: Synth. Met., *55-57*. 1293. 1993.

[60] *C. Barbero, M. C. Miras, O. Haas and R. Kötz*: J. Electrochem. Soc., *138*. 669. 1991.
[61] T. Matencio, E. Vieil, Synth. Met., *44*. 349. 1991.
[62] *D.S. Maddison, R. B. Roberts, J. Unsworth*: Synth. Met., *33*. 281. 1989.
[63] *E. Lankinen, M. Pohjakallio, G. Sundholm, P. Talonen, T. Laitinen, T. Saario*: J. Electroanal. Chem., *437*. 167. 1997.
[64] *G. Inzelt*: Electrochim. Acta, *34*. 83. 1989.
[65] *T.F. Otero, H.-J. Grande, J. Rodriguez*: J. Phys. Chem., *B 101*. 3688. 1997.
[66] *K. Aoki, T. Edo, J. Cao*: Electrochim. Acta, *43*. 285. 1998.
[67] *M. Vuki, M. Kalaji, L. Nyholm, L.M. Peter*: J. Electroanal. Chem., 332. 315. 1992.
[68] *M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J. M. Pernaut, E. Genies*: Synth. Metals, *15*. 59. 1986.
[69] *S. Roth*: One-Dimensional Metals, VCH, Weinheim, 1995.
[70] *R. R. Chance, D. S. Boudreaux, J. L. Bredas, R. Silbey*, in: Handbook of Conducting Polymers, Vol. 2, ed. T. A. Skotheim, M. Dekker, New York, 1986. p. 825.
[71] *A. F. Diaz, J. Bargon*, in Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1, ed. T. A. Skotheim, Ed., M. Dekker, New York, 1986. p. 81.
[72] *S. W. Feldberg, I. Rubinstein*: J. Electroanal. Chem., *240*. 1. 1988.
[73] *M. A. Vorotyntsev, J. P. Badiali*: Electrochim. Acta, *39*. 289. 1994.
[74] *K. Doblhofer, M. A. Vorotyntsev*, in Electroactive Polymer Electrochemistry, ed. M. E. G. Lyons, Part 1 Plenum Press, New York, 1994. p. 375.
[75] *M. A. Vorotyntsev, A. A. Rubashkin*: J. P. Badiali, Electrochim. Acta, *41*. 2313. 1996.
[76] *M. A. Vorotyntsev, L. I. Daikhin, M. D. Levi*: J. Electroanal. Chem., *332*. 213. 1992.
[77] *I. Rubinstein, E. Sabatini , J. Rishpon*: J. Electrochem. Soc., *134*. 3079 1987.
[78] *C. D. Paulse , P. G. Pickup*: J. Phys. Chem., *92*. 7002. 1988.
[79] *K. Rossberg, G. Paasch, L. Dunsch , S. Ludwig*: J. Electroanal. Chem., *443*. 49. 1998.
[80] *Inzelt Gy.*: Magyar Kémikusok Lapja, *41*. 24. 1986.
[81] *P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky*: Electrochromism, VCH, Weinheim, 1995.
[82] *C. Kvarnstrom, A. Ivaska*, in: Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers, Vol. 4, ed. H. S. Nalwa, J. Wiley, 1997 p. 487.
[83] *J. Roncalli*, Chem. Rev., 92. 711. 1992.
[84] *J. W. Schultze, T. Morgenstern, D. Schattka, S. Winkels*: Electrochim. Acta, 44. 1847. 1999.
[85] *G. Harsányi*: Polymer films in sensor applications, Technomic, Lancaster, 1995.
[86] *P. Janda, J. Weber*: J. Electroanal. Chem., 300. 119. 1991.
[87] *A. Q. Contractor, T. N. Sureshkumar, R. Narayanan, S. Sukeerthi, R. Lal, R. S. Srinivasa*: Electrochim. Acta, 39. 1321. 1994.
[88] *D. Naegele, R. Bithin*: Solid State Ionics, 28-30. 983. 1988.
[89] *P. Novak, K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Haas*: Chem. Rev., 97. 202. 1997.
[90] *C. Arbizzani, M. Mastragostino, L.Meneghello*: Electrochim. Acta, 41. 21. 1997.
[91] *G. Schopf, G. Kossmehl*: Adv. Polymer Sci., 129. 124. 1997.
[92] *A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes*: Angew. Chem. 110. 416. 1998.
[93] *B. Wessling*: Adv. Mater. 6. 226. 1994.
[94] *T. F. Otero, J. Rodriquez, E. Angulo, C. Santamaria*: Synth. Metals, 55-57. 3713. 1993.

Budapest, ELTE, Fizikai-Kémiai Tanszék
Érkezett: 1999. VI. 25.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VII. 9.

Buckminsterfullerén és gamma-ciklodextrin kölcsönhatása*

Buvári-Barcza Ágnes, Barcza Lajos, Braun Tibor, és Konkoly-Thege Ilona
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Pf. 123, 1443 Budapest

Ludányi Krisztina és Vékey Károly
MTA Kémiai Kutatóközpont, Pf. 17, 1525 Budapest

Bevezetés

A buckminsterfullerén (C_{60}) vízben oldhatóvá válik, ha gamma-ciklodextrinnel (GCD) komplexbe visszük amint azt Wennerström és munkatársai 1992-ben javasolták.[1] A CD üregének hidrofób jellege, úgy vélték, jól illeszkedik az erősen hidrofób C_{60} molekulához, mellyel 1:1, vagy 2:1 arányú szupramolekuláris komplexet képez. Habár a CD-ek szekunder hidroxilcsoportjai az utóbbi esetben H-kötésekkel kapcsolódhatnak egymással, a molekula másik oldalán lévő primer hidroxilok azonban megmaradnak és biztosítják a vízoldékonyságot. A nagyszimmetriájú $(GCD)_2.C_{60}$ szupramolekula létét negativ FAB/LSIMS tömegspektrometriával igazolták.[2] A vegyület stabilitási állandója $K > 4.0\times10^4$-re becsülhető.[3]

A közölt előállítási eljárás a GCD-oldatnak szilárd C_{60}-nal, visszafolyós hűtő alkalmazása mellett kb. 50 órán át történő forralását írja elő.[1] Később kevésbé erélyes módszert is kidolgoztak, a C_{60} töményebb szén-diszulfidos oldatát a GCD víz–etanol (30:70) oldatával extrahálták, majd a kétfázisú rendszert ultrahangos kezelés közben négy órán át nitrogénnel kevertették.[4] Az 1:1 és 2:1 komplexek akkor is létrejönnek, ha a komplexeket a szükséges mólarányban *n*-hexán, vagy víz csepegtetése közben 1 vagy 3 órán át összegyúrják[5], de a mechanokémiai szintézis[6] a fentiekkel szemben a legegyszerűbb megoldás.

A C_{60}–GCD kölcsönhatás különböző rendszereket hozhat létre, melyekben a termék összetétele nemcsak az előállítás módjától, hanem a kezelés időtartamától, az alkotórészek arányától, a levegő (oxigén) és a napfény jelenlététől vagy kizárásától, a tárolás módjától, idejétől és hőmérsékletétől, stb. függhet. Ezt a lehetőséget már az eredeti cikkben is megemlítették[1] majd (a viszonylagos GCD-koncentrációtól függvényében) kétféle rendszert feltételeztek.[7] Az egyik monomér C_{60} egységeket tartalmazó komplex oldata bíborvörös színű és UV spektruma keskeny, de éles és nagyon jellegzetes csúcsot mutat $\lambda = 408$ nm-en[2,3,7,8], míg a másik rendszer sárgásbarna (spektruma nem tartalmazza a $\lambda = 408$ nm-es csúcsot) és valószínűleg több C_{60} molekulát tartalmazó klaszterből áll, melyet GCD vesz körül[7,8]. Ezeknek az oldatoknak a spektruma szintén változik az idővel, a maximumok szélesednek (a maximum 330 nm körül szinte eltűnik) és kissé a vörös felé tolódnak el.[3,4] Meg kell említeni, hogy a C_{60} vizes kolloid oldatának tulajdonságai[9] nagyban hasonlítanak az utóbb jellemzett C_{60}–GCD rendszeréihez.

Mivel úgy találtuk, hogy a C_{60} és GCD közötti kölcsönhatás meglehetősen bonyolult, közelebbről megvizsgáltuk magát a rendszert és a különböző körülmények között ebből keletkező szilárd fázisokat.

Kísérleti rész

A GCD-t (Cyclolab Rt, Budapest) és a tiszta polikristályos C_{60}-at (F&J Ltd., Moszkva) előkezelés nélkül használtuk fel. Az oldatok és a többi felhasznált vegyszerek analitikai minőségűek voltak.

Az UV és látható tartományba eső spektrumokat Perkin–Elmer Lambda 15 spektrofotométerrel, az IR spektrumokat (KBr pasztillában) Zeiss IR 75 műszerrel vizsgáltuk. A TG, DTG és DTA görbéket MOM Derivatograph-C-vel, a DSC görbéket Du Pont 990 Thermal Analyser-rel vettük fel. A tömegspektrumokat ZAB-2SEQ spektrométerrel, 1:1 (v/v) víz:etanol közegben (+NOBA), FAB típusú ionizációval tanulmányoztuk. A fényszóródást Brive–Phoenix statikus fényszóródásmérő fotométerrel ellenőriztük.

* Angolul megjelent: Fullerene Science and Technology, 5. 311. 1997.

A komplexek előállítására általában a korábban leírt[6] mechanokémiai módszert használtuk. Bíborszínű oldatok előállítására az szükséges, hogy a végső oldatban a GCD legalább tízszeres feleslegben legyen, kb. 0,01 mol.dm^{-3} koncentrációban. A C_{60} teljes feloldása sohasem valósítható meg.

Minták

A: 0,750 mmol GCD-t és 0,075 mmol C_{60}-at golyósmalomban őröltünk[6], majd 25,00 ml kétszer desztillált vízben oldottuk. Az oldat bíborvörös színű.
B: Az *A* oldattól kb. 2 hónapos szobahőmérsékleten történt tárolás után elkülönített szilárd fázis.
C: 3,048 mmol GCD-t és 0,302 mmol C_{60}-at golyósmalomban őröltünk[6], majd 100,00 ml desztillált vízben oldottuk. Az oldat sárgásbarna színű és nyilvánvalóan kolloid részecskéket tartalmaz.
D: Selymes, világos kávébarna színű szilárd fázis, a *C* oldattal egyensúlyban, szobahőmérsékleten történt 2 hetes tárolás után elkülönítve.
E: A *D* csapadék leszűrése után 10,00 ml rózsaszín szűrlet szobahőmérsékleten, csökkentett nyomáson szárazra párolt maradéka.
F: Szilárd halmazállapotú barna anyag, mely a *C* oldatból két hónapos állás során vált ki.
G: A szilárd *F* anyag egy részlete viszonylag koncentrált, forró GCD-oldatban oldva. Az oldat bíborvörös színű, melyből lassan szilárd csapadék válik ki.
H: Sötétbarna csapadék, mely a *C* oldatból képződik az *F* csapadék eltávolítása és a maradék oldat visszafolyó hűtő alatt 48 órán át tartó forralása során.
I: 0,082 mmol C_{60}-at és 0,086 mol GCD-t golyósmalomban őröltünk, majd 25 ml vízzel kevertünk el. Az oldat halvány sárgásbarna, amiből sötétbarna szilárd fázis válik ki 2 hónapi állás után.
J: 0,030 mmol GCD-t és 0,003 mmol C_{60}-t 10 ml desztillált vízzel egy speciális, zárt teflon edényben mikrohullámú térben hevítettünk. 100, 120, 130, illetve 140 C°-on történő melegítés után az edényben lévő oldatok színtelenek, de 150 C°-on már barnássárga, zavaros folyadék keletkezett.

A fent említett mintákat többféleképpen előállítottuk (mintegy 20 különféle arányt vizsgáltunk meg) és azt találtuk, hogy az *A–J* minták minden változat számára reprezentatívak. A szerves oldószerrel készült C_{60} oldatokból kiinduló módszereket szintén megvizsgáltuk, de az eredmények itt is azonosak voltak az *A–J* kísérletekben leírtakkal. (Meg kell jegyeznünk, hogy mindezideig nem sikerült reprodukálni a komplex toluol–víz heterogén rendszerből történő előállítását[10]).

Minthogy a fullerol keletkezése csak hosszabb idő (visszafolyós hűtő alatti hevítés, vagy tárolás során) tételezhető fel,[3] a fullerolt összehasonlítás céljából kétféleképpen is előállították: (1) C_{60} és vizes kénsav–salétromsav keverék reakciójával[11] és (2) C_{60} erősen lúgos közegben, levegőn történő oxidációjával,[12] TBAH fázisátvivő katalizátor jelenlétében.

Eredmények

A C_{60} teljes mennyisége vizes GCD-oldatban nem oldható fel és a visszamaradó szilárd fázis mindig tartalmaz kevés GCD-t, még akkor is, ha koncentrációja az oldatban jóval alatta marad a telítettnek. Az elválasztott szilárd fázis C_{60}:GCD mólaránya általában mintegy 1:2 volt, kivéve, ha a GCD a kiinduló oldatban csupán kis feleslegben volt.

Mind a bíborvörös, mind a sárgásbarna (kolloid) oldat metastabilis. A bíborszínű oldatok szobahőmérsékleten akár fél évig is eltarthatók. Ha bomlásuk (talán hőmérsékletváltozás hatására) elkezdődik, színük sárgásbarnára változik, majd néhány hét alatt barna csapadék válik ki belőlük. Néha az ellenkező folyamat is megfigyelhető: a barna kolloid oldat hosszú idő (több mint egy év) után kitisztul, miközben barna csapadék válik ki és bíborszínű oldat keletkezik.

Az *A–J* minták elemzése a következő eredményt adta:

A: Az oldat az összes GCD-t ($3{,}0\times10^{-2}$ mol.dm^{-3}) és C_{60} ($1{,}5\times10^{-4}$ mol.dm^{-3}) mennyiséget tartalmazza;
B: a csapadékban a C_{60}:GCD arány mintegy 1:2;
C: az oldat az összes felhasznált GCD-t, valamint a C_{60} eredeti mennyiségének kb. egyharmadát tartalmazza, az utóbbit főleg szuszpenzió formájában;
D: a csapadékban a C_{60}:GCD arány mintegy 1:2;
E: a szilárd fázisban a C_{60}:GCD arány ~1:30;
F: a barna csapadék C_{60}:GCD aránya 1:2;
G: a C_{60} koncentráció az oldatban $1{,}5\times10^{-4}$ mol.dm^{-3}, a GCD-é $8{,}0\times10^{-2}$ mol.dm^{-3} Arányuk a rózsaszín csapadékban 1:2;
H: a sötétbarna csapadékban a C_{60}:GCD arány ~1:2.
I: a barna szilárd fázisban a C_{60}:GCD arány 2,7:1 (!);
J: Egy órás 150 C°-on való melegítés után sem az eredeti GCD, sem az eredeti C_{60} mennyisége nem volt megtalálható a képződött oldatban.

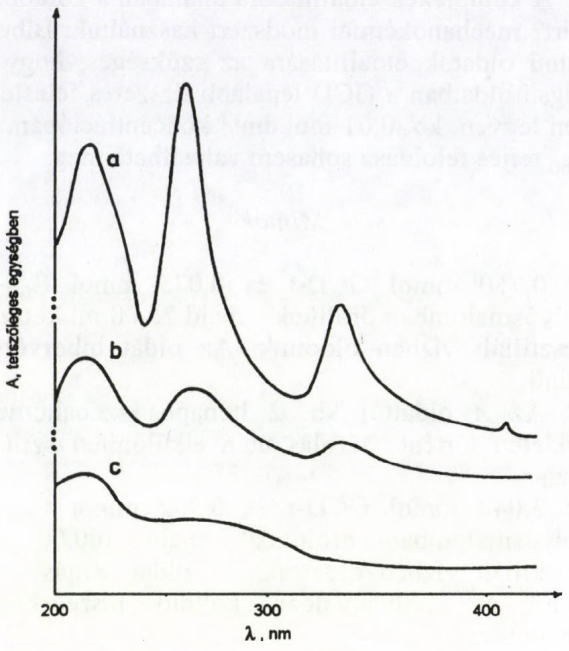
Az *A* és *G* oldatok látható és ultraibolya spektruma azonos azzal, melyről feltételeztük, hogy valódi (monomer) 1:1 és/vagy 2:1 zárvány komplexeket tartalmaznak[2,6,7,8] (1a. ábra). A *C* oldat spektruma az elbomlott oldatokéhoz[3], vagy inkább a vizes kolloid C_{60} oldatéhoz[9] (1b. ábra) hasonlít. Leginkább a *J* oldat spektruma tér el a szokásostól, nemcsak a λ = 408 és 330 nm-es sáv hiányzik, hanem a λ = 260 nm-en lévő sáv is, csak a kiszélesedett 220 nm-es sáv maradt meg. Úgy tűnik, hogy ez a spektrum (1c. ábra) jellemző a bomlási sorozat utolsó fázisára.

A különböző oldatok fényszóródás-vizsgálatai váratlan eredményt adtak: mindegyik oldat többékevésbé heterogénnek bizonyult, még a bíborszínű oldatok is (*A* és *G*). Feltételezzük, hogy a kolloid komponens ebben az esetben maga a GCD. (Újabb eredmények bizonyítják a vizes GCD-oldatok eléggé értelmezhetetlen és önmagát megújító opaleszcenciáját.[13])

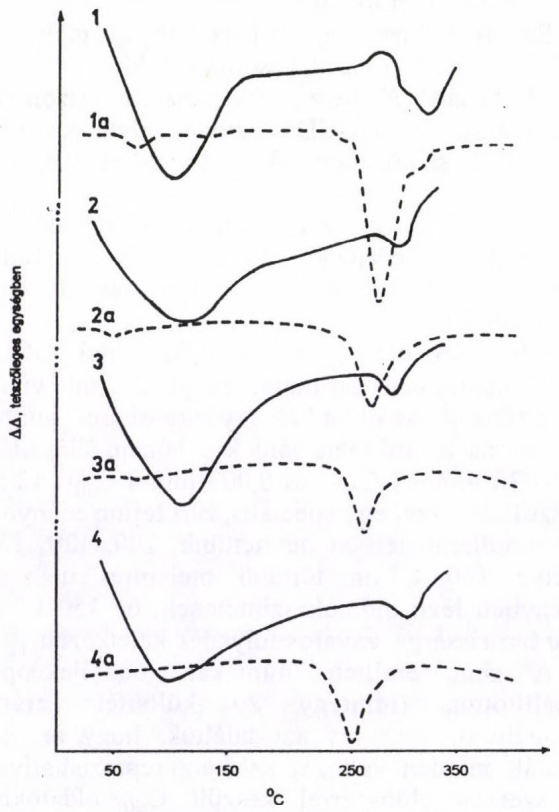
A vegyületek jobb megismerése érdekében termogravimetriás (TG) méréseket is végeztünk, azonban a zárvány komplexek, vagy a C_{60} származékok képződését illetően semmi jellegzetes hatást kimutatni nem sikerült, (csupán a viszonylag nagy víztartalmat). Néhány DTG és DSC mérés eredményét a 2. ábrán mutatjuk be. A DSC eredmények között már látható néhány eltérés, azonban úgy tűnik, hogy a jelenségeket (így a víztartalmat) elsősorban a GCD jelenléte szabja meg.

Az IR-vizsgálatok elsősorban az (esetleges) fullerol [$C_{60}(OH)_n$] tartalom kimutatását célozzák. (A GCD, a fullerol, valamint a *H* minta spektrumai a 3. ábrán láthatók.) A három spektrum (valamint más szilárd minták spektrumainak) összehasonlítása ismét a GCD meghatározó szerepét bizonyítja. Fullerol jelenléte sem nem igazolható, sem nem zárható ki határozottan.

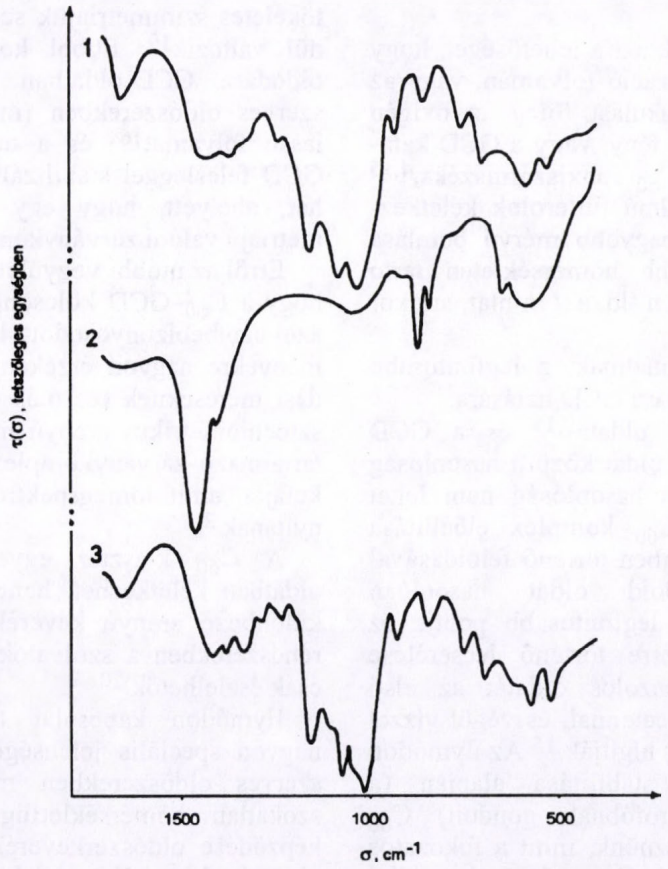
Ugyanez mondható el a tömegspektrumokról is, ahol a legtöbb esetben a GCD (és/vagy a C_{60}) bomlástermékei az uralkodóak, azonban maga a C_{60} (tömegszáma 720) ugyancsak azonosítható (pl. a *G* csapadékban). A 4. ábrán a *H* minta tömegspektrumának rövid, de jellegzetes részletét mutatjuk be. Alacsonyabb hidroxi-tartalmú fullerolok (OH-csoportok száma : tömegszám = 1:737; 2:754; 3:771; 4:788; stb.) jelenléte feltételezhető, az itt látható kép nem nagyon tér el a fullerolról magáról a közelmúltban közölt tömegspektrumtól.[14]



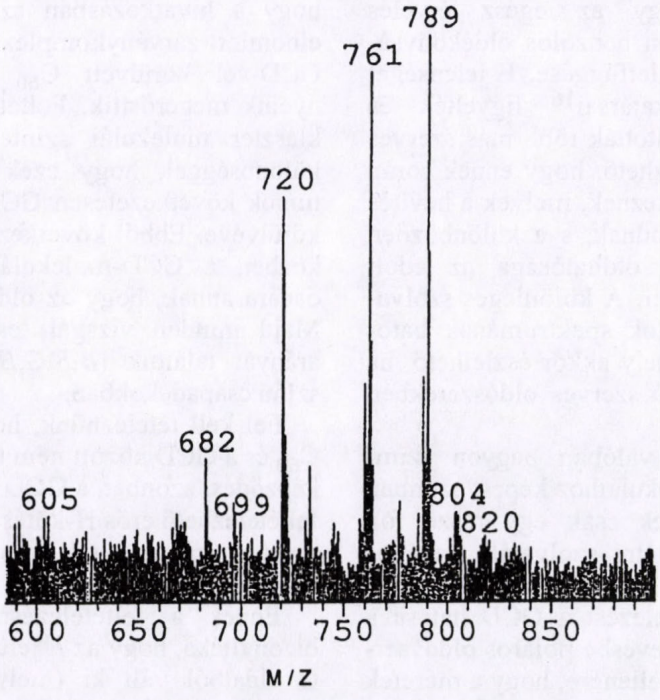
1. ábra. (a) $(GCD)_2.C_{60}$ zárványkomplexet tartalmazó oldat; (b) kolloid C_{60}-at tartalmazó oldat és (c) a zárványkomplex bomlása során képződött oldat látható és UV spektruma



2. ábra. Néhány jellemző minta DSC (__) és DTG (---) görbéi: 1,1a: *E* minta; 2,2a: *H* minta; 3,3a: *F* minta; 4,4a: *D* minta. (Részleteket ld. a szövegben.)



3. ábra. GCD (1), fullerol (2) és a *H* minta (3) IR spektruma



4. ábra. A *H* minta tömegspektrumának jellegzetes része

Az eredmények értelmezése

A vizsgálatok igazolják azt a lehetőséget, hogy a C_{60} átalakul a szolubilizáció folyamán, vagy az oldatban. A kémiai átalakulást főleg az oxigén és/vagy a víz okozza és a fény, vagy a GCD katalizálja. Mindenekelőtt a C_{60} epoxiszármazéka,[4,15] $C_{60}O$, vagy kis OH-tartalmú fullerolok keletkezhetnek, azonban a C_{60} nagyobb mérvű bomlása sem zárható ki magasabb hőmérsékleten tartó hosszabb folyamat esetében (ld. a *J* mintát, amikor a GCD is elbomlott).

Bár e lehetőségek fennállnak, a legfontosabb reakció mégis a C_{60} oldódása GCD hatására.

A C_{60} vizes kolloid oldata[9,15] és a GCD segítségével készített C_{60} oldat közötti hasonlóság nagyon markáns és ez a hasonlóság nem lehet véletlenszerű. A GCD–C_{60} komplex előállítása pl. a C_{60} szerves oldószerben történő feloldásával kezdődhet,[4,10] a kolloid oldat hasonlóan készül.[9,15] Az előállítás legfontosabb pontja az oldószerek lépésről lépésre történő lecserélése lehet: a C_{60} telített benzolos oldatát az első lépésben THF-fel, majd acetonnal, és végül vízzel (0,1:10:100:150 arányban) hígítják.[15] Az ilymódon készített kolloid oldat stabilitása alapján (a korábban rendkívül hidrofóbnak gondolt) C_{60} hidratációját kell feltételeznünk, mint a fokozatos szolvatálás eredményét. A C_{60} először benzollal szolvatálódik, majd ez a szolvát képes arra, hogy a polárosabb THF molekulával C_{60}–THF szolvát képződése közben reakcióba lépjen, és így tovább. A folyamat vége a hidratált fullerén.

Nagyon érdekes, hogy az egész érvelés kiindulási pontja a fullerén benzolos oldékonyságának szokatlan hőmérsékletfüggése. E jelenséget először Ruoff és munkatársai[16] figyelték és vizsgálták meg, és bizonyították több más szerves oldószernél is.[17] Feltételezhető, hogy ennek során szolvatált kristályok keletkeznek, melyek a hevítés során részben deszolvatálódnak, s a különbözően szolvatált részecskefajták oldhatósága az adott oldószerben jelentősen eltér. A különleges szolvatáció okozza a C_{60} oldatok spektrumának batokromikus eltolódását is, mely akkor észlelhető, ha ezt különböző polárosságú szerves oldószerekben mérjük.[18]

Bár a C_{60} molekula valóban nagyon szimmetrikus, az oldószer molekuláihoz képest azonban elég nagy, így felületének csak egy része fog reagálni: multipólus jön létre szolvatált alapállapotban.[18]

Elfogadva ezt a feltételezést a GCD hatása a C_{60}-ra összevethető egy kevésbé poláros oldószermolekula hatásával annak ellenére, hogy a méretek közelebb esnek egymáshoz. Tudjuk azonban, hogy a ciklodextrinek szerkezete nem merev, nincs tökéletes szimmetriájuk sem, és alakjuk szüntelenül változik[19]. Ebből következik, hogy a C_{60} oldódása GCD-oldatban sokkal lassúbb, mint szerves oldószerekben (mely szintén meglepően lassú folyamat[16]) és a termék nagyon könnyen GCD felesleggel stabilizált C_{60} klaszterré alakulhat, ahelyett, hogy egy $(GCD)_2.C_{60}$ sztöchiometriájú valódi zárványkomplex képződne.

Erről az utóbbi vegyületről gyakran feltételezik, hogy a C_{60}–GCD kölcsönhatás egyetlen terméke, azonban bebizonyosodott, hogy képződése a körülményekre nagyon érzékeny. Dacára a fényszóródási méréseknek (és más eredményeknek) az 1:2 sztöchiometrikus arányú monomer C_{60} molekulát tartalmazó zárványkomplex mégis létező részecskefajta, amit tömegspektrometriás mérések bizonyítanak.[2]

A C_{60} klaszter egyébként nemcsak vizes oldatban keletkezhet, hanem toluol és acetonitril különböző arányú keverékében is és ezekben a rendszerekben a szolvatokrom változások ugyancsak észlelhetők.[20]

Ilymódon kapcsolat található a C_{60}-kémia nagyon speciális jelenségei között: a különböző szerves oldószerekben mutatott oldékonyságuk szokatlan hőmérsékletfüggése, a C_{60} klaszter képződése oldószerkeverékekben, stabilis kolloid oldatuk képződése vízben, valamint kölcsönhatásuk GCD-vel (ugyancsak víz jelenlétében).

Azt a megállapítást, hogy a vizes kolloid C_{60} oldatok és a GCD felhasználásával készült oldatok tulajdonságai igen hasonlóak[9] (feltételezhetjük, hogy a hivatkozásban szereplő utolsó oldat az elbomlott zárványkomplexet tartalmazza, vagyis a GCD-vel körülvett C_{60} klasztereket), eredményeink megerősítik. Feltételezhetjük, hogy a C_{60} klaszter molekulái szintén hidratáltak, azzal a különbséggel, hogy ezek a (hidratált) aggregátumok következetesen GCD-molekulákkal vannak körülvéve. Ebből következik, hogy a C_{60} kiválása közben a GCD-molekulák ugyancsak leválnak, dacára annak, hogy az oldat nem telített GCD-re. Majd minden vizsgált esetben a C_{60}:GCD 1:2 arányát találtuk (*B*,*F*,*G*,*H* minták) a különböző színű csapadékokban.

Fel kell tételeznünk, hogy ez a kölcsönhatás a C_{60} és a GCD között nem tipikus zárványkomplexképződés, azonban a GCD és a hidratált C_{60} között feltételezhető erős H-kötés megvédi a 2:1 sztöchiometriás arányt mind az oldatban, mind a szilárd fázisban.

Ennek a feltételezésnek nagyon meggyőző bizonyítéka, hogy az *F* jelű barna csapadék, mely a C oldatból vált ki (mely nyilvánvalóan nem a valódi zárvány komplexoldata volt), viszonylag

hosszú idő alatt megfelelően nagy koncentrációban jelenlévő GCD hatására, átalakítható a bíborvörös színű komplexxé.

Összefoglalás

Az utóbbi években számos közlemény foglalkozott a γ-ciklodextrin–C_{60} kölcsönhatással. Ezek különböző módszereket ismertettek a 2:1 zárványkomplex előállítására, mely szilárd állapotban is létezik, oldatban azonban csak nagy ciklodextrin-felesleg esetén: bíborvörös oldat, vagy sárgásbarna kolloid rendszer formájában (azonban mindkettő instabilis). Szobahőmérsékleten a bíborvörös oldat akár fél évig is eltartható, de ha elkezdődik bomlása, néhány hét alatt átalakul sárgás kolloid rendszerré, barna csapadék kiválása közben. Az oldatok hosszas forralása során lehetséges a fullerén részleges oxidációja fullerollá.

Interaction of Buckminsterfullerene and Gamma-Cyclodextrine. *Á. Buvári-Barcza, L. Barcza, T. Braun I. Konkoly-Thege, K. Ludányi and és K. Vékey*

During the past few years many papers were published on the gamma-cyclodextrin–C_{60} interaction. These described different procedures for the synthesis of a 2:1 inclusion komplex, which can be prepared in solid form and exists in solution only in the presence of high cyclodextrin excess as a magenta coloured solution or as a yellowish brown colloid both being metastable. The magenta solution may be stable for half a year at room temperature, then its transformation into a yellowish colloidal solution along with the formation of a brown precipitate proceeds within a few weeks. On longer boiling of the solutions, the partial oxidation of fullerene with the formation of fullerol seems to be probable.

IRODALOM

1. *T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 604, 1992
2. *T. Andersson, G. Westman, G. Stenhagen, M. Sundahl, O. Wennerström*, Tetrahedrron Lett., *36*, 597, 1995
3. *Á. Buvári-Barcza, T. Braun, L. Barcza*, Supramolecular Chem., *4*, 131, 1994
4. *P. Boulas, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish*, J. Phys. Chem., *98*, 1282, 1994
5. *D. D. Zhang, Q. Liang, J. W. Chen, M. K. Li, S. S. Wu*, Supramolecular Chem., *3*, 235, 1994
6. *T. Braun, Á. Buvári-Barcza, L. Barcza, I. Konkoly-Thege, M. Fodor, B. Migali*, Solid State Ionics, *74*, 47, 1994
7. *M. Sundahl, T. Andersson, K. Nilsson, O. Wennerström, G. Westman*, Synth. Metals, *55–57*, 3232, 1993
8. *T. Andersson, G. Westman, O. Wennerström, M. J. Sundahl*, Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1097, 1994
9. *G. V. Andrievsky, M. V. Kosevich, O. M. Vovk, V. S. Shelkovsky, L. A. Vashchenko*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1281, 1995
10. *Z. Yoshida, H. Takekuma, S. Takekuma, Y. Matsubare*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., *23*, 1597, 1994
11. *L. Y. Chiang, J. W. Swirczewski, C. S. Hsu, S. K. Chowdhury, S. Cameron, S. Creegan*, J. Chem. Soc. Chem,. Commun., 1791, 1992
12. *J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa, X. Li, K. Saigo, K. Kitazawa*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1784, 1993
13. *L. Szente, G. L. Kis, J. Szejtli*, Poszter (1–p19) a 8. Ciklodextrin Szimpóziumon, Budapest, 1996
14. *L. Y. Chiang, J. B. Bhonsle, L. Wang, S. F. Shu, T. M. Chang, J. R. Hwu*, Tetrahedron, *52*, 4963, 1996
15. *W. A. Scriwens, J. M. Tour, K. E. Creek, L. Pirisi*, J. Amer. Chem. Soc., *116*, 4517, 1994
16. *R. S. Ruoff, R. Malhotra, D. L. Huestis, D. S. Tse, D. C. Lorents*, Nature, *362*, 140, 1993
17. *A. L. Smith, E. Walter, M. V. Korobov, O. L. Gurvich*, J. Phys. Chem., *100*, 6775, 1996
18. *S. H. Gallagher, R. S. Armstrong, P. A. Lay, C. A. Reed*, J. Phys. Chem., *99*, 5817, 1995; *100*, 5604, 1996
19. *G. Marconi, S. Monti, B. Mayer, G. Kohler*, J. Phys. Chem., *99*, 3943, 1995
20. *Y.-P. Sun, B. Ma, C. E. Bunker, B. Liu*, J. Amer. Chem. Soc., *117*, 12705, 1994

Budapest, ELTE, Fizikai-Kémiai Tanszék
Érkezett: 1999. VI. 24.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VII. 19.

Elektrokémiai vizsgálatok kis hőmérsékleteken, XV.

$Zn\,|\,ZnCl_2 + MgCl_2$ aq $|\,Zn$ elektrokémiai termoelem vizsgálata

SZABÓ Kálmán és FÖLDESI Edina

ELTE TTK KTCS Fizikai Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány P. sétány 1/a.

Korábbi közleményeinkben [1,2] beszámoltunk a $Zn\,|\,ZnSO_4\,|\,Zn$ illetve a $Zn\,|\,ZnCl_2\,|\,Zn$ nem izotermikus galváncellák termoelektromos sajátságainak vizsgálatáról.

Eredményeink szerint a termoelektromotoros erő (termo-emf, E) értéke a vizsgált hőmérséklet-intervallumban, az oldatok fagyáspontjáig lineárisan változik a hőmérséklettel. A termo-emf hőmérsékleti együtthatója $Zn\,|\,ZnSO_4$ elektródok esetében növekszik a só közepes aktivitásának növekedésével, ezzel szemben $Zn\,|\,ZnCl_2$ elektródok esetében E' értéke csökken a $\lg a_\pm$ növekedésével. Az E' értékének a só közepes aktivitási tényezője hőmérsékletfüggésével $\left(\frac{\partial \gamma_\pm}{\partial T}\right)$ korrigált értéke $ZnCl_2$ esetében is növekszik a $\lg a_\pm$ növekedésével. Szembetűnő, hogy a termodiffúziós potenciál hőmérsékleti együtthatója $\left(\phi'_{TD}\right)$ $ZnSO_4$ esetében 0,03 és 0,06 között változik, $ZnCl_2$ esetében ez az érték 0,05-0,20 mV K^{-1} közé esik, vagyis a ϕ'_{TD} változása a vizsgált koncentráció tartományban kb. kétszerese a $ZnSO_4$ esetében tapasztaltaknak. A ϕ'_{TD} értékének nagymértékű változása $ZnCl_2$-oldatok esetében, feltevésünk szerint összefüggésben lehet a kloridionok átviteli számának anomáliás koncentrációfüggésével, ami a cink-klorid-komplexek jelenlétére vezethető vissza. Ezért érdekesnek mutatkozott olyan a $Zn\,|\,Zn^{2+}$ elektródokból álló galváncella sajátságainak a vizsgálata, ahol az elektrolit összkoncentrációja ill. az ionerőssége állandó, de változik a cink-klorid koncentrációja. Ilyen keverék elektrolit lehet a $ZnCl_2 + MgCl_2$ tartalmú oldat.

Keverékelektrolitok esetében a közepes aktivitási tényező értékeke csak néhány esetben található meg az irodalomban. A szóban forgó $ZnCl_2 + MgCl_2$ tartalmú elektrolitok esetében a $\gamma_\pm$ értékeket – mivel az irodalomban nem találhatók – külön meg kell határozni. Erre alkalmasnak mutatkozott a Harned és Owen által [3] két elektrolitot tartalmazó oldatok esetében érvényesnek talált

$$\lg \gamma_1 = \lg \gamma_1^0 + kx \qquad (1)$$

alakú egyenlet, ahol γ_1^0 az 1-es elektrolit aktivitási tényezője adott (m) koncentrációnál, ha a 2-es elektrolit nincs jelen, γ_1 pedig az 1-es elektrolit közepes aktivitási tényezője m összkoncentrációnál, ha a 2-es elektrolit is jelen van, $0 \le x \le 1$.

A k és a γ_1 meghatározásához – 1-es egyenlet szerint – Robinson és Farrelly [4] vizsgálatai nyomán (akik $ZnCl_2$ + $CaCl_2$ elektrolitot tartalmazó galváncella emf értékét mérték) a

$$Zn\,|\,(1-x)\ mZnCl_2 + x\ mMgCl_2\,|\ Hg_2Cl_2\,|\ Hg$$

felépítésű cellát állítottuk össze, ahol $m = 1$ mol kg^{-1}. A fenti cella elektromotoros ereje

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \gamma_{Zn} \gamma_{Cl}^2 m_{Zn} m_{Cl}^2 \qquad (2)$$

alakba írható.

Az (1)-es és a (2)-es egyenletből a k és a $\lg \gamma_1$ meghatározható. A γ_1^0 a $ZnCl_2$ közepes aktivitási együtthatója 1 mol kg^{-1} oldatban, ha a $MgCl_2$ koncentrációja $x = 0$, γ_1 a $ZnCl_2$ aktivitási együtthatója, adott $x > 0$ $MgCl_2$ koncentrációnál.

Kísérleti rész

Vizsgálatainkat analitikai tisztaságú (Merck) cink-kloridból és magnézium-kloridból kétszer desztillált víz felhasználásával készített, öt különböző $(1-x)mZnCl_2$ + $xmMgCl_2$ összetételű, 1 mol kg^{-1} összkoncentrációjú oldatban végeztük. A mérésekhez egy korábbi közleményünk [5] 1. ábráján látható cella módosított [1,2] változatát használtuk, amely megfelel a Conway [6] által leírt cellának. A módosítás abból áll, hogy a cella T_1 és T_2 hőmérsékletű része két csappal volt elválasztva, amely lehetővé teszi a két cellarész közé a vizsgálandó oldat (A), ill. telített KCl-oldatot tartalmazó (B) sóhíd beiktatását. Az (A) és (B) módszerrel mért emf értékek ill. ezek hőmérsékleti együtthatójának E' ill. E'_h különbsége lehetővé teszi a

termodiffúziós potenciál ϕ'_{TD} hőmérsékleti együtthatójának meghatározását[1,2].

A méréseket $T = 293$ és $T = 263$ K között végeztük. A cellarészek hőmérsékletét 0,1 K pontossággal tartottuk állandóan. A cella két különböző hőmérsékletű helyén lévő cinkelektródok közötti termo emf értékét M 4650 CR típusú, 10 μV pontosságú, 10 Mohm bemeneti ellenállású digitális feszültségmérővel mértük. A mérések kivitelezése azonos volt az[1,2]-ben leírtakkal. A mért emf kezdeti (*E* initial) értékeknek tekinthető, mert a Soret-effektus – hasonlóan az közleményben[1-2] leírtakhoz – ez esetben is elhanyagolható.

Kísérleti eredmények

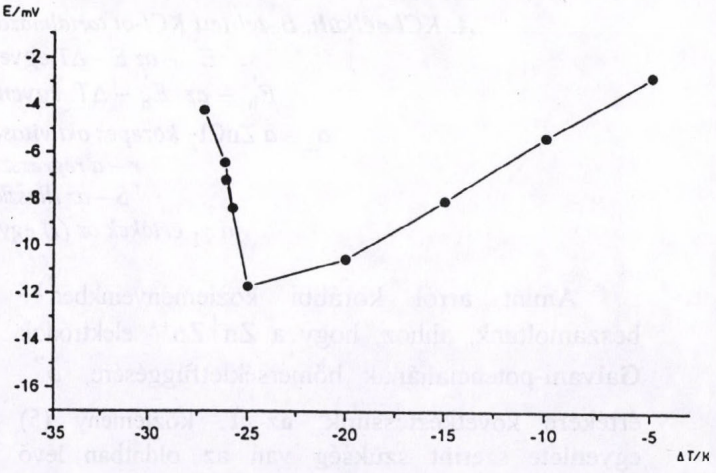
A vizsgált nem izotermikus cella a

$$Zn\,|\,ZnCl_2 + MgCl_2\,|\,ZnCl_2 + MgCl_2\,|\,Zn$$

mérőláncnak felel meg, a cella két pólusa közötti termo-emf (E) értékeket a ΔT függvényében ábrázoltuk $\left(\Delta T = T_2 - T_1^* \text{ és } T_1^* = 293\ K\right)$. Az $E - \Delta T$ értékpárok felhasználásával szerkesztett görbe az 1. ábrán látható. A méréseket öt különböző összetételű $(1-x)mZnCl_2 + x\ mMgCl_2$ oldatban végeztük, ahol m = 1. A fentiekből látható, hogy a vizsgált oldatok összkoncentrációja állandó: 1 mol kg^{-1} és állandó az oldatok ionerőssége is. Az 1. ábrán bemutatott $E - \Delta T$ görbét $0{,}9\ mZnCl_2 + 0{,}1\ mMgCl_2$ összetételű oldatokban végzett mérések során nyertük. Az 1. ábrából kitűnik, hogy a vizsgált oldat fagyáspontjánál nagyobb hőmérsékleteken az $E - \Delta T$ értékpárok egyenesre esnek, ezzel szemben az oldat fagyáspontjánál kisebb hőmérsékleteken az E értékek nagyobbak, mint az az $E - \Delta T$ egyenes extrapolációja alapján várható lenne. A szóban forgó görbe lefutása hasonló a korábbi közleményünkben[1] $ZnSO_4$-oldatban kapott görbékéhez, amikor a kifagyott fázis tiszta jég. Nevezetesen, az oldat fagyáspontjánál kisebb hőmérsékleteken az E értékek nagyobbak, mint az az $E - \Delta T$ görbe egyenes szakaszának extrapolációja alapján várható.

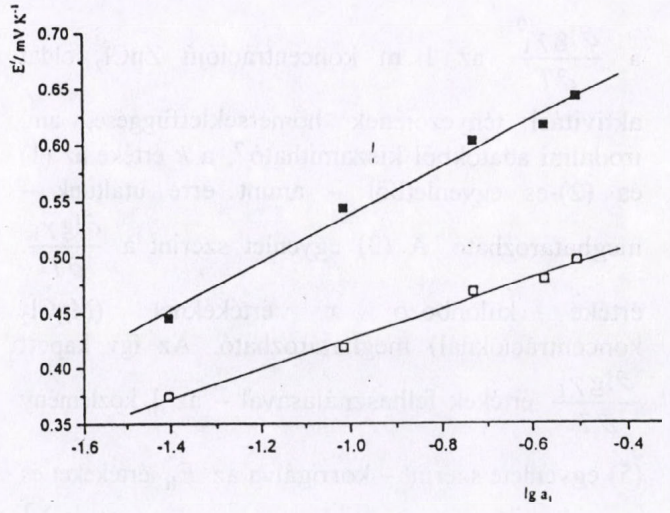
Az 1. táblázatban a KCl nélkül (A) E' és telített KCl-oldatot tartalmazó sóhíd alkalmazásával (B) mért E'_h értékeket tüntettük fel.

Az $E' - \lg a_1$ ill. $E'_h - \lg a_1$ görbéket a 2. ábrán mutatjuk be. A $Zn\,|\,ZnCl_2$ elektródokból felépített galváncella esetében kapott hasonló görbéket összehasonlítva a 2. ábrán láthatókkal, szembetűnő, hogy míg $ZnCl_2$ oldatok esetében az E' értékek a $\lg a_\pm$ növekedésével csökkennek, az E'_h értéke pedig kezdetben növekszik, majd csökken a $\lg a_\pm$ növekedésével, addig a $ZnCl_2 + MgCl_2$ oldatban kapott E' és E'_h értékek növekszenek a $\lg a_1$ növekedésével.



1. ábra.
$E - \Delta T$ görbék 0,9 $mZnCl_2$ + 0,1 $mMgCl_2$ összetételű oldatban

Ebben a vonatkozásban a $Zn\,|\,ZnCl_2 + MgCl_2$ elektródokból felépített cella viselkedése a $Zn\,|\,ZnSO_4$ elektródokat tartalmazó galváncella viselkedéséhez hasonló[1].



2. ábra.
$E'_h - \lg a_1$ az 1-es görbe (■) és
$E' - \lg a_1$ a 2-es görbe (□).

1. táblázat

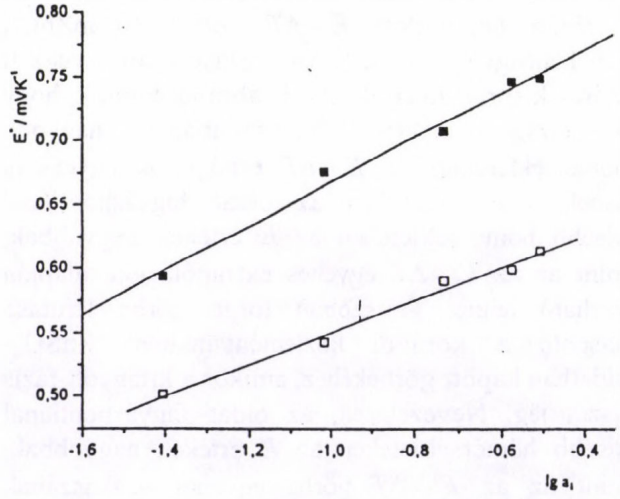
$m(ZnCl_2)$ mol·kg^{-1}	$-\lg a_1$ $a_1 = 1{,}58\gamma_1\, m$	E' (A) mV·K^{-1}	r	SD	E'_h (B) mV·K^{-1}	r	SD
0,90	0,5057	0,495±0,010	0,9993	0,209	0,631±0,014	0,9919	0,256
0,75	0,5741	0,478±0,066	0,9997	0,113	0,626±0,016	0,9989	0,287
0,50	0,7322	0,467±0,014	0,9986	0,264	0,584±0,005	0,9998	0,084
0,25	1,0152	0,418±0,007	0,9998	0,082	0,551±0,021	0,9979	0,374
0,10	1,4042	0,374±0,006	0,9996	0,112	0,442±0,031	0,9924	0,555

A. KCl nélküli, B. telített KCl-ot tartalmazó sóhíddal mérve m a $ZnCl_2$, koncentrációja
E' – az $E - \Delta T$ egyenes hajlásszöge az A,
E'_h – az $E'_h - \Delta T$ egyenes hajlásszöge a B esetben
a_1 – a $ZnCl_2$ közepes aktivitása a a $ZnCl_2 + MgCl_2$ oldatban
r – a regressziós együttható
S – az illeszkedés szórása
a γ_1 értékek az (1) egyenlet alapján számítva

Amint arról korábbi közleményeinkben[1,2] beszámoltunk, ahhoz, hogy a $Zn|Zn^{++}$ elektródok Galvani-potenciáljának hőmérsékletfüggésére, ϕ'^*, értékére következtessünk, az 1. közlemény (5) egyenlete szerint szükség van az oldatban lévő elektrolitok aktivitási tényezője hőmérsékletfüggésének ismeretére. Az általunk vizsgált $ZnCl_2 + MgCl_2$ oldatok esetében a $\gamma_\pm$ hőmérsékletfüggésére vonatkozó adatok az irodalomban nem találhatók, ezért úgy jártunk el, hogy az (1) egyenletet hőmérséklet szerint deriváltuk. A $ZnCl_2$ közepes aktivitási tényezőjének (γ_1) hőmérsékletfüggése a vizsgált oldatban

$$\frac{\partial \lg \gamma_1}{\partial T} = \frac{\partial \lg \gamma_1^0}{\partial T} + \frac{\partial k}{\partial T} x \qquad (3)$$

a $\frac{\partial \lg \gamma_1^0}{\partial T}$ az 1 m koncentrációjú $ZnCl_2$ oldat aktivitási tényezőjének hőmérsékletfüggése, ami irodalmi adatokból kiszámítható[7], a k értéke az (1) és (2)-es egyenletből – amint erre utaltunk – meghatározható. A (3) egyenlet szerint a $\frac{\partial \lg \gamma_1}{\partial T}$ értéke különböző x értékeknél ($MgCl_2$ koncentrációknál) meghatározható. Az így kapott $\frac{\partial \lg \gamma_1}{\partial T}$ értékek felhasználásával – az 1 közlemény (5) egyenlete szerint – korrigálva az E'_h értékeket és a kapott $E_h^* = \left[E'_h - 2{,}303\frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \lg \gamma_1}{\partial T}\right)\right]$ mennyiségeket ábrázolva a $\lg a_{1(ZnCl_2)}$ függvényében a 3. ábrán látható egyenest kapjuk (1-es görbe). Az egyenes hajlásszöge $\varepsilon_h = 0{,}17$ mV K^{-1}, tengelymetszete $\phi'^*_h = 0{,}841$ mV K^{-1}. Az egyenes paramétereit a 2. táblázatban foglaltuk össze. Fentiekhez hasonlóan korrigálhatók az (A) módszerrel végzett mérések alapján nyert E' értékek. Az $E^* - \lg a_{1(ZnCl_2)}$ egyeneseket a 3. ábrán mutatjuk be (2-es görbe), paramétereit pedig a 2. táblázatban tüntettük fel.



3. ábra.
$E_h^* - \lg a_1$ *az 1-es görbe (■),*
$E^* - \lg a_1$ *a 2-es görbe (□),*
ahol $E_h^* = \left[E'_h - 2{,}303\frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \lg \gamma_1}{\partial T}\right)\right]$ ill.
$E^* = \left[E' - 2{,}303\frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \lg \gamma_1}{\partial T}\right)\right]$

2. táblázat

N°	ε_h mV·K^{-1}	$\phi_h^{*'}$ mV·K^{-1}	r	SD
1	0,173±0,012	0,841±0,011	0,9930	0,0087
2	0,125±0,008	0,676±0,007	0,9942	0,0058

N° – *az egyenesek száma a 3. ábrán*

ε_h – *az* $E_h^* - \lg a_1$ *egyenes (1.) hajlásszöge*

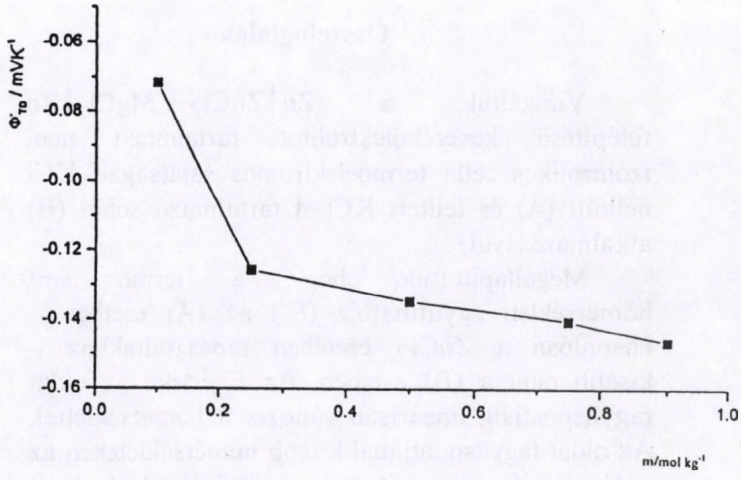
$\phi_h^{*'}$ – *a tengelymetszete*

ε_h – *az* $E^* - \lg a_1$ *egyenes (2.) hajlásszöge*

$\phi^{*'}$ – *a tengelymetszete*

a többi jelölést l. az 1. táblázatban.

Korábbi közleményünk[1] (4)-es egyenlete szerint az E' és az E_h' értékek különbsége a termodiffúziós potenciál ϕ_{TD}' hőmérsékleti együtthatóját adja. Ennek értéke a hivatkozott közlemény[1] (9)-es egyenlete szerint függ az oldat összetételétől. Az összetartozó $\phi_{TD}' - \sqrt{I}$ ill. a $\phi_{TD}' - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ értékpárok által meghatározott görbék, amint az a hivatkozott közlemény[1] 4. ábráján látható, nem esnek egyenesre, ami a Debye-Hückel-elmélet érvényességi körének ismeretében kézenfekvő. A vizsgált $ZnCl_2 + MgCl_2$ oldatok esetében az ionerősség állandó , ezért a ϕ_{TD}' értékének a változását az oldat cink-klorid-koncentrációja, m_{ZnCl_2} függvényében vizsgáltuk. Amint az a 4. ábrán látható a ϕ_{TD}' értéke kis $ZnCl_2$ koncentrációk esetében (0.1-0.25 m) jelentősen csökken, de $m > 0{,}25$ mol kg^{-1} koncentráció-intervallumban a ϕ_{TD}' csökkenése a $ZnCl_2$ koncentrációjával nem jelentős.



4. ábra.

$\phi_{TD}' - m$ *görbe, ahol m a* $ZnCl_2$ *koncentrációja az* $(1-x)m\ ZnCl_2 + mx\ MgCl_2$ *összetételű oldatban,* $m = 1$ *mol kg*$^{-1}$

Az eredmények értelmezése

A kísérleti részben láttuk, hogy a $ZnCl_2 + MgCl_2$ tartalmú oldatok esetében a vizsgált hőmérséklet- és koncentrációintervallumban – az $E - \Delta T$ egyenesek hajlásszöge állandó, vagyis az elektrokémiai termoelem elektromotoros ereje lineárisan változik a hőmérséklettel, hasonlóan, ahogyan ezt cink-szulfát[1], cink-klorid[2] és réz-nitrát[5] esetében tapasztaltuk. A vizsgált összetételű $ZnCl_2 + MgCl_2$ keverékelektrolit esetében az oldat fagyáspontjánál kisebb hőmérsékleteken mért E értékek eltérése az $E - \Delta T$ egyenesektől, amit a korábbi vizsgálataink[1,2] esetében tapasztaltakhoz hasonlóan az oldószer kifagyása okoz a cinkionok koncentrációjának növekedésével, s ezzel a $Zn\,|\,ZnCl_2$ elektród potenciáljának pozitív irányú eltolódásával magyarázható. Az E' ill. E_h' értékek, ellentétben a $ZnCl_2$-t tartalmazó oldatok esetében tapasztaltakkal , a $\lg a_{\pm(ZnCl_2)}$ függvényében egyenest adnak. Az E_h' értékek, amelyeket a (B) módszerrel végzett mérések alapján nyertünk, feltételezésünk szerint[1,2] nem tartalmazzák a termo-emf hőmérsékleti együtthatóját ϕ_{TD}'-t, ezért az $E_h^* - \lg a_1$ egyenes ε_h hajlásszöge (l. 3. ábrát ill. a 2. táblázatot) és $\phi_h^{*'}$ tengelymetszete

összehasonlítható a cink-szulfát[1] és a cink-klorid[2] esetében nyert megfelelő értékekkel.

A $ZnCl_2 + MgCl_2$ oldat esetében mért ε_h értéke 0,17 mV K^{-1}, tengelymetszete $\phi_h'^*$ pedig 0,841 mV K^{-1}-t tesz ki. Az ε_h értéke nagyobb ugyan mint a $ZnSO_4$ ill. a $ZnCl_2$ esetében kapott 0,113 ill 0,126 mV K^{-1}, de figyelembe véve az (1) egyenlet közelítő jellegét, a kapott ε_h érték elfogadható. A $\phi_h'^*$ értéke gyakorlatilag megegyezik a csak cink-kloridot[2] tartalmazó oldat esetében kapott 0,843 mV K^{-1} értékekkel, ami arra utal, hogy a keverékelektrolitot tartalmazó elektrokémiai termoelem esetében is alkalmazhatók a korábbi közleményeinkben[1,2] leírt (l. 1. közlemény 1-5 egyenlet) összefüggések, továbbá az Owen és Harned[3] által levezetett (1) egyenlet $ZnCl_2 + MgCl_2$-ot tartalmazó elektrolitok esetében is használható.

Összefoglalás

Vizsgáltuk a $Zn\,|\,ZnCl_2 + MgCl_2\,|\,Zn$ felépítésű keverékelektrolitot tartalmazó nem izotermikus cella termoelektromos sajátságait KCl nélküli (A) és telített KCl-ot tartalmazó sóhíd (B) alkalmazásával.

Megállapítottuk, hogy a termo emf hőmérsékleti együtthatója (E') az (A) esetben – hasonlóan a $ZnCl_2$ esetében tapasztaltakhoz – kisebb mint a (B) esetben. Az E értéke az oldat fagyáspontjáig lineárisan változik a hőmérséklettel. Az oldat fagyáspontjánál kisebb hőmérsékleteken az oldószer kifagyása a Zn^{++} koncentráció növekedését eredményezi, amely az E értékének pozitív irányú eltolódását okozza, hasonlóan, ahogyan ezt csak $ZnCl_2$-ot tartalmazó oldatok esetében tapasztaltuk. A (B) esetben mért E_h' értékeket korrigálva a vizsgált $ZnCl_2 + MgCl_2$ keverékelektrolitot a $ZnCl_2$ közepes aktivitási tényezőjének hőmérsékletfüggését $\left(\frac{\partial \lg a_1}{\partial T}\right)$-t magába foglaló taggal, s az így kapott E_h^* értékeket ábrázolva $\lg a_1$ függvényében, az egyenes hajlásszöge $\varepsilon_h' = 0{,}17$ mV K^{-1}, amely nagyobb ugyan mint a cink-szulfát[1] ill. cink-klorid[2] esetében mért 0,113 ill. 0,126 mV K^{-1} értékek, de azoktól nem tér el jelentősen.

Ugyancsak jónak mondható az $E_h^* - \lg_1$ egyenesek tengelymetszetének $\left(\phi_h^*\right)$ egyezése, amely cink-szulfát[1] esetében 0,947, cink-klorid[2] esetében 0,843, a $ZnCl_2 + MgCl_2$ keverékelektrolit oldatban pedig 0,841 mV K^{-1}-t tesz ki. A ϕ_M^* értékek a $Zn\,|\,Zn^{++}$ elektródok Galvani-potenciálkülönbségének a hőmérsékleti együtthatói egységnyi aktivitású oldatokban. A szóban forgó oldatokban mért ε_h és ϕ_h^* értékek jó egyezése arra utal, hogy ezek az értékek – függetlenül az anionok és indifferens kationok természetétől – jellemzőek a $Zn\,|\,Zn^{++}$ elektródokból felépített termoelemekre.

Az (A) esetben nyert E^* és a (B) esetben kapott E_h^* mennyiségek különbsége a termodiffúziós potenciál ϕ_{TD}' értékét adja, amely a $ZnCl_2$ koncentráció növekedésével a vizsgált $ZnCl_2 + MgCl_2$ keverékelektrolitban $m = 0{,}25$ mol kg^{-1} $ZnCl_2$ koncentrációig jelentősen csökken, $m > 0{,}25$ mol kg^{-1} koncentrációintervallumban pedig alig változik.

A munka az OTKA I/7 támogatásával készült, Nytsz: T 01498.

Electrochemical studies at low temperatures, XV.

Study of the $Zn\,|\,ZnCl_2 + MgCl_2\,|\,Zn$ thermocouple

K. Szabó and E. Földesi

The thermo-electrochemical properties of non-isothermal $Zn\,|\,ZnCl_2 + MgCl_2\,|\,Zn$ cells were investigated in cases (A) without the salt bridge and (B) with a salt bridge containing saturated KCl solution.

We have found that the values of the thermo emf (E') in case (A) are smaller than in case (B), which is similar to the result obtained for $Zn\,|\,ZnCl_2\,|\,Zn$ cells.

Above the freezing points of the solutions the values of E show a linear dependence on the temperature. At temperatures below the freezing points the freezing out of the solvent causes an increase in the concentrations of Zn^{++} ions in the solutions, and the values of E also increase due to the increase in the concentration of the Zn^{++} ions.

The values of E_h' in case (B), if corrected by the corresponding values of $\frac{\partial \lg a_1}{\partial T}$ (which is the temperature coefficient of the mean activity of $ZnCl_2$ in the mixtures of the electrolytes studied) result in a straight line with a slope of $\varepsilon_h = 0{,}17$ mV K^{-1}. Although this value is greater than the values obtained in the case of $ZnSO_4$ and

$ZnCl_2$, 0.113 and 0.126 mV K^{-1}, respectively, the deviaton from these values is not significant. The intercept of the $E_h^* - \lg a_\pm$ line ϕ_h^* obtained for mixtures of electrolytes, $ZnCl_2 + MgCl_2$, is 0,841 mV K^{-1} which is in good agreement with the values found in the case of $ZnSO_4$ (0.947 mV K^{-1}) and $ZnCl_2$ (0.843 mV K^{-1}). The ϕ_h^* values are approximately equal to the temperature coefficient of the Galvani potential $\phi_M^{*'}$ of the $Zn|Zn^{++}$ electrodes at $a_\pm = 1$.

The close values of ε_h and ϕ_h^* show that they are characteristic of the $Zn|Zn^{++}$ couple, independently of the chemical identity of the anions and indifferent cations in the solutions. The values of $\phi_{TD}^{'}$, (which can be calculated from the differences between the values of E^* and E_h^* measured in case (A) and (B), respectively) up to a concentration of $m = 0{,}25$ mol kg^{-1} considerably decrease with the $ZnCl_2$ content of the $ZnCl_2 + MgCl_2$ mixture, while in the interval of $m > 0{,}25$ mol kg^{-1} concentration of $ZnCl_2$ the values of $\phi_{TD}^{'}$ hardly show any change.

IRODALOM

[1] *Szabó K., Földesi E.*: Magyar Kém. Folyóirat, *104.* 452. 1998.

[2] *Szabó K., Földesi E.*: Magyar Kém. Folyóirat, *105.* 43. 1999.

[3] *H. S. Harned, B. B. Owen*: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold, New York, 1967.

[4] *R. A. Robinson, R. ol Farrelly*:J. Phys. Chem., *51.* 704. 1947.

[5] *K. Szabó, E. Földesi*: J. Electroanalytical Chemistry, *452.* 107. 1998.

[6] *B. E. Conway, D. P. Wilkinson:* Electrochimica Acta, *38.* 997. 1993.

[7] *Dobos D.:* Elektrokémiai táblázatok, MK. Budapest, 1979.

Budapest, ELTE, Szervetlen és Analikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1999. V. 27.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VII. 8.

Hírek

Az **IUPAC** a **Pure and Applied Chemistry** folyóirat 1999 januártól májusig megjelent első öt számában a következő anyagokat közli:

A januári (**1**) szám teljes terjedelmében egy speciális témával foglalkozik, az olajszennyezések kérdésével. "Review of Oil Spill Countermeasures Technologies and Response Methods" összefoglaló címmel 16 tanulmányt ad közzé.

A februári (**2**) szám tartalmazza az új aromás vegyületek szimpózium (9th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Hong Kong, 2-7 August 1998) előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolókat:

Terminológia, relatív fototonikus hatásfokok és kvantumhatásfokok a heterogén fotokatalízisben, I.: Ajánlott protokoll; II.: A kvantumhatásfokok gyakorlati meghatározása.

Összehangolt irányelvek a visszanyerés megadására az analitikai méréseknél.

Sztigmasztadiének meghatározása növényi olajokban.

Kadmium meghatározása olajokban és zsírokban direkt grafitkályhás atomabszorpciós spektrometriával.

A márciusi (**3**) szám a Heteroatom-kémiai konferencia (5th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-5), London, Ontario, Canada, 5-10 July 1998) előadásainak szövegét közli és a következő 1999-évi IUPAC-ajánlásokat:

A policiklusos vegyületek elnevezésére ajánlott von Baeyer rendszer kiterjesztése és felülvizsgálata.

A spiro-vegyületek elnevezésének kiterjesztése és felülvizsgálata.

Az áprilisi (**4**) szám közzéteszi a Kubai Kémiai Egyesület kongresszusán (3rd International Congress of the Cuban Chemical Society) elhangzott plenáris előadások szövegét és a következő nevezéktani ajánlást és technikai beszámolót:

Módosított F-szekció: természetes termékek és vegyületek. (1999-évi IUPAC-ajánlás)

Az oldószer-paraméterek kritikai összevetése, I.: Tiszta nem hidrogéndonoros oldószerek. (Technikai beszámoló)

A májusi (**5**) számban megtalálhatjuk a Szénhidrát szimpózium (19th International Carbohydrate Symposium, San Diego, California, 9-14 August 1998) előadásainak a szövegét és a Kémiai oktatás konferencia (15th International Conference on Chemical Education, Cairo, Egypt, 9-14 August 1998) plenáris előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolókat:

A nyomás hatása a kémiai egyensúlyokra vizes rendszerekben - különös tekintettel a tengervízre.

Elnevezések és konvenciók az elektrokémiai sztripping analízisben:

Fém-biomakromolekula-komplexek speciesz-szelektív analízise kombinált technikákkal.

Kémiai Közlemények

Székfoglaló előadás

elhangzott 1998. november 17-én

A gyökreakciók sokszínű világa: A reakciók kinetikája és termokémiája

Bérces Tibor

a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet,
H-1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67

1. Bevezetés

A 70-es évek energiaválsága és a felsőlégköri ózonréteg vékonyodásának felismerése, de különösen az ózonlyuk felfedezése az Antarktisz fölött 1985-ben [1], előre nem látott, igen jelentős, következményekkel járt a kémiai kinetika fejlődése szempontjából. Ugyanis az említett események sürgetően felvetették egyrészt a gazdaságos energiatermelési technológiák, az energiatakarékos benzinmotorok és az alternatív üzemanyagok kifejlesztésének szükségességét, másrészt reflektorfénybe helyezték a légkörkémiai folyamatok részletes feltárásának fontosságát. Gyorsan világossá és általánosan elfogadottá vált, hogy az égésekben lejátszódó termikus oxidációs folyamatok és a légkörkémiai fotooxidációs folyamatok megismerése és befolyásolása – a folyamatok bonyolultsága következtében – csak számítógépes kémiai modellek felhasználásával lehetséges. E modellek létrehozása és alkalmazása természetesen az oxidációs folyamatok részletes mechanizmusának és a mechanizmust alkotó elemi reakciók kinetikai paramétereinek ismeretét feltételezte. Mindez a kinetikai kutatás, különösen a szabadgyök-reakciók kinetikai kutatása terén, az 1980-as évek elejétől kezdve, drámaian gyors fejlődést eredményezett. Ennek következtében ezen a területen az utolsó másfél évtizedben sokkal több új ismeretanyag halmozódott föl mint az azt megelőző száz év alatt, a kinetika kezdeteit jelentő Arrhenius egyenlet felismerése óta.

Az 1930-as években is észlelhető volt egy jelentős fellendülés a gázkinetikai kutatásokban. Ezt a korszakot gyakran "a kinetika aranykorának" szokták nevezni. A fellendülésben meghatározó szerepet játszott egy nagy felfedezés, mégpedig az átmeneti állapot elmélet megfogalmazása [2], ami századunk két valószínűleg legnagyobb fizikokémikusa, Henry Eyring és Polányi Mihály, nevéhez fűződik.

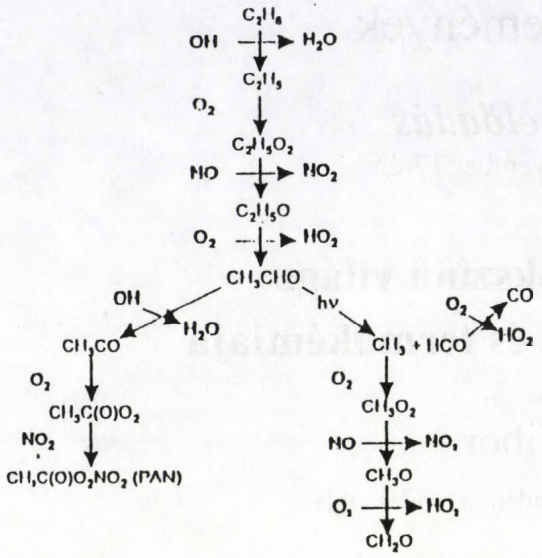
Hasonlóképpen az 1930-as évekhez, a gázkinetikai kutatások 80-as években tapasztalt és mindmáig tartó gyors fejlődésében a gyakorlati kérdések mellett szerepet játszottak más tényezők is. Itt elsősorban az elemi gyökreakciók tanulmányozására alkalmas új kísérleti módszerek, az úgynevezett közvetlen módszerek kifejlesztését kell megemlíteni. E módszerek két kiemelkedően fontos képviselője a lézer-villanófény fotolízis és a gyorsáramlásos módszer. Ezek a módszerek lézereket alkalmaznak szabadgyökök előállítására illetve detektálására és így használatuk csak a lézerek széleskörű elterjedésével válhatott általánossá. Erre történik utalás akkor amikor a gázkinetikának ezt a második fellendelülését "a kinetika lézeres korszakának" nevezik.

2. A gyökreakciók típusai

A gyökreakciók sokféleségének szemléltetésére az 1. szkémában bemutatom az etán légköri oxidációjának reakcióútjait. Az etán fotooxidációja is tanúsítja, hogy a légkör kémiájában meghatározó szerepet játszanak a szabadgyök-reakciók. Már ennek az egyszerű, két-szénatomos molekulának a légköri oxidációjában – ezen egyszerűsített szkéma szerint is – összesen 11 szabadgyök vesz részt mégpedig 5 különféle típusú reakcióban.

Az 1. táblázatban bemutatom a szabadgyök-reakciók egyfajta csoportosítását, először a reakciók molekularitása szerint megkülönböztetve az unimolekulás és bimolekulás gyökreakciókat, majd a második oszlopban megjelölve az egyes reakciótípusokat. Végül az utolsó oszlopban példákat mutatok be a különféle reakciótípusokra, amelyeket a saját laboratóriumunkban tanulmányozott reakciók köréből választottam.

A 2-pentoxilgyök a szennyezett légkörben lejátszódó szénhidrogén fotooxidációs folyamatok fontos köztiterméke, amely háromféle, egymással versengő átalakulásban vesz részt. Ezek a gyök elbomlása, izomerizációja és oxidációja (2. szkéma). A háromféle átalakulás más-más reakcióútakat indít el a légköri fotooxidációban és más reakciótermékekhez vezet. Ezért fontos volt meghatározni a három folyamat relatív jelentőségét, az ún. elágazási arányokat, és különösen az izomerizációs folyamat kinetikai paramétereit, amelyekre megbízható adat, vizsgálatainkat megelőzően, nem állt rendelkezésre a szakirodalomban.



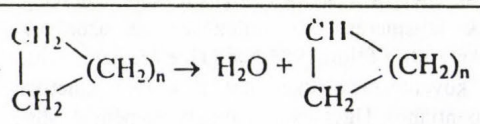
1. szkéma

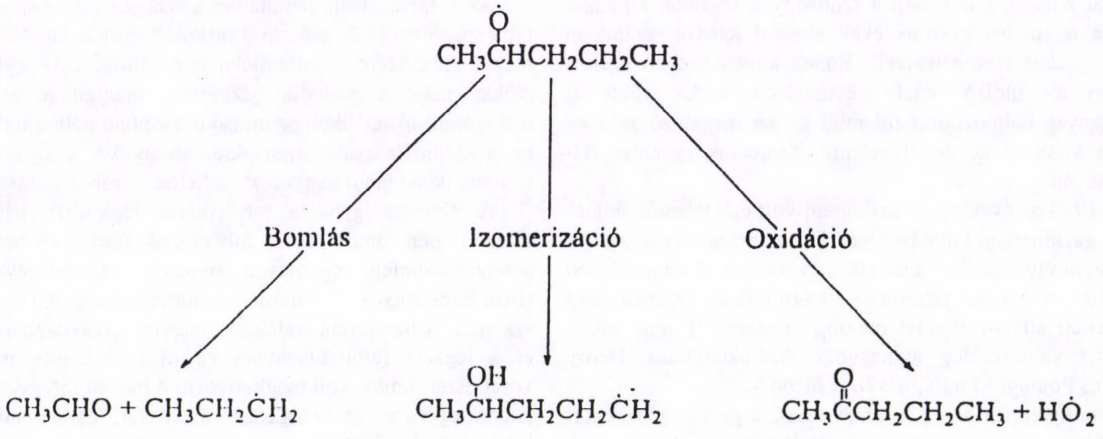
A metatézis vagy másnéven atomlehasítási reakciók igen jelentős csoportját több reakció is képviseli. Az első három sorban homológ reakciósorok találhatók, mégpedig a hidroxilgyök reakciói cikloalkánokkal, azután a hidroxilgyök illetve a brómatom reakciói alifás aldehidekkel. Egyes reakciók légkörkémiai jelentősége mellett ezeket a vizsgálatokat elsősorban az indokolta, hogy a hidrogénatom-lehasítási reakciók sebességét meghatározó tényezőkről, a reakciókészség és szerkezet kapcsolatáról, ismereteket szerezzünk.

Az utolsóként felsorolt hidrogénatom-lehasítási reakció a brómatom reakciója metanollal és a fordított irányú reakció a hidroximetilgyök és hidrogén-bromid között. Ezeknek a reakcióknak a tárgyalásával egy példát szeretnék bemutatni a reakciókinetika és termokémia kapcsolatára, mégpedig arra, hogy kinetikai kutatások eredményei miként vezethetnek szabadgyökök termokémiai illetve termodinamikai sajátságainak meghatározásához.

A bimolekulás reakciók következő típusa egy gyök addíciója kettőskötésre, amely a gyökbomlási reakció fordított irányú folyamata. Ilyen típusú reakciók vesznek részt például láncnövekedési folyamatokban, amelyek a korom képződéséért felelősek égésekben és lángokban.

1. táblázat : Szabadgyök-reakciók típusai

Unimolekulás reakciók	Bomlás	$CH_3CH(\dot{O})CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CHO + CH_3CH_2\dot{C}H_2$ [3]
	Izomerizáció	$CH_3CH(\dot{O})CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_2\dot{C}H_2$ [3]
Bimolekulás reakciók	Metatézis	 [4]
		$\dot{O}H + RCHO \rightarrow H_2O + R\dot{C}O$ [5] [6]
		$Br + RCHO \rightarrow HBr + R\dot{C}O$ [7]
		$Br + CH_3OH \rightleftharpoons HBr + \dot{C}H_2OH$ [8]
	Addíció	$\dot{C}F_3 + CH_2{:}CH_2 \xrightarrow{M} CF_3CH_2\dot{C}H_2$ [9]
	Kombinálódás	$\dot{C}H_3 + \dot{O}H \xrightarrow{M} CH_3OH$ [10]
		$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \xrightarrow{M} CH_3CH_3$ [10]
	Diszproporcionálódás	$H + CH_3\dot{O} \rightarrow H_2 + CH_2O$ [11]
		$H + \dot{C}H_2OH \rightarrow H_2 + CH_2O$ [12]



2. szkéma

Végül a táblázat utolsó két rovatában a gyök-gyök reakciók találhatók, mégpedig a gyökök kombinálódási és diszproporcionálódási reakciói. A gyök-gyök reakciók igen fontos szerepet játszanak olyan nagy gyakorlati jelentőséggel rendelkező folyamatokban mint a szénhidrogének pirolízise, szerves anyagok égése, vagy a környezetre káros nitrogénoxidok keletkezése belsőégésű motorokban és hőerőművek kazánjaiban.

3. A gyökreakciók kutatásának közvetlen kinetikai módszerei

A bemutatásra kerülő kísérleti eredményeket két ún. közvetlen kísérleti eljárással, a lézer-villanófény fotolízis és a gyorsáramlásos módszerrel nyertük. Ezek a gázfázisú kinetikai kutatás legkorszerűbb kísérleti technikái közé tartoznak, amelyeket azért nevezünk közvetlen módszereknek, mert a reagáló rövid élettartamú tranziensek (atomok és szabadgyökök) közvetlen észlelésén, azok koncentráció-idő profiljainak közvetlen mérésén alapulnak.

A lézer-villanófény fotolízis és a gyorsáramlásos módszer mind a gyök előállításában mind a kinetikai mérés megvalósításának módjában alapvetően különbözik és mindkét eljárásnak többféle változata lehetséges, attól függően, hogy miképpen történik a gyökök mérése, követése. A gyakrabban alkalmazott módszerekről áttekintést ad a 2. táblázat.

A lézer villanófény fotolízis elve nagyon egyszerű. Az atom vagy szabadgyök prekurzorából, a másik reaktánsból és egy nemesgázból álló gázeleggyel feltöltik a reaktort, majd egy lézerimpulzus segítségével fotolitikus úton előállítják a kívánt atomot vagy szabadgyököt. A szabadgyök reagál a másik reaktánssal és az ennek következtében bekövetkező tranziens koncentrációcsökkenést időfelbontott detektálási technika alkalmazásával nyomonkövetik. Az 1. ábrán a brómatom és

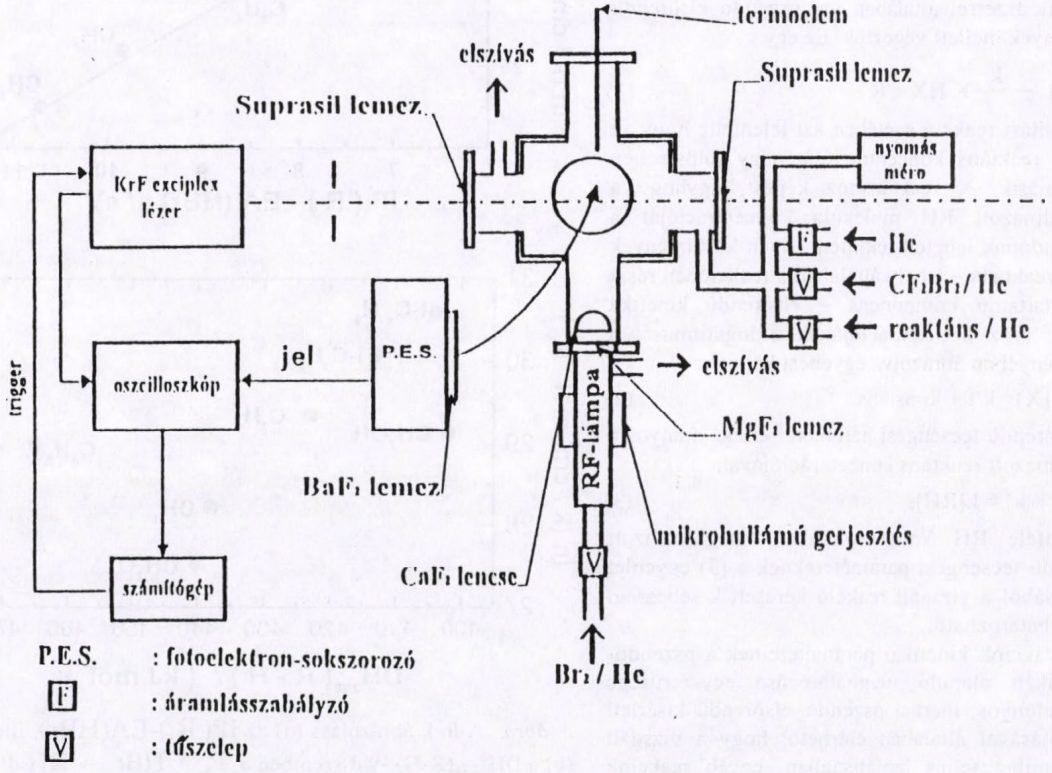
2. táblázat: Gázfázisú reakciók közvetlen kinetikai módszerei

Módszer	Gyorsáramlásos módszer			
Detektálás	Rezonancia-fluoreszcencia	Lézer-indukált-fluoreszcencia	Tömeg-spektro-méter	Lézer-mágneses-rezonancia

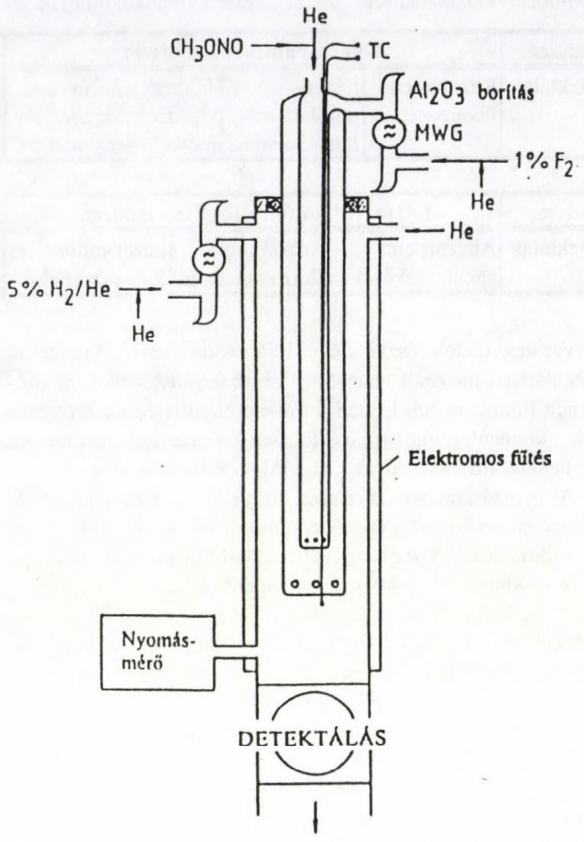
Módszer	Lézer-villanófény fotolízis módszer		
Detektálás	Abszorpciós spektroszkópia	Rezonancia - fluoreszcencia	Lézer-indukált-fluoreszcencia

szerves vegyületek részvételével lejátszódó metatézis reakciók vizsgálatánál használt lézer-fotolízis berendezés főbb alkotóelemeit tüntettem fel. Ebben a műszeregyüttesben a brómatomok koncentrációprofilját időben felbontott brómatom rezonancia–fluoreszcenciás detektálással határoztuk meg.

A gyorsáramlásos módszer lényegét a metoxilgyök és hidrogénatom között lejátszódó reakció vizsgálatánál használt reaktorkonstrukció segítségével a 2. ábrán szemléltetem. Az egyik reaktáns, esetünkben a hidrogéatom, a reaktorcső felső végén lép be közvetlenül azután, hogy a megfelelő kétatomos molekulából mikrohullámú kisülésben előállítottuk. A másik reaktáns (az adott esetben a metoxilgyök) a reaktorcső középvonalában mozgatható injektorcső végén lép be a reaktorba. A két reaktáns e helyen keveredik és a reakciózóna hossza az injektor végétől a detektorig tart. A módszer lényege abban áll, hogy az injektor mozgatásával a reakciózóna hosszát és ezzel a reakcióidőt változtathatjuk, ugyanis a reaktort állandó térfogatos gázsebességnél és dugószerű áramlási viszonyok mellett üzemeltetjük. Így tehát különféle reakcióidőknél megmérhetjük az egyik, általában a rövid élettartamú reaktáns koncentrációját.



1. ábra. Brómatom + szerves vegyületek reakcióinak vizsgálatában használt lézer fotolízis berendezés vázlata



2. ábra. A $CH_3\dot{O} + H$ reakció vizsgálatában használt gyorsáramlásos reaktor vázlata

A kinetikai méréseket mind a lézer fotolízis mind a gyorsáramlásos módszerrel általában ún. pszeudo–elsőrendű kísérleti körülmények mellett végeztük. Ez egy

$$X + RH \xrightarrow{k} HX + R \qquad (1)$$

típusú atomlehasítási reakció esetében azt jelentette hogy az egyik, pl. a RH reaktáns koncentrációját nagy fölöslegben alkalmaztuk a másik, X reaktánshoz képest, úgyhogy a feleslegben alkalmazott RH molekula koncentrációját a reakció alatt állandónak lehetett tekinteni. Ilyen körülmények mellett a mért X reaktáns – amely általában a reakcióban részt vevő rövid élettartamú komponens – elsőrendű kinetika szerint cseng le, azaz koncentrációjának a logaritmusát a reakcióidő függvényében ábrázolva egyenest kapunk:

$$-\ln [X] = k't + \text{konstans} \qquad (2)$$

A k' pseudo–elsőrendű lecsengési paraméter értéke arányos a feleslegben alkalmazott reaktáns koncentrációjával,

$$k' = k[RH], \qquad (3)$$

így tehát különféle RH koncentrációknál meghatározott pszeudo–elsőrendű lecsengési paramétereknek a (3) egyenlet szerinti ábrázolásából a vizsgált reakció keresett k sebességi együtthatója meghatározható.

Elemi gyökreakciók kinetikai paramétereinek a pszeudo-elsőrendű kinetikán alapuló meghatározása egyszerűsége mellett azért is előnyös, mert a pszeudo–elsőrendű kísérleti feltételek biztosításával általában elérhető, hogy a vizsgált reakciót gyakorlatilag teljes izoláltságban, egyéb reakciók zavaró hatásától mentes körülmények között tanulmányozzuk.

4. Szabadgyök–reakciók néhány jellemző sajátossága

4.1. A reakciókészség és szerkezet kapcsolata a hidrogénatom lehasítási reakciók körében: A reakciósebességet meghatározó tényezők

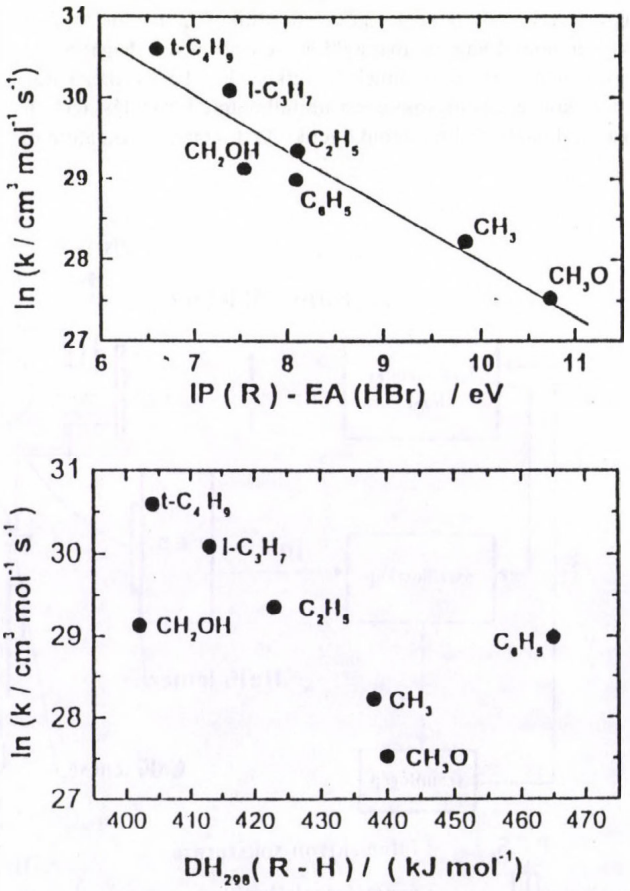
Már hosszabb ideje ismeretes [13], hogy az atomtranszfer reakciók körében a kémiai reakció sebességét két tényező jelentősen befolyásolja. Ezek a reakciót kísérő entalpiaváltozás és az átmeneti állapot polaritása, vagy egyszerűbben az ún. poláris hatás.

A hidrogéatom-lehasítási reakciók egy jelentős csoportjában a poláris hatás elhanyagolható. Az ilyen reakciók homológ sorában, ahol a támadó X reaktáns állandó és a másik reaktáns (RH) változik, gyakran közvetlen kapcsolat állapítható meg a reakció aktiválási energiája és a felhasadó kötés erőssége között:

$$E_A = \alpha[D(R - H)] + \beta \qquad (4)$$

Ez az egyenlet, amely közvetlen kapcsolatot állapít meg egy kinetikai és egy termokémiai mennyiség között, az ún. Evans-Polányi egyenlet [14].

A metatézis reakciók egy másik csoportját, például a halogénatom-lehasítási reakciókat, poláros átmeneti állapot jellemzi és így ezen reakciók sebességét a poláris effektus határozza meg. Gyakran korreláció állapítható meg egyrészről a reakciósebességet meghatározó aktiválási energia (ill. sebességi együttható logaritmusa), másrészről az elektrondonor reaktáns ionizációs potenciáljának (IP) és az elektronakceptor



3. ábra. A ln k ábrázolása (a) az IP($\dot{R}$)-EA(HBr), illetve (b) a $DH°_{298}$(R-H) -val szemben a $\dot{R} + HBr \rightarrow RH + Br$ reakciósorban, ahol $\dot{R}$ = alkil, fenil vagy alkoxil szabadgyök

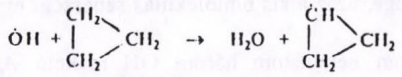
reaktáns elektronaffinitásának (EA) különbsége között [22]:

$$\ln k = a[IP(donor) - EA(akceptor)] + b, \quad (5)$$

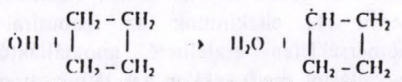
ahol a és b egy reakciósorban állandók. A poláris effektus érvényesülésére jó példát szolgáltatnak a szabadgyökök reakciói hidrogén-bromiddal, ahol a ln k sokkal inkább az (IP-EA) különbséggel, mint a képződő C - H kötés disszociációs energiájával mutat korrelációt (3. ábra).

4.1.1 A hidroxilgyök reakciója cikloalkánokkal

A reakció-energetika által kontrollált elemi folyamatok köréből bemutatom a hidroxilgyöknek cikloalkánokkal, pontosabban ciklopropánnal és ciklobutánnal lejátszódó hidrogénatom-lehasítási reakcióinak kinetikai vizsgálatát [4].



(6)



(7)

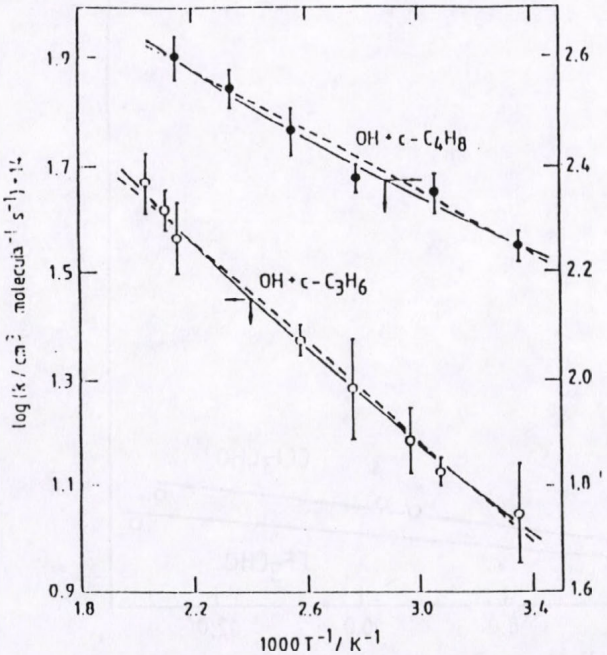
A méréseket lézer-villanófény fotolízis módszerrel végeztük, az OH gyökök koncentrációjának követésére rezonancia-fluoreszcencia detektálást alkalmaztunk. A kinetikai vizsgálatok legfontosabb eredményeit az Arrhenius ábrán (4. ábra) összegeztem. Az ábrára tekintve látható, hogy a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése egyik reakciónál sem követi a jól ismert Arrhenius egyenletet:

$$k = A \exp(-E_A/RT) \quad (8)$$

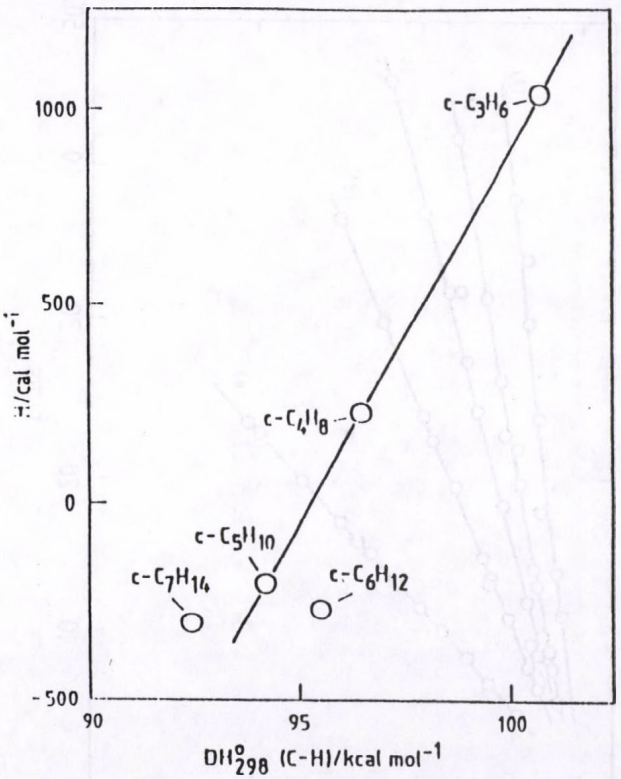
A hőmérsékletfüggést a két-paraméteres Arrhenius egyenlet helyett egy

$$k = BT^n \exp(-H/RT) \quad (9)$$

alakú három-paraméteres függvénnyel írjuk le. A nem-lineáris illesztéssel meghatározott paraméterek felhasználásával számított hőmérsékletfüggést az Arrhenius ábrán folytonos vonalak jelölik.



4. ábra. A (6) reakció, ○, és (7) reakció, ●, Arrhenius ábrái. _ _ _ _ _, az Arrhenius egyenlet; _____, a (9) egyenlet. A hibahatárok 2 σ hibát képviselnek.



5. ábra. A (9) egyenlet által definiált H paraméter és a felhasadó C – H kötés-disszociációs energia kapcsolata az OH + cikloalkán reakciósorban.

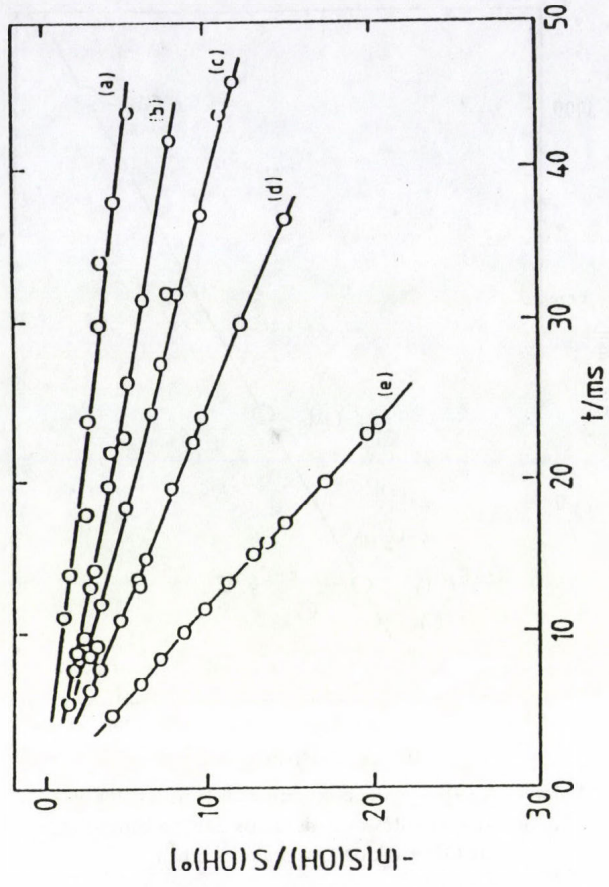
Saját vizsgálataink eredményeit kiegészítve irodalmi adatokkal kimutattuk, hogy az OH + cikloalkán reakciók sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggését leíró (9) egyenlet H paramétere és a cikloalkánok felhasadó C–H kötésének disszociációs energiája között szoros korreláció állapítható meg, amint ez az 5. ábrán jól látható. Ez azt jelenti, hogy az OH + cikloalkánok reakciósorban a felhasadó C – H kötés erőssége határozza meg a reakciósebességet. A gyűrűfeszülési energia hatása a hidrogénatom lehasítási reakciók sebességére csak annyiban érvényesül amennyiben az a C–H kötés disszociációs energiáját befolyásolja.

4.1.2. A hidroxilgyök és a brómatom reakciója alifás aldehidekkel

A hidroxilgyök [5] és brómatom [7] reakcióit vizsgálatuk acetaldehiddel és szubsztituált acetaldehidekkel. A szubsztitutens-hatás felderítése céljából a metilcsoport hidrogénjeit egyrészt szisztematikusan kicseréltük elektrondonor sajátságú metilcsoportokkal, másrészt elektonegatív halogénatomokkal (klóratomokkal illetve fluoratomokkal) helyettesítettük.

A hidroxilgyökök és brómatomok reakcióit aldehidekkel a lézer-villanófény fotolízis módszerrel és a gyorsáramlásos technikával egyaránt tanulmányoztuk; a brómatomok illetve az OH szabadgyökök koncentrációjának követésére rezonancia-fluoreszcenciás detektálást alkalmaztunk. A vizsgálatokat pszeudo-elsőrendű kísérleti feltételek mellett végeztük, nagy feleslegben alkalmazva az aldehideket a másik reakciópartnerhez a hidroxilgyökhöz illetve a brómatomhoz képest.

A 6. ábrán hidroxilgyök–koncentráció lecsengési görbéket mutatok be, amelyeket a OH + CCl_3CHO reakció vizsgálatánál mértünk szobahőmérsékleten, pszeudo-elsőrendű körülmények közt, gyorsármalásos technikával. A legfelső

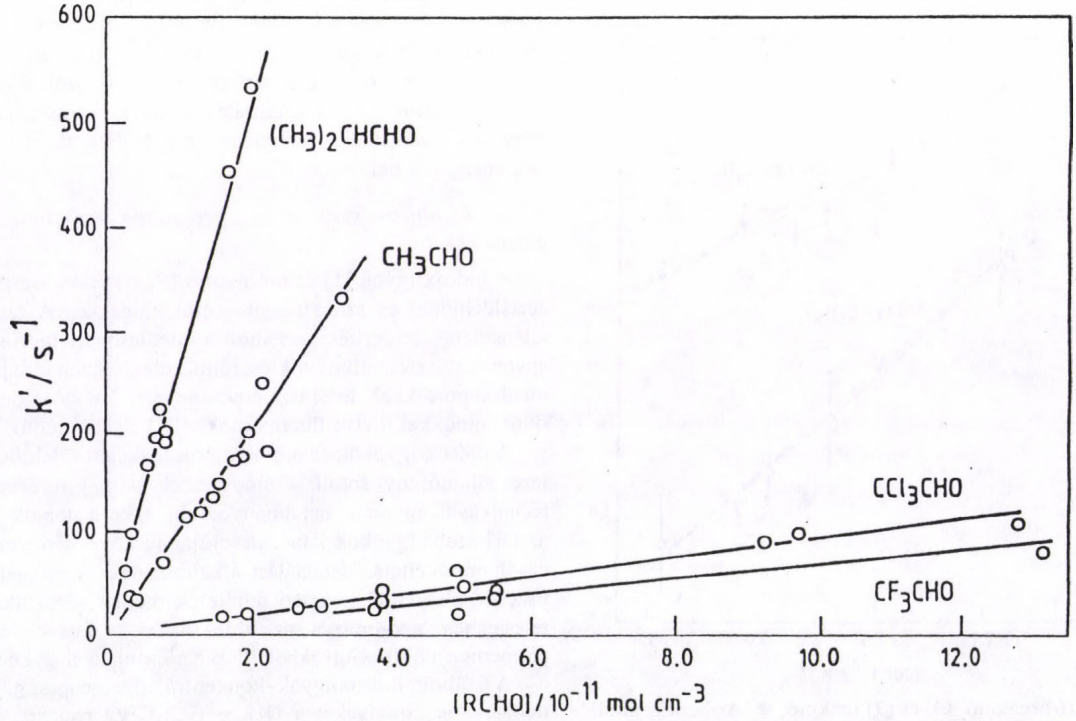


6. ábra. Pszeudo-elsőrendű OH koncentráció lecsengés a $\dot{O}H + CCl_3CHO \rightarrow H_2O + CCl_3\dot{C}O$ reakciósorban. A CCl_3CHO koncentráció (10^{-11} mol cm^{-3} egységekben): 0 (a); 1.56 (b); 3.01 (c); 5.02 (d); 9.25 (e).

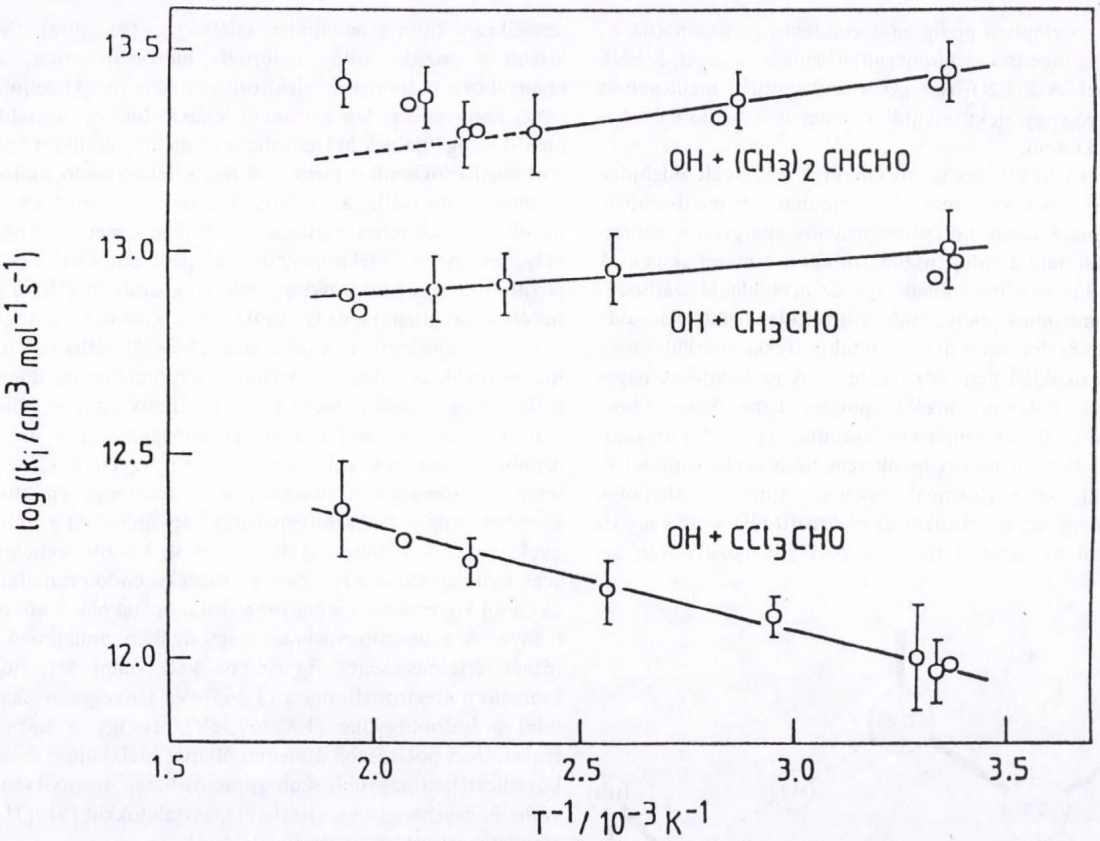
vonal az aldehid távollétében, míg a továbbiak lefelé haladva az egyre nagyobb aldehid koncentrációknál mért lecsengéseket ábrázolják. Az OH rezonancia-fluoreszcencia jel az idő függvényben ebben a fél-logaritmikus ábrázolásban jó egyeneseket ad, amelyek meredeksége megadja a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat. Ezeknek az együtthatóknak az ábrázolása az aldehid koncentrációkkal szemben, ismét szobahőmérsékleten, látható a 7. ábrán. Az ábrából szembetűnő a különböző aldehidek nagyon eltérő reakciókészsége: Az acetaldehid és a metil-szubsztituált acetaldehid nagy sebességgel reagál az OH gyökkel (az egyenesek meredeksége, vagyis a bimolekulás sebességi együtthatók értéke nagy), míg a halogén-szubsztituált aldehidek reaktivitása OH gyökkel szemben közel két nagyságrenddel kisebb (amit az egyenesek kis meredeksége, azaz a kis bimolekulás sebességi együttható jelez).

A 8. ábrán bemutatom három OH reakció Arrhenius ábráját. Az ábrán ismét két teljesen eltérő viselkedés-típust lehet felismerni. Ha eltekintünk az izobutiraldehidnél magasabb hőmérsékleten észlelhető anomáliáktól (ami mechanizmus–váltástól ered), akkor azt látjuk, hogy a két nagyobb reaktivitású aldehid (az acetaldehid és izobutiraldehid) sebességi együtthatója a szokásostól eltérő negatív hőmérsékletfüggést mutat, míg a kisebb reaktivitású triklóracetaldehid és hidroxilgyök reakciójának sebessége a hőmérséklettel nő, ahogy az pozitív aktiválási energiák esetén várható. Egyébként az ábrán bemutatott három reakció aktiválási energiája az izobutiraldehid, acetaldehid és triklóracetaldehid sorban -0.65, -0.4 és +1.2 kcal mol^{-1}.

A reakciókészség és szerkezet közötti kapcsolat jól szemléltethető a szobahőmérsékletű sebességi együtthatók bemutatásával. A 3. táblázatban összegeztem azokat a kinetikai eredményeket, amelyeket acetaldehid és szubsztituált származékainak hidroxilgyökökkel [5] illetve brómatomokkal [7] 298 K-en lejátszódó reakcióinak kinetikai vizsgálata során



7. ábra. Az OH + aldehid reakciók pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatóinak ábrázolása az aldehid koncentráció függvényében



8. ábra. Az OH + aldehid reakciók Arrhenius ábrázolása

3. táblázat. Acetaldehid és származékainak reakciói hidroxilgyökkel [5] és brómatommal [7], 298 K

OH-gyök reakciók		Br-atom reakciók	
Reakció	k_{OH}/cm^3 mol^{-1} s^{-1}	Reakció	k_{Br}/cm^3 mol^{-1} s^{-1}
OH + CH_3CHO	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{13}$	Br + CH_3CHO	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^{12}$
OH + CH_3CH_2CHO	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^{13}$ *	Br + CH_3CH_2CHO	$(4.3 \pm 0.4) \times 10^{12}$
OH + $(CH_3)_2CHCHO$	$(2.7 \pm 0.8) \times 10^{13}$	Br + $(CH_3)_2CHCHO$	$(6.3 \pm 1.4) \times 10^{12}$
OH + $(CH_3)_3CCHO$	$(3.1 \pm 1.4) \times 10^{13}$	Br + $(CH_3)_3CCHO$	$(8.5 \pm 0.8) \times 10^{12}$
OH + CF_3CHO	$(6.7 \pm 4.0) \times 10^{11}$	Br + CF_3CHO	$(4.1 \pm 0.8) \times 10^{7}$ **
OH + CCl_3CHO	$(9.4 \pm 2.0) \times 10^{11}$	Br + CCl_3CHO	$\leq 1 \times 10^{9}$

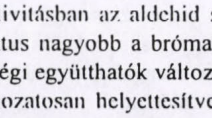
*Kinetikai adatok kritikai elemzése [5]; ** Klasszikus fotobrómozás [16].

nyertünk. A táblázatba foglalt adatokat vizsgálva hangsúlyozottan kiemelendő az, hogy mind a hidroxilgyök reakciók, mind a brómatom reakciók körében rendkívül nagymértékű változás észlelhető a reaktivitásban az aldehid szerkezetének megváltozásával. Az effektus nagyobb a brómatom reakcióinak körében, ahol a sebességi együtthatók változása több mint négy nagyságrendnyi. Fokozatosan helyettesítve az acetaldehid metilcsoportjának hidrogénatomjait metilcsoportokkal, az aldehid reaktivitása folyamatosan nő. Ezzel ellentétben, a metilcsoport hidrogénjeinek helyettesítése halogénatomokkal a reaktivitás több nagyságrendnyi csökkenését eredményezi.

A bemutatott eredmények értelmezésére kétféle tényezőt kell figyelembe venni, egyrészt a reakciók termokémiáját, másrészt a poláris hatást.

A 4. táblázat 2. oszlopában bemutatom a tanulmányozott reakcióban felhasadó formil C–H kötések disszociációs ener-

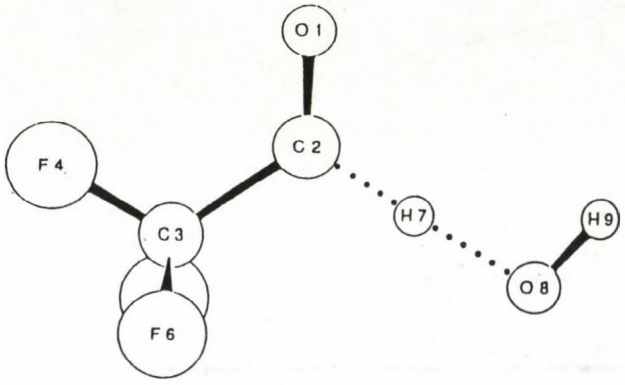
4. táblázat. A formil C – H kötés disszociációs energiája és a metilcsoport szubsztituenseinek elektronegativitása

	D(RC(O) – H)* kcal mol^{-1}	$\Sigma(EN)_i$** i = X, Y, Z
CH_3CHO	88.3	6.6
CH_3CH_2CHO	87.9	6.22
$(CH_3)_2CHCHO$	87.7	5.84
$(CH_3)_3CCHO$	87.5	5.46
CCl_3CHO	91.4	9.48
CF_3CHO	92.7	11.94

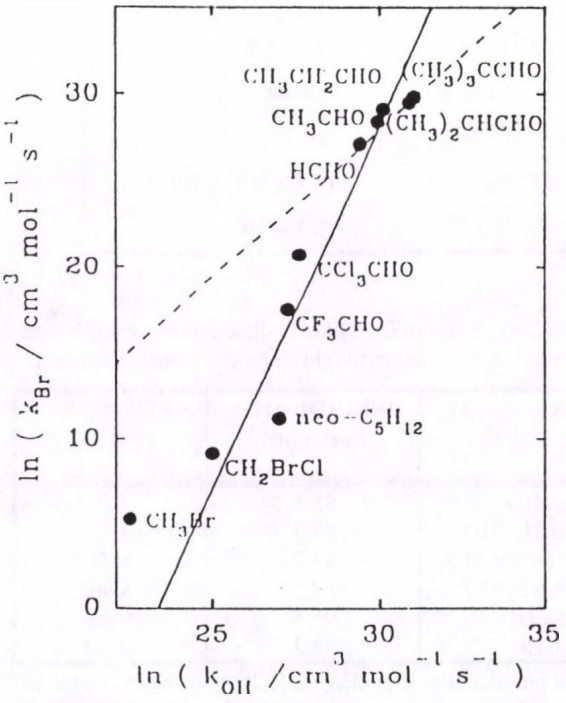
*Saját publikálatlan eredmények [17]; **Az elektronegativitásokat, F(3.98), Cl(3.16), H(2.20), Paulingtól vettük [18],[19], a H_3-ra vonatkozó adat (1.82) Seetula és Gutmantól származik [20]

giáját. A 3. oszlopban pedig az acetaldehid metilcsoportja X, Y és Z szubsztituensei elektronegativitásainak összegét, Σ(EN), tüntettem fel. A Σ(EN) összeget a szubsztituált metilcsoport elektronszívó vagy elektronküldő jellegének közelítő mértékének lehet tekinteni.

A C – H kötésdisszociációs energiák a vizsgált aldehidek körében nem sokat változnak. Az acetaldehid és metil-szubsztituált származékainak kötésdisszociációs energiája gyakorlatilag egyenlő, míg a halogénszubsztituált származékok is csak néhány kcal/mol-al nagyobbak. Így az acetaldehid-származékok és brómatomok illetve hidroxilgyökök között lejátszódó reakciókban észlelt több nagyságrendnyi reaktivitáskülönbség energetikai okokkal nem értelmezhető. A reaktivitások nagymértékű megváltozása inkább poláris hatás következményének tűnik. Szemi-empirikus számításokkal [21] ugyanis kimutattuk, hogy a hidroxilgyök reakciója acetaldehiddel és szubsztituált származékaival poláros átmeneti állapoton keresztül megy végbe. Amikor az elektrofil OH gyök vagy Br atom közelít az aldehid felé egy parciális pozitív töltéssel



9. ábra. Az OH + acetaldehid reakció átmeneti állapotának szerkezete



10. ábra. A ln k(Br + aldehid) ábrázolása ln k(OH + aldehid)-el szemben. _____ , absztrakció, _ _ _ _ _ , addíció

rendelkező hidrogénatommal találkozik (9. ábra). Minél kisebb a pozitív töltés a formil- hidrogénatomon, annál könnyebben tudja azt az elektrofil reaktáns megközelíteni és annál könnyebben fog a reakció lejátszódni. Az acetaldehid metil-hidrogénjeinek helyettesítése az elektronküldő metilcsoportokkal csökkenti a pozitív töltést a lehasítandó hidrogénatomon, stabilizálja a poláros átmeneti állapotot és ezzel növeli a reakciósebességet. Ezzel szemben a metil-hidrogének helyettesítése az elektronegatív halogénatomokkal növeli a pozitív töltést a formil-hidrogénatomon, destabilizálja a poláros átmeneti állapotot és így csökkenti a reakció sebességét.

Az 3. táblázatban közölt adatokból jól látható, hogy a hidroxilgyök és aldehidek, valamint a brómatom és aldehidek reakcióiban a szubsztituens hatás kvalitatív szinten hasonló, ami a reakciómechanizmusok hasonlóságára utal. Emellett azonban kvantitatív különbségek is megfigyelhetők, nevezetesen a brómatomok reakcióiban a sebességi együtthatók kisebbek, míg a szubsztituens-hatás nagyobb mint a hidroxilgyök reakciók körében. A brómatomok kisebb reakciókészsége nyilvánvalóan e reakciók kismértékű endotermicitásának és ebből következően a nagyobb reakciógátaknak a következménye. A szubsztituens-hatás nagyságában mutatkozó eltérésnek értelmezéséhez figyelembe kell venni azt, hogy a brómatom elektronaffinitása (3.365 eV) lényegesen nagyobb mint a hidroxilgyöké (1.82767 eV), és így a brómatom reakcióiban polárosabb átmeneti állapot kialakulása és ennek következtében nagyobb szubsztitúciós hatás megnyilvánulása várható, összhangban a kísérleti tapasztalatokkal [5], [7] és az elméleti számítások eredményeivel [6].

Mindeddig a hidroxilgyök és brómatom reakcióit aldehidekkel egyszerű metatézis reakcióknak tekintettük. Mivel azonban a hidroxilgyök és egyszerű alifás aldehidek reakciói esetében kis negatív aktiválási energiákat találtunk, felmerül az a gondolat, hogy itt nem is egyszerű hidrogénatomlehasítási reakciókról van szó, hanem komplex képződésével járó ún. addíciós-eliminációs mechanizmus érvényesül. A kérdés eldöntésére megvizsgáltuk egy ún. lineáris szabadenergia összefüggés érvényességét. A 10. ábrán a brómatom és aldehidek reakcióinak sebességi együtthatóit ábrázoltuk a hidroxilgyök ugyanezen aldehidekkel lejátszódó reakciói sebességi együtthatóival szemben, logaritmikus skálán. Hasonló lineáris szabadenergia ábrázolásokon mutatták be Bierbach és munkatársai [23] a sebességi együtthatók kapcsolatát egyrészről a brómatomok telített és telítetlen szénhidrogénekkel lejátszódó reakciói, másrészről a OH, NO_3, Cl és $O(^3P)$ gyököknek ugyanezen szénhidrogénekkel végbemenő reakciói között. Azt találták, hogy a kísérleti eredmények ebben a logaritmikus ábrázolásban két egyenessel írhatók le, amelyeket a gyökreakciók absztrakciós és addíciós reakciócsatornáival hoztak kapcsolatba. A Bierbach és munkatársai által meghatározott regressziós egyeneseket feltüntettem a 10. ábrán, mégpedig az absztrakciós mechanizmust folytonos, az addíciót pedig szaggatott vonallal jelölve. Mint látható, a halogénezetlen aldehidek az egyenesek kereszteződésének tartományába esnek és így egyikfajta mechanizmussal sincsenek ellentmondásban. Ezzel szemben a trifluor-acetaldehid és a triklór-acetaldehid reakciói egyértelműen absztrakciós reakcióknak tűnnek. Ezek alapján feltételezhető, hogy a brómatomok és hidroxilgyökök reakciói alifás aldehidekkel egylépéses hidrogénatom-lehasítási reakciók. Ez a következtetésünk további alátámasztást nyer mind kísérleti vizsgálatokból, amelyekben a brómatom reakciókat aldehidekkel nyomásfüggetlennek találtuk [7], mind pedig elméleti munkánk-

ból [21], amely szerint az addíciós-elimimációs út kevéssé valószínű mint a közvetlen hidrogénatom-lehasítási csatorna.

4.2. A kinetika és termokémia kapcsolata: Gyökképződéshők meghatározása kinetikai módszerekkel

A reakciókinetika és a termodinamika kapcsolatát kifejező

$$K = k_1/k_{-1} \qquad (10)$$

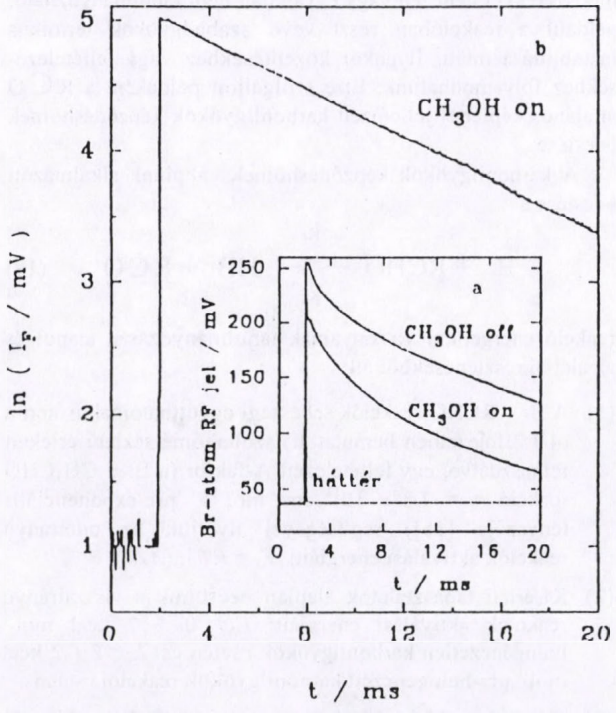
egyenlet összefüggést állapít meg egy reakció K egyensúlyi állandója, valamint a reakció oda- és vissza-irányú részfolyamatai k_1 és k_{-1} sebességi együtthatói között. A (10) egyenlet képezi az alapját a képződéshők kinetikai módszerekkel történő meghatározásának, az ún. "kinetikus egyensúlyi vizsgálatoknak" is, amelyre példaként a hidroximetilgyök képződéshőjének meghatározása szolgálhat. A hidroximetil ($\dot{C}H_2OH$) és az izomer metoxilgyök ($CH_3\dot{O}$) jelentős köztitermék a metanol és más szervesanyag oxidációjában és ezért termodinamikai sajátságaik pontos ismerete különösen fontos.

4.2.1. A $Br + CH_3OH \rightleftharpoons HBr + \dot{C}H_2OH$ reakció kinetikai vizsgálata

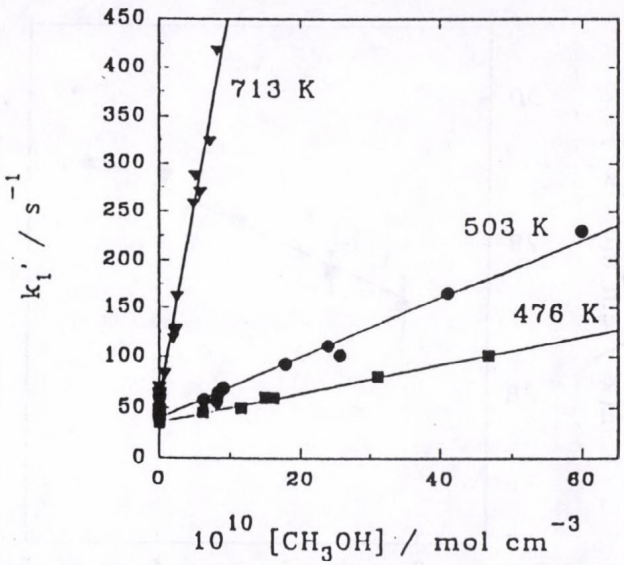
A brómatom reakcióját metanollal

$$Br + CH_3OH \rightleftharpoons HBr + \dot{C}H_2OH \qquad (11)$$

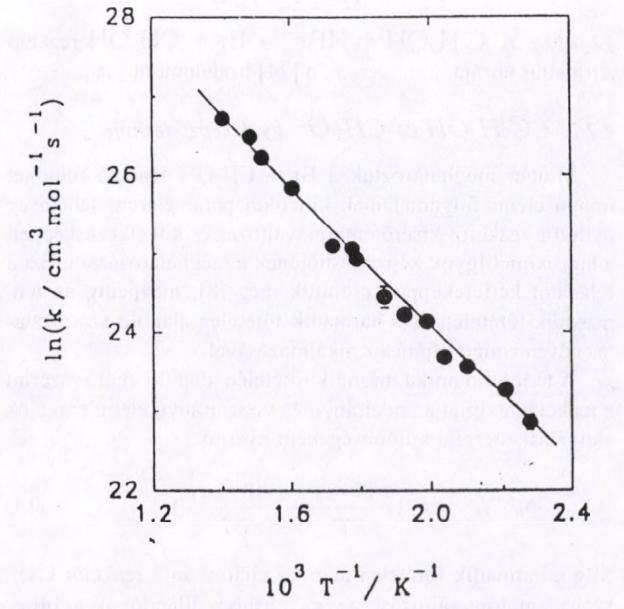
lézer-villanófény fotolízis módszerrel vizsgáltuk, a reakció követésére időben felbontott brómatom-rezonancia-fluoreszcenciás módszert alkalmaztunk [8]. A brómatom előállítása CF_2Br_2 fotolízisével történt 248 nm hullámhossznál. A kinetikai méréseket pszeudo-elsőrendű körülményeknél végeztük, a metanolt nagy fölöslegben alkalmazva a brómatomhoz képest. Példaként egy brómatom-koncentráció lecsengési görbét mutatok be a 11. ábrán. Az elsőrendű lecsengési kinetika következményeként ebben a fél-loga-rimikus ábrázolásban a mérési eredmények – amint látható – jó egyenest adnak. Ilyen egyenesek meredekségéből nyert pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók ábrázolása a metanol koncentrációval szemben látható a 12. ábrán.



11. ábra. Háttér-korrigált brómatom-rezonancia-fluoreszcencia lecsengése a Br + CH_3OH reakcióban, 503 K-nél.



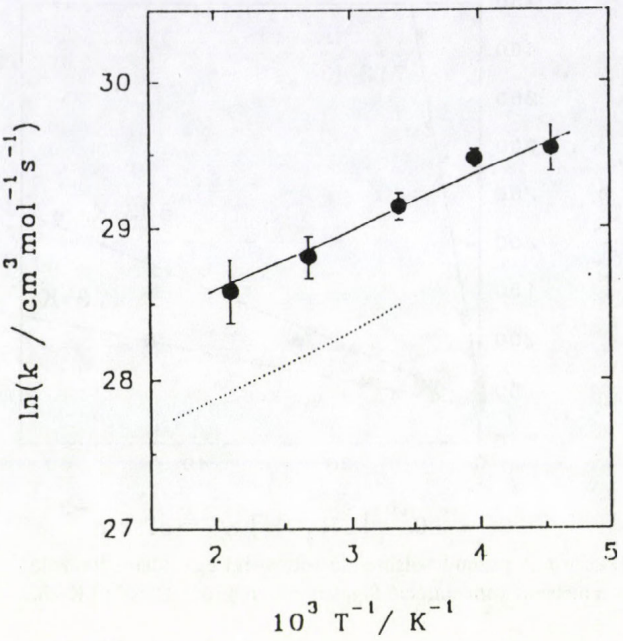
12. ábra. A pszeudo-elsőrendű sebességi együttható ábrázolása a metanol koncentráció függvényében 476, 503 és 713 K-en.



13. ábra. A Br + $CH_3OH \rightarrow HBr + \dot{C}H_2OH$ reakció Arrhenius ábrája a három paraméteres (12) egyenlettel számolva

A fordított irányú reakciót, a hidroximetilgyök reakcióját hidrogén-bromiddal gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk; a reakciókövetést a hidroximetilgyök koncentrációjának lézer-mágneses-rezonancia módszerrel történő mérésével végeztük [8]. A kísérleti eredmények összefoglalásaként ismét az Arrhenius ábrát mutatom be (14. ábra). A saját eredmények mellett az ábra alján feltüntettem még Gutman és munkatársainak néhány évvel korábban közölt eredményeit [24] is. A két laboratóriumból származó sebességi együtthatók közel 2-es faktorral különböznek. A számszerű eltéréstől függetlenül figyelmet érdemel az a körülmény, hogy mindkét kutatócsoport negatív hőmérsékletfüggést és ennek megfelelően negatív aktiválási energiát talált. Vizsgálataink alapján a $\dot{C}H_2OH + HBr$ reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése 220-473 K hőmérséklettartományban, a következő egyenlettel írható le:

$$k_{-11} = (1.20\pm0.25) \times 10^{12} \times \exp[(0.77\pm0.11)\ \text{kcal mol}^{-1}/RT]\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1} \qquad (13)$$



14. ábra. A $\dot{C}H_2OH + HBr \rightarrow Br + CH_3OH$ reakció Arrhenius ábrája. ....., a [24] irodalomból

4.2.2. A $\dot{C}H_2OH$ és $CH_3\dot{O}$ gyök képződéshője

Miután meghatároztuk a Br + CH_3OH reakció mindkét irányú elemi folyamatainak kinetikai paramétereit, lehetőség nyílott a reakciót kísérő entalpiaváltozás és következésképpen a hidroximetilgyök képződéshőjének a meghatározására. Ezt a feladatot kétféleképpen oldottuk meg [8], mégpedig az ú.n. második főtételen és a harmadik főtételen alapuló származtatás néven ismert eljárások alkalmazásával.

A termodinamika második főtételén alapuló eljárás szerint a reakcióentalpiát az odairányú és visszairányú elemi reakciók aktiválási energiái különbségeként nyerjük:

$$\Delta_r H^\circ_{11} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_{11}}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_{-11}}{\partial T} \right) \qquad (14)$$

Míg a harmadik főtételen alapuló eljárásban a reakciót kísérő szabadentalpia-változást az egyensúlyi állandóból származtatjuk,

$$\Delta_r G^\circ_{11} = -RT \ln (k_{11}/k_{-11}), \qquad (15)$$

majd a reakcióentrópia irodalomból vett értékével kapjuk a reakcióentalpiát:

$$\Delta_r H^\circ_{11} = \Delta_r G^\circ_{11} + T\Delta_r S^\circ_{11} \qquad (16)$$

Végül a Br, HBr és CH_3OH ismert termodinamikai mennyiségeinek felhasználásával számítjuk a hidroximetilgyök képződéshőjét:

$$\Delta_f H^\circ(\dot{C}H_2OH) = \Delta_r H^\circ_{11} + \Delta_f H^\circ(CH_3OH) + \\ + \Delta_f H^\circ(Br) - \Delta_f H^\circ(HBr) \qquad (17)$$

A kinetikus egyensúlyi vizsgálatainak végeredményeit a 5. táblázatban összegeztem. Mint látható, a második és harmadik főtételen alapuló származtatás eredményei jól egyeznek és egy -3.97±0.31 kcal mol^{-1} javasolt hidroximetilgyök képződéshőt eredményeznek szobahőmérsékleten. Ez az érték megegyezik a legjobb fotoionizációs tömegspektrometriás meghatározással [25] és jó összhangban van, a legújabb magasszintű ab initio számítások eredményeivel [26], [27] (lásd a 6. táblázatot). Mindezen vizsgálatok eredményei alapján várható, hogy végetér az a vita, amely a szakirodalomban a hidroximetilgyök képződéshője körül kibontakozott.

Újabb fotodisszociációs dinamikai vizsgálatok eredményei pontos értéket szolgáltattak az izomer metoxilgyök képződéshőjére [28]. Ezáltal pontosan ismertté váltak a metanol molekula kötésenergiái. A 7. táblázatban közölt adatok azt mutatják, hogy a metanol molekulában az O – H kötés közel 10 kcal mol^{-1}-el erősebb mint a C – H kötés.

5. táblázat:A $\dot{C}H_2OH$ gyök képződéshője (kcal mol^{-1})

Második főtétel alapján	Harmadik főtétel alapján	Javasolt érték
-3.71±0.37	-4.50±0.51	-3.97±0.31

6. táblázat: $\dot{C}H_2OH$ képződéshők (kcal mol^{-1}) különféle forrásokból

Kinetikus egyensúlyi	Fotoionizációs tömegspektrométer	Elméleti
-3.97±0.31	-3.97±0.22	-3.73±0.36

7. táblázat: Kötésdisszociációs energiák (kcal mol^{-1}) metanolban

$D_{H^\circ_{298}}(H\text{-}CH_2OH)$	$D_{H^\circ_{298}}(CH_3O\text{-}H)$
96.2±0.3	105.2±0.3

4.2.3. Karbonilgyökök képződéshője

A kinetikus egyensúlyi módszer alkalmazása gyökképződéshők meghatározására akadályokba ütközhet, amennyiben az egyensúly valamelyik részfolyamata a rendelkezésre álló módszerekkel nehezen vagy egyáltalán nem tanulmányozható, például a reakcióban részt vevő szabadgyökök termikus instabilitása miatt. Ilyenkor közelítésekhez vagy feltételezésekhez folyamodhatunk. Erre szolgáljon példaként a RCO általános képlettel jellemzett karbonilgyökök képződéshőinek becslése.

A karbonilgyökök képződéshőinek általunk alkalmazott becslése a

$$Br + RCHO \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} HBr + R\dot{C}O \qquad (18)$$

reakció energetikai viszonyainak tanulmányozásán alapul és az alábbi részlépésekből áll:

(1) A Br + RCHO reakciók sebességi együtthatóinak ismert a (4.1.2 fejezetben bemutatott) szobahőmérsékletű értékeit felhasználva, egy feltételezett A-faktor (a Br + CH_3CHO reakció $A = 7.8 \times 10^{12}$ cm^3 $mol^{-1}s^{-1}$ pre-exponenciális tényezője [15]) segítségével nyerjük az odairányú reakciók aktiválási energiáit: $E_f = RT \ln(A/k_f)$.

(2) Kísérleti tapasztalatok alapján becsüljük a visszairányú reakciók aktiválási energiáit: $E_b = 0 \pm 2$ kcal mol^{-1} halogénezetlen karbonilgyökök esetén és $E_b = 2 \pm 2$ kcal mol^{-1} per-halogénezett karbonilgyökök reakciói esetén.

(3) Végül a gyökképződéshőket a második főtételen alapuló származtatás alapján nyerjük.

8. *táblázat.* Karbonilgyökök képződéshői és a formil C - H kötés disszociációs energiái aldehidekben. Egység: kcal mol^{-1}

R$\dot{C}$O	Kísérlet		Elmélet		Irodalom	
	$\Delta_f H°_{298}$ (R$\dot{C}$O)	$DH°_{298}$ (RC(O)–H)	$\Delta_f H°_{298}$ (R$\dot{C}$O)	$DH°_{298}$ (RC(O)–H)	$\Delta_f H_{298}$ (R$\dot{C}$O)	$DH°_{298}$ (RC(O)–H)
$CH_3\dot{C}O$	-3.5	88.3	-3.0	88.8	-2.4	89.4
$CH_3CH_2\dot{C}O$	-9.7	87.9	-8.6	89.0	-10.2	87.4
$(CH_3)_2CH\dot{C}O$	-16.7	87.7	-14.7	89.7		
$(CH_3)_3C\dot{C}O$	-27.1	87.5	-23.1	91.5		
$CCl_3\dot{C}O$	-7.0	91.4	-15.0	83.4		
$CF_3\dot{C}O$	-144.5	92.7	-151.3	85.9		91.1

A kísérleti kinetikai adatokon alapuló becslés eredményei a 8. táblázat második és harmadik oszlopában találhatók "Kísérlet" fejléc alatt. Mint látható a kötésdisszociós enegiák egyezése az irodalmi adatokkal – ott ahol ilyenek egyáltalán léteznek – igen jó. Az eredmények további alátámasztása céljából magasszintű ab initio számításokat végeztünk [17] a gyökképződéshők meghatározására, Complete Basis Set 4 (CBS 4) és Gaussian-2 (G2(MP2, SVP)) módszerek segítségével. A számítások eredményeit a 8. táblázat negyedik és ötödik oszlopában mutatom be "Elmélet" fejléc alatt. Az elméleti eredmények valóban megerősítik a kísérleti adatokon alapuló értékeket. Számottevő eltérés tulajdonképpen csak a két halogéntartalmú karbonilgyöknél tapasztalható, ami nem is meglepő ezeknél a sokelektronos, éppen ezért elméletileg nehezen kezelhető, részecskéknél.

4.3. A sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése: Az Arrhenius egyenlet

Az eddigiekben tárgyalt metatézis reakciók nagyrészénél a sebességi együttható hőmérsékletfüggését az első megfogalmazásának 110. évfordulóját jövőre ünneplő Arrhenius egyenlettel [29],

$$k = A \exp(-E_A/RT), \qquad (8)$$

írtuk le. Esetenkint, mégpedig az általunk vizsgált reakciók közül a hidroxilgyök és cikloalkánok reakcióinál, valamint a brómatom és metanol reakciójánál az Arrhenius egyenlettől eltéréseket, az Arrhenius ábrázolás görbültségét észleltük. Az ilyen kis eltéréseket a kémiai kinetika alapvető elméletei, az átmeneti állapot elmélet és az ütközési elmélet, értelmezni tudják, az előbbi a megoszlási függvények, míg az utóbbi a reakciókeresztmetszetek hőmérsékletfüggésével. (Az alagút-effektus jelentőségéről és a nem-Arrhenius viselkedés egyéb okairól lásd a szakirodalmat [30], [31]).

4.3.1. Negatív aktiválási energiák a metatézis reakciók körében

Az Arrhenius aktiválási energia, amelynek definiáló egyenlete

$$E_A = -R \frac{d \ln k(T)}{d(1/T)}, \qquad (19)$$

általában pozitív mennyiség, ami megfelel annak, hogy a sebességi együttható nő a hőmérséklet növekedésével. Azonban az utolsó évtizedben több laboratóriumból is negatív aktiválási energiák meghatározásáról számoltak be atomtranszfer reakciók vizsgálata során, mégpedig a korszerű és megbízható közvetlen kísérleti módszerek alkalmazásával Az ilyen reakciókat két csoportba célszerű sorolni, mégpedig attól függően, hogy milyen okokra vezethető vissza az észlelt negatív hőmérsékletfüggés:

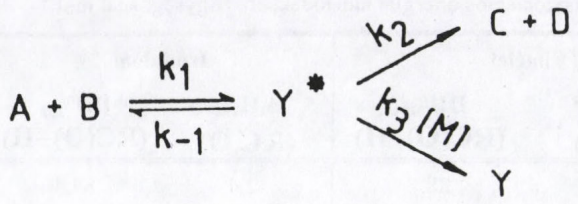
(1) A negatív hőmérsékletfüggés az egylépésben lejátszódó, úgynevezett direkt elemi reakciók valódi hőmérsékletfüggése;

(2) A negatív hőmérsékletfüggés egy összetettebb mechanizmus következménye, amelyben egy rövid élettartamú komplex képződése játszik főszerepet.

Az első csoportba sorolhatók például a hidroxilgyök reakciói egyszerű alifás aldehidekkel, amelyeket az előzőekben részletesen bemutattam. Ezek az erősen exoterm reakciók kis aktiválási gáttal rendelkeznek. Ennek, valamint a pre-exponenciális faktor határozott hőmérsékletfüggésének következménye a kis negatív aktiválási energia. A kérdést az átmeneti állapot elmélet alapján megvizsgálva, szélső esetben $E = -3/2\ RT \cong -0.9$ kcal mol^{-1} aktiválási energiákat lehet értelmezni, amennyiben az átmeneti állapot és a reaktánsok megoszlási függvényeinek a hányadosa független a hőmérséklettől.

A második csoportba sorolható reakciók körébe tartozik például az általunk tanulmányozott $\dot{C}H_2OH + HBr$ reakció, valamint általában a szénatomon-centrált szabadgyökök reakciója HBr és HI molekulákkal. Továbbá ide sorolandó még a OH és CO reakciója (bizonyos kísérleti körülményeknél), amely az égésekben és a légkörkémiában is kiemelkedően fontos szerepet játszik. (A témakör részletesebb ismertetését lásd Berkowitz és munkatársainak újabb összefoglaló közleményében [32].)

A szénatomon-centrált szabadgyökök és hidrogénhaloidok közötti reakciók negatív aktiválási energiáival és azok értelmezésével már eddig is több közlemény foglalkozott amelyek közül itt csak néhány fontosabbra hivatkozom [33], [34], [35]. Valamennyi értelmezés egy egyszerű kémiai aktivációs reakciószkémából (3. szkéma) indul ki, amely egy komplex képződését, annak elbomlását az eredeti reaktánsokra illetve a reakciótermékekre, valamint a komplex ütközéses stabilizálódását tartalmazza.



3. szkéma

A kémiailag aktivált Y* komplexre a kvázistacionaritási feltevést alkalmazva, a kísérletileg meghatározott bruttó sebességi együttható a következő összetett kifejezéssel adható meg [34]:

$$k_{\text{kiséri.}} \equiv \frac{-1}{[A][B]}\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1(k_2 + k_3[M])}{k_{-1} + k_2 + k_3[M]} \equiv k_1\,\varepsilon(T, M), \qquad (20)$$

amelynek jobboldalán a komplexképződés k_1 sebességi együtthatója mellett található függvényt $\varepsilon(T,M)$-el jelöljük és hatékonysági tényezőnek nevezzük (utalva arra, hogy ez a termékképződés hatékonyságának kifejezője).

A további tárgyalás egyszerűsítése érdekében tételezzük fel, hogy kis nyomásoknál dolgozunk, ahol a stabilizációs termékképződés elhanyagolható, azaz $k_3[M] << k_2$. Ekkor két határesetet kell megkülönböztetünk, mégpedig

(1) ha $k_{-1} >> k_2$, akkor $k_{\text{kiséri.}} = K_1\, k_2$ és $\varepsilon(T) = k_2/k_{-1} << 1$

(2) ha $k_{-1} << k_2$, akkor $k_{\text{kiséri.}} = k_1$ és $\varepsilon(T) = 1$

A (2) pontban leírt határesetben a sebességmeghatározó részfolyamat a komplex képződése a k_1-el jellemzett részfolyamat, és formálisan egy direkt folyamattal állunk szemben, mintha a komplex ott sem lenne. A kísérleti sebességi együttható hőmérsékletfüggése pozitív és a hatékonysági tényező értéke 1. Ezzel szemben az (1) pontban leírt határesetben az $\varepsilon(T)$ hatékonysági tényező hőmérsékletfüggő. Mivel a k_2 és k_{-1} értékét a megfelelő aktiválási entrópiák és reakciógát magasságok együttesen határozzák meg, a $k_{-1} >> k_2$ egyenlőtlenség megvalósulhat úgy is hogy $\varepsilon(T)$ nő vagy úgy is hogy csökken a hőmérséklettel. Az $\varepsilon(T)$ akkor csökken a hőmérséklettel ha az Y* komplex képződéséhez vezető első átmeneti állapot egy ún."laza", míg a komplex termékre bomlásának megfelelő második átmeneti állapot egy ú.n. "szoros" aktivált komplex. Ekkor a $k_{-1} > k_2$ feltétel teljesülhet annak ellenére, hogy $E_{-1} > E_2$. Ezesetben $\varepsilon(T)$ csökkeni fog a hőmérséklet növekedésével és a kísérleti bruttó sebességi együttható hőmérsékletfüggésének előjele a komplexképződési részlépés potenciálgátjának nagyságától függ. Ha ez a gát nagy, úgy a bruttó folyamat aktiválási energiája pozitív, míg ha a gát kicsi úgy az aktiválási energia negatív. Ez utóbbi teljesül a szénen-centrált szabadgyökök és hidrogén-haloidok reakciói esetében.

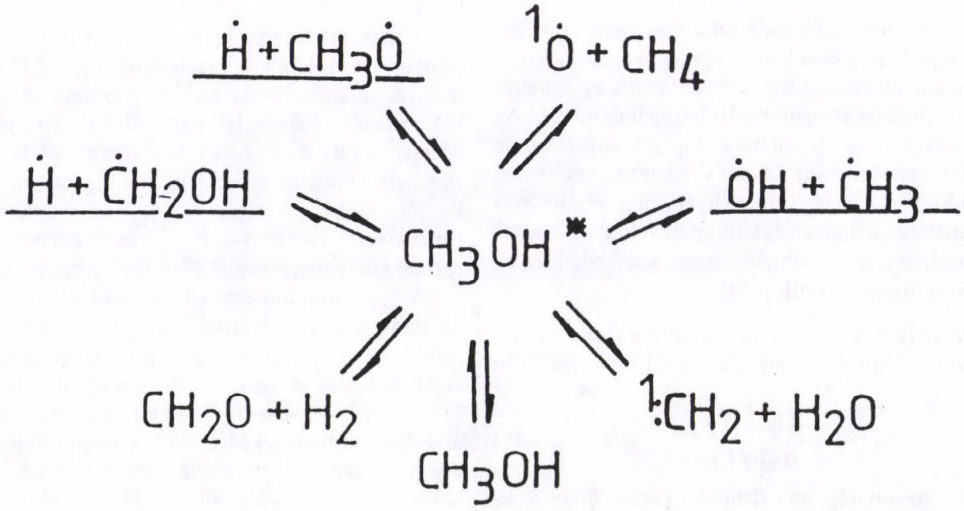
4.4. Gyök-gyök reakciók kinetikája

Két szabadgyök vagy egy gyök és egy atom reakciója, az ú.n. gyök-gyök reakció megkülönböztetett érdeklődést vált ki és nagy kihívást jelent mind a kísérletező mind pedig az elméleti kutatással foglalkozó kinetikusok körében. Ennek elsődleges oka az a jelentős szerep amit a gyök-gyök reakciók égésekben és lángokban betöltenek. A gyök-gyök reakciók kutatása különösen nehéz feladat, mivel általában többcsatornás folyamatokról van szó, amelyek között gyakran direkt reakciók és komplex részvételével végbemenő folyamatok versengenek egymással.

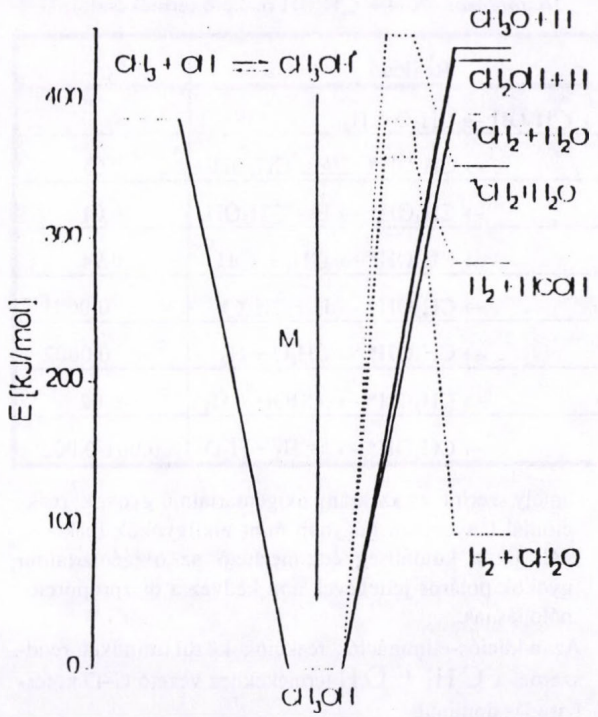
Ezirányú kutatásaink az ú.n. metanol problémakörrel foglalkoztak, olyan reakciókkal, amelyek rezgésileg gerjesztett metanol molekula részvételével játszódnak le. Ezekről a reakciókról nyújt áttekintést a 4. szkéma. A feltüntetett reakciók közül vizsgálataink hárommal, a $H + CH_3\dot{O}$, $H + \dot{C}H_2OH$ és $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakcióval foglalkoztak.

4.4.1. A hidrogénatom reakciója metoxilgyökkel

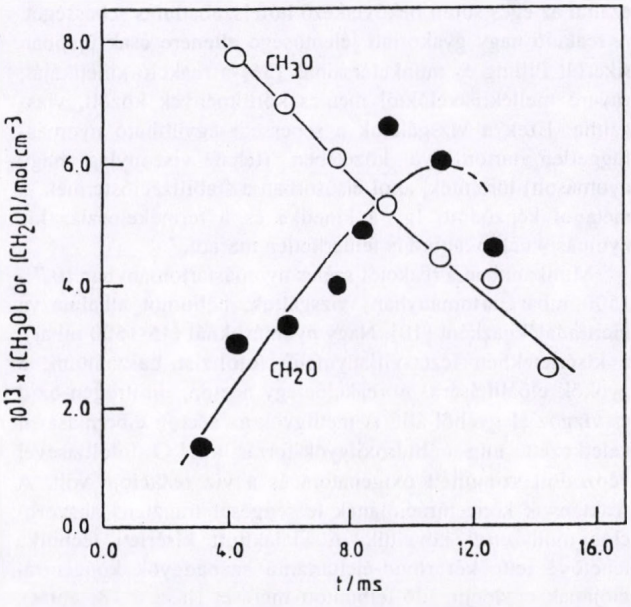
A hidrogénatom és metoxilgyök reakcióját gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk [11]. A hidrogénatomokat mikrohullámú kisüléssel, a metoxil-gyököket fluoratom és metilnitrit reakciójával állítottuk elő. A reakciót, pszeudoelsőrendű körülmények között, a metoxilgyök lézer-indukáltfluoreszcenciás mérésével követtük. A vizsgált reakció gyök-gyök jellege, valamint a gyökképződési csatornák jelentőségét kifejező elágazási arányok meghatározása is szükségessé tette, hogy a szabadgyökök abszolút koncentrációját meghatározzuk. Ez gáztitrálással történt [11], [12].



4. szkéma



15. ábra A CH_3OH^* komplexen keresztül végbemenő reakciók energiadiagramja



16. ábra. A $[CH_2O]$ felépülési és a $[CH_3\dot{O}]$ lecsengési profilja a $CH_3\dot{O} + H$ reakciósorban

Azt találtuk, hogy a reakció bruttó sebességi együtthatója nem függött a reakció hőmérsékletétől. A hőmérsékletfüggetlen bruttó sebességi együttható vizsgálataink szerint:

$$k(CH_3\dot{O} + H) = (2.0 \pm 0.6) \times 10^{13}\ cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (21)$$

Az energetikai viszonyokat bemutató diagramból (15. ábra) látható, hogy a $CH_3\dot{O} + H$ reakcióban valamennyi részreakció exoterm, azaz energetikai szempontból valamennyi lehetséges csatorna nyitva áll. Alapvető jelentőségű tehát a hozzájárulások mértékének, az ún. elágazási arányoknak a meghatározása, amelyek definiciója:

$$\rho_i = \frac{k_i}{\sum_{j=1}^{n} k_j} \qquad (22)$$

A 16. ábrán bemutatom hogyan határoztuk meg a reakció egyik terméke, a formaldehid képződésének elágazási arányát. Az ábrán a formaldehid termék felépülésének és az egyik reaktáns, a metoxilgyök lecsengésének időbeni menete látható, amelyek méréséhez lézer-indukált-fluoreszcencia módszert alkalmaztunk. A formaldehid képződési csatorna elágazási arányát a felépülési és lecsengési görbék kezdeti meredekségének hányadosaként nyertük.

A 9. táblázatban mutatom be a $CH_3\dot{O} + H$ reakció termékcsatornáit, feltüntetve az egyes reakciókhoz rendelhető reakcióentalpiákat és az elágazási arányokat. A javasolt mechanizmus szerint két meghatározó folyamat megy végbe: a reaktánsok közvetlen diszproporcionálódása, amely CH_2O és H_2 termékekhez vezet, valamint a reaktánsok kombinálódása egy rezgésileg erősen gerjesztett metanol molekulát képezve. Az utóbbi ütközéses energiavesztés révén stabilizálódik vagy elbomlik.

9. táblázat. A $CH_3\dot{O} + H$ reakció termékcsatornái a reakcióentalpiákkal és elágazási arányokkal

Reakció	$\Delta H°_{298}$/ kcal mol^{-1}	ρ
$CH_3\dot{O} + H \rightarrow CH_2O + H_2$	-82.2	0.81 ± 0.12
$\rightarrow CH_3OH^* \xrightarrow{+M} CH_3OH$	-105.2	0.04 ± 0.03
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H$	-12.2	0.07 ± 0.03
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow \dot{C}H_2OH + H$	-9.0	ca. 0.02
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_3\dot{O} + H$	0	ca. 0.01
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow {}^1{:}CH_2 + H_2O$	-11.2	≤ 0.05
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_2O + H_2$	-82.2	< 0.01

A reakció főterméke a formaldehid és molekuláris hidrogén, amelyek elvben közvetlen úton és az egyik addíciós-eliminációs csatorna útján is képződhetnek. Mind elméleti meggondolások, mind kísérleti észlelések arra mutatnak, hogy a formaldehid képződés a diszproporcionálódási csatornában történik [11]. A rezgésileg gerjesztett metanol képződésén keresztül végbemenő reakciók közül kis nyomásoknál a C – O kötéshasadás és ennek során a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ képződés a legjelentősebb. A stabilizációs termék képződése nyomásfüggő reakció, amely nagyobb nyomásoknál jelentős lehet.

4.4.2. A hidrogénatom reakciója hidroximetilgyökkel

A hidrogénatom és hidroximetilgyök reakcióját (ugyanúgy mint a metoxilgyök reakciót) gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk [12]. A hidrogénatomokat mikrohullámú kisüléssel, a $\dot{C}H_2OH$ gyököket pedig a konszekutív

$$F + HCl \rightarrow HF + Cl \qquad (23)$$

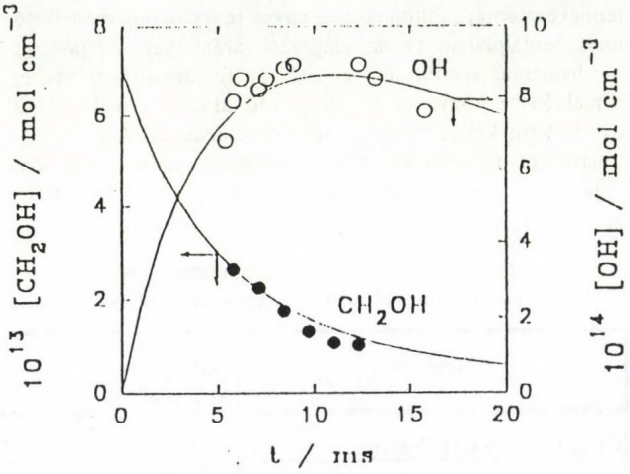
$$Cl + CH_3OH \rightarrow HCl + \dot{C}H_2OH \quad (24)$$

reakciósorral állítottuk elő. A reakciókövetés, pszeudo-elsőrendű kísérleti körülmények mellett, a $\dot{C}H_2OH$ mérésével történt. Ez utóbbit HO_2 alakban mértük, felhasználva a gyors és kvantitatív

$$\dot{C}H_2OH + O_2 \rightarrow \dot{C}H_2O + H\dot{O}_2 \quad (25)$$

konverziós reakciót. Analitikai módszerként lézer-mágneses-rezonancia módszert alkalmaztunk. A gyökök abszolút koncentrációjának megállapítását itt is gáztitrálásos módszerekkel végeztük.

A termék elágazási arány meghatározások szemléltetéseként a 17. ábrán bemutatok egy hidroxilgyök felépülési és hidroximetilgyök lecsengési görbét. Az OH képződés elágazási arányát ezesetben a koncentrációprofilok számítógépes modellezésével határoztuk meg. A számított koncentrációprofilokat folytonos vonallal tüntettem fel az ábrán.



17. ábra. A [$\dot{O}H$] felépülési és a [$\dot{C}H_2OH$] lecsengési profilja a $H + \dot{C}H_2OH$ reakcióban

A $H + \dot{C}H_2OH$ reakció mechanizmusát és a termékcsatornákat a 10. táblázatban mutatom be. A $H + \dot{C}H_2OH$ reakció esetében is két meghatározó folyamatot kell megkülönböztetni, mégpedig a közvetlen diszproporcionálódást, amely $CH_2O + H_2$ termékekhez vezet és a kombinálódást amely energiadús CH_3OH^* komplex képződését eredményezi. A diszproporcionálódás elágazási arányát a $H + \dot{C}H_2OH$ reakcióban kísérletileg nem határoztuk meg, de irodalmi adatok alapján egy 0.7-es érték becsülhető. Az addíciós-eliminációs csatornák ρ' -vel jelölt relatív elágazási arányai (1-nek véve az addíciós csatorna hatásfokát) a 10. táblázat utolsó oszlopában találhatók.

A kutatásaink eredményei lehetővé teszik hogy a $CH_3\dot{O} + H$ és $H + \dot{C}H_2OH$ rendszerek főbb kinetikai sajátságait összehasonlítsuk:

(1) Mindkét rendszer esetében két meghatározó folyamat megy végbe, a reaktánsok diszproporcionálódása, amely stabil végtermékekhez vezet és a kombinálódás, amely rezgésileg gerjesztett metanol molekulát eredményez.

(2) A diszproporcionálódás/kombinálódás arány nagyobb 1-nél (5 illetve 3 a $H + CH_3\dot{O}$ illetve a $H + \dot{C}H_2OH$ reakcióknál), teljes összhangban azzal a tapasztalattal, amely szerint ez az arány oxigéntartalmú gyökök reakcióinál lényegesen nagyobb mint alkilgyökök reakcióinál. Ez a különbség értelmezhető az oxigéntartalmú gyökök poláros jellegével, ami kedvez a diszproporcionálódásnak.

(3) Az addíciós-eliminációs reakciók közül mindkét rendszernél a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ termékekhez vezető C–O kötéshasadás dominál.

10. táblázat. A $H + \dot{C}H_2OH$ reakció termékcsatornái

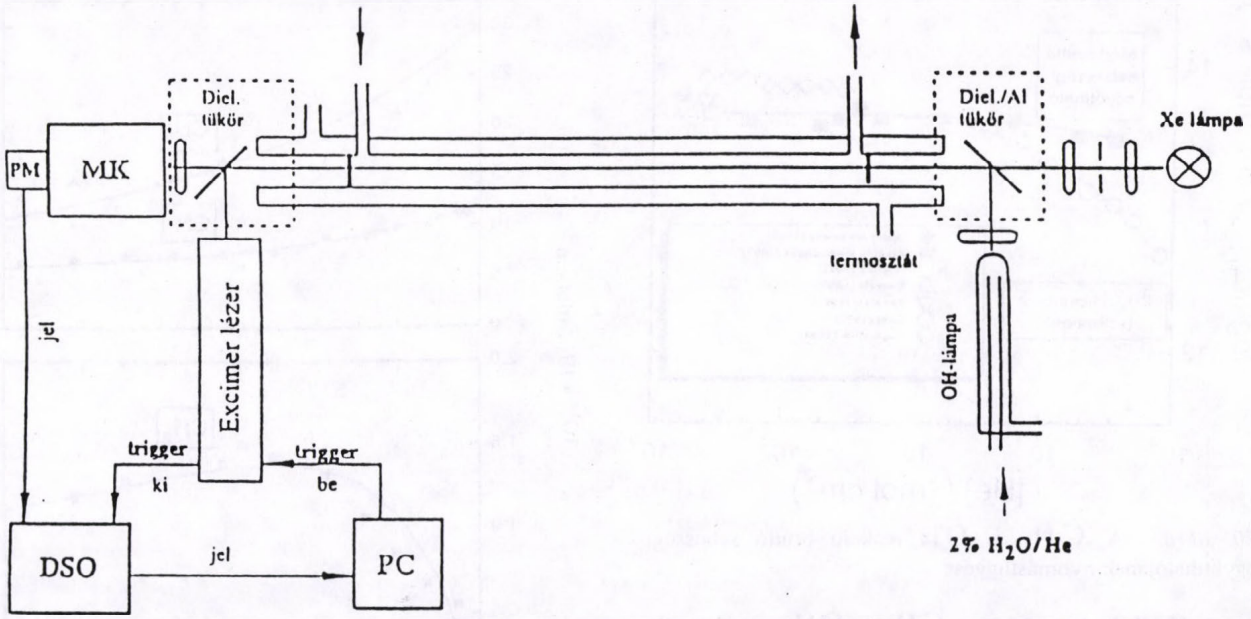
Reakció	ρ'
$H + \dot{C}H_2OH \rightarrow CH_2O + H_2$	
$\rightarrow CH_3OH^* \xrightarrow{+M} CH_3OH$	0.01
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow H + \dot{C}H_2OH$	0.01
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H$	0.94
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow H + CH_3\dot{O}$	<0.0001
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_2O + H_2$	0.0002
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow :CHOH + H_2$	0.02
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow {}^1:CH_2 + H_2O$	0.001-0.002

4.4.3. A metilgyök reakciója hidroxilgyökkel

A metilgyök reakciója hidroxilgyökkel igen fontos szerepet játszik szénhidrogének égésében, mivel e reakció meghatározza a képződött metilgyök további oxidációjának útját és ezáltal az égés során bekövetkező hőfelszabadulás sebességét. A reakció nagy gyakorlati jelentősége ellenére csak újabban sikerült Pilling és munkatársainak [36] a reakció kinetikáját, zavaró mellékreakcióktól mentes körülmények között, vizsgálnia. Ezek a vizsgálatok a sebességi együttható nyomásfüggetlen tartománya közelében (tehat viszonylag nagy nyomáson) történtek, ahol elsősorban a stabilizációstermék, a metanol képződött. Így a kinetika és a termékeloszlás kis nyomásoknál továbbra is felderítetlen maradt.

Munkánkban a reakciót széles nyomástartományban (0.7 - 1500 mbar tartományban) vizsgáltuk, héliumot alkalmazva inert adalékgázként [10]. Nagy nyomásoknál (45-1500 mbar), a kísérletekben lézer-villanyófény fotolízist használtunk a gyökök előállítására. A reakcióelegy aceton, dinitrogén-oxid és vízgőz elegyéből állt. A metilgyök az aceton elbomlásával keletkezett, míg a hidroxilgyök-forrás a N_2O fotolízisével képződött szingulett oxigénatom és a víz reakciója volt. A reaktánsok koncentrációjának lecsengését tranziens abszorbciós módszerrel követtük. A kialakított kísérleti technika lehetővé tette két rövid-élettartamú szabadgyök koncentrációjának egyidejű, idő-felbontott mérését (lásd a 18. ábrát). Kis nyomásoknál (0.7-4.0 mbar), a brutto reakció kinetikáját és az elágazási arányokat gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk; a $\dot{C}H_3$ és $\dot{O}H$ reaktánsok lecsengését és a CH_2 biradikális termék felhalmozódását lézer-mágneses-rezonancia módszerrel vizsgáltuk.

A bruttó reakció sebességi együtthatójának a meghatározását kis $\dot{O}H$ koncentrációknál és jelentős $\dot{C}H_3$ feleslег jelenlétében végeztük. Ilyen körülményeknél a metilgyök-koncentráció lecsengése másodrendű kinetika szerint történik, a hidroxilgyök lecsengési kinetikája pedig egy egyszerű



18. ábra. A $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció vizsgálatára nagy nyomásoknál használt lézer-villanófény fotolízis/tranziens-abszorpciós berendezés vázlata

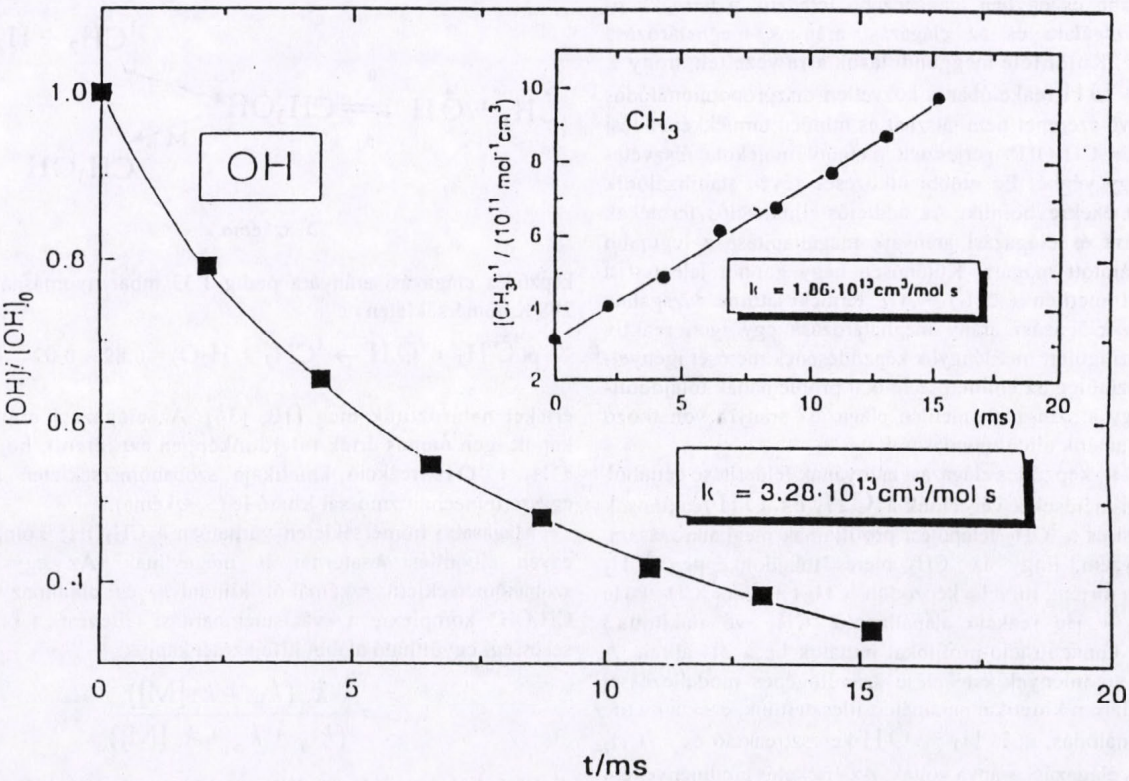
analitikai kifejezéssel adható meg, amely az alábbi háromlépéses reakciószkémából származtatható [10]:

$$\dot{C}H_3 + \dot{O}H \rightarrow \text{termékek} \quad (26)$$

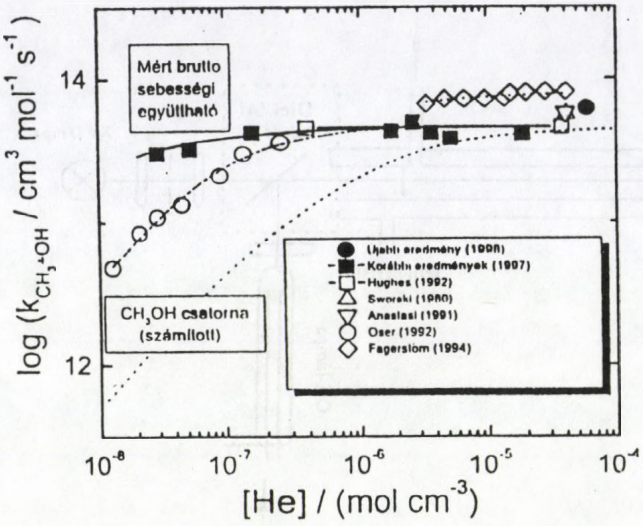
$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6 \quad (27)$$

$$\dot{O}H \rightarrow \text{termékek} \quad (28)$$

Jellemző $\dot{C}H_3$ és $\dot{O}H$ koncentrációprofilokat mutatok be a 19. ábrán, ahol a metil önkombinálódás sebességi együtthatóját és az analitikai egyenlet szerinti illesztésből nyert $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ keresztkombinálódási reakció sebességi együtthatóját is feltüntettem.



19. ábra. Jellemző $\dot{O}H$ koncentrációprofil és $\dot{C}H_3 + \dot{O}H \rightarrow CH_3OH$ kereszt-kombinálódási sebességi együttható. (A kis ábrán a másodrendű $\dot{C}H_3$ lecsengés és a $\dot{C}H_3$ önkombinálódás sebességi együtthatója látható)



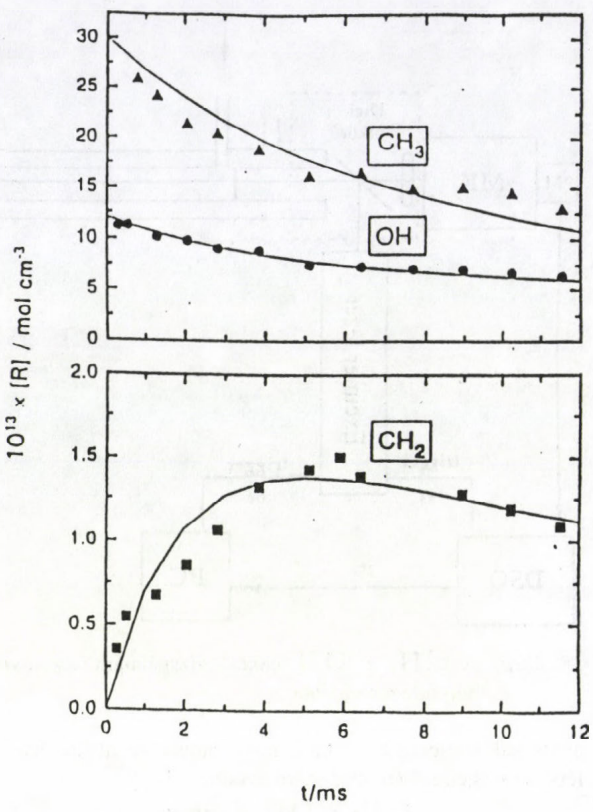
20. ábra. A $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció bruttó sebességi együtthatójának nyomásfüggése

A 20. ábrán bemutatom a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció brutto sebességi együtthatója logaritmusának ábrázolását a nagy feleslegben alkalmazott He adalékgáz nyomásának (koncentrációjának) függvényében. Az ábrán feltüntettem saját újabb és korábbi mérési eredményeinket, valamint az irodalomban hozzáférhető adatokat is. Az eredmények alapján a (26) keresztkombinálódási reakció sebességi együtthatójának nagynyomású határértéke 298 K-nél [10], [36]:

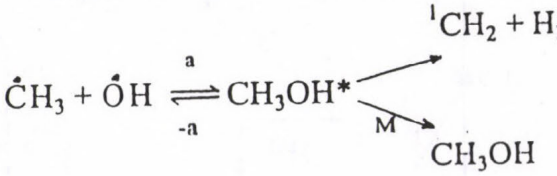
$$k_{26} = (6.2 \pm 1.4) \times 10^{13}\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}} \qquad (29)$$

A $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció kinetikájának kutatásában a legizgalmasabb és egyben legnehezebb feladatot a termékképződés vizsgálata és az elágazási arányok meghatározása jelentette. Különféle meggondolások arra vezettek, hogy a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakcióban a közvetlen diszproporcionálódás számottevő szerepet nem játszhat és minden termékképződési folyamat a CH_3OH^* gerjesztett metanol molekula részvételével megy végbe. Ez utóbbi ütközések révén stabilizálódik vagy termékekre bomlik. Az addíciós-eliminációs termékek azonosítása és elágazási arányaik megállapítása a legújabb időkig váratott magára. Különösen nagy gondot jelentett a szingulett metilén ($^1CH_2$) + víz termékcsatorna vizsgálata mivel, az elágazási arány meghatározása egy igen reaktív gyök, a szingulett metiléngyök képződésének mérését igényelte. Valószínűleg az említett technikai problémának tulajdonítható, hogy a szingulett metilén elágazási arányra vonatkozó irodalmi adatok ellentmondásosak.

A $^1CH_2$ képződés elágazási arányának felderítése céljából közvetlen méréseket végeztünk a $\dot{C}H_3$ és $\dot{O}H$ reaktánsok lecsengési és a $^1CH_2$ felépülési profiljainak meghatározására. (Megjegyzem, hogy az $^1CH_2$ mérés tulajdonképpen $^3CH_2$ alakjában történt, mivel a képződött $^1CH_2$-t a gyors $^1CH_2$ + He → $^3CH_2$ + He reakció alapállapotú $^3CH_2$ -vé alakította.) Jellemző koncentráció-profilokat mutatok be a 21. ábrán. A kísérleti eredmények értékelése számítógépes modellezéssel történt. Három kinetikai paramétert illesztettünk, ezek a metil önkombinálódás, a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ keresztreakció és a $^1CH_2$ képződés elágazási aránya voltak. Az értékelés eredményeként kapott két sebességi együttható igen jól egyezett a közvetlen mérésekben meghatározott értékekkel. A szingulett metilén



21. ábra. A $\dot{C}H_3$ és $\dot{O}H$ reaktánsok lecsengése és a $^1CH_2$ termék felépülése a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakcióban, p = 1.33 mb nyomáson és T = 298 K hőmérsékleten. $[\dot{C}H_3]_0 >> [\dot{O}H]_0$.



5. szkéma

képződés elágazási arányára pedig 1.33 mbar nyomásnál és 298 K hőmérsékleten

$$\rho(\dot{C}H_3 + \dot{O}H \rightarrow {}^1CH_2 + H_2O) = 0.89 \pm 0.09 \qquad (30)$$

értéket határoztunk meg [10, [36]. Az elágazási arányra kapott igen magas érték tulajdonképpen azt jelenti, hogy a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakció kinetikája szobahőmérsékleten igen egyszerű mechanizmussal írható le (5. szkéma).

Magasabb hőmérsékleten várhatóan a CH_3OH^* komplex egyéb elbomlási csatornái is megnyílnak. Az egyszerű szobahőmérsékletű szkémából kiindulva, és alkalmazva a CH_3OH^* komplexre a kvázistacionaritási feltevést, a bruttó sebességi együttható alábbi kifejezését kapjuk:

$$k_{\mathrm{kísérl.}} = \frac{k_a(k_b + k_c[M])}{(k_{-a} + k_b + k_c[M])} \qquad (31)$$

A képletből közvetlenül látható, hogy a bruttó sebességi együttható nyomásfüggő, amelyeknek kis és nagynyomású határértékei

$$k^{\circ} = \frac{k_a k_b}{k_{-a} + k_b} \qquad \text{és} \qquad k^{\infty} = k_a \qquad (32)$$

Ez összhangban van azzal amit kísérletileg tapasztaltunk és amit a bruttó sebességi együttható nyomásfüggését szemléltető ábrán (20. ábra) az előbbiekben bemutattam.

Utószó

Előadásomat egy Fred Kaufmantól, az általam és munkatársaim által művelt szakterület egyik kiemelkedő képviselőjétől származó idézettel, tudományos hitvallásával, szeretném befejezni, amelyet az átmeneti állapot elmélet születésének ötvendik évfordulóját ünneplő konferencián megtartott előadásából [37] vettem:

> "Nem ismerek semmit ami érdekesebb lenne és nagyobb kihívást jelentene mint elméleti és kísérleti módszerekkel felfedni azokat a tényezőket, amelyek meghatározzák az atomok, szabadgyökök és molekulák elemi reakcióinak sebességét."

Köszönetnyilvánítás

Tudományos pályámat meghatározó jelentőségű volt számomra az az idő amit a Szegedi Tudományegyetemen a Szabó Zoltán akadémikus által vezetett Reakciókinetikai Kutatócsoportban töltöttem. Köszönöm Márta Ferenc akadémikus támogatását, amely sok éven át igazgatóként részéről irántam és munkatársaim iránt megnyilvánult, valamint köszönöm tanácsait és közvetlen részvételét kutatásainkban.

Köszönetet mondok munktársaimnak, akik az előadásomban áttekintett kutatásokban és a jelenleg folyó gázkinetikai vizsgálatokban rész vállaltak. Mindenekelőtt Dóbé Sándor meghatározó szerepét, továbbá Bencsura Ákos, Imrik Krisztina, László Barna, Lendvay György, Szilágyi István, Turányi Tamás és Viskolcz Béla munkáját köszönöm meg.

Köszönet illeti még azokat a munkatársaimat, akikkel más területen működtem együtt így Biczók László, Demeter Attila, Förgeteg Sándor, Nemes Péter és Zalotai Lajos kollégákat és Imrik Zsuzsanna titkárnőmet.

Köszönettel tartozom számos külföldi együttműködő partnernek, mindenekelőtt a H. Gg. Wagner és F. Temps professzorok által vezetett Göttingen-i csoportnak.

Az anyagi és erkölcsi támogatásért köszönet illeti a Magyar Tudományos Akadémiát, az Európaközösség 4. Keretprogram "Környezet és Éghajlat" programját, az OMFB és OTKA pályázati programokat.

Végezetül de nem utolsósorban őszinte köszönetemet fejezem ki az MTA Kémiai Tudományok Osztálya tagjainak megtisztelő bizalmukért, valamint feleségemnek megértéséért és támogatásáért.

Irodalom

[1] J. C. Farman, B. L. Gardiner and J. D. Shanklin, *Nature*, **315**, 207 - 210 (1985).

[2] H. Eyring and M. Polanyi, *Z. Phys. Chem*, **B12**, 279-311 (1931).

[3] S. Dóbé, T. Bérces and F. Márta, Int. *J. Chem. Kinet.*, **18**, 329-344 (1986).

[4] S. Dóbé, T. Turányi, A. A. Iogansen and T. Bérces, *Int. J. Chem. Kinet*, **24**, 191-198 (1992).

[5] S. Dóbé, L. A. Khachatryan and T. Bérces, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, **93**, 847-852 (1989).

[6] M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, T. Bérces and G. Lendvay, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5570-5576 (1993).

[7] I. Szilágyi, K. Imrik, S. Dóbé and T. Bérces, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 79-84 (1998).

[8] S. Dóbé, T. Bérces, T. Turányi, F. Márta, J. Grussdorf, F. Temps and H. Gg. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19864-19873 (1996).

[9] S. Dóbé, T. Bérces and F. Márta, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **111**, 43-58 (1982).

[10] R. Deters, M. Otting, H. Gg. Wagner, F. Temps, B. László, S. Dóbé and T. Bérces, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 58-72 (1998).

[11] S. Dóbé, T. Bérces and I. Szilágyi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2331-2336 (1991).

[12] S. Dóbé, T. Bérces, F. Temps, H. Gg. Wagner and H. Ziemer, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9792-9800 (1994).

[13] J. M. Tedder, *Tetrahedron*, **38**, 313-329 (1982).

[14] M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11-29 (1938).

[15] R. Atkinson, D. L. Bauch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 1125- 1568 (1992).

[16] J. C. Amphlett and E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2016-2021 (1970).

[17] B. Viskolcz and T. Bérces, "Ab initio Study of the Heat of Formation of Selected Carbonyl Free Radicals", (Poster) 15th Intern. Symp. on Gas Kinetics, Sept., 6-10, 1998, Bilbao.

[18] J. E. Huheey, "*Inorganic Chemistry*", Harper and Row, New York, 1972, Chapter 4, p.60.

[19] L. Pauling, "*The Nature of the Chemical Bond*", 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.

[20] R. S. Timonen, J. A. Seetula, J. Niiranen and D. Gutman, *J. Phys. Chem*, **95**, 4009-4014 (1991).

[21] M.-T. Rayez and J. - C. Rayez, T. Bérces and G. Lendvay, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5570-5576 (1993).

[22] R. Paltenghi, E. A. Ogryzlo and K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2595-2599 (1984).

[23] A. Bierbach, I. Barnes and K. H. Becker, Int. *J. Chem. Kinet.*, **28**, 565-577 (1996).

[24] J. A. Seetula and D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5401-5405 (1992).

[25] (a) B. Ruscic and J. Berkowitz, J. Chem. Phys., **95**, 4033-4039 (1991); (b) B. Ruscic and J. Berkowitz, *J. Phys. Chem.*, **97**, 11451-11455 (1993).

[26] J. Espinosa-Garcia and F. J. Olivares del Valle, *J. Phys. Chem.*, **97**, 3377-3378 (1993).

[27] R. D. Johnson III. and J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19874-19890 (1996).

[28] D. L. Osborn, D. J. Leahy, E. M. Ross and D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.*, **235**, 484-489 (1995).

[29] S. Arrhenius, *Z. Physik. Chem.*, **4**, 226-242 (1889).

[30] R. Zellner, *J. Phys. Chem.*, **83**, 18-23 (1979).

[31] H. Furue and P. D. Pacey, *J. Phys. Chem.*, **90**, 397-400 (1986).

[32] J. Berkovitz, G. B. Ellison and D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, **98**, 2744-2765 (1994).

[33] D. M. Golden, J. Phys. Chem., **83**, 108-113 (1979); A. B. McEven and D. M. Golden, *J. Mol. Structure*, **224**, 357-362 (1990).

[34] M. Mozurkewich and S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **88**, 6429-6435 (1984).

[35] Y. Chen, A. Rauk and E. Tschuikow-Roux, J. Phys. Chem., **95**, 9900-9908 (1991); Y. Chen, E. Tschuikow-Roux and A. Rauk, J. Phys. Chem., **95**, 9832-9836 (1991); Y. Chen and E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.*, **97**, 3742-3749 (1993).

[36] Á. Bencsura, T. Bérces, R. Deters, S. Dóbé, F. Temps, H. Gg. Wagner, "Overall Rate and Product Formation Studies of the Reaction CH_3 + OH at 298, 377 and 473 K". Poster presented at the Twenty-Seventh International Symposium on Combustion, Boulder, U.S.A., August 2-7, 1998.

[37] F. Kaufman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 362-367 (1982).

Összefoglalás

Ebben az előadásban áttekintjük a gyökreakciók különféle típusainak kinetikai sajátságait: az unimolekulás folyamatok közül a bomlási és izomerizációs reakciókat, a bimolekulás folyamatok köréből pedig a hidrogénatom lehasítási vagy metatézis reakciókat, az addiciót, a kombinálódási és diszproporcionálódási reakciókat vizsgáltuk. Saját kutatási eredményeink alapján bemutatjuk a szabadgyök reakciók kinetikájának és termokémiájának főbb jellemzőit.

Közvetlen kinetikai módszereket, a gyorsáramlásos és a lézer-villanófény fotolízis módszert használtunk; a kísérleti kutatásokat esetenként *ab initio* számításokkal egészítettük ki.

A bemutatott eredmények a kémiai kinetika négy fontos tématerületéhez kapcsolódnak:

1. A reakciókészség és szerkezet kapcsolata a hidrogénatom lehasítási reakciók körében: A reakciósebességet meghatározó tényezők

Az atomtranszfer reakciók sebességét két tényező, a reakciót kísérő entalpiaváltozás és az átmeneti állapot polaritása jelentősen befolyásolhatja. A reakció-energetika által kontrollált elemi folyamatok köréből a hidroxilgyöknek cikloalkánokkal lejátszódó hidrogénatom lehasítási reakcióival foglalkoztunk. A sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése eltéréseket mutatott a jól ismert Arrhenius törvénytől. Részletesen tanulmányoztuk a hidroxilgyök és a brómatom reakcióját alifás aldehidekkel. Megállapítottuk, hogy ezek a reakciók poláros átmeneti állapottal jellemezhetők és a reakciók sebességét az ún. poláris effektus határozza meg.

2. A kinetika és termokémia kapcsolata: Gyökképződéshők meghatározása kinetikai módszerrel

Az égésekben és lángokban jelentős szerepet játszó hidroximetilgyök ($\dot{C}H_2OH$) képződéshőjének meghatározása céljából vizsgáltuk a brómatom és metanol hidrogénatom lehasítási reakciójának kinetikáját, mindkét irányban. A hőmérsékletfüggő sebességi együttható kifejezésekből nyertük a reakció egyensúlyi állandóját, illetve a reakciót kísérő entalpiaváltozást. Utóbbiból származtattuk a kívánt képződéshőt.

3. A sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése: Az Arrhenius egyenlet

A brómatom és metanol reakciójánál az Arrhenius ábrázolás görbültségét észleltük és negatív aktiválási energiát mértünk. Megállapítottuk, hogy a negatív hőmérsékletfüggés egy összetett mechanizmus következménye, amelyben egy rövid-élettartamú komplex képződése játszik főszerepet. A mechanizmus elemzésével megmutattuk azokat a kinetikai feltételeket amelyek mellett negatív aktiválási energia adódhat.

4. Gyök-gyök reakciók kinetikája

A gyök-gyök reakciók jelentős szerepet játszanak égésekben és lángokban. Kinetikai vizsgálatuk különösen nehéz feladatot jelent, mivel általában többcsatornás folyamatok. Kutatásaink az ún. metanol problémakörrel foglalkoztak, olyan reakciókkal amelyek rezgésileg gerjesztett metanol részvételével játszódnak le. Megállapítottuk, hogy a $H + CH_3\dot{O}$ és $H + \dot{C}H_2OH$ reakciók esetében két meghatározó folyamat megy végbe: a reaktánsok diszproporcionálódása, amely stabil végtermékekhez vezet és a kombinálódás, amely rezgésileg gerjesztett metanol molekulát eredményez. Utóbbi elbomlási folyamatai közül a $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ termékekhez vezető C–O kötéshasadás dominál.

A $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ reakciót széles nyomástartományban vizsgáltuk. A kialakított kísérleti technika lehetővé tette két rövid-élettartamú szabadgyök koncentrációjának egyidejű, idő-felbontott mérését. Megállapítottuk, hogy 1.33 mbar nyomásnál és 298 K hőmérsékleten a $^1CH_2 + H_2O$ képződéséhez vezető termékcsatorna elágazási aránya 0.89 ± 0.09. Ez a magas elágazási arány jelentősen módosítja a szerves anyagok égésének mechanizmusáról kialakított képünket.

The Colourful World of Radical Reactions: The Kinetics and Thermochemistry of the Reactions

Tibor Bérces

In this lecture, we survey the kinetic characteristics of various types of free radical reactions: among the unimolecular processes we deal with the decomposition and isomerization reactions, from the bimolecular processes we discuss the hydrogen atom abstraction (or metathesis) reactions, the additions, the combinations and disproportionations. Using the results of our own investigations, we outline the main features of the kinetics and thermochemistry of free radical reactions.

Direct kinetic methods, such as fast flow and laser flash photolysis techniques were used; the experimental studies were supplemented by *ab initio* calculations.

The results presented are related to four important areas of chemical kinetics:

1. Structure-Reactivity Relationships of Hydrogen Atom Abstractions Reactions: Factors Determining the Rate of Reactions

The rate of atom transfer reactions may be significantly influenced by two factors, which are the enthalpy change of the reaction and the polarity of the transition state. Among the energy-controlled elementary reactions we dealt with the hydrogen atom abstractions from cycloalkanes by hydroxyl radicals. Deviations were observed, in the temperature dependence of the rate coefficients, from the well-known Arrhenius low. The hydroxyl radical and bromine atom reactions with aliphatic aldehydes were studied. These reactions were characterized by polar transitions states and the reaction rates were found to be determined by the polar effect.

2. Relationship between the Kinetics and Thermochemistry: Determination of Heat of Formation for Free Radicals by Kinetics Methods

In order to determine the heat of formation for the hydroxymethyl radical ($\dot{C}H_2OH$), which palys an important role in combustion and flames, we studied the hydrogen abstraction reaction of bromine atom with methanol in both directions. From the temperature dependence of the rate

constants, the equilibrium constant of the reaction and the reaction enthalpy were obtained. From the latter, the heat of formation of the hydroxymethyl radical was derived.

3. The Temperature Dependence of the Rate Coefficient: The Arrhenius Equation

Curved Arrhenius plot and negative activation energy were obtained for the bromine atom reaction with methanol. It was shown that the negative temperature dependence is the result of a mechanism in which a short-lived complex participates. From the analysis of the mechanism, the conditions leading to negative activation energy was formulated.

4. The Kinetics of Radical-Radical Reactions

The radical-radical reactions are of importance in combustion and flames. Their kinetic investigation is difficult since they are often multi-channel processes. Our investigations, within the methanol project, dealt with reactions which occurred via vibrationally excited methanol molecules. In case of reactions $H + CH_3\dot{O}$ and $H + \dot{C}H_2OH$, two dominant processes were found to occur. These are the disproportionation of the reactants which leads to stable endproducts and the combination which gives vibrationally excited methanol molecule. The major decomposition path of the latter is the reaction yielding $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ products formed by C–O bond rupture.

The reaction $\dot{C}H_3 + \dot{O}H$ was studied in a wide pressure range. The experimental technique allowed us to monitor in time simultaneously the concentration of two short-lived free radicals. We found that, at 1.33 mbar pressure and 298 K temperature, the branching ratio for the $^1CH_2 + H_2O$ product channel is 0.89 ± 0.09. This high branching ratio may modify our currently accepted view on the mechanism of combustion of organic compounds.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/501, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények

CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 9. szám, 1999. szeptember

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Bodor Miklós és *Buchwald Péter:* Retrometabolikus gyógyszertervezés: alapelvek, példák és számítógépes módszerek (Összefoglaló közlemény) 337

Lovas György, Dódony István, Rausch Henrik és *Braun Tibor:* Neutronbesugárzás hatása a kénszennyezést tartalmazó C_{60}-ra 363

Horányi György: Történelmi kalandozások az elektrokémia alapfogalmai körül, II. Az elektrokémia kettőssége és a Faraday-törvények ... 372

Kormos Fiametta és *Pantea Cristian:* Félvezető redoxi szenzor 379

Hírek 382

CONTENTS

N. Bodor and *P. Buchwald:* Retrometabolic drug design: principles, examples and computational techniques (Review) 337

Gy. Lovas, I. Dódony, T. Braun and *H. Rausch:* The form of sulphur impurity in neutron irradiated commercial C_{60} 363

G. Horányi: The dual nature of electrochemistry. The Faraday laws today 372

F. Kormos and *C. Pantea:* Redox sensors based on semiconductor film 379

News 382

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. szeptember

Retrometabolikus gyógyszertervezés: alapelvek, példák és számítógépes módszerek

BODOR Miklós és BUCHWALD Péter

Center for Drug Discovery, University of Florida, Health Science Center, P.O. Box 100497, Gainesville, Florida 32610-0497, U.S.A.

Az elmúlt években az orvosi kémia fontos változásokon ment keresztül. Ezt elsősorban számos gyógyszer molekuláris hatásmechanizmusának tisztázása terén elért eredmények, valamint olyan fejlődések tették lehetővé, mint például a kombinatorikus kémia vagy a nagykapacitású szűrőmódszerek bevezetése. Mindezeknek köszönhetően egyre közelebb kerülünk egy ideális gyógyszertervezéshez, mely hatékony, minimális mellékhatással rendelkező gyógyszertermékek ésszerű tervezését jelentené a próba-szerencse tényező lehető legkisebbre való csökkentésével.

A klasszikus gyógyszertervezés általában egy jól meghatározott szerkezettel és ismert biológiai aktivitással rendelkező kiindulási vegyület kiválasztásával kezdődik. Néhány véletlenszerű próbálkozást követően, a szerkezet rendszeres változtatásával próbálják az illető anyagcsoport (feltételezetten létező) szerkezet-hatás összefüggéseit (*structure-activity relationship*, SAR) feltérképezni. E folyamat során nyert tapasztalatokat igyekeznek azután a kiinduló vegyületnél hatásosabb anyagok tervezésére felhasználni. Sajnos, a számos ésszerű és logikus folyamat bevezetésére irányuló próbálkozás ellenére, a sikerarány mindmáig vészesen alacsony maradt, és csak igen kevés maximális illetve optimális hatásúnak tervezett anyag vált klinikailag hasznosítható gyógyszerré. A legtöbb biológiailag hatásos új vegyület annak ellenére, hogy sokszor kimondottan csak egy adott receptorhoz való kötődésre lett tervezve, gyógyszerré való fejlesztésének egy későbbi szakaszában, vagy előre nem látott toxicitása, vagy elkerülhetetlen mellékhatásai miatt, kiselejteződik. Ennek több oka is lehet. Egyrészt, a mellékhatások általában szorosan kapcsolódnak a kívánt hatást előidéző receptor-affinitáshoz és így a farmakodinamikai és farmakokinetikai jellemzők megváltoztatásával e két hatás párhuzamosan változik. Másrészt, bár legtöbbször a kívánt hatást csak egy bizonyos szervben illetve sejtben szeretnénk elérni, a megfelelő receptorok a test más részeiben is jelen vannak. Végül, a legtöbb gyógyszer metabolizmusa során különböző, a metabolizmus által létrehozott, termékekre – metabolitokra – bomlik, melyek megnövelt, eltérő vagy éppenséggel toxikus hatással rendelkezhetnek.

Következésképpen a gyógyszertervezés fő (elsődleges) célja nem az aktivitás, hanem a terápiás index (*TI*) növelése kell legyen. A terápiás indexet általában a toxikus dózis középértékének (TD_{50}) és az effektív dózis középértékének (ED_{50}) hányadosaként értelmezzük:

$$TI = \frac{TD_{50}}{ED_{50}} \qquad (1)$$

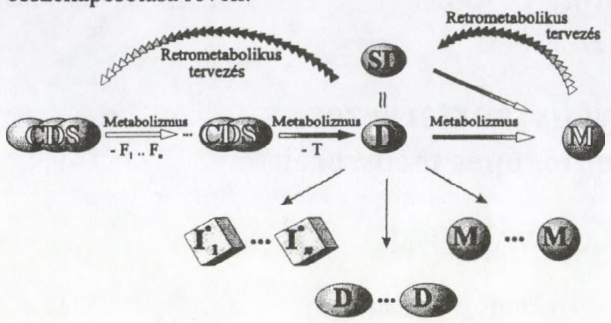
Ennek következtében a terápiás index a szelektivitás mértékét, azaz a gyógyszer hatása és toxicitása közötti szétválaszthatóság biztonságosságát tükrözi. A lehetséges új gyógyszerek toxicitásával kapcsolatos kérdések általában áttekinthetetlen feladathalmazt alkotnak. Pontos leírásuk csak a gyógyszer saját toxicitása és a metabolizmus során keletkező metabolitok toxicitásainak összege segítségével lehetséges. Egy gyógyszer (D) metabolizmusa során több, különböző metabolit keletkezhet: analóg metabolitok ($D_1 \ldots D_m$), melyek szerkezete és hatása hasonló az eredeti gyógyszeréhez, de farmakokinetikai jellemzői eltérőek; egyéb metabolitok ($M_1 \ldots M_k$) beleértve a hatástalan metabolitokat is (M_i); és végül reaktív közbeeső termékek ($I^*_1 \ldots I^*_n$), melyek toxikus reakciótermékeiken keresztül különböző sejtkárosításokat okozhatnak (1. ábra). Mivel a szervezetben mindezen anyagok egyidejűleg és változó koncentrációkban vannak jelen, egy pontos megközelítésben a toxicitás (T) csak a saját toxicitás ($T_i(D)$) és a különböző metabolitokból származó toxicitások kombinációjaként írható le:

$$T(D) = T_i(D) + T(D_1 \ldots D_m) + T(M_1 \ldots M_k) + T(I^*_1 \ldots I^*_n) \qquad (2)$$

A retrometabolikus gyógyszertervezés alapjai

Mint az a fenti bevezetésből is következik és mint azt oly sokszor leírtuk már, a metabolizmussal kapcsolatos megfontolások a gyógyszertervezés szerves részét kell képezzék. Ésszerű gyógyszertervezésről csak akkor beszélhetünk, ha a tervezés során már az első pillanatoktól kezdve figyelembe vesszük a metabolizmussal kapcsolatos kérdéseket is. A retrometabolikus megközelítések új, módszeres eljárásokat biztosítanak e cél elérése érdekében[1-4]. Ezen megközelítések biztonságos, lokalizált gyógyszerek tervezését teszik lehetővé a szerkezet-hatás összefüggések (SAR), a szerkezet-metabolizmus összefüggések (*structure-metabolism*

relationship, SMR) és fizikai-kémiai megfontolások összekapcsolása révén.



1. ábra. A retrometabolikus kettős hurok, mely magába foglalja a kémiai gyógyszerirányító rendszerek (*chemical delivery system*, CDS) és a lágy gyógyszerek (*soft drug*, SD) tervezését. Az egyenes nyilak a metabolizmus okozta változásokat, míg a görbe nyilak a retrometabolikus tervezésmódokat jelképezik. D a gyógyszer, M_i a hatástalan metabolit(ok), $D_1 \ldots D_m$ az analóg metabolitok, $M_1 \ldots M_k$ egyéb metabolitok, $I^*_1 \ldots I^*_n$ reaktív közbeeső termékek, CDS_i az eredeti CDS módosító (*modifier functions*, F_n) és irányító (*targetor*, T) csoportjait eltávolító szekvenciális metabolizmus során keletkező termékek.

Ahogy az a retrometabolikus gyógyszertervezés kettős hurokjából látható (1. ábra), ezen megközelítés két különálló módszert foglal magába. Az első a kémiai gyógyszerirányító rendszerek (*chemical delivery systems*, CDS) általános fogalma. A CDS egy olyan biológiailag hatástalan molekula, mely egy gyógyszer valamely szervhez illetve helyhez való célirányítását valósítja meg több lépésben történő aktiválás során. A retrometabolikus kettős hurok másik fele a lágy gyógyszerek (*soft drugs*, SD) tervezését jelképezi. A lágy gyógyszerek egy kiindulási vegyület aktív izoszterikus/izoelektronikus analógjai, melyek terápiás hatásuk kifejtése után megtervezett és irányított módon hatástalanítódnak. Habár mindkét módszer kémiai módosítások révén teszi lehetővé a terápiás index növelését és mindkét módszer enzimreakciók felhasználásával valósítja meg a gyógyszer célirányítását, a két megközelítés alapelvei meglehetősen eltérőek. Míg a CDS értelmezéséből adódóan hatástalan és egymást követő enzimreakciók teszik lehetővé az aktiválást és a hatóanyag szervspecifikus eloszlását, addig a lágy gyógyszerek hatásos vegyületek, melyek megtervezett metabolizmusuknak köszönhetően gyorsan hatástalanítódnak. A két elképzelhető legoptimálisabb esetben, míg az enzimes folyamatoknak köszönhetően, a CDS hatóanyaga a szervezetben csak és csakis a célhelyen kerül kibocsátásra, addig a lágy gyógyszerek esetében a gyógyszer jelen van a célhelyen, de a szervezet többi részéből hiányzik az ott jelenlevő enzimes lebomlási folyamatoknak köszönhetően.

Mivel mindezen retrometabolikus megközelítések meglehetősen rugalmasak, egyes kiindulási vegyületek esetében segítségükkel nagyon sok lehetséges gyógyszerjelölt tervezhető. A legmegfelelőbb gyógyszerjelölt(ek) kiválasztása fárasztónak és nehézkesnek bizonyulhat, de szerencsére a jelenlegi számítógépes módszerek lehetővé teszik különböző molekuláris jellemzők megbecslését és így nemcsak minőségi, de mennyiségi tervezés is lehetséges.

Fizikai-kémiai tulajdonságok modellezése

A kémiai modellezésben használatos számítógépes módszerek terén igen lényeges fejlődésnek lehettünk tanúi az elmúlt évtizedben. A szoftver és hardver fejlődése lehetővé tette, hogy számos fontos kémiai vegyületre nemcsak szemiempirikus, de *ab initio* számítások is elvégezhetőek legyenek elfogadható időn belül. Mivel az *ab initio* modellekben a szükséges számítási idő a molekulákban levő elektronok számának meglehetősen magas hatványával (n^4, n^5) arányos, a molekulák mérete és a benne levő atomok típusa erősen korlátozta – és még mindig korlátozza – ezen modellek gyakorlati alkalmazását. Az *ab initio* modellek Hamilton-operátora egy molekula valamennyi atommag és elektron közötti nem relativisztikus kölcsönhatását pontosan leírja, de a megfelelő Schrödinger-egyenletek elérhető megoldásai szükségszerűen csak közelítők. A szemiempirikus módszerek szintén az önkonszisztens tér molekulapálya elmélet (*self-consistent field molecular orbital theory*, SCF-MO) matematikai keretében lettek kifejlesztve, de olyan egyszerűsítésekre és közelítésekre alapozva, melyek a számítási idő drasztikus csökkenését eredményezték[5,6]. Ma már lényegesen hozzáférhetőbbé váltak az olyan programok is, melyek különböző molekuláris jellemzők, mint például a molekuláris térfogat, felület, polarizálhatóság vagy elektromos töltéseloszlás számítására használhatóak. Ugyanakkor, számos különféle modell is létezik már, melyek ezen számolások alapján olyan fontos és jellemző fizikai-kémiai vagy biológiai tulajdonságokat képesek elfogadhatóan megbecsülni, mint például a vízoldhatóság, megoszlási hányados, olvadás- és forráspont, receptorkötődési affinitás, eloszlási arányok, farmakológiai aktivitások stb.

Annak érdekében, hogy a lehető legkisebbre csökkentsük a laboratóriumi kipróbálásokkal járó munkaidő- és anyagigényeket, mi elsősorban olyan számítógépes programok kifejlesztésére összpontosítottunk, melyek megbízható elméleti módszerek segítségével képesek újonnan tervezett anyagok kiértékelésére még a kísérleti munka megkezdése előtt. Következésképpen elsősorban olyan módszerek kifejlesztésében voltunk érdekeltek, melyek bemenő adatként csak a molekuláris szerkezetet igénylik és ennélfogva még meg nem szintetizált anyagok jellemzésére is használhatóak. Ezenkívül nemcsak egyszerű töredékeken-alapuló módszereket kerestünk, hanem főként olyanokat, melyeknek kézzelfogható fizikai-kémiai alapjaik vannak, a molekula egészét jellemzik és amelyek – hacsak lehetséges – izomer szerkezetek között is különbséget tudnak tenni. Az egyes kémiai anyagok tulajdonságai ezen számolt jellemzők segítségével megbecsülhetők, és ennek alapján készíthető olyan rangsor mely kellő támpontul szolgálhat a legbiztonságosabb gyógyszerjelöltek kiválasztásához.

E munkánk eredményeként a térfogat- és felületszámító algoritmusok[7,8] mellett számos széles körben alkalmazható modellt is kifejlesztettünk, olyan változatos megközelítésmódok felhasználásával, mint például tanuló gépek[9], regressziós analízis[7,8,10,11], mesterséges ideghálózatok[12-14] illetve statisztikus mechanika[15]. A számítógépes retrometabolikus gyógyszertervezésben használt legfontosabb jellemzőket és modelleket az alábbiakban ismertetjük.

Molekuláris méret

A molekuláris méret igen fontos molekuláris jellemző, mivel a legtöbb fizikai-kémiai és igen sok biológiai tulajdonság méretfüggő. A van der Waals féle sugár fogalmának gyakorlati sikere jó kiindulási alapot szolgáltat e jellemző egyszerű számítógépes megbecslésére annak ellenére, hogy egy egzakt kvantumkémiai leírásban az elektronfelhőnek nincs jól meghatározott határfelülete. Ebben a megközelítésben a molekula valamennyi atomját egy-egy olyan gömb jelképezi, melynek középpontja az atommag egyensúlyi helyzetének felel meg és melynek sugara a megfelelő atom van der Waals sugarával egyenlő. Ezen sugarak a kémiailag nem kötött atomok és molekulák legkisebb megközelítési távolságának felhasználásával értelmezhetőek[16]. A gömbök külső felülete határozza meg a van der Waals felületet (S) és ez határolja az úgynevezett van der Waals térfogatot (V). Gyakorta más méretjellemzők is használatosak, mint például az oldószer által hozzáférhető felületet (*solvent accessible surface area,* SASA). Ezt a felületet az oldószer-molekulát modellező gömb középpontja írja le miközben a van der Waals felületen végiggördül[17]. Annak érdekében, hogy ezen felület erős oldószertől való függése kiküszöbölhető legyen, néha a SASA-t a végiggörgetett oldószert modellező gömb belső felülete által leírt sima érintkező felülettel helyettesítik[18]. Bader és munkatársai kimutatták[19], hogy mind a molekuláris van der Waals felület, mind a simább érintkező felület, jól képviseli azon állandó elektronsűrűségű (0,001–0,002 elektron/a_0^3) felületeket, melyek a teljes elektromos töltés több mint 96%-át tartalmazzák.

A van der Waals térfogat illetve felület használatának számos előnye van. Mivel háromdimenziós paraméterek, pontosabban jellemzik a molekula méretét vagy alakját, mint olyan egyszerű jellemzők, mint például a szénatomok száma vagy a molekulatömeg. A kémiai szerkezetek háromdimenziós, térbeli jellege egy igen fontos, nem elhanyagolható vonatkozás[20]. Mivel a különböző megoszlási folyamatokban résztvevő oldószer-molekulák meglehetősen eltérő méretűek lehetnek, a van der Waals térfogat illetve felület egyértelműbben értelmezhető mint más oldószerfüggő mennyiségek. Hátrányuk viszont az, hogy kevésbé érzékenyek az elágazások által okozott változásokra és csak egy statikus képet adnak; valamilyen, az összes energetikailag elérhető konformáción átlagolt mennyiség alighanem jobb leírást biztosítana, különösen a flexibilis molekulák esetén. Ezen mennyiségek minden kísérleti munka nélkül, mindössze a molekulaszerkezet ismeretében pontosan megbecsülhetőek, így olyan anyagokra is kiszámolhatóak, melyek csak a tervezés szakaszában vannak.

Az alábbiakban használt térfogat- és felületértékek egy már korábban közölt cikkben leírt numerikus módszerrel és az ott megadott van der Waals sugárértékekkel lettek kiszámolva[7]. Nemrégiben egy olyan új algoritmust is kifejlesztettünk, amely analitikus és numerikus módszereket kombinálva gyorsítja fel a van der Waals térfogat és felület kiszámítását[8]. Ezen algoritmus az ugyanazon atomhoz kötődő atomok átfedését, valamint a kisebb gyűrűk belsejében levő többszörös átfedéseket egzakt analitikus képletekkel számolja ki. Valahányszor az algoritmus egyéb, általában kis kiterjedésű átfedést észlel a szerkezetben, egy, az adott területre korlátozódó, numerikus módszerrel kiszámítja a megfelelő térfogat- és felületváltozásokat. Az algoritmus az egyes individuális atomok hozzájárulásának összegezése után, a szomszédos atomok felületi átfedését a differenciális geometria Gauss-Bonnet képletével[21] számolja ki, kihasználva azt a tényt, hogy a gömbfelületek Gauss-görbülete és a gömbfelületen levő metszési körök geodéziai görbülete (κ_g) állandó:

$$S = r_k^2 \left(2\pi - \sum_e \kappa_g^e l_e - \sum_v \beta_v\right) \qquad (3)$$

A fenti egyenletben r_k azon gömb sugara, melyen a megfelelő felület fekszik, az első összegezés a felületet határoló éleken, a második pedig ezen élek metszéspontjain történik; l_e az e él ívhosszúsága, β_v pedig a külső metszésszög a v metszéspontban. A megfelelő térfogat számítása egy, a hármas átfedés térfogatának kiszámítására Rowlinson által leírt[22] képlet felhasználásával történik az egyenlőtlen sugarak esetére való általánosítás után. A héttagúnál kisebb gyűrűk belsejében levő többszörös átfedés kiszámítása szintén a *(3)* egyenlet segítségével történik, de ezúttal négy középpont koordinátájának felhasználásával. A számítás minden, a molekulán belüli átfedést figyelembe vesz. Az ezen algoritmus által használt sugárértékekkel[8] szerkezetileg távol eső atomok között aránylag ritkán fordul elő átfedés, de amennyiben az algoritmus egy ilyen átfedést észlel – ahol ezen analitikus képletek nem használhatóak – a megfelelő felületkorrekciót egy gyors, szférikus koordinátákon alapuló numerikus módszer segítségével számolja ki. A megfelelő térfogat-korrekció általában kicsi, ezért egyszerűen a teljes rész térfogata és a felület esetén kapott hányados szorzataként lesz megbecsülve. A továbbiakban az ezen sugarakkal illetve algoritmussal számított értékekre, mint effektív van der Waals térfogat (V_e) illetve felület (S_e) fogunk hivatkozni. Az oválisságot *(O)*, egy, az alakot jellemző paramétert[7], az aktuális felület és az ugyanazon térfogathoz tartozó minimális (gömb) felület arányaként értelmezzük:

$$O = \frac{S}{4\pi\left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{2/3}} \qquad (4)$$

Oktanol-víz megoszlási hányados

Az 1-oktanol–víz megoszlási hányados tízes alapú logaritmusa (log $P_{o/v}$) alighanem az orvosi- illetve környezetvédelmi-kémikusok számára elérhető leginformatívabb fizikai-kémiai jellemző. A megoszlási hányadost valamely anyag (A) két különböző fázisban mért moláris koncentrációi arányaként értelmezzük egyensúlyban levő híg oldatok esetén:

$$P_{i/j} = \frac{c_i}{c_j} = \frac{[A]_i}{[A]_j} \qquad (5)$$

A hatvanas évekkel kezdődően log $P_{o/v}$ fontos, széles körben tanulmányozott és általánosan használt paraméterré vált mint a lipofil/hidrofób tulajdonság (zsíroldhatóság/víziszony) mértéke[23-29]. Napjainkban log $P_{o/v}$ valószínűleg az orvosi kémia területén használatos legsikeresebb és leginformatívabb fizikai-kémiai paraméter. Széles körben használják gyógyszer-receptor és gyógyszer-biológiai membránkölcsönhatások leírására és nélkülözhetetlen számos gyógyszerészeti, környezetvédelmi, biokémiai vagy gyógyszertervezési alkalmazások számára kifejlesztett mennyiségi szerkezet-hatás összefüggésben (*quantitative structure-activity relationship*, QSAR)[28,30]. Ezen QSAR-tanulmányok megkísérlik matematikailag leírható és számítógépesíthető formába önteni azon kémiai megérzéseket és tapasztalatokat, amelyek valamilyen óhajtott tulajdonságú és/vagy hatású kémiai anyag hagyományos keresésének alapját szolgáltatták. Az oktanol-víz rendszer kiválasztását elsősorban azzal indokolják, hogy jól modellezi a víz- és biofázis közötti megoszlást[31,32]. A poláris fejjel és apoláris, flexibilis lánccal rendelkező oktanol a biológiai membránokban található fehérjékhez és foszfolipidekhez hasonló hidrogénkötési és amfifilikus jellemzőkkel rendelkezik. Így nem meglepő, hogy számos módszert fejlesztettek már ki kiszámítására; legtöbbjük leírása és összehasonlítása több összefoglaló cikkben is megtalálható[29,33-37]. Illusztratív, hogy egy általunk nemrégiben közölt összefoglalóban több mint negyven ilyen különböző módszer szerepel[37].

A mi saját munkacsoportunk is két különböző, a log $P_{o/v}$ modellezését szolgáló módszert dolgozott ki. Az ebből származó sokoldalúságra a retrometabolikus gyógyszertervezés komplexitása miatt szükség is volt, mivel a retrometabolikus kettős hurok két különböző felén igen eltérő molekulaszerkezetekkel kell dolgozni.

Molekulárispálya-számításokon alapuló modell (BLOGP)

Az orvosi kémikusok által a megoszlási tulajdonságok számolására használt legtöbb módszer ún. töredék-hozzájárulásos (*fragment-contribution*) módszer. Ezen módszerek alapötlete azonos. A molekulákat előbb előre meghatározott töredékekre (fragmensekre, építőelemekre) kell lebontani, majd a végső log P érték kiszámítása érdekében a megfelelő hozzájárulásokat össze kell adni:

$$\log P = \sum_{i=1}^{n} a_i f_i + \sum_{j=1}^{m} b_j F_j \qquad (6)$$

A fenti egyenletben f_i az i töredék hozzájárulását, a_i pedig előfordulásának gyakoriságát jelöli; F_j a j típusú korrekció hozzájárulását míg b_j előfordulásának gyakoriságát adja meg. Érthető módon valamennyi ilyen módszer teljesítménye erősen függ az alaptöredékek értelmezésének módjától, vagyis attól, hogy mit tekintenek és mit nem önmagában véve különálló egységnek.

A molekulák azonban sohasem egyszerű töredékek összetételei. Bármely molekuláris tulajdonság pontos megbecslése a molekula egészének pontos leírását és nem csak egyszerű építőelemek összetételét igényli. Mi több, a megoszlási hányados számítása esetén a feloldott molekula és az őt körülvevő oldószer-molekulák közötti kölcsönhatás leírása is szükséges mindkét fázisban. Ehhez nyilvánvalóan valamilyen kvantumkémiai modell szükséges, és bár a számítások komplexitása miatt még mindig igen távol állunk egy pontos leírástól, az elmúlt két évtizedben az ilyenszerű számítások igen hasznosakká váltak. A QSAR/QSPR tanulmányok ma már számos kvantumkémiai paramétert használ(hat)nak[38]. Több, a log P számolására használt kvantumkémiai számításokon alapuló modell is megjelent már, és a számítástechnika egyenletes exponenciális növekedésének köszönhetően használatuk lehetővé vált számos, a gyógyszertervezés számára érdekes molekula modellezése terén is[37].

A 80-as évek végén, egy olyan molekulárispálya-számításokon alapuló log $P_{o/v}$ modellt (BLOGP)[7,10] fejlesztettünk ki, mely az első, az orvosi kémikusok számára is hasznos ilyen módszernek tekinthető. Ez a módszer a paraméterek szélesebb skálájára támaszkodik, beleértve mértani (pld. molekuláris felület, ovalitás) és elektronikus jellemzőket (pld. töltéssűrűségek, dipólusmomentum). Ezeket AM1 (*Austin Model 1*)[39] szemiempirikus molekulárispálya-számolások segítségével optimalizált szerkezetekre számoljuk. Ezen szemiempirikus optimalizálási módszerek már fejlettek annyira, hogy az általuk számolt képződési hők és szerkezeti jellemzők a kísérleti eredményeket megközelítő pontosságúak. Ugyanakkor az is igaz, hogy a szemiempirikus modellek elsősorban a képződési hő, az ionizációs potenciál és a mértani jellemzők reprodukálására vannak paraméteresítve, így a számolt atomtöltések, melyek értelmezése egyébként is önkényes, kevésbé megbízhatóak. Ennek ellenére a molekula töltéseloszlását, ha mennyiségileg nem is, de minőségileg jól jellemzik. Az AM1 szemiempirikus töltések, dipólusmomentumok és kötéshosszak általában megbízhatóbbaknak számítanak, mint egy egyszerűbb *ab inito* modell által számoltak[38].

Ezen log P módszernek megvannak a maga korlátjai – közülük több magából az AM1 módszerből adódóan, mely kidolgozása idején például még nem volt a többvegyértékű kén és foszfor leírására paraméteresítve[40]. Ennek ellenére, ezen módszerrel soha nem merül fel annak kérdése, hogy miképp kell a molekulát különböző töredékekre illetve csoportokra

lebontani, és mivel maga a koncepció teljesen egyértelmű, nincs arra szükség (vagy lehetőség), hogy ún. korrekciós faktorokat vezessünk be. Az is külön előny, hogy e módszer stabil izomerek között is különbséget tud tenni, bár e különbség sokszor aránylag kicsi[41].

A modell alapját az alábbi tizenhét paramétert használó és lineáris regresszió segítségével meghatározott összefüggés képezi[10]:

$$\log P_{o/v} = 9{,}5524 - 0{,}057261D + 1{,}0392I_{alkán} - 17{,}377Qn^4 + 31{,}243Qn^2 - 8{,}5144Qn - 5{,}4195Qo^4 + 20{,}346Qo^2 - 4{,}6249Qo - 5{,}0040Qon + 0{,}0052861MW - 1{,}1414\times10^{-4}S^2 + 0{,}059838S - 7{,}6661O - 5{,}5961O^2 + 0{,}083249nc - 0{,}27406ABSQ + 2{,}1059O^4$$

$$n = 302,\ r = 0{,}978,\ \sigma = 0{,}306,\ F = 367{,}9 \qquad (7)$$

Itt n az adatpontok száma, F a Fisher féle szórásarány, r a többváltozós lineáris regresszió korrelációs együtthatója és σ a lineáris regresszió standard deviációja; D a számolt dipólusmomentum, $I_{alkán}$ egy alkán indikátor, Qn a nitrogén-, Qo pedig az oxigén-atomtöltések négyzetösszegének négyzetgyöke, MW a molekulatömeg, S a molekuláris felület, O a *(4)*-es egyenlet által értelmezett ovalitás, nc a szénatomok száma és $ABSQ$ az atomtöltések abszolút értékének összege. Valamennyi paraméter az AM1 optimalizált szerkezetre lett kiszámolva.

A gyógyszerjelöltek rangsorolását elősegítő számítógépes programok kifejlesztésére irányuló erőfeszítéseink során egy aránylag új módszer, a mesterséges ideghálózat (*artificial neural network*) alkalmazhatóságát is kivizsgáltuk. Ezen módszer segítségével a számítógépek mintafelismerő képessége lényegesen javítható, különösen sokdimenziójú adathalmaz esetén. A mesterséges ideghálózat „betanítása" a regressziós tanulmányban használt anyagokon történt[14]. Az adatstruktúrából adódóan a háromrétegű hálózatnak tizenhét bemenő és egy kijövő egysége volt; a rejtett rétegben levő „idegsejtek" számát pedig a teljesítmény optimalizálása érdekében változtattuk. Az ilyen ideghálózatok teljesítményét sok minden befolyásolhatja, többek között például a betanítási adathalmaz mintaszerkezete, a rejtett egységek száma vagy a betanítási és becslési halmazok hasonlósága. A rejtett egységek lehetővé teszik a bemenő adatok komplex jellemzőinek felismerését. Ha nincs elegendő számú rejtett egység, a rendszer nem képes felismerni az összes lényeges jellemzőt, ha viszont túl sok van, a hálózat egyszerűen memorizálhatja a betanítási adathalmazt, ami gyenge általánosító képességhez vezet. A jelen eredmények η = 0,45 tanulási együttható és α = 0,9 tehetetlenségi koefficiens értékekkel lettek számolva. A legjobb teljesítményt egy három rejtett egységet tartalmazó hálózat adta. Az így kapott standard deviáció a kísérleti és számolt log $P_{o/v}$ értékek között 0,28 volt, mely a kísérleti hibához hasonló nagyságú és valamivel kisebb, mint az előző regressziós analízisben kapott érték (0,31). A modell jóslási teljesítménye (*predictive power*) (σ = 0,44) valamivel gyengébb volt, mint a regressziós analízisé (σ = 0,38). A modellt egy olyan új adathalmazon is kipróbáltuk, amelyben a molekuláris tulajdonságok a betanítási halmaz értéktartományán kívül estek. A kapott eredmények még azon vegyületek esetében is elfogadhatóak voltak, melyek szerkezetben és szubsztituensekben aránylag távol estek a betanítási halmaz anyagaitól.

Molekuláris méreten alapuló modell (QLogP)

Nemrégiben egy molekuláris méreten alapuló log P modellt is kifejlesztettünk, mely a szerves vegyületek széles körén bizonyult a megoszlási tulajdonságok leírására alkalmasnak, beleértve az ikeriont nem tartalmazó peptideket is[8,37,42]. Ez egy sajátos, fizikai-kémiai alapokon álló, szokatlanul egyszerű modell, melyhez egy olyan program is hozzátartozik amely az előzőekben leírt, nagyrészt analitikus módszer segítségével a szükséges méretjellemzőket is kiszámolja az adott háromdimenziós molekulaszerkezetekből. Minden jel szerint arra is jó esély van, hogy egy statisztikus mechanikán alapuló megközelítés segítségével a módszer egységes, molekuláris méreten alapuló modellé is kiterjeszthető legyen, olyan tulajdonságok leírására is, mint például párolgáshő, forráspont, Ostwald féle abszorpciós együttható, megoszlási hányadosok, valamint vízoldhatóság[15]. A módszer pontosabbá és a lágy gyógyszerek leírásában hasznosabbá tétele érdekében, a közeljövőben kvantumkémiai paraméterek beépítésének lehetőségét is tanulmányozni fogjuk.

Száztizenöt olyan molekula esetén, melyek sem erősen poláris, sem hidrogénkötésre alkalmas szubsztituenst nem tartalmaztak, az effektív van der Waals-molekuláris térfogat (V_e) és log $P_{o/v}$ között az alábbi, a megoszlási hányados szoros méretfüggését leíró összefüggést találtuk:

$$\log P_{o/v} = -0{,}140(\pm0{,}060) + 0{,}0338(\pm0{,}0005)V_e$$

$$n = 115,\ r = 0{,}987,\ \sigma = 0{,}239,\ F = 4351{,}8 \qquad (8)$$

Ezen jó lineáris jelleg és gyakorlatilag nulla metszéspont jól beilleszthető azon általános molekuláris méreten alapuló modell keretei közé melyet nemrégiben vezettünk be, olyan egyszerű szerves folyadékok leírására, melyekben nincsenek erősen specifikus kölcsönhatások[15]. A folyadék-fázisban levő molekulákat úgy tekintettük, mintha a teljes térfogat saját méretük által ki nem zárt részében szabadon mozoghatnának, egy, a körülöttük levő molekulák által létrehozott átlagolt erőtér vonzó hatása alatt. Az ezen erőteret leíró potenciált a molekuláris térfogattal lineárisan változónak feltételeztük. A mindezt leíró hat specifikus, molekuláris szinten megfogalmazható feltételezésen alapulva az alábbi $\mu_i^{sol,j}$ kémiai potenciált vezettük be a j oldószerben levő i oldatmolekula leírására[15]:

$$\mu_i^{sol,j} = kT\ln\left(\frac{\rho_i}{f}\Lambda_i^3\right) - \left(w_{ij} + \frac{kT}{V_e^j}\right)V_e^i - w_0 + kT \qquad (9)$$

A fenti egyenletben k a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet, ρ a részecskesűrűség, Λ a

termikus de Broglie hullámhossz és *w*-k a kölcsönhatások leírására használt állandók, melyek hasonló folyadékok esetén feltételezhetően azonos értékűek. Ezen modell segítségével sikerült egységesen leírni az oldhatóságokat, a megoszlási hányadosokat, a gőznyomásokat, a párolgáshőket és a forráspontokat számos olyan egyszerű szerves folyadék esetén, melyek nem tartalmaznak sem hidrogénkötésre alkalmas, sem erősen poláris szubsztituenst[15]. Mivel egy *i* oldat két nem keveredő oldószer (1, 2) közötti megoszlása esetén akkor van egyensúly, amikor a két megfelelő kémiai potenciál egyenlő ($\mu_i^{sol,1} = \mu_i^{sol,2}$) a megoszlási hányadosra a következő összefüggés volt levezethető:

$$\log P_{1/2} = \log \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{1}{\ln 10}\left(\omega_{i1} - \omega_{i2} + \frac{1}{V_e^1} - \frac{1}{V_e^2}\right) V_e^i \quad (10)$$

Ezen összefüggés – melyben az egyszerűsítés kedvéért $\omega = w/kT_0$-át jelöli, mivel az adatok nagy része szobahőmérsékletre (T_0) vonatkozik – alakjában jól egyezik a lineáris regresszió által meghatározott *(8)*-as egyenlettel. A nemes gázok log $P_{o/v}$ értékeire[43] kapott eredmények szintén jó lineárisságot és nulla metszéspontot[8] sugallnak, mind a McGowan féle jellegzetes térfogat[44,45] (–0,016 ± 0,039), mind a Bondi 1964-es cikkében közölt sugarak alapján számolt térfogat[46] (0,059 ± 0,126) felhasználásával. Egy olyan oldott anyag, melynek sem kiterjedése nincs, sem kölcsönhatásba nem lép az őt körülvevő oldószerrel, várhatóan egyformán oszlik meg a két fázis között[8,47], és a hélium valóban közel áll ezen elvárás teljesítéséhez (log $P_{o/v} = 0,28$)[47].

Mivel a víz és az oktanol hidrogénkötés-fogadó képessége hasonló, mindössze egyetlen újabb paraméter bevezetésével, ezen térfogatfüggőségből kiindulva, egy olyan teljes egészében számítógépesített modellt tudtunk kidolgozni, mely a szerves vegyületek széles köre számára tudja megbecsülni a log $P_{o/v}$ értéket a háromdimenziós molekulaszerkezet alapján[8,37,42]. Az újonnan bevezetett paraméter (*N*) értékét az oldott molekula oxigént és nitrogént tartalmazó funkciós csoportjai határozzák meg. Az így kapott érték jól korrelál a szolvatokromikus (*solvatochromic*) hidrogénkötés-fogadó bázikussággal (β)[48], és egy olyan Gibbs-szabadenergia-változást ír le (~4,2 kJ/mol) amely jól egyezik a vízben való hidrogénkötés számára elfogadott értékkel[49-53]. Mindezek, más újabb bizonyítékokkal együtt[54], azt sugallják, hogy *N* egy, az oktanol–víz-átvitel során a hidrogénkötésekben bekövetkező változásokhoz kapcsolódó paraméter. A végső modellt lineáris regresszió segítségével határoztuk meg 320 molekula adatainak felhasználásával[8]. Mivel a használt effektív molekuláris térfogat gyakorlatilag az origón áthaladó egyenest adott, nulla metszéspontot feltételezve igen egységes, mindössze három változtatható együtthatót tartalmazó modellt kaptunk:

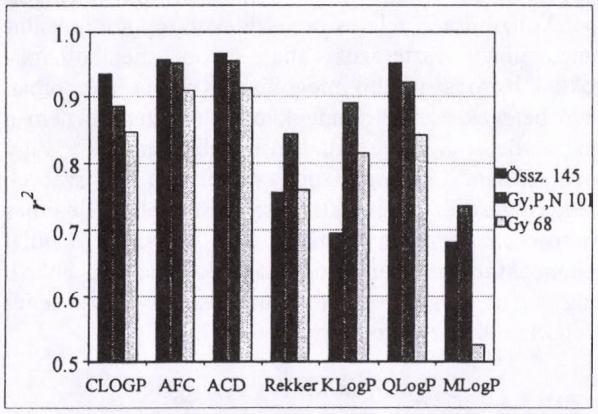
$$\log P_{o/v} = 0,0318(\pm 0,0002)V_e - 0,723(\pm 0,007)N + 0,0103(\pm 0,0007)V_e I_{alkán}$$
$$n = 320,\ r = 0,989,\ \sigma = 0,214,\ F = 4760,1 \quad (11)$$

Ebben az egyenletben $I_{alkán}$ egy alkán indikátor, mely az alkánok esetében észlelt iránytangens növekedését írja le. A különböző kémiai funkciókat tartalmazó szerkezetek bevétele után kapott méretfüggőséget leíró együttható (*11.* egyenlet) jól egyezik az előzőekben az egyszerű szerves molekulák esetén kapott értékkel (*8.* egyenlet). Ez a tárgyalt log $P_{o/v}$ modell konzisztens jellegét bizonyítja.

A megfelelő számítógépes program megírása után, a modell teljesítőképességét egy 438 változatos szerkezetű molekulát tartalmazó adathalmazon próbáltuk ki[8]. A számolt és kísérleti értékek közötti korreláció igen jónak bizonyult, főként figyelembe véve azt, hogy egy egyszerű modellről és igen változatos szerkezetek leírásáról van szó: $n = 438$, $r = 0,975$, $\sigma = 0,365$, $F = 8575,8$, iránytangens = 1,0023, ordinátatengely-metszéspont = 0,0025. Ugyanezen modellt sikerült kiterjesztenünk 188 semleges peptid log $P_{o/v}$ adatainak leírására is ($n = 188$, $r = 0,956$, $\sigma = 0,455$, $F = 1978,0$, iránytangens = 1,066, ordinátatengely-metszéspont = -0,166)[42]. Ehhez mindössze két megindokolható és alighanem hidrogénkötéshez kapcsolódó kiigazítást kellett bevezetnünk a hidrogént tartalmazó amidkötések és az alifás hidroxilcsoportot tartalmazó oldalláncok *N* értékeibe. A számítások reális értékeket eredményeztek még az olyan nagyobb peptidek esetén (cikloszporin, melanotán, oktreotid) is ahol a túlparaméterezett, töredékeken-alapuló módszerek rendkívül megbízhatatlanokká váltak. A modell még az egyszeresen ionizált peptidek semleges pH és fiziológiás körülmények között mért látszólagos megoszlási hányadosainak kiszámítására is kiterjeszthető volt, de itt a helyzet lényegesen bonyolultabb a megoszlási adatok pufferfüggősége miatt[42].

A 2. ábra hét különböző modell teljesítményét hasonlítja össze ún. keresztérvényesített (*cross-validated*) r^2 értékek[55] felhasználásával. Az összehasonlítás egy 145 különböző gyógyszereket, nukleozidokat, semleges peptideket, koronaétereket és aromás poliklórvegyületeket tartalmazó adathalmazon történt. A Sangster által megadott kísérleti értéken[29] alapuló felhasznált adatok részletesen is közölve voltak[37]. Mint látható, a hét modell között a jelenlegi (QLogP), a harmadik vagy negyedik legjobb, és teljesítménye gyakorlatilag minden esetben jobb az általában standardként elfogadott CLOGP modellénél. Mivel az összes többi módszer komplex töredék-hozzájáruláson alapul, több száz töredékérték illetve korrekciós faktor felhasználásával, az itt leírt (QLogP) modell teljesítménye igencsak figyelemreméltó, főként, hogy gyakorlatilag csak két paraméter felhasználásával érhető el. Az összehasonlításban szereplő töredék-modellek némelyikének (AFC, ACD, CLOGP) jó teljesítménye kétségkívül annak is betudható, hogy számos a jelen összehasonlításban felhasznált molekulát is felölelő kifejlesztésük során a jelentősebb eltérések eltüntetése érdekében nagyszámú korrekciós faktor lett bevezetve. Az ilyenszerű töredékmódszerek azonban hajlamosak igen gyenge teljesítményt mutatni

eredeti ismerethatáraikon kívül, még akkor is ha több ezer szerkezet alapján lettek kifejlesztve. Remélhetőleg a jelen módszer kiemelkedő egyszerűsége és robusztus jellege, ha nem is eredményez mindig túlságosan pontos számított értékeket, reális becsléseket biztosít majd olyan új szerkezetek esetén is, melyek ezen határokon kívül esnek.



2. ábra. Hét különböző modell teljesítményének összehasonlítása ún. kereszt-érvényesített r^2 értékek[55] felhasználásával egy nemrégiben közölt adathalmazon[37] mely 145 különböző gyógyszert, nukleozidot, semleges peptidet, koronaétert és aromás poliklórvegyületet tartalmaz. Három különböző összehasonlítás van bemutatva: egy az összes 145 molekula (Össz.), egy 101 gyógyszer, peptid és nukleozid (Gy,P,N) és végül egy csak 68 gyógyszer (Gy) felhasználásával. A kísérleti adatok és a számított CLOGP (CLOGP Windows 1.0.0), AFC (KOWWIN 1.53), ACD (ACD/LogP 1.10), Rekker (PrologP 5.1), és KlogP (ToxAlert) értékek Sangster eredeti közleményéből származnak[29]. A QLogP értékek az itt leírt módszerrel[8,37,42], míg az MLogP értékek a Moriguchi által leírt módszerrel[56] lettek kiszámítva.

Vízoldhatóság

A vízoldhatóság (W) köztudottan kulcsfontosságú molekuláris tulajdonság mind a gyógyszerészeti, mind a kémiai tudományokban. A gyógyszertervezők számára egy olyan újabb ismertetőjegy, mely támpontul szolgálhat a gyógyszerjelöltek rangsorolásában és azon vegyületek kiszűrésében, melyek aligha válhatnak hasznos gyógyszerré. Az évek során egy molekulárispálya-számításon alapuló log W modellt (BLOGW)[11] is kifejlesztettünk ugyanazon megközelítés felhasználásával, amely a hasonló log $P_{o/v}$ (BLOGP) modell alapjául is szolgált. Háromszázharmincegy anyag log W értékének összegyűjtése után (W mol/liter egységben, légköri nyomáson és 25°C-on), lineáris regresszió segítségével az alábbi 17 paramétert tartalmazó egyenletet állítottuk fel[11]:

$$\log W = -56{,}039 + 0{,}32235D - 0{,}59143I_{alkán} + 38{,}443Qn^4 - 51{,}536Qn^2 + 18{,}244Qn + 34{,}569Qo^4 - 31{,}835Qo^2 + 15{,}061Qo + 1{,}9882AMIN + 0{,}15689NH + 1{,}4102\times10^{-4}S^2 + 0{,}40308S - 0{,}59335ABSCQ - 0{,}42352V + 1{,}3168ABSHQ + 108{,}80O - 61{,}272O^2$$

$$n = 331,\ r = 0{,}982,\ \sigma = 0{,}299,\ F = 502{,}8 \qquad (12)$$

Ezen összefüggésben *AMIN* az alifás amin-csoportokra vonatkozó indikátor, *NH* a molekulában levő N-H egyes-kötések száma, *V* a molekuláris térfogat, *ABSCQ* a szénatomokon és *ABSHQ* a hidrogénatomokon levő töltések abszolút értékeinek összege. A többi felhasznált paraméter ugyanaz, mint a log $P_{o/v}$ modellben volt (*7.* egyenlet).

Ezen 331 szerves anyag vízoldhatóságának kiszámítására a mesterséges ideghálózat módszerét is kipróbáltuk[12,13]. Ezúttal is egy háromrétegű hálózatot használtunk. A hálózat 17 bemenő és egy kijövő egységet tartalmazott; a rejtett egységek számát pedig az optimális teljesítmény elérése érdekében változtattuk. A legjobb teljesítményt 5 rejtett egységgel értük el. A módszer standard deviációja (σ) valamivel jobb volt (0,27), mint a megfelelő regressziós analízisé (0,30), és jóslási képessége (0,34) szintén valamivel jobb volt, mint a regressziós analízisé (0,36).

Összegezésképpen, a BLOGP és BLOGW modellek kifejlesztése érdekében olyan, a szerkezetből kiszámolható molekuláris tulajdonságokat és jellemzőket használtunk, melyeknek meghatározó szerepük van az oldódás folyamatában, és ezeket a paramétereket a megfelelő regressziós együtthatók meghatározása érdekében lineáris regresszió segítségével nagyszámú kísérleti adattal korreláltuk. Ezen megközelítésben a számolt molekuláris tulajdonságokon alapuló meglehetősen komplex egyenletek szükségesek ahhoz, hogy a változatos oldatok megoszlási hányadosai és vízoldhatóságai leírhatók legyenek. Viszont ezen megközelítés a korábbi módszerektől eltérően nem empirikus értékeken alapszik, megengedi még meg nem szintetizált anyagok tulajdonságainak kiszámítását és strukturális izomerek között is különbséget tud tenni.

Lágy gyógyszerek

A lágy gyógyszerek egy kiindulási vegyület aktív, izoszterikus/izoelektronikus analógjai, melyek terápiás szerepük betöltése után, megtervezett és irányított módon hatástalanítódnak[3,57-62]. Tervezésüknek köszönhetően hatásuk kifejtése után gyorsan hatástalan molekulákká metabolizálódnak ami leegyszerűsíti a kiindulási vegyület átalakulási, eloszlási illetve aktivitási jellemzőit. Tehát, a lágy gyógyszerek olyan új terápiás hatással rendelkező anyagok, melyek szerkezetébe nemcsak az aktivitás, hanem a hatás kifejtése utáni metabolikus hatástalanítódás kívánatos útja is be van építve. A kívánt hatás általában helyhez kötött, és a lágy gyógyszert a kívánt hatás helyéhez közel adminisztráljuk, alkalmazzuk. A legtöbb esetben, tehát, a lágy gyógyszerek farmakológiai aktivitása helyhez kötött, és az e helyről való szétáramlásukat gyors metabolikus hatástalanítás követi, mindennemű nem kívánatos farmakológiai aktivitás illetve toxicitás megelőzése érdekében.

A lágy gyógyszer fogalma 1976-ban lett bevezetve[57] majd 1980-ban kiteljesítve[63-65]. Az eltelt évek során, a lágy gyógyszerek a következő öt különböző csoportba lettek besorolva[3,58,60,61,66]:

1. lágy analógok
2. hatástalan metabolitból kiindulva tervezett lágy gyógyszerek
3. ellenőrzött kibocsátású természetes anyagok mint lágy gyógyszerek
4. aktivált lágy gyógyszerek
5. aktív metaboliton alapuló lágy gyógyszerek.

Mindezen lágy gyógyszercsoportok gyakorlati alkalmazására már számos irodalmi adat létezik[3,60,61,67,68], de a hatástalan metabolit és a lágy analóg megközelítésen alapuló stratégiák bizonyultak a legsikeresebbnek és leghasznosabbnak biztonságos és szelektív gyógyszerek tervezésére. Az előzőekben leírt elveknek megfelelően, e két módszer segítségével olyan anyagok tervezhetők, melyek egy ismert aktív kiindulási vegyület szerkezeti analógjai, de melyek szerkezeteiben egy metabolizmusra – lehetőleg hidrolízisre – érzékeny rész található. Ez lehetővé teszi az ellenőrizhető, egy lépésben történő, hatástalan és nem toxikus részekké való lebomlást, rögtön a kívánt farmakológiai hatás elérését követően és minden másfajta metabolizmust elkerülve. Egy sikeres lágy gyógyszertervezés a következő főbb előnyökkel járhat:

(a) megnövelt terápiás index a nem kívánatos, szisztémás mellékhatások lecsökkentése valamint a reaktív, toxikus közbeeső termékek elkerülése révén ;

(b) a nem lokális valamint a hosszú távon jelentkező toxicitás elkerülése a könnyen megvalósuló metabolizmus eredményeképpen;

(c) a hatás és az eloszlás profiljának leegyszerűsítése az aktív termékek képződésének elkerülésével;

(d) a gyógyszerkölcsönhatások kiküszöbölése a telíthető vagy túlterhelt enzimrendszerekért versengő metabolizmus elkerülésével;

(e) a több komponensű rendszerek által okozott nehézségek leegyszerűsítése.

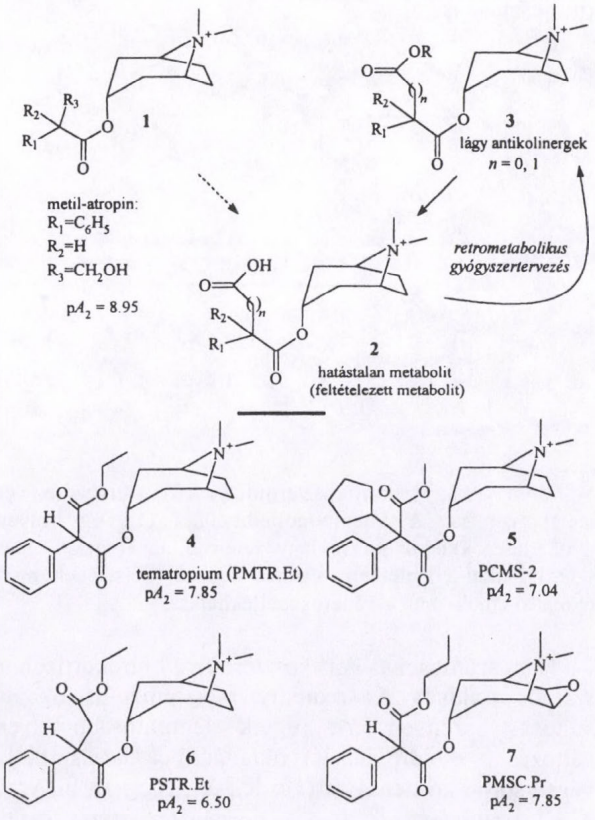
Lágy gyógyszertervezésben nem a metabolizmus elkerülése a cél, hanem annak ellenőrzése és irányítása. Egy, a metabolizmusra érzékeny résznek a szerkezetbe való beiktatásával megtervezhető a metabolizmus okozta lebomlás kívánt útja és elkerülhető a nemkívánatos toxikus, aktív vagy reaktív közbeeső termékek képződése. Ha lehetséges, a hatástalanítás egyetlen, kisenergiájú lépés eredménye kell legyen, olyan hatástalan termékeket eredményezve, melyek gyorsan kiválasztódnak. A legtöbb metabolizmus olyan oxigenázok részvételével történik, melyek nemcsak fajta- de egyénfüggőek is, és melyek serkentett, illetve gátolt működésre egyaránt hajlamosak[69]. Különböző egyénekben egyes, a szervezetbe került idegen anyagok élettartama 10–50-szeres eltéréseket mutathat (pld. antipirin, fenil-butazon, dikumarol)[69]. Ráadásul, a máj monooxigenázreakciói legalább két nagyságrenddel lassúbbak, mint a leglassúbb más típusú enzimes reakciók[70]. Ez a monooxigenázreakciók valódi szubsztrátmolekuláinak alacsony számából adódik, ugyanis a NADPH-citokróm P-450 reduktáz valódi szubsztrátuma nem a szubsztrátum maga, hanem a ferricitokróm P-450–szubsztrát-komplex, amely azonban csak sokkal kisebb koncentrációban van jelen[70]. Ennek következtében tanácsos elkerülni az oxidatív természetű folyamatokat és a könnyen telítődő oxidázokat, és célszerű olyan lágy gyógyszereket tervezni, melyek hidrolízis utján hatástalanodnak. Az is emellett szól, hogy a különböző betegségek megváltoztat(hat)ják a vérben szállított anyagok metabolizmusáért felelős rendszereket, így a mindenütt megtalálható észterázok általi gyors metabolizmus sokkal biztonságosabb megoldás. Kritikus állapotban levő betegek esetén mindenképpen észszerűbb nem a máj illetve vese általi metabolizmusra vagy kiválasztásra hagyatkozni, mivel ezen szervek vérkeringése és enzimaktivitása sérült lehet. Enzimes hidrolízisre érzékeny szerkezetek egyszerű kémiai lebomlással szemben elég stabilak lehetnek ahhoz, hogy a gyógyszerforgalmazáshoz szükséges élettartamuk biztosított legyen.

Lágy antikolinerg anyagok

Az acetil-kolin versenyképes gátlóinak, az antikolinergeknek, számos klinikailag hasznosítható hatásuk van (pupillatágítás, tengeribetegség-megelőzés, helyi váladékképzés gátlása stb.), de különböző mellékhatásaik (szájkiszáradás, fényérzékenység, ingerlékenység, tájékozódásképtelenség, hallucináció, szívelégtelenségek stb.) erősen korlátozzák felhasználhatóságukat[71]. Helyi váladékképzést gátló hatásukat régóta próbálják az izzadás megakadályozására hasznosítani[72], hisz számos antikolinerg anyag, mint például az atropin, szkopolamin vagy ezek kvaterner ammóniumsói izzadásgátló hatása közismert, de használatuk az általuk okozott számos mellékhatás miatt nem engedélyezhető. Egy csak helyileg ható lágy gyógyszer viszont elképzelhető megoldást jelenthetne. Az 1980-as évektől kezdődően, különböző olyan ismert antikolinerg vegyületekből kiindulva, mint például metil-atropin, metil-szkopolamin vagy propántelin, számos helyileg hatásos, de a szervezet más részeiben gyakorlatilag hatástalan lágy antikolinerg anyagot terveztünk és próbáltunk ki laboratóriumainkban[73]. Több ilyen újonnan szintetizált anyag hatásosnak bizonyult mind *in vitro,* mind *in vivo* körülmények között, de a megfelelő „kemény" analógjaikkal ellentétben helyi alkalmazásuk nem járt szisztémás hatásokkal. A lágy gyógyszer elképzelés rugalmasságát és lehetőségeit jól jellemzi az a tény, hogy két egymástól teljesen eltérő lágy antikolinerg csoport volt tervezhető. Az egyik a lágy analóg megközelítésen alapszik és lágy kvaterner analógokat foglal magába[65,74], a másik újabban volt tervezve és a hatástalan metabolit módszerén alapszik (3. ábra).

A hatástalan metabolit módszer esetében, kiinduló vegyületként metil-atropin (fenil-malonát sorozat: **3**, $n = 0$[75-79]; fenil-szukcinát sorozat: **3**, $n = 1$[80]), illetve a hasonló szerkezetű metil-szkopolamin (fenil-malonát sorozat[81]; fenil-szukcinát sorozat[82]) szolgált. E módszer azon az elképzelésen alapszik, hogy az atropin illetve metil-atropin (**1**) benzil-hidroxi-csoportja a megfelelő karboxilsavvá (**2**, $n = 0$) – egy feltételezetten hatástalan

metabolittá – oxidálható, melynek megfelelő észterezése visszaállíthatja az aktivitást, de ugyanakkor a könnyed hidrolízises hatástalanítás útját is biztosíthatja. Ki kell hangsúlyoznunk azt, hogy a **2**-es sav csak egy feltételezett metabolit, mivel az atropin metabolizmusának tanulmányozásakor nem találtak kimutatható mennyiséget belőle[71,83].

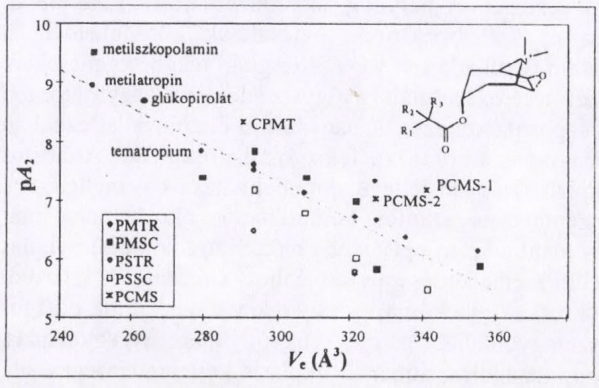


3. ábra. Hatástalan metabolit-megközelítésen alapuló lágy antikolinergek tervezése. Az egyes lágy antikolinerg sorozatok néhány jellegzetes képviselőjének szerkezete is fel van tüntetve, pld. a metil-atropin–analóg fenil-malonát (**3**, n = 0, PMTR) és fenil-szukcinát sorozat (**3**, n = 1, PSTR) valamint a szorosan rokon metil-szkopolamin–analóg sorozatok (PMSC, PSSC), a megfelelő kísérletileg meghatározott pA_2 értékekkel együtt.

A hatástalan metabolit-csoportba tartozó lágy antikolinergek (**3**) jó aktivitásúak, mint azt például a tematropium (**4**) 7,85-ös, az atropinéval (8,29) összehasonlítható, görcsoldó pA_2 értéke is mutatja. Szisztémás *in vivo* hatásuk viszont a „kemény" atropinénál sokkal rövidebb volt. Ennek megfelelően, amikor az atropin és tematropium (**4**) azonos pupillatágító hatású koncentrációit összehasonlítottuk, ugyanazon maximális pupillatágulat volt észlelhető, de a lágy gyógyszer okozta tágulat időfüggésének görbe alatti területe az atropinénak csak 11-19%-a volt[75,77]. Ez összhangban van a lágy gyógyszer könnyed hidrolízises hatástalanítási mechanizmusával. A **4**-es anyag szív- és érrendszeri hatása úgyszintén ultrarövidnek bizonyult. Amíg az intravénásan adagolt 1 mg/kg atropin vagy metil-atropin több mint két órán keresztül teljesen megszüntette az acetilkolin-injekció illetve a bolygóideg elektromos ingerlése okozta bradikardiát (ritkult szívverést), addig a hasonló mennyiségű és hasonlóan adagolt tematropium (**4**) muszkarin hatása mindössze csak 1-3 percig tartott. Még ezen adag tízszerese (10 mg/kg) sem eredményezte az antikolinerg hatás lényegesebb meghosszabbítódását, pedig ez az azonos hatású koncentrációnál már lényegesen több volt.

A metil-szkopolamin megfelelő észter-analógjai (pld. **7**) még biztatóbb eredményeket adtak, és közülük több a megfelelő lágy metil-atropin–analógnál is hatásosabbnak bizonyult[81]. Az etil-észter analóg hatása a tropikamidénál is rövidebb volt, és a lágy gyógyszer megközelítésnek köszönhetően, a nem kezelt szem – a metil-szkopolamin adagolásával ellentétben – nem mutatott pupillatágulást.

Más lehetséges lágy antikolinerg szerkezeteket is tanulmányoztunk, például a ciklopentil-származékokat (**5**) (PCMS-2)[79] vagy a metil-atropin[80] illetve metil-szkopolamin[82] különböző fenil-szukcin analógjait. Az **5**-ös anyag karbakol-gerjesztett bradikardia elleni védőhatása patkányokban az atropinéval azonos erősségű, de lényegesen rövidebb időtartamú volt (15-30 perc több mint 2 órával szemben)[79]. Valamennyi vizsgálat igazolta ezen antikolinerg anyagok csak rövid időtartamú és helyhez kötött hatást eredményező lágy jellegét, megerősítve annak lehetőségét, hogy biztonságos, helyileg alkalmazható gyógyszerekké válhatnak. Ilyen viszonylag nagyszámú új szerkezetre és *in vitro* hatásra vonatkozó adattal rendelkezve, ésszerűnek tűnt kivizsgálni egy mennyiségi szerkezet-hatás összefüggés (QSAR) felállításának lehetőségét. Már az első ilyen vizsgálat, melyet mindössze 14 olyan antikolinerg anyagon végeztünk melyekben az észtercsoportot három szénatom választja el a kvaterner fejtől, kimutatta, hogy a molekula mérete igen fontos aktivitásmeghatározó tényező[84].



4. ábra. A kísérletileg meghatározott pA_2 értékek és a számolt molekuláris térfogatok (V_e) közötti korreláció azon antikolinerg anyagsorozatokra, melyek kvaterner feje és észtercsoportja között három szénatom található. PTMR: fenil-malonát atropin-analógok, PMSC: fenil-malonát szkopolamin-analógok, PSTR: fenil-szukcinát atropin-analógok, PSSC: fenil-szukcinát szkopolamin-analógok.

Egy újabb, immár 28 anyagon végzett tanulmány megerősítette ezt a megállapítást[79]. Az AM1[39] optimalizált szerkezeteken számolt effektív molekuláris térfogat (V_e)[8], mint a molekuláris méret mértéke, egymagában képes a tengerimalac-csípőbél

(ileum) tanulmány által mért pA_2 értékek szórásának mintegy 70%-át megmagyarázni (4. ábra):

$$pA_2 = 16{,}273(\pm 1{,}192) - 0{,}0298(\pm 0{,}0038)V_e$$
$$n = 28,\ r = 0{,}835,\ \sigma = 0{,}565,\ F = 59{,}96 \qquad (13)$$

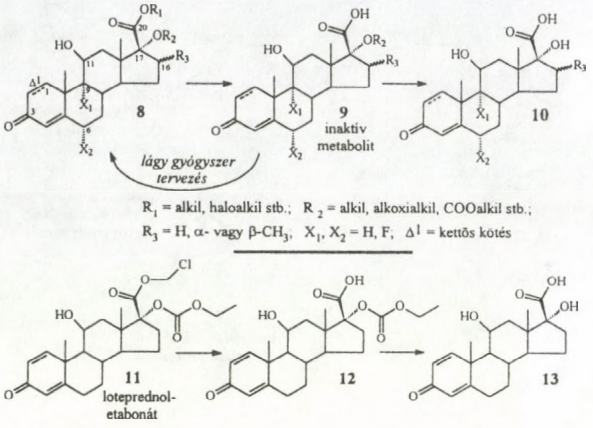
Ez egyértelmű jele annak, hogy ezen antikolinerg anyagok esetében a receptor(ok)nál a térbeli- és mérethatároknak meghatározó szerepük van. Újabb anyagok tervezésekor ezt figyelembe kell majd venni. A fenti megfigyelés arra is jó példa, hogy aránylag egyszerű számítógépes és QSAR vizsgálatok is hasznos következtetéseket eredményezhetnek (4. ábra). A 4-es ábrán az is látható, hogy a fenil-szukcinát sorozat valamivel kevésbé hatásos, mint a jobb izoszterikus analógiát biztosító fenil-malonát sorozat.

Lágy kortikoszteroidok

A lágy gyógyszertervezés a gyulladáscsökkentő kortikoszteroidok területén is sikeresnek bizonyult. A hagyományos kortikoszteroidok igen hasznos gyógyszerek, de számos mellékhatásuk erősen korlátozza használhatóságukat. A kortikoszteroidok oxidatív és/vagy reduktív metabolizmusa számos szteroid metabolit képződését eredményez(het)i, minek következtében nem kívánatosan bonyolult helyzetek alakulhatnak ki. Az ebből származó gondok kiküszöbölésére irányuló számos sikertelen próbálkozást követően, egy klasszikus lágy gyógyszer megközelítés alapján, nemrégiben sikerült egy olyan aktív, mellékhatások nélküli kortikoszteroidot tervezni, mely 1998-ban megkapta az FDA (*U. S. Food and Drug Administration*) végső jóváhagyását.

A műtét, sebesülés, allergia, fertőzés, kötőhártya- vagy uveagyulladás okozta szemgyulladás kellemetlen és komoly gondokat okozhat, sőt akár látásvesztéshez is vezethet. A helyileg alkalmazott kortikoszteroidok, jó és szélesspektrumú hatásuknak köszönhetően, a szem gyulladásos vagy allergiás megbetegedéseinek kezelésére használt gyógyszerek egyik legfontosabb csoportját képezik. A nagyszámú ellenjavallat azonban szigorúan korlátozza felhasználhatóságukat. Általános kortikoszteroid-jellegű mellékhatásaik mellett, a szemben is számos komplikációt okozhatnak, mint például a szem belsejében mért (intraokuláris) nyomás (IOP) emelkedése és az ehhez kapcsolódó szteroid-okozta glaukóma, hályogképződés, másodlagos szemgyulladás, gátolt sebgyógyulás, uveagyulladás, pupillatágulás, átmeneti okuláris kellemetlenségek stb. A kortikoszteroidok szembe való adagolása általában a szemvíz kiáramlásának megnehezítése révén okoz emelkedett intraokuláris nyomást, de a szemvíz csökkent kiáramlásának pontos mechanizmusa nem ismert[85].

Az 1998 márciusában az FDA által két szemészeti készítmény (Lotemax™, Alrex™) hatóanyagaként jóváhagyott loteprednol-etabonát (**11**, 5. ábra), egy, a lágy gyógyszer elképzelés alapján tervezett szteroid[86-101], lágy jellegéből adódóan nélkülözi mindezen komoly mellékhatásokat. Ennek köszönhetően jelenleg az egyetlen kortikoszteroid, melynek használatát az FDA jóváhagyta valamennyi gyulladásos és allergiás szembetegség kezelésére, beleértve a hályogműtétet követő gyulladás, az uveagyulladás, az allergiás kötőhártya-gyulladás és az óriásszemölcsös kötőhártya-gyulladás (GPC, a kontaktlencse illetve tisztítószere által okozott allergiás szemgyulladás) kezelését. Jelenleg folyamatban van a loteprednol-etabonát asztma, orrnyálkahártya-gyulladás, vastagbélgyulladás és bőrgyógyászati problémák kezelésére való kiterjesztése is.



5. ábra. Lágy kortikoszteroidok (**8**) tervezése és metabolizmusa. A loteprednol-etabonát (**11**), egy olyan gyulladáscsökkentő hatású lágy szteroid, amelynek – más szteroidokkal ellentétben – nincs a szem belsejében mért nyomást emelő nem kívánatos mellékhatása.

Mint számos más kortikoszteroid, a hidrokortizon is számos oxidatív és reduktív metabolizmus okozta változást szenved. Az egyik legfontosabb ilyen változás a dihidroxiacetát oldallánc oxidálása, mely végső soron kortiénsavat (**10**: R_3, X_1, X_2 = H, hiányzó Δ^1) eredményez.[102] A kortiénsav az egyik legjelentősebb vizeletben kiválasztódó metabolit, és mivel nincs kortikoszteroid hatása ideális kiinduló vegyület a lágy gyógyszertervezés hatástalan metabolit megközelítése számára[60,103,104]. A tervezés során (5. ábra) közvetlenül felhasználhatjuk a 17α és 17β oldalláncokon található fontos farmakofor csoportokat. Elképzeléseink szerint, az α-hidroxi- és β-karboxil-csoportok izosztérikus/izoelektronikus helyettesítése egy megfelelő észter- vagy más csoporttal, a mellékhatások elkerülésével egyidejűleg visszaállíthatja a kortikoszteroid hatást. A 17α-csoport és a szokásos aktivitásjavító szerkezeti módosítások (Δ^1 bevezetés, 6α vagy 9α fluor-, 16α vagy 16β metil-szubsztitúció) mellett, a 17β-karboxicsoport módosítása számos, különböző aktivitású analógot eredményezett, melyek általános szerkezete (**8**) az 5. ábrán látható. Az első ilyen lágy szteroidok az 1970-es évek végén lettek előállítva, majd 1980-81-ben az Otsuka japán vállalattal való együttműködés során a szintézissel kapcsolatos problémákat rendszeresebben is tanulmányoztuk. Az évek során, több mint 120 lágy szteroid lett szintetikusan előállítva. Mint kiderült, az aktivitáshoz kritikus jelentőségű a 17β haloészter és az újonnan bevezetett 17α karbonát-[89] illetve éter-csoport[105], melyek a leghatásosabb szerkezeteket eredményezték. A stabilitás növelésének érdekében

17α észterek helyett 17α karbonátokra összpontosítottunk. Ezzel egyúttal az is elkerülhető, hogy a 17β észter hidrolízisét követően a 17α észterekből vegyes anhidridek keletkezzenek. Az ilyen vegyes anhidrideknek feltételezhetően toxikus és alighanem hályogképző hatásuk is van. A szteroidok hályogképző mechanizmusa még nem teljesen tisztázott[106], de a legáltalánosabban elfogadott feltételezés[107-110] szerint ez a szteroid C-20-as ketoncsoportja és például a fehérjékben található lizin ε-aminocsoportok mint nukleofil csoportok közötti Schiff-bázis képződésével történik. Ez a szomszédos C-21 hidroxilcsoport közreműködésével történő Heyns-féle átrendeződést[111] követően egy stabil ketoimint eredményez (ld. 6. ábra). E kovalens kötés létrejötte destabilizálja a fehérjék szerkezetét és további változásoknak (pld. oxidáció) is utat nyit, végső soron hályogkialakuláshoz vezetve. Kisebb elektrofilitásuk miatt a karbonátok várhatóan kevésbé reakcióképesek, mint a megfelelő észterek. A 17α karbonátok a kortikoszteroidok egy új csoportját alkotják, és mint kiderült nehezen előállíthatóak a szokásos kortikoszteroid-származékokból, de a C-21-es szén oxidációs eltávolítása után a szintézis meglehetősen könnyűnek bizonyult[89]. Az előállított anyagok aktivitása klasszikus vattacsomó-granulóma-teszt valamint emberi érösszehúzódás-tanulmányok segítségével lett felbecsülve[58,60,66,112,113]. A számos előállított 17β-észter aktivitása igen különbözőnek bizonyult. Mivel ez a pozíció fontos farmakofor szerepet tölt be, kisebb módosításokra is meglehetősen érzékenynek bizonyult, eléggé leszűkítve a választási lehetőségeket. Például, míg a klórmetil- vagy fluormetil-észterek hatásosnak bizonyultak, a klóretil- vagy a α-klóretilidén-származékok majdnem hatástalanok maradtak. Az egyszerű alkil-észterek szintén gyakorlatilag hatástalanoknak mutatkoztak. Következésképpen, különböző 17α-karbonátokat és szteroidvázat módosító csoportokat tartalmazó klórmetil-észter-származékok lettek további kivizsgálásokra kiválasztva. Mint azt a gyulladásgátló hatás és a csecsemőmirigyen okozott kár hatásának hányadosaként értelmezett terápiás index mutatja (1. táblázat), a klasszikus szteroidok, hatásosságuktól függetlenül hasonló terápiás indexszel rendelkeznek, miközben a végső előállításra kiválasztott lágy szteroid, a loteprednol-etabonát, lényeges javulást mutat. Az előállított lágy szteroid szerkezetek közül több is nemcsak lényegesen megjavult terápiás indexszel rendelkezett, de meglehetősen hatásos is volt[103,114]. Patkánytüdő-citoszol kortikoszteroid-receptorjaival végzett kötődési tanulmányok nemrégiben kimutatták, hogy több lágy szteroid kötődési affinitása megközelíti, sőt felülmúlja az ismert leghatásosabb kortikoszteroidokét.

A végső, legmegfelelőbb jelölt kiválasztása több szempont figyelembevételével történt. A terápiás index mellett például a szintetikus előállítás problémáit és a „lágyságot" (a metabolizmus általi dezaktiválás könnyedségét és gyorsaságát) is figyelembe kellett venni. Egy, a prednizolonból származó lágy szteroid, a loteprednol-etabonát (**11**, klórmetil-17α-etoxi-karboniloxi- 11β-hidroxil- 3-oxoandroszta- 1,4-dién, 17β-karboxilát), lett klinikai kifejlesztésre kiválasztva és végső soron egy új szemészeti gyulladásgátló/antiallergiás gyógyszerré sikeresen kifejlesztve. Nyulakon[90,93] és patkányokon[94] végzett előzetes tanulmányok igazolták, hogy tervezésének megfelelően a loteprednol-etabonát valóban hatásos, metabolizmusa a megtervezett utat követi és a keletkező metabolitok (**11**, **12**) tényleg hatástalanok[89]. A keletkező metabolitok változatlan gyógyszerhez viszonyított aránya a szaruhártyában volt a legmagasabb, ami arra enged következtetni, hogy a metabolizmus elsősorban itt zajlik le[90]. A vízcsarnokban mért loteprednol-etabonát-koncentráció idő-függése megegyezett a szaruhártyában mért koncentrációéval, de a megfelelő koncentrációértékek mintegy 100-szor alacsonyabbak voltak, arra utalva, hogy a vízcsarnokban található loteprednol-etabonát a szaruhártyából kerül oda. Mivel a vízcsarnokban magas koncentrációban jelen levő kortikoszteroidok megváltoztathatják a rostos köteg finomszerkezetét, lecsökkent folyadékkifolyást és ezáltal megnövelt intraokuláris nyomást okozva, a loteprednol-etabonát esetén kevésbé várható e nyomás emelkedése. Intravénás adagolást (5 mg/kg) követően a loteprednol-etabonát kiválasztása zárószakaszának felezési ideje ($t_{1/2}$) kutyákban 2,8 óra volt[95]. Farmakokinetikai tanulmányok egyértelműen arra utaltak, hogy szisztémás felszívódás esetén a loteprednol-etabonát gyorsan hatástalan metabolittá (**12**) alakul, és elsősorban epe valamint vizelet útján távozik a szervezetből[94,95,98]. Adagolása a szem belsejében mért nyomásra nincs lényeges hatással, mint azt előbb nyúl-[93], majd később emberkísérletek során is igazolták[115,116]. Mint azt egy összesített adatokon alapuló tanulmány kimutatta, hosszú távú (≥ 28 nap) loteprednol-etabonátos (0,5% vagy 0,2%, n = 901), hordozó közeges (vehikulum) (n = 583) vagy prednizolon-acetátos (1%, n = 164) kezelés esetén, a betegek 1,7%, 0,5% ill. 6,7%-ánál jelentkezett 10 Hgmm-nél magasabb – elkerülni vágyott, de a szteroidkezelésre oly jellemző – intraokuláris nyomásemelkedés[116]. A loteprednol-etabonáttal kezelt betegek esetén 10 Hgmm-nél magasabb nyomásnövekedés 15 betegnél következett be, de ebből 11 a GPC tanulmány részese volt, ahol a magasabb előfordulási arány alighanem a gyógyszert magukba szívó kontakt lencsék gyógyszervisszatartó hatásának tulajdonítható. Kontakt lencsét nem viselő betegek esetében, ugyanezek az adatok 0,6%, 1,0% illetve 6,7% voltak. Megállapítható tehát, hogy a loteprednol-etabonát klinikailag jelentős intraokuláris nyomásemelkedést okozó mellékhatása a prednizolon-acetátéénál jóval kisebb és kontakt lencsét nem viselő betegek esetében megegyezik a hordozó közegével.

Klinikai tanulmányok azt is kimutatták, hogy a loteprednol-etabonát hatékony és biztonságos kezelést biztosít kontakt lencse viselése következtében kialakuló óriásszemölcsös kötőhártya-gyulladás (GPC)[117-119], allergiás kötőhártya-gyulladás[120-122], műtétet követő gyulladás[123,124] valamint

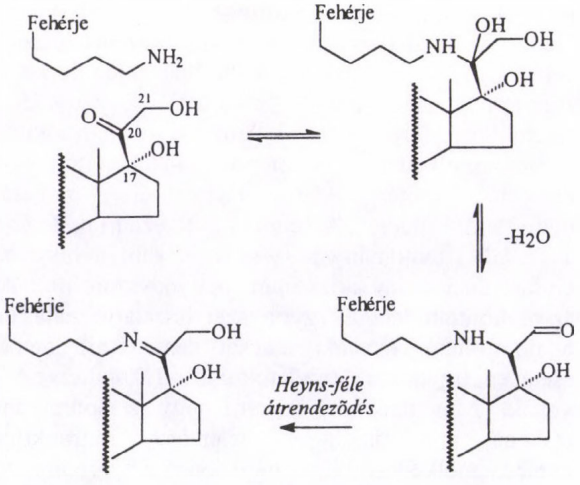
uveagyulladás[125] kezelésére is. A közelmúltban Noble és Goa részletesen összefoglalta az ezzel kapcsolatos lényegesebb klinikai eredményeket[126].

1. táblázat. *A loteprednol-etabonát és néhány klasszikus szteroid terápiás indexe.*

Vizsgált vegyület ($n = 8$)	ED_{50}[a]	Relatív hatás	TD_{50}[b]	Rel. hatás	TI[c]
Loteprednol-etabonát (0,1%)	178,0	0,48	10.000	0,02	24,0
Hidrokortizon-17α-butirát (0,1%)	121,0	0,70	369	0,57	1,3
Betametazon-17α-valerát (0,12%)	84,8	1,00	212	1,00	1,0
Klóbetazon-17α-propionát (0,1%)	2,9	29,70	11	19,30	1,5

[a]Gyulladásgátló hatás (μg/vattacsomó). [b]Timolízishatás (μg/vattacsomó). [c]Terápiás index, mint a viszonylagos hatások aránya; a jobb viszonyítás kedvéért a betametazon-17α-valerát megfelelő arányának értéke önkényesen 1-nek lett választva.

E szteroid, lágy jellegéből adódóan, még hosszas, szembe való adagolást követően sem mutatható ki a szisztémás keringésben[127]. Mind a loteprednol-etabonát, mind a legfontosabb metabolitjának (**12**) vérplazma-koncentrációja a mérhetőség alsó határa (1 μg/l) alatt maradt tíz egészséges önkéntesben, akik két napig naponta 8-szor majd ezt követően 41 napig naponta 4-szer kapták a gyógyszert[127]. Előzetes állatkísérletek biztató eredményei alapján, a már eddig jóváhagyott felhasználásokon kívül, a loteprednol-etabonát vastagbélgyulladás, atópiás bőrgyulladás és asztma kezelésére való kifejlesztése is folyamatban van[97,98].



6. ábra. A szteroidok hályogképző mechanizmusa a legáltalánosabban elfogadott feltételezésnek megfelelően. A szteroid C-20-as ketoncsoportja és egy nukleofil csoport, mint pld. a fehérjékben levő lizin ε-aminocsoportja, előbb egy Schiff-bázist alkot, amit aztán egy, a szomszédos C-21 hidroxilcsoport közreműködésével történő Heyns-féle átrendeződés követ egy stabil ketoimint eredményezve.

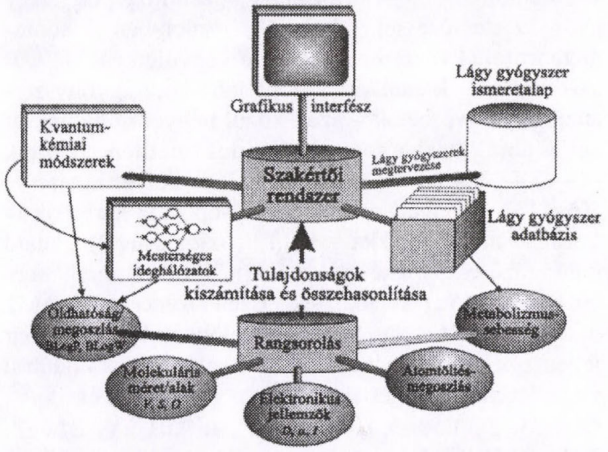
Számítógépes tervezés

Az utóbbi években gyors fejlődésnek indult retrometabolikus gyógyszertervezés rugalmasságának köszönhetően, a legtöbb kiindulási vegyület esetén nagyszámú lehetséges gyógyszerjelölt tervezhető, de a legígéretesebb gyógyszer(ek) kiválasztása közülük időigényessé és nehézkessé válhat. A már említett számítógépes módszerek segítségével, melyek a molekuláris térfogat, felület, töltéseloszlás, polarizálhatóság, vízoldhatóság, megoszlási hányados és más molekuláris jellemzők kiszámolását szolgálják, lehetővé vált nemcsak a minőségi, de a mennyiségi tervezés is[7,8,10-12,15,37,42]. Az itt leírt szerkezettervező szabályokat és a már kifejlesztett tulajdonság-modellező számítógépes módszereket egyesítő – az új szerkezetek létrehozására és egy hasonlóságon alapuló rangsor biztosítására képes – szakértői rendszer (*expert system*) kiépítésével (7. ábra), a mennyiségi tervezés még hatékonyabbá vált[4,128-132]. E megközelítés, általános jellegéből adódóan, lényegében bármilyen kiindulási vegyület esetén használható.

A grafikus interfész a megfelelő kémiai szerkezetek felvázolására, módosítására és bemutatására használható. A lágy kémiai adatbázisnak a különböző, a tervezés szempontjából érdekes szerkezetek és mellékszerkezetek aktivitását, metabolizmusát, stabilitását, megoszlási és oldhatósági tulajdonságait leíró adatokat kell – kereshető módon – tartalmaznia. A szakértői rendszer ismeretalapja (*knowledge base*) magába kell foglalja mindazon szabályokat melyek alapján a lágy szerkezetek létrehozhatóak egy adott kiindulási vegyületből, és képesnek kell lennie ezen új szerkezetek interaktív módon történő létrehozására. Ezen kívül a hatástalan metabolitok megjóslására is alkalmas kell legyen. A kvantumkémiai módszerek a szerkezetek optimalizálását szolgálják. Olyan fejlett szemiempirikus módszerek, mint pld. az AM1[39], erre a célra megfelelőnek tűntek, mivel aránylag gyorsak, de egyúttal kellően pontosak is ahhoz, hogy az általuk számolt szerkezetek szerkezeti jellemzői és keletkezési hői a kísérleti értékekkel jól egyezzenek. Számos módszer létezik már, mely ezen szerkezetek felhasználásával különféle jellemzők kiszámítására használható. A regressziós analízisen alapuló modellek mellett, a mesterséges ideghálózatok is ide tartoznak. Ez utóbbiak olyan számítógépes módszerek, melyek idegsejteket modellező összekapcsolt egységekből felépített rétegeik segítségével megkísérlik az agyműködést utánzását[133]. Mivel a kellően „betanított" ideghálózatok robusztusak és azzal az előnnyel rendelkeznek, hogy ismereteik a betanítási halmaz eredeti korlátjain kívül is használhatóak, alkalmazásukra számos új lehetőség nyílt a QSAR és a gyógyszertervezés területén is[134]. Jól használhatók „homályos" (*fuzzy*) mintafelismerésre is.

A szakértői rendszer magába foglalja mindezen, a lágy kémiai vegyületek létrehozásához, összehasonlításához és rangsorolásához szükséges, szabályokat és egységeket. A molekuláris méret, elektromos jellemzők, oldhatóság és töltéseloszlás

hasonlóságán alapuló rangsoroláson kívül, azon anyagok kiválasztása illetve kiszűrése is lehetséges kell legyen melyeknek valamely jellemzője egy bizonyos előírt tartományba (pld. $2 < \log P_{o/v} < 4$) esik.



7. ábra. A lágy gyógyszertervezés számítógépes szakértői rendszerének felépítése.

Szerkezetek létrehozása

A rendszer egyik fontos része azon szabályok összessége, melyek alapján a kiinduló vegyület egyes részszerkezeteinek a retrometabolikus gyógyszertervezés alapelveinek megfelelő átalakítása történik. Jelenleg a lágy gyógyszer megközelítés két legsikeresebb stratégiája, a hatástalan metabolit és a lágy analóg megközelítés, van számítógépesítve. A program képes a kiinduló anyag szokásos oxidációs metabolitjait létrehozni, tehát például képes a kiinduló vegyületben található $-CH_3$, $-CH_2OH$ vagy egyéb alkilcsoportok megtalálására és $-COOH$ vagy $-(CH_2)_n-COOH$ csoportokkal való helyettesítésére. Úgyszintén képes a fenilcsoportok ($-C_6H_5$) megkeresésére és fenolcsoportokkal ($-C_6H_4OH$) való helyettesítésére stb. A számítógép tehát képes új lágy gyógyszerszerkezetek létrehozására, előbb azonosítva a kiinduló vegyület olyan metabolizmusra alkalmas csoportjait, mint pld. a metil-, hidroximetil- illetve egyéb alkilcsoportok, majd ezek $-CH_3/-CH_2OH \rightarrow -COOH \rightarrow -COOR$ típusú átalakítását végrehajtva. E program lágy analóg vegyületeket is képes létrehozni a szomszédos metilén/hidroximetilén csoportok azonosításával, majd ezek izoszterikus/izoelektronikus módon való helyettesítésével megfelelő észter –O–CO–, fordított észter –CO–O– vagy egyéb hasonló tulajdonságokkal rendelkező csoportok felhasználásával.

Rangsorolás

Mivel egyes esetekben igen nagyszámú ilyen szerkezetek hozhatók létre, és mivel ezek szintézise illetve kipróbálása igen időigényes lehet, bármilyen aktivitással és/vagy toxicitással kapcsolatos előrejelzés értékes lehet. A lágy gyógyszerek általunk használt rangsorolása azon a feltételezésen alapszik, hogy mivel a kiinduló vegyület egy már ismert hatásos anyag, ezért a jobb izoszterikus/izolektronikus hasonlóságot mutató szerkezetek egyben ígéretesebb gyógyszerjelöltek is. Az itt leírt szakértői rendszer annak alapján rangsorolja a létrehozott lágy gyógyszerjelölteket, hogy a szemiempirikus AM1 módszerrel optimalizált szerkezetekre számolt jellemzőik mennyire hasonlítanak a kiindulási vegyület megfelelő jellemzőire. Mint már említettük, ezen számítások a számítógépes teljesítmény egyenletes exponenciális növekedésnek köszönhetően a legtöbb, az orvosi kémia szempontjából fontos molekula esetében, ma már minden különleges hardver vagy időigény nélkül végrehajthatóak.

Mivel a legtöbb újonnan létrehozott molekula szerkezete igen hasonló (sokszor szerkezeti izomer), célszerű minél több és minél jellemzőbb tulajdonságot figyelembe venni a rangsor kialakítása során. A program jelen változatában az izoszterikus/izoelektronikus viszony leírása négy különböző osztályba sorolt jellemző segítségével történik. A négy osztály – molekuláris méret/alak (V, térfogat; S, felület; O, ovalitás), elektronikus jellemzők (D, dipólusmomentum; α, átlagos polarizálhatóság; I, ionizációs potenciál), oldhatóság/megoszlási jellemzők ($\log W$, $\log P_{o/v}$), a változást nem szenvedett részek atomtöltés-megoszlása – mindegyike azonos súlyozással kerül beszámításra. Ezen jellemzők mindegyike megtalálható vagy kiszámítható az optimalizálás végeredményéből, és mivel mindegyikük fontos szerepet tölt be a kötődési- és a szállítási-tulajdonságok meghatározásában az izoszterikus/izoelektronikus hasonlóság kellő leírását biztosítják. Egy különálló részprogram a lehetséges metabolitok és a megfelelő metabolizmus-sebességek felbecslését szolgálja a hasonló szerkezetek kísérleti adatait felhasználva.

A méret és az oldhatóság/megoszlás jellemzőit az előző fejezetekben már tárgyaltuk. A dipólusmomentumnak (D) és az átlagos polarizálhatóságnak (α) fontos szerepe van a molekulák között ható (intermolekuláris) erők és receptorkötődés meghatározásában, ezért a lágy szerkezetek és a kiinduló vegyület mennyiségi összehasonlításában is hasznosak lehetnek. Az ionizációs potenciál (I), szintén fontos elektronikus jellemző, mely ugyanezen osztályba lett sorolva. Nemcsak az ionizációhoz közvetlenül kapcsolódó folyamatokban van szerepe, hanem a két molekula között ható van der Waals vonzó erők között általában túlsúlyban levő diszperziós (London) erők energiájának (E_{diszp}) leírásában is[135]:

$$E_{diszp} \approx -\frac{3I_1I_2}{2(I_1+I_2)}\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6} \qquad (14)$$

A molekula meg nem változtatott részeinek és a kiinduló vegyület megfelelő részeinek töltésmegoszlását Mulliken populációs analízissel számolt részleges atomtöltések segítségével hasonlítjuk össze. Erre a célra egy aránylag egyszerű jellemzőt, a molekulák közös atomjain levő töltések különbsége négyzetösszegének négyzetgyökét használjuk. Így számszerűen jellemezhető a helyettesítés által a molekula meg nem változtatott részein okozott

változás, ami hasznos lehet azon jelöltek kiválasztásában, melyek farmakofor részein nem történt jelentősebb töltés-újraelosztás. Nagyobb értékek a kiindulási vegyülethez viszonyított számottevőbb töltés-újraelosztást jeleznek. Az összehasonlítás céljára ezen értékek csak kellő körültekintéssel használhatók, mivel csak tájékoztató jellegűek és előnyben részesíthetik azon helyettesítéseket, melyek az összehasonlításra használt részektől távolabb esnek.

Mivel mindezen jellemzők különböző mértékegységekben vannak mérve és különböző értéktartományokban változnak, egy rangsorolási tényezőt (*ranking factor*, RF) kellett bevezetnünk. Ennek érdekében először kiszámoljuk a kiindulási vegyülettől való eltérések értékét, majd minden P jellemző esetében azon i szerkezetnek melynek a kiindulási vegyülethez viszonyított abszolút különbsége, $\Delta_i = \mathrm{Abs}(P_i - P_0)$, a legkisebb egy egységnek megfelelő RF értéket ($RF'_P = 1$) feleltettünk meg. Az összes többi j analóg esetében a megfelelő különbség relatív értékét használjuk RF-ként ($RF'_P = \Delta_j/\Delta_i$). Ezután kiszámoljuk a négy kategória mindegyikéhez tartozó átlag RF értékeket – méret/alak: $RF_S = (RF_V + RF_S + RF_O)/3$, elektromos/elektronikus: $RF_\varepsilon = (RF_D + RF_\alpha + RF_I)/3$, oldhatóság/megoszlás: $RF_\pi = (RF_{\log P} + RF_{\log W})/2$, atomtöltés-megoszlás: RF_2. A végső érték ezen négy RF érték átlaga, $RF = (RF_S + RF_\varepsilon + RF_\pi + RF_2)/4$. Kisebb értékek jobb hasonlóságot jeleznek. Ez a módszer esetleg túl kedvezően ítélhet meg olyan anyagokat, melyek valamely jellemzője a kiindulási vegyületéhez nagyon hasonló értékű, de kellően nagyszámú jellemző figyelembevételével ennek lehetősége valamelyest csökkenthető.

Egy adott kiindulási vegyület kiválasztása után, egy biztonságosabb analóg megtervezésének folyamata már jól behatárolt. A teljes számítógépes tervezés folyamata az alábbi hat fontosabb lépésből áll:

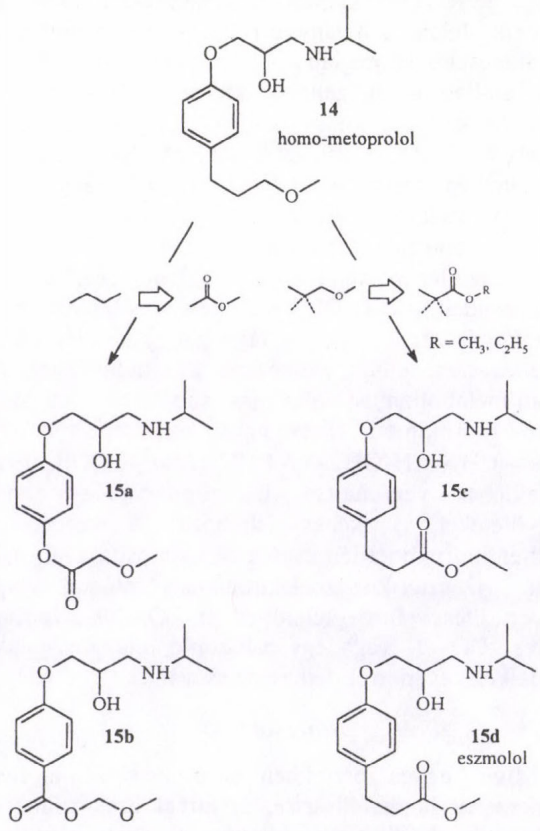
1. lágy gyógyszerek szerkezeteinek létrehozása;
2. a kiindulási vegyület(ek) és a kiválasztott lágy gyógyszerek szerkezetének kvantumkémiai optimalizálása;
3. a méret- és alakjellemzők kiszámolása (V, S, O);
4. a megfelelő elektronikus jellemzők és töltésmegoszlások kiszámolása;
5. log $P_{o/v}$ és log W kiszámolása vagy a regressziós analízisből származó egyenletekből, vagy az ideghálózat módszerének felhasználásával;
6. a lágy gyógyszerjelöltek rangsorolása.

A kiválasztott legjobb gyógyszerjelöltek szintézisét és kísérleti vizsgálatát követően a módszer esetleg tovább is finomítható; például, a rangsorolásban felhasznált jellemzők súlyozási aránya a kapott kísérleti eredmények alapján kiigazítható. A következő fejezetben néhány illusztratív példát mutatunk be ezen számítógépes tervezésre.

Illusztratív példák

Eszmolol

A bemutatást egy formális számítógépes lágy gyógyszertervezéssel kezdjük, melyben homo-metoprolol (**14**) szerepel kiinduló vegyületként[131,132]. E szerkezetből kiindulva különböző lágy gyógyszer-analógok tervezhetők – ezek közül négyet mutatunk itt be (8. ábra), melyek a szomszédos metiléncsoportok –O–CO– vagy –CO–O– funkciók helyettesítésével (**15a, 15b**), illetve a metoxi-metilcsoportok karboxilsav típusú metabolitokká való oxidálásával, majd különböző észterekké való átalakításával (R metil vagy etil) (**15c, 15d**) keletkeztek. Ezen szerkezetek AM1 optimalizálását követően az előbbiekben említett jellemzők mindegyike kiszámítható. A kiindulási vegyület megfelelő értékei: V: 290,71 Å^3, S: 371,35 Å^2, O: 1,75, D: 1,50 D, α: 23,15 Å^3, I: 9,01 eV, BLogP: 3,09, BLogW: 0,77. A kapott hasonlósági rangsor, a hasonlatosság csökkenő sorrendjében, a 2-es táblázatban van összefoglalva. A töltésmegoszlások az aromás gyűrű és a β-aminoalkohol oldallánc atomjain lettek összehasonlítva (a hidrogéneket is beleértve). E rangsorolás különlegessége az, hogy a kapott eredmények gyakorlatilag valamennyi kategóriában az intravénás klinikai használatra 1986-ban jóváhagyott ultrarövid-hatású β-blokkoló eszmolol szerkezetét (**15d**) jelzik, mint a kiemelkedően legjobb analóg.

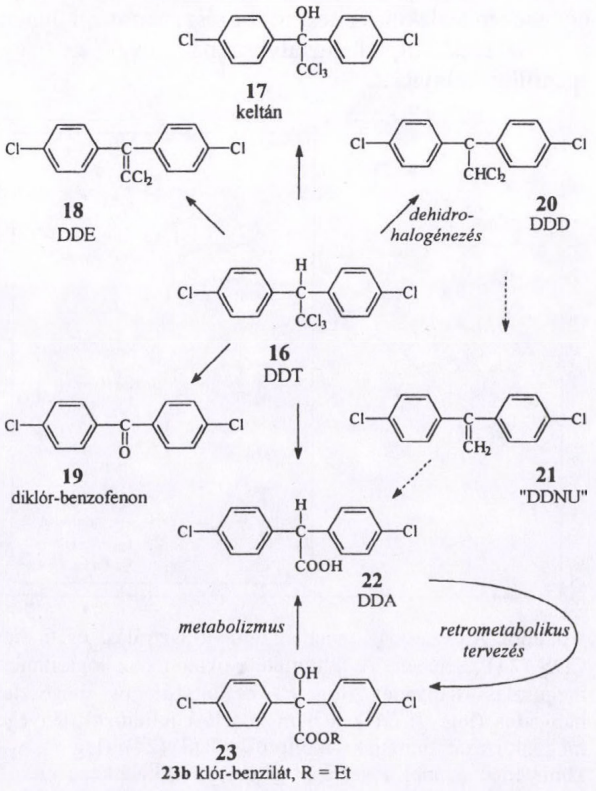


8. ábra. Homo-metoprololból (**14**) kiinduló formális számítógépes lágy gyógyszertervezés. A létrehozott négy lágy gyógyszerjelölt között az eszmolol (**15d**) is megtalálható.

2. táblázat. *Homo-metoprolol–analógok rangsora.*

	RF_s*	RF_ε	RF_p	RF_z	RF
15d (eszmolol)	1,00	3,30	2,10	1,00	1,85
15c	21,00	5,35	4,82	1,44	8,15
15a	7,37	2,53	10,15	18,52	9,64
15b	9,70	16,13	14,34	15,37	13,89

* A rangsorolási tényezők (RF) a szövegben részletesen leírt módon voltak kiszámolva. Kisebb értékek jobb izoszterikus/izolektronikus hasonlóságot jelentenek.



9. ábra. A DDT (**16**) metabolizmusa és egy formális hatástalan metabolit-megközelítés melyből a klór-benzilát (**23b**, R = Et) lágy anyagként származtatható.

Klór-benzilát

A jól ismert rovarirtó diklór-difenil-triklór-etán (DDT, klór-fenotán, **16**, 9. ábra) analógjai és metabolitjai azon kevés esetek egyikét képezik, melyben a lágy anyagok tervezési alapelvei egy nem gyógyszerészeti termék tervezésére lettek – nem tudatosan – alkalmazva. A DDT volt az első növényvédelmet forradalmasító kémiai vegyület. Annak ellenére, hogy 1847-ben már előállították szintetikusan, rovarirtó tulajdonságait csak 1939-ben fedezte fel Paul Müller a J. R. Geigy S. A. svájci vállalat bázeli laboratóriumaiban[136]. A második világháború alatt az is bebizonyosodott, hogy tífusz és malária kezelésére is használható. Rovarirtóként való széleskörű alkalmazása az Egyesült Államokban 1972-ig tartott, azóta már csak néhány alapvető közegészségügyi célra és egy pár olyan jelentéktelenebb termésvédelmi célra használható, ahol más hatékony módszer nem létezik. Betiltásának számos oka volt, többek között a DDT folyamatos használatából adódó ökológiai egyensúlybomlás lehetősége, az ellenálló rovartörzsek kialakulásának veszélye, valamint annak alapos gyanúja, hogy számos egészségügyi gond és rákos megbetegedés okozója.

Élő szervezetekben a DDT számos oxidációs dehidrohalogénezésen és direkt oxidáción keresztül egy hatástalan savas metabolittá (**22**) alakul[137]. Ez a hatástalan metabolit az ürülék- illetve vizeletmintákban található fő metabolit, mely alacsony toxicitású és vízoldhatóságának köszönhetően könnyen kiválasztható. Ebből kifolyólag eszményi kiinduló vegyület egy formális hatástalan metabolit megközelítés számára (9. ábra). Az ezen megközelítés alapján (formálisan) tervezhető etil-4,4'-diklórbenzilát (klór-benzilát, **23**, R = Et) szintén igen hatékony rovarirtó, de rákkeltő hatása sokkal kisebb, mint a DDT-é vagy keltáné (dikofol, **17**)[138-140], ahogy azt a 3. táblázat is mutatja. A rovarirtó hatás szempontjából a klór-benzilát etilészter-csoportja nyilvánvalóan a DDT triklór-metil-csoportjához hasonló szerepet tölt be. Ugyanakkor, ezen labilis etilészter-csoportjának köszönhetően, mely lehetővé teszi gyors, nem mérgező karboxilsavvá való hidrolitikus metabolizmusát, a klór-benzilát a DDT-nél lényegesen kevésbé mérgező.

3. táblázat. *A DDT és néhány hasonló szerkezetű rovarirtó toxicitása.*

	Név	LD_{50} (mg/kg)[a]	Rákkeltő konc. (mg/kg)[b]
16	DDT	118	10
17	Keltán	1.000	264
23b	Klór-benzilát	1.220	6.000

[a] Orális közepes halálos dózis nősténypatkányokban[138].
[b] Egerekben meghatározott rákkeltő koncentrációk[139,140].

4. táblázat. *Dikofol analógok rangsora.*

	RF_s*	RF_ε	RF_p	RF_z	RF
23a, R = Me	1,87	1,15	1,26	1,00	1,32
23b, R = Et	3,72	1,87	1,19	1,50	2,07
23c, R = Pr	8,24	2,63	1,20	1,05	3,28
23d, R = *i*Pr	8,07	2,82	1,20	1,28	3,34
23f, R = *t*Bu	12,49	3,50	1,28	1,01	4,57
23e, R = Bu	11,87	3,91	1,25	1,40	4,60

* A rangsorolási tényezők (RF) a szövegben részletesen leírt módon voltak kiszámolva. Kisebb értékek jobb izoszterikus/izoelektronikus hasonlóságot jelentenek.

A számítógépes tervezés illusztrálása érdekében, a savas metabolitot (**22**) használva kiindulási anyagként, hat lehetséges észtert (**23a-23f**) hoztunk létre és hasonlítottunk össze a keltán (**17**) szerkezetével (*V*: 264,79 Å^3, *S*: 304,60 Å^2, *O*: 1,53, *D*: 1,85 D, α: 23,29 Å^3, *I*: 9,74 eV, BLogP: 4,90, BLogW: -5,55). A jelen módszer a létrehozott szerkezetek közül egyértelműen a metil- és etil- (**31a**, **31b** klór-benzilát) észtereket sorolja első helyre, ahogy ez a 4. táblázatban is látható. Mindez jól illusztrálja egyrészt a lágy gyógyszertervezés általánosításaként felfogható lágy

kémia tervezésben rejlő lehetőségeket, másrészt pedig a megfelelő számítógépes programok használatával megvalósítható mennyiségi összehasonlítások bevezetéséből származó előnyöket.

Kémiai gyógyszerirányító rendszerek

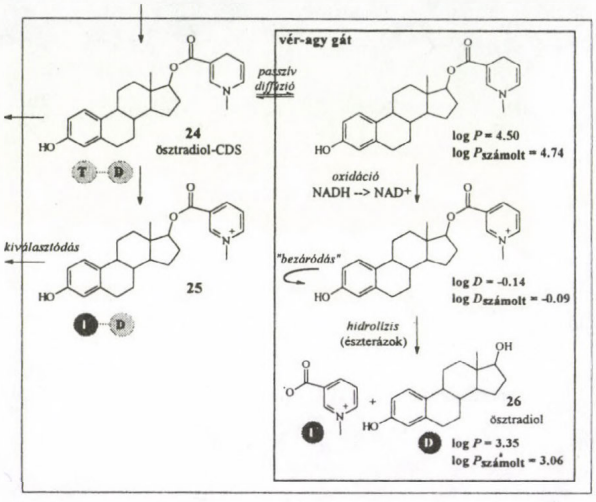
A retrometabolikus kettős hurok lágy gyógyszerekkel ellentétes felében található kémiai gyógyszerirányító rendszerek (CDS) olyan új és módszeres megközelítések alapján tervezett anyagok, melyek aktív biológiai molekulák valamely szervhez illetve helyhez való célirányítását valósítják meg többlépéses, megtervezett enzimes aktiválás segítségével. A CDS egy ismert gyógyszer kémiai módosítások révén létrehozott hatástalan származéka. A módosítás során bevitt csoportok általában az eredeti molekulához hasonló méretű vagy kisebb monomolekuláris egységek, melyek a gyógyszer egy meghatározott helyhez való irányítását többlépéses enzimes és/vagy kémiai átalakulás révén biztosítják[3,141-145]. A CDS általános módszerét alkalmazva több esetben is sikerült az agyba, szembe illetve tüdőbe való gyógyszerirányítást megoldani[3].

A kémiai módosítások során az eredeti gyógyszert hatástalan előanyaggá alakítjuk kétféle, biológiailag eltávolítható csoport beépítésével. Az irányító csoport (*targetor,* T) feladata a gyógyszerirányítás, a hely- illetve szervspecifikusság, valamint a bezáródási mechanizmus biztosítása, az ún. módosító csoportok (*modifier functions,* $F_1 \ldots F_n$) pedig a kellő lipofilicitást, egyes funkciók védelmét, valamint esetleg egyes molekuláris tulajdonságok a nemkívánatos korai metabolizmus megelőzését biztosító „finombeállítását" szolgáltatják. A CDS szerkezetét úgy tervezzük, hogy egy szekvenciális metabolizmus okozta változáson menjen keresztül. Ennek során előbb a módosító csoportok, majd legvégül az irányító T csoport válik le, hely- vagy szervirányító szerepének betöltése után.

Agy-specifikus kémiai gyógyszerirányító rendszerek

A jelen cikkben csak az agy-specifikus kémiai gyógyszerirányító rendszereket tárgyaljuk részletesebben. Ezek a kémiai gyógyszerirányító rendszereknek csak egy, de a legfejlettebb osztályát képviselik. E gyógyszertervezési módszer során az eredeti vegyületet kémiailag módosítjuk az irányító és módosító csoportok beépítése érdekében. Az ekképp megtervezett CDS a szervezetbe való bejuttatása után a test egészében szétoszlik. Előrelátható enzimes reakciók a T csoportot megváltoztatva és a módosító csoporto(ka)t eltávolítva , átalakítják az eredeti CDS-t egy lényegesen megváltozott fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkező, de még mindig hatástalan közbeeső termékké (T^+-D) (10. ábra). E pozitív töltésű, hidrofil közbeeső termék folyamatosan kiválasztódik a szervezet meg nem célzott részeiből. A célszervnél viszont, valamilyen sajátos membrán vagy egyéb eloszlási gát jelenléte miatt, a ki- és behatolási folyamatok eltérőek, és ennek következtében itt egy megnőtt koncentráció jön létre, végső soron az aktív gyógyszer (D) gyakorlatilag csak a hatás helyén való kibocsátását eredményezve.

Például a központi idegrendszert a vérkeringéstől elválasztó vér-agy gát olyan biológiai membránnak tekinthető, amely a lipofil (zsíroldható) anyagok többsége számára áthatolható, de a hidrofil (vízoldható) molekulák számára nem, és ez a megállapítás a legtöbb esetben a gát mindkét oldalára érvényes. Ennek következtében feltételezhetjük, hogy ha egy lipofil vegyület képes behatolni az agyba és ott egy hidrofil molekulává átalakulni, akkor oda be fog záródni, tehát többé nem lesz képes onnan kilépni. Az ily módon történő gyógyszerirányítást az is elősegíti, hogy ugyanezen átalakulás a test többi részében megkönnyíti a kiválasztódást, hangsúlyosabbá téve az agy-specifikus irányítást.



10. ábra. A bezáródási mechanizmus illusztrálása ösztradiol-CDS (**24**) esetében. A feltüntetett oktanol-víz logaritmikus megoszlási hányados (log *P*) és látszólagos megoszlási hányados (log *D*) értékek a megoszlási jellemzők lényeges megváltozását mutatják. A lipofil CDS (**24**) (log $P > 4$) könnyedén áthatol a vér-agy gáton, de a keletkező hidrofil közbeeső termék (**25**) (log $D > 0$) már nem képes visszalépni és hidrolízise az aktív ösztradiol (**26**) hosszas jelenlétét biztosítja a célszervben.

Elvileg sokféle irányítócsoport képzelhető el egy ilyen elv alapján működő rendszer számára[143,146-149], de a leghasznosabbnak az a rendszer bizonyult, amely az 1,4-dihidrotrigonellin ↔ trigonellin (koffearin) átalakuláson alapul. Ennek során az élő szervezetben a lipofil 1,4-dihidro alak a hidrofil kvaterner formává (T^+) alakul. Ez az átalakulás a szervezet egészében könnyedén megvalósulhat mivel igen hasonló a mindenütt jelenlevő NAD(P)H ↔ $NAD(P)^+$ koenzim-rendszer átalakulásához, mely számos oxidoreduktázhoz illetve sejtlélegzéshez kapcsolódó folyamatban játszik szerepet[150,151]. Mivel ezen oxidáció direkt hidridátvitellel történik[152] erősen aktív vagy reaktív átmeneti gyökös képződmények létrejötte nélkül, a megfelelő irányítórendszer nem toxikus[153]. Mivel a kvaterner piridiniumionok agyból való – alighanem valamilyen, a kisméretű szerves ionokra ható aktív szállítórendszer részvételének köszönhető – gyors kiürülése kimutatott[154,155], a T^+ egység, mely az

aktív gyógyszer kiválása során szabadul fel a T^+-D vegyületből, nem fog az agyban felgyűlni.

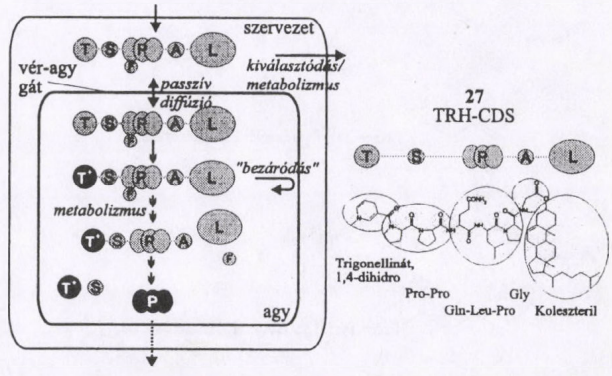
Míg a töltéssel rendelkező T^+-D bezáródik a vér-agy gát mögé az agyba, a szervezet többi részéből könnyedén eltávolítódik pozitív töltésének köszönhetően, mely nagymértékben javítja vízoldhatóságát. Aránylag rövid időn belül a szállított D gyógyszer (mint a hatástalan, bezáródott T^+-D) gyakorlatilag csak az agyban lesz jelen, elhúzódó és agy-specifikus gyógyszerkibocsátást biztosítva (10. ábra). Ennek következtében ezen CDS-ek nemcsak olyan gyógyszerek agy-specifikus szállítására használhatók, melyek különben nem jutnának be az agyba, hanem lipofil anyagok agyban való hosszas visszatartására is, miképpen ez például számos szteroidhormon esetén meg is valósult. Az elmúlt évtizedben ez a gyógyszerirányító rendszer a legkülönfélébb gyógyszerek széles skáláján lett kipróbálva[145]. Ezek közé olyan vegyületek tartoznak, mint például biogén aminok: fenil-etil-amin, dopamin, szteroidhormonok: tesztoszteron, progesztinek, dexametazon, progeszteron, ösztradiol; fertőzésellenes vegyületek: penicillinek, szulfonamidok; antivirális szerek: aciklovír, trifluoro-timidin, ribavirin, Ara-A, dezoxiuridinek, 2'-F-5-metil-arabinozid-uracil; antiretrovirális anyagok: zidovudin (AZT), 2',3'-didezoxitimidin, 2',3'-didezoxicitozin, ganciklovír, citozin-oxatiolan; rákellenes gyógyszerek: lomusztin (CCNU), HECNU, klorambucil; neurotranszmitterek: dopamin, γ-aminovajsav (GABA); idegnövekedés-faktort (NGF) indukáló szerek: katekolszármazékok; antikonvulzív anyagok: GABA, fenitoin, valproát, stiripentol, felodipin; monoamino-oxidáz (MAO) inhibitorok: tranilcipramin; elmezavarelleni (anti-demencia) vegyületek (kolinészteráz-inhibitorok): takrin; antioxidánsok: LY231617; nem szteroid típusú gyulladásgátló gyógyszerek (NSAID): indometacin, naproxen; érzéstelenítők: propofol; nukleozidok: adenozin stb. (ld. 3, 145 és az ott felsorolt irodalom)

Molekuláris csomagolás

A CDS módszert nemrégiben kiterjesztettük enkefalin-, TRH- (*thyrotropin-releasing hormone*) és kyotorfin-analóg neuropeptidek sikeres agy-specifikus szállításának megvalósítása érdekében[156-161]. Ahhoz, hogy egy ilyen neuropeptid-szállítás sikeres legyen, egyszerre három feladatot is meg kell oldania: meg kell könnyítenie a passzív szállítást a zsíroldhatóság növelésével, biztosítania kell az enzimes stabilitást a túl korai endopeptidáz katalizálta lebomlás elkerülése érdekében és ki kell használnia a bezáródási mechanizmust a gyógyszerirányítás biztosítása végett. A megoldást egy komplex molekuláris „becsomagolási" stratégia szolgáltatja, melyben a szállítandó peptid egy olyan terjedelmes molekula része, melyet lipofil módosító csoportok uralnak azért, hogy lehetővé tegyék mind a vér-agy gáton való áthatolást, mind a peptidázok általi felismerés elkerülését[162]. Egy ilyen agy-specifikus csomagolt peptid-szállítórendszer az alábbi főbb részeket tartalmazza: egy redox irányító csoport (*targetor*, T), egy stratégiailag kiválasztott aminosavakból álló távköztartó csoport (*spacer*, S), mely a töltéssel rendelkező T^+ irányító csoport peptidről való leválásának megfelelő időzítését biztosítja, maga a szállítandó peptid (P) és végül egy kellően nagyméretű lipofil csoport (L), mely egy észter kötés vagy néha egy adapter (A) révén kapcsolódik a peptid karboxil-végződéséhez a zsíroldhatóság biztosítása és a peptid-jelleg álcázása végett (11. ábra).

Kyotorfin-analógok

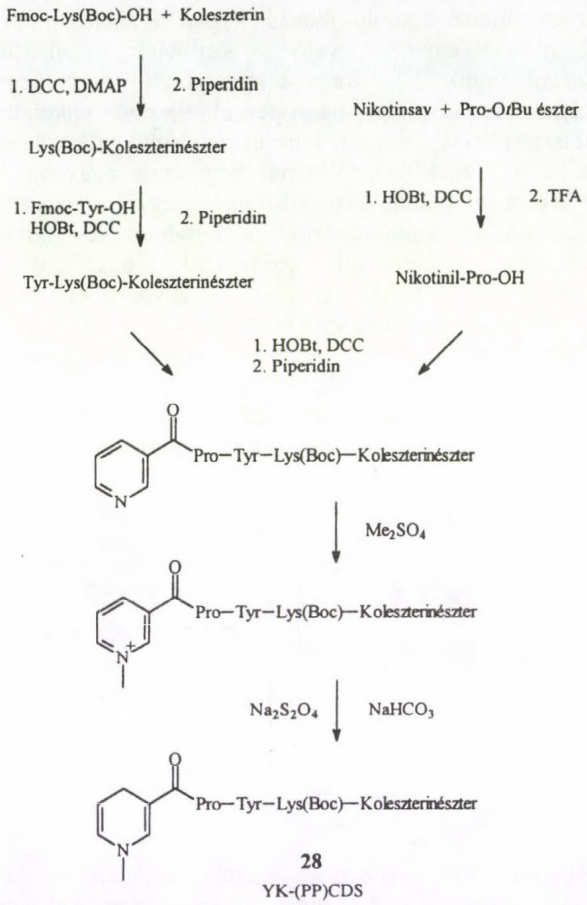
A CDS módszert alkalmazva legutóbb egy a kyotorfinhoz hasonló hatású kyotorfin-analóg (Tyr-Lys)[163] agyba való szállítását sikerült megoldanunk[160,161]. Maga a kyotorfin (Tyr-Arg) egy olyan természetes neuropeptid, mely enkefalin felszabadítása révén hoz létre érzéstelenítő hatást, és ez a hatás a metil-enkefalinénál négyszerte nagyobb[164]. Mivel a szállítandó kyotorfin-analóg egyik aminosava egy szabad amincsoportot is tartalmaz, és mivel előzetes tanulmányok kimutatták, hogy ilyen ionizálható csoportok jelenléte akadályozza a sikeres szállítást, ezt a szabad amincsoportot külön is be kellett „csomagolni" egy Boc (*tert*-butil-oxikarbonil) csoport segítségével. Feltételezhetően ez a csoport biológiai körülmények között eltávolítható és a bezáródási mechanizmus kellő időt biztosít enzimes eltávolítására.



11. ábra. A neuropeptidek agy-specifikus szállítására használt „molekuláris csomag" és annak szekvenciális metabolizmus okozta átalakulásai. Az irányító csoport (*targetor*, T), távköztartó csoport (S), szállítandó peptid (P), adapter (A) és lipofil csoport (L) konkrét szemléltetése érdekében a TRH-CDS szerkezete (**27**) is fel van tüntetve.

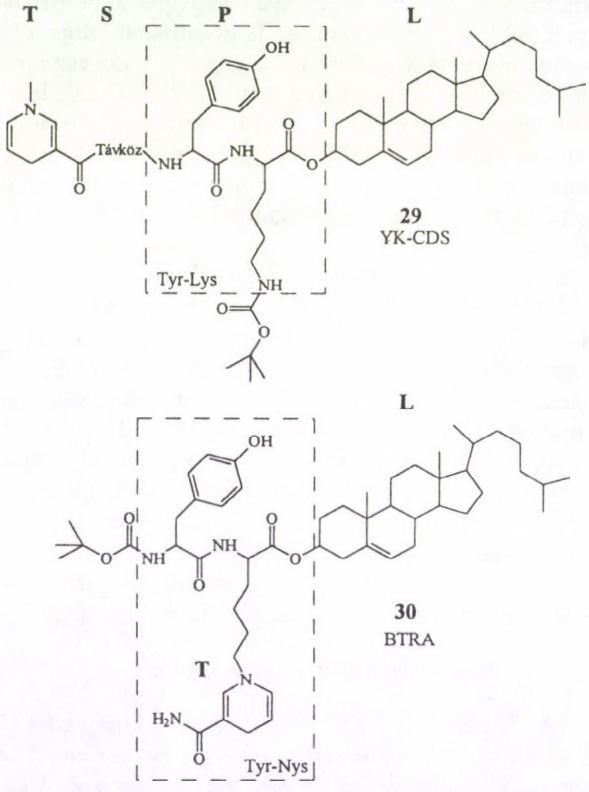
Mivel ezen CDS csomag kémiai szintézise során α- és ε-amin-csoportokat kellett egyidejűleg különbözőképpen módosítani, kombinált, folyékonyfázisú Fmoc és Boc kémiai eljárást használtunk, mint azt a 12. ábra összegezi. Ezen szintetikus módszer kifejlesztése lehetővé tette különböző távköztartó csoportok szerepének kivizsgálását. A tanulmányozott csoportok (prolin, prolin-alanin, és prolin-prolin) közül a prolin-prolin csoport szolgáltatta a legjobb farmakológiai hatást. Már az egy prolinos távköztartó csoportot tartalmazó CDS is jó érzéstelenítő hatást biztosított, mint az a kísérleti patkányok farokelmozdításának késleltetését mérő klasszikus teszt[165] segítségével mérhető volt. Már a 3 μmol/kg (1,0 mg/kg) dózis is hatásos volt, és a hatás

kb. 22 μmol/kg körül szűnt meg növekedni. Ez mintegy két nagyságrendnyi javulást jelent a körülbelül 200 mg/kg dózishoz képest, mely ahhoz szükséges, hogy maga az intravénásan adagolt módosítatlan peptid váltson ki mérhető hatást. A különböző közbeeső termékek és építőelemek hatását is tanulmányoztuk, de csak a teljes molekuláris csomag adagolása esetén jelentkezett lényeges farmakológiai hatás, annak igazolásául, hogy a megtervezett metabolizmus csak a maga teljességében képes peptideket sikeresen átjuttatni a vér-agy gáton[161].



12. ábra. A kyotorfin-analóg (YK) neuropeptid egy agy-specifikus CDS-ének (**28**) szintézise. Mivel az α- és ε-amino-csoportokat különbözőképpen kellett kémiailag módosítani, kombinált, folyékonyfázisú Fmoc és Boc kémiai eljárást használtunk. Rövidítések: Boc: *tert*-butil-oxikarbonil, DCC: diciklohexil-karbodiimid, DMAP: dimetil-amino-piridin, Fmoc: fluor-metil-oxikarbonil, HOBt: 1-hidroxi-benzotriazol, TFA: trifluor-ecetsav.

Szintén a kyotorfin-analógokhoz kapcsolódik egy olyan új és koncepciójában eltérő módszer megtervezése és kipróbálása[161] melynek segítségével bázikus oldalláncú aminosavakat (lizin, arginin) tartalmazó peptidek agy-specifikus hatása biztosítható. Ezúttal az irányító T csoportot, amely töltéssel rendelkező formává (T^+) való átalakulása révén a bezáródási mechanizmusért felelős, nem „kívülről" csatlakoztatjuk a peptidhez, hanem egy új „redox" aminosavba építjük be, mely az aktív peptid eredeti bázikus aminosavát helyettesíti. Következésképpen, az eredeti és az új „redox" oldallánc közötti izoszterikus/izoelektronikus analógia és nem a redox irányító csoport leválása biztosítja az aktivitást. A 13. ábrán összehasonlíthatók ezen kyotorfin-analóg „klasszikus" agy-specifikus CDS-ének és új agy-specifikus redox analógjának (*brain-targeted redox analog*, BTRA) szerkezetei. A piridiniumsók képzésére használatos Zincke-eljárás segítségével a lizin ε-amino-csoportja közvetlenül behelyettesíthető a nikotinamid-funkcióval[161,166-169]. Mind a CDS-nek, mind a BTRA-nak lényeges és hosszan tartó érzéstelenítő hatása volt kísérleti patkányokban, és mindkettő hatása naloxon adagolásával megfordítható volt, ami ismételten bizonyítja, hogy az érzéstelenítésben a központi opiát receptorok játszanak szerepet. Ilyen új aminosavak más lizint vagy arginint tartalmazó peptidek esetében is biztosíthatják a hatás megőrzését és az egyidejű agy-specifikus gyógyszerirányítást.



13. ábra. Az YK kytorfin-analóg szállítására használt kémiai gyógyszerirányító rendszer (CDS) és az agy-specifikus redox analóg (BTRA) szerkezete. A távköztartó csoport prolin, prolin-prolin vagy alanin-alanin volt.

A megoszlási jellemzők számítása

Mivel CDS-ek esetén a sikeres gyógyszerirányítás csak egyes fizikai-kémiai (pld. megoszlási) jellemzők szekvenciális metabolizmus során bekövetkező megfelelő változása esetén lehetséges, fontos lenne ezen tulajdonságok molekulaszerkezet alapján történő megbízható megbecslése. Sajnos azonban a legtöbb létező számítógépes módszer e célra csak ritkán használható. A legutóbbi CDS-ek elég nagy molekulák, melyek még a szemiempirikus kvantumkémiai módszerekkel is nehezen kezelhetőek. Ez különösen a

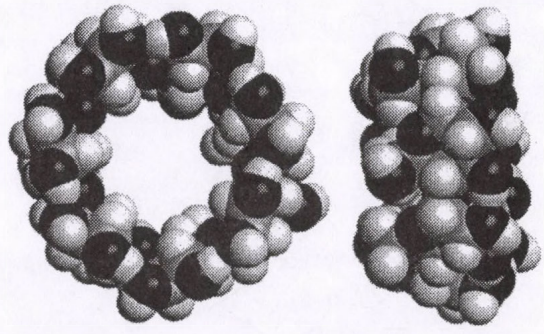
peptid–CDS-ekre igaz, nemcsak azért, mert nagy molekulák, hanem azért is, mert ezen módszerek nemigen tudják a peptidkötéseket helyesen leírni. Habár az aminosavak és peptidek használata egyre hangsúlyosabbá válik a gyógyszerészet terén, még alig van a leírásukra használható általánosan alkalmazható, gyors és aránylag megbízható módszer. Míg a legtöbb más szerves molekulán kifejlesztett modell megbízhatatlan peptidek és aminosavak esetén, addig azon módszerek, melyek specifikusan peptidekre lettek kifejlesztve használhatatlanok, ha nem peptid részek is vannak a szerkezetben. Szerencsére, az előzőekben ismertetett feltűnően egyszerű, molekuláris méreten alapuló modell (QLogP)[8,37,42], mindkét esetben használhatónak bizonyult a megoszlási hányados leírására. Alighanem a túlzott paraméterezés elkerülésének köszönhetően, a modell még olyan nagy molekulák (cikloszporin, oktreotid) log $P_{o/v}$ értékeit is elfogadható módon becsüli meg, melyek esetén a szokványos, kétdimenziós töredékeken-alapuló módszerek teljesen megbízhatatlan értékeket számolnak[37,42]. Az elektromos töltéssel rendelkező anyagok látszólagos megoszlási hányadosainak logaritmusa (log *D*) nehezen becsülhető meg értékeik ellenion-függősége miatt[37,42]. Ennek ellenére a kvarterner piridiniumtípusú vegyületek[28,143] fiziológiai pH esetén mért megoszlási adatait sikerült elfogadhatóan jól leírni a jelen modellel úgy, hogy a kvarterner piridinium-nitrogénjeinek $N = 9$ értéket feleltettünk meg: $n = 21$, $r = 0{,}940$, $\sigma = 0{,}514$, $F = 143{,}7^4$. Összehasonlítva az így kapott értéket a megfelelő semleges formával ($N = 2$ a piridin esetében) látható, hogy ez a módosulás mintegy öt nagyságrendnyi változást ($7 \times 0{,}72 \approx 5$) okoz, ami jól összeegyeztethető a sikeres bezáródási mechanizmussal. Ezen mechanizmust, a megfelelő szerkezetekkel, metabolizmus okozta változásokkal és számolt illetve mért fizikai-kémiai paraméterekkel együtt, az agy-specifikus ösztradiol-CDS (**24**) esetében a 10. ábra összegezi.

Nagy és különleges szerkezetű molekulák esetén a számolt értékeket mindig elővigyázatosan kell kezelni, de egy agy-specifikus peptid CDS esetében a kísérletileg mért értékek jól egyeztek az előzetesen számoltakkal. Egy TRH-analóg szállítására sikeresen használt CDS (**27**) kvaterner alakjának látszólagos megoszlási hányadosát 7-es pH esetén (monobázikus kálium-foszfát–nátrium-hidroxid-puffer, 0,01 M) sikerült hagyományos „lombikrázásos" (*shake-flask*) módszerrel meghatároznunk (11. ábra). UV spektrométer illetve HPLC segítségével mindkét fázisban végzett koncentrációs mérések az előzetesen számolt 0,82 értékkel jól egyező log $D_{o/v} = 0{,}25$-t eredményeztek. A 11. ábra összefoglalja ezen TRH-analóg egy agy-specifikus szállítására használt rendszerének vázlatos szerkezetét és metabolizmus okozta átalakulásait.

Ciklodextrin-komplexek

Sajnos ugyanazon fizikai-kémiai jellemzők, melyek a sikeres kémiai gyógyszerirányításhoz szükségesek, egyúttal nehezítik az elfogadható gyógyszerészeti készítmények előállítását. A megnövelt zsíroldhatóság elősegíti a gyógyszer bejutását az agy legtávolibb pontjaiba is, de ugyanakkor gyenge vízoldhatóságot eredményez. A bezáródási mechanizmushoz szükséges oxidálásra való hajlamosság a módosító csoportok és az aktív gyógyszer kiválásához szükséges hidrolízissel szembeni érzékenységgel együtt a CDS tárolási idejét korlátozza. A ciklodextrinek használata kiutat szolgáltathat ezen problémák megoldására.

A ciklodextrinek (CD) különböző számú α-1,4-kapcsolódó glükóz egységekből felépülő tóruszalakú oligoszacharidok (6, 7 illetve 8 egység α-, β- illetve γ-ciklodextrinnek felel meg). Az egységek száma határozza meg azon kúpszelet alakú üreg méretét, melynek szélesebb pereme mentén a szekunder, keskenyebb pereme mentén pedig az elsődleges hidroxilcsoportok helyezkednek el (14. ábra). Ezen üregben különböző anyagok illeszkedhetnek be, stabil zárványkomplexeket alkotva[170-173]. A gazda-vendég zárványkomplex kialakulása általában kovalens kötések kialakulása nélkül, a vendégmolekula egyszerű térbeli zárvány-képzésével történik.

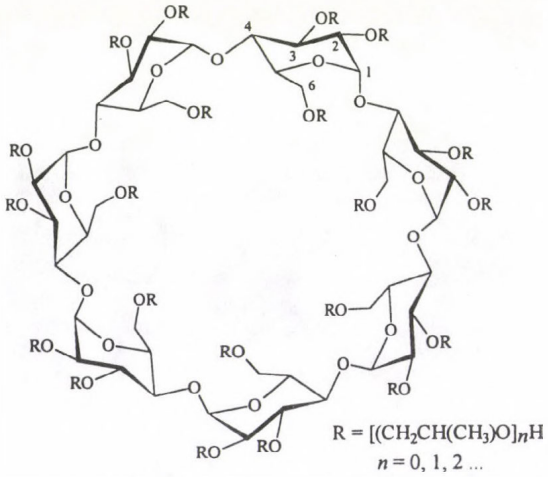


14. ábra. A β-ciklodextrin tóruszalakú CPK szerkezete a belsejében levő üreggel együtt. A két egymásra merőleges felvétel egy β-CD·11 H_2O kristály neutron-diffrakciós vizsgálata által meghatározott atomkoordináták[174] felhasználásával készült. Az oxigénatomok fekete, a szénatomok szürke, míg a hidrogénatomok világosszürke színekben vannak feltüntetve. Valamennyi szekunder hidroxilcsoport a felvételek olvasó felőli, illetve jobb oldalán található szélesebb perem mentén, míg valamennyi elsődleges hidroxilcsoport az ellentétes oldalon levő keskenyebb perem mentén helyezkedik el.

A ciklodextrinek először 1891-ben, a keményítő lebomlási termékeiként lettek azonosítva[175]. Valamivel később, 1904-ben Schardinger mutatott rá ciklikus oligoszacharid jellegükre[176], majd 30 év eltelte után Freudenburg és munkatársai írták le őket mint α-1,4-kapcsolódó glükóz egységekből álló makrociklikus anyagokat[177,178]. Az utóbbi évtizedben egyértelművé vált a ciklodextrin-zárvány-komplexek hasznossága a legkülönbözőbb gyógyszerjellemzők javítása terén[179]. Számos olyan lehetséges felhasználás képzelhető el, mint például az oldhatóság javítása, a hidrolízisre vagy más lebomlásra érzékeny molekulák stabilizálása, a gyógyszerek biológiai elérhetőségének

javítása, folyadékok porrá való átalakítása, szag- illetve ízjellemzők javítása, gyomorbántalmak lehetőségének csökkentése, hemolízis megakadályozása stb.[170,172,179,180].

Az ösztradiol-CDS-el kapcsolatos oldhatósági és stabilitási gondok nagy részét sikerült megoldanunk a megfelelő 2-hidroxipropil-β-ciklodextrin (HPβCD) zárványkomplex használatával[181]. A választás azért esett erre a módosított ciklodextrinre (15. ábra), mert egyrészt különböző adagolási utak esetén is bizonyított volt kis toxicitása, másrészt pedig azért, mert a glükóz oligomér alkilezése vagy hidroxialkilezése köztudottan megbontja a hidrogénkötéseket és ekképpen megnöveli mind az anyag, mind a zárvány-komplex vízoldhatóságát[182-185]. A glükopiranoz egységek szekunder C2, C3 és elsődleges C6 hidroxiljainak egymáshoz viszonyított reaktivitása függ a reakciókörülményektől (pld. pH, hőmérséklet)[179,186]. A forgalomban levő HPβCD-ek általában propilén-oxiddal való nem-szelektív O-alkilezésből származó heterogén keverékek, melyek vízoldhatóak és heterogén jellegükből adódóan nem kristályosíthatóak.



15. ábra. A heterogén módon helyettesített 2-hidroxi-propil-β-ciklodextrin (HPβCD) általános szerkezete.

Az ösztradiol-CDS vízoldhatósága 40%-os (tömeg/térfogat) HPβCD-oldatban mintegy 250.000-szeresére növekedett (65,8 ng/ml-ről 16,36 mg/ml-re). A fázisoldhatósági görbe arra enged következtetni, hogy alacsony HPβCD koncentráció esetén 1:1, de magasabb koncentrációk esetén 1:2 arányú komplexek képződnek. Az E_2-CDS stabilitása is nagymértékben megnőtt, lehetővé téve egy elfogadható gyógyszerkészítmény előállítását. A ferricianidos oxidáció sebessége, mely jól jellemzi az oxidációs stabilitást, körülbelül egytizedére csökkent, a tárolási idő pedig mintegy négyszeresére növekedett, mint azt a 23–80 °C hőmérséklettartományban mért t_{90} és t_{50} értékekből meg lehetett ítélni[181]. A ciklodextrin-komplex egyúttal még jobb eloszlást is biztosított, megelőzve a tüdőben kicsapódó szilárd anyag visszatartását. Hasonlóan ígéretes eredményeket kaptunk tesztoszteron-CDS[187], lomusztin-CDS[188] és benzilpenicillin-CDS[189] esetén is. Ez utóbbi esetén, 20%-os HPβCD-oldatot használva a vízoldhatóság hozzávetőlegesen 70.000-szeresére nőtt (50–70 ng/ml-ről 4,2 mg/ml-re) és a stabilitás is megjavult: a CDS-HPβCD komplex stabilitási állandója (K_c) 720–940 M^{-1} értékűnek volt mérhető. A HPβCD nagyméretű fehérjék vizes oldatban való stabilizálására is alkalmasnak bizonyult[190].

Mindezek ismeretében érthető, hogy érdekeltek minket a ciklodextrinek és zárványkomplexeik fizikai-kémiai tulajdonságai. A számítástechnika rohamos fejlődésével lehetségessé vált ezen nagy szerkezetek szemiempirikus kvantumkémiai vizsgálata, és számos ilyen tanulmányt végeztünk az elmúlt években[186,191-194]. Az α-, β- és γ- ciklodextrinek kristályszerkezete röntgensugaras kristályszerkezet-vizsgálatok segítségével meghatározható[174,195-197]. Mivel ezen anyagok kimondottan kristályjellegűek, de a zárványkomplexeket egyéni, szétválasztott molekulák alkotják, érdemes volt megvizsgálni, milyen szerkezeti módosításokat okoz(hat) a kristályosítás az egyes molekulák szerkezeteiben. Szemiempirikus SCF-MO számítások, melyek kellően megbízhatóan jellemzik a molekulaszerkezeteket és reakcióképességeket releváns információt szolgáltathatnak. Valamennyi, az alábbiakban leírt tanulmányunk a legfejlettebb ilyen módszer (AM1) felhasználásával készült. A szerkezet optimalizálása valamennyi szerkezeti változó szabadon való változásának megengedésével komoly számítási teljesítményt igényel, de csak ez szolgáltathat kellően megbízható szerkezeti és energetikai információt. Számos alapvető ciklodextrin-szerkezeten végeztünk számításokat, de ezúttal csak a β-ciklodextrinnel kapcsolatos eredményeket mutatjuk be.

A röntgensugaras kristályszerkezet-vizsgálatokból származó és az izolált molekulák szerkezeti optimalizálása a következőképpen történt[191]: A röntgensugaras szerkezetben a kísérleti koordináták rögzítettek maradtak, de valamennyi C–H és O–H kötéshossz, szög és torziósszög optimalizálva lett. Erre azért volt szükség, mert a röntgensugaras adatok csak a nehezebb atomok helyzetét jelzik, és így egy konzisztens szerkezet elérése érdekében, a többi kötés szerkezeti jellemzőit optimalizálni kellett. Teljesen független számítások során hagytuk, hogy az egyedi β-ciklodextrin-molekula az összes szerkezeti változó szabadon való változásának megengedésével találja meg az energiaminimumnak megfelelő szerkezetét (a β-ciklodextrin esetén ez 435 független változót jelentett). A számított és kísérleti kötéshosszak illetve kötésszögek a ciklodextrin alapvető építőegységét alkotó α-glükózéval lettek összehasonlítva. Mint várható volt, nem találtunk lényeges eltérést a különböző kötéshosszak és kötésszögek között, csak néhány kisebb változást a hidroxilcsoportok kötés- és torziósszögei esetén, melyek lehetővé teszik a kristályszerkezet különböző molekulái közötti szorosabb hidrogénkötést.

A kristályszerkezet-vizsgálatokból származó szerkezet az egyéni AM1-optimalizált szerkezetnél szimmetrikusabbnak tűnt. Az előbbi esetén a különböző belső átmérők értékei aránylag kis szórást mutattak, átlagértékük 7,82 Å volt. Az AM1 által

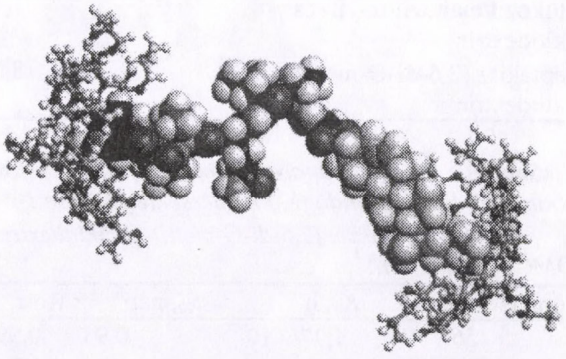
optimalizált szerkezet belső átmérői valamivel nagyobb szórást mutattak; 7,1 Å és 8,4 Å között változtak, átlagértékük pedig 7,86 Å volt. A belső átmérőkhöz hasonlóan, a külső átmérők is jóval nagyobb szórást mutattak az egyéni, optimalizált molekula esetében. A két szerkezet magassága (vastagsága) lényegesen kevesebb eltérést mutatott. Az általánosan elfogadott nézettől valamelyest eltérő módon, a röntgensugaras szerkezet inkább „fánk" és nem annyira kúpszelet jellegű volt, míg az izolált AM1 szerkezet kúpszelet jellege már erősebb volt.

A ΔH_f képződési hőkből számított relatív „stabilitás"-ok, $\Delta\Delta H_f = \Delta H_f$(kristály) - ΔH_f(AM1), a kristályos erők stabilizáló hatását α-ciklodextrin esetén 189,5 kJ/mol, míg β-ciklodextrin esetén 147,3 kJ/mol értékűre becsülik. Ezen, az optimalizált szerkezetek összehasonlításából kapott eredmények azt jelzik tehát, hogy a kristályos erők felülmúlják a destabilizálódási energiát és erős kristályok képződését eredményezhetik. A számítások során az is kitűnt, hogy a molekuláris mechanika (MM2) által optimalizált szerkezetek megbízhatatlan eredményekhez vezetnek.

A számításokat néhány olyan fontosabb alifás és hidroxi-alifás β-ciklodextrinre is kiterjesztettük, mint például a 2,6-dimetil- és 2-hidroxipropil-β-ciklodextrinekre[191]. A szerkezetek optimalizálása ezúttal is minden szerkezeti megkötés és bármilyen szimmetria vagy egyéb feltételezés nélkül történt. 2,6-dimetill-β-ciklodextrin esetében előbb az építőegység lett optimalizálva. A számított keletkezési hők különbsége 2,6-dimetil-α-D-glükóz és α-D-glükóz között $\Delta\Delta H_f$ = 64,4 kJ/mol-nak, míg 2,6-dimetil-β-CD és β-CD között 416,7 kJ/mol-nak adódott. Az előbbi érték hétszeresének kivonása a hét glükóz egységet tartalmazó ciklodextrinre számolt értékből egy 34,2 kJ/mol-os „stabilizálási energiát" eredményez. Ez arra utal, hogy a β-ciklodextrin minden egyes glükóz egységének három hidroxilcsoportjából kettőnek a metilezése nem vezet szerkezeti feszültséghez, sőt inkább az ellenkezőjéhez. A ciklikus szerkezet még dimetilezett formában is egy viszonylag kis, de nem elhanyagolható mértékben stabilizált.

Hasonló megközelítést alkalmaztunk a gyakran használt 2-hidroxipropil-β-ciklodextrin tanulmányozására is. Egy elméletileg lehetséges 2,6-di-(2-hidroxipropil)-β-CD-t hasonlítottunk össze a megfelelő 2,6-diszubsztituált glükóz egységgel. Azt találtuk, hogy ezek a jóval nagyobb méretű szubsztituensek, ha elhanyagolható módon is, de befolyásolják a stabilitást. A szerkezeti feszültségből származó energia ily módon számolt értéke 11,7 kJ/mol, az etán rotációs gátjával összehasonlítható nagyságú. Következésképpen, még ez a szerkezet is alapvetően feszültségmentesnek tekinthető. A még gyakrabban használt, glükóz egységenként monoszubsztituált 2-hidroxipropil-β-CD esetében ugyanezen összehasonlítás a megfelelőem szubsztituált glükóz egységgel már ismét stabilizációt és nem destabilizációt jelzett. Ezúttal, a véletlenszerű szubsztitúció modellezése érdekében, egy, a ciklodextrin molekulát alkotó mindhárom lehetséges helyzetben, monoszubsztituált glükózkeverékkel számoltunk. A megfelelő 4 × 6-, 2 × 2-, és 1 × 3-szubsztituált cicklodextrin-szerkezet molekulánként összesen 7 helyettesítést tartalmazott és 38,5 kJ/mol stabilizációs energiát eredményezett.

Következésképpen ezen számítások alapján úgy tűnik, hogy a β-ciklodextrin-szerkezetek egy vagy két metil- illetve 2-hidroxi-propil-csoporttal való alkilezése nem okoz jelentősebb szerkezeti feszültséget vagy instabilitást. Az alkilezés legfőbb eredménye tehát valóban ezen molekulák vízoldhatóságának növelése az intermolekuláris erők gyengítése által. Az alkilezésnek más hasznos kihatásai is vannak, például, csökkenti a molekulák közötti hidrogénkötéseket és jobb komplex-kialakítást tesz lehetővé.



16. ábra. A TRH-(PP)CDS egy lehetséges 1:2 HPβCD zárványkomplexének szerkezete.

5. táblázat. *Neuropeptid-CDS-ek oldhatósága különböző HPβCD-oldatokban (pH 6.5).*

Vegyület[a]	HPβCD %	Oldhatóság (mg/ml)
T-ProPro-GlnLeuPro-Gly-O-Koleszteril	0	nem mérhető[b]
	10	2,56
	20	4,66
	30	6,38
	40	9,70
	50	13,80
T-ProPro-GlnNvaPro-Gly-O-Koleszteril	50	14,10
T-ProPro-GlnNvaPip-O-Koleszteril	50	15,97

[a]T a dihidrotrigonellin irányítócsoportot jelöli. [b]A mérhetőség alsó határa 0,05 mg/ml volt.

Befejezésül hadd mutassunk be néhány frissebb kísérleti adatot annak érdekében, hogy ismételten bizonyítsuk a ciklodextrinek alkalmazásából származó előnyöket a retrometabolikus gyógyszertervezéshez kapcsolódó területeken. Ciklodextrinek segítségével nemcsak a már említett CDS-ek, de az újabban tervezett és szintetizált neuropeptid molekuláris csomagok oldhatósági és stabilitási jellemzői is lényegesen megjavíthatóak voltak, mint azt például az 5. táblázat mutatja. Zárványkomplexképzés elképzelhető a T irányító-csoport, a koleszterilcsoport oldallánca vagy – esetleg – egyes aminosav-oldalláncok részvételével; a TRH-CDS egy lehetséges 1:2 HPβCD zárványkomplexének szerkezetét a 16.

ábra mutatja be. A ciklodextrinek alkalmazására a retrometabolikus kettős hurok CDS-ekkel ellentétes fele, a lágy gyógyszerek területe is számos lehetőséget kínál, mint azt a 6. és 7. táblázat illusztrálja a loteprednol-etabonát oldhatósági és stabilitási adatai felhasználásával.

6. táblázat. *Loteprednol-etabonát oldhatósága különböző ciklodextrin-származékokat tartalmazó oldatokban (50% tömeg/tömeg, 21°C).*

Ciklodextrin-származék	Oldhatóság (mg/ml)
–	< 0,01
2-Hidroxi-propil-β-ciklodextrin	1,4
Maltozil-β-ciklodextrin	4,1
Glükozil/maltozil α-, β- és γ-ciklodextrin	1,4
Heptakisz (2,6-di-O-metil)-β-ciklodextrin	18,0

7. táblázat. *A loteprednol-etabonát pszeudo-elsőfokú lebomlását leíró állandó (K_1) hőmérsékletfüggése 10%-os vizes Heptakisz (2,6-di-O-metil)-β-ciklodextrin-(DMCD) oldatban.*[a]

Hőmérséklet, °C	K_1, h^{-1}	t_{90}, nap[b]	Korr.[c]
56	$4{,}77 \times 10^{-3}$	0,9	0,999
37	$3{,}62 \times 10^{-4}$	12,1	0,999
21	$4{,}62 \times 10^{-5}$	95,0	0,995
4[d]	$2{,}95 \times 10^{-6}$	1490,2	-

[a]A gyógyszer kezdeti koncentrációja 0,05% (tömeg/térfogat) volt. [b]A gyógyszer kezdeti hatóanyaga 10%-ának lebomlásához szükséges idő. [c]A koncentráció logaritmusa időfüggésének linearitását leíró korreláció. [d]Extrapolált érték.

Összefoglalás

A retrometabolikus megközelítések a terápiás index javítását célzó új és módszeres eljárások, melyek szervesen beépítik a szerkezet-hatás és a szerkezet-metabolizmus összefüggéseket a gyógyszertervezés teljes folyamatába. Ezen megközelítések egyik sajátos előnye a gyógyszerek hatásuk helyére való irányítása. Két különálló megközelítést ölelnek fel a lágy gyógyszerek illetve a kémiai gyógyszerirányító rendszerek (CDS) tervezésére. A lágy gyógyszerek és a CDS-ek az aktív gyógyszer irányítását ellentétes módon végzik, de mindkét módszer a megtervezett metabolizmus alapötletét használja a gyógyszer hatásának és irányításának szabályozása érdekében. A CDS-ek esetén a tervezett molekula hatástalan és egy stratégiai módon megtervezett, szekvenciális enzimes aktiválást követően a hatóanyag gyakorlatilag csak a hatás helyén kerül kibocsátásra. Ezzel a módszerrel sikerült irányított gyógyszerszállítást végrehajtani az agy, a szem és más szervek (pld. tüdő) esetén. A lágy gyógyszerek viszont olyan önmagukban hatásos új gyógyszerek, melyek terápiás feladataik elvégzése után megtervezett módon hatástalanítódnak. Természetükből adódóan ezek a megközelítések általánosak és gyakorlatilag bármely gyógyszercsoport esetén alkalmazhatóak. A tervezés elveinek jobb illusztrálása érdekében néhány konkrét példát (lágy antikolinergek, lágy kortikoszteroidok, kyotorfin-CDS) részletesebben is tárgyaltunk. A cikk keretében az új gyógyszerjelöltek létrehozásában, rangsorolásában vagy elemzésében használható számítógépes módszereket is összefoglaltuk. Ezen módszerek kidolgozása során mindenekelőtt olyan aránylag megbízható elméleti módszerekre összpontosítottunk, melyek segítségével az érdeklődésre számot tartó rendszerek még a kísérleti munka megkezdése előtt kiértékelhetőek a véletlenszerű laboratóriumi kipróbálások idő- és anyagveszteségeinek csökkentése érdekében. A ciklodextrin-származékok hasznosnak bizonyultak a CDS-ek oldhatósági és stabilitási jellemzői javításában; számos ezzel kapcsolatos elméleti tanulmányunkat is összefoglaltuk.

Köszönetnyilvánítás. Mindezen munka természetesen nem lett volna elképzelhető a megfelelő közlemények szerzői közt felsorolt és a Center-ben az évek során megforduló számos munkatárs közreműködése nélkül. A fordítás és a szövegszerkesztés egy jelentős részének elvégzéséért külön köszönettel tartozunk Buchwald Amy doktorandusnak.

Retrometabolic drug design: principles, examples, and computational techniques

N. Bodor and P. Buchwald

Retrometabolic approaches are novel systematic methodologies aimed to improve the therapeutic index that thoroughly integrate structure-activity and structure-metabolism relationships in the drug design process. The particular advantage of these approaches is to enhance, sometimes very significantly, drug targeting to the site of action. They include two distinct approaches to design soft drugs and chemical delivery systems (CDS), respectively. Soft drugs and chemical delivery systems are opposite in terms of how they achieve their drug targeting role, but they have in common the basic concept of designed metabolism to control drug action and targeting. For CDSs, the molecule is designed to be inactive and to undergo strategic enzymatic activation in order to release the active agent only at the site of action. Delivery of this kind was successfully achieved to the brain, to the eye, and to other organs such as lungs. On the other hand, soft drugs are intrinsically potent new drugs that are strategically deactivated after they achieve their therapeutic role. These approaches are general in nature, and can be applied to essentially all drug classes. A number of specific examples (i.e., soft anticholinergics, soft corticosteroids, and kyotorphin-CDS) were included to illustrate these design principles. Computational techniques that help in the generation, ranking, or evaluation of the new drug candidates are also reviewed. The main focus in the development of these computational techniques was to provide a reliable theoretical method that can evaluate the systems of interest before experimental work is performed in order to minimize the time and expense of random laboratory testing and evaluation.

Cyclodextrins proved useful in improving the solubility and stability properties of these CDSs; a number of related recent theoretical studies are also summarized.

Irodalom

1. *N. Bodor*: Adv. Drug Deliv. Rev., *14*. 157. 1994.
2. *N. Bodor*: In Membranes and Barriers: Targeted Drug Delivery (R. Rapaka, szerk.) NIDA, Rockville. Vol. *154*. 1. 1995.
3. *N. Bodor, P. Buchwald*: Pharmacol. Ther., *76*. 1. 1997.
4. *N. Bodor, P. Buchwald, M.-J. Huang*: In Computational Molecular Biology (J. Leszczynski, szerk.) Elsevier, Amsterdam. 569. 1999.
5. *J. A. Pople, D. L. Beveridge*: Approximate Molecular Orbital Theory; McGraw-Hill, New York. 1970.
6. *M. J. S. Dewar*: Science, *187*. 1037. 1975.
7. *N. Bodor, Z. Gabanyi, C.-K. Wong*: J. Am. Chem. Soc., *111*. 3783. 1989.
8. *N. Bodor, P. Buchwald*: J. Phys. Chem. B, *101*. 3404. 1997.
9. *N. Bodor, A. Harget, E. Philips*: J. Med. Chem., *26*. 318. 1983.
10. *N. Bodor, M.-J. Huang*: J. Pharm. Sci., *81*. 272. 1992.
11. *N. Bodor, M.-J. Huang*: J. Pharm. Sci., *81*. 954. 1992.
12. *N. Bodor, A. Harget, M.-J. Huang*: J. Am. Chem. Soc., *113*. 9480. 1991.
13. *N. Bodor, M.-J. Huang, A. Harget*: Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp., *26*. 853. 1992.
14. *N. Bodor, M.-J. Huang, A. Harget*: J. Mol. Struct. (Theochem), *309*. 259. 1994.
15. *P. Buchwald, N. Bodor*: J. Phys. Chem. B, *102*. 5715. 1998.
16. *K. J. Laidler, J. H. Meiser*: Physical Chemistry, 2. kiad.; Houghton Mifflin, Boston. 1995.
17. *B. Lee, F. M. Richards*: J. Mol. Biol., *55*. 379. 1971.
18. *F. M. Richards*: Annu. Rev. Biophys. Bioeng., *6*. 151. 1977.
19. *R. F. W. Bader, M. T. Carrol, J. R. Cheeseman, C. Chang*: J. Am. Chem. Soc., *109*. 7968. 1987.
20. *C. Silipo, A. Vittoria*: In Comprehensive Medicinal Chemistry (C. Hansch, P. G. Sammes, J. B. Taylor, szerk.) Pergamon Press, New York. Vol. *4*. 153. 1990.
21. *M. P. doCarmo*: Differential Geometry of Curves and Surfaces; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. 1976.
22. *J. S. Rowlinson*: Mol. Phys., *6*. 517. 1963.
23. *A. Leo, C. Hansch, D. Elkins*: Chem. Rev., *71*. 525. 1971.
24. *R. F. Rekker*: The Hydrophobic Fragmental Constant; Elsevier, New York. 1977.
25. *C. Hansch, A. J. Leo*: Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology; Wiley-Interscience, New York. 1979.
26. *H. Kubinyi*: Progr. Drug Res., *23*. 97. 1979.
27. *P. J. Taylor*: In Comprehensive Medicinal Chemistry (C. Hansch, P. G. Sammes, J. B. Taylor, szerk.) Pergamon Press, New York. Vol. *4*. 241. 1990.
28. *C. Hansch, A. Leo, D. Hoekman*: Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants; American Chemical Society, Washington, DC. Vol. *2*. 1995.
29. *J. Sangster*: Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry; Wiley & Sons, Chichester. 1997.
30. *C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, P. J. Feeney*: Adv. Drug Deliv. Rev., *23*. 3. 1997.
31. *C. Hansch, R. M. Muir, T. Fujita, P. P. Maloney, F. Geiger, M. Streich*: J. Am. Chem. Soc., *85*. 2817. 1963.
32. *C. Hansch, J. Dunn, III.*: J. Pharm. Sci., *61*. 1. 1972.
33. *A. J. Leo*: Chem. Rev., *93*. 1281. 1993.
34. *R. Mannhold, R. F. Rekker, C. Sonntag, A. M. Laak, K. Dross, E. E. Polymeropoulos*: J. Pharm. Sci., *84*. 1410. 1995.
35. *R. Mannhold, K. Dross*: Quant. Struct. Act. Relat., *15*. 403. 1996.
36. *H. van de Waterbeemd, R. Mannhold*: Quant. Struct. Act. Relat., *15*. 410. 1996.
37. *P. Buchwald, N. Bodor*: Curr. Med. Chem., *5*. 353. 1998.
38. *M. Karelson, V. S. Lobanov, A. R. Katritzky*: Chem. Rev., *96*. 1027. 1996.
39. *M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart*: J. Am. Chem. Soc., *107*. 3902. 1985.
40. *J. J. P. Stewart*: J. Comput. Chem., *10*. 221. 1989.
41. *N. Bodor, M.-J. Huang*: J. Comput. Chem., *12*. 1182. 1991.
42. *P. Buchwald, N. Bodor*: Proteins, *30*. 86. 1998.
43. *M. H. Abraham, H. S. Chadha, G. S. Whiting, R. C. Mitchell*: J. Pharm. Sci., *83*. 1085. 1994.
44. *J. C. McGowan, A. Mellors*: Molecular Volumes in Chemistry and Biology. Application Including Partitioning and Toxicology; Ellis Harwood, Chichester. 1986.
45. *M. H. Abraham, J. C. McGowan*: Chromatographia, *23*. 243. 1987.
46. *A. Bondi*: J. Phys. Chem., *68*. 441. 1964.
47. *M. J. Kamlet, M. H. Abraham, R. M. Doherty, R. W. Taft*: J. Am. Chem. Soc., *106*. 466. 1984.
48. *M. J. Kamlet, R. M. Doherty, M. H. Abraham, Y. Marcus, R. W. Taft*: J. Phys. Chem., *92*. 5244. 1988.
49. *D. J. W. Grant, T. Higuchi*: Solubility Behavior of Organic Compounds; Wiley-Interscience, New York. 1990.
50. *G. Némethy, H. A. Scheraga*: J. Chem. Phys., *36*. 3382. 1962.
51. *A. R. Fersht, J.-P. Shi, J. Knill-Jones, D. M. Lowe, A. J. Wilkinson, D. M. Blow, P. Brick, P. Carter, M. M. Y. Waye, G. Winter*: Nature, *314*. 235. 1985.
52. *B. A. Shirley, P. Stanssens, U. Hahn, C. N. Pace*: Biochemistry, *31*. 725. 1992.
53. *G. A. Jeffrey, W. Saenger*: Hydrogen Bonding in Biological Systems; Springer-Verlag, Berlin. 1994.

54. *J. T. Edward*: Can. J. Chem., *76*. 1294. 1998.
55. *R. D. Cramer, III., D. E. Patterson, J. D. Bunce*: J. Am. Chem. Soc., *110*. 5959. 1988.
56. *I. Moriguchi, S. Hirono, Q. Liu, I. Nakagome, Y. Matsushita*: Chem. Pharm. Bull., *40*. 127. 1992.
57. *N. Bodor*: In Design of Biopharmaceutical Properties through Prodrugs and Analogs (E. B. Roche, szerk.) Academy of Pharmaceutical Sciences, Washington, D.C. 98. 1977.
58. *N. Bodor*: In Strategy in Drug Research. Proceedings of the 2nd IUPAC-IUPHAR Symposium on Research, Noordwijkerhout, The Netherlands (J. A. K. Buisman, szerk.) Elsevier, Amsterdam. 137. 1982.
59. *N. Bodor*: Adv. Drug Res., *13*. 255. 1984.
60. *N. Bodor*: Chemtech, *14 (1)*. 28. 1984.
61. *N. Bodor*: In Encyclopedia of Human Biology (R. Dulbecco, szerk.) Academic Press, San Diego. Vol. *7*. 101. 1991.
62. *N. Bodor, P. Buchwald*: Med. Res. Rev., *in press*. 1999.
63. *N. Bodor, J. J. Kaminski, S. Selk*: J. Med. Chem., *23*. 469. 1980.
64. *N. Bodor, J. J. Kaminski*: J. Med. Chem., *23*. 566. 1980.
65. *N. Bodor, R. Woods, C. Raper, P. Kearney, J. Kaminski*: J. Med. Chem., *23*. 474. 1980.
66. *N. Bodor*: Trends Pharmacol. Sci., *3*. 53. 1982.
67. *A. Korolkovas*: Essentials of Medicinal Chemistry, 2. kiad.; Wiley & Sons, New York. 1988.
68. *T. Nogrady*: Medicinal Chemistry. A Biochemical Approach, 2. kiad.; Oxford University Press, New York. 1988.
69. *J. R. Gillette*: Drug Metabol. Rev., *10*. 59. 1979.
70. *G. J. Mannering*: In Concepts in Drug Metabolism part B (B. Testa, P. Jenner, szerk.) Marcel Dekker, Inc., New York. 53. 1981.
71. *T. Ali-Melkillä, J. Kanto, E. Iisalo*: Acta Anaesthesiol. Scand., *37*. 633. 1993.
72. *F. S. K. MacMillan, H. H. Reller, F. H. Synder*: J. Invest. Dermatol., *43*. 363. 1964.
73. *G. N. Kumar, N. Bodor*: Curr. Med. Chem., *3*. 23. 1996.
74. *G. Brouillette, M. Kawamura, G. N. Kumar, N. Bodor*: J. Pharm. Sci., *85*. 619. 1996.
75. *R. Hammer, K. Amin, Z. E. Gunes, G. Brouillette, N. Bodor*: Drug Des. Deliv., *2*. 207. 1988.
76. *N. Bodor, A. El-Koussi, R. Hammer*: J. Biopharm. Sci., *1*. 215. 1990.
77. *R. H. Hammer, W.-M. Wu, J. S. Sastry, N. Bodor*: Curr. Eye Res., *10*. 565. 1991.
78. *G. N. Kumar, R. H. Hammer, N. Bodor*: Bioorg. Med. Chem., *1*. 327. 1993.
79. *A. Juhász, F. Huang, F. Ji, P. Buchwald, W.-M. Wu, N. Bodor*: Drug. Develop. Res., *43*. 117. 1998.
80. *R. H. Hammer, E. Gunes, G. N. Kumar, W.-M. Wu, V. Srinivasan, N. Bodor*: Bioorg. Med. Chem., *1*. 327. 1993.
81. *G. N. Kumar, R. H. Hammer, N. Bodor*: Drug Des. Discov., *10*. 11. 1993.
82. *G. N. Kumar, R. H. Hammer, N. Bodor*: Drug Des. Discov., *10*. 1. 1993.
83. *J. D. Gabourel, R. E. Gosselin*: Arch. Int. Pharmacodyn., *115*. 416. 1958.
84. *G. N. Kumar, M.-J. Huang, R. Hammer, N. Bodor*: J. Pharm. Sci., *83*. 117. 1994.
85. *M. Raizman*: Arch. Ophthalmol., *114*. 1000. 1996.
86. *N. Bodor*: Belgian patent, *BE889,563 (Cl. CO7J)*. 1981.
87. *N. Bodor*: In Metabolisme et Conception Medicaments: Quo Vadis? Proceedings of Symposium at Montpellier, France, November 26-27, 1981 (M. Briot, W. Cautreels, R. Roncucci, szerk.) CLIN MIDY, Montpellier. 217. 1983.
88. *N. Bodor, M. Varga*: Exp. Eye Res., *50*. 183. 1990.
89. *P. Druzgala, G. Hochhaus, N. Bodor*: J. Steroid Biochem., *38*. 149. 1991.
90. *P. Druzgala, W.-M. Wu, N. Bodor*: Curr. Eye Res., *10*. 933. 1991.
91. *M. Alberth, W.-M. Wu, D. Winwood, N. Bodor*: J. Biopharm. Sci., *2*. 115. 1991.
92. *N. S. Bodor, S. T. Kiss-Buris, L. Buris*: Steroids, *56*. 434. 1991.
93. *N. Bodor, N. Bodor, W.-M. Wu*: Curr. Eye Res., *11*. 525. 1992.
94. *N. Bodor, T. Loftsson, W.-M. Wu*: Pharm. Res., *9*. 1275. 1992.
95. *G. Hochhaus, L.-S. Chen, A. Ratka, P. Druzgala, J. Howes, N. Bodor, H. Derendorf*: J. Pharm. Sci., *81*. 1210. 1992.
96. *T. Loftsson, N. Bodor*: Adv. Drug Deliv. Rev., *14*. 293. 1994.
97. *N. Bodor, T. Murakami, W.-M. Wu*: Pharm. Res., *12*. 869. 1995.
98. *N. Bodor, W.-M. Wu, T. Murakami, S. Engel*: Pharm. Res., *12*. 875. 1995.
99. *I. K. Reddy, M. A. Khan, W. M. Wu, N. S. Bodor*: J. Ocul. Pharmacol. Ther., *12*. 159. 1996.
100. *L. F. Buris, N. Bodor, L. Buris*: Pharmazie, *54*. 58. 1999.
101. *N. Bodor*: J. Control. Rel., *in press*. 1999.
102. *C. Monder, H. L. Bradlow*: Recent Progr. Horm. Res., *36*. 345. 1980.
103. *N. Bodor*: In Topical Corticosteroid Therapy: A Novel Approach to Safer Drugs (E. Christophers, A. M. Kligman, E. Schöpf, R. B. Stoughton, szerk.) Raven Press Ltd., New York. 13. 1988.
104. *N. Bodor*: In Topical Glucocorticoids with Increased Benefit-Risk Ratio (H. Korting, szerk.) Karger AG, Basel. Vol. *21*. 11. 1993.
105. *P. Druzgala, N. Bodor*: Steroids, *56*. 490. 1991.
106. *J. E. Dickerson, Jr., E. Dotzel, A. F. Clark*: Exp. Eye Res., *65*. 507. 1997.
107. *R. Bucala, J. Fishman, A. Cerami*: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, *79*. 3320. 1982.
108. *S. Manabe, R. Bucala, A. Cerami*: J. Clin. Invest., *74*. 1803. 1984.
109. *R. Bucala, M. Gallati, S. Manabe, E. Cotlier, A. Cerami*: Exp. Eye Res., *40*. 853. 1985.
110. *R. C. Urban, Jr., E. Cotlier*: Surv. Ophthalmol., *31*. 102. 1986.

111. *K. Heyns, W. Koch*: Z. Naturforsch. B, *7B*. 486. 1952.
112. *N. Bodor*: Med. Res. Rev., *3*. 449. 1984.
113. *N. Bodor*: In Design of Prodrugs (H. Bundgaard, szerk.) Elsevier, Amsterdam. 333. 1985.
114. *N. Bodor*: In Trends in Medicinal Chemistry '88 Proceeding of the Xth International Symposium on Medicinal Chemistry (H. van der Goot, G. Domany, L. Pallos, H. Timmerman, szerk.) Elsevier, Amsterdam. 145. 1989.
115. *J. D. Bartlett, B. Horwitz, R. Laibovitz, J. F. Howes*: J. Ocul. Pharmacol., *9*. 157. 1993.
116. *G. D. Novack, J. Howes, R. S. Crockett, M. B. Sherwood*: J. Glaucoma, *7*. 266. 1998.
117. *J. D. Bartlett, J. F. Howes, N. R. Ghormley, J. F. Amos, R. Laibovitz, B. Horwitz*: Curr. Eye Res., *12*. 313. 1993.
118. *P. Asbell, J. Howes*: CLAO J., *23*. 31. 1997.
119. *M. H. Friedlaender, J. Howes*: Am. J. Ophthalmol., *123*. 455. 1997.
120. *S. J. Dell, D. G. Shulman, G. M. Lowry, J. Howes*: Am. J. Ophthalmol., *123*. 791. 1997.
121. *S. J. Dell, G. M. Lowry, J. A. Northcutt, J. Howes, G. D. Novack, K. Hart*: J. Allergy Clin. Immunol., *102*. 251. 1998.
122. *D. G. Shulman, H. L. Lothringer, J. M. Rubin*: Ophthalmology, *106*. 362. 1999.
123. *C. Beehler, B. Bodner, B. Bowman, D. Cooke, J. L. Crabb, L. R. DeBarge, E. Donnenfeld, M. Estopinal, K. Fox, P. Kastl, K. Olander, E. Sharpe, R. Shofner, J. Stahl, D. Stevenson, W. Stewart, T. Walters, S. Gill, J. Howes, C. Lawson, M. Smerick, D. Zaccardelli, R. Fazio, G. D. Novack, R. S. Crockett, K. Hart*: Ophthalmology, *105*. 1780. 1998.
124. *R. Stewart, B. Horwitz, J. Howes*: J. Cataract Refr. Surg., *24*. 1480. 1998.
125. *D. Caldwell, G. R. Cohen, J. Davis, L. R. DeBarge, J. Foley, C. S. Foster, K. Fox, M. Friedlaender, G. John, A. Kaufman, R. Nozik, K. Olander, C. Ostrov, M. Raizman, J. Rosenbaum, K. Sall, J. Sheppard, D. Stewart, W. Stewart, J. Tauber, S. Trocme, P. Zimmerman, J. Howes, S. Coultas, R. S. Crockett, G. D. Novack, E. R. Strahlman, R. Neumann*: Am. J. Ophthalmol., *127*. 537. 1999.
126. *S. Noble, K. L. Goa*: BioDrugs, *10*. 329. 1998.
127. *J. Howes, G. D. Novack*: J. Ocul. Pharmacol. Th., *14*. 153. 1998.
128. *N. Bodor, M.-J. Huang*: In Computer-Aided Molecular Design. Applications in Agrochemicals, Materials, and Pharmaceuticals (C. H. Reynolds, M. K. Holloway, H. K. Cox, szerk.) American Chemical Society, Washington, DC. 98. 1994.
129. *N. Bodor, M.-J. Huang*: In Computational Chemistry: Reviews of Current Trends. (J. Leszczynski, szerk.) World Scientific, Singapore. Vol. *1*. 219. 1996.
130. *N. Bodor*: Chemtech, *25 (10)*. 22. 1995.
131. *N. Bodor, P. Buchwald, M.-J. Huang*: SAR QSAR Environ. Res., *8*. 41. 1998.
132. *N. Bodor, P. Buchwald*: In Drug Metabolism. Databases and High-Throughput Testing During Drug Design and Development (P. W. Erhardt, szerk.) Blackwell Science, Oxford. 223. 1999.
133. *G. E. Hinton*: Scientific American, *267 (3)*. 144. 1992.
134. *J. E. Devillers*: Neural Networks in QSAR and Drug Design; Academic Press, London. 1996.
135. *I. N. Levine*: Physical Chemistry, 4. kiad.; McGraw-Hill, New York. 1995.
136. *P. Müller, (szerk.)*: DDT. The Insecticide Dichlorodiphenyltrichloroethane and Its Significance; Birkhäuser Verlag, Basel. Vol. *1*. 1955.
137. *R. D. O'Brien*: Insecticides. Action and Metabolism; Academic Press, New York. 1967.
138. *T. B. Gaines*: Toxicol. Appl. Pharmacol., *14*. 515. 1969.
139. *S. K. Kashyap, S. K. Nigam, A. B. Karnik, R. C. Gupta, S. K. Chatterjee*: Int. J. Cancer, *19*. 725. 1979.
140. *IARC, 30*. 73. 1983.
141. *N. Bodor, H. H. Farag, M. E. Brewster*: Science, *214*. 1370. 1981.
142. *N. Bodor, J. W. Simpkins*: Science, *221*. 65. 1983.
143. *N. Bodor, M. E. Brewster*: Pharmacol. Ther., *19*. 337. 1983.
144. *N. Bodor, M. E. Brewster*: In Targeted Drug Delivery (R. L. Juliano, szerk.) Springer-Verlag, Berlin. Vol. *100*. 231. 1991.
145. *N. Bodor, P. Buchwald*: Adv. Drug Deliv. Rev., *36*. 229. 1999.
146. *T. Ishikura, T. Senou, H. Ishihara, T. Kato, T. Ito*: Int. J. Pharm., *116*. 51. 1995.
147. *E. Pop*: Curr. Med. Chem., *4*. 279. 1997.
148. *G. Somogyi, S. Nishitani, D. Nomi, P. Buchwald, L. Prokai, N. Bodor*: Int. J. Pharm., *166*. 15. 1998.
149. *G. Somogyi, P. Buchwald, D. Nomi, L. Prokai, N. Bodor*: Int. J. Pharm., *166*. 27. 1998.
150. *J. Rydström, J. B. Hoek, L. Ernster*: In The Enzymes (P. D. Boyer, szerk.) Academic Press, New York. Vol. *13*. 1976.
151. *J. B. Hoek, J. Rydström*: Biochem. J., *254*. 1. 1988.
152. *N. Bodor, M. E. Brewster, J. J. Kaminski*: J. Mol. Struct. (Theochem), *206*. 315. 1990.
153. *M. E. Brewster, K. S. Estes, R. Perchalski, N. Bodor*: Neurosci. Lett., *87*. 277. 1988.
154. *N. Bodor, R. G. Roller, S. J. Selk*: J. Pharm. Sci., *67*. 685. 1978.
155. *E. Palomino, D. Kessel, J. P. Horwitz*: J. Med. Chem., *32*. 622. 1989.
156. *N. Bodor, L. Prokai, W.-M. Wu, H. H. Farag, S. Jonnalagadda, M. Kawamura, J. Simpkins*: Science, *257*. 1698. 1992.
157. *K. Prokai-Tatrai, L. Prokai, N. Bodor*: J. Med. Chem., *39*. 4775. 1996.
158. *L. Prokai, X.-D. Ouyang, W.-M. Wu, N. Bodor*: J. Am. Chem. Soc., *116*. 2643. 1994.
159. *L. Prokai, X. Ouyang, K. Prokai-Tatrai, J. W. Simpkins, N. Bodor*: Eur. J. Med. Chem., *33*. 879. 1998.
160. *N. Bodor, P. Buchwald*: Chem. Br., *34 (1)*. 36. 1998.

161. *P. Chen, N. Bodor, W.-M. Wu, L. Prokai*: J. Med. Chem., *41*. 3773. 1998.
162. *N. Bodor, L. Prokai*: In Peptide-Based Drug Design: Controlling Transport and Metabolism (M. Taylor, G. Amidon, szerk.) American Chemical Society, Washington, DC. 317. 1995.
163. *K. Rolka, E. Oslisok, J. Krupa, M. Kruszinsky, L. Baran, E. Przegalinska, G. Kupryszewski*: Pol. J. Pharmacol. Pharm., *35*. 473. 1983.
164. *H. Takagi, H. Shiomi, H. Ueda, H. Amano*: Nature, *282*. 410. 1979.
165. *F. E. D'Amour, D. L. Smith*: J. Pharmacol. Exp. Ther., *72*. 74. 1941.
166. *T. Zincke*: Ann. Chem., *330*. 361. 1903.
167. *H. Lettré, W. Haede, E. Ruhbaum*: Ann. Chem., *579*. 123. 1953.
168. *Y. Génisson, C. Marazano, M. Mehmandoust, D. Gnecco, B. C. Das*: Synlett. 431. 1992.
169. *E. Pop, K. Prókai-Tátrai, M. E. Brewster, N. Bodor*: Org. Prep. Proced. Int., *26*. 687. 1994.
170. *W. Saenger*: Angew. Chem., Int. Ed. Engl., *19*. 344. 1980.
171. *J. Szejtli*: Cyclodextrins and their Inclusion Complexes; Akadémiai Kiadó, Budapest. 1982.
172. *J. S. Pagington*: Chem. Br., *23*. 455. 1987.
173. *J. Szejtli*: Chem. Rev., *98*. 1743. 1998.
174. *C. Betzel, W. Saenger, B. E. Hingerty, G. M. Brown*: J. Am. Chem. Soc., *106*. 7545. 1984.
175. *M. A. Villiers*: Comptes Rendus Acad. Sci., *112*. 536. 1891.
176. *F. Schardinger*: Wien. Klin. Wochenschr., *17*. 207. 1904.
177. *K. Freudenberg, R. Jacobi*: Justus Liebig's Ann. Chem., *518*. 102. 1935.
178. *K. Freudenberg, E. Plankenhorn, H. Knauber*: Justus Liebig's Ann. Chem., *558*. 1. 1947.
179. *J. Szejtli*: Med. Res. Rev., *14*. 353. 1994.
180. *M. E. Brewster, J. W. Simpkins, M. S. Hora, W. C. Stern, N. Bodor*: J. Parent. Sci. Technol., *43*. 231. 1989.
181. *M. E. Brewster, K. E. Estes, T. Loftsson, R. Perchalski, H. Derendorf, G. Mullersman, N. Bodor*: J. Pharm. Sci., *77*. 981. 1988.
182. *J. Pitha, J. Pitha*: J. Pharm. Sci., *74*. 987. 1985.
183. *J. Pitha, J. Milecki, H. Fales, L. Pannell, K. Uekama*: Int. J. Pharm., *29*. 73. 1986.
184. *A. Yoshida, H. Arima, K. Uekama, J. Pitha*: Int. J. Pharm., *46*. 217. 1988.
185. *M. E. Brewster, K. S. Estes, N. Bodor*: Int. J. Pharm., *59*. 231. 1990.
186. *M. E. Brewster, M.-J. Huang, E. Pop, J. Pitha, M. J. S. Dewar, J. J. Kaminski, N. Bodor*: Carbohydr. Res., *242*. 53. 1993.
187. *W. R. Anderson, J. W. Simpkins, M. E. Brewster, N. Bodor*: Drug Des. Del., *2*. 287. 1988.
188. *K. Raghavan, T. Loftsson, M. E. Brewster, N. Bodor*: Pharm. Res., *9*. 743. 1992.
189. *E. Pop, T. Loftsson, N. Bodor*: Pharm. Res., *8*. 1044. 1991.
190. *M. E. Brewster, M. S. Hora, J. W. Simpkins, N. Bodor*: Pharm. Res., *8*. 792. 1991.
191. *N. Bodor, M.-J. Huang, J. D. Watts*: J. Pharm. Sci., *84*. 330. 1995.
192. *N. Bodor, M.-J. Huang, J. D. Watts*: J. Inclus. Phenom. Mol., *25*. 97. 1996.
193. *M.-J. Huang, J. D. Watts, N. Bodor*: Int. J. Quantum Chem., *64*. 711. 1997.
194. *M.-J. Huang, J. D. Watts, N. Bodor*: Int. J. Quantum Chem., *65*. 1135. 1997.
195. *J. A. Hamilton, L. K. Steinrauf, R. L. VanEtten*: Acta Crystallogr., *B24*. 1560. 1968.
196. *B. Klar, B. Hingerty, W. Saenger*: Acta Crystallogr., *B36*. 1154. 1980.
197. *K. Lindner, W. Saenger*: Acta Crystallogr., *B38*. 203. 1982.

USA, Floridai Egyetem,
Gyógyszerktató Központ
Érkezett: 1999. VII. 5.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VIII. 24.

Neutronbesugárzás hatása a kénszennyezést tartalmazó C_{60}-ra*

Lovas György és Dódony István
ELTE Ásványtani Tanszék, Múzeum krt. 4/a., 1088 Budapest

Rausch Henrik
KFKI Atomenergia Kutató Intézet, 1525 Budapest 114, Pf. 49.

Braun Tibor
ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1443 Budapest, Pf. 123.

A C_{60} neutronbesugárzással szemben mutatott viselkedésének rendszeres vizsgálata során azt találtuk,[1] hogy néhány kereskedelemben kapható termék meglepően magas kéntartalommal rendelkezik. Jelen tanulmányunk célja az ezen termékekben lévő kén kémiai megjelenésének azonosítása. A vizsgált anyagot a Hoechst A.G. (Frankfurt/M, Németország) Gold Grade termékéből (Ch. sz.: 50) készítettük. A mintát optikai, elektron mikroszkópiai és röntgen-pordiffraktometriai vizsgálatnak vetettük alá.

A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM), kiválasztott területű elektrondiffrakciós (SAED), nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM)) és pásztázó elektronmikrószkópos (SEM) morfológiai vizsgálatok azt mutatták, hogy neutronbesugárzás hatására az eredeti, finom por alakú anyag morfológiai átalakuláson ment át, miközben gyöngyszerű, gömbalakú szemcsék, valamint kisebb arányban jól fejlett, hosszúkás prizmaszerű kristályok képződtek. A keverék szerkezeti jellegzetességeit és a megkülönböztethetően eltérő morfológiával rendelkező, két alkotórészének kézi válogatással elkülönített részeit további, diffrakciós módszerekkel végzett vizsgálatoknak vetettük alá.

Kísérleti rész

A röntgendiffrakciós adatok gyűjtése Siemens D5000 pordiffraktométer segítségével, CuK_α sugárzás (λ = 0,154178 nm) mellett, theta-theta Bragg-Brentano geometriával, állandó rések és pirolitikus grafit másodlagos monokromátor használata mellett történt. Az adatgyűjtés vezérlését és minden ezt követő számítást a D5000 rendszer integrált számítógéprendszerén végeztük el. Az intenzitásadatokat a stepscan módszerrel a 2Θ = 5,00-75,00° tartományban gyűjtöttük, a lépésszélesség 2Q = 0,02° volt. Az egykristály-röntgendiffrakciós adatokat az MTA Központi Kémiai Kutatóintézet (KKKI, MTA, Budapest) CAD4 diffraktométerével $MoK_{\alpha 1}$ (λ = 0,0709261) sugárzással határoztuk meg.

A morfológiai megfigyeléseket Hitachi S2360-N típusú pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük. A TEM-vizsgálatokhoz a mintákat etilalkohol alatt porítottuk, a szuszpenzió egy cseppjét porózus szénhártyával fedett TEM-mintatartóra preparáltuk. A HRTEM-felvételeket Philips CM 20 típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal, 200 kV gyorsítófeszültség mellett vettük fel. A mérésekhez felhasználtuk az elektronmikroszkóp optimális leképezési körülményeket biztosító, kétszeresen dönthető goniométerét (x, y = +/- 45°, ill. 60°). Az elektronmikroszkópi felvételeket MSI Cerius[2] szoftver segítségével egy SGI Indigo[2] munkaállomáson szimuláltuk. A digitalizált TEM-felvételeket Gatan Digital Micrograph 2.1 képfeldolgozó program segítségével dolgoztuk fel (beleértve a Fourier-transzformációt is) egy Macintosh Quadra AV számítógépen. A vizsgált minták neutronbesugárzása a KFKI Atomenergia Kutató Intézet WWR-M típusú 10 MW-os kutatóreaktorában történt. A 180 s-es rövid besugárzási időket egy számítógép-vezérlésű gyors pneumatikus csőposta-rendszerrel valósítottuk meg, melyben a minta az NAA-laboratórium és a reaktormag közötti 82m-es távolságot 2,5-3 s alatt tette meg. A reaktoron belüli besugárzási pozíció jellemzői: a termikus neutronfluxus $6{,}0 \times 10^{13}$ n cm^{-2} s^{-1}, a termikus per epitermális fluxus aránya ($f = \phi_s/\phi_e$) pedig 35,6 volt. A besugárzás során a polietilén mintatartókat szén-dioxid gázárammal hűtöttük.

Eredmények és tárgyalásuk

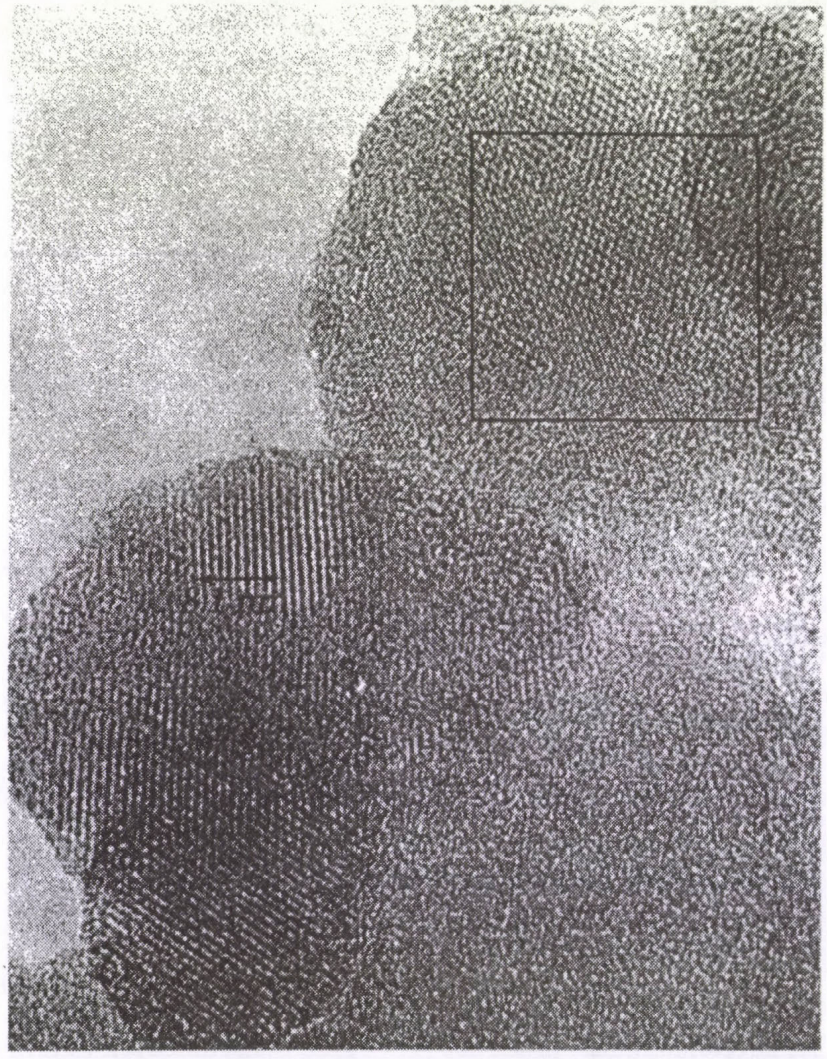
A fent leírt minták pordiffrakciós képük szerint tiszta $Fm\bar{3}m$ C_{60}-ból álltak, TEM-vizsgálatuk pedig kimutatta, hogy ezek 10 és 100 nm közötti méretű lemezes krisztallitok (1. ábra). E lemezkék

* Angolul megjelent: Fullerene Science and Technology, 7, (1999)

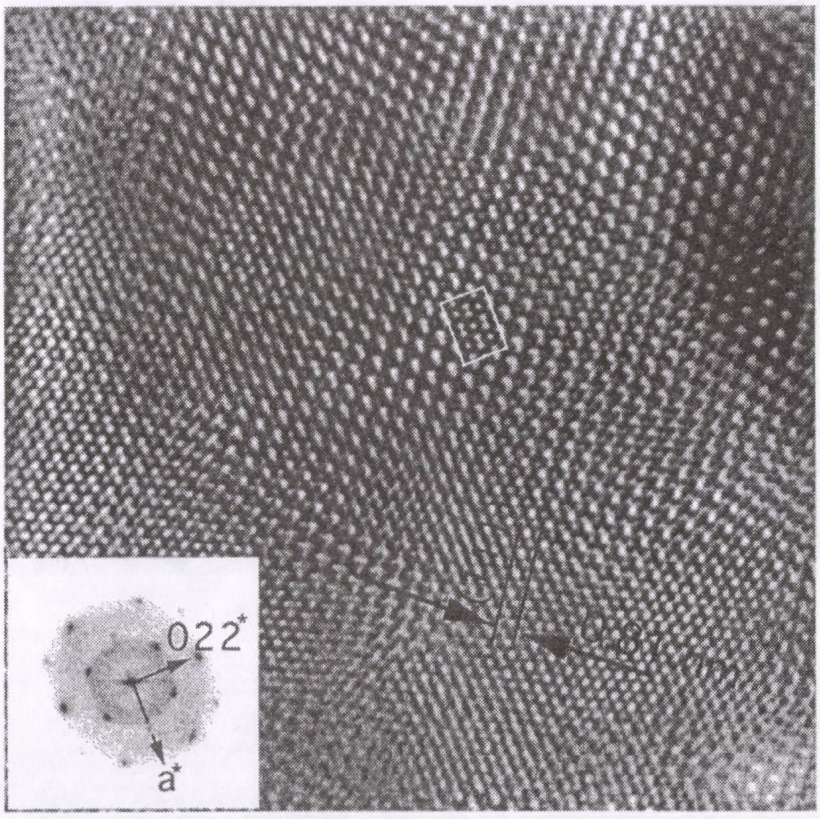
felülete a C_{60} szerkezet[2] egyik (110) síkjával párhuzamos. Az 1. ábra bekeretezett területének Fourier-szűrése az $Fm\bar{3}m$ C_{60} [011] vetületű HRTEM felvételét adja, amint ezt a 2. ábra mutatja. A szimulált (a 2. ábra közepébe illesztve) és a mért felvétel jó egyezése a szemcse ideális szerkezetének bizonyitéka. A kontrasztokban tapasztalható fluktációt valószínűleg a kristály diszlokációi és enyhe lokális görbületei okozzák. Ezek a megfigyelések nem mutattak semmiféle kémiai inhomogenitást a kiindulási anyagban.

A pásztázó elektronmikroszkópiai (SEM) vizsgálatok mind a neutronokkal besugárzott minták szemcseméretében, mind a nanorészecskéket tartalmazó kiinduló anyag morfológiájában drasztikus változásokat mutatnak (3. és 4. ábra). A gömböcskék szerkezetileg tiszta C_{60}-nak bizonyultak. A vizsgált $Fm\bar{3}m$ C_{60}-ra a rétegződési hibák száma jellemző. Az 5.ábra egy ilyen rácshibákkal terhelt C_{60} kristály HRTEM-felvételét és kiválasztott területű elektron-diffrakciós felvételét mutatja be. Dacára a C_{60} köbös szimmetriájának, a hibahelyeken a lokális rétegződés hexagonális szimmetriájú.

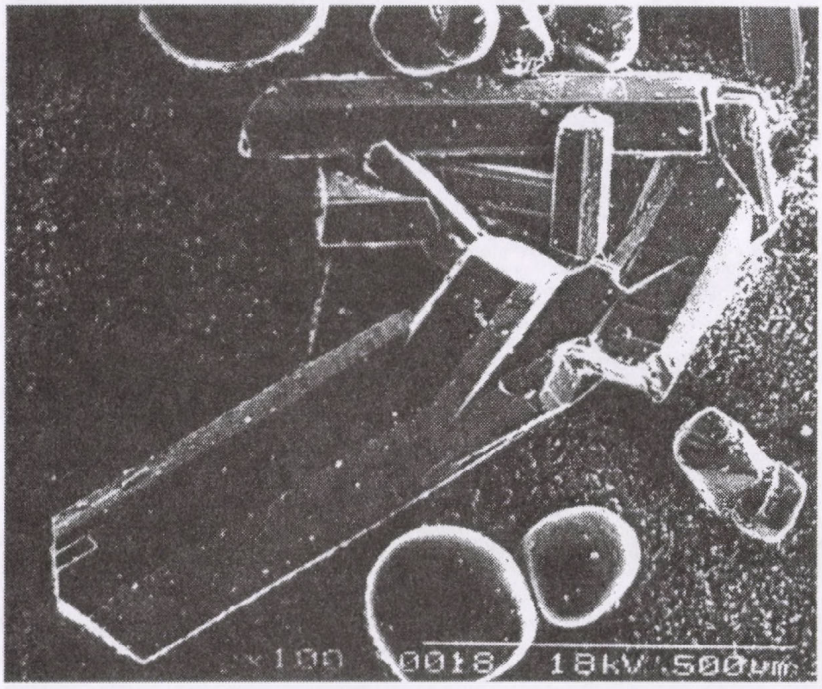
A neutronokkal besugárzott anyag röntgen-porfelvételének elemzése (6a. ábra) megerősítette, hogy a vizsgált minta fő tömegét a szokásos köbös $Fm\bar{3}m$ módosulat alkotja. A C_{60} reflexiók között és részben annak reflexióira szuperponálódva néhány kisintenzitású idegen vonal is megfigyelhető, azonban ezeket nem sikerült azonosítani az ICDD-adatbázis legújabb kiadása alapján sem. Ahhoz, hogy tisztább képet kaphassunk, a SEM-képeken felismert két morfológiailag elkülönülő frakcióra irányítottuk figyelmünket.



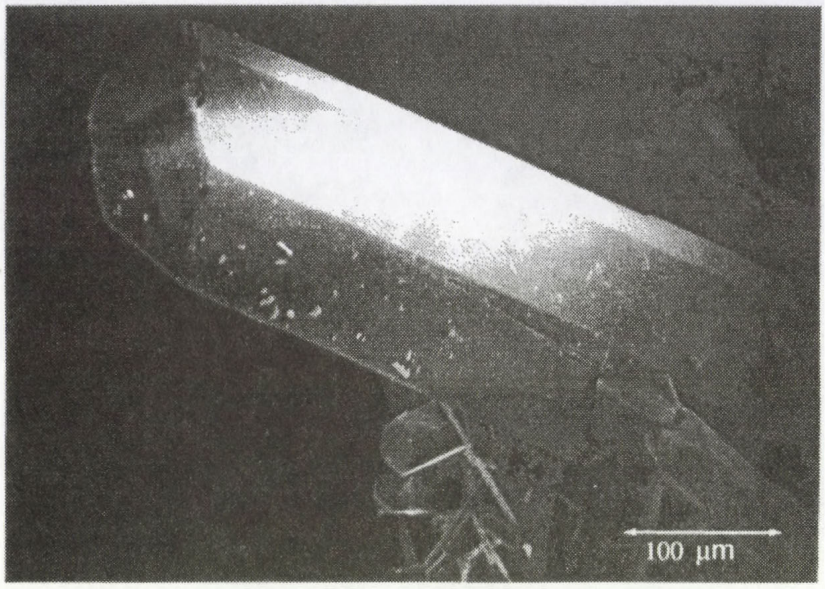
1. ábra. Kereskedelemben forgalmazott C_{60} minta TEM mikrofelvétele



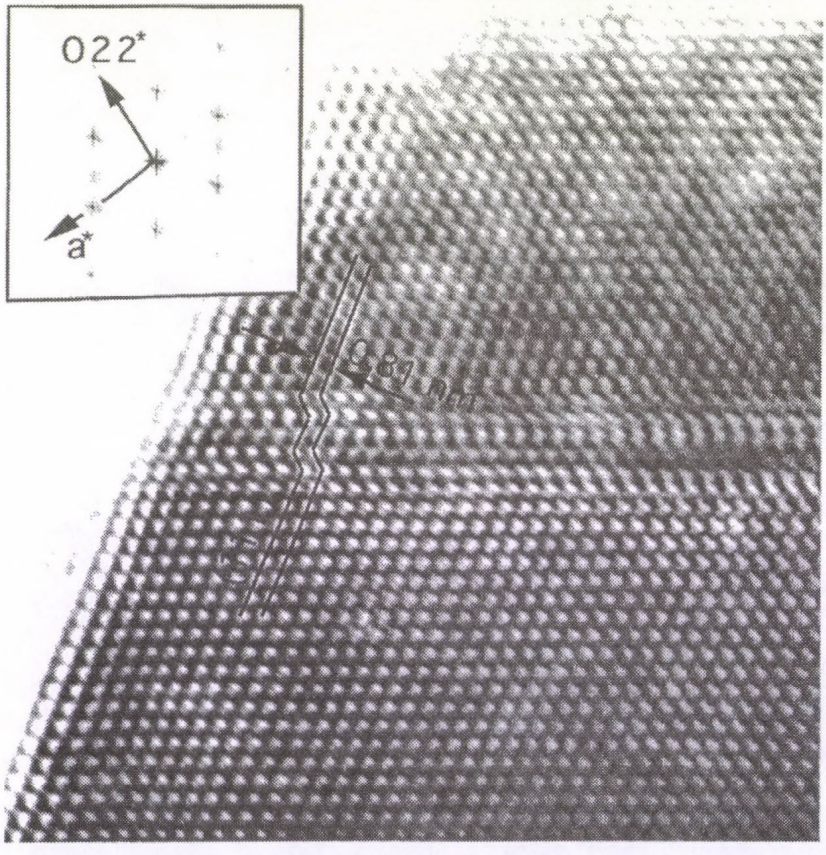
2. ábra. Az 1. ábra bekeretezett részének Fourier-transzformált (alsó bal sarok) és Fourier szerint szűrt felvétele a kereskedelemben forgalmazott C_{60} minta [010] vetületében az $Fm\bar{3}m$ C_{60}^2 szerkezetét mutatja



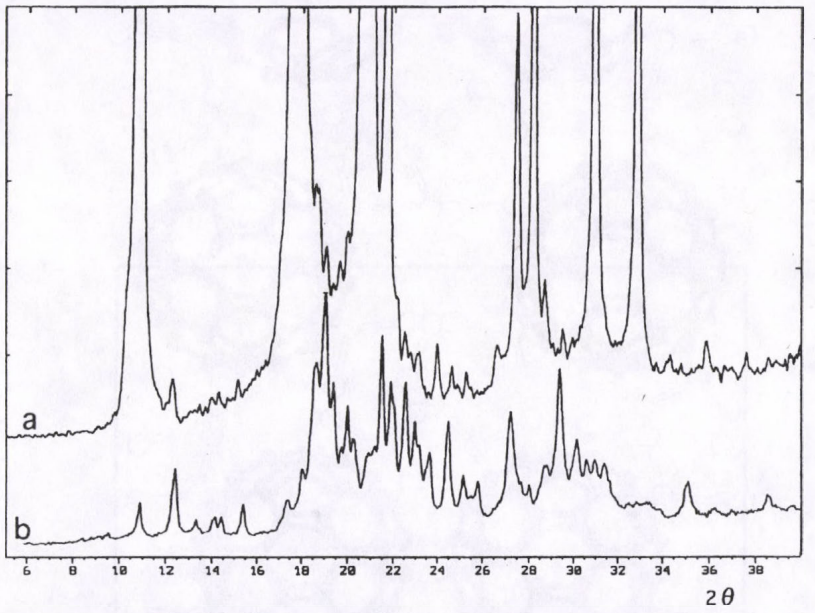
3. ábra. A neutronokkal besugárzott anyag pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétele. A gömbök kémiailag tiszta C_{60}-ból, a prizmaszerű kristályok kéntartalmú fázisból állnak.



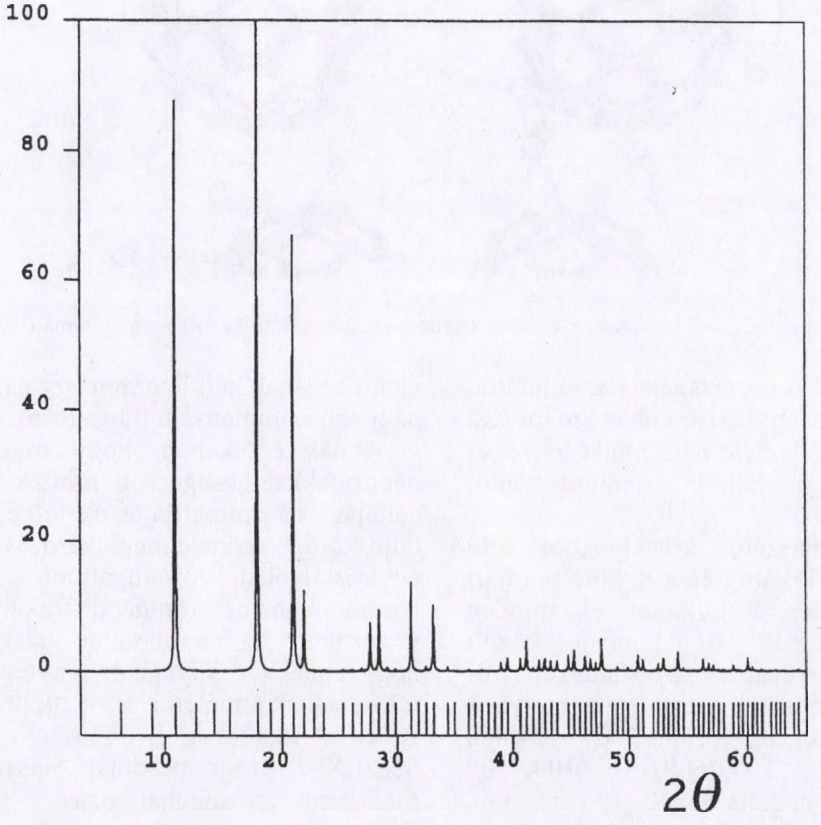
4. ábra. A kéntartalmú fázis egyik ikerkristályának SEM-felvétele



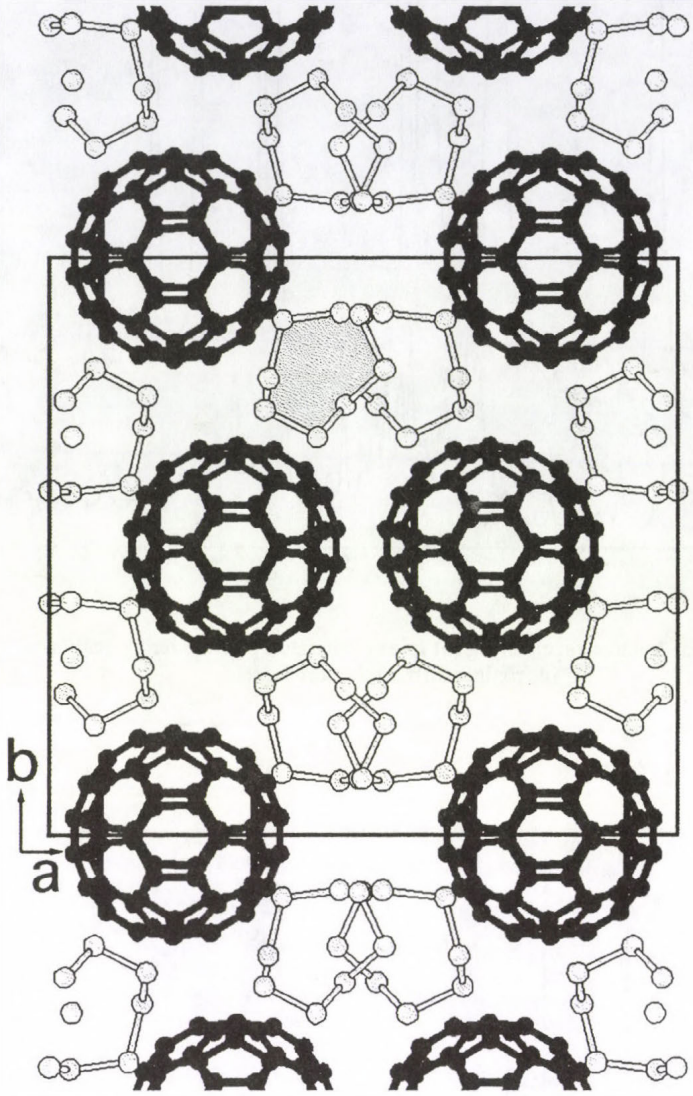
5. ábra. Rácshibás C_{60} kristály [011] vetületének nagyfelbontású elektronmikroszkópiai felvétele és kiválasztott területű elektrondiffrakciós felvétele (felső bal sarok)



6. ábra. A teljes kezelt anyag (a) és az elválasztott prizmaszerű kristályok (b) röntgendiffrakciós porfelvétele



7. ábra. A köbös $Fm\bar{3}m$ C_{60} fázis szerkezeti modeljének[2] számított röntgen diffrakciós porfelvétele



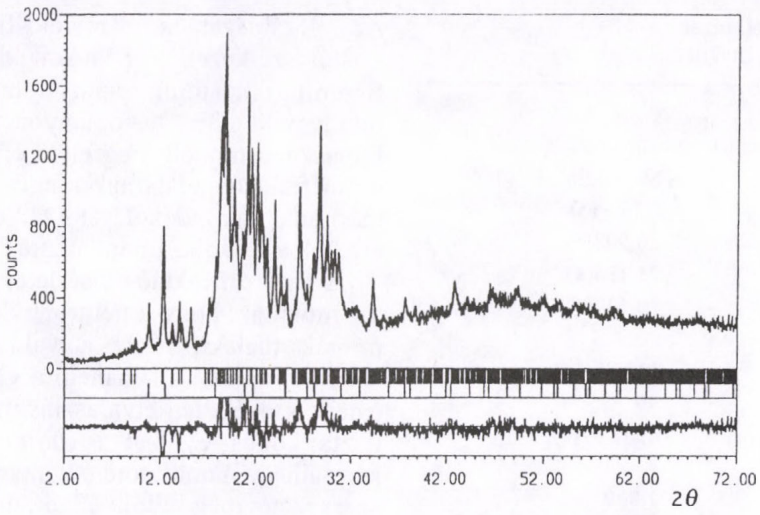
8. ábra. A $C_{60}S_{16}$ szerkezete c-tengely szerinti vetületben Roth és Adelmann nyomán

A gömbalakú frakció porvizsgálata azt mutatta, hogy ez az anyag tiszta egyfázisú köbös $Fm\bar{3}m$ C_{60} -ból áll, melynek porfelvétele nem mutat lényeges eltérést a szerkezeti modelből[2] számított képtől (7. ábra).

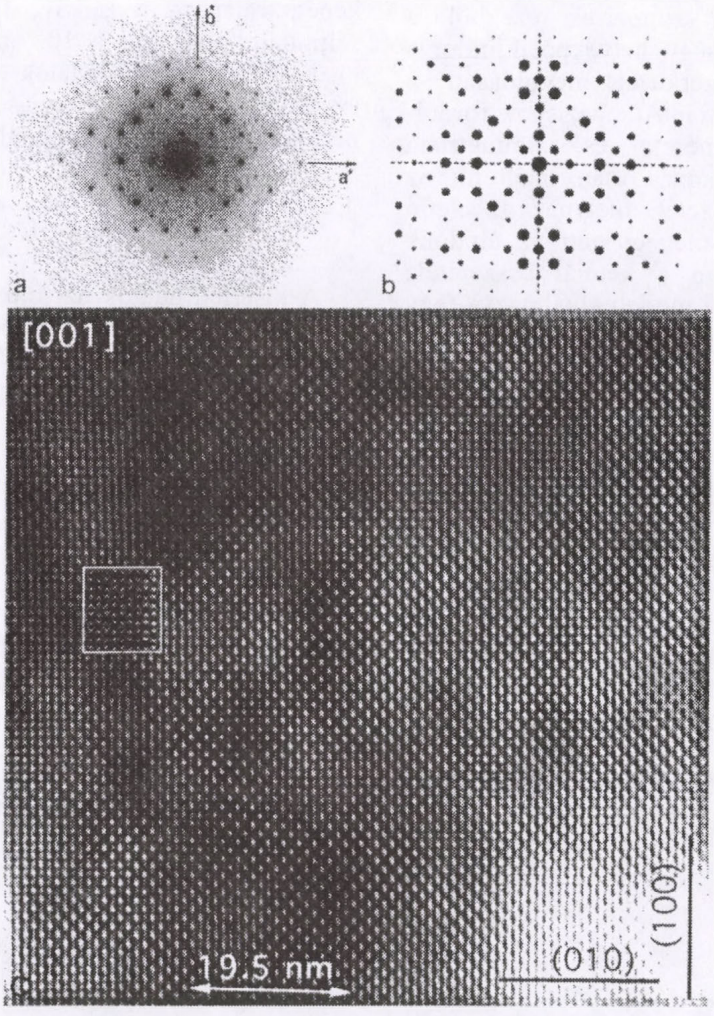
A tűalakú prizmaszerű kristályokból álló frakció porfelvétele (6b. ábra és a 8. ábra pontjai) azonban teljesen eltér a C_{60}-étól és minden általunk ismert és az irodalomban közölt felvételtől. Ito módszerével *ab initio* indexelést és cellameghatározást végeztünk a mintán, melynek eredménye a_0 = 10,524, b_0 = 14,863, c_0 = 14,860 Å, α = 90,620°, β = 104,760°, γ = 104,790° paraméterű triklin elemi cella volt.

A krisztallitok morfológiájának fent említett SEM-elemzése, továbbá csaknem egyezőnek mutatkozó b_0 és c_0 tengelyei, valamint α és γ szögértékei arra utaltak, hogy ennek az egyszerű elemi cellának kell létezzen egy nagyobb méretű és nagyobb szimmetriájú transzformációja.

Annak érdekében, hogy megállapíthassuk a neutronokkal besugárzott minták tényleges elemi celláját és szimmetriáját és felkészülhessünk egy teljeskörű szerkezetmeghatározásra, a mintából egykristályokat válogattunk és azokon háromdimenziós röntgendiffrakciós adatgyüjtést végeztünk. Az elemi cella vizsgálata kimutatta, hogy ennek az anyagnak tényleges szimmetriája C2/c, cellaparaméterei: a_0 = 20,903 Å, b_0 = 21,130 Å, c_0 = 10,524 Å, β = 11,26°. Ezt követően a SHELX97 programcsomag használatával direkt módszerű fázmeghatározást végeztünk egy ikerkristályon (valójában minden vizsgált kristály ikerkristálynak bizonyult) intenzitásadatainak nagyobb szórási szögű tartományában.



9. ábra. Az elválasztott prizmaszerű kristályok mért röntgen-pordiffrakciós adatai (pontok) jól illeszkednek a $C_{60}S_{16}$ Rietveld módszerrel számított görbéjéhez (kihúzott vonal). A két adasor különbségi digramja alul látható.



10. ábra. A $C_{60}S_{16}$ [001] vetületű kísérleti (a) és számított (b) elektrondiffrakciós felvétele. Az $C_{60}S_{16}$ [001] orientációjú szimulált HRTEM-felvételét a megfigyelt képbe (c) illesztettük.

1. táblázat
A $C_{60}S_{16}$ kristálytani adatai

Képlet	$C_{60}S_{16}$
Fw	1233,09
Kristályrendszer	Monoklin
Tércsoport	C2/c (15)
a (Å)	20,908(5)
b (Å)	21,134(4)
c (Å)	10,537(4)
a°	90
b°	111,37(1)
c°	90
V (A^3)	4335,87(2)
Z	4
D_{calc} (gcm^{-3})	1,889

A legjobb E-térkép néhány kiemelkedő elektronsűrűség-értéket mutatott az aszimmetrikus egységben számos ekvivalens érték helyett. Mivel az ezt követő Fourier-szintézisek ezekből a kiemelkedő elektronsűrűségű helyekből kiindulva nem adták meg a szerkezet megoldását, a Cambridge Krisztallográfiai Adatbázishoz fordultunk az elemi cella méretei és szimmetriája alapján. Néhány próbálkozás után találtunk az adatbázisban egy szerkezetet, melynek az elemi cellája és szimmetriája megegyezett az általunk mért értékekkel, azonban a kémiai összetétele $C_{60}S_{16}$ volt.[3] E szerkezeti modelt alkalmazva (egy C_{60} gömb fele és egy 8-tagú S gyűrű az aszimetrikus egységben) a mért egykristály-adatsorra valamennyi atomi pozíció azonnal meghatározható volt és azt találtuk, hogy ezek érdemben nem térnek el az irodalomban közölt modeltől (8. ábra).

A fenti szerkezei model felhasználásával Rietveld-finomítást végeztünk mért pordiffrakciós adatainkon, mely R_{wp} = 0,098 értékhez konvergál. A Rietveld-eredmények (9. ábra) különbségi diagramja azt mutatja, hogy a $C_{60}S_{16}$ számított pordiffrakciós profilja teljesen megegyezik a mért intenzitáseloszlással és megmagyarázza az összes olyan járulékos, nem a C_{60}-hoz tartozó csúcsot, melyek az eredeti anyag pordiffrakciós képén megfigyelhetők voltak (6a. és 6b. ábra). Az 1. táblázat a Rietveld-finomításból nyert kristályszerkezeti adatokat tartalmazza. A finomított atomi pozicionális paraméterek mindegyike 3σ tartományon belül egyezik a felhasznált modell megfelelő értékeivel. A $C_{60}S_{16}$ pordiffrakciós adatainak kiegészítésére elvégeztük mért adataink indexelését a C2/c tércsoportban. Az értékek a 2. táblázatban láthatók.

A fenti diffrakciós kísérletek végső eredményei azt mutatták, hogy a neutronokkal besugárzott C_{60} minták tűalakú része a valóságban nem tiszta szénvegyületből áll, hanem a C_{60} és S adduktuma (mely a tökéletlen elválasztás miatt kismennyiségű tiszta köbös C_{60}^2-at is tartalmaz). Ilymódon a kémiailag kimutatott kéntartalom[1] tényleges szerkezetét meg tudtuk állapítani.

A röntgenvizsgálatokkal összhangban a megnyúlt prizmaszerű kristályok a TEM-mel a $C_{60}S_{16}$ jellegzetes képét mutatják. A [001] irányú vetület kísérleti és számított elektrondiffrakciós képét, valamint a $C_{60}S_{16}$ fázis[3] megfigyelt és szimulált felvételeit a 10. ábrán mutatjuk be. A kísérleti és szimulált adatok egyezése kielégítő és ez újabb bizonyítéka annak, hogy a $C_{60}S_{16}$ a neutronokkal besugárzott mintában jelen van.

Következtetések

A kísérleti adatok azt mutatják, hogy neutronbesugárzást követően a kiinduló anyagban lévő kémiailag meghatározott, váratlanul nagy kénszennyeződés legalább részben $C_{60}S_{16}$[3] alakban van jelen.

Összefoglalás

Röntgen-pordiffrakciós, pásztázó elektronmikroszkópos, szelektált területű elektrondiffrakciós és nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos mérésekkel kimutattuk, hogy egyes kereskedelmi C_{60} termékek szokatlanul magas kéntartalma neutronbesugárzás hatására reakcióba lép a C_{60}-al és $C_{60}S_{16}$ keletkezik, mely az eredetileg definiálatlan kénszennyeződések stabil gyűjtővegyületének tekinthető.

2. táblázat

$C_{60}S_{16}$ C2/c szimmetriában indexelt pordiffrakciós adatai

H	K	L	d-obs	d-calc	I/I_0	I/Io	2J-obs	2J-calc	2J-diff	Fn(meanΔ2ϑ,Nposs)	
-1	1	0	14.2920	14.3339	4	85	6.179	6.160	-0.018	F 1=55(.018, 1)	
-1	1	1	9.3768	9.3676	8	163	9.424	9.433	0.009	F 2=37(.014, 4)	
0	2	1	7.2057	7.2007	32	634	12.273	12.281	0.009	F 3=42(.012, 6)	
-2	2	1	6.7205	6.7134	12	232	13.163	13.176	0.014	F 4=40(.012, 8)	
-3	1	1	6.3485	6.3478	15	303	13.938	13.939	0.002	F 5=49(.010, 10)	
-3	1	0	6.2145	6.2128	13	265	14.240	14.244	0.004	F 6=59(.009, 11)	
-1	3	1	5.8470	5.8428	20	399	15.140	15.151	0.011	F 7=61(.010, 12)	
1	3	1	5.2015	5.2050	19	386	17.032	17.020	-0.011	F 8=55(.010, 15)	
-3	3	1	4.8428	4.8385	73	1448	18.304	18.320	0.016	F 9=43(.010, 20)	
-3	1	2	4.7439	4.7456	100	1997	18.689	18.682	-0.007	F10=45(.010, 22)	
-4	2	1	4.6606	4.6559	63	1264	19.026	19.045	0.019	F11=42(.011, 24)	
-2	4	1	4.5188	4.5160	55	1100	19.629	19.641	0.012	F12=39(.011, 28)	
0	2	2	4.4585	4.4587	43	868	19.897	19.896	-0.000	F13=44(.010, 29)	
-1	3	2	4.2050	4.2071	79	1581	21.110	21.099	-0.011	F14=41(.010, 33)	
-1	5	0	4.1313	4.1324	70	1401	21.491	21.485	-0.006	F15=44(.010, 34)	
-4	2	2	4.0149	4.0191	64	1286	22.122	22.098	-0.024	F16=41(.011, 36)	
2	4	1	3.9439	3.9445	51	1028	22.525	22.521	-0.003	F17=43(.010, 38)	
-1	5	1	3.9173	3.9197	40	808	22.680	22.666	-0.014	F18=44(.011, 39)	
-5	1	0	3.8374	3.8351	37	747	23.159	23.172	0.014	F19=42(.011, 42)	
1	5	1	3.7113	3.7086	48	953	23.957	23.974	0.018	***F20=39(.011, 46)***	***M20= 16***
4	2	1	3.6136	3.6130	29	585	24.615	24.619	0.004	F21=40(.011, 49)	
0	6	0	3.5281	3.5237	27	536	25.221	25.252	0.032	F22=34(.012, 55)	
-5	3	2	3.3459	3.3493	56	1113	26.619	26.591	-0.027	F23=31(.012, 60)	
-1	5	2	3.2951	3.2917	27	541	27.037	27.065	0.029	F24=27(.013, 67)	
6	0	0	3.2496	3.2498	25	502	27.423	27.421	-0.002	F25=29(.013, 69)	
-6	2	2	3.1710	3.1739	34	678	28.117	28.090	-0.026	F26=27(.013, 73)	
-6	2	0	3.1075	3.1064	68	1354	28.703	28.714	0.011	F27=26(.013, 79)	
2	6	1	3.0282	3.0287	41	824	29.472	29.466	-0.005	F28=26(.013, 84)	
-1	7	0	2.9847	2.9847	34	672	29.911	29.910	-0.000	F29=27(.012, 86)	
-7	1	1	2.9507	2.9516	36	728	30.264	30.254	-0.009	F30=27(.012, 89)	
-6	4	1	2.9107	2.9116	33	652	30.690	30.680	-0.010	F31=27(.012, 94)	
-1	7	2	2.6171	2.6173	27	530	34.233	34.231	-0.002	F32=22(.012,125)	
-5	7	0	2.3875	2.3879	20	406	37.643	37.636	-0.006	F33=16(.012,173)	
2	2	4	2.1545	2.1548	18	365	41.896	41.888	-0.008	F34=13(.012,230)	
-2	8	3	2.1120	2.1134	26	519	42.780	42.749	-0.031	F35=12(.012,243)	
-9	3	4	1.9547	1.9557	25	491	46.413	46.388	-0.024	F36= 9(.012,306)	

The form of sulphur impurity in neutron irradiated commercial C_{60}. *Gy. Lovas, I. Dódony, T. Braun and H. Rausch*

By using X-ray powder diffraction, scanning electronmicroscopy, selected area electron diffraction and high resolution transmission electronmicroscopy it was found, that the unexpectedly high sulphur impurity in some commercial C_{60} product readily reacts with C_{60} during neutron irradiation producing $C_{60}S_{16}$. This compound can be regarded as a stable collecting form of the original undefined sulphur impurities.

IRODALOM

1 *H. Rausch, T. Braun, I. Dódony, G. Lovas:* Analyst, 124. 417-419. 1999.

2 *D.L. Dorset, M.P. McCourt:* Acta Cryst. A., 50. 344. 994.

3 *G. Roth, P. Adelmann:* Appl. Phys., 56. 169. 1993.

Budapest, ELTE, Ásványtani Tanszék

Érkezett: 1999. VI. 25.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VIII. 23.

Történelmi kalandozások az elektrokémia alapfogalmai körül, II.

Az elektrokémia kettőssége és a Faraday-törvények

HORÁNYI György

MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Előző közleményünkben (Horányi György: Magyar Kémiai Folyóirat, *105.* 245. 1999.) az elektródpotenciál fogalmának történeti fejlődésével foglalkoztunk. E kérdéskör vizsgálata kapcsán nem tértünk ki részletesen arra a problémára, hogy az elektrokémiai alapfogalmak megértésében és értelmezésében a legtöbb nehézséget az elektrokémia természetében rejlő kettősség okozta a múltban és okozza a jelenben is.

Mit jelent ez a kettősség? E kettősséget már maga az "elektrokémia" elnevezés, valamint a tudományág definíciója is tükrözi:

elektrokémia *(gör): a → fizikai kémia egyik ága, amely a makroszkopikus elektromos hatásokra létrejövő kémiai változásokkal, valamint a kémiai hatások által előidézett makroszkopikus elektromos jelenségekkel és ezek összefüggéseivel foglalkozik. (Az ~ körébe tehát az anyag kémiai és elektromos mozgásformája kölcsönhatásainak és kölcsönös átalakulásainak egy része tartozik....)* (Természettudományi Lexikon II. kötet 256. o. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965.)

Vegyük szemügyre, hogy az elektrokémia két alkotórészére az elektromosságra és a kémiára milyen definíciót alkalmaznak.

elektromosságtan, *villamosságtan: az elektromos töltésű részecskék makroszkopikus elektromos és mágneses terének, valamint e terekben lejátszódó folyamatoknak az elmélete. Felosztható → elektrosztatikára, magneto- sztatikára és → elektrodinamikára. Az első kettő a harmadik speciális esetének tekinthető, így az ~ lényegében azonos az elektrodinamikával....* (Természettudományi Lexikon II. kötet 279. o. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965.)

Kiegészítésként lássuk az elektrodinamika definícióját is.

elektrodinamika: *az → elektromágneses tér, az elektromágnesesség javarészt → Faraday által kísérletileg megalapozott, és → Maxwell által (1855-64) matematikailag is rendszerbe foglalt elmélete, amely egységbe foglalja az elektromos, mágneses és optikai jelenségek törvényszerűségeinek jelentékeny részét. Az ~ alapfelismerése, hogy az elektromágneses teret (elektromágneses mezőt) → áramok keltik.....* (Természettudományi Lexikon II. kötet 247. o. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965.)

kémia, *vegytan: az atomok molekulákká v. nagyobb atomcsoportokká (pl. makro molekulákká) egyesülésével és ezek bomlásával, valamint belső átalakulásaival ....foglalkozó természettudomány.* Természettudományi Lexikon III. kötet 597. o. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.)

A kezdetek kezdetén (kétszáz évvel ezelőtt) az elektromosságot valami titokzatos fluidumnak tekintették és az elektromos jelenségek minőségileg más kategóriát jelentettek, mint az anyagi valóságban jól megfogható kémiai átalakulások.

A mai modern szemléletben is érzékelhető a kettősség, és ezt az előbb idézett definíciók jól szemléltetik. Egyrészről elektromos hatásokról, elektromos jelenségekről, másrészről kémiai, anyagi változásokról beszélünk.

Az elektrodinamika és ezen belül az elektrosztatika törvényei absztrakt módon, az elektromos töltések anyagi hordozóinak minőségétől eltekintve tárgyalhatók. Gondoljunk a pontszerű töltéssel végzett gondolatkísérletekre vagy arra, hogy a Coulomb-törvény megértéséhez, leírásához nem kényszerülünk a töltéshordozók anyagi sajátságaival (méreteivel, tömegével) foglalkozni. Az elektromos hatásokat elektromos erőtereknek tulajdonítjuk és ezek az erőterek forrásuktól, az elektromos töltésektől függetlenül is vizsgálhatók. Az egyszerű elektrosztatika megértéséhez nem szükséges tudomásul vennünk, hogy töltése csak konkrét anyagi objektumoknak lehet.

A kémiában viszont már eleve anyagi minőségekkel anyagi realitásokkal foglalkozunk.

A kémiai hatás, eltérően az elektromos hatástól, mindig konkrét anyagi objektumok kölcsönhatását jelenti. Kémiai "erőtér" – legalábbis abban az értelemben mint az elektromos erőtér – nem létezik. (A kémiai potenciál gradiensét gyakran nevezik kémiai hajtóerőnek, de ebben az esetben legfeljebb csak fiktív "erőtérről" beszélhetünk.)

Az elektromos erőtér ugyan fizikai valóság, de nagyságát csak úgy tudjuk meghatározni, hogy valamilyen próbatöltésre gyakorolt hatását mérjük. Mivel anyagtalan töltés nincs, a méréshez használt, valóságos anyagi töltéshordozó kémiai vagy más, nem makroszkópos elektromos, kölcsönhatásba léphet azzal a közeggel, amelyben az elektromos erőteret, potenciált mérni akarjuk. Így arra a megállapításra kell jutnunk, hogy valóságos anyagi rendszerekben az elektromos erők, erőterek, potenciálterek kizárólagos vizsgálatára, mérésére nincs lehetőség, mindig szerephez jut valamilyen egyéb anyagi kölcsönhatás.

Az elektrokémiában gyakran operálnak két fázis – leginkább szilárd fázis—elektrolit – közötti elektromos potenciálkülönbséggel, a Galvani-potenciálkülönbséggel. E fogalom kapcsán konkrétan szemügyre vehetők mindazok a problémák, amelyekről az előbbiekben szó volt.

Két fázis közötti potenciálkülönbség fogalmának szabatos termodinamikai elemzése Gibbset és Gibbs munkáira támaszkodva Guggenheimet már mintegy száz, illetve ötven évvel ezelőtt a következő megállapításokra késztette: Gibbs véleménye szerint: *"Again, the consideration of the electrical potential in the electrolyte and especially the consideration of the difference of potential in electrolyte and electrode, involve the consideration of quantities of which we have no apparent means of physical measurement, while the difference of potential in pieces of metal of the same kind attached to the electrodes is exactly one of the things which we can and do measure."*

Ehhez Guggenheim még a következőket teszi hozzá: *"The electric potential difference between two points in different media can never be measured and has not yet been defined in terms of physical realities. It is therefore a conception which has no physical significance."* Máshelyütt (J. Phys. Chem., *33.* 842. 1929) Guggenheim a következőket mondja: *"The electrostatic potential difference between two points is admittedly defined in electrostatics, but this is the mathematical theory of an imaginary fluid 'electricity', whose equilibrium or motion is determined entirely by the electric field. 'Electricity' of this kind does not exist; only electrons and ions have physical existence and these differ fundamentally from the hypothetical fluid 'electricity' in that the particles are at all times in movement relative to one another; their equilibrium is thermodynamic, not static."*

Gibbs és Guggenheim megállapításával – látszólag – lényegében mindenki egyetért, viszont ma már aligha lehet olyan elektrokémiai tankönyvet találni, amelyben két egymással érintkező, különböző minőségű fázis közötti elektromos potenciálkülönbséget ne fizikai realitásként kezelnék.

Az ellentmondás, amit a Galvani-potenciál fogalmával kapcsolatban észlelünk, az lényegében nem más, mint a klasszikus elektrosztatika és a kémiai termodinamika ellentmondása.

Az elektrosztatika az anyagtalan töltéssel, mint absztrakcióval operál, a termodinamikában viszont mindig konkrét anyagi objektumok kölcsönhatásáról van szó. Tehát az elektrosztatika szellemében járva el, a két fázis közötti potenciálkülönbséget azzal a munkával definiálhatjuk, amely ahhoz szükséges, hogy egy próbatöltést az egyik fázisból a másikba vigyünk át. A próbatöltés anyagisága, vagyis az, hogy milyen részecskén van az adott elektromos töltés, nem játszhat szerepet, végső esetben a töltést az anyagi hordozótól elvonatkoztatva is elképzelhetjük. Ezzel szemben, termodinamikai szempontból, minden elképzelhető valóságos próbatöltés anyagi objektum, amely a különböző közegekben különféle kölcsönhatásokba léphet közvetlen környezetével (például kémiai reakcióba lép, kapcsolódik az adott közeg valamelyik molekulájához). Ennek értelmében a próbatöltés egyik fázis belsejéből a másikba történő átvitelekor mérhető munka nem azonosítható egyedül csak valamilyen elektrosztatikai értelemben vett elektromos munkával. Ez abban is megnyilvánul, hogy különböző anyagi minőségű, de azonos töltésű próbatöltésekkel végezve el a fenti műveletet, más és más lesz a munka nagysága. Másrészről, azt is érdemes talán megjegyezni, hogy amíg az elektrosztatikában lehet egyetlen próbatöltéssel operálni, addig a termodinamikában egyetlen részecskével mérni valamilyen munkát elvileg sem lehetséges. Nem beszélhetünk egyetlen atom vagy molekula kémiai potenciáljáról. Ha azonban az egyszerűség kedvéért – olykor – mégis ezt tesszük, akkor azt csak a statisztikus átlagot reprezentáló idealizált részecskére gondolva tehetjük, azaz vagy nagyszámú részecskét használunk próbatestként, vagy egyetlen részecske esetén nagyon sokszor vizsgáljuk a folyamatot. Többek között ebben is rejlik az elektrosztatikai és a termodinamikai megközelítés közötti különbség.

A bemutatott nagyon fontos példa talán érzékeltette, hogy milyen bonyodalmakkal kell szembenéznie annak, aki valóban meg akarja érteni

az elektrokémiát. Másrészről talán az is kitűnt, hogy nem feltétlenül biztos, hogy egy kérdéskör, egy tudományterület vizsgálatának tárgyalásánál feltétlenül ragaszkodnunk kell a történelmileg kialakult szemléletmódhoz. Lehet, hogy hasznosabb volna, ha kísérletet tennénk egy új tárgyalásmód kialakítására.

A Faraday-törvények — ma
(A történelmi győzelme a logikai felett)

Faraday a róla elnevezett törvényeket több mint százötven évvel ezelőtt (1833) fogalmazta meg.

Az elmúlt másfél évszázad alatt az elektrolízissel, elektrokémiával foglalkozó egyetlen tankönyvből sem maradhattak ki ezek a törvények. Számos e törvényekhez kapcsolódó új fogalom is keletkezett: Faraday-áram, (nem-Faraday-áram) Faraday-impedancia, Faraday-hatásfok stb).

Ha a magyar tankönyvirodalmat vesszük szemügyre és a századunk első harmadára jellemző és ma is uralkodó felfogást kívánjuk bemutatni, akkor a Gróh: Általános kémia c. könyvből érdemes idézni a megfelelő részt (Gróh Gyula: Általános Kémia, Negyedik Kiadás, Budapest, 1939. 79. o.):

"**Az elektrolízis mennyiségi törvényei (Faraday törvényei).** Ha az elektródokon leváló alkatrészek mennyiségi viszonyait vizsgálat tárgyává tesszük, a következő törvényszerűségeket állapíthatjuk meg:

1. *Ugyanazon elektrolitból leválasztott alkatrészek mennyisége egyenesen arányos az elektrolízis időtartamával és az áthaladó áram erősségével, azaz az átment elektromosság-mennyiséggel.* (Faraday első törvénye) .....

2. *Az ugyanakkora elektromosság-mennyiség által leválasztott alkatrészek egymással kémiailag egyenértékűek.* (Faraday második törvénye.) .....

Faraday második törvényének megfordított alakja: *az egymással kémiailag egyenértékű alkatrészek leválasztására ugyanakkora elektromosságmennyiség szükséges."*

A Faraday-törvényeket a maguk korában és mindaddig amíg az anyag és az elektromosság természetéről, szerkezetéről semmit, vagy igen keveset tudtunk, jogosan kezelték önálló független törvényekként, sőt ezeknek a törvényeknek a felfedezése, ismerete is egyengette az utat a diszkrét elektromos töltéssel rendelkező atomok (ionok) fizikai realitásának és az elektromosság, az elektromos töltés "atomos" természetének megállapításához.

Annak ellenére, hogy manapság az elektrokémia oktatását megelőzi az anyag szerkezetéről kialakult nézetek tárgyalása, az anyag- és a töltésmegmaradás törvényének különböző aspektusokból történő bemutatása, a Faraday-törvényeket sokszor továbbra is önálló törvényként kezelik az elektrolízis tárgyalásánál, ahelyett, hogy a mai anyagszerkezeti, fizikai és kémiai ismereteinkből trivialitásként következő megállapításként mutatnánk be mindazt, amit Faraday-törvényeknek nevezünk.

Nem arról van szó, hogy ne említsük Faraday nevét az elektrolízis tárgyalásánál, hanem arról, hogy mind didaktikailag, mind logikailag hibát követünk el, ha a Faraday-törvényeket nem eddigi ismereteink következményeként, hanem független törvényként kezeljük.

Minderre azt mondhatnánk, hogy ízlés kérdése, hogy miként tárgyalunk egy-egy jelenséget, ha az irodalomban és a tankönyvekben is nem okoznának zavart a Faraday-törvények újszerű és "régimódi" kezeléséből fakadó ellentmondások.

Az alábbiakban néhány példát mutatunk be:

1) A Faraday-törvény mint az anyag- és töltéstranszport kapcsolatát leíró összefüggés:

Az elektrolitrendszerekben fellépő transzport-jelenségek tárgyalásánál a

$$\mathbf{j} = \sum_i z_i F \mathbf{J}_i \qquad (1)$$

összefüggést, azaz azt, hogy az áramsűrűség (**j**) (töltésfluxus-sűrűség) az anyagfluxus sűrűségekkel ($\mathbf{J}_i$) adható meg, Faraday-törvényként jelölik meg számos, kilencvenes években megjelent tankönyvben. (Definíció szerint valamely anyagfajta áramsűrűségét az oldat egy adott pontjában a szóbanforgó anyagfajtának az adott ponthoz tartozó fluxussűrűségének, a Faraday-állandó és az anyagfajta (z) töltésszámának szorzata adja meg.)

Az így megfogalmazott "új Faraday-törvény" egyszerű trivialitás (a töltés mindig anyagi hordozón van) és független attól, hogy mi történik az elektródokon. A töltéstranszportban szereplő anyagfluxusok és az elektródáram-sűrűségben szereplő anyagfluxusok különbözők lehetnek. Mindenesetre függetlenül attól, hogy mi történik az elektródokon, a határfelületeken, az oldatok belsejében az elektroneutralitás mindig fennmarad. Erről feledkezünk meg elég gyakran.

2) Faraday- és nem-Faraday-áram.

Az elektródfolyamatok kinetikájának irodalmában a töltésátlépéssel, kémiai átalakulással járó folyamatokat Faraday-folyamatnak és a megfelelő áramot Faraday-áramnak, a kettős réteg áttöltését eredményező áramot nem-Faraday-áramnak nevezik. A kép teljesen világos, de kérdés, hogy

helyes-e ez a terminológia? E terminológiára alapozott szemléletet tükröz az alábbi idézet is:

"Polarizálódó elektródokon az áram bekapcsolása utáni első pillanatban nem érvényes *Faraday* törvénye, mert az először áthaladó elektromosság annak az elektromos kettősrétegnek a töltésváltoztatására használódik fel, amely az elektród és oldat közötti potenciálkülönbséget okozza. Ez az időtartam azonban általában a másodpercnek igen kis törtrésze, úgyhogy a kettősréteg feltöltése csak különleges kísérletekkel mutatható ki, egyébként hatása kisebb a kísérleti hibáknál." (Erdey-Grúz Tibor és Schay Géza: Elméleti Fizikai Kémia III. Negyedik átdolgozott kiadás, Tankönyvkiadó, Budapest, 1962. 12. o.)

Nyilvánvaló, hogy az előbbi példa nem hozható összhangba az oldatbeli fluxusokra alapozott Faraday-törvénnyel. De ha egészen precízek akarunk lenni, akkor még az eredeti Faraday-törvénnyel sem, ha azt az elektrolízis törvényének tekintjük, és azt vizsgáljuk, hogy mi történik az elektrolittal. Márpedig, ha azt tekintjük, hogy az áram áthaladásakor az oldatban milyen változások következnek be, azaz milyen "alkatrészek" tűnnek el vagy jelennek meg, akkor a Faraday-törvényt szigorúan érvényesnek kell tekintenünk, függetlenül attól, hogy milyen folyamatok játszódnak le a határfelületen.

Magyarán, nincs áram egyenértékű kation és anion (végeredményben semleges molekula) eltűnése vagy keletkezése nélkül.

A modern irodalomban számos megdöbbentő példát találhatunk ezeknek az alapvető igazságoknak a megsértésére.

Vegyük például szemügyre P.H. Christensen, A. Hamnett "Techniques and Mechanisms in Electrochemistry" (1994) c. műben az adszorbeált anyagfajták voltammetriás vizsgálatával kapcsolatos fejezetet.

A szerzők véleménye szerint az 1. ábrán szereplő ciklikus voltammogram (áram/potenciál görbe) a

$$O_{ads} + e^- \rightleftarrows R_{ads} \qquad (2)$$

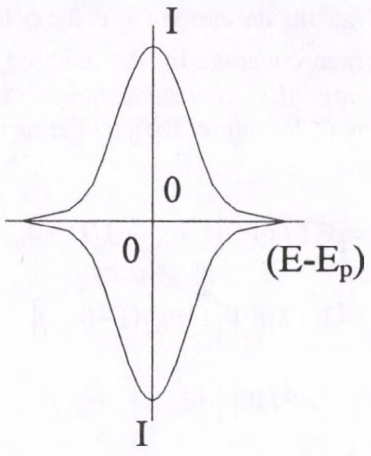
redoxireakciónak felel meg, ha

i) t = 0 időpillanatban O anyagfajtára nézve az elektród borítottsága maximális.

ii) az (2) egyenlettel jellemzett elektrokémiai reakció elég gyors ahhoz, hogy Nernst-viselkedést (reverzibilis viselkedést) tanúsítson a voltammetriás felvétel minden pillanatban, vagy hogy O és R koncentrációi az elektród közelében a Nernst-egyenletnek feleljenek meg.

iii) Mind az oxidált mind a redukált anyagfajta erősen adszorbeálódik és adszorpciós entalpiájuk azonos.

iv) O és R anyagfajta nincs jelen az oldatban.



1. ábra: Az $O_{adsz} + e^- \rightleftarrows R_{adsz}$ reakció ciklikus voltammetriás görbéje (E_p a csúcspotenciál)

Ha most el is tekintünk attól, hogy az iii)és iv) pontok egymásnak ellentmondanak, egy igen súyos problémával kell szembenéznünk. Folyhat-e az áram egy olyan rendszerben, amelyben (2) reakcióegyenlet szerint csak a felületen játszódik le töltésleadás illetve felvétel, de szó sincs töltésátlépésről a határfelületen?

Hogy nem egyszerűen az egyenlet felírási módjával van gond, hanem szemléleti problémák vannak, az a voltammetriás görbe alakjának értelmezésére kifejtett további gondolatmenetből tűnik ki.

A félreértések elkerülése végett idézzük ezt a részt is szó szerint, méghozzá az eredeti nyelven (angolul), hogy a fordítással járó esetleges torzításokat elkerüljük.

"The shape of the voltammograms..... can be understood by the following treatment. Consider the cathodic scan in the CV; ..... If E_i is the initial potential, at which essentially only O is present on the surface, the potential at any time t is given by:

$$E = E_i + \nu t \qquad (2.34)$$

where ν is the scan rate, dE/dt. As defined, ν is negative for the positive scan. Neglecting the activities, of the surface species, E can be expressed approximately in terms of the Nernst equation:

$$E = E_o + [RT/nF]\cdot\log_e[\theta_{ox}/\theta_{red}] \qquad (2.35)$$

where θ_{ox} and θ_{red} are the coverages of the oxidised and reduced forms at any time t. $\theta_{red} = (1-\theta_{ox})$, thus:

$$E = E_o + [RT/nF]\cdot\log_e[\theta_{ox}/(1-\theta_{ox})] \qquad (2.36)$$

From equation (2.36), it can be seen that $E = E_0$ when $\theta_{ox} = 1/2$; this defines E_0, it is the potential at which the surface coverage by the oxidised form is 1/2, *it is not the thermodynamic reduction potential of the O/R couple.* Differentiating (2.36):

$$dE/d\theta_{ox} = [RT/nF]\cdot[1/\theta_{ox} + 1/(1-\theta_{ox})]$$

$$= [RT/nF]\cdot[1/\theta_{ox}(1-\theta_{ox})]$$

$$[d\theta_{ox}/dE] = [nF/RT]\cdot[\theta_{ox}(1-\theta_{ox})] \qquad (2.37)$$

From Faraday's laws of electrolysis, the charge passed at any time t, Q, is the current in amperes, I, multiplied by the time in seconds, t; in terms of the surface coverage this is:

$$Q = N_T n e_0 (1-\theta_{OX})$$

where N_T is the total number of O and R species present on the surface, e_0 is the electronic charge and we have assumed that E_i is sufficiently positive of E^o for θ_{ox} to be essentially unity. In addition, since:

$$Q = \int_0^t I\,dt$$

$$dQ/dt = I = -N_T n e_o (d\theta_{ox}/dt), \qquad \text{or:}$$

$$dQ = I\,dt = -N_T n e_o \cdot d\theta_{ox} \qquad (2.38)''$$

Ebben az idézetben a (2.34) egyenlet kivételével egyik összefüggésnek sincs köze a fizikai valósághoz.

Mindenekelőtt nagyon sajátos a Nernst-egyenlet értelmezése és felírása (2.35 egyenlet).

A Nernst-egyenlet a fázisok közötti és nem a határfelületen belüli egyensúlyt írja le. Ha a töltéscserének nincs köze a tömbfázisokhoz, és nem kapcsolatos anyagátadással (az elektron is anyagi) akkor nem is beszélhetünk fázisegyensúlyról*. Termodinamikai szempontból O_{adsz} és R_{adsz} megkülönböztethetetlen, pontosan a köztük felírt egyensúlyi reakciók miatt. (Ezt a későbbiekben még részletesebben tárgyaljuk.)

A 2.39 egyenlet felírása után már nem is olyan meglepő, hogy az áramot is pusztán a felületen lejátszódó reakcióval kapcsolja össze. Anyagfluxus nélkül nincs töltésfluxus, ezt már az előzőekben láttuk, tehát a szerzők gondolatmenete zsákutcába visz.

Mindebből következik, hogy az oxidált és a redukált forma közül az egyiknek szükségszerűen valamelyik tömbfázisban kell lennie, tehát a (iv) követelmény tarthatatlan.

Az elektrokémiai irodalomban bőven találhatunk példát adszorbeált oxidált vagy redukált anyagfajtát eredményező reakciók voltammetriás viselkedésének szabatos tárgyalására. Ilyen például a sokat tanulmányozott

$$[H^+]_{oldat} + e^- \rightleftarrows H_{ads} \qquad (3)$$

elektroszorpciós reakció platinán. Az oxidált és a redukált alak nincs ugyanabban a fázisban.

Az áram áthaladása azt jelenti, hogy az azzal egyenértékű hidrogén-ion és anion (a segéd-elektródon) megjelenik vagy eltűnik az oldatból, tehát az oldat elektroneutralitása megmarad, de az oldat összetételében a Faraday-törvénynek megfelelő változás következik be.

Az (3) egyenlettel felírt folyamat esetén már teljesen szabatosan lehet egyensúlyi potenciálokban gondolkodni és a mért elektródpotenciálértékeket (bizonyos feltevésekre támaszkodva) borítottságokkal korrelálni.

3) Elektroszorpciós vegyérték

Több mint két évtizede okoz zavart az irodalomban az elektroszorpciós vegyérték fogalma, illetve annak kiterjedt alkalmazása az elektroszorpciós folyamatok értelmezésére. Vetter és Schultze szerint (Ber. Bunsenges. **76**, 927, 1972) egyes elektroszorpciós folyamatok (pl. fém-adatomok képződése) részleges töltésátlépéssel játszódnak le.

A z töltésű S^z anyag M elektródfelületre bekövetkező adszorpcióját az

$$S^z_{aq} + \nu M \rightleftarrows M_\nu - S^{z+\lambda} + \lambda e^-$$

egyenlettel adták meg.

A részleges töltésátlépés ezek szerint azt jelenti, hogy az adszorbeált S töltése nem nulla hanem $z + \lambda$ lesz. (A nulla helyzet akkor áll elő, ha $\lambda = -z$.)

* A szerzők maguk is érzik, hogy a Nernst-törvény felírásához azért szükség volna a tömbfázisbeli koncentrációkra. Ezért szerepel a (ii) pontban (egyébként az (iv) ponttal ütköző) O és R elektródközeli koncentrációjára vonatkozó megjegyzés.

Különböző megfontolások és levezetések eredményeként, idegen ionok nagy feleslegének jelenlétében potenciosztatikus feltételek esetén a részleges töltésátlépéssel lejátszódó elektroszorpciós folyamatban az áram (i_p) és az elektroszorpcióban résztvevő komponens adszorpciósebessége (v_{ad}) között a

$$i_p = \gamma F v_{ad}$$

összefüggést találták érvényesnek, amelyet a Faraday-törvénnyel analóg elektroszorpciós törvénynek tekintettek és γ-t elektroszorpciós vegyértéknek nevezték el ($\gamma \neq z$).

(Teljes kisülés esetén természetesen az $i_T = zFv_{ad}$ összefüggést, azaz a Faraday-törvény érvényességét várnánk.)

Az elektroszorpciós vegyértéket tartalmazó fenti egyenlet tarthatatlansága azonnal nyilvánvalóvá válik, ha arra gondolunk, hogy az oldat belsejéből v_{ad} sebességgel távozik a z töltésű S anyagfajta és ez $i = zFv_{ad}$ áramnak felel meg, de ugyanakkor az áthaladó áram $i_p = \gamma F v_{ad}$, azaz a két áram között a

$$i - i_p = (z - \gamma) F v_{ad}$$

különbség adható meg. Az is világos, hogy a másik elektródon átfolyó áram ugyanakkora, csak ellenkező előjelű, mint i_p és ezen az elektródon szigorúan érvényesnek tekinthetjük Faraday-törvényét, tehát a z_A töltésszámú ellenionok $i_p/z_A F = dn_A/dt$ sebességgel távoznak az oldatba. Az oldat elektroneutralitása viszont csak akkor marad meg, ha

$$z_A dn_A/dt + z v_{ad} = 0$$

A megfelelő behelyettesítéseket elvégezve

$$\gamma F v_{ad} - F z v_{ad} = 0$$

$$(\gamma - z) v_{ad} = 0$$

és ez csak akkor lehetséges, ha $\gamma = z$.

Ebből pedig az következik, hogy a kiindulási egyenletünk nem felel meg a fizikai realitásoknak. Ez valóban így van, mert ha egy iont a tömbfázis belsejéből a határfelületre illetve a "határfelületi fázisba" viszünk akkor azt teljes töltésével visszük, függetlenül attól, hogy valójában milyen állapotban lesz ott.

A Faraday-törvény a fluxusokon keresztüli modern megfogalmazásában mindig érvényes, és ha ettől eltérést vélünk felfedezni, akkor nem a törvényben, hanem bennünk van a hiba. Ilyen hiba például, ha az egyidejű kation és anionadszorpciót figyelmen kívül hagyjuk, azaz az adszorbeált kationok mennyiségét vizsgáljuk anélkül hogy meghatároznánk az egyidejűleg adszorbeált anionok mennyiségét. Ilyenkor a töltés és anyagmérlegből arra a következtetésre juthatunk, hogy nem érvényes Faraday-törvénye.

Az ideálisan polarizálható elektród mint határeset

(A folytonosnak tekintett diszkrét csapdája)

Az irodalomban számos esetben az ideálisan polarizálható elektród viselkedését a fázisok közötti egyensúlyi töltésátlépéssel jellemezhető elektródok határeseteként értelmezik, méghozzá úgy, hogy az egyensúlyt kialakító töltésátlépéssel járó részfolyamatok sebességét, az egyensúly fennmaradása mellett, minden határon túl csökkenőnek tekintik.

Ezt az utat követi a huszadik század elektrokémiájának áttekintésére vállalkozó "Comprehensive Treatise of Electrochemisry" első kötetének első fejezete is (R. Parsons: Thermodynamic Methods for the Study of Interfacial Regions in Electrochemical Systems in: Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol. 1. Th Double Layer, Plenum Press, New York, 1980, p. 1.) és az ott kialakított szemléletmódra támaszkodik az ideálisan polarizálható elektródokra érvényes Gibbs-féle adszorpciós egyenletet definiáló IUPAC-ajánlás (S. Trasatti and R. Parsons: Pure & Appl. Chem., *58.* 437. 1986.)

E gondolatmenetet követve vizes KCl-oldatból és higanyból álló elektród esetén a lehetséges töltésátlépéssel lejátszódó reakciókat az alábbi egyenletekkel adják meg:

$$Hg \rightleftarrows \frac{1}{2} Hg_2^{2+} + e^-$$

$$K(Hg) \rightleftarrows K^+ + e^-$$

$$Cl^- \rightleftarrows \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$$

$$\frac{1}{2} H_2 + OH^- \rightleftarrows H_2O + e^-$$

A továbbiakban feltételezik, hogy a Nernst-egyenlet segítségével adott potenciálokon (-0,2 V és -0,8 V a hidrogénelektródhoz képest) az egyensúlyi

koncentrációk megadhatók és adott oldattérfogat (100 ml) esetében megadható, hogy az egyik egyensúlyi állapotból (-0,2 V) a másik egyensúlyi állapotba (-0,8 V) való áttérés mekkora töltési igénnyel jár. Ezeket a táblázatosan összefoglalt adatokat mi is bemutatjuk.

1. Táblázat

A Hg/KCl + H_2O határfelületnél az egyes anyagfajták egyensúlyi koncentrációja 25 °C-on két különböző potenciálon (hidrogénelektródhoz képest) és 10^{-4} m^3 térfogatú oldatfázis esetén az egyensúlyi koncentrációk kialakításához szükséges töltés nagysága.

Anyagfajták koncentrációja	E^n/V		
	-0.2 V	-0.8 V	Q/C
$[Hg_2^{2+}]$ /mol m^{-3}	$3,6\times10^{-45}$	$1,9\times10^{-63}$	$6,9\times10^{-44}$
[K(Hg)] /mol m^{-3}	5×10^{-24}	7×10^{-14}	$6,7\times10^{-13}$
P_{Cl_2} /atm	$1,8\times10^{-64}$	$9,5\times10^{-85}$	$1,5\times10^{-61}$
P_{H_2} /atm	$5,8\times10^{6}$	$1,11\times10^{27}$	$9,6\times10^{29}$

Ha a táblázat adatait szemügyre vesszük meglepő következtetésekre juthatunk. Vizsgáljuk meg például, hogy mi a fizikai realitása annak a kijelentésnek, hogy a Hg^{2+} ionok egyensúlyi koncentrációja 10^{-63} mol m^{-3} nagyságrendű -0,8 V-on. Ez bizony azt jelenti, hogy 6×10^{40} m^3 oldatban egyetlen darab ion van. Hasonló nehézséget jelent a $6,9\times10^{-44}$ C töltés értelmezése is. Ez a töltés egyetlen elektron töltésének 10^{-16}-od része. A fizikailag lehetetlen és elképzelhetetlen eredmény forrása az, hogy a diszkrét töltésű anyagi objektumok létezése nem engedi meg a töltés és a koncentráció minden határon túli csökkentését. A termodinamikai összefüggések, amelyek nagyszámú részecskéből álló rendszerekre érvényesek a részecskék számának csökkenésével felmondják a szolgálatot, azaz szó sem lehet például a Nernst-törvény minden határon túli alkalmazásáról.

Egyenesen megdöbbentő, hogy a huszadik század végén komoly művekben az I. Táblázathoz hasonló adatokat lehessen találni.

A közlemény az OTKA T023056 pályázat támogatásával készült.

Összefoglalás

Részletesen elemeztük az elektrokémia kettős természetét, amely elsősorban abban rejlik, hogy elektromosan töltött anyagfajtákkal lejátszódó termodinamikai folyamatokat a kémiai átalakulás és elektromos hatás különválasztása révén közelíthetjük meg és ez a különválasztás ellentmondásmentesen nem valósítható meg.

A modern anyagszerkezeti ismereteink alapján a Faraday-törvények önálló elektrokémiai törvényként való kezelését kérdőjeleztük meg.

The dual nature of electrochemistry. The Faraday laws today. *G. Horányi*

It is demonstrated that the dual nature of electrochemistry follows from the arbitrary separation of pure chemical and pure electric sides of gemin thermodynamic processes occurring with charged species.

The status of Faraday law is modern electrochemistry is discussed in the light of our knowledge concerning the discreteness of charge and material.

Budapest, MTA Kémiai Kutatóközpont,
Kémiai Intézet
Érkezett: 1999. VII. 20.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VIII. 24.

Félvezető redoxi szenzor

KORMOS Fiammetta, PANTEA Cristian
„Raluca Ripan" Kémiai Kutató Intézet, Kolozsvár, Románia
3400 Cluj-Napoca, ROMANIA, str. Fântânele 30, P.O.Box 702 Of.P. 5

Az óndioxid alapú film és a platina elektrokémiai viselkedése legtöbb esetben hasonló[1]. A SnO_2-film alapján készült szenzorokat használják amperometriás, valamint potenciometriás meghatározásokra[2,3]. Újabban bioszenzor alapelektródjaként is kezdik tanulmányozni[4-7].

Kísérleteink során Sb^{3+}-al dopált, vékony rétegű SnO_2 redoxi szenzort vizsgáltunk. Meghatároztuk a szenzor: redoxi érzékenységét, vegyi korrózióval szembeni stabilitását, hasznos potenciáltartományát, valamint a kalomel-referenciaelektróddal együtt alkotott elektrokémiai cella impedanciáját.

Kísérleti rész

Redoxi szenzor készítése: sík üveg felületre Sb^{3+}-al dopált SnO_2-filmet vittünk fel, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ és $SbCl_3$ alkoholos elegy 550 C° - on történő porlasztásával[8]. A film egységesebb szerkezetének biztosítása érdekében egy 30 perces, 350 C° - on történő utókezelés következett[9]. A SnO_2-filmmel bevont üveglemezből 1 cm átmérőjű korongot vágtunk ki és PVC csőben rögzítettük. Az elektromos érintkezést ezüstepoxigyanta segítségével biztosítottuk. Az elektród kivezetésére rézhuzalt használtunk.

Alkalmazott eszközök és készülékek: milivoltmérő (Digital Multimeter E0302), két csatornás oszcilloszkóp (Tektronix-5103N), frekvencia generátor (Hewlett Packard-332A) , XY-regisztráló (Kipp&Zonen), potenciosztát (Radelkis), indikátorelektródok (Au, Pt, Pd, Ir, Ag és SnO_2-film) és kalomel-referenciaelektród.

Felhasznált analitikai tisztaságú vegyszerek: $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, $SbCl_3$, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$, KCl, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Ce(SO_4)_2$, NaOH, H_2SO_4, HCl.

Mérési módszer:

- Potenciometria: a redoxi szenzort, a kalomelvonatkozásielektródot és különböző összetételű, hexaciánoferrát (III)-t, hexaciánoferrát(II)-t és egy mólos káliumklorid alapelektrolitot tartalmazó elektrokémiai cella e.m.e. mértük, pR= 3...-3 tartományban (pR = -log[hexaciánoferrát (III)-]/ [hexaciánoferrát(II)]). Továbbá meghatároztuk a hexaciánoferrát (III)/ hexaciánoferrát(II) rendszerre a redoxi szenzor válaszfüggvényét miután 30 percig előkezeltük a következő oldatok egyikében: H_2SO_4, HCl, NaOH, KCl, $FeSO_4$ (az oldatok töménysége: 1M).

- Bipotenciometria: 0,01 M Fe^{2+}-t titráltunk Ce^{4+} 0,1 M oldatával két nempolarizált redoxi szenzor jelenlétében, miután az egyiket 0,5M kénsavban 15 percig előkezeltük. A mérést azonos körülmények között elvégeztük egy pár SnO_2 szenzorral, majd megismételtük egy pár Pt elektróddal.

- Ciklikus voltammetria: 1 M oldatokban (H_2SO_4, NaOH, KCl, $K_4Fe(CN)_6$), 80mV/sec polarizációsebességgel voltamogramokat vettünk fel.

- Impedanciaspektroszkópia: a méréseket $10-10^5$ Hz tartományban, kalomelelektródhoz viszonyítva, KCl (10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1 M) és 10^{-3} M hexaciánoferrát (II) oldatokban végeztük.

Kísérleti eredmények és értékelésük

A redoxi szenzort képező SnO_2-film polikristályos szerkezetű, vastagsága 0,5 nm, elektromos ellenállása 65 Ω/cm^2.

A redoxi érzékenységet ($\Delta mV/\Delta pR$) a legismertebb reverzibilis és gyors rendszerben, a hexaciánoferrát(III) - hexaciánoferrát(II) jelenlétében vizsgáltuk. 1 M KCl alapelektrolitot használtunk, mivel ismeretes ennek potenciálstabilizáló hatása[1]. A félvezető redoxi szenzor érzékenységét összehasonlítottuk, az azonos körülmények között meghatározott, más redoxi szenzorok érzékenységével (1 táblázat). A félvezető szenzor érzékenységben csak az aranyelektróddal szemben marad el, viszont a lineáris működési tartománya a legnagyobb és egyenlő az aranyéval .

1. táblázat

Potenciometrikus szenzorok lineáris működési tartományának és érzékenységének összehasonlítása.

Elektród	Működési tartomány (pR)	Érzékenység ($\Delta mV/\Delta pR$)
Au	-2.....+2	57
Pt	-2.....+1	55
Pd	-1.....+1	56
Ir	-1.....+1	56
Ag	+1.....0	50
SnO_2	-2.....+2	55

A szenzor vegyi korrozióval szembeni erős stabilitását bizonyítja az, hogy az eredeti 52 mV/pR érzékenység csak a $FeSO_4$ és NaOH esetében csökkent egy keveset (50 mV/pR). Tehát a félvezető réteg nem szenvedett károsodást, igen stabil bármely közegben.

A hasznos potenciáltartományt H_2SO_4, NaOH és KCl oldatokban vizsgáltuk, majd összehasonlítottuk a platinaelektród megfelelő adataival (2. táblázat).

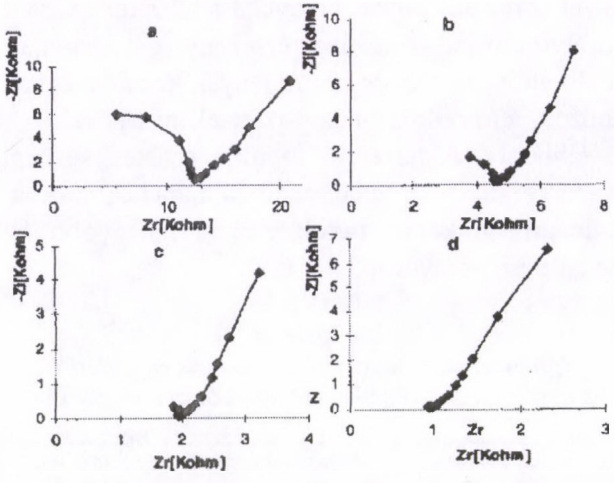
2. táblázat

Amperometrikus szenzorok hasznos potenciáltartománya

Közeg	Elektród	Potenciáltartomány (mV)
H_2SO_4	Pt	400.....0
	SnO_2	2300.....-200
NaOH	Pt	200.....-200
	SnO_2	650.....-550
KCl	Pt	300.....-400
	SnO_2	1500.....-400

Megállapítottuk, hogy a redoxi szenzorral szemben, a platinaelektród minden vizsgált közegben kisebb hasznos potenciáltartománnyal rendelkezik.

Az impedanciaspektrószkópiai mérések alapján készült Nyquist-diagramok tükrözik az oldat ohmikus ellenállás csökkenését a KCl oldat koncentrációjának a növekedésével (1 ábra). Ez is alátámasztja, hogy a legjobb alapelektrolit az 1 M KCl oldat. A hexaciánoferrát(II) oldatokban mért adatok (2 ábra) bizonyítják, hogy az elektródon lejátszódó folyamat alapja a diffúzió (hiányzik a Randles-féle félkör).



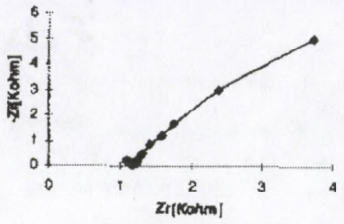
1. ábra

Nyquist-diagram KCl oldatokban

a) 0,001 M, b) 0,01 M, c) 0,1 M, d) 1 M

Z_i - imaginárius impedancia

Z_r - reális impedancia



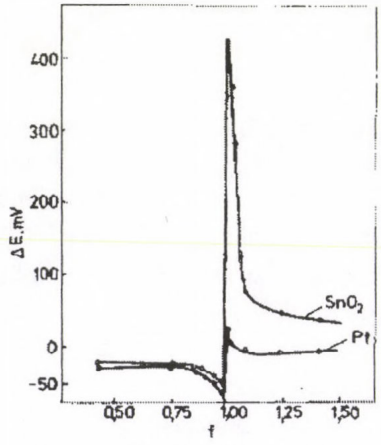
2. ábra

Nyquist-diagram 0,001 M hexaciánoferrát(II) oldatban

Z_i - imaginárius impedancia

Z_r - reális impedancia

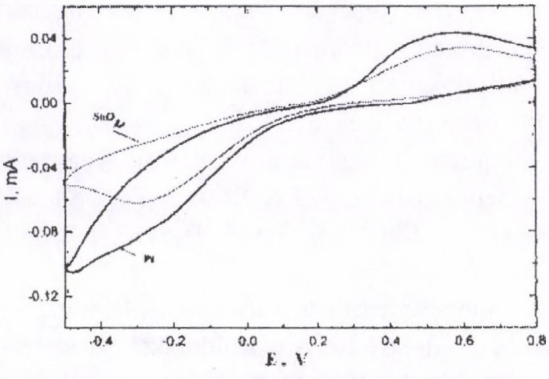
Kísérleti eredményeink alapján a félvezető redoxi szenzor ajánlható a klasszikus nemesfém szenzorok helyett amperometriás vagy potenciometriás méréseknél[2,3]. Ezt igazolják az általunk végzett bipotenciometriás meghatározások (3 ábra), valamint a hexaciánoferrát(II) oxidációjának ciklikus voltammetriás méréseredményei (4 ábra).



3. ábra

Fe^{2+} bipotenciometriás titrálása

f – a titrálás foka



4. ábra

Ciklikus voltammogram 0,001 M hexaciánoferrát(II) oldatban

A bipotenciometriás titrálásnál a potenciálugrás az egyenértékpontban jóval nagyobb a SnO_2 szenzoron. Míg a ciklikus voltammogram irreverzibilitást mutat mindkét szenzor esetén.

Tehát a vizsgált félvezető SnO_2 redoxi szenzor azonos vagy jobb eredményekkel használható, mint a klasszikus nemesfém szenzorok.

Összefoglalás

Sb^{3+}-al dopált SnO_2-film alapú félvezető redoxi szenzort vizsgáltunk. Tanulmányoztuk a redoxi szenzor érzékenységét, vegyi korrózióval szembeni stabilitását, hasznos potenciáltartományát, valamint kalomel-referenciaelektróddal együtt alkotott elektrokémiai cella impedanciáját. Kísérleti eredményeink alapján a SnO_2 redoxi-szenzor ajánlható amperometriás vagy potenciometriás méréseknél a klasszikus nemesfém szenzorok helyettesítésére.

Redox sensor based on semiconductor film

F. Kormos and C. Pantea

A redox sensor based on SnO_2 film doped with Sb^{3+} is presented. The redox sensitivity, chemical stability, the useful potential range and the impedance of the electrochemical cell consisting of the redox sensor and the SCE electrode, were also studied. The experimental results show that the redox sensor based on SnO_2 film may replace the classical noble metal electrodes in many amperometric and potentiometric determinations.

Irodalom

1. *L.Kekedy, M. Olariu, F. Kormos*: Analusis, 10. 282. 1982.
2. *L.Kekedy, F. Kormos*: Talanta, 26. 584. 1979.
3. *L.Kekedy, F. Kormos*: Studia Univ. „Babeş-Bolyai", Chimia, XXXI, 12, 1986.
4. *T. Tatsuma,T. Watanabe:* Anal. Chim. Acta, 242. 85. 1991.
5. *T. Tatsuma,T. Watanabe:* Sens.Act.B, 13-14, 752. 1993.
6. *T. Tatsuma, K. Saito, N.Oyama*: Anal. Chem. 66. 1002. 1994.
7. *S.Yoshida, H.Kanno, T.Watanabe:* Anal. Sciences, 11. 251. 1995.
8. *F. Kormos:* 4th Symposyum on Ion-Selective Electrodes, Mátrafüred (Hungary), 523. 1984.
9. *B.Correa-Lozano,Ch.Comninellis,A.DeBattisti:* J.Electrochem.Soc., 143. 203. 1996.

România, Kolozsvár, Raluca Ripan
Kémiai Kutatóintézet
Érkezett: 1999. III. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VIII. 24.

Hírek

IUPAC-közlemények

Megjegyzések

Fodorné Csányi Piroska a *Magyar Kémiai Folyóirat* 105. évf. 1999. 6.sz. 234. oldalán megjegyzéseket fűz az általunk fordított, és magyarra adaptált **"Útmutató a szerves vegyületek IUPAC-nevezéktanához", (MKE, 1988)** című könyvünkhöz (a továbbiakban: *Útmutató*), amely "A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations 1993", (Blackwell, 1993) eredeti IUPAC kiadvány (a továbbiakban: *Guide*) alapján készült. A fordításra a IUPAC-tól és az eredeti mű kiadójától a szerzők egyike (Ny. J.), mint a IUPAC Szerves Kémiai Nómenklatúra Bizottság (CNOC) tagja, kapott engedélyt. Az MTA Kémiai Osztályától, a munkába bevont Nagy József kollégámmal együtt, azt a megbízást kaptuk, hogy a *Guide* fordításán és adaptálásán kívül a magyar szerves kémiai nevek tagolását is korszerűsítsük.

Fodorné Csányi Piroska első észrevételére, hogy mivel a Szerves Kémiai Nevezéktan H fejezetének magyar adaptációja 1981-ben megjelent, az abban foglaltak az irányadók, és nem az *Útmutatóban* szereplő szöveg, az alábbi megjegyzést teszem. Mivel a IUPAC 1979 óta nem változtatta meg a módosított izotópösszetételű vegyületek elnevezésének alapvető szabályait, természetesen mindkét magyar nyelvű adaptációban leírt **szabályok azonosak**. Az *Útmutatóban* csak bizonyos kifejezésekre, a nyelvi és szakmai lektorral egyetértésben, az 1981-es adaptációtól eltérő szinonímákat használtunk. Gondolom a névképzés lényegét ez nem érinti.

Pl.:

a) izotópokkal nem módosított, izotópösszetételében nem módosított, az izotóposan változatlan helyett;

b) izotóppal helyettesített, az izotóposan helyettesített helyett;

c) izotóppal jelzett, az izotóposan jelzett helyett.

Az *Útmutató* kifejezései, véleményünk szerint, jobban alkalmazkodnak a magyar nyelv képzési szokásaihoz, pl. "anyagában módosított" és nem"anyagosan módosított","klóratommal helyettesített" és nem "klóratomosan helyettesített", stb.

A másik kifogás, idézem: Téves a könyv Előszó a magyar kiadáshoz azon állítása, hogy "A legutolsó magyar nyelvű IUPAC szerves kémiai nevezéktani szabályzat 1972-ben jelent meg." A kifogásolt állítás szerintünk azt jelenti, hogy **összefoglaló szabálygyűjtemény** 1972 óta nem került kiadásra, hasonlóan ahhoz, ahogy a IUPAC Szerves kémiai nómenklatúra bizottsága sem jelentetett meg 1979 óta egy teljes, új szabálygyűjteményt. Az 1972 óta megjelent magyar munkák csak egyes, de nem az összes, azóta publikált IUPAC szabályok adaptációi. Azonban mind a *Guide*, mind a magyar *Útmutató* is, az utolsó megjelent teljes szabálygyűjtemény óta publikált új IUPAC szabályok kivonatát tartalmazza.

Sajnálom, hogy a kiadványból kimaradtak az 1972 óta megjelent IUPAC fejezetek magyar adaptációinak fellelhetőségi helyei, márcsak azért is, mert ezek közismertsége sokkal kisebb, mint az 1972-es kiadványé. Az *Útmutató* azonban annyiban hiánypótló, hogy az 1972-es kiadvánnyal együtt a IUPAC szerves nevezéktan legfontosabb szabályait 1998-ig tartalmazza. A szerves kémikus e *két kézikönyv* kézbevételével csaknem minden nevezéktani problémájára megtalálja a ma érvényes, helyes megoldást.

Remélem, hogy válaszom nemcsak Fodorné Csányi Piroskát, hanem a témában érintett valamennyi kollégát megnyugtatja abban a tekintetben, hogy az *Útmutató* hasznos kézikönyv lesz a szerves kémikusok számára, és senkinek az érdemeit nem vitatja el, akik eddig a szerves kémiai nevezéktan területén munkálkodtak.

Budapest, 1999. szeptember

Nyitrai József

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/526, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények

CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 10. szám, 1999. október

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Komatsu Koichi, Fujiwara Koichi, Murata Yasuhiro és *Braun Tibor:* Vízoldékony fullerén-ciklodextrin és fullerén-kalixarén szupramolekulák képződése mechanokémiailag aktivált szilárd-szilárd reakcióval 383

Kutasi Hajnalka, Sárvári Zsolt és *Krivácsy Zoltán:* Vízoldható makromolekulák vizsgálata légköri aeroszolban és ködmintákban kapilláris elektroforézissel 391

Hírek 403

Könyvismertetés 408

Kémiai Közlemények

A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának nyilvános ülése, 1999. április 7.

Wojnárovits László: 40 éves az Izotóp és Felületkémiai Intézet 409

Zsinka László: Az izotópelőállítás és -alkalmazás múltja és jelene 419

CONTENTS

K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata and *T. Braun:* Aqueous solubilization of crystalline fullerenes by supramolecular amplexation with g-cyclodextrin and sulfocalix[8]arene under mechanochemical high-speed vibration milling 383

H. Kutasi, Zs. Sárvári and *Z. Krivácsy:* Study of water-soluble macromolecules in atmospheric aerosol and fog by capillary electrophoresis 391

News 403

Book reviews 408

Chemical Communications

Open session of the Department of Chemical Sciences of the Hungarian Academy of Sciences

L.Wojnárovits: 40 Years of the Institute of Isotope and Surface Chemistry of the CC HAS 409

L. Zsinka: The 40 years of isotope production and application 419

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. október

Vízoldékony fullerén–ciklodextrin és fullerén–kalixarén szupramolekulák képződése mechanokémiailag aktivált szilárd–szilárd reakcióval*

Komatsu Koichi, Fujiwara Koichi, Murata Yasuhiro

Kémiai Kutatóintézet, Kyotoi Egyetem, Uji, Kyoto 611-011, Japán

Braun Tibor

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Pf 32, 1518 Budapest-112

Bevezetés

Az eleinte kémiailag inertnek hitt fullerén kalitkamolekulákról aránylag röviddel 1990-ban való előállításuk után kiderült, hogy számos úton funkcionalizálhatók, rendkívül változatos, új vegyületeket hozva ezáltal létre. A kilencvenes évek közepén már nyugodtan lehetett beszélni az ún. kovalens fullerénkémiáról, amely terület tulajdonképpen a fullerének szerves kémiájának is nevezhető.[1–3]

A kovalens fullerénkémia rohamos fejlődésével párhuzamosan a nemkovalens kapcsolatokkal létrejövő fullerén alapú molekuláris együttesek, a fullerén-szupramolekulák képződésével is foglalkoztak svéd[4] és belgiumi[5] kutatócsoportok. A fullerén–ciklodextrin[4] és a fullerén–kalixarén[5] típusú szupramolekulák oldatból való előállítását azonban rendkívül kedvezőtlenül befolyásolta az ún. szolvát-effektus, azaz az előállítás során az oldatfázisban reagáló fullerénmolekulák és ciklodextrin, ill., kalixarénmolekulák egymás "felismerését" akadályozó szolvátburok jelenléte.

E kérdés orvoslására merült fel 1994-ben annak gondolata, hogy a C_{60}–ciklodextrin szupramolekulák képződésének érdekében a két molekula reagáltatása oldószer kizárásával, szilárd–szilárd reakcióként mechanokémiás aktiválással eredményesebbnek bizonyulhatna.

Kísérleti úton igazoltuk, hogy e gondolat helytálló, és bizonyítottuk, hogy a C_{60} és γ-ciklodextrin vizes oldatának kb. 24 órás refluxos, forralásos reagáltatásával[4] szemben kristályos C_{60} és γ-ciklodextrin néhány órás golyósmalmozása a C_{60}–γ-ciklodextrin szupramolekula hasonló mértékű képződéséhez vezet szilárd–szilárd reakció eredményeként.[6]

Fullerén-szupramolekulák előállításának jelentőségét egy járulékos tényező is kiemeli. Amennyiben a vízben teljesen oldhatatlan fullerén-vendégmolekulát (guest) vendéglátóként (host) befogadó molekula, fentemlített esetben a γ-ciklodextrin, vízoldékony, akkor a kettőjük reagálása következtében képződő szupramolekula vízben szintén oldhatóvá válik. Ez a lehetőség egyrészt a fullerének tulajdonságainak vizes oldatban való tanulmányozására, másrészt biológiai, toxikológiai hatásainak megismerése szempontjából különlegesen ígéretesnek mutatkozna.

Jelen dolgozatban γ-ciklodextrin és kalix[8]arén vendéglátó (host) molekulák C_{70}-nel és C_{60} származékokkal való szilárd–szilárd reakcióit vizsgáltuk mechanokémiás aktiválással egy rendkívül intenzív mechanokémiai reagáltatásra alkalmas nagysebességű vibrációs golyósmalomban [angolul: high speed vibration mill (HSVM)].[7]

Kísérleti rész és eredmények

Anyagok

A kereskedelemi forgalomban lévő C_{60}-at és C_{70}-et a Term Co.-tól szereztük be és minden további kezelés nélkül használtuk fel. Gamma-ciklodextrin és szulfokalix[8]arén (**7**) ugyancsak kereskedelemben kapható anyagok (Wako, illetve Acros Organics Co.). Az 1,2-methano[60]fullerén-61,61-dikarboxilsavat (**5**),[8] a dietil-1,2-metano[6]-fullerén-61,61-dikarboxilátot (**3**)[9] és az 1-(15-hidroxi-4,7,10,13-tetraoxapentadek-1-in-1-il)-1,2-dihidro[60]fullerént (**4**)[10] az irodalomban közöltek szerint állítottuk elő.

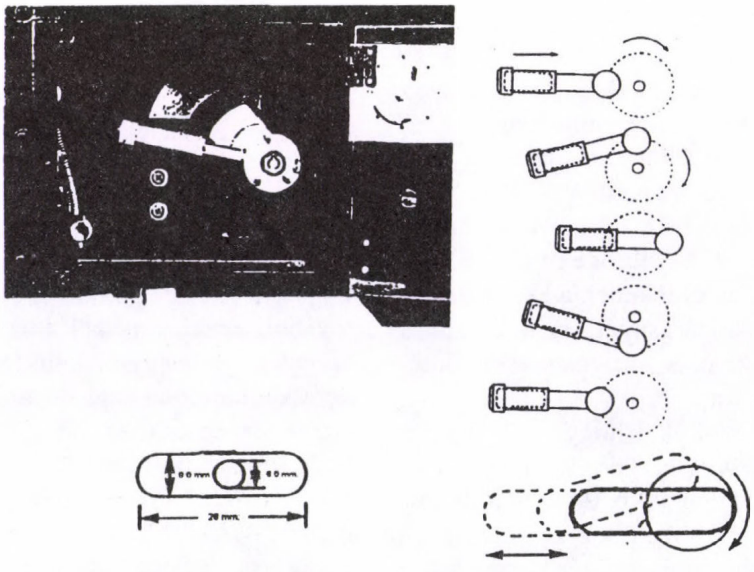
1-(1-Tridecinil)-1,2-dihidro[60]fullerén (**1**). Az 1-tridecinillitium oldatát úgy készítettük, hogy 0,39 ml (0,52 mmol) 1,33 normál *n*-BuLi-t adtunk

---

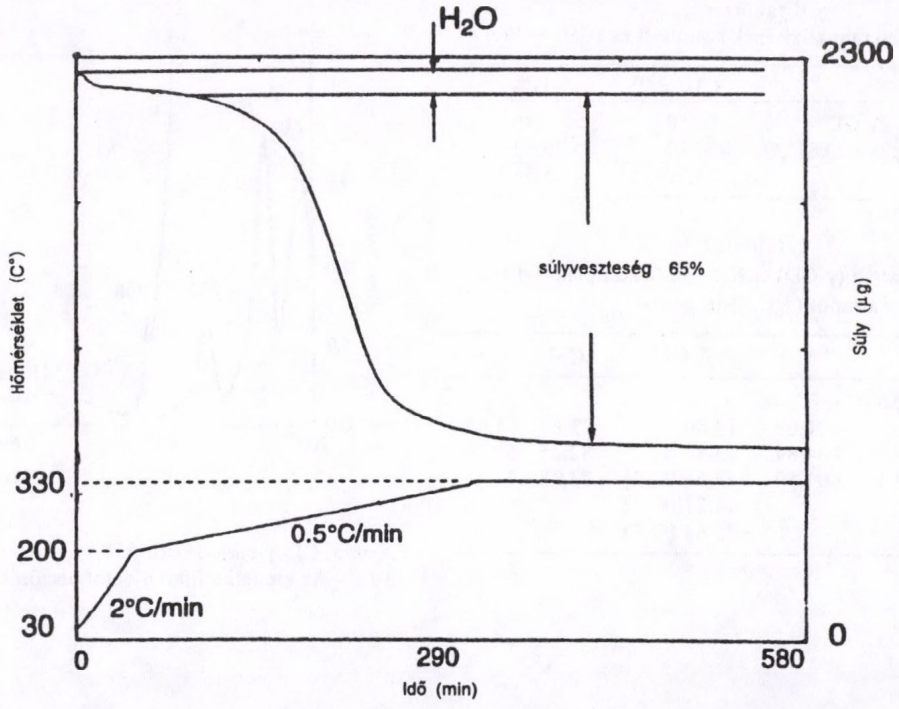
* Angolul megjelenik: J. Chem. Soc. Perkin 1, 1999

1-tridecin (94,4 mg, 0,52 mmol) 2,3 ml THF-fel készült oldatához 0 C°-on és 20 percig kevertük. A finoman diszpergált C_{60} (99,2 mg, 0,138 mmol) 40 ml THF-el készült oldatához, melyet szonifikálással állítottunk elő, egy fecskendő segítségével 1,7 ml (0,32 mmol) 1-tridecinillitium 0,19 mólos THF-es oldatát 15 percen át csepegtettük. Tizenötperces keverés után, trifluor-ecetsavat (0,2 ml, 2,4 mmol) adtunk a keletkező sötétzöld oldathoz, amikor is sötétbarna szuszpenzió jött létre, melyet ezután vákuumban bepároltunk. A keletkező szilárd anyagot toluol és szén-diszulfid elegyével (6:1) extraháltuk és gélpermeációs kromatográfia és toluolos eluálás segítségével választottuk el. A második frakció kevés reagálatlan C_{60}-at (16,0 mg, 16,2%) eredményezett. Ebből a frakcióból **1**-et (40,3 mg, 32,4%) sötétbarna szilárd anyagként izoláltuk: ^{1}H NMR (300 MHz, CS_2-$CDCl_3$) d 6,96 (s, 1H, C_{60}-H), 2,62 (t, 2H), 1,83 (m, 2H), 1,63 (m, 2H), 1,45–1,28 (br, 14H), 0,88 (t, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CS_2-$CDCl_3$) d 151,99, 151,61,147,44, 147,17, 146,54, 146,21 (2C), 146,05 (2C), 145,66, 145,50, 145,41, 145,30, 145,24, 145,19, 144,53, 144,39, 143,05, 142,42, 142,40, 141,96,141,89, 141,84, 141,78, 141,52, 141,44, 140,19 140,12, 135,99, 134,72, 84,63, 83,55, 62,03, 54,61, 32,05, 29,84, 29,82, 29,76, 29,54, 29,41, 29,30, 28,88, 22,93, 19,48, 14,27; UV–vis (ciklohexán) λ_{max} 212 nm (logε 5,08), 255 (5,02), 327 (4,55), 431 (3,78), 701 (2,88); MS (-APCI) *m/z* 900 (M), 901 (M+1).

1-(4-Bifenililetinil)-1,2-dihidro[60]fullerén (**2**). A (4-bifenililetinil)litum oldatát úgy készítettük, hogy 0,54 ml (0,864 mmol) 1,60 normál *n*-BuLi-ot adtunk 4-etil-bifenil (152 mg, 0,857 mmol) 3 ml THF-fel készült oldatához 0 C°-on és 20 percig kevertük. A finoman diszpergált C_{60} (205 mg, 0,285 mmol) THF-fel készült erősen kevert szonifikált oldatához egy fecskendő segítségével 2,4 ml (0,36 mmol) 4-(bifenilil-etinil)lítium 0,15 mólos THF-es oldatát 20 percen át csepegtettünk. Húsz perces keverés után trifluoroecetsavat (0,2ml, 2,4 mmol) adtunk a keletkező sötétöld oldathoz, amikor is sötétbarna szuszpenzió jött létre, melyet ezután vákuumban bepároltunk. A keletkező szilárd anyagot szén-diszulfiddal extraháltuk és szilikagélen, flash kromatográfiával választottuk el és hexán–szén-diszulfid 4:1 arányú keverékével eluáltuk. Az első frakció kevés reagálatlan C_{60}-at (20,5 mg, 10,0%) adott. A második frakcióból **2**-t (106 mg, 41,2%) sötétbarna szilárd anyagként izoláltuk: ^{1}H NMR (300 MHz, CS_2-$CDCl_3$) d 7,87 (d, 2H), 7,50 (t, 2H), 7,41 (d, 1H), 7,17 (s, 1H, C_{60}-H); ^{13}C NMR (75 MHz, CS_2-$CDCl_3$) d 151,47 151,27, 147,55, 147,27, 146,60, 146,33, 146,17, 145,76, 145,62, 145,42, 145,38, 145,29, 144,64, 144,46, 143,15, 142,54, 142,06, 141,99, 141,95, 141,83, 141,65, 141,61, 141,56, 140,63, 136,05, 135,14, 140,33, 140,28, 132,53, 128,86, 127,75, 127,15, 127,00, 121,22, 92,85, 83,55, 61,78, 55,15; UV-vis (ciklohexán) λ_{max} 210 nm (logε 5,24), 258 (5,04), 324 s h (4,57), 432 (3,54), 700 (2,71); MS (-APCI) *m/z* 898 (M), 899 (M+1).



1. ábra. Nagysebességű vibrációs golyósmalom (HSVM)



2. ábra. A mechanokémiásan képződött C_{60}–γ-ciklodextrin komplex termogravimetriás vizsgálata

Nagysebességű vibrációs golyósmalom (HSVM)[8]

Jelen vizsgálatokhoz saját építésű speciális malmot használtunk, mely rozsdamentes acélból (Fe-Cr-Ni = 4:18:8 súly%) készült kapszulából és ugyanabból az anyagból készült golyóból állt. Az őrlőgolyót tartalmazó tokot egy rázógépre rögzítettük úgy, hogy a kapszula hosszanti tengelye mentén vízszintesen 3500-as fordulatszámmal rázódott (1. ábra).

Komplexképzés nagysebességű vibrációs golyósmalom segítségével

Általános módszerként a szilárd kristályos fulleréneket és fullerénszármazékokat, valamint a szupramolekuláris komplexet képző vegyületet (γ-ciklodextrint, vagy szulfokalix[8]arént (7)) az őrlőgolyóval együtt a rozsdamentes kapszulába mértük be. Az anyagokat nagysebességű vibrációs HSVM módszerrel 10 percen át nitrogén-atmoszférában mechanokemizáltuk, vízben feloldottuk és 0,2 mikrométeres membránszűrőn át szűrtük. Tiszta oldatot kaptunk, melyet (megfelelő hígítás után) UV–vis spektroszkópiának vetettünk alá.

Termogravimetriás és elemanalízis

A C_{60}–γ-ciklodextrin-komplexet (2,2 mg) termogravimetriás elemzéssel vizsgáltuk. A mintát nitrogén atmoszférában 30 C°-ról 330 C°-ra hevítettük, 2 C°/perc sebességgel 30 és 200 C° között és 0,5 C°/perc sebességgel 200 és 330 C° között. Míg a súlyveszteség γ-ciklodextrin-komplex és C_{60} esetében 0 % volt, addig C_{60}–γ-ciklodextrin-komplex esetében 65%. Ez az érték megfelel a C_{60} és γ-ciklodextrin 1:2 arányának (2. ábra). Az elemanalízis eredménye az 1. táblázatban látható.

C_{60} szupramolekuláris komplexképzése γ-ciklodextrinnel

Tíz mg C_{60}-at és 4 mol (70 mg) γ-ciklodextrint rozsdamentes acélból készült őrlőgolyóval együtt rozsdamentes acél kapszulába helyeztünk és 3500-as fordulatszámmal 10 percig a nagysebességű vibrációs malomban kezeltünk. A szilárd keveréket 4 ml vízben oldottuk, amikor is sötétbarna emulzió keletkezett, melyet 0,2 mikrométeres membránszűrőn szűrtünk.

1. táblázat

A C_{60}·2γ-CD elemanalízisének számított és talált értékei

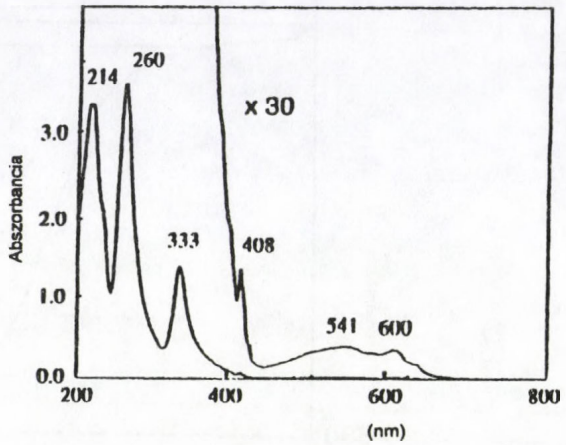
		C%	H%
Számított	C_{60}·2γ-CD	56,50	4,86
	C_{60}·2γ-CD.8H_2O	54,17	5,13
Talált		54,00	5,36

2. táblázat

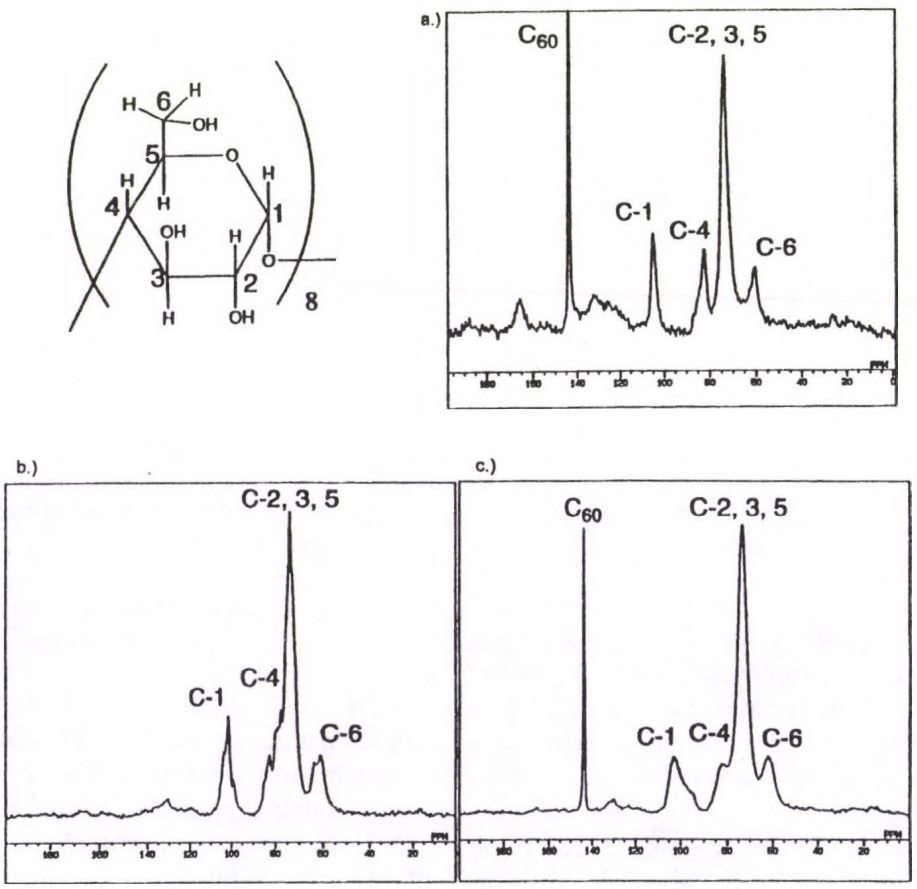
C_{60}, γ-ciklodextrin (γ-CD) és C_{60}–γ-CD komplex szilárd állapotú ^{13}C NMR adatai

	C_{60}	C-1	C-2,3,5	C-4	C-6
C_{60}	143,56	–	–	–	–
γ-CD	–	101,68	73,80	82,64	61,08
C_{60}–γ-CD	143,45	104,89	73,51	82,25	60,30
C_{60}–γ-CD	144,05	104,59	73,55 (C-2)	83,38	61,45
(D_2O-ban) [a]			74,21 (C-3)		
			73,64 (C-5)		

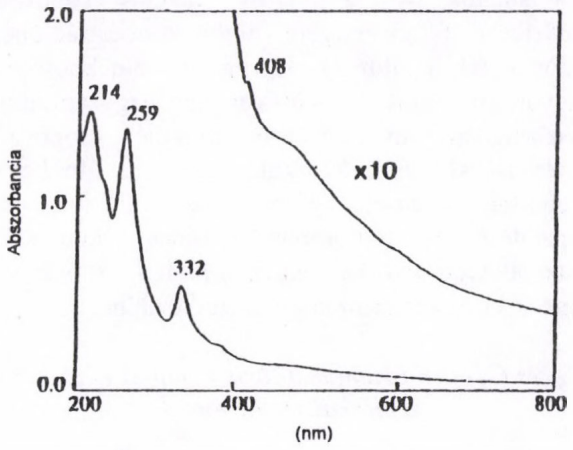
[a] Ref. 4.



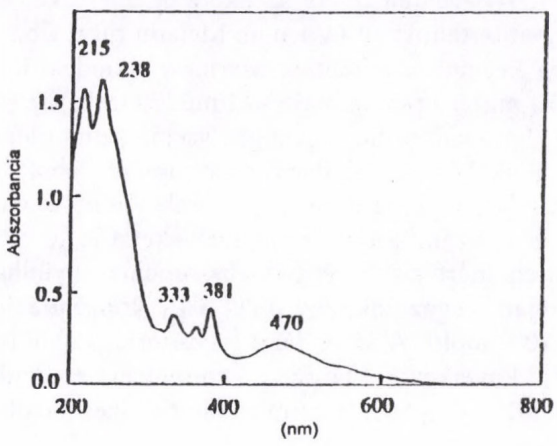
3. ábra. C_{60}–γ-ciklodextrin UV–vis spektruma vizes oldatban. Az eredeti telített oldatot ötszörösére hígítottuk



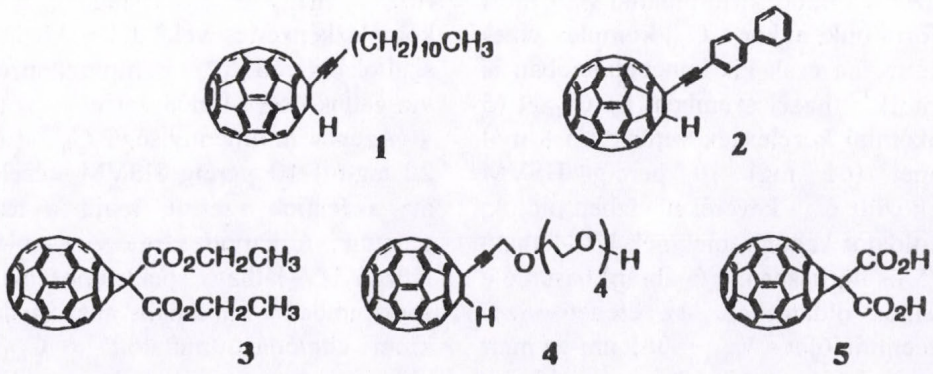
4. ábra. C_{60}–γ-ciklodextrin-keverék (a), γ-ciklodextrin (b) és C_{60}–γ-ciklodextrin-komplex szilárd fázisú ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumai



5. ábra. Nyers szénkorom mechanokémiailag γ-ciklodextrinnel kezelt UV–vis spektruma vizes oldatban



6. ábra. C_{70}–γ-ciklodextrin UV–vis spektruma vizes oldatban. Az eredeti telített oldatot ötszörösére hígítottuk



7. ábra. Funkcionalizált C_{60} származékok

Az így nyert, 1:5 arányban hígított bíborszínű oldat UV–látható spektruma (3. ábra) a C_{60} ciklohexános oldatáéhoz hasonló abszorpciót mutat. A bíborvörös oldat koncentrációja a ciklohexános oldatra vonatkozó $\lambda_{max} = 330$ nm-en mért $\varepsilon = 5{,}19 \times 10^4$ abszorpciós együttható alapján $1{,}4 \times 10^{-3}$ mol/l-nek adódott. Legjobb tudomásunk szerint ez a koncentráció az eddig kapott legnagyobb a C_{60}–γ-ciklodextrin-komplex vízben való oldódása esetén és sokkal magasabb, mint az, melyet C_{60}–γ-ciklodextrines vizes oldatának visszafolyós hűtő alatti forralása utáni oldékonyságra kaptak (8×10^{-5} mol/l).[4] Megjegyezzük, hogy a jelen HSVM módszerrel a komplexképződés már rövid idő alatt (10 perc) is bekövetkezhet, szemben a visszafolyós hűtő alatti forralással végzett komplexképződéssel, mely több mint 24 óráig tart.

Miután a vizes oldatot 2 hétig állni hagytuk, az oldatból bíborszínű kristályos lemezek váltak ki. Ezeknek szilárd állapotban felvett ^{13}C NMR-spektruma jól egyezik a D_2O-ban oldott C_{60}–γ-ciklodextrin komplexéről közölt adatokkal (2. táblázat és 4. ábra). A C_{60}–γ-ciklodextrin-komplexet Yoshida és mtsai refluxált folyadék–folyadék reakcióval már izolálták és ^{13}C NMR-vizsgálatok, valamint elemi elemzés alapján kimutatták, hogy összetétele 1:2, $15H_2O$ kristályvízzel.[11] A jelen dolgozat keretében készült kristályok összetétele, mint fentebb jeleztük, szintén 1:2 arányú C_{60}:γ-ciklodextrin, de termogravimetriás analízis és elemi elemzés útján igazolódott, hogy a kristályvíztartalom $8H_2O$.

Ezt követően nyers szénkormot, mely kb. 8% C_{60}-at tartalmazott (Vacuum Metallurgical Co., 10 mg) kezeltünk a fentiek szerint γ-ciklodextrinnel (150 mg) 10 percig a HSVM módszerrel. Víz (4,5 ml) hozzáadása után gyengén szépia színű oldatot kaptunk. Az UV–látható spektrum (5. ábra) jól mutatja, hogy csak a C_{60} extrahálódott a vizes fázisba. Számítások szerint, melyeket a $\lambda_{max} = 332$ nm-en mért $\varepsilon = 5{,}19\times10^4$ abszorpciós együttható alapján végeztünk, az oldat C_{60} koncentrációja 1×10^{-5} mol/l. A vizes fázis teljes térfogatából (4,5 ml) következik, hogy a koromban eredetileg jelenlévő C_{60} 50%-a extrahálódott a vizes oldatba.

C_{70} szupramolekuláris komplexképzése γ-ciklodextrinnel

Wennerström és munkatársai szerint ha C_{70}-et koncentrált vizes γ-ciklodextrin-oldattal (0,5 mol) több órán át forralunk, akkor a C_{70}-komplex vizes oldata jöhet létre, ha csak kis koncentrációban is (kb. 5×10^{-5} mol).[12] Ezzel szemben, ha C_{70}-et (5 mg) mechanokémiai kezelésnek vetünk alá 8 mól γ-ciklodextrinnel (61 mg) 10 percig HSVM körülmények között és a keveréket vízben oldjuk, vörösesbarna oldatot kapunk, melynek UV–látható spektruma (1/5-ös hígításban, l. 6. ábrán) hasonló a C_{70} ciklohexános oldatáéhoz. Az eredeti vizes oldat C_{70}-koncentrációját a $\lambda_{max} = 381$ nm-en mért $\varepsilon = 3{,}80\times10^4$ alapján 7×10^{-4} mol/l-nek számítottuk, ami a HSVM módszer alkalmazása esetére ismét a szilárd–szilárd komplexképzés nagy hatékonyságát mutatja.

C_{60} származékok szupramolekuláris komplexképzése γ-ciklodextrinnel

Mint ismeretes, a bifenil[13] és az *n*-alkillánccal rendelkező vegyületek[14] a ciklodextrinnel komplexet képeznek, ezért feltételezhető volt, hogy az ilyen funkcionális csoportokkal rendelkező C_{60} származékok különleges kölcsönhatásba léphetnek a γ-ciklodextrinnel. Ezért előállítottuk az **1** és **2** C_{60} származékokat a már ismert C_{60} **3**, **4** és **5** származékokkal (7. ábra) együtt és megvizsgáltuk ezen vegyületek komplexképződési hajlamát.

Öt mg **1–5** vegyületekből, valamint 7–8 mol γ-ciklodextrinből álló keveréksorozatot 10 percig HSVM kezelésnek vetettünk alá. Víz hozzáadása, valamint szűrés után a szűrleteket UV–látható spektroszkópiával vizsgáltuk. Az egyes vegyületek jellemző UV abszorbciós spektrumából meghatároztuk koncentrációjukat. Az értékek a 3. táblázatban láthatók. Míg a poláros funkciós csoporttal rendelkező **5** viszonylag nagy koncentrációban oldódott fel, a többi (**1–4**) vegyület oldékonysága nagyon kicsi volt. Az oldékonyság nagyságrendje összhangban van a szerves funkciós csoportok polaritásával. Feltételezzük, hogy a funkciós csoportok jelenléte gátolja az 1:2 komplex képződését és a komplexképződés ténylegesen csak a C_{60} kalitka egyik oldalán, a szerves funkciós csoportoktól távol következik be.

C_{60} és C_{120} szupramolekuláris komplex képződése szulfokalix[8]arénnel

Habár a C_{60} komplex képződését vízben nem oldódó kalixarénnel már tanulmányozták,[15] csak egy közlemény foglalkozott a C_{60} vizes szolubilizációjával, vagyis vízben oldódó kalixarén (**6**) nagy feleslegével végbemenő komplexképződésével.[5] Jelen közleményünkben a szulfokalixarén (**7**) komplexképzési képességét vizsgáltuk HSVM módszerrel.

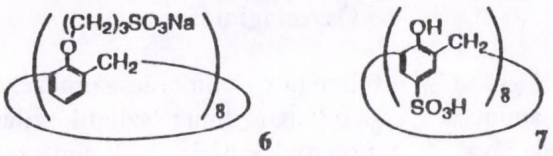
Azonos mólmennyiségű C_{60}-at és 7-et (11 ill. 20 mg-ot) 10 percig HSVM kezelésnek vetettük alá a fentiek szerint, majd a terméket vízben oldottuk. A kapott sárga vizes oldat a 8. ábrán látható UV–látható spektrumot mutatta. Ebben a spektrumban a maximális abszorpció gyenge batokróm eltolódást mutatott a C_{60} ciklohexános oldatának spektrumához képest. Ennek megfelelően $\lambda_{max} = 450$ nm-nél egy széles abszorpciós sáv jelentkezik, mely megfelel a kalixarén p-rendszerének és a C_{60}-nak kölcsönhatásából eredő töltésátviteli abszorpciónak.[5] A C_{60} koncentrációját a $\lambda_{max} = 341$ nm-en mért $\varepsilon = 5{,}19\times10^4$ alapján 7×10^{-4} mol/l-nek számítottuk.

3. táblázat

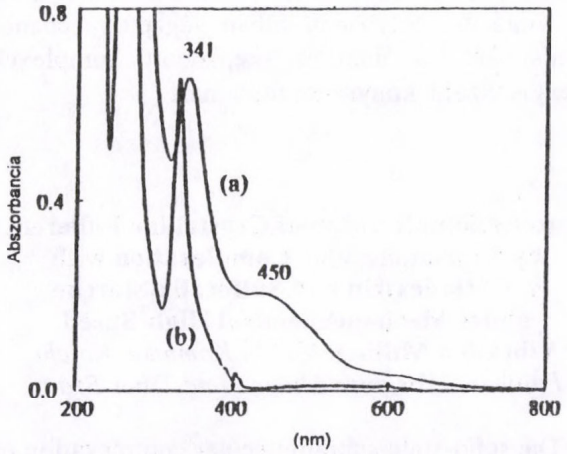
Fullerénszármazékok vizes szolubilizációja γ-ciklodextrinnel (γ-CD) a HSVM módszerrel

Származék	Súly (mg)	γ-CD (mg)	Hozzáadott H_2O (ml)	Koncentráció (M)
1	5,1	63,5	4,0	$3{,}0\times10^{-6}$ [a]
2	5,0	59,3	4,0	$5{,}4\times10^{-6}$ [b]
3	5,2	59,5	4,0	$2{,}2\times10^{-5}$ [c]
4	5,6	49,8	3,0	$8{,}3\times10^{-5}$ [d]
5	5,8	63,5	4,0	$1{,}2\times10^{-3}$ [e]

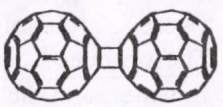
[a] $\varepsilon=3.52\times10^4$ (323 nm)
[b] $\varepsilon=1.11\times10^5$ (259 nm)
[c] $\varepsilon=4.12\times10^4$ (329 nm)
[d] $\varepsilon=3.98\times10^4$ (327 nm)
[e] $\varepsilon=2.65\times10^5$ (331 nm)



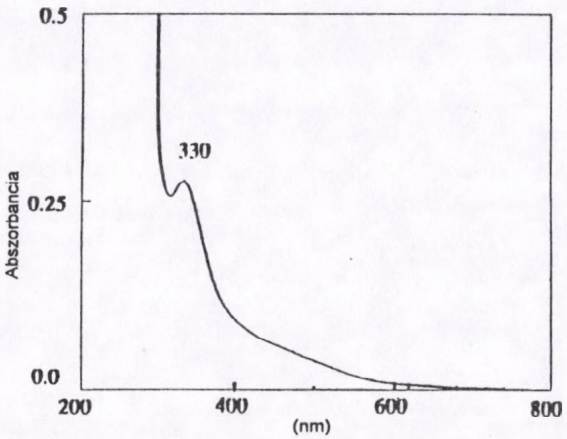
6 7



8. ábra. (a) C_{60}-kalixarén (**7**) vizes, és (b) C_{60} ciklohexános oldatának UV–vis spektruma



8



9. ábra. C_{120}-sulfokalixarén (**7**) vizes oldatának UV–vis spektruma

A C_{120} fullerén-dimer (**8**) szilárd állapotban végzett mechanokémiai reakcióval állítható elő.[7] Ez a vegyület alig oldódik a legtöbb, általánosan használt szerves oldószerben, oldékonysága a fullerénkémiában gyakran használt *o*-diklórbenzolban (ODCB) is csak 8×10^{-5} mol/l. Feltételeztük, hogy ennek a molekulának minkét vége befogható egy-egy kalixarénmolekulába, ami javítani fogja vízben való oldékonyságát. Amint azt fentebb leírtuk, **8**-at és ekvimoláris mennyiségű sulfokalixarént **7** (7 ill. 12 mg) 10 percig HSVM módszerrel mechanokémiai kezelésnek vetettünk alá és a terméket vízben oldottuk. Az így nyert oldat halványsárga színű volt és a 9. ábrán bemutatott UV-látható spektrumot adta. A $\lambda_{max} = 330$ nm-en mért $\varepsilon = 1{,}74\times10^5$ alapján a koncentráció 4×10^{-4} mol/l, amely jelentősen nagyobb, mint **8** oldékonysága ODCB-ben. Ismereteink szerint ez az egyetlen eset a fullerénkémiában, amikor egy fullerénvegyület vízben jobban oldódik, mint szerves oldószerben.

Következtetések

Jelen mechanokémiai HSVM módszer nagyon hatékonynak bizonyult fullerének és származékaiknak szupramolekuláris komplexbevitelére olyan molekulákkal, mint γ-ciklodextrin és 7 szulfokalix[8]arén. A mechanokémiásan aktivált szilárd–szilárd reakciók alkalmazása e komplexek hatékony vizes szolubilizációját tette lehetővé, ami főleg a fullerének vizes kémiájának és az orvosbiológiai felhasználásnak nyithat meg új utakat.

IRODALOM

1. *R. Taylor, D.R.M. Walton*, Nature, 363 (1993) 685
2. *A. Hirsch*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32 (1993) 1138
3. *A. Hirsch*, The Chemistry of the Fullerenes, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1994
4. *T. Andersson, K. Nilson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1992) 604
5. *R. M. Williams, J. W. Verhoeven*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 111 (1992) 531
6. *T. Braun, A. Buvári, L. Barcza, I. Konkoly-Thege, M. Fodor, B. Migali*, Solid State Ionics, 74 (1994) 47
7. *G. W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro*, Nature, 187 (1997) 583
8. *I. Lamparth, A. Hirsch*, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1994) 1727
9. *C. Bingel*, Chem. Ber., 126 (1993) 1957
10. *K. Fujiwara, Y. Murata, T.S.M. Wan, K. Komatsu*, Tetrahedron, 54 (1998) 2049

11. *Z. Yoshida, S. Kakenuma, S. Matsuhara,* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33 (1994) 1597
12. *T. Andersson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström,* Tetrahedron Lett., 35 (1994) 7103
13. *T. V. S. Rao, D. S. Lawrence,* J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 3614
14. *A. Harada, J. Li, M. Kamachi,* J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1997) 1413
15. (a) *J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. Raston,* Nature, 368 (1994) 229. (b) *T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai,* Chem. Lett., (1994) 699. (c) *R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven,* J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 6965. (d) *T. Haino, M. Yanase, Y. Fukuzawa,* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36 (1997) 259. (e) *L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood,* Chem. Commun., (1997) 1439. (f) *T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa,* Tetrahedron Lett., 38 (1997) 3739

Köszönetnyilvánítás

B. T. köszöni az OTKA bizottságnak a 025860 és 023043 számok alatt nyújtott támogatást.

Budapest, ELTE Szervetlen és
Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1999. VI. 1.
Közlésre elfogadtuk: 1999. IX. 23.

Összefoglalás

C_{60}, C_{70} fullerének, fullerénszármazékok, valamint a C_{120} fullerén dimer szilárd–szilárd-reakcióval szupramolekuláris komplexeket képeznek γ-ciklodextrinnel és szulfokalix[8]aréннel vibrációs golyósmalomban végzett mechanokémiai kezelés után. A képződött komplexek jelentős vízoldékonyságot mutatnak.

Aqueous Solubilization of Crystalline Fullerenes by Supramolecular Complexation with γ–Cyclodextrin and Sulfocalix[8]arene under Mechanochemical High-Speed Vibration Milling. *Koichi Komatsu, Koichi Fujiwara, Yasuhiro Murata and Tibor Braun*

The solid-state supramolecular complexation of fullerenes C_{60} and C_{70} as well as of some derivatives of C_{60} was attained with γ-cyclodextrin by the use of mechanochemical high-speed vibration milling. Similarly C_{60} and the fullerene dimer C_{120} were complexed with sulfocalix[8]arene. The produced complexes were found to be soluble in water, and the solubility was examined by UV–vis spectroscopy.

Vízoldható makromolekulák vizsgálata légköri aeroszolban és ködmintákban kapilláris elektroforézissel

KUTASI Hajnalka, SÁRVÁRI Zsolt
Veszprémi Egyetem, Föld-és Környezettudományi Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158

KRIVÁCSY Zoltán
MTA Levegőkémiai Kutatócsoport
Veszprémi Egyetem, Föld-és Környezettudományi Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158

Az emberi tevékenység jelentős mennyiségű üvegházhatású gázt juttat a légkörbe. Az elmúlt évek tapasztalatai azonban azt bizonyítják, hogy a globális felmelegedés mértéke elmarad a várt értéktől. Ennek egyik oka valószínűleg a légkörben lévő aeroszolrészecskék hűtő hatásában keresendő. Az aeroszolrészecskék közvetlen hatása, hogy szórják a napsugárzást, közvetett hatása pedig az, hogy befolyásolják a felhők szerkezetét és lehetséges, bár ezek a hatások még ismeretlenek, hogy megváltoztatják a légkör dinamikáját és kémiáját (pl. részt vesznek az ózon heterogén lebontásában) is. A felhőképződésre gyakorolt hatás tulajdonképpen azt jelenti, hogy az antropogén kibocsátások növelik azon részecskék számát, amelyek a felhőképződésben kondenzációs magvakként szerepelhetnek. A felhőcseppek koncentrációja (száma) az aeroszolrészecskék koncentrációjától, míg a felhők albedója a cseppek számától függ. Az albedó megadja, hogy a beérkező napenergiának hányad része verődik vissza a bolygóközi térbe. Bolygónk albedója 0,3 (30%), melynek kétharmadáért a felhőkről történő visszaverődés felelős [1]. Az aktív kondenzációs magvakat elsősorban vízoldható vegyületek alkotják. Szárazföldi környezetben a szervetlen anyagok közül ilyen az ammónium-szulfát, kisebb mértékben ammónium-nitrát, míg az óceánok fölötti levegőben a nátrium-klorid (az utóbbiak száma alacsony az ammónium-szulfát részecskék koncentrációjához képest). Elméletileg kimutatható, hogy a kisebb átmérőjű, nagyobb koncentrációjú cseppekből álló felhők a napsugarakat jobban visszaverik, azaz nagyobb az albedójuk, mint a nagyobb méretű, kisebb koncentrációjú cseppekből álló felhőké [2]. Tehát a kondenzációs magvak számának növekedése csökkenti a Föld felszínét elérő napsugárzás erősségét, aminek alapján az a következtetés vonható le, hogy az aeroszolrészecskék koncentrációjának növekedése az éghajlat hűléséhez vezet, tehát mérsékli az üvegházhatású gázok kibocsátásával okozott melegedést [3].

Azon túl, hogy a légköri sugárzásátvitelt alapvetően azok a részecskék határozzák meg, amelyek mérete összevethető a napsugárzás hullámhosszával (Mie-féle tartomány: 0,125-1 μm), a légköri szórást, illetve abszorpciót a részecskék kémiai összetétele is befolyásolja. Ezért is fontos ismernünk minél pontosabban az aeroszolrészecskék kémiai összetételét. Az eddigi vizsgálatok alapján számos kutató azt a következtetést vonta le, hogy a kontinensek felett az aktív kondenzációs magvak elsősorban szulfátrészecskékből (kénsav, ammónium-szulfát) állnak. Az újabb légköri mérések viszont arra utalnak, hogy a légköri aeroszol jelentős mennyiségben tartalmaz vízben oldódó szerves vegyületeket is, amelyek befolyásolhatják a szárazföldi felhők szerkezetét [4-6].

A légköri aeroszolban található szerves vegyületeket eddig elsősorban úgy vizsgálták, hogy az aeroszolt szerves oldószerekkel extrahálták, majd az extraktumot gázkromatográfia-tömegspektrometria technikával analizálták. Ily módon akár több, mint száz egyedi alkotót is sikerült azonosítani, ezek összmennyisége azonban a legjobb esetben is mindössze 10-15 %-át tette ki az aeroszol összes szervesanyag-tartalmának [7]. Az a felismerés azonban, hogy a légköri aeroszol széntartalmának közel fele vízoldható, nem

jelenti azt, hogy közelebb kerültünk a szervesanyag-tartalom vegyületenkénti azonosításához. A K-pusztán (az Országos Meteorológiai Szolgálat Háttérlégszennyezettség-mérő Állomásán), 1996 nyarán gyűjtött finom méretű (d<1,5 μm) aeroszolmintákon végzett vizsgálatok -melyek mind a vízben, mind a szerves oldószerekben oldható szerves vegyületek vegyületcsoportonkénti azonosítására és mennyiségi meghatározására irányultak- eredményei alapján ugyanis kiderült, hogy az így talált egyedi vegyületek (alkánok, többgyűrűs aromás szénhidrogének, alkoholok, karbonilvegyületek, karbonsavak, zsírsavak, cukrok) összessége az összes szerves szénnek csak 2,5 %-át, míg az aeroszol össztömegének kevesebb, mint 1 %-át képviseli. Ebből az következik, hogy az aeroszol összes és vízoldható szervesanyag-tartalmának jelentős része is olyan vegyületcsoport, amely egyedi molekulaként nem jellemezhető. Az viszont joggal feltételezhető, hogy a légköri folyamatokban ezek a vízoldható szerves vegyületek is szerepet játszanak, de ahhoz, hogy erről véleményt alkothassunk, legelőször is tisztáznunk kell ezen szerves vegyületek anyagi minőségét, kémiai szerkezetét.

Az irodalomban leírtak szerint az aeroszol szerves frakciójában jelentős mennyiségben vannak jelen nagyobb molekulatömegű polimer vegyületek, mint pl. lignin és cellulóz [8,9], valamint fulvin- és huminsavszerű anyagok [6,10-12]. Mukai és Ambe pl. Japánban gyűjtött mintákból egy barna anyagot vont ki, amelynek az oldhatósági tulajdonságai a huminsavéval voltak azonosak [10]. Az aeroszol vizes extraktumának kromatográfiás és spektroszkópiai vizsgálata során kapott eddigi eredmények (pl. e vegyületek intenzív fluoreszcenciája kiterjedt π-elektron-rendszerrel rendelkező kondenzált aromás szerkezetre utal, infravörös spektrumukból pedig nagyszámú karboxilcsoport jelenlétére lehet következtetni) szintén azt mutatják, hogy ezen vegyületek fizikai-kémiai viselkedése jelentős mértékben hasonlít a huminsavak fizikai-kémiai viselkedéséhez [6,12]. Ennek alapján valószínűsíthető, hogy a légköri aeroszol szervesanyag-tartalmának jelentős hányadát huminsavhoz hasonló viselkedésű polisavak (HULIS=Humic Like Substances) alkotják. A teljesség kedvéért megemlítjük, hogy hasonló molekulákat esővízben [13], hóban [14], valamint ködvízben [15] is találtak.

Mivel ezek a polisavak egyúttal ionos jellegű vegyületek is, ez lehetővé teszi vizsgálatukat egy modern analitikai technikával, a kapilláris elektroforézissel. Munkánk során -legjobb tudomásunk szerint a szakmában elsőként- ezt a technikát alkalmaztuk finom méretű, cseppközi aeroszol vizes extraktumában, valamint ködmintákban található polisavak vizsgálatára. Célunk a polisavak fizikai-kémiai tulajdonságairól és légköri viselkedéséről eddig rendelkezésre álló ismeretanyag bővítése volt a polisavak elektroforetikus viselkedésének, illetve Cu(II)-ionokkal történő komplexképzésének tanulmányozása által, összehasonlítva azt a huminsav-referenciaminták esetében tapasztalt elektroforetikus sajátságokkal.

Irodalmi rész

Humin anyagok vizsgálata kapilláris elektroforézissel

Minthogy a humin anyagok polielektrolitok, napjainkban vizsgálatukra a kapilláris elektroforézist, és ezen belül leggyakrabban a zóna kapilláris elektroforézist alkalmazzák.

A zóna kapilláris elektroforézis során az ionok szabadon mozognak az elektromos erőtér hatására egy pufferolt elektrolitban. Ekkor az ion mérhető, ún. effektív mozgékonysága (μ_{eff}) az ion saját mozgékonyságának (μ_r) és az elektrolit áramlását jellemző ún. elektroozmotikus áramlás (EOF) mozgékonyságának (μ_{EOF}) vektoriális összege:

$$\mu_{eff} = \mu_r + \mu_{EOF}\,, \qquad (1)$$

ahol

$$\mu_r = \frac{q}{6\pi\eta r}\,, \qquad (2)$$

vagyis annál nagyobb az ion elektroforetikus mozgékonysága, minél nagyobb a hidratált vagy szolvatált ion töltése (q) és minél kisebb a sugara (r), valamint minél kisebb az elválasztáshoz használt elektrolit viszkozitása (η). Általában az EOF a katód felé irányul és így a kationok mozgékonyságát látszólag megnöveli, az anionokét pedig lecsökkenti. Amennyiben anionok esetében $\mu_r < \mu_{EOF}$, akkor az anionok is a katód felé fognak vándorolni és így elérhetjük azt, hogy egy mérésből a kationokat és az anionokat is vizsgálhassuk. Amennyiben viszont anionokra nézve $\mu_r > \mu_{EOF}$, akkor az anionok az anód felé vándorolnak és ha a detektor a katód felőli oldalon van, nem válnak számunkra mérhetővé.

A humin anyagok zóna kapilláris elektroforézissel történő meghatározására eddigiekben alkalmazott elektrolitokat, azok pH-értékével együtt az 1. táblázat tartalmazza.

1.táblázat

Huminsavak zóna kapilláris elektroforézissel történő vizsgálatára alkalmazott elektrolitok.

Elektrolit	pH	Irodalom
8 mM l-alanin	3,17	[16]
5 – 50 mM acetát	4,6-5,2	[16-19]
20 mM morfolin-etánszulfonsav	6,15	[16]
20 mM trisz-(hidroximetil)-aminoetán	8,30	[16]
20 mM (3-(ciklohexilamino)-1-propánszulfonsav)	10,40	[16]
20 mM (2-(ciklohexilamino)-etánszulfonsav)	9,50	[16]
10 mM – 200 mM tetraborát	9-10	[16-23]
6 mM tetraborát : 3 mM dihidrogén-foszfát	8,90	[18, 20, 23]
105 mM foszfát – 250 mM bórsav	3,3	[18]
25-100 mM foszfát	6,3-9,2	[17,18]
10 mM HCl - 100 – 350 mM bórsav	3,15	[18, 24]
8 mM HCl - 60 mM l-alanin/β-alanin/glikolsav	3,2	[24, 25]

A táblázat alapján látható, hogy a leggyakrabban alkalmazott pufferkomponens a tetraborát. Ennek oka valószínűleg az, hogy ennél a puffernél kaphatók a leginkább ujjlenyomatszerű elektroferogramok. Más pufferek esetén általában egyetlen, igen széles migrációs sávot lehet csak regisztrálni. A széles migrációs sáv oka az, hogy ezek az anyagok asszociátumokat képeznek és az asszociátumok polidiszperz természete miatt az elektroforetikus mozgékonyság nem elegendő elválasztási kritérium. A borátpuffer alkalmazása esetén a széles migrációs sáv bizonyos felhasadását lehet elérni. Ez azzal magyarázható, hogy a tetraborát komplexet képez a huminsavat alkotó molekulák fenolos OH-csoportjaival. Nem szabad azonban megfeledkeznünk arról, hogy ez esetben már nem az eredeti molekulát, hanem a komplexszármazékot vizsgáljuk.

Szeretnénk még megemlíteni, hogy a zóna kapilláris elektroforézis indirekt úton alkalmasnak bizonyult a huminsavak fémionokkal történő komplexképző tulajdonságának tanulmányozására is [19]. Ha a huminsavakhoz ismert koncentrációjú fémiont adunk, akkor a reakció lejátszódása után kapilláris elektroforézis technikával mérhető a visszamaradt szabad fémion koncentrációja, melyből a huminsavval komplexet képező fémion mennyisége számítható. A légköri minták esetében a Cu(II)-ionokkal való komplexképzést vizsgáltuk ily módon mi is, a tanszéken fémionok meghatározására korábban kidolgozott eljárással [26].

A humin anyagok elválasztásának javítása céljából több, más kapilláris elektroforézises technikát is kipróbáltak. Ezek közé tartozik az izoelektromos fókuszálás [16,22], a gélelektroforézis [16] és a micelláris, elektrokinetikus kromatográfia (MEKC) [16]. Látványos javulást azonban egyik technikával sem sikerült elérni.

A fenti módszerek közül a MEKC-technikát próbáltuk ki, amely felületaktív anyag hozzáadását jelenti az elektrolithoz olyan koncentrációban, hogy az meghaladja a kritikus micellaképződési koncentrációt. Ekkor a szerves komponensek, elsősorban a hidrofób kölcsönhatás révén, megoszlanak az elektrolit és a micellák között, és ezáltal migrációs viselkedésük megváltozik. A hidrofób kölcsönhatás mértéke a vizsgálandó komponens méretétől és kémiai szerkezetétől függ.

Huminsavszerű molekulák vizsgálata légköri aeroszolban kapilláris elektroforézissel

Legjobb tudomásunk szerint jelenleg egyetlen olyan publikáció létezik, amely légköri mintákban található HULIS kapilláris elektroforézissel történő vizsgálatát mutatja be [27]. Ennek során Németországban és Zimbabwe-ben gyűjtött vidéki és városi pormintákat elemeztek. A mintákat 0,1M-os NaOH-oldattal extrahálták, az extraktumot 2M-os HCl-oldattal semlegesítették, majd ioncserélő oszlopokon először tisztították, végezetül pedig savformára hozták. A munka elsődleges célja arra irányult, hogy minél jobb elektroforézises elválasztást érjenek el a légköri mintákban lévő HULIS-ra vonatkozóan. Tapasztalataik szerint ez poliakrilamiddal bevont kapilláris és 100 mM borátpuffer (mely 0,1 w/w% polietilén-glikolt {átlagos móltömeg=35000 g} tartalmazott) alkalmazása mellett, pH ≥ 8,6–on volt elérhető. A módszert ultraszűréssel kombinálva arra a következtetésre jutottak, hogy a HULIS túlnyomórészt az 1 kDaltonnál kisebb mérettartományban fordul elő. Szeretnénk e helyen kiemelni, hogy mi a munkánk során teljesen más megközelítésből indultunk ki. Nem volt célunk analitikai módszer(ek) fejlesztése, hanem csupán azok felhasználása a légköri mintákban található polisavak bizonyos fizikai-kémiai sajátságainak és légköri viselkedésének jellemzésére. Ezért mintáinkat és a mintaelőkészítést is ennek megfelelően választottuk, vagyis porminták helyett finom méretű aeroszolt és ködmintákat vizsgáltunk, valamint lúgos extrakció helyett tisztán vizes extrakciót alkalmaztunk.

Kísérleti rész

Vegyszerek, minták és mintavételi körülmények

A vizsgált huminsav-referenciaminták az alábbiak voltak: Fluka huminsav (talajból izolált), Nordic huminsav (üledékből izolált), békéscsabai huminsav (üledékből izolált).

A légköri minták gyűjtése a St. Pietro Capofiume melletti mérőállomáson, Olaszországban történt. A mintavételi hely Bolognától mintegy 40 km-re, a Pó-síkságon, viszonylag szennyezett környezetben található. A területre jellemző, hogy nagy a köd előfordulási valószínűsége, különösen az őszi-téli időszakban, illetve a kialakuló ködöt jelentős légköri stabilitás és hosszú tartózkodási idő jellemzi. Ezért ezen a helyen ködminták, és ezzel egyidejűleg cseppközi aeroszol minták gyűjtése történt. A mintavétel 1996 novembere és 1997 márciusa között zajlott. A mintavételezés időtartama 2–19 óra között változott.

A köd esetében a mintavételhez húros mintavevőt használtak, amely tulajdonképpen egy rövid szélcsatorna, amelyben a légáramot a csatorna végén található ventillátor kelti. A ködcseppek a 0,4 mm vastagságú saválló acélszálakhoz csapódnak, amelyek három, az áramlás irányával 30°-os szöget bezáró kereten vannak. A cseppecskék a szálon összegyűlnek és a mintagyűjtő edénybe folynak. A szélcsatorna azon részei, amelyek az összegyűjtött mintával kapcsolatban vannak, polietilénből vagy saválló acélból készültek. A jellemző légsebesség a csatornán keresztül 6 m/s, ami 17 m^3/min térfogatáramnak felel meg. A mintavevőn átáramoltatott légtérfogat 150-400 m^3 között, míg a gyűjtött köd térfogata 59 és 1686 cm^3 között változott. A mintavételt követően a ködminták szűrés után lefagyasztásra kerültek.

A ködben lévő cseppközi aeroszol-részecskéket nagy térfogatáramú mintavevővel, 450°C-on előzetesen kihevített kvarcszűrőn gyűjtötték. A levegőt először egy impaktoron szívták át, amelynek 50%-os vágási értéke 1,5 μm volt. Az átszívott levegő térfogata 125 és 833 m^3 között változott. Az

aeroszolminták tárolása a ködmintákhoz hasonlóan –18°C-on történt.

Mintaelőkészítés

A huminsav-referenciamintákból 1 g/dm^3-es lúgos és vizes oldatokat készítettünk. Lúgos oldatok esetében 1 mM-os NaOH oldatban oldottuk a pontosan bemért mennyiséget, míg a vizes extraktumok készítésénél az 1 g/dm^3-es koncentrációnak megfelelő mennyiségű anyagot nagy tisztaságú MilliQ vízzel, ultrahangos fürdőben, 30 percig extraháltuk. Az aeroszolminták esetében szintén 30 percig tartó ultrahangos extrakciót alkalmaztunk úgy, hogy a szűrő 1 cm^2-nyi felületére kb. 0,3 cm^3 MilliQ víz jutott. A fagyasztott ködmintákat kiolvasztottuk. Mind az aeroszol-extraktumokat, mind a ködmintákat kb. 40°C–on, tízszeres töménységűre pároltuk. Az analízis előtt az összes mintát 0,22 μm pórusméretű membránszűrőn megszűrtük, hogy a kapillárist megóvjuk bármilyen mechanikai szennyeződéstől.

Mérési körülmények

A mérések kivitelezéséhez a Waters Quanta 4000 kapilláris elektroforézises rendszerét használtuk. A kapilláris anyaga poliimid védőréteggel bevont kvarc volt. méretei pedig a következők: belső átmérő 75 μm, külső átmérő 365 μm, teljes hossz 50 cm, effektív hossz (a kapilláris hossza a detektorig) 42 cm. A mérések előtt a kapilláris kondícionálása 0,5 M-os NaOH-dal, majd a használandó pufferrel történt, míg az egyes mérések között 2 percig már csak a pufferrel öblítettük át a rendszert. A kapillárisban keletkezett hő elvezetése ventillátoros légátöblítéssel történt. A polisavak elektroforetikus viselkedésének tanulmányozására egyrészt tetraborátos puffert (3 mM KH_2PO_4 (Reanal) és 6mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ (Reanal), pH=9,00), másrészt külön-böző pH-jú foszfátpuffereket (2.táblázat) használtunk. A MEKC-vizsgálatoknál 30 mM nátrium-dodecil-szulfátot (NaDS) is tartalmazó tetraborátos (pH=9,00) puffert alkalmaztunk. A komplexképződési vizsgálat során, a Cu^{2+} elemzésére alkalmazott puffer 100 cm^3-e 64 μl 4-metil-benzilamint és 136 mg α-hidroxi-izovajsavat tartalmazott (pH=3,40).

2.táblázat

A vizsgálatok során alkalmazott foszfátpufferek összetétele és pH-ja.

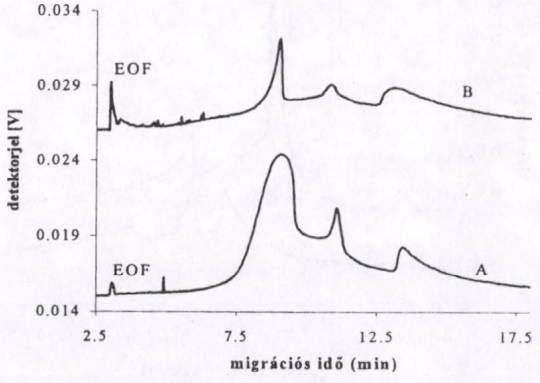
Pufferösszetétel	pH – érték
1,65 mM Na_3PO_4+16,5 mM Na_2HPO_4	10,53
5 mM Na_2HPO_4	9,10
4,5 mM Na_2HPO_4+1,5 mM NaH_2PO_4	7,65
1,25 mM Na_2HPO_4+11,25 mM NaH_2PO_4	5,90
15 mM NaH_2PO_4	4,28

A mintavételt hidrosztatikai injektálással végeztük, 10 cm szintkülönbséggel, 30 s ideig. Az elválasztás során alkalmazott tápfeszültség 20 kV volt, az injektálás minden esetben az anódnál, a detektálás a katódnál történt. A detektálás a komplexképződéses vizsgálat esetén Hg-lámpa fényforrással, 185 nm-en, indirekt UV detektálással, míg a többi esetben Zn-lámpa fényforrással, 214 nm-en, UV detektálással történt.

Eredmények és értékelés

Huminsav-referenciaminták vizsgálata

Elsőként az irodalomban leírtak reprodukálása céljából különböző huminsav-referenciaminták lúgos (1 mM NaOH-os) oldatait vizsgáltuk, borátpuffer alkalmazása mellett (1.ábra).

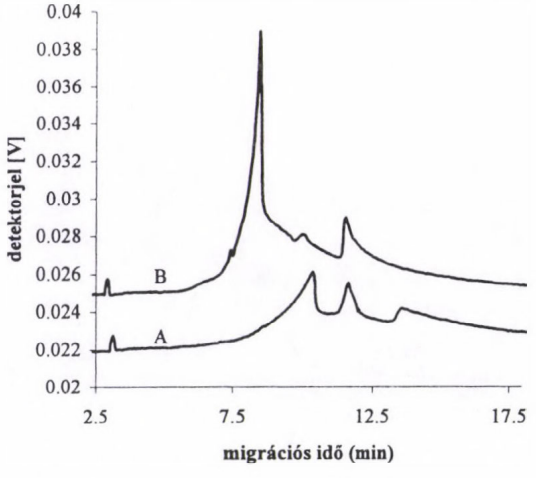


1.ábra

Nordic (A) és békéscsabai (B) huminsav-referenciaminták 1 g/l-es koncentrációjú, 1 mM-os NaOH-os oldatainak elektroferogramjai borát (3mM KH_2PO_4, 6mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pH=9) pufferben. (A „B" jelű elektroferogram 0,01 V-tal eltolva. Az EOF az elektroozmotikus áramláshoz tartozó csúcsot jelzi.)

Látható, hogy a várakozásnak megfelelően ujjlenyomatszerű elektroferogramokat kaptunk. Az elektroferogramok értelmezéséhez tudnunk kell azt, hogy a vizsgált savanionok elektroforetikus mozgékonysága kisebb, mint az eloektroozmotikus áramlás mozgékonysága ($\mu_r < \mu_{EOF}$), így az anionokat az EOF (az elektroferogramokon kb. 3 percnél látszik a rá jellemző csúcs) szállítja a katódnál lévő detektorba. Ez viszont azt is jelenti, hogy kisebb migrációs időnél a kisebb elektroforetikus mozgékonyságú ionokat detektáljuk. A kb. 6 – 18 perc migrációs időtartományban lévő széles migrációs sáv jellegzetes hármas felbontást mutat. Mint már említettük, ennek elsődleges oka nagy valószínűséggel az, hogy a huminsavat alkotó molekulák az 1,2- illetve 1,3-diolos csoportjaikon keresztül szelektíven komplexet képeznek a tetraborát-anionnal.

Mivel a légköri mintákban a vízoldható komponenseket kívántuk vizsgálni, ezért a pontosabb összehasonlíthatóság érdekében a huminsav-referenciamintákból is készítettünk vizes extraktumokat, majd megvizsgáltuk azt, hogy a vizes extraktumok összetétele mennyiben tér el a lúgos oldatok összetételétől. A 2. ábra a Fluka huminsav 1 g/l-es lúgos oldatának és vizes extraktumának elektroferogramjait mutatja be.

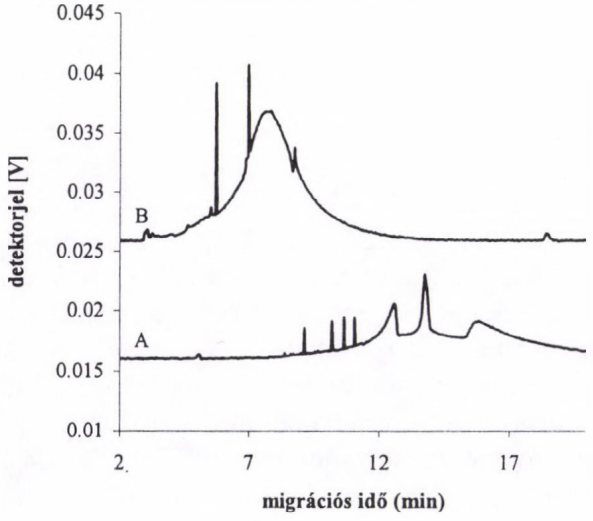


2.ábra

Fluka huminsav 1 g/l-es koncentrációjú, vizes (A) és lúgos (1 mM NaOH-os) oldatának (B) elektroferogramjai borát (3mM KH_2PO_4, 6mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pH=9) pufferben. (A „B" jelű elektroferogram 0,03 V-tal eltolva.)

Az elektroferogramokon jól látható, hogy mindkét esetben a migrációs időtartomány azonos, és a migrációs sáv hármas felbontású. Eltérés, hogy a három sáv maximuma a vizes minta esetén a nagyobb migrációs idők felé tolódott el. A lényeget tekintve megállapítható, hogy gyakorlatilag a vízben is oldódik mindenféle alkotó. A különbség az oldhatóság mértékében van, amelyet az egyes részsávok relatív intenzitásának különbözősége jelez. A kisebb töltés/méret arányú molekulákat jellemző első részsáv relatív intenzitása érthető módon a vizes extraktumban kisebb, mint a lúgos oldatban. A másik két referenciaminta esetében a vizes és a lúgos oldatok még nagyobb hasonlóságot mutattak. Ez azt jelenti, hogy a vizes extraktumok az alkotók minőségét tekintve teljes mértékben reprezentálják a huminsav-referenciaminták összetételét, ezért a továbbiakban csak a vizes extraktumokkal dolgoztunk.

A következőkben olyan pufferrel is végeztünk vizsgálatokat, amely nem képez komplexet a huminsavakkal. Erre legalkalmasabbnak a foszfátpuffert találtuk. A 3. ábrán a békéscsabai huminsav-referenciaminta elektroferogramjai láthatók borát- és foszfátpuffer alkalmazása esetén.

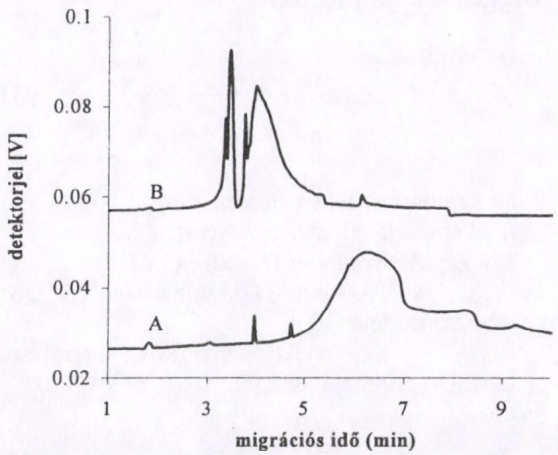


3.ábra

Békéscsabai huminsav-referenciaminta 1 g/l-es koncentrációjú vizes oldatának elektroferogramja borát- (3mM KH_2PO_4, 6mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pH=9) (A) és foszfátpufferben (5mM Na_2HPO_4, pH=9) (B). (A „B" jelű elektroferogram 0,01 V-tal eltolva.)

A két elektroferogram jelentős különbségeket mutat. A borátpuffer esetében tapasztalható jellegzetes hármas sávszerkezettel szemben a foszfátpuffer alkalmazása esetén kapott elektroferogramon egy közelítően Gauss-görbével jellemezhető, széles migrációs sáv látható. (A migrációs sávon elhelyezkedő csúcsok egyéb, egyedi komponensek jelenlétére utalnak.) Jelentős különbség a két elektroferogram között az is, hogy a migrációs idők a foszfátpuffer esetében kisebbek (5-12 perc), mint a borátpuffer alkalmazása során (6-18 perc). Ez nagy valószínűséggel szintén a borát és a huminsavat alkotó molekulák közti komplexképződésnek köszönhető, melynek következtében az ionok negatív töltése megnövekszik, míg mérete számottevően várhatóan nem változik. Ennek eredményeképpen a huminsav-anionok mozgékonysága megnő, így ezeket a komplexszármazékokat nagyobb migrációs időnél detektáljuk.

A továbbiakban még a MEKC-technikát is felhasználtuk a huminsav-referenciaminták vizsgálatára. A 4.ábrán a Nordic huminsav elektroferogramja látható 9-es pH-jú, micellaképzőt nem tartalmazó, illetve NaDS-ot 30 mM koncentrációban tartalmazó borátpufferben.



4.ábra

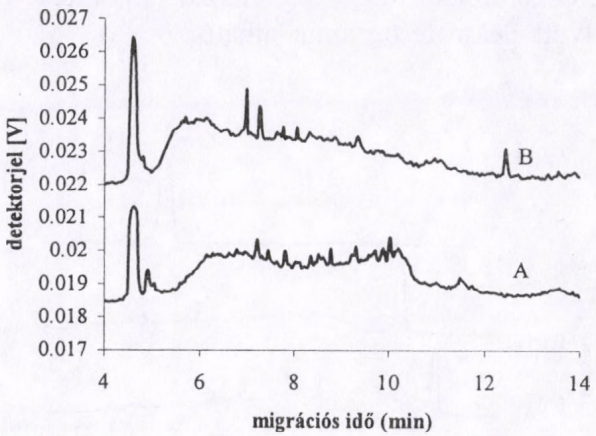
Nordic huminsav-referenciaminta elektroferogramja borát (3mM KH_2PO_4, 6mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) (A) és borát (3mM KH_2PO_4, 6mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) + 30 mM NaDS (B) pufferben. (A „B" jelű elektroferogram 0,03 V-tal eltolva.)

(Szeretnénk megemlíteni, hogy a MEKC-mérések a korábbi vizsgálatokhoz képest időben később, egy új kapillárisban történtek. Ez a magyarázata annak, hogy ebben az esetben a migrációs idők kisebbek a korábbiakhoz képest. A kapilláris használatával ugyanis az elektroozmotikus áramlás mozgékonysága (μ_{EOF}) általában csökken, és ez esetünkben a migrációs idők növekedésével jár.) A két elektroferogramot összehasonlítva láthatjuk, hogy jelentős különbség van a migrációs sáv alakjában, illetve a migrációs idő tartományában is. Ez azt jelenti, hogy a huminsav modellvegyület molekulái és a micellák között jelentős hidrofób kölcsönhatás lép fel.

Légköri minták vizsgálata

A huminsavszerű molekulák elektroforetikus viselkedésének tanulmányozása

A légköri mintákat először 9-es pH-jú borát- és foszfátpufferekben vizsgáltuk. Az 5.ábrán egy olaszországi cseppközi aeroszolminta (A0214) vizes extraktumának elektroferogramjai láthatók.



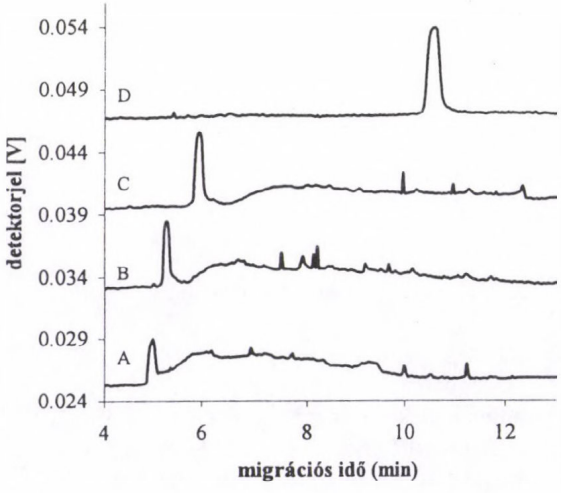
5.ábra

Cseppközi aeroszolminta (A0214) vizes extraktumának elektroferogramja borát- (3mM KH_2PO_4, 6mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pH=9) (A) és foszfátpufferben (5mM Na_2HPO_4, pH=9) (B). (A „B" jelű elektroferogram 0,0035 V-tal eltolva.)

Mindkét elektroferogramon széles migrációs sáv (5-12 perc) látható, mely a kísérleti körülményekből kiindulva véleményünk szerint a mintában található polisavak összességét reprezentálja. A széles migrációs sáv azt jelenti, hogy a légköri mintákban is sok különböző töltés/méret arányú molekula van

jelen. A migrációs sáv időtartománya megegyezik a huminsav-referenciamintákra foszfátpufferben kapott időtartománnyal. Mivel a huminsavak eredeti formában épp foszfátpufferben vizsgálhatók, ezért megállapíthatjuk, hogy a légköri mintákban lévő polisavak töltés/méret aránya megegyezik a huminsavakra jellemző töltés/méret aránnyal. Eltérés viszont a huminsav modellvegyületektől, hogy a migrációs idő tartománya a légköri mintákra mindkét puffer esetén azonos. Ebből arra következtethetünk, hogy a légköri mintákban lévő makromolekulák a boráttal számottevően nem képeznek komplexet, vagyis gyakorlatilag nem tartalmaznak 1,2 és 1,3 – diolos csoportokat.

Mindezek után a molekulák savas karakterének jellemzésére próbáltunk információt szerezni oly módon, hogy a foszfátpuffer pH-ját változtatva vettük fel a minták elektroferogramjait. A pufferek állandó ionerősségűek voltak (ld. a 2. táblázatot), így közelítőleg biztosítottuk azt, hogy az elektroforetikus mozgékonyság csak a pH függvénye legyen. A 6.ábrán ugyanazon aeroszolminta négy különböző pH-értéken felvett elektroferogramja látható.



6.ábra

Cseppközi aeroszolminta (A221203) vizes extraktumának elektroferogramjai különböző pH-jú foszfátpufferekben. A pH-értékek: A-10,53; B-7,65; C-5,9; D-4,28. A pufferek összetételét ld. a 2.táblázatban. (A „B" jelű elektroferogram 0,007 V-tal, a „C" jelű 0,014 V-tal, míg a „D" jelű 0,021 V-tal eltolva.)

Az elektroferogramokat összehasonlítva azt tapasztaljuk, hogy pH=10,53, 7,65 és 5,90 esetén az egyedi komponensek jelenlétére utaló csúcsoktól eltekintve, nincs lényeges különbség az elektroferogramok lefutása között, vagyis minden esetben látható az EOF-re jellemző csúcs után a polisavakat reprezentáló széles migrációs sáv. A pH csökkenésével csak enyhe eltolódás tapasztalható a nagyobb migrációs idők felé, aminek fő oka a μ_{EOF} értékének csökkenése (ld. legelső csúcs az elektroferogramokon). A pH=4,28-on felvett elektroferogram képe azonban jelentősen eltér az előbbiektől. Itt csak az EOF csúcsának migrációs idejénél látunk egy nagyobb intenzitású csúcsot. Ennek oka nagy valószínűséggel az, hogy pH=4,28-on a savas karakterű csoportok (karboxilcsoportok) jelentős része már protonálódik, a molekuláknak nincs vagy nagyon minimális a saját mozgékonyságuk ($\mu_r \approx 0$), így az elektroozmotikus áramlással együtt érkeznek a detektorba.

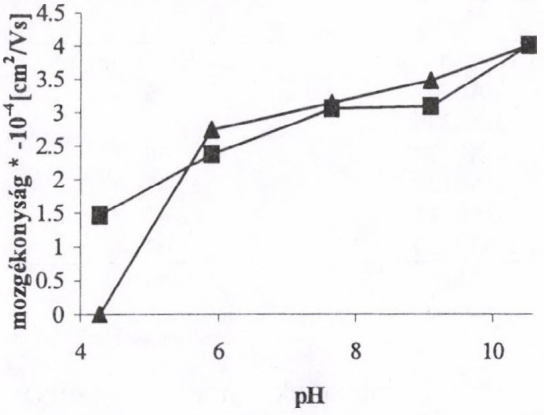
A továbbiakban meghatároztuk a légköri mintákban található polisavak átlagos elektroforetikus mozgékonyságát ($\mu_{r,átl}$) a pH függvényében és összehasonlítottuk azt a huminsav-molekulák átlagos mozgékonyságával (7.ábra). A számítás a következő összefüggés alapján történt:

$$\mu_{r,átl} = \frac{l \cdot L}{U} \cdot \left(\frac{1}{t_{mig,átl}} - \frac{1}{t_{mig,EOF}}\right), \qquad (3)$$

ahol l a kapilláris effektív hossza [cm],
L a kapilláris teljes hossza [cm],
U a kapillárisra adott feszültség [V],
$t_{mig,átl}$ a vizsgált komponensek átlagos migrációs ideje [s],
$t_{mig,EOF}$ az elektroozmotikus áramlásra jellemző migrációs idő [s].

Az aeroszolban lévő polisavak mozgékonysága a 4,28 és 5,90 pH között ugrásszerűen megnő. A pH=5,90-10,53 tartományban a mozgékonyság folyamatosan tovább növekszik, de jóval kisebb meredekséggel. A huminsavakra jellemző görbe pH ≥ 5,90 esetén a légköri mintákéhoz hasonló lefutású, lényeges különbség csak pH=4,28 esetén tapasztalható. Ezen a pH-n

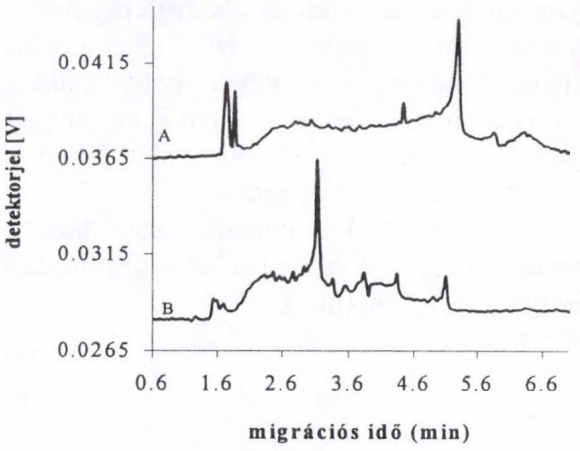
ugyanis a huminsavak még számottevő mértékben ionosak, így átlagos mozgékonyságuk is jelentős.



7.ábra
Az ionok átlagos elektroforetikus mozgékonyságának változása a pH függvényében cseppközi aeroszolminta (A2212039) vizes extraktumában (▲) és a Nordic huminsav-referenciaminta esetében (■).

A méréssorozat alapján arra következtethetünk, hogy a légköri mintákban lévő polisavak karboxilcsoportjaira jellemző lgK értékek (ahol K a protonálódási állandót jelenti) többségében 4,28 és 5,90 közöttiek, és ez az érték a huminsavakhoz képest gyengébben savas jellegre utal.

A huminsav-referenciamintákhoz hasonlóan a légköri minták estében is kísérletet tettünk a hidrofobicitás tanulmányozására a MEKC-módszer segítségével (8.ábra). A két elektroferogramot összehasonlítva azt láthatjuk, hogy a huminsavakkal ellentétben (ld. 4.ábra) a polisavak összességét reprezentáló széles migrációs sávnak sem az alakjában, sem a migrációs időtartományában nincs jelentős eltérés. (Eltérés az egyedi komponensekre jellemző csúcsok esetén tapasztalható, amire magyarázatot jelen pillanatban nem tudunk adni.) Ebből arra következtethetünk, hogy a légköri mintákban lévő polisavak – a humisavaknál tapasztaltakkal ellentétben – nem lépnek jelentős hidrofób kölcsönhatásba a micellákkal. Ez esetlegesen arra utalhat, hogy az aeroszolban lévő polisavak lényegesen rövidebb szénláncú, vagyis kisebb méretű molekulákból állnak, mint a huminsavak.

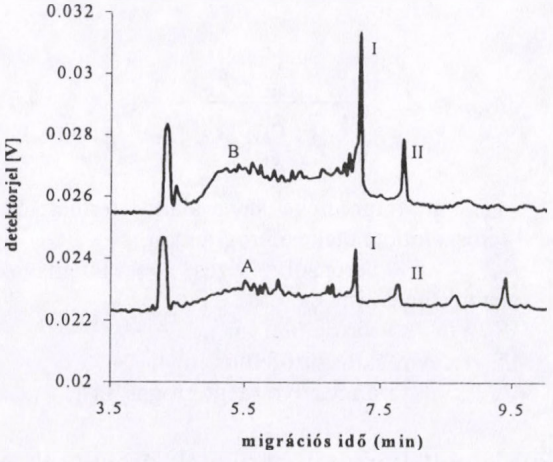


8.ábra
Cseppközi aeroszolminta (A0214) vizes extraktumának elektroferogramja borátpufferben (3mM KH_2PO_4, 6mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pH=9) (A) és 30 mM NaDS-ot is tartalmazó borátpufferben (pH=9) (B). (Az „A" jelű elektroferogram 0,07 V-tal eltolva.)

A polisavak kimosódási arányának becslése

A ködvíz bizonyos közelítéssel az aeroszol természetes vizes extraktumának is tekinthető. A ködvízbe beoldódó komponensek ismerete azért nagyon fontos, mert feltételezhető, hogy ezen vegyületek szerepet játszanak a kondenzációs magvak és ezáltal a felhők kialakításában.

A 9. ábrán azonos időben gyűjtött köd és cseppközi aeroszol vizes extraktumának elektroferogramjai láthatók.



9.ábra
Egyidejűleg gyűjtött köd (I221203) (A) és cseppközi aeroszol vizes extraktumának (A221202) (B) elektroferogramjai borát (3mM KH_2PO_4, 6mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pH=9) pufferben. (A „B" jelű elektroferogram 0,003 V-tal eltolva.)

A két elektroferogram nagymértékben hasonlít egymáshoz, mindkét minta elektroferogramján egy széles migrációs sáv és azon néhány csúcs látható. Ebből az következik, hogy mind a polielektrolit-vegyületek, mind az egyes egyedi komponensek a köd ideje alatt a köd és az aeroszol között megoszlottak.

Egy adott komponens vizes fázisba történő transzportjának mértékét a kimosódási aránnyal (p) fejezhetjük ki:

$$p = \frac{c_{köd}}{c_{köd} + c_{aer}}, \qquad (4)$$

ahol $c_{köd}$ a komponens koncentrációja a ködben,
c_{aer} a komponens koncentrációja a cseppközi aeroszolban.

A vizsgálataink alapján közelítő becslést végeztünk a polielektrolit-vegyületek kimosódási arányára vonatkozólag. A számításhoz a migrációs sáv alatti területet normáltuk a mintázott levegőtérfogat 1 m^3-ére, az alábbiak szerint:

$$c_{köd} \approx A_{köd} \cdot \frac{V_{köd}}{V_{inj} \cdot V_{lev,köd}}, \qquad (6)$$

ahol $A_{köd}$ a migrációs sáv alatti terület a ködminta elektroferogramján,
$V_{köd}$ a ködminta össztérfogata [m^3],
V_{inj} a beinjektált minta térfogata [m^3],
$V_{lev,köd}$ a ködmintavevőn átáramoltatott légtérfogat [m^3],

illetve

$$c_{aer} \approx A_{aer} \cdot \frac{V_{ext} \cdot F_{sz}}{V_{inj} \cdot F_{ext} \cdot V_{lev,aer}}, \qquad (5)$$

ahol A_{aer} a migrációs sáv alatti terület az aeroszolminta elektroferogramján,
V_{ext} az aeroszol vizes extraktumának össztérfogata [m^3],
F_{sz} a teljes szűrőfelület [m^2],
F_{ext} az extrahált szűrőfelület [m^2],
$V_{lev,aer}$ a szűrőn átszívott légtérfogat [m^3].

Az így kapott korrigált területek arányosak a polisavak légköri koncentrációjával és a (4) egyenletbe behelyettesíthetők. Előny, hogy nem kell tudnunk az abszolút koncentrációkat, amelyeket standard hiányában nehéz lenne megfelelő pontossággal meghatározni.

A kimosódási arányra kapott eredményeket a 3.táblázat tartalmazza.

3.táblázat
A polisavak kimosódási arányának értékei.

A vizsgált minta	Kimosódási arány [%]
I/A0307	36
I/A0226	40
I/A0224	40
I/A0120	48
I/A0214	47
I/A221203	62
átlag	46
szórás	9

Megállapíthatjuk, hogy a polisavak kimosódási aránya közel 50%, amiből arra következtethetünk, hogy ezek a szerves molekulák szintén szerepet játszhatnak a kondenzációban. Ez annál is inkább jogos feltevés, mivel a kimosódási arány az eddigiekben a kondenzációban főszereplőnek vélt szulfátionra nézve is kb. 50%-os.

A teljesség kedvéért megemlítjük, hogy a kimosódási arányt az egyébként ismeretlen anyagi minőségű, I. és II. csúcsokhoz (9.ábra) rendelhető komponensekre meghatározva 79 ± 13%-ot kaptunk. A nagyobb migrációs időnek megfelelő nagyobb kimosódási arány érthető, hiszen ezen vegyületek nagyobb töltés/méret arányúak, azaz az aeroszol polárisabb és következésképpen vízoldhatóbb frakciójához tartoznak.

Komplexképző tulajdonság vizsgálata

A huminanyagok komplexképző tulajdonságuknak köszönhetően erősen befolyásolják a nyomnyi mennyiségű fémek transzportját, lerakódását és biológiai felhasználhatóságát, illetve képesek a növények számára szükséges tápanyagokat megkötni. A fulvosavak fémionokkal történő komplexképző sajátosságait kapilláris elektroforézissel Norden és Dabek-Zlotorzynska [19] vizsgálták.

Mi szintén hasonló módon tanulmányoztuk a légköri minták esetében a Cu^{2+}-vel történő komplexképzést. A vizsgálat során 500 µl térfogatú mintához 10 µl 10 mg/l koncentrációjú Cu^{2+}-oldatot adtunk, majd egy

nap elteltével megmértük a visszamaradt szabad Cu^{2+} mennyiségét. A huminsav-referenciaminták koncentrációját ennél a vizsgálatnál 100 mg/l-re csökkentettük, hogy jobban megközelítsük a légköri minták polisavtartalmának becsült nagyságrendjét. A szabad Cu^{2+} koncentrációjának csökkenésére vonatkozó eredményeket az 4.táblázat tartalmazza.

4.táblázat
A szabad Cu^{2+} koncentrációjának csökkenése a vizsgált mintákkal történő komplexképzés által.

A vizsgált minták	A szabad Cu^{2+} koncentrációcsökkenése [%]
Fluka (lúgos)	36,3
Fluka (vizes)	34,4
B.csaba (vizes)	28,5
Nordic (vizes)	29,9
A0119 (aeroszol)	26,6
A022610 (aeroszol)	18,7
I0120 (köd)	15,4
I19127 (köd)	27,4

A Cu^{2+} koncentrációja minden esetben jelentősen csökkent. Ebből arra következtethetünk, hogy a huminsavakhoz hasonlóan a mintákban lévő polisavak is komplexképző tulajdonságúak.

A szerzők köszönetet mondanak S.Fuzzi, M.C.Facchini (FISBAT, Bologna), valamint S.Zappoli és A.Andracchio (Bolognai Egyetem) kollégáknak a mintavételezés lebonyolításáért.

Összefoglalás

Munkánk során finom méretű aeroszol vizes extraktumát és ködmintákat vizsgáltunk kapilláris elektroforézissel. Eredményeink azt mutatják, hogy mind a köd, mind a finom méretű aeroszol nagy számú, különböző elektroforetikus mozgékonyságú, azaz különböző töltés/méret arányú polielektrolit-vegyületet tartalmaz. A polisavak elektroforetikus sajátságait összehasonlítva a huminsav-referenciamintákra kapott eredményekkel azt mondhatjuk, hogy a légköri mintákban lévő polisavak (i) a huminsavakkal azonos töltés/méret aránnyal rendelkeznek, (ii) a huminsavakhoz hasonlóan komplexképző tulajdonságúak, de feltehetően (iii) kisebb molekulaméretűek, (iv) kisebb mennyiségben tartalmaznak 2,1 és 1,3 - diolos csoportokat, illetve (v) gyengébben savas karakterűek, mint a huminsavak.

Munkánk levegőkémiai szempontból legértékesebb eredménye az, hogy megbecsültük a huminsavszerű polisavak kimosódási arányát. Megállapítottuk, hogy a vízoldható polielektrolit vegyületek a köd és az aeroszol között kb. 50-50 %-ban oszlanak meg, s ez az arány megegyezik a szulfátionok megoszlási arányával. Mindebből az is következik, hogy ezek a szerves vegyületek vélhetően nem elhanyagolható szerepet játszanak a kondenzációs folyamatokban, azaz a felhőképződésben. Ezen kérdés pontosabb tisztázása azonban további jelentős kutatást igényel.

Study of water-soluble macro-molecules in atmospheric aerosol and fog by capillary electrophoresis. H.Kutasi, Zs.Sárvári and Z.Krivácsy

Recent studies have proved that a considerable fraction of fine atmospheric aerosol consists of water-soluble organic compounds (polyacids) which resemble humic matter in their physico-chemical behaviour. In this study these polyacids were studied in the water extracts of fine interstitial aerosol samples and fog samples by capillary electrophoresis. The electrophoretic character of the polyacids was compared to that of humic acid reference substances. It was found that the charge-to-size ratio and complexation ability with copper ion are about the same, but the molecular weight of the polyacids is presumably lower and their acidity is weaker than that of humic substances. Partitioning of the polyacids between fog water and interstitial aerosol during fog events was estimated and a scavenging ratio of about 50% was obtained. The results indicate that these compounds may play an important role in condensation processes in the atmosphere.

IRODALOM

[1] *Mészáros Ernő*: Levegőkémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1997.

[2] *S.Twomey*: Atmospheric Aerosols. Elsevier, Amsterdam, 1977.

[3] *R.J. Charlson, J. Langner, H. Rodhe, C.B. Leovy, S.G. Warren*: Tellus, *43A-B*. 152. 1991.

[4] *T.Novakov, J.E. Penner*: Nature, *365*. 823. 1993

[5] *P. Saxena, L.M. Hildemann*: Journal of Atmospheric Chemistry, *24*. 57.1996.

[6] *S. Zappoli, A. Andracchio, S. Fuzzi, M.C. Facchini, A. Gelencsér, Gy. Kiss, Z. Krivácsy, Á. Molnár, E. Mészáros, H.C. Hansson, K. Rosman, Y.Zebuhr*: Atmospheric Environment, *33*. 2733. 1999.

[7] *W.F. Rogge, M.A. Mazurek, L.M. Hildemann, G.R. Cass, B:R.T. Simoneit:* Atmospheric Environment., *27*. 1308. 1993.

[8] *S. Bank, R. Castillio*: Geophysical Research Letters, *14*. 210. 1987.

[9] *M. Kunit, H. Puxbaum*: Atmospheric Environment, *30*. 1233. 1996.

[10] *A. Mukai, Y. Ambe*: Atmospheric Environment, *20*. 813. 1986.

[11] *L.J. Spokes, M.L.A.M. Campos, T.D. Jickells*: Atmospheric Environment, *30*. 3959. 1996.

[12] *N. Havers, P. Burba, J. Lambert, D. Klockow*: Journal of Atmospheric Chemistry, *29*. 45. 1998.

[13] *G.E. Likens, E.S. Edgerton, J.E. Galloway*: Tellus, *35B*. 16. 1983.

[14] *F.W. Went*: Nature, *187*. 641. 1960.

[15] *S. Fuzzi., S. Zappoli*: Proc. 12th Int. Conf. On Clouds and Precipitation, Zurich, Switzerland, 1077. 1996.

[16] *R. Dunkel, H.-H. Ruettinger, K. Peisker*: Journal of Chromatography A, *777(2)*. 355. 1997.

[17] *A.W.Garrison, P. Schmitt, A. Kettrup*: Water Research, *29*. 2149. 1995.

[18] *D.Fetsch, M. Hradilová, E.M. Pena Méndez, J.Havel*: Journal of Chromatography, A, *817*. 313. 1998.

[19] *M. Norden, E. Dabek-Zlotozynska*: Journal of Chromatography A, *739*. 421. 1996.

[20] *S. Pompe, K.-H. Heise, H. Nietsche:* Journal of Chromatography A, *723(1)*. 215. 1996.

[21] *M. Norden, E. Dabek-Zlotorzynska*: Electrophoresis, *18*. 292. 1997.

[22] *Ph. Schmitt, A.W. Garrison, D. Freitag, A. Kettrup:* Water Research, *31*. 2037. 1997.

[23] *S. Pompe, M. Bubner, M.A. Denecke, T. Reich, A. Brachmann, G. Geipel, R. Nicolai, K.-H. Heise, H. Nitsche*: Radiochimica Acta, *74*. 135. 1996.

[24] *D. Fetsch, J. Havel*: Journal of Chromatography A, *802*. 189. 1998.

[25] *A. Rigol, J.F.López-Sánchez, G.Rauret:* Journal of Chromatography A, *664*. 301. 1994.

[26] *Z.Krivácsy., Á.Molnár., E.Tarjányi., A.Gelencsér., Gy.Kiss., J. Hlavay*: Journal of Chromatography A., 781. 223. *1997*.

[27] *N. Havers, P.Burba, D. Klockow, A. Klockow-Beck:* Chromatographia, *47*. 619. 1998.

Veszprémi Egyetem, Föld- és
Környezettudományi Tanszék
Érkezett: 1999. VI. 8.
Közlésre elfogadtuk: 1999. IX. 23.

Hírek

Az elektrokémia európai egyetemi tananyaga (Eurocurriculum Electrochemistry)*

Bevezető gondolatok

Az Európai Kémiai Társaságok (FECS – Federation of European Chemical Societies) Elektrokémiai Munkabizottsága (WPEC – Working Party on Electrochemistry) 1944 óta foglalkozik az elektrokémia egyetemi oktatásának problémájával. Jelentős áttörést hozott az Inzelt Gy. által szervezett első, az elektrokémia oktatásával foglalkozó szimpózium, amelyre a Nemzetközi Elektrokémiai Társaság (ISE) 1996-os Balatonfüreden rendezett 47. konferenciáján került sor.

Az Elektrokémiai Eurocurriculum az elektrokémia egyetemi oktatásához ajánlott tananyagot összegzi.

A FECS Executive Committee és az European Communities Chemistry Council felhatalmazta a WPEC bizottságot arra, hogy az ajánlásokat közzétegye. Az ISE Executive Committee is támogatja a tervezetet.

Az Elektrokémiai Eurocurriculum végleges változatát a WPEC és az ISE javaslata alapján a FECS Council 1999. március 24-én hagyta jóvá.

1. Általános megjegyzések

1.1. Háttérinformáció

Az európai egyetemeken az elektrokémiát általában a fizikai kémia keretében tanítják. Sajnos a legtöbb tananyagból hiányzik az elektródfolyamatok kinetikájának és a felületi kémiának a tárgyalása, amely ismeretek nélkül nem lehet megérteni az elektrokémiai rendszerek működését. Azok a tananyagok, amelyek nem tartalmazzák az elektródfolyamatok kinetikájára, a felületekre, illetve a határfelületekre vonatkozó alapvető tudásanyagot, legalább 40 évvel maradtak le e tudományterület újabb időkbeli fejlődésétől! Az elektrokémikusok véleménye szerint a gondot csak fokozza az, hogy igen kevés fizikai kémiai tankönyv foglalkozik az elektrokémiai alapismeretekkel azok teljességében, és gyakorlatilag nem találunk olyat, amely ne tartalmazna alapvető hibákat. Mindezekből következik, hogy az elektrokémia tárgyalása a fizikai kémiai alapkurzus keretén belül feltétlenül korszerűsítésre szorul az európai egyetemeken.

Az elektrokémiai rendszerek termodinamikáját hagyományosan a kémiai termodinamika részeként tárgyalják, általában jó színvonalon. Noha az elektrokémiai rendszerek termodinamikája igen fontos, az elektródfolyamatok kinetikájának elvei, illetve az elektród és az oldat közötti határfelületek szerkezetére vonatkozó ismeretek nélkül a modern elektrokémia megértése lehetetlen.

Következésképpen abból a célból, hogy a vegyészek megértsék az olyan gyakorlatban fontos rendszerek, műveletek és folyamatok, mint például az akkumulátorok, tüzelőanyagcellák, korrózió és korrózió elleni védelem, elektrolízis, membránok és biomembránok (beleértve a membránok elválasztásokat, a gyógyszeradagolást, vagy az élő sejtmembránokkal kapcsolatos jelenségeket is) mibenlétét és működését, a határfelületi szerkezetekre, az elektrokémiai kinetikára és a transzportfolyamatokra vonatkozó ismeretek tanítása elengedhetetlen. Megjegyzendő, hogy az egyetemi hallgatók bizonyos előképzettséget már kapnak e tekintetben, ha a heterogén reakciókat és a katalízis témaköreit részletesen tárgyalják.

A fent említett tudásanyag elsajátítása azért is fontos, mert igen sok munkahely vár olyan vegyészeket, akik tisztában vannak az elektrokémiai cellák működésével.

Mindezen megfontolások alapján határozta el a FECS WPEC, hogy kidolgoz és közzétesz egy ajánlást az elektrokémia témakörének tanítására az egyetemi fizikai-kémiai tananyag kertetén belül. Az ajánlás laboratóriumi kísérletekre és tankönyvekre is kitér.

1.2. Az ajánlások jellege

Az ajánlásokat elsősorban olyan irányelveknek kell tekinteni, amelyek felhívják a fizikai kémiát oktató egyetemi tanárok figyelmét az elektrokémia fontos témaköreire, különösen pedig az elektródfolyamatok kinetikája (dinamikus elektrokémia) tárgyalására. Kívánatos az is, hogy az elektrokémia korszerű alkalmazásai is tág teret kapjanak. A laboratóriumi kísérletek összeállításánál szempont volt, hogy ne kelljen drága műszereket beszerezni.

1.3. A tanítási szintek figyelembevétele

A munkabizottság az egyetemi kémiaoktatás kétféle változatára figyelemmel dolgott ki ajánlásokat az elektrokémia oktatásához. E változatokat nagy vonalakban a következőképpen határozhatjuk meg:

1. Általános kémia azon egyetemi hallgatóknak, akik nem vegyészek vagy vegyészmérnökök lesznek (biológusok, gyógyszerészek, kémiatanárok, általános mérnökök, villamosmérnökök, anyagtudománnyal foglalkozó szakemberek stb.). E hallgatóknak inkább leíró, mint kvantitatív módon kell az elektrokémia elvét tanítani.

2. Vegyészek és vegyészmérnökök számára, akiknek több fizikai-kémiai kurzusuk is van. Itt nyílik igazán lehetőség az elektrokémia magas szintű oktatására, és azokon az egyetemeken, ahol van elektrokémiai tan-

* Az International Society of Electrochemistry (ISE) Bulletin 1 (1999) 6.-8. számaiban közölt anyag magyar változata

szék, csoport illetve elektrokémikus professzor, mód van további haladó szint oktatására és specializálódásra az elektrokémia különböző területein, elektroanalitikában, ipari elektrokémiában, korróziós vagy anyagtudományi szakemberként.

2. Ajánlott témakörök

2.1. Témakörök nemvegyész hallgatóknak (1. csoport)

Ionok, elektrolitoldatok szerkezete. Sav–bázis egyensúly, pH, kiegyenlítő oldatok. Az elektrolízis Faraday-féle törvényei. Galváncellák. Elektródpotenciálok és az SHE skála. A Nernst-egyenlet. A cellareakció egyensúlyi állandójának meghatározása. Reverzibilis elektródok típusai. Ionszelektív elektródok, bioszenzorok. Az elektromos áram vezetésének mechanizmusa elektrolitoldatokban, elektrolitoldatok vezetése. Átviteli számok és mozgékonyságok. Polimer és más szilárd elektrolitok. Az elektromos kettős réteg. Túlfeszültség és az áram–potenciál görbék. Elektroanalitika. A korrózió elektrokémiai alapjai. A hidrogén/oxigén tüzelőanyag-elem. Vezető polimerek. Fémek leválasztása.

2.2. Témakörök vegyészeknek (2. csoport)

A vegyész- és vegyészmérnök-hallgatóknak kiegyensúlyozott tudást kell nyújtani az elektrolitok fizikokémiája, az elektrokémiai termodinamika, a transzportfolyamatok elektrokémiai cellákban, a fém-folyadék határfelületek és az elektródfolyamatok kinetikája tanításának területén.

A következő témakörök tárgyalása ajánlott:

Termodinamika:

(Ez a témakör általában megfelelő módon kerül tárgyalásra a fizikai-kémiai előadásokon). A kémiai és az elektrokémiai potenciál. Elektrolitoldatok aktivitása. A Debye-Hückel-féle modell. A Born-féle hidratációsenergia-modell. Ionok oldatainak termodinamikája. A Galvani- és Volta-potenciálkülönbségek, elektródpotenciálok, az SHE skála és a standard elektródpotenciálok. Az elektrokémiai cella termodinamikai egyensúlyának kérdése. A cellareakció potenciáljának és a Nernst-egyenletnek a bevezetése. A reverzibilis elektródok csoportosítása. Az egyensúlyi potenciál és a termodinamikai mennyiségek kapcsolata. Az elektrokémiai cellák fajtái. Potenciometriás titrálás. A membránpotenciál. Ionszelektív elektródok. Termodinamikai példák. A korszerű áramforrások (pl. fém–levegő és lítium-akkumulátorok). Potenciometriás szenzorok és alkalmazásuk a környezetvédelemben, az élelmiszeriparban, vizek tisztaságának ellenőrzésében stb.

Transzportfolyamatok:

A fluxus definíciója. Egydimenziós stacionárius transzport egyenlete. Az Ohm-törvény. Fick I. törvénye. Elektromos vezetés elektrolitoldatokban. Az anyagtranszporttal kapcsolatos fontosabb fogalmak (mozgékonyság, átviteli szám, moláris vezetés, diffúziós együttható). A Nerns-Einstein- és a Stokes-Einstein-egyenletek. A nemstacionárius diffúzió alapjai (Fick II. törvénye). A vezetés, az átviteli szám és a diffúziós együttható mérése. Erős és gyenge elektrolitok vezetése. A vezetés hőmérséklet-, térerő- és frekvenciafüggése. Olvadékok és szilárd elektrolitok vezetése.

Határfelületek és elektródfolyamatok kinetikája

A fém-folyadék határfelület szerkezete: az elektromos kettős réteg. Az elektródfolyamatok részlépései és a túlfeszültségek. Az elektronátlépés kinetikája és az áram-potenciál összefüggés (Butler-Volmer- és a Tafel egyenlet). A homogén és heterogén elektronátmenet Marcus-féle elmélete.

Az elektródreakciók kinetikai paraméterei. A diffúziósréteg-modell és a diffúziós határáram. A forgó korongelektród. Stacionárius voltammetria. Elektrolízis- és galváncellák. Az elektrokatalízis. A fémek korróziójának és passzivitásának elektrokémiai mechanizmusa.

Gyakorlati példák e tananyaghoz a következők lehetnek:

amperometriás érzékelők beleértve a bioszenzorokat is, vezető polimerek, primer és szekunder elemek, tüzelőanyag-cellák, szuperkapacitások, galvanikus és árammentes eljárások fémbevonatok készítésére, oxid- és félvezetőrétegek kialakítása, elektrokémiai polírozás és maratás, szervetlen és szerves vegyületek elektroszintézise, korrózióvédelem.

3. Ajánlott laboratóriumi gyakorlatok

3.1. Gyakorlatok nemvegyészeknek (1. csoport)

1. pH-mérés
2. Potenciometriás mérés ionszelektív elektróddal
3. Potenciometriás titrálás
4. Korrózió tanulmányozása (Al vagy Zn korróziója savas oldatban, a korróziós folyamat közben fejlődő H_2 volumetriás meghatározása)
5. Elektrolitoldatok vezetésének mérése (pl. KCl)
6. Akkumulátorok hatásfokának meghatározása (pl. ólomakkumulátor)
7. Vezető polimerek előállítása és vizsgálata (pl. polianilin vagy polipirrol aranyon)
8. Egy referenciaelektród vizsgálata (ha mód van rá, előállítása is) (pl. Ag/AgCl)

3.2. Gyakorlatok vegyészeknek és vegyészmérnököknek (2. csoport)

1. Standard potenciálok és aktivitási tényezők meghatározása potenciometriás mérésekkel
2. Az elektrokémiai cellareakciók potenciálja hőmérsékletfüggésének mérése
3. Erős elektrolit moláris vezetésének meghatározása
4. Gyenge elektrolit disszociációs állandójának meghatározása konduktometriás módszerrel
5. Fémionok (pl. Pb^{2+}, Cd^{2+}) redukciójának mérése polarográfiásan
6. Redoxirendszer (pl. ferro- /ferricianid vagy Fe^{2+}/Fe^{3+} vizes oldatban) voltammetriás viselkedésének tanulmányozása forgó korongelektródon (Pt, C vagy Au)
7. Egy redoxirendszer ciklikus voltammogramjának felvétele és a voltammogram szimulációja megfelelő számítógépes programmal
8. Hidrogénfejlődési reakció túlfeszültségének mérése különböző elektródokat (pl. Pt, Hg, Pb, Cu) használva

9. Szekunder elem (lúgos, Ni-hidrid vagy ólomakkumulátor) töltési és kisütési ciklusának vizsgálata, a hatásfok, töltés- és energiakapacitás meghatározása

10. Egy vezető polimer (pl. polianilin vagy polipirrol aranyon) előállítása és tanulmányozása

11. Fémek (pl. vas, acél, réz) korróziójának – az inhibitorok hatásának tanulmányozását is magába foglaló – vizsgálata potenciodinamikus polarizációval

4. Tankönyvek

Amint arra már a bevezetésben rámutattam, ténylegesen nincs olyan általános fizikai-kémiai tankönyv, amely kifogástalanul tárgyalná az elektrokémiát, különösen pedig az elektródfolyamatok kinetikáját (az elektrokémiai dinamikát). Gondos megfontolás után a WPCE mégis úgy döntött, hogy három könyvet, bár némi fenntartással, de megemlít, amelyeket vegyészek oktatásánál felhasználhatónak tart:

4.1. Fizikai-kémiai tankönyvek

P.W. Atkins, Physical Chemistry (6th edition, 1998)

R.A. Alberty, R.J. Silbey, Physical Chemistry (1st edition, 1997)

G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie (4th edition, 1997)

4.2 Elektrokémiai tankönyvek

Azoknak a tanároknak és diákoknak, akik elmélyültebben kívánnak az elektrokémia elméletével és gyakorlati alkalmazásával megismerkedni, az alábbi tankönyvek ajánlhatók:

C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, Electrochemistry: Principles, Methods and Applications, Oxford University Press 1993

E. Gileadi, Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists, VCH Publishers Inc. 1993

C.H. Hamann, A. Hamnett, W.Vieltisch, Electrochemistry, Wiley-VCH 1998

C.H. Hamann, W. Vieltisch, Elektrochemie, Wiley-VCH 1998

D. Pletcher, F. Walsh, Industrial Electrochemistry, 2nd ed. Chapman and Hall 1993

D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J.L. Roberts, Electrochemistry for Chemists, 2nd ed. J. Wiley and Sons, New York 1995

E. Heitz, G. Kreysa, Principles of Elektrochemical Engineering, VCH, Weinheim 1986.

Az utolsó könyv laboratóriumi gyakorlatokat is tartalmaz.

Néhány megjegyzés és kiegészítés

Az Eurocurriculum kialakításában a kezdetektől részt vettem és tagja voltam annak a háromtagú bizottságnak, G. Sundholm és D. Drazic professzorokkal együtt, amelyik az anyagot gondozta, a véleményeket gyűjtötte és az egyeztetéseket elvégezte. Az európai egyetemek közös elektrokémiai tananyagának kidolgozása azzal a kétségtelen előnnyel jár, hogy könnyebbé teszi a hallgatók és oktatók cseréjét és segítséget ad az előadások és laboratóriumi gyakorlatok összeállításához. Magyar szempontból a véglegesített tematika különösen nagy meglepetést nem okoz, az oktatás átalakítását nem kívánja. Ez a tudásanyag az utóbbi években megjelent tankönyvekben megtalálható:

Kiss L.: Bevezetés az elektrokémiába, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1997

Inzelt Gy.: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I-II, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1999

Számos praktikum is rendelkezésre áll, pl.:

Kaposi O. (szerk): Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe I-II, Tankönyvkiadó, 1988.

A szakkönyvek széles spektruma is hozzáférhető magyar nyelven, magyar szerzőktől is, miként más, az elektrokémia tudományágában nagy hagyománnyal rendelkező országokban. (Az anyagban felsorolt tankönyvek közül az Atkins-féle Fizikai kémiának van magyar nyelvű kiadása is).

A több mint három éven át tartott vitát nem csak az váltotta ki, hogy minél korszerűbb ismeretek, lehetőleg nagy terjedelemben kerüljenek bele a tananyagba, hanem – mint kiderült – számos országban, illetve egyetemen nincs megfelelően felkészült oktató, illetve még a fizikai kémiát sem oktatják olyan óraszámban, hogy az elektrokémiának elegendő idő álljon rendelkezésre. További gondot jelent a korszerű laboratóriumi eszközök hiánya is. Így született a kompromisszumokat is tükröző anyag, és a fent említett okokból egyelőre nem is tudtunk a haladó szintre vonatkozóan mindenki által elfogadott ajánlást tenni. Mivel több szervezet által jóváhagyott szövegről van szó, a szöveghű magyar fordítást adom közre., Számos javaslatomat, nézetemet sikerült érvényesítenem, de néhány esetben viszont nem. Apróság és nem igazán szakmai kérdés a Butler-Volmer-egyenlet. Mi jogosan Erdey-Grúz-Volmer-egyenletnek hívjuk. Egy előzetes anyagban – javaslatomra – már Butler-Erdey-Grúz-Volmer-egyenletként szerepelt, de a nyomtatott anyagba már a B-V változat került be.

Minden hiányossága, hibája ellenére az Elektrokémiai Eurocurriculum megszületését komoly lépésnek kell értékelnünk az Egyesült Európába vezető úton.

Inzelt György
nemzeti képviselő,
FECS WPEC

*

Az **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) véleményezésre közzéteszi a következő ajánlásokat:

1. A nyomelemek kémiai speciációjával és frakcionálásával kapcsolatos fogalmakra vonatkozó IUPAC irányelvek: Definíciók, szerkezeti vonatkozások, módszertani megközelítések

A dokumentum a nyomelemek speciációjával, közelebbről a speciációs analízissel és a kémiai spécieszekkel kapcsolatos fogalmak definícióját adja meg. Javaslatot tesz a spécieszek besorolására az elem izotópösszetétele, oxidációs állapota, illetve azon szervetlen vegyületek és szerves komplexek szerint, amelyeknek a nyomelem alkotórészét képezi, továbbá fémorganikus vegyületben vagy makromolekuláris komplexekben való előfordulása szerint.

Az anyag általános áttekintést ad a speciációs analízisben alkalmazott módszerekről, beleértve a frakcionálást is, valamint a dinamikus fém-speciációs analízis módszertanáról.

Hozzászólásokat 2000. február 29-ig várnak a következő címen:

Dr. Rita Cornelis

Instituut voor Nuclaire Wetenschappen
Faculteit van de Wetenschappen
Rijksuniversiteit-Gent
Proeftuinstraat 86
B-9000 Gent, Belgium

2. Illékony szerves anyagok biológiai monitorálása

A közlemény az illékony szerves anyagok biológiai monitorálásával foglalkozik. Tartalmazza a mintavétel irányelvei, az elfogadott analitikai eljárások és minőségellenőrző rendszerek leírása mellett a biológiai monitorálás által szolgáltatott adatok értelmezését, a munkahelyi levegőre vonatkozó nemzetközi adatok (pl. BAT, BEI) felsorolását, ajánlást és irányelveket ad a munkahelyeken és a környezetvédelemben dolgozó egészségügyi szakemberek számára.

Az illékony szerves anyagok gyakran előfordulnak munkahelyeken, mindennapi tevékenységek során és közszükségleti cikkekben, kémiailag igen változatosak, különböző fizikai-kémiai és biológiai sajátságokkal rendelkeznek. Illékonyságuk miatt elsősorban belégzéssel kerülnek a szervezetbe, de számos vegyület a bőrön át is felszívódhat. A biológiai monitorálás, amely a szervezetbe különböző utakon, belégzéssel, bőrön át, illetve szájon át bejutott anyagok együttes hatását követi, különösen alkalmas az előfordulás és az egészségre gyakorolt hatás összefüggésének vizsgálatára, azonban a különböző típusú illékony szerves anyagok eltérő toxikológiai tulajdonságai miatt nem lehet azok biológiai monitorálására általános érvényű ajánlást megadni.

A biológiai monitorálás alapja az illékony szerves anyag vérbeni, illetve metabolitjai vizeletbeni koncentrációjának követése. E területen jól bevált analitikai módszerek és értékes tapasztalatok állnak rendelkezésre számos nemzetközi laboratóriumban. Az illékony szerves anyagok vérben való meghatározásánál a legtöbb problémát a mintavétel, mintatárolás és feldolgozás során bekövetkező szennyeződés és veszteség okozza.

Az elemzés eredményeinek értelmezhetősége szempontjából kulcsfontosságú a meghatározandó vegyület toxikokinetikai viselkedésének figyelembevételével megtervezett mintavételi idő, mivel a legtöbb ilyen vegyület gyorsan eltávozik a szervezetből.

Az életmód (dohányzás, alkoholfogyasztás, étkezési szokások), endogén tényezők (metabolizáló enzimek genetikailag meghatározott különbségei, testtömeg) is befolyásolják az eredményeket és ezeket az adatok értékelésénél figyelembe kell venni.

A jövő feladata az illékony szerves anyagok testnedvekben való mérésére használt analitikai módszerek továbbfejlesztése kis légszennyező-koncentrációk hatásának vizsgálatára, valamint a referenciatartományok értékelése.

Hozzászólásokat 2000. február 29-ig várnak a következő címen:

Dr. R. Heinrich-Ramm

Zentralinstitut für Arbeitsmedizin
Adolph-Schönfelder-Str. 5
D-22083 Hamburg, Germany

3. Szabályos egyláncú szerves makromolekulák nevezéktana

A dokumentum a szabályos egyláncú szerves polimerek szerkezeten alapuló elnevezésének szabályait adja meg. Az $(ABC)_n$ polimer neve poli(ABC), amelyben (ABC) az ismétlődő szerkezeti egység, A, B és C pedig annak alapegységei.

A vegyületek egyértelmű és egyedi elnevezése érdekében a dokumentum megadja az ismétlődő szerkezeti egység, valamint az A, B és C alapegységek jelenleg használatos szerves kémiai nevezéktanán alapuló elnevezésének szabályait, beleértve a polimerek végcsoportjainak és szubsztituenseinek nevét is.

Az anyagot az elvek, definíciók és a gyakran előforduló alapegységek nevének listája, továbbá a polimerek szerkezeten alapuló elnevezésének számos példája egészíti ki.

A dokumentum az 1975-ben kiadott szabályok átdolgozásával készült.

Hozzászólásokat 2000. április 30-ig várnak a következő címen:

Doctor Jaroslav Kahovec

Ústav makromolekulární chemie
Akademie ved Ceské republiky
CZ-16206 Praha 6
Czech Republic

4. A rötgenemissziós spektrokémiai elemzés nevezéktana

A közlemény a röntgenspektroszkópiás elemzés (elsősorban a röntgenemissziós spektroszkópia (XES), ezen belül a röntgenfluoreszcenciás elemzés) területén javasolt elnevezésekkel foglalkozik, kb. 60 fogalmat és azok definícióját tartalmazza. Tömör formában megadja azon körülményeket, amelyek között a módszerek megfelelő analitikai teljesítőképessége biztosítható.

Kitér a közlemény a röntgenspektroszkópiában és az optikai módszerekkel kapcsolatban használt fogalmak különbségeire. Tartalmazza a mintaelőkészítésre, gerjesztésre, gerjesztő forrásokra, a mérő és detektáló rendszerre és az adatértelmezésre vonatkozó fogalmakat is.

A jelen dokumentum az 1991-es, a spektroszkópiás analízisre vonatkozó IUPAC-ajánlások röntgenspektroszkópiával foglalkozó részének átdolgozott változata.

Hozzászólásokat 2000. április 30-ig várnak a következő címen:

Prof. Yohichi Gohshi

Deputy Director General
National Institute for Enviromental Studies
16-2 Onogawa
Tsukuba 305-0053, JAPAN

*

Az **IUPAC** a **Pure and Applied Chemistry** című folyóirat 1999 évi (71. kötet) júniusi (**6**) számában a következő anyagokat közli:

Az Afrikai kémiai konferencia (7th International Chemistry Conference in Africa & 34th Convention of the South African Chemical Institute, Durban, South Africa, 6-10 July 1998) előadásainak a szövegét és a Természetes termékek szimpózium (21st IUPAC Symposium on The Chemistry of Natural Products, ISCNP-21, Bejing, China, 11-16 October 1998) plenáris és meghívott előadásainak a szövegét.

Könyvismertetés

N. N. Greenwood és A. Earnshaw: Az elemek kémiája I - III. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999. Fordítók: Brücher Ernő, Farkas Etelka, Győri Béla, Király Róbert, Kiss Tamás, Lázár István, Sóvágó Imre, Tóth Imre és Várnagy Katalin.

Greenwood és Earnshaw monumentális munkájának első kiadása 1984-ben jelent meg, a magyar kiadás az 1997-ben megjelent második kiadás alapján készült. A könyv címe nem pontosan fedi tartalmát, hiszen nem csupán az elemek tulajdonságait, és azokat a reakciókat tárgyalja, amelyekben vagy elemek vesznek részt, vagy elemek keletkeznek. A szerzők tudatosan el akarták kerülni a régimódinak minősített szervetlen kémiai elnevezést, mert könyvükben nem szorítkoznak a hagyományos szervetlen kémia tárgykörére. Részletesen foglalkoznak elemorganikus vegyületek, szerves ligandumokat tartalmazó komplexek, sőt az újabb kiadásban a fullerénkémia problémáival is. Lenyűgöző a szerzők tárgyismerete. Mint az előszóban írják, a második kiadáshoz 2000 új közleményre támaszkodtak.

A könyv nem tekinthető a hagyományos szervetlen kémia tankönyvének, de nyilván jól felhasználható az egyetemi hallgatók számára is. Inkább kézikönyv, amely a bőséges irodalmi hivatkozások révén is lehetőséget ad a tájékozódásra a legkülönbözőbb kérdésekkel foglalkozók számára. A felépítés szükségszerűen nem teljesen egyenletes. Több teret kaptak azok a kérdések, amelyekkel a szerzők maguk is foglalkoztak. Így különösen részletesen foglalkozik a könyv például a bórvegyületek kémiájával. Ez azonban inkább erénye, mint gyengéje a munkának.

A könyv fordítása nem volt könnyű feladat. számos angol kifejezésnek nincs egyértelmű magyar megfelelője. A fordítók A KLTE Szervetlen Kémiai Tanszékének vezető munkatársai (Kiss Tamás kivételével, aki időközben a JATE megfelelő tanszékére kapott kinevezést). Furcsa és nem jól hangzó a „hidrogén, a hélium és a szén égése" elnevezés a megfelelő atommagok magreakcióira. Az angolban a „burning" áll, de az angolok a tulajdonképpeni „égésre", azaz az oxigénnel való reakcióra, a „combustion" szót használják. Legalább idézőjelbe lett volna célszerű a magreakciókra vonatkozóan az „égés" szót tenni. A fordítók a jelenleg érvényben lévő szervetlen kémiai nevezéktan előírásait vették figyelembe. Ez a munka azért is értékes, mert rávilágít az említett nevezéktan nem szerencsés műszavaira. Így furcsának és félrevezetőnek tűnik az „interkelációs" szó alkalmazása. Az eredeti műszó „intercalation". A magyar fordítás nem követheti az angol kiejtést! Annál kevésbé, mert a kelát műszó teljesen más jelentésű. A „dramatic" jelzőt az angol gyakran ott is használja ahol a magyar „drámai" furcsán, netán éppen komikusan hangzik. Néhány példa a sok közül: „drámai fejlődés" (21. o.) helyett bizonyára jobb lenne „meglepő" esetleg „megdöbbentő fejlődést", „drámai változás" (96. o.) helyett „rendkívüli változást", „drámai következmények" (147. o.) helyett „jelentős következmények"-et írni.

Értékes vonása a könyvnek, hogy sok fontos tudománytörténeti adatot is közöl. Sajnos a magyar vonatkozásokkal mostohán bántak a szerzők. Bár megemlítik a C_3S_2-t és a COS-t, nem jelzik Than Károly és Lengyel Béla nevét. A magyar kiadásban jó lett volna ezt megtenni. A tellúr felfedezésével kapcsolatban talán érdemes lett volna lábjegyzetben foglalkozni a hazai vonatkozásokkal.

Az eredeti angol kiadás függelékeként közlik a kémiai és a fizikai Nobel-díjasok névsorát, éspedig a Nobel-díj bizottság közlésének megfelelően. A név mellett feltüntetik a várost és az államot is. A város neve azonban nem mindig informatív. Pl. Langmuir esetében szerepel Schenektady. Ez azonban csak annak mond valamit, aki tudja, hogy ott működik a General Electric kutatólaboratóriuma, ahol Langmuir vizsgálatait végezte. Born neve mellett pedig Edinburgh áll, pedig Born alapvető kutatásait nem ott végezte, sőt Nobel-díjjal való kitüntetésekor már nem is lakott ott. A magyar kiadás feltünteti a nemzetiséget is. Sajnos ebbe több hiba is becsúszott. Érthetetlen, hogy Hevesy György mint magyar-amerikai szerepel. Lenard Fülöp neve mellett – tetszik - nem tetszik – a német-magyart kellett volna feltüntetni.

Nagyon sajnálatos, hogy sok sajtóhiba van a könyvben, főleg a nevekkel kapcsolatban. Ez különösen szembeszökő a Nobel-díjasok felsorolásában.

Míg az angol kiadás egy kötetben, addig a magyar három kötetben jelent meg. Igen előnyös, hogy mindegyik kötet a teljes munka tartalomjegyzékét tartalmazza.

Egészében véve a magyar kiadás a hazai kémiai szakirodalom jelentős gyarapodása. Az újabb kiadás(o)k módot adnak a kisebb hibák kiküszöbölésére.

Beck Mihály

Kémiai Közlemények

Osztályülés

1999. április 7.

40 éves az Izotóp- és Felületkémiai Intézet

WOJNÁROVITS László

Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóközpont Izotóp- és Felületkémiai Intézet

Az 1950-es években Magyarországon is ugrásszerűen fejlődésnek indult a radioaktív izotópok gyakorlati alkalmazása. 1959-ben kezdte meg munkáját a Kísérleti Atomreaktor, melyet azóta is alkalmaznak aktív izotópok előállítására. 1959-ben az Országos Atomenergia Bizottság elhatározta, hogy a hazai izotópelőállítás, az izotópok alkalmazásának támogatására, ilyen irányú tudományos kutatató, fejlesztő és szolgáltató tévékénység végzésére intézetet hoz létre. Egyúttal döntött arról, hogy az eddig Izotóp Elosztó néven működő intézmény létszámát 8 főről 15 főre kell emelni [1].

1967-ben kormányhatározat alapján az Intézet a Magyar Tudományos Akadémia felügyelete alá került, a Kémiai Tudományok Osztályának illetőségi körébe.

Az alapításkor meghatározott feladatok keretén belül az Intézet szépen fejlődött. Sorra alakultak az osztályok és nőtt a tudományos minősítettek száma. Kezdetben egy szervezeten belül végeztek az izotópkémia és kapcsolt területein kutatómunkát, fejlesztettek izotópkészítményeket és sugárforrásokat, az ipar számára nyomjelzés-technikai vizsgálatokat végeztek, izotópos műszereket gyártottak, mérőrendszereket készítettek és szervizeltek, foglalkoztak az izotópkészítmények kereskedelmével és nyilvántartásával, valamint az izotópok forgalmazása, csomagolása, szállítása, stb. területén elláttak hatósági feladatokat is. A hazai izotópgyártást 1962-ben indították meg [2]. Nyilvánvalóan a szerteágazó feladatok meghaladták annak lehetőségét, hogy azokat egy kutatóintézet keretin belül végezni lehessen. 1984-ben IZINTA néven Izotópkereskedelmi Leányvállalatot alapítottak, mely 1993-tól IZINTA Kft néven folytatja tevékenységét.

Az IKI maximális méretét a 80-as évek végén érte el, ekkor a létszáma kb. 430 fő volt.

Az intézeti munka egyik jellegzetessége volt, hogy az osztályok egyik része túlnyomórészt csak kutatást, míg a másik része nagyobb részben termelést és hozzá kapcsolódó fejlesztést ill. szolgáltatást végzett. Ez, továbbá a nagy méretűre növekedett gyakorlati tevékenység vezetett a kétféle tevékenység szervezeti szétválasztásához. 1993. január 1-jével a tevékenység úgy vált ketté, hogy az elsősorban alapkutatásokat végző Intézet mellett jött létre az Izotópintézet Kft. Ez a szervezeti szétválás nagyot segített az azt követő gazdaságilag nehéz évek átvészelésében. Ugyanakkor nem szabad elfelejteni, hogy az Intézetnek az a része vált le, amelynek külső kapcsolatai voltak. Az Intézet keretében lényegében csak alapkutatást végző munkatársak maradtak kevés ipari kapcsolattal. A szétváláskor a kutatóintézeti létszám kb. 150 fő volt.

1998. január 1-jével az MTA intézetkonszolidációs programjának keretében megalakult a Kémiai Kutatóközpont, melynek az Intézet Izotóp- és Felületkémiai Intézet néven vált részévé. A konszolidációs létszám 109 fő, melyből 13 a Központ apparátusához tartozik. Az Intézetben jelenleg 1 akadémikus, 13 akadémiai doktor és 17 kandidátusi, vagy Ph.D fokozattal rendelkező kutató dolgozik. A szétválással a Kft-hez került témák sorsáról Zsinka László kandidátus, ügyvezető igazgató írásában olvashatnak [3].

Az Intézetnek feladatai jellegéből eredően kezdetben szüksége volt tudásra mind a kémiai, mind a fizikai mind a műszaki tudományok területén. Később az orvosi izotópalkalmazás irányának megfelelően biológiai, immunológiai kutatások végzése is szükségessé vált. Az intézet feladatköreinek, profiljának szűkülésével két alapvető kutatási terület maradt: a kémiai és fizikai kutatás.

A heterogén katalízis kutatások az Intézet egyik legrégebben művelt kutatási területe. A kuta-

tások a határfelületnek mint a katalitikus rendszer meghatározó elemének tanulmányozását, valamint a felületen lejátszódó katalitikus folyamatok törvényszerűségeinek feltárását célozzák.

Visszatérő kérdés volt az elmúlt 40 évben: mi köze van a katalízisnek az izotópokhoz? A válasz nem egyszerű, de a megértést elősegíti, ha megvizsgáljuk miért indult el a katalíziskutatás az Intézet megalakulásával egyidőben. Ennek részben személyi, részben szakmai indokoltsága van. Az Intézet akkori igazgatója, Tétényi Pál, a világszerte ismert Balandin iskolában szerzett minősítést és természetszerűnek tűnt, hogy az ott megkezdett kutatásait átörökítse Magyarországra. Szakmai indokoltsága abban állt, hogy az atomenergia békés felhasználását elősegítő első genfi konferencia (1956) után mindenki kereste az izotópok felhasználásának különböző módjait. Ennek keretében természetesnek tűnt, hogy a különböző, akkor többnyire még empírián alapuló szénhidrogén átalakulások mechanizmusát izotóp - elsősorban trícium és ^{14}C - jelzéssel tanulmányozzák. A szénhidrogének alapreakcióit, mint pl. hidrogénezését, izotópcseréjét, hidrogenolizisét, vázizomerizációját, ciklizációját vizsgálták és ennek eredményeként az intézetben folyó katalízis-kutatásokat nemzetközileg is elismerték. Sikerült kifejleszteni pl. a deutériumot és ^{14}C izotópot használó "kettős izotópos jelzés" módszerét a felületi közti állapotok és az adszorpciós/deszorpciós egyensúly egyidejű tanulmányozására. A kutatások másik iránya volt a katalizátor fém aktiválása neutron-besugárzással [4]. E munkákat a szakirodalom úgy minősítette, mint olyan végső vizsgálatot, amely kizárta a sugárzásos hibahelyek hatását [5].

A reformálás egyik nyitott kérdése volt, hogy mi a fém szerepe a Pt/Al_2O_3 katalizátorokon lejátszódó átalakulásokban. Az 1960-as években az Intézetben kezdett kutatások egyértelműen kimutatták, hogy a fémek maguk is, az oxidokéhoz hasonló mechanizmus szerint katalizálják az elsősorban platinán lejátszódó nyíltláncú szénhidrogének gyűrűzárási reakcióit [6-8]. Ennek során öt- vagy hattagú gyűrű képződhet, amelynek lehetséges útját ^{14}C-nyomjelzés segítségével valószínűsítették. Az aromatizálódás alapfolyamatai mellett tanulmányozott vázizomerizáció, hidrogenolízis, izotópcsere mechanizmusának valamint a hidrogénnek a fémekre kifejtett hatása ismeretében [9] kutatóink azt a következtetést vonták le, hogy nem maga a fém, hanem a fém és a szubsztrátum kölcsönhatásából származó un. „katalitikus rendszer" a felelős a fémeken lejátszódó katalízisért [7,8,10].

Az 1973-ban és 1979-ben bekövetkezett olajárrobbanás és az ezt követő takarékos üzemű motorok kifejlesztése következtében az érdeklődés némiképpen csökkent az aromatizálás reakciói iránt, de változatlanul nagy az érdeklődés a nem-aromás nagy oktánszámú komponensek tekintetében. E periódusban a kutatások egyre inkább a katalizátorok fejlesztésében alapvető szerepet játszó szilárdtest-kémiai reakciók, a felületek állapotának vizsgálata és jellemzése felé fordultak. Ezekhez a vizsgálatokhoz az izotópos jelzés technikája mellett egyéb, szerkezetérzékeny műszeres módszereket, mint pl. fotó-elektron- (UPS, XPS, AES) és infravörös-spektroszkópiát is alkalmaztak. Az Intézetben 20 évvel ezelőtt Mössbauer-spektroszkópiás laboratóriumot hoztak létre. A módszer kiváló lehetőséget ad hordozós katalizátorokon elsősorban vas, ill. ón atomok oxidációs és koordinációs állapotainak azonosítására *in situ* körülmények között.

Szerkezet-érzékeny módszerekkel sikerült tisztázni, hogy a nanométer méretű fém részecskék mellett fémionok is mindig jelen vannak és ezek a fémes tulajdonságokat kedvezően befolyásolják, valamint azt, hogy e részecskék miként stabilizálhatók [11]. Sikeresnek bizonyult az ugyancsak nano-részecskéket tartalmazó amorf fémeken lejátszódó katalízis számos problémáját megoldani.

A világon néhány más kutatócsoporttal egyidőben kétfémes nanorészecskék előállítására zeolitok használatát kezdeményezték: e területen ma is folynak kutatások az Intézetben. A nano-részecskék előállítására a jelenleg folyó kutatásokban pulzusrendszerű lézer ablációs párologtatást, valamint szól/gél technikával előállított kétfémes rendszereket használnak. A tematikának megfelelően újabb módszereket alkalmaznak, mint pl. pásztázó alagút mikroszkópot.

Az Intézet 1964 óta minden alkalommal képviseltette magát a négyévenként megrendezett Katalízis Világkongresszuson, ami a katalízissel foglalkozó kutatók legrangosabb eseménye. Sőt, és talán ez a legnagyobb elismerés, Magyarország kapta a 10. Kongresszus (1992) rendezési jogát és ebben jelentős szerepet játszott az Intézetben folyó katalízis kutatások elismertsége a világon. A kongresszus 3 kötetes, mintegy 4000 oldalas anyagát az Akadémiai Kiadó az Elsevier Kiadóval közösen adta ki [12].

A jelenleg folyó kutatások három rész-tématerületre bonthatók.

1. Felületek felépítése és szerkezeti tulajdonságai. A kutatások célja a katalizátorok felületének atomi szintű megértése, ami által lehetővé válik annak tudományos tervezése, amelyen adott reakció optimális paraméterekkel játszódik le [13-18]. Felület spektroszkópiai módszerekkel (XPS, UPS, AES,

STM, DRIFT, stb) kimutatták például, hogy szilícium egykristályok felületén nanométer méretű kobalt részecskék hozhatók létre, melyek a szénmonoxidot disszociatív módon kötik meg, ellentétben az összefüggő kobalt felülettel. A felületi elektronállapotok hasonló változtatása idézhető elő a szilícium kristályon lévő platinán és rézen. A nanoszerkezetű fémek esetenként kiemelkedően nagy katalitikus aktivitást mutatnak, pl. az etilén hidrogénezésében.

2. A felület-szubsztrátum kölcsönhatást spektroszkópiai módszerekkel, modellezéssel és kvantumkémiai számításokkal vizsgálják. Különböző morfológiájú fémek adszorpciós képességét hasonlítják össze, a fémfelület-szubsztrátum kölcsönhatást elemzik és a fémek katalitikus tulajdonságai közötti különbségeket kívánják ezzel értelmezni. A mérésekhez főként Fourier-transzformációs infravörös, valamint Auger elektron spektroszkópiai technikát alkalmaznak [19-24]. Az Intézetben lévő infravörös spektrométerek a távoli és a közepes tartományban egyaránt lehetővé tesznek transzmissziós, reflexiós és emissziós vizsgálatokat rendkívül széles hőmérséklettartományban. A kifejlesztett emissziós vizsgálatok kiválóan alkalmazhatók nem-transzparens anyagok, mint például palládium, platina vagy ródium kormon lejátszódó adszorpció vizsgálatára, a felületi képződmények azonosítására [24].

Az infravörös vizsgálatok rendkívül fontosak a katalizátorok felületén lejátszódó reakciók mechanizmusának felderítése szempontjából. Több tucat metalligandum komplex vizsgálatára is sor került és a számolt valamint a mért vibrációs frekvenciák, infravörös intenzitások, izotóp-eltolódások segítségével kötési energiákat határoztak meg.

Részint a katalízis kutatásokhoz kapcsolódóan különböző molekulák tér- és elektron-szerkezetének felderítésére kiterjedt kvantum-kémiai számításokat végeztek [25-35]. Az alkalmazott kvantumkémiai módszer a sűrűségfunkcionál elméleten (DFT = Density Functional Theory) alapszik, és segítségével olyan rendszerek kerültek vizsgálatra, mint például a felületen kötött etilidin, zeolitok üregében lévő molekulák, vagy a hemoglobin központi része.

3. Heterogén katalitikus reakciók esetében a katalizátorok összetétele, fizikai és elektronállapota, adszorpciós képessége és katalitikus aktivitása közötti összefüggéseket tanulmányozzák, különös tekintettel a reagáló molekulák szerkezete és katalitikus reakcióképségük kapcsolatára.

Tanulmányozzák a *C_5-gyűrűs szénhidrogének* képzésére és bomlására irányuló vázizomerizációs reakciókat. Kimutatták, hogy az öttagú gyűrű záródása és felnyílása azonos szénatom-számú alkánokká csak négy fémkatalizátor, Pt, Pd, Ir és Rh jelenlétében játszódik le. E reakciók többségének sebessége maximumot mutat a hidrogénnyomás függvényében. Kevés hidrogén jelenlétében elsősorban aromások, nagy hidrogén-feleslegben pedig C_5-cikloalkánok, ill. vázizomerek keletkeznek. Értelmezték a hidrogénhatást: a felületen disszociatív módon adszorbeált szénhidrogén-gyökökből a további (dehidrogénezett, ill. telített termékekhez vezető) reakciók különböző mértékben dehidrogénezett köztitermékeit a rendelkezésre álló hidrogén mennyisége szabja meg [36-46].

Mintegy 15 éve folynak vizsgálatok ***kétfémes klaszterek - zeolit üregeiben elhelyezett kétfémes részecskék*** - katalitikus viselkedésének megismerésére a CO hidrogénezésében és a metán kishőmérsékletű oxigén távollétében lejátszódó konverziójában. E kutatások alapján megállapították, hogy a kétfémes rendszer megváltozott elektron szerkezete lehetővé teszi a CO molekula nem-disszociatív kemoszorpcióját és ezáltal alkoholok képződését [47-52]. A kétfémes rendszer hasonló elvek alapján befolyásolja a metánból keletkező CH_x hidrogén-tartalmát, és így a képződő termékek eloszlását [53-57].

A kétfémes katalízis témaköréhez tartozik a C_2-C_5 olefinekben nyomnyi mennyiségben előforduló diének és acetilén eltávolítása ***szelektív hidrogénezéssel***. Gondoljuk például a következő feladatra: 1-buténból kell a dién és acetilén szennyezést eltávolítani úgy, hogy alkánok képződése vagy az 1-butén izomerizációja nem megengedett. Vizsgálataik szerint egyes módosított felületek, pl. Pd módosítása ezüsttel, nagy szelektivitást mutatnak a diének és az acetilén hidrogénezésében, miközben olefin hidrogénező és izomerizáló aktivitásuk elhanyagolható. A jelenséget annak tulajdonították, hogy az adszorbeálódó diének az erős komplexálódás miatt a módosított felületen kialakítják maguk számára a reakciócentrumot, míg erre az olefin nem képes [58-62].

Az utóbbi 6-8 évben Mössbauer spektroszkópiával kiterjedten tanulmányozták a zeolitalapú katalizátorokban a ***katalitikus centrumokat*** [63-66]. Méréseikkel például kimutatták zeolitüregekben molekulárisan diszpergált oxigénátvivő vas komplexekben a koordináció változásait a redox folyamatokban. Szelektív katalitikus oxidációs folyamatokban a dinukleáris Fe-O-Fe centrumok meghatározó szerepét valószínűsítették.

Az utóbbi évtizedekben a környezetvédelem problémái a katalitikus vizsgálatokat egyre nagyobb mértékben motiválják. Kutatóink vizsgálják az erre alkalmas volfrám- és molibdén-oxidokon a ***kénmegkötődés, ill. -eltávolítás egyensúlyait***. ^{35}S izotópos nyomjelzéssel számos, különböző módosítókat is tartalmazó kétfémes hidrodeszulfuráló katalizátoron a reverzibilisen, ill. az irreverzibilisen megköthető

kén mennyiségeit határozták meg, ill. a katalizátor kéntartalma és aktuális katalitikus aktivitása közötti kapcsolatot tanulmányozták. A kéncsere és a hidrogénes kéntelenítésben mutatkozó aktivitás párhuzamot mutat [40, 67-71].

Mintegy 10 éve folynak ***katalitikus környezetvédelmi kutatások*** olyan katalizátorok előállítására, amelyek aktívak illó szerves anyagok (VOC) teljes oxidációjában, illetve nitrogénoxidok bontásában. E területen is a kétfémes katalizátorok bizonyultak kiemelkedő jelentőségűnek: pl. NO_x bontásában Pt-Cu-ZSM-5 katalizátorok fémes és savas helyei együttesen felelősek az aktivitásért [72, 73].

Az Intézet az elmúlt évtizedben jelentős munkát végzett a kémiai és nukleáris reaktorokra is alkalmazható ***tanuló számítógépi algoritmusok*** elmélete, fejlesztésük és alkalmazásuk területén. Így például globálisan stabilis tanuló szabályozó algoritmust hoztak létre biológiai párhuzamok alapján. A kifejlesztett algoritmusokat pl. adaptív optikához, femtoszekundumos impulzusformálásra, vegyi reaktor szabályozására, kvantumrendszerek szabályozására vagy autonóm robot fejlesztésre használták [74-77].

A **sugárzások fizikai- és kémiai hatásainak** megismerésére irányuló kutatások az 1960-as évek elején kezdődtek két β-sugárforrás segítségével. 1968-ban az Intézet egy igazi nagy-berendezést, félüzemi jellegű besugárzásokra is alkalmas 3 PBq (80.000 Ci) névleges aktivitású ^{60}Co-γ besugárzó berendezést épített. Ez akkor Középeurópa legnagyobb aktivitású sugárforrása volt [78]. Az itt szerzett tapasztalatokkal indult el a hazai ipari besugárzástechnika, melynek története jól példázza azt, hogy érdemes a tudományba, műszaki fejlesztésbe beruházni, hiszen a beruházás megtérülhet. Ma az országban két nagy ipari besugárzó-berendezés működik, az Izotópintézet Kft nagyaktivitású ^{60}Co sugárforrásokat gyárt és besugárzó berendezéseket exportál.

A sugártechnológiához kapcsolódik a ***sugárdózismérési*** fejlesztő munka. Az Intézet hírnevét jelentősen öregbítette az alkoholos klórbenzol dozimeterrel kapcsolatos fejlesztés [79]. Klórbenzol alkoholos oldatát besugározva, nagy hozammal képződik sósav, mely koncentrációjának mérése képezi a dozimetria alapját. A koncentrációt korábban titrálással határozták meg. A Radelkisz által gyártott oszcillotitrátort felhasználva az Intézetben olyan módszert fejlesztettek ki, amelynél a dózis-meghatározás nagyfrekvenciás vezetőképességi méréssel az ampullák felnyitása nélkül elvégezhető. A módszert a világ sok nagy besugárzó-berendezésénél alkalmazzák. Az elterjedtségét az is mutatja, hogy a módszerrel amerikai szabvány is foglalkozik, mely külön említi a magyar intézet nevét [80]. Újabban a folyadék-állapotú dozimeterek (pl. terazólium sók oldatai[81]) mellett szilárd fázisú spektrofotometriásan (pl. polimerizálódó GAFCHROMIC[82]), vagy fluorimetriásan (pl. LiF alapú SUNNA[83]) kiértékelhető filmdozimeterek alkalmazási lehetőségeit is kutatják.

Régóta ismert, hogy a természetben található kristályok egy részében sugárzás hatására energiacsapdák alakulnak ki, amelyek energiát gyűjtenek be, ezt hosszú időn keresztül tárolják, majd felmelegítés hatására ***termolumineszcens fény*** formájában kibocsátják azt. Ennek meg-elelően a vulkáni kőzetek keletkezésekor, vagy az agyagedények kiégetésekor - nagy hőmérsékleten - a kristályos szemcsék „TL órája nullázódik", majd a környezet ionizáló háttér sugárzásának hatására a TL kronométer újra járni kezd. Az elvet az Intézetben személyi dozimetriai célra rutinszerűen használják [84-86], így például Al_2O_3 alapú dozimétert fejlesztettek ki és szabadalmaztattak [87]. A dozimétereket a NASA is alkalmazta űrhajóin. Most a dozimétereket a Paksi Atomerőmű primerkörében uralkodó dózisviszonyok feltérképezéséhez használják. A munka fontos részét képezi a kristályban keletkező hibahelyek jellegének kísérleti és elméleti vizsgálata is [88-90].

A ***régi kerámiák termolumineszcenciáját*** először 1960-ban detektálták. Az Intézet egyik munkatársa 1976-tól régészekkel együttműködve vizsgálta a legnagyobb magyarországi rézkori temető (Tiszapolgár) TL időrendjét, továbbá öt hazai és egy horvátországi lelőhelyről származó egyes kerámiákat. A vizsgált korok időszámításunk előtt 2960-4920 év közötti időknek adódtak és hibahatáron belül egyeztek más mérési módszerekkel és a régészeti becslésekkel [91-93].

A ***sugárhatáskémiai kutatások*** központjában, hasonlóan a katalízis-kutatásokhoz több évtizeden keresztül a szénhidrogén radiolízis állt. Tehát a szénhidrogén-kémia a kutatásokhoz itt is hátteret jelentett. Ebben a témában a 80-as évek elején jelent meg az Intézet kutatóinak tollából az Elsevier (Amsterdam) és az Akadémiai Kiadó közös gondozásában a Radiolysis of Hydrocarbons című monográfia, mely a terület meghatározó kincsestára [94]. A munkát oroszra is lefordították. Szénhidrogénkémiai vizsgálatok legfontosabb tapasztalata az, hogy a molekula válasza az energiaközlésre meglehetősen szelektív, annak ellenére, hogy a sugárhatáskémiában a primer ionizáló részecske, a foton, gyorsított elektron, gyorsított nehézrészecske stb. energiája 4-7 nagyságrenddel nagyobb a kémiai kötések energiájánál. A bomlás termékeloszlása kis szerkezetbeli, kötési energiabeli különbségeket is visszatükröz. Ez arra vezethető vissza, hogy az energialeadás megle-

hetősen kis csomagokban történik és a molekulák többsége csupán a gerjesztési vagy ionizációs energiának megfelelő energiát vesz fel. Ez még a rendkívül nagy energiára felgyorsított nehézrészecskék, pl. 20 MeV energiára gyorsított szénionok energialeadására is igaz. Egy ilyen részecske 1 nm úton mintegy 500 eV energiát ad le. Az energiát elektromos kölcsönhatások révén meglehetősen nagy sugarú körben közli, így az egy molekula által felvett energia viszonylag kicsi lehet [95-101].

Az Intézetben 1985-ben az ENSZ Oktatási és Kulturális Fejlesztési Alapja, a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség és a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával ***impulzus radiolízis mérőlaboratórium*** létesült. A berendezés 4 MeV-es lineáris elektrongyorsítóval üzemel, mellyel 80 - 2600 ns időtartam közötti elektron impulzusok állíthatók elő. A mintában rövid idő alatt elnyeletett energia hatására keletkező köztitermékek fényemissziójuk, vagy fényabszorpciójuk alapján figyelhetők meg. A berendezés már a kezdetek óta számítógép-vezérelten, automatikus adatfeldolgozással működik [102].

Az impulzus radiolízis kutatások egyik fontos területe az akrilát és akrilamid típusú monomerek sugárzásiniciált polimerizáció-kinetikájának vizsgálata vízben és szerves oldószerekben. Megállapították, hogy vizes oldatokban a víz radiolíziséből származó hidratált elektron, hidroxil gyök és hidrogén atom köztitermékek nagy sebességgel reagálnak a monomerrel miközben α-karboxialkil típusú gyök keletkezik, mely azután polimerizációt indíthat el [103]. Szerves oldószerekben az α-karboxi-alkil típusú gyök az oldószer gyök és a monomer gyök reakciójával alakul ki [104]. A kinetikai görbékhez történő illesztéssel a sebességi együtthatók határozhatók meg. Nagyszámú monomerre megállapították a polimerizáció kezdeti lépései, az iniciálás, a láncfolytatás és a lánczárás sebességi együtthatóit.

Számos akrilát típusú monomer polimerizációjával hidrogél állítható elő [105-107]. A sugárzásos polimerizáció előnye, hogy nem szükséges hozzá iniciátor, ami a humán alkalmazásoknál előnyös. A hidrogélek jelentős része un. intelligens hidrogél, a környezet pH vagy hő változására esetenként 100-szoros térfogatváltozással válaszol. Meghatározták számos hidrogél kémiai és fizikai jellemzőit, és orvosokkal közösen résztvettek lassú gyógyszer-adagolás megvalósítására vonatkozó kísérletekben. Újabb kutatási terület a hidrogél nanogömbök előállítása. A nanogömbökhöz különféle bio-molekulák, például proteinek köthetők, és ez a módszer felhasználható egyes betegségek, így a malária kimutatására [108].

Az impulzus radiolízis vizsgálatok jól alkalmazhatók egyes környezetvédelemmel összefüggő kérdések megválaszolásához. Így például megállapították, hogy a felszíni vizeket gyakran szennyező fenolok gyökös oxidációjának első lépéseként fenoxil gyök keletkezik. Ezek egymás közti reakciói kinon típusú vegyületeket eredményeznek, amelyek biodegradációja gyorsabb, mint a fenoloké [109,110].

Az Intézetben radioaktív anyagok szétválasztásához alkalmazható zirkóniumfoszfát alapú rendkívül sugárzásálló ioncserélők vizsgálatával is foglalkoznak [111].

A ***promt-gamma aktivációs analízisen*** (PGAA) alapuló munka a módszert tekintve a fizikai, az eredményt tekintve a kémiai kutatásokhoz sorolható. Lényege: a szobahőmérsékletű, vagy annál kisebb hőmérsékletű neutronokat legtöbb atommag nagy hatáskeresztmetszettel fogja be. A befogáskor promt gamma sugárzás keletkezik, mely jellemző az elem adott izotópjára. Tehát a módszer a közismert neutron aktivációs analízis rokona, azzal a különbséggel, hogy a neutron aktivációs analízisnél a késleltetett (a radioaktív bomlásból származó) a PGAA-nál pedig a promt gamma sugárzást mérik [112, 113]. A méréseket a Budapesti Kutatóreaktor Műszerközponthoz telepített berendezésen végzik [114]. A neutronokat a reaktor belsejéből mintegy 30 m távolságú neutronvezetők segítségével vezetik el, azért hogy a háttérsugárzást csökkentsék. A vezető négyzet keresztmetszetű, belsejét tükör borítja, ahol a hideg neutronok, mint a fény esetében is reflexiót szenvednek. A hűtés 1999 végéig szobahőmérsékletre történt, ekkortól Európai Közösségi, Nemzetközi Atomenergia Ügynökségi és OTKA támogatással elkészült a cseppfolyós hidrogénnel működő hűtőberendezést használják.

PGAA-sel majdnem minden elem meghatározható, azonban az érzékenység erősen eltérő: jó esetben ppm-es érzékenység érhető el. Az eltérő érzékenység néha előnyt is jelent pl. ha egy rosszul analizálható elem jól analizálható szennyezőit kell meghatározni. Nagyon fontos a mintaelőkészítés egyszerűsége (gyakorlatilag nincs), a minták újbóli felhasználásának lehetősége. A módszert eddig például fémekben oldott hidrogén, vagy a fullerén szennyezőinek meghatározásához, régészeti és talajtani minták analíziséhez alkalmazták. Meghatározták egy Hegyeshalom közelében feltárt II-IV. századi temető sírjaiból előkerült bronz ruhacsatokban a réz és a cink arányát. Az összetétel meghatározása elősegítette a leletek korcsoportokba sorolását [115]. Nagy munkát jelentett a PGAA-hez használható, saját méréseken alapuló könyvtár összeállítása [112].

Az Intézetben folyó fizikai kutatások egyik meghatározó területe mintegy 35 éve a ***stabilis atommagok izomereinek*** γ-gerjesztése és γ-bomlá-

sa (γ,γ'). Az izomerek élettartama rendkívül széles időtartományt fog át, amely $1.2x10^{15}$ évig ($^{180}Ta^{m}$) terjed [116]. A gerjesztést a hazai radioaktív sugárforrások gamma sugaraival, továbbá a már említett 4 MeV-es impulzus üzemű lineáris gyorsító elektronjainak fékezési sugárzásával, valamint külföldön különböző, egészen 50 MeV-ig terjedő energiájú gyorsítók elektronjainak fékezési sugárzásával végezték. A kutatások eredményeképpen több száz izomer előállítási hatáskeresztmetszetet, aktivációs nívóenergiát és élettartamot határoztak meg [116-118].

A gyakorlati alkalmazás terén kezdetben különös jelentőséggel bírt az a tény, hogy ez volt az egyetlen olyan mérési módszer, amellyel megállapítható volt a nagyintenzitású γ-besugárzások hatására a termékben keletkezett radioaktivitás (izomeraktivitás) mértéke [119]. A FAO a nagydózisú élelmiszer besugárzások ajánlásainál ezt vette figyelembe.

Egy további alkalmazás a numizmatikai területen keltett elismerést. Munkatársaink kimutatták a Mátyás király kori aranypénzek vizsgálata során az akkori hamisítás egyik módját is [120].

Az újabb alkalmazások terén az utóbbi tíz évben a γ-gerjesztéseknek az asztrofizikai nukleoszintézisben játszott szerepét, az univerzum egyes szakaszai kialakulásának modellezését, a kozmikus óra és termométer alkalmazhatóságát vizsgálták. Az univerzum igen intenzív foton-tengere lehetővé teszi, hogy a jövőben új lendületet kapjanak további részkérdések vizsgálatai is [116].

Az izomergerjesztéssel kapcsolatos munkák hozzájárultak azokhoz az ugyancsak a kezdeti erőfeszítésekhez, amelyek a gamma lézer (grézer) kifejlesztésében a közelmúltban váltak időszerűvé. Az a tény, hogy a fénykvantum energiája 3 eV körüli érték, míg a szóba jöhető gamma kvantum energiája 10^{2}-10^{5} eV nagyságrendű, óriási lehetőségeket rejt magában az informatika áramlásában és számos más területen. A kecsegtető nagy előnyök elérése azonban még rendkívüli nagy erőfeszítéseket igényel, mind tudományos vonatkozásban, mind a technológiai fejlesztések terén [116].

A (γ,γ') gerjesztések során is használt nagy felbontóképességű gamma-spektrometriával roncsolásmentes módszert fejlesztettek ki ***nukleáris (hasadó) anyagok izotóp-összetételének*** meghatározására, azonosításukra. Az ^{235}U-höz és ^{238}U-hoz tartozó gamma-vonalak intenzitásai ismeretében a detektálás relatív hatásfoka külön-külön meghatározható a két izotópra. A spektrum alapján egy, az Intézetben elkészített szoftver az izotóparányt is automatikusan megadja. Ennek az un. belső kalibrációs elvnek a segítségével etalon nélkül lehet nagyon pontos meghatározásokat végezni [121].

Ezt a módszert alkalmazzák a rendőrség által lefoglalt, a ***csempészésből származó nukleáris anyagok*** összetételének meghatározására is. Szerencsére valamennyi ilyen anyag U-minta volt (vagyis elhanyagolható toxicitású); a csempészeknél eddig talált anyagok különféle fűtőelem-tabletták voltak, valamint burkolat nélküli, ill. burkolattal ellátott fűtőelem-rudak. Valamennyi kisdúsítású ill. Természetes vagy soványított U-t tartalmazott, és nem voltak besugározva, tehát hasadási termékeket nem tartalmaztak.

Nukleáris anyagok helyszíni roncsolásmentes vizsgálatára az Intézetben olyan módszereket fejlesztettek ki, melyek a hazai és nemzetközi ellenőrzésben (safeguards) alkalmazást nyerhetnek. Ezek olyan gamma-spektrometriai módszerek, melyekkel mind a besugárzatlan (friss reaktorüzem-anyagok) anyagok izotóp-összetétele (dúsítása) és teljes ^{235}U tartalma, mind pedig a reaktorban besugárzott anyagok reaktorfizikai paraméterei (kiégés, hűlési idő) a helyszínen meghatározhatók.

Az Intézetben hagyományai vannak a ***nukleáris hulladékok elhelyezésével*** kapcsolatban végzett izotóptranszport vizsgálatoknak is. Újabban a nagyaktivitású, kiégett atomerőműi fűtőelemek végleges elhelyezésére szolgáló tárlóhely kialakításával kapcsolatban végeznek izotópmigrációs vizsgálatokat. Egy lehetséges tárlókőzetből, a Bodai Aleurolit-formációból származó fúrómag mintákon vizsgálják ^{60}Co, ^{85}Sr, ^{137}Cs, valamint ^{125}I izotópok szorpcióját, ill. terjedését, laboratóriumi, ill. a mélységiekhez hasonló *in situ* körülmények (100 bar, 50°C) között. Az izotópokkal kb. 1 évig érintkeztetett fúrómag minták végeiről néhány mm vastag szeleteket vágtak le, majd az izotópok aktivitásának meghatározása után becsülték az izotópok látszólagos izotróp diffúziós állandóinak értékeit. A leggyorsabban vándorló izotóp a jód (jodid formában). Vizes közeggel érintkeztetett kőzetben az izotópok majdnem az oldatokban mérhető öndiffúziós sebességgel terjednek, de vízzel nem érintkező, 100 bar nyomásnak kitett kőzetben is terjedést észleltek, igaz, két nagyságrenddel kisebb sebességgel [122].

Az Intézetnek voltak és bizonyos területeken még ma is vannak ***hatósági, illetve hatósági jellegű feladatai***, és az e tevékenység gyakorlásához szükséges háttérkutatások. Az Intézet 1996-ig mint első fokú hatóság látta el a radioaktív anyagok forgalmazásával, csomagolásával és nyilvántartásával kapcsolatos államigazgatási feladatokat. Az 1996-évi atomtörvény hatályon kívül helyezte a hatósági feladatok elvégzésére kötelező az atomtörvény alapján kiadott, korábbi minisztertanácsi rendeletet, és ezzel az Intézet hatósági jogkörének egy része megszűnt.

Ettől kezdve az előbb említett államigazgatási ügyekben - mint első fokú hatóság - az Országos Atomenergia Hivatal az illetékes: a vonatkozó jogszabályi keretek között, ill. különböző szerződésekben foglaltak alapján, az Intézet az Országos Atomenergia Hivatal részére szakértői feladatokat lát el. Így a radioaktív anyagok szállításával, csomagolásával kapcsolatos engedélyeket az Országos Atomenergia Hivatal az Intézet szakvéleménye alapján adja ki. A szakmai háttér alapját egy külső és belső tagokból álló, ad hoc bizottság tevékenysége képezi.

Az Országos Atomenergia Hivatal megbízásából az Intézet vezeti az ***országos izotópnyilvántartást***, egyben ellát helyszíni ellenőrzési feladatokat is. Ellenőrizi a helyi nyilvántartások vezetését és - az un. mentesített anyagmérleg-körzetben - a nukleáris anyagok tárolására vonatkozó szabályok betartását.

Az első Intézeti publikációk 1961-ben jelentek meg: számszerint 5. Majd a publikációk számában fokozatos emelkedés volt tapasztalható. Az elmúlt 20 évben az éves átlagos publikációs szám nagyjából állandó, 100 körüli. Meg kell jegyezni, hogy a számok mögött erősen eltérő kutatói létszámok vannak: például a 80-as évek közepe óta a kutatói létszám mintegy a felére csökkent. A megalakulás óta az intézeti dolgozók mintegy 3300 tudományos dolgozatot készítettek. Az Intézet kutatói mindig is kivették a részüket az oktatásból: az Intézetben jelenleg 3 kihelyezett egyetemi tanszék működik.

Mint az elmondottakból is kiderül, az Intézet rendkívül szerteágazó tevékenységet végez. Úgy érzem szükség van ránk. Meg szeretném köszönni az Intézet dolgozóinak munkáját és mindazoknak, így elsősorban a Magyar Tudományos Akadémiának, az Országos Atomenergia Hivatalnak segítségét amit munkánkhoz kaptunk.

Összafoglalás

A munka az MTA KK Izotóp és Felületkémiai Intézet 40. évfordulójára készült és az elmúlt időszak fontosabb tudományos eredményei mellett ismerteti a jelenleg folyó kutatásokat. Így beszámol az Intézetben folyó katalitikus, spektroszkópiai, sugárhatáskémiai, magfizikai és nukleáris ellenőrzési kutatásokról.

40 years of the Institute of Isotope and Surface Chemistry of the CC HAS.

L. Wojnárovits

The paper was prepared for the 40 years aniversary of the Institute. It gives an account on the main scientific results of the past as well as on the present activities in the fields of catalysis, spectroscopy, radiation chemistry, nuclear physics and safeguards.

IRODALOM

[1] *P. Tétényi*: Kém. Közl., *32*. 321. 1969.
[2] *Á. Veres*: Izotóptechnika, *22*. 223. 1979.
[3] *L. Zsinka*: Magy. Kém. Folyóirat, közlés alatt.
[4] *P. Tétényi, L. Guczi, L. Babernics, K. Schöchter*: In "Industrial Uses of Large Radiation Sources", V. 2. 57. IAEA, 1963.
[5] *E.H. Taylor*: Adv. Catal., *18*. 111. 1968.
[6] *T. Baird, Z. Paál, S.J. Thomson*: J. C. S., Faraday Trans. I, *69*. 1237. 1973.
[7] *Z. Paál, P. Tétényi* : J : Nature, *267*. 234. 1977.
[8] *Z. Paál, P. Tétényi*: In "Specialist Periodical Reports on Catalysis", V. 5, 80. Roy. Soc. Chem., Burlington House, London, 1982.
[9] *P. Tétényi, L. Guczi, Z. Paál*: Acta Chim. Hung., *83*. 37. 1974.
[10] *P. Tétényi*: Catal. Today, *17*. 439. 1993.
[11] *L. Guczi*: In "Proc. 9th Int. Cong. Catal. ", Vol. 5, 114. Elsevier, Amsterdam, 1989.
[12] *L Guczi, F. Solymosi, P. Tétényi*: New Frontiers in Catalysis, Proc. 10th Int. Congr. Catal., Akadémiai Kiadó-Elsevier, Budapest-Amsterdam, 1992.
[13] *Z. Pászti, G. Pető, E. Horváth, A. Karacs, L. Guczi*: J. Phys. Chem. B., *101*. 2109. 1997.
[14] *A.S. Eppler, G. Rupprechter, L. Guczi, G. Somorjai*: J. Phys. Chem. B, *101*. 9973. 1997.
[15] *T. Katona, L. Guczi, G. A. Somorjai*: J. Catal., *135*. 434. 1992.
[16] *G. Pető, G. Molnár, G. Bogdányi, L. Guczi*: Catal. Lett., *26*. 383. 1994.
[17] *G. Bogdányi, Z. Zsoldos, G. Pető, L. Guczi*: Surf. Sci., *306*, L563. 1994.
[18] *R. Sundararajan, G. Pető, E. Koltay, L. Guczi*: Appl. Surf. Sci., *90*. 165. 1995.
[19] *J. Mink, G. Keresztury, T. Szilágyi, P. Tétényi*: J. Mol. Struct., *293*. 283. 1993.
[20] *G. Keresztury, J. Mink, J. Kristóf*: Anal. Chem., *67*. 3782. 1995.
[21] *J. Kristóf, S. Daolio, C. Piccirillo, B. Facchin, J. Mink*: Surf. Sci., *348*. 287. 1996.
[22] *J. Mink, G. Keresztury*: Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, Vol. 14, 123. Ed: J. Swarbick and J.C. Boylan, Marcel Dekker, Inc., New York. 1996.
[23] *J. Mink, G. Keresztury, J. Kristóf, J. Mihály*: FT-IR and FT-Raman Study of Surface and Thin Layers. In "Interfacial Sciences in Germanic

Joining". Eds: A. Bellosi, T. Kosmac, P. Antoni, 233. Kluwer, Doordecht, 1998.
[24] *J. Bódis, Cs. Németh, J. Mink, G. Keresztury, P. Tétényi*: J. Mol. Struct., *410-411*. 179. 1997.
[25] *R. Fournier, I. Pápai*: Infrared Spectra and Binding Energies of Transition Metal-Monoligand Complexes. In "Rec. Adv. Comp. Chem. " - Vol. 1, Ed. D.P. Chong, World Scientific, 219. 1995.
[26] *I. Pápai*: J. Chem. Phys., *103*. 1860. 1995.
[27] *A. Stirling*: J. Chem. Phys., *104*. 1254. 1996.
[28] *I. Pápai, A. Stirling*: Chem. Phys. Lett., *253*. 196. 1996.
[29] *A. Stirling, I. Gunji, A. Endou, Y. Oumi, M. Kubo, A. Miyamoto*: J. C. S., Faraday Trans., *93*. 1175. 1997.
[30] *A. Endou, A. Stirling, R. Yamauchi, E. Broclawik, M. Kubo, A. Miyamoto, K. G. Nakaruma, M. Kitajima*: Surf. Sci., *387*. 59. 1997.
[31] *M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Fahmi, A. Stirling, A. Miyamoto*: J. Chem. Phys., *107*. 4416. 1997.
[32] *I. Pápai, J. Mascetti, R. Fournier*: J. Phys. Chem. A, *101*. 4465. 1997.
[33] *Y. K. Lee, L. Manceron, I. Pápai*: J. Phys. Chem. A, *101*. 9650. 1997.
[34] *F. Galan, M. Foiuassier, M. Tranquille, J. Mascetti, I. Pápai*: J. Phys. Chem. A, *101*, 2626. 1997.
[35] *A. Stirling*: J. Phys. Chem. A, *102*. 6565. 1998.
[36] *Z. Paál*: Catal. Today, *12*. 297. 1992.
[37] *Z. Paál*: Basic Catalytic Naphtha Reforming on Metal Catalysts, Eds: G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera, Chapter 2., 19. Marcel Dekker, Inc., 1995.
[38] *Z. Paál, Z. Zhan, I. Manninger, W.M.H. Sachtler*: J. Catal., *155*. 43. 1995.
[39] *Z. Paál*: J. Catal., *156*. 301. 1995.
[40] *M. Dobrovolszky, Z. Paál, P. Tétényi*: Appl. Catal. A, *142*. 159. 1996.
[41] *Z. Paál, A. Győry, I. Uszkurat, S. Olivider, M. Guérin, C. Kappenstein*: J. Catal., *168*. 164. 1997.
[42] Z. Paál, G. Somorjai: Promoters and Poisons, Chapter 2., In "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Vol. 3, 1084. VCH-Wiley, 1997.
[43] *Z. Hlavathy, Z. Paál, P. Tétényi*: J. Catal., *166*. 118. 1997.
[44] *Z. Paál, Z.O. Zhan*: Langmuir, *13*. 3752. 1997.
[45] *Z. Paál, M. Muhler, K. Matusek*: J. Catal., *175*. 245. 1998.
[46] *Z. Hlavathy, P. Tétényi*: Surf. Sci., *410*. 39. 1998.
[47] *L. Guczi*: Catal. Rev. Sci. Eng., *23*. 329. 1981.
[48] *L. Guczi, Z. Schay, K. Lázár, A. Vizi, L. Markó*: Surf. Sci., 106. 516. 1981.
[49] *L. Guczi*: J. Mol. Cat., *25*. 13. 1984.
[50] L. Guczi: In "Metal Cluster in Catalysis", Eds. B.C. Gates, L. Guczi and H. Knözinger, 547, Elsevier, Amsterdam, 1986.
[51] *A. Beck, S. Dobos, L. Guczi*: Inorg. Chem., *22*. 3220. 1988.
[52] *L. Guczi, A. Sárkány*: In "Catalysis", Vol. 11, Specialist Periodical Reports, Ed.: J.J. Spivey, 318. Roy. Soc. Chem., London. 1994.
[53] *L. Guczi, R. van Santen, K.V. Sarma*: Catal. Rev. - Sci. Eng., 38. 249. 1996.
[54] *L. Guczi, K.V. Sarma, L. Borkó*: Catal. Lett., *39*. 43. 1996.
[55] *L. Guczi, K.V. Sarma, L. Borkó*: J. Catal., *167*. 495. 1997.
[56] *L. Guczi, R. Sundararajan, Zs. Koppány, Z. Zsoldos, Z. Schay, F. Mizukami, S. Niwa*: J. Catal., *167*. 482. 1997.
[57] *L. Guczi, Z. Kónya, Zs. Koppány, G. Stefler, J. Kiricsi*: Catal. Lett., *44*. 7. 1997.
[58] *A. Sárkány, Z. Zsoldos, G. Stefler, J.W. Hightower, L. Guczi*: J. Catal., *157*. 179. 1995.
[59] *A. Sárkány, Z. Schay, Gy. Stefler, L. Borkó, J.W. Hightower, L. Guczi*: Appl. Catal., *124*. L181. 1995.
[60] *A. Sárkány*: Appl. Catal. A., *165*. 87. 1997.
[61] *A. Sárkány, Gy. Stefler, J.W. Hightower*: Appl. Catal., *127*. 77. 1995.
[62] *A. Sárkány*: J. Catal., *180*. 149. 1998.
[63] *I. Pálinkó, K. Lázár, I. Hannus, I. Kiricsi*: J. Phys. Chem. Solids, *57*. 1067. 1996.
[64] *K. Lázár, A.M. Szeleczky, N.K. Mal, A.V. Ramaswamy*: Zeolites, *19*. 123. 1997.
[65] *K. Lázár, G. Lejeune, R.K. Ahedi, S.S. Shevade, A.N. Kotasthane*: J. Phys. Chem. B, *102*. 4865. 1998.
[66] *K. Lázár, A.M. Szeleczki, F. Notheisz, Á. Zsigmond*: Stud. Surf. Sci. Catal., *94*. 720. 1995.
[67] *M. Dobrovolszki, T. Koltai, Z. Paál, P. Tétényi*: App. Catal. A, *166*. 65. 1998.
[68] *Z. Paál, M. Dobrovolszki, T. Korányi, P. Tétényi*: Kém. Közl., *80*. 13. 1995.
[69] *T. Koltai*: Ph.D. Tézis, Veszprémi Egyetem, 1999.
[70] *M. Dobrovolszki, Z. Paál, P. Tétényi*. Appl. Catal. A, *142*. 159. 1996.
[71] *M. Dobrovolszki, K. Matusek, P. Tétényi*: React. Kinet. Catal. Lett., *59*. 269. 1996.
[72] *L. Borkó, Z. Schay, L. Guczi*: Appl. Catal., *130*. 157. 1995.
[73] *Z. Schay, Knözinger H., Pál-Borbély G., L. Guczi*: Appl. Catal. B, *18*. 263. 1998.

[74] *J. Somlói, D.J. Tannor*: J. Phys. Chem., *99*. 2552. 1995.
[75] *B. Space, H. Rabitz, A. Lőrincz, P. Moore*: J. Chem. Phys., *105*. 9515. 1996.
[76] *G.J. Tóth, A. Lőrincz, H. Rabitz*: J. Mod. Optic, *44*. 2049. 1997.
[77] *B. Amstrup, G.J. Tóth, G. Szabó, H. Rabitz, A. Lőrincz*: J. Phys. Chem., *99*. 5206. 1995.
[78] *J. Hirling, V. Stenger*: Energ. és Atomtechnika., *22*. 446. 1969.
[79] *Zs. Horváth, É. Bányai, G. Földiák*: Radiochim. Acta., *13*. 150. 1970.
[80] ASTM E 1538 - 93 (USA szabvány).
[81] *A. Kovács, L. Wojnárovits, W.L. McLaughlin, S.E. Ebrahim Eid, A. Miller*: Radiat. Phys. Chem., *47*. 483. 1996.
[82] *W.L McLaughlin, M. Al-Sheikhly, D.F. Lewis, A. Kovács, L. Wojnárovits*: In "Irradiation of Polymers, Fundamentas and Technological Applications". Eds R.L. Clough, S.W. Shalaby, ACS Symp. Ser. 620, 153. Amer. Chem. Soc., Washigton D.C., 1996.
[83] *W.L McLaughlin, J.M Puhl, A. Kovács, M. Baranyai, I. Slezsák, M.C. Saylor, S.D. Miller, M. Murphy*: Radiat. Phys. Chem. *55*. 767. 1999.
[84] *Á. Pető, Gy. Uhrin* (Eds): Proc. 11th Int. Conf. Solid State Dosim., Radiat. Protect. Dosimetry, *65 (1-4), 66(1-4)* 1996.
[85] *M. Osvay, T. Bíró*: Aluminium Oxide, in "Termoluminescent Materials", Prentice Hall Inc. USA, 243. 1993.
[86] *M. Osvay*: Radiat. Prot. Dosim., *66*. 217. 1996.
[87] *M. Osvay, L. Sztankovics, Gy. Podhorányi, T. Bíró, F. Golder*: Eljárás alumínium-oxid alapú termolumineszcens sugárzásdetektor előállítására. Magyar Szabadalom, 201 611 (1991).
[88] *Á. Pető*: Radiat. Prot. Dosim., *65*. 123. 1996.
[89] *Á. Pető, A. Kelemen, N. Ötvös*: J. Lumin., *72-74*. 778. 1997.
[90] *L. Kovács, S. Erdei, Á. Pető, J. Vandlik, P.D. Townsend, F.W. Aigber*: J. Appl. Phys., *82*. 2567. 1997.
[91] *L. Benkő*: Mitt. Arheol. Inst. Ung. Akad. Wissen., *14*. 307. 1985.
[92] *L. Benkő, I. Bognár-Kutzián*: Nucl. Tracks Radiat. Meas., *14*. 287. 1988.
[93] *L. Benkő, I. Bognár-Kutzián*: Radiat. Prot. Dosim., *47*. 665. 1993.
[94] *Gy. Cserép, I. György, M. Róder, L. Wojnárovits*: Radiolysis of Hydrocarbons, Ed. G. Földiák, Akadémiai Kiadó-Elsevier, Budapest-Amsterdam, 1981. Radiacionnaja Himija Uglevodorodov, Energoatomizdat. Moszkva, 1985.
[95] *G. Földiák, M. Róder, L. Wojnárovits*: J. Phys. Chem., *98*. 6046. 1994.
[96] *L. Wojnárovits, J.A. LaVerne*: J. Phys. Chem., *98*. 8014. 1994.
[97] *J.A. LaVerne, L. Wojnárovits*: J. Phys. Chem., *98*. 12635. 1994.
[98] *L. Wojnárovits, J.A. LaVerne*: J. Phys. Chem., *99*. 3168. 1995.
[99] *J.A. LaVerne, J. Wojnárovits*: J. Phys. Chem., *99*. 9862. 1995.
[100] *L. Wojnárovits, J.A. LaVerne*: J. Phys. Chem., *99*. 11292. 1995.
[101] *J.A. LaVerne, S.A. Pimblott, L. Wojnárovits* : J. Phys. Chem. A, *101*. 1628. 1997.
[102] *G. Földiák, P. Hargittai, L. Kaszanyiczki, L. Wojnárovits*: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, *125*. 19. 1988.
[103] *Á. Bíró, E. Takács, L. Wojnárovits*: Macromol. Rapid. Commun., *17*. 353. 1996.
[104] *E. Takács*: J. Radioanal. Nucl. Chem., *232*. 121. 1998.
[105] *Á. Sáfrány*: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, *131*. 376. 1997.
[106] *F. Martellini, O. Higa, E. Takács, Á. Sáfrány, M. Yoshida, R. Katakai*: Radiat. Phys. Chem., *52*. 295. 1998.
[107] *Á. Sáfrány*: Radiat. Phys. Chem., *46*. 203. 1995.
[108] *Á. Sáfrány*: Radiat. Phys. Chem., *55*. 121. 1999.
[109] *A. Kovács, K. Gonter, G. Földiák, I. György, L. Wojnárovits*: ACH Models in Chem., 134. 453. 1997.
[110] *M. Roder, L. Wojnárovits, G. Földiák, S.S. Emmi, G. Beggiato, M. D'Angelantonio*: Radiat. Phys. Chem., *54*. 475. 1999.
[111] *L. Szirtes, A.M. Szeleczky, E. Kuzmann*: Solid State Ionics, *97*. 223. 1997.
[112] *T. Belgya, G. Molnár, B. Fazekas, J. Östör*: Report INDC(NDS)-367, IAEA, Vienna, 1997.
[113] *G. Molnár, R.M. Lindstrom*: III. Nuclear Reaction Prompt Gamma-Ray Analysis. In "Nuclear Techniques in Mineralogy and Geology". Eds. A. Vértes, K. Nagy, K. Süveg, 145. Plenum, New York, 1998.
[114] *G. Molnár, T. Belgya, L. Dabolczy, B. Fazekas, Zs. Révay, Á. Veres, I. Bikit, Z. Kiss, J. Östör*: J. Radional. Nucl. Chem., *215*. 111. 1997.
[115] *Zs. Kasztovszki, Zs. Révay, T. Belgya, B. Fazekas, J. Östör, G.L. Molnár, A. Vaday, A. Figler*: Proc. 31st Int. Symp. Arheol., Budapest, 1999.
[116] *A. Veres*: Stabil atommagok izomerjeinek gerjesztése, asztrofizikai és lézertechnikai alkalmazásai. Akadémiai Kiadó, Budapest, megjelenés alatt.

[117] *L. Lakosi*: Z. Phys. A, *356*. 155. 1996.
[118] *N.X. Khanh. L. Lakosi, I. Pavlicsek*: Phys. Rev., *C 51*. 1676. 1995.
[119] *A. Veres*: J. Radioanal. Chem., *38*. 155. 1977.
[120] *A. Veres, I. Pavlicsek*: J. Radioanal. Chem., *69*. 325. 1982.
[121] *Tam N.C., K. Baricza, L. Lakosi*: Radiat. Meas., *28*. 781. 1997.
[122] *K. Lázár, J. Megyeri, L. Riess, L. Szirtes*: Study of Migration of Radionuclides in Claystone Considered as Prospectve Media for Nuclear Waste Disposal. IAEA CPR Report, 1998.

Az izotópelőállítás és -alkalmazás 40 éves múltja és jelene

ZSINKA László

Izotóp Intézet Kft.

Az *Izotópkutató Intézet* 1993. január 1-jével szétvált egy továbbra is alapkutatást folytató intézetre és egy kutatás-fejlesztést, termelést és szerződéses tevékenységet végző kft.-re. Jelen beszámoló csatlakozik a *40 éves az Izotóp és Felületkémiai Intézet* című közleményhez, melynek szerzője *Wojnárovits László* igazgató, a kémiai tudományok doktora [1].

Az összefoglaló rövid áttekintést ad a jelenlegi üzletágak szerinti szakmai csoportosításban a 40 éves múlt legfontosabb történéseiből, majd a kft.-beli szakmai tevékenység bemutatása következik, végül röviden tájékoztat a kft. létrejöttének körülményeiről és gazdasági eredményekről.

1. Szakmai tevékenység

1998 óta a kft.-nél ISO 9001 szerinti minőségbiztosítási rendszer működik, melyet független tanúsító szervezet auditált.

Radiogyógyszer üzletág

Az izotópelőállítás már a 60-as évek elején megkezdődött a *KFKI Magkémiai Főosztállyal* együttműködésben, majd 1965-ben elkészült az ország első „A" szintű izotópelőállító laboratóriuma. A 60-as évek végére már több technológiát dolgoztunk ki [2-6], 1970-ben pedig 7750 tételt értékesítettünk 10 millió Ft értékben a hazai izotópelőállításból. A 70-es évek végére gyakorlatilag rendelkeztünk az akkor szükséges legfontosabb izotópok előállítási technológiájával [7-13].

Ezen technológiák közül a legnagyobb igényt jelentő ^{131}I technológia volt az első és talán a legproblematikusabb, a legtöbb kontaminációs veszéllyel járó. Éveken keresztül ezt a nedves előállítású technológiát alkalmaztuk, később munkatársaink száraz desztilláción alapuló technológiát dolgoztak ki [14-17].

A 70-es évek közepén elkészült a ^{125}I előállítási technológia természetes xenont használva célanyagul [18]. A későbbiekben ennek a ^{125}I-nek alapanyagként nagy jelentősége volt az intézet RIA- fejlesztéseinél.

A 70-es évek elejét az orvosi alkalmazásban a ^{99}Tc előállításának igénye jellemezte. A ^{99}Mo/^{99m}Tc kromatográfiás elválasztását sikeresen megoldottuk, de tekintettel a reaktor-besugárzásból származó alacsony fajlagos aktivitású ^{99}Mo-re az elúcióval kapott ^{99m}Tc radioaktív koncentrációja nem volt megfelelő [19-22]. Alacsony fajlagos aktivitású ^{99}Mo-től a ^{99m}Tc extrakciós és szublimációs módszerrel választható el. Mi az utóbbit választottuk [23-28].

1976-tól kezdve a reaktor rekonstrukció megkezdéséig ezzel a módszerrel láttuk el a 17 budapesti nukleáris medicina labort naponta kb. 2 Ci ^{99m}Tc pertechnetát injekciós oldattal.

Az intézetben párhuzamosan fejlesztett Tc jelzésre alkalmas szervspecifikus készletekkel a legfontosabb vizsgálatok már import nélkül megvalósultak. A 70-es évek végén már évente 50.000 körüli Tc izotópos felvételt készítettek termékeinkkel a hazai nukleáris medicina laborokban [29-31].

A 60-as és 70-es években kidolgozott sokféle sugárforrás-előállítási technológia közül a legfontosabb az ^{192}Ir. 1978-ban már 18.000 Ci ^{192}Ir sugárforrást állítottunk elő [32-36]. Majd a 80-as évek közepén saját fejlesztésű technológiával megteremtettük a technikai feltételeit az ipari ^{60}Co sugárforrás-előállításnak paksi besugárzással.

A kft. megalakulásának éve egybeesett a *KFKI Kutatóreaktora* rekonstrukció utáni üzembe helyezésének idejével. Ez a tény új perspektívákat nyitott az osztály életében mind új radiokemikáliák előállítása tekintetében, mind terápiás radiogyógyszerek technológiájának kifejlesztése és a termék törzskönyveztetése vonatkozásában. A reaktor rekontsrukció időszakában ugyanis a szóba jöhető radionuklidok köre meglehetősen leszűkült, a K+F tevékenység az egyébként is importálandó izotópokkal kapcsolatos területre korlátozódott: így került előtérbe a hasadvány molibdénen alapuló Tc generátor SORIN-technológia licencének átvétele, a Tc-kémiai alapkutatás előtérbe helyezése, a ^{131}I-jelzett MIBG új gyártás-

technológiájának kifejlesztése. Ugyanebben az évben még a reaktornélküliségre épülő fejlesztési koncepció egy pontja, a külföldi ciklotronokból importált ^{201}Tl radionuklidból elkészített injekció humán engedélyeztetése realizálódott, és a szívizom diagnosztikum felhasználása bevezetésre került 15–20 hazai kórházi laboratóriumban [37-38].

1991-től 1998-ig *OTKA* támogatás keretében került sor ^{99m}Tc-mal jelezhető szervspecifikus molekulák modellezésére, előállítására és vizsgálatára. A vizsgálatok eredményeképpen kimutattuk, hogy nemcsak az ismert geometriájú N_3S és N_2S_2 ligandumok alkotnak stabilis komplexet a technéciummal, hanem a hasonló térgeometriájú N_2SO típusú tiazin és NSO_2 típusú tiazolidin gyűrűt tartalmazó molekulák is. A kutatási eredményeket 12 cikkben, 11 előadásban és 4 poszteren tettük közzé [39-44].

Az 1993-as év a nukleáris medicinában a terápia felé fordulás éve volt. A hazai reaktor működésének kezdete kivételes lehetőséget nyújtott a saját előállítású ^{131}I-en alapuló terápiás jódkapszulák gyártástechnológiájának kidolgozására. Ehhez a feladathoz extrém nagy radioaktív koncentrációjú (148–222 GBq/cm^3) jódoldatra van szükség, amelyben a jód radiokémiai tisztaságának stabilizálása a lejárati időig szintén igen kényes feladat.

A radionuklid terápia sajátos igénye a mell- és prosztatarák csontáttéteinek fájdalomcsillapító kezelése, mivel a statisztikák szerint hazánkban a rászorulók száma évente több ezer beteg, akik esetében egyetlen alternatíva a morfium szedése. A hazai reaktorban jó hozammal előállítható ^{90}Y és ^{153}Sm radioizotópok béta-sugárzása kiválóan alkalmas a fájdalmas csontáttétek kezelésére. 1995-től kezdődően egy olyan többcélú in vivo készletet fejlesztettünk ki *Multibone* néven, amelyben a liofilizátum összetétele lehetővé teszi a csontlézió-affin aminofoszfonát molekula (EDTMP) jelzését akár ^{99m}Tc radionuklliddal diagnosztikai, akár ^{90}Y-mal vagy ^{153}Sm-mal terápiás felhasználásra [45]. Ily módon a terápia megtervezése és kivitelezése azonos hatóanyaggal történhet. Az *OMFB* támogatással megvalósult program eredményeképpen már a klinikai kipróbálás fázisában számos beteg esetében teljes fájdalommentességet lehetett elérni, de érezhető mértékű fájdalomcsökkenés valamennyi kezelt betegnél bekövetkezett. A készítmény forgalomba hozatalára 1998-tól került sor.

A ^{125}I diagnosztikai (csontdenzitometria) és terápiás (szervbe beépített jódjelzett huzalok) alkalmazása olyan nagytisztaságú radionuklidot követel meg, amelyben a szennyező ^{126}I tartalom 0,005 %-nál kisebb. Ennek előállítása reaktorhurok kiépítés hiányában csak dúsított ^{124}Xe célanyagból lehetséges. Az 1996-tól folytatódó fejlesztés fő szakmai tartalma az igen drága célanyag visszanyerésére alkalmas berendezés megtervezése és beüzemelése, ill. a tiszta alumínium felületről a ^{125}I száraz desztillációval történő elválasztása volt. A toklezárás technikai megoldásának bizonytalansága ellenére a nagytisztaságú ^{125}I az igényeknek megfelelően előállítható.

Az *OMFB* támogatásával 1997-től kezdődően került sor a ^{99}Mo/^{99m}Tc elválasztását lehetővé tevő központi rendszerű gélgenerátor kifejlesztésére, ami a „radiogyógyszertár szolgáltatás" (nuclear pharmacy service) alapkészülékévé válhat. A rendszer természetes molibdén-trioxid (n,γ) reakcióban történő besugárzásán, a ^{99}Mo-ből készített primer géloszlopon alapul, amelyről a ^{99m}Tc a másodlagos oszlopon néhány perc alatt összegyűlik. Ez az utóbbi oszlop akár 5 cm^3 térfogatú oldattal is eluálható, ami extrém nagy radioaktív koncentrációjú ^{99m}Tc-pertechnetátot eredményezhet (37 GBq/cm^3). Erre a koncentrációra a kényes biomolekulák jelzése esetén komoly igény jelentkezik. A gélgenerátorból nyerhető technécium gyógyszer-törzskönyvezésére 1999-től kezdődően kerül sor.

Nemcsak a gyógyászat, hanem az élettudományokkal kapcsolatos kutatások is különleges izotópkészítményeket igényelnek. A megfelelő fajlagos aktivitású ^{35}S jelzett nukleotidok és aminosavak csak valóban hordozómentes ^{35}S reagenssel állíthatók elő. 1994-ben sikerült kifejleszteni egy olyan gyártástechnológiát, ami természetes klórizotópot tartalmazó nagytisztaságú kálium-klorid célanyag (n,p) reakcióban történő besugárzásán alapul. A kft.-n belül a kén-nukleotidok jelzésére kizárólag a hazai előállítású ^{35}S kerül felhasználásra.

Ami a jövőt illeti, folytatódik a terápiás radiogyógyszer program az ízületi kezelésekre alkalmas radiofarmakon kifejlesztésével, ami szintén a hazai kutatóreaktorra épül (^{90}Y és ^{166}Ho jelzés). Saját kidolgozású, feljavított minőségű hordozómentes ^{32}P foszforsav előállítása is kitűzött cél. A gélgenerátor fejlesztés befejezése a radiogyógyszertár szolgáltatás rendszer kidolgozásának kezdetét jelenti az üzletág életében.

Molekuláris biológia üzletág

A *Szerves Kémiai Osztály* az *Izotóp Intézet Kft.* megalakulása után is folytatta korábban megkezdett legfőbb tevékenységét, nevezetesen a biológiai kutatások jelzett vegyülettel történő ellátását. Tevékenységünk két területet ölelt fel: egyrészt a ^{14}C, illetve ^{3}H jelzett szerves vegyületek előállítását elsősorban biokémiai, farmakológiai vizsgálatok el-

végzéséhez, másrészt ^{32}P, illetve ^{35}S jelzett nukleotidok előállítását molekuláris biológiai kutatásokhoz.

A szerves szintetikus tevékenységen belül a katalógustermékek előállítása – mely az intézet alapításától meghatározó tevékenység volt a *Szerves Kémiai Osztályon* – szinte teljesen elsorvadt. A biokémiai kutatások iránya és metodikája a 60-as, 70-es években jelentősen megváltozott, a ^{14}C, illetve ^{3}H jelzett vegyületek iránti igény a korábbi évekhez képest töredéknyire csökkent, így rentábilisan nem volt tovább művelhető ez a terület [46-51]. Ugyanakkor kiemelkedően sikeres munka volt a prosztaglandinok kutatása [52-55].

Az osztály fennmaradása érdekében a későbbiek-en ^{3}H-mal gerjesztett fényforrás előállítási technológia jelent meg, majd hosszabb ideig a ciszplatin valamint hormon receptorok alkalmazásának lehetőségével foglalkoztunk, sajnos sikertelenül.

A 70-es évek közepétől részt vettünk a Balaton víztisztasága védelmével kapcsolatos kutatásban: növényvédő és szúnyogirtó szerek maradványainak lebomlását vizsgáltuk ^{14}C jelzett vegyületekkel [56-58].

Már a 80-as évek elején megkezdődött a jelzett nukleotidok előállítása. A jelzett szerves vegyületek előállítása során szerzett tapasztalatokat sikerült átmenteni az egyedi jelzett vegyületek, ún. custom szintézisek területére. A custom szintézisek területén végzett több éves tevékenység eredményeként jelenleg több mint száz ^{14}C jelzett peszticid előállítására kész technológiával rendelkezünk. A custom szintézisek gazdaságos, de időben nem ütemezhető, egyedi nagy gyártást jelentenek, ami rossz kapacitás kihasználást jelent.

A szerves ^{14}C és ^{3}H vegyületekkel ellentétben, a jelzett nukleotidok iránti igény a kezdetektől dinamikus növekedést mutat. E területen a fő nehézséget a világpiaci kihívásoknak való megfelelés jelentette. A rendszerváltozás következtében a teljes keleti piacunkat elvesztettük, sőt még a hazai piacon is megingott a helyzetünk. Az előremenekülés útját választva sikerült a termékválasztékot és a minőséget a világpiaci elvárások szintjére növelni. Így lehetőségünk volt mind a hazai helyzetünket stabilizálni, mind új nyugati piacokat találni.

Induláskori helyzetünkhöz, vagyis az irodalomból ismert eljáráshoz képest számos fejlesztést kellett végrehajtani, úgymint:

- a fajlagos aktivitás több nagyságrenddel történő növelése;
- a teljes nukleotid választék biztosítása;
- ^{32}P mellett, a ^{35}S, ^{33}P jelzett nukleotidok előállítása;
- biológiailag kontrollált, stabil, állandó minőség biztosítása;
- hetenkénti gyártás biztosítása;
- új, nemzetközi szintű csomagolás kifejlesztése;
- eltarthatóság biztosítása szobahőmérsékleten, nukleotid stabilizáló fejlesztése.

A fenti fejlesztések eredményeként a jelzett nukleotid előállításunk az üzletág meghatározó tevékenységévé vált. Jelenleg a hazai piac szinte teljes ellátása mellett, termelésünk több mint 90 %-át külföldön értékesítjük. A stabil, nemzetközi szintű minőség lehetővé teszi, hogy évről-évre újabb piacokon jelenjünk meg.

Az alternatív, radioaktív anyagokat helyettesítő módszerek terjedése arra késztetett bennünket, hogy a nem-radioaktív termékek területén is kezdjünk fejlesztéseket. Kézenfekvő volt, hogy a molekuláris biológia területét válasszuk, mivel itt volt némi gyakorlatunk, a terület dinamikusan fejlődik, valamint a felhasználói kör ugyanaz, mint a jelzett nukleotidok estében.

Fejlesztéseink megválasztásánál továbbra is a kutatói társadalom termékekkel történő kiszolgálását tartottuk célunknak. A választott terület a szilárdfázisú metodikák alkalmazását lehetővé tevő termékek fejlesztése. Célunk különböző anyagokkal borított reagensedények előállítása, melyekkel a molekuláris biológiai folyamatok gyorsabban, egyszerűbben és gazdaságosabban elvégezhetők. A termékkört *GeneFix* márkanévvel védtük le.

Fejlesztésünk első eredménye a sztreptavidinnel borított reagenscső, mely lehetővé teszi biotin-jelzett oligonukleotidok, nukleinsavak szelektív immobilizálását. A szelektív immobilizálás számos molekuláris biológiai alkalmazást tesz lehetővé:

- jelzett egyszálú DNS/RNS próbák előállítása;
- PCR kvantifikálás, optimalizálás;
- szilárdfázisú szekvenálás;
- DNS/RNS kötő fehérjék izolálása;
- DNS hibridizálás;
- egyszálú DNS előállítása;
- nukleinsav izolálás.

A fenti alkalmazásokra részletes protokollokat dolgoztunk ki. Az eljárások nagy része előnyösen radioaktív nukleotidok alkalmazásával oldható meg, így az üzletág új fejlesztése támogatja a korábbi termékkör forgalmát.

A *GeneFix* termékek egyedülállóak a nemzetközi piacon. Meglehetősen nehéz feladatot jelent egy ismeretlen termékkör gyors piacra vitele. Nemzetközi kooperáció segítségével próbáljuk áthidalni a cégünk kicsinységéből adódó nehézségeket.

Tevékenységi körünk a legutóbbi időben kiegészült ^{14}C intermedierek nagy volumenű, nemzetközi

együttműködésben történő előállításával. Ez a tevékenység jól kiegészíti a custom szintézis területet. A két tevékenység a szintetikus kapacitás jobb kihasználását, rugalmasabb, gyorsabb piaci jelenlétet tesz lehetővé. Elmondható, hogy sikerült elérni az utóbbi évek változtatásaival, hogy az *Izotóp Intézet* alapításával egyidős szerves szintetikus tevékenység az alapításkoritól jelentősen eltérő profillal, de biztos perspektívával rendelkezik.

A *Molekuláris biológia üzletág* három termékköre, három különböző korú termékcsoportot jelent. A gyengén leszálló ágban, de nagy volumenben gyártott intermedierek, az életkoruk csúcsán lévő, nagy volumenben gyártott jelzett nukleotidok és a bevezetés szakánál tartó biotechnikai termékek csoportja egészséges termékszerkezetet jelent, jól kiegészítik egymást.

Immunoassay üzletág

Valamennyi üzletág gyökerei 40 éves múltra vezethetők vissza, kivéve az immunoassayt, amely 21 éves.

1978-ban kezdődtek el intézetünkben a ^{125}I izotóppal jelzett szerves vegyületek előállítására és izolálására irányuló azon kutatások, amelyek az intézetben egy új szakterület, a radioimmunoassay létrejöttét alapozták meg. A kutatások súlypontját a nemfehérje-természetű, kis molekulatömegű hormonok képezték, és nagyjából egy időben folytak az akkori *Szervetlen Kémiai Osztályon* (pajzsmirigy hormonok és szteroidok), valamint a *Szerves Kémiai Osztályon* (prosztaglandinok).

A kezdeti szakasz ígéretes eredményei alapján hoztuk létre a két osztály érintett témacsoportjaiból azt az új szervezeti egységet, a *Radiofarmakon Osztályt*, amely a következő évtized radioimmunoassay kutatás-fejlesztését meghatározta.

Az osztályon folyó kutatás-fejlesztés kezdettől fogva két irányban folyt: egyfelől az in vitro klinikai diagnosztikát szolgáló hormon-RIA rendszerek, másrészt az orvosbiológiai alapkutatásban alkalmazott kutatási immunoassay rendszerek irányában. Az új osztály első klinikai RIA-készítményei az akkori in vitro diagnosztika súlypontját képező T3 és T4 hormonok voltak, míg az orvosbiológiai alapkutatást szolgáló készítmények között az akkori prosztanoid-kutatás frontvonalában álló, világviszonylatban is újdonságnak számító, tromboxán és prosztaciklin RIA-készletek voltak.

A 80-as évek elejét a szteroid RIA-k bővülő köre jellemezte, és ugyanezen időszak egyik fontos fejleménye a klinikai diagnosztikai profil kiterjesztése az akkor nagyon perspektivikusnak látszó terápiás gyógyszerszint-meghatározásra.

A profilbővülés nemcsak a felhasználási területet nézve, hanem a jelzési módszer szempontjából is úttörő jelentőségű volt: a (fluoreszcens) immunoassay jelzés bevezetésével először léptünk ki a radioizotópos jelzési technikából. A fluoreszcens immunoassay fejlesztéssel párhuzamosan olyan mérőműszer fejlesztésén is dolgoztunk, amelyet néhány laborban jelenleg is használnak.

Az egész évtizedet végigkísérték azok az eredményes kutatások, amelyek az immunoassay fejlesztésekből táplálkoztak, és jelentős eredményeket hoztak, elsősorban a jód-jelzett vegyületek kromatográfiájában [59-64], a RIA elméletében, valamint az arachidonsav-metabolizmus biológiai szerepében [64-68]. A gyakorlati alkalmazások eredményes voltát ezen évtizedben a szakterület által bejelentett több mint 10 szabadalom is fémjelezte [69-74].

A 80-as évtized végére kialakult az immunoassay teljes módszertani eszköztára, műszer- és eszközparkja, amely lehetővé tette a professzionálisabb RIA-előállítást. Az ezzel együtt járó mind erősebb piaci verseny egyben kikényszerítette azokat a technológiai fejlesztéseket is, amelyek a kor színvonala által elvárt komfortfokozatú és kidolgozottságú termékekhez elkerülhetetlenek voltak. Alapvető áttörést hozott ezen a téren a 90-es évek legelején a mágneses szeparációs technika bevezetése, amely mindmáig meghatározó a piaci forgalomban lévő immunoassay készletekben.

A kft. létrejötte időben egybeesett azzal a korszakváltással, amit a totális piaci verseny megjelenése jellemzett. Hasonlóan az egész kft.-hez, az immunoassay profil számára is a túlélés volt a tét: a kutatói-fejlesztői kapacitásokat teljes mértékben az addigi készítmények alapvető műszaki korszerűsítésére és keresett új termékek kidolgozására kellett mozgósítani.

A műszaki korszerűsítés több csapásirányban is folyt. A termékek felhasználói komfortját, piacosságuk javítását célozták egyes műveleti könnyítések, mint pl. a feldolgozási idő drasztikus csökkentése, a felhasználásra kész, tartós és steril reagensformák bevezetése, a komponensszám és élőmunka csökkentése. A technikai korszerűsítések mellett azonban az igazi áttörést az a nagy jelentőségű eredeti know-how alapozta meg, amely a biotin–avidin technológiát a mágneses szilárd fázissal ötvözve lehetővé tette a korábban egyeduralkodó vetélkedő eljárások (pl. RIA) leváltását olyan nem vetélkedő (pl. IRMA) módszerekkel, amelyek egyes hormonok (pl. TSH) extrém alacsony koncentrációinak mérésére egyedül alkalmasak.

Az IRMA-elv és a biotin–avidin kapcsolt mág-

neses immunoszorbens dominanciája jellemezte a termékprofil bővítésére irányuló új fejlesztéseket. Ezek sorában említendők a humán hipofizis hormonok és több tumor-marker IRMA kidolgozása.

A biotin–avidin technológia alkalmazása a szakterületen más irányban is fordulatot hozott. Több éves fejlesztés eredményeként olyan eredeti eljárást dolgoztak ki, amely a biotin–avidin kölcsönhatást kétdimenziós szilárd fázison játszatja le, és ezzel egy bármely specifikus immunoassayben univerzálisan használható szeparációs eljárást biztosít. Ennek alapján indulhatott el a legmagasabb komfortfokozatú bevont csöves assay generációk fejlesztése éppúgy, mint az újabb nem-izotópos immunoassay generáció, az ún. szendvics ELISA-k kidolgozása is. Az üzemi léptékű előállításhoz szükséges (mai áron mintegy 18 millió Ft-ot érő) nagyberendezés beszerzéséhez az *OMFB*-támogatás nyújtott fedezetet, és ezen programnak köszönhetően 5 új bevont csöves immunoassay készletet, valamint 3 új tumor-marker ELISA-t dolgoztak ki.

A szakterület eredményes működésében meghatározó az Amershammel való együttműködés jelentős bővülése, amely az elmúlt három évben következett be. Az ezen idő alatt végrehajtott fejlesztéseknek köszönhetően ma már 18-féle olyan RIA-készletet gyártunk az Amersham részére, amelyet a világhálózatban nagy sikerrel értékesít, és az üzletág kiemelkedő szakmai háttere nélkül valószínűleg már nem is lehetnének forgalomban rossz minőségük miatt.

Sugártechnikai üzletág

Már az intézet első évtizedében megkezdődött az izotópok ipari alkalmazása. Ebben a munkában jelentős szerep jutott a *Nukleáris Elektronika Osztálynak*, ahol a 80-as évek végéig kb. 3000 radioaktív izotóp sugárforrással működő nukleáris mérőműszert állítottunk elő az alábbi mérési célokra[75-83].

- határértékjelzés;
- szintmérés;
- vastagságmérés;
- bevonatvastagság-mérés;
- sűrűségmérés;
- nedvességtartalom-mérés;
- anyagösszetétel-meghatározás.

Közben folyamatos korszerűsítés zajlott: az elektroncsöves készülékeket felváltotta a tranzisztoros, majd az integrált áramkörös következett, azután a mikroprocesszorok, jelenleg pedig számítógépes vezérlést alkalmazunk. A felhasználó iparágak: bányászat, kohászat, energia- és gépipar, mezőgazdaság és élelmiszeripar.

Ugyancsak nagy számban állítottunk elő sugárszintfigyelő rendszereket és radioaktív szennyezettségmérő berendezéseket [84]. A szervezeti egység a fejlesztéseknél követelményként fogalmazta meg: alkalmazkodni a technológiához. Ennek érdekében többcélú detektorokból, szerkezeti és áramköri elemekből és rendszerekből építkeztek. Az elv gyakorlati megvalósulására példa a cementgyári DORR ülepítőben az ülepedés ellenőrzése sűrűségméréssel, a vízközeli sűrűség ezrelékes pontosságú mérése és élelmiszeripari alkalmazása, differenciált ionkamra kidolgozása és számítógépes vastagságmérő és -szabályozó rendszerbe épített felhasználása 20–35 μm vastag polietilén fóliát gyártó gépsoron. A szakterületről *„Nukleáris mérések az iparban"* címmel könyv jelent meg magyarul, majd kétszer németül és angolul, valamint nemrégen kínai nyelven[85].

Ma az ipar átalakulásával és külföldi beruházásokkal a tevékenység háttérbe szorult. Az elmúlt időszak műszerein végzett szervizfeladatok ma is számottevő bevételt jelentenek a kft.-nek.

Sugártechnológia Osztályunk besugárzó berendezéseket fejlesztett, tervezett és készített, beleértve az automatikus irányító, ellenőrző és reteszelő rendszereket is. Ezt a munkát az intézet ^{60}Co besugárzójának saját erőből végzett rekonstrukciójánál alkalmaztuk sikeresen [86-88]. Az egészségügynek egésztest-besugárzót, az élelmiszeriparnak és a mezőgazdaságnak hagyma- és fűszerbesugárzókat terveztünk és építettünk [89-91]. A berendezésekhez számítógépes dózistérképezési módszert dolgoztunk ki. Ugyancsak részt vettünk a terápiás ^{60}Co besugárzók telepítésében, felújításában, beszerelésében és szervizelésében.

Technológiai Osztályunkon önjáró gamma defektoszkópokat fejlesztettünk, amelyet csővezetékek hegesztési varratának ellenőrzésére használtak [92-95]. Manipulátorokkal, biológiai védelemmel felszerelt műveleti és vizsgáló fülkerendszereink jól beváltak a *Paksi Atomerőműben* forrófémtani vizsgálatra és vízmintavételre [96], valamint saját intézetünkben és a ^{131}I előállítására exportra is. Ezenkívül izotópgyártó berendezésekhez és környezetvédelmi folyamatok kutatására alapozva szűrőket és hatásfokuk helyszíni automatikus vizsgálatára szolgáló berendezéseket dolgoztunk ki. Elektrolitikus dekontaminálló berendezés atomerőművi reaktoralkatrészek (szivattyúházak, tartályok) helyszíni dekontaminálására alkalmas, jelenleg is használt módszer a Paksi Atomerőműben. Ugyancsak módszert dolgoztunk ki a radioaktívan szennyezett felület gyors dekontaminálására tiszta, száraz és bórsavval borított felület védelmére felületre tapadó és dekontaminálásnál lehúzható műanyag fólia típusok felhasználásával.

Az ipari nyomjelzés területén ipari, technológiai és környezetvédelmi folyamatokat és rendszereket vizsgáltunk. Jelentős gazdasági eredményt hozott a folyamatos acélöntés átfogó tanulmányozása. Megállapítottuk, hogy az eredetileg a kisebb termelékenységű martinacél gyártásra telepített öntőgépekkel a lényegesen termelékenyebb konverteres acélgyártás is kiszolgálható. Ipari őrlő- és keverőrendszerekben a homogenizálást; műanyaggyártó reaktorban, szennyvízkezelőben anyagáramlást; talajban, betonban szennyezők vibrációját határozták meg [97-106].

A kft. megalakulása óta a *„sugártechnika"* név alatt összegyűjtött ipari alkalmazási témák folyamatos átalakulásban vannak. Az átalakulást a piaci igény vezérli folyamatos alkalmazkodással. Az utóbbi néhány évben lényeges elmozdulás érezhető a többcélú ipari besugárzó berendezés tervezése, kivitelezése irányába. Ezeket a berendezéseket sikerült a világviszonylatban létező típusok technikai színvonalára emelni, és az árban való versenyképességünk lehetőséget teremt további berendezések eladására. Jelenleg ilyen, az *Izotóp Intézet Kft.* által épített besugárzó berendezés működik Törökországban és Vietnamban. Üzembe helyezünk ebben az évben egy-egy berendezést Romániában és Jordániában. Eközben további ígéretes tárgyalásokat is folytatunk. Várhatóan ebben az évben elkészül egy laboratóriumi besugárzó is, amely remélhetően további modellként szolgálhat. Említésre méltó feladatot lát el a *Sugártechnikai üzletág* a *Nemzetközi Atomenergia Ügynökség* részére: más országok által épített nem vagy nem megfelelően használható besugárzó berendezések rekonstrukciójában is. A besugárzó berendezéseket ^{60}Co igény esetén saját termelésű ^{60}Co sugárforrással látjuk el. Említésre méltó, stabil feladata lett a *Sugártechnikai üzletágnak* a teleterápiás kobaltágyúknak és az ^{192}Ir töltetű afterloading berendezéseknek a magyarországi üzembe helyezése, szervize, sőt a kobaltágyúk esetében több országban, de különösen a *Nuclear Iberica* kérésére végzünk hasonló feladatokat.

A sugártechnikai berendezések területén az évek során különböző radioaktív izotópok kezelésére alkalmas fülkéket és fülkesorokat, izotópok szállítására alkalmas konténereket, tárolására alkalmas trezorokat is készítettünk. Német rendelésre harmadszor állítunk elő egésztest-számláló berendezést. A néhány éve fejlesztett nagyon egyszerű sugárzásmérő készülékből, a *Minirayből* máig 400 db-ot adtunk el.

2. Az Izotóp Intézet Kft. létrejöttének körülményei

A 90-es évek elejére a közel 400 fős intézetből kb. 180 fő foglalkozott az izotópelőállítással és -alkalmazással.

Ezekben a szervezeti egységekben

- termék-előállítás;
- szerződéses tevékenység
- és ezekhez kapcsolódó kutatás-fejlesztés folyt.

A költségvetés terhére végzett kutatás folyamatosan szűkült, és 1992-ben már 10% alatt volt ezekben a részlegekben.

A 90-es évek elején a kétarcúság (kutatás és termelés) egyre hátrányosabb volt, a csökkenő bevételek elrontották az addig jól működő kapcsolatot az alapkutatók és a „pénzt hozók" között. Az akkori politika is ellenezte a további együttélést, bár határozott utasítás erre vonatkozóan nem volt. Nagyon ellene szólt a két élesen eltérő tevékenység együtttartásának az ígért kincstári finanszírozás bevezetése is. Nehezen elképzelhető volt a közel 400 katalógusterméket, évi 20–25.000 szállítmányt forgalmazó intézmény kincstári szabályok szerinti pénzügyi működtetése.

Érezhető volt, hogy a sokéves kutatás-fejlesztéssel létrehozott tevékenység veszélybe kerül, és a folyamatos leépülés lesz a sorsa. Több, elsősorban vezető és diplomás munkatárs között folyó vita alapján alakult ki a javaslat az *Akadémia* főtitkára részére az önálló kft. létrehozásáról.

1993. január 1-jén megalakult az *Izotóp Intézet Kft.* 43 millió Ft törzstőkével az alábbi tulajdoni hányadokkal:

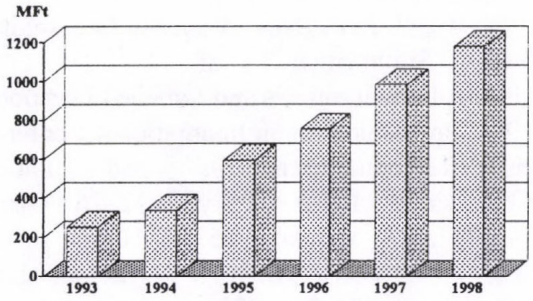
- 51% MTA tulajdon;
- 39% MTA IKI tulajdon;
- 10% a kft. munkatársai, főleg vezetők, diplomások tulajdona.

A viszonylag jó nemzetközi és hazai reputációval rendelkező új gazdasági szervezet technikai feltételei megfelelőek voltak ugyan, de rendkívül rosszak voltak pénzügyi körülményei. Állandó forgóeszköz-hiánnyal küszködtünk, a kölcsön felvétele a magas kamat miatt lehetetlen volt, így kb. két évig erős „kézi vezérlés" volt a jellemző, sajnos a kutatás-fejlesztés rovására, ezért készpénzes törzstőke emelésre került sor, amelynek eredményeként a tulajdoni arányok a következőképpen alakultak:

- 39,3%: MTA
- 30,2%: MTA IKI
- 30,5% (44 fő): a kft. jelenlegi és régebbi munkatársai, főleg vezetők és diplomások.

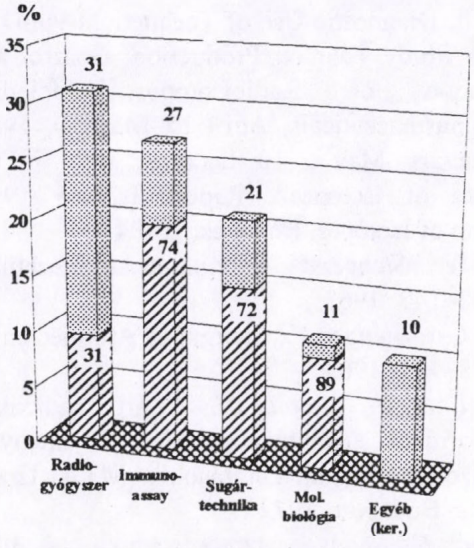
3. Gazdasági tevékenység

Az alábbi diagramokon az *Izotóp Intézet Kft.* néhány gazdasági adata látható.



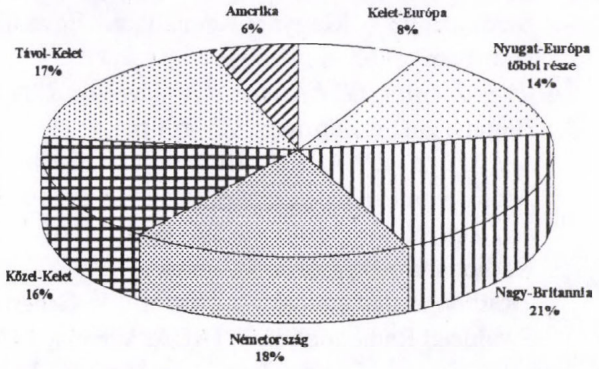
1. ábra
Az Izotóp Intézet Kft. bevételének alakulása 1993 és 1998 között

Az elmúlt évben (1998) bevételünk 1178 millió Ft volt, ebből 65% volt az export. Export partnereink száma 71 (37 országból). A kft. létszáma 196 fő volt, eladott készítményeink száma pedig 80.000.



2. ábra
Üzletágak részvétele a kft. bevételében 1998-ban, az export százalékos aránya üzletágakon belül

Összefoglalva megállapítható, hogy a hatodik gazdasági évre a kft. helyzete stabilizálódott, a szakma sajátosságához mérten alacsony hazai felhasználását sikerült megfelelő mennyiségű exporttal ellensúlyozni. Versenyképességünk növeléséhez továbbra is elengedhetetlen a nyereség jelentős részének kutatás-fejlesztésre költése.



3. ábra
Főbb export piacaink megoszlása 1998-ban

Összefoglalás

A dolgozat az izotópelőállítás és -alkalmazás 40 éves múltját foglalja össze, részletesebben tárgyalva a kft. szakmai és gazdasági tevékenységét. Ennek keretében ismertetésre kerül a radiogyógyszerek, immunoassayk és molekuláris biológiai termékek kutatás-fejlesztése és előállítása, valamint sugártechnikai eszközök és berendezések tervezése, fejlesztése és kivitelezése.

The 40 years of of isotope production and application

L. Zsinka

The paper was prepared for giving an account on 40 years of isotope production and application laying emphasis on technical and economic activities of the *Institute of Isotopes Co., Ltd.* It summarizes research, development and manufacturing of radiopharmaceuticals, immunoassays, molecular biology products, design, development and installation of devices and facilities of radiation techniques.

IRODALOM

[1] Wojnárovits *L.*: Magy. Kém. Folyóirat, közlés alatt
[2] *Pál I.*: Gyógyszerészet, *8.* 166–171. 1964.
[3] *Pál I.*: Gyógyszerészet, *8.* 364–368. 1964.
[4] *J. Törkő*: Kernenergie, *7.* 753–756. 1964.
[5] *Szirtes L., Zsinka L.*: Energia és Atomtechnika, *17.* 195–200. 1964.
[6] *Pál I.*: Radioaktív Cr, Ga és Tc komplexek előállítása. In „I. Magkémiai Szimpózium", Magyar Kémikusok Egyesülete, Debrecen, 1965. november 8–10, 12.
[7] *Törkő J.*: Szilárd–Chalmers-Effektus vizsgálata

reaktor körülmények között. In „I. Magkémiai Szimpózium", Magyar Kémikusok Egyesülete, Debrecen, 1965. november 8–10, 3.

[8] *I. Pál, J. Gács, G. Klityina, Gy. Farkas, J. Törkő*: Beilage zur Atompraxis, *12.* 1966.

[9] *Pál I., Törkő J., Gács J., Klityina G., Farkas Gy.*: Atomtechnikai Tájékoztató, *9.* 515–527. 1966.

[10] *T. Lengyel*: Preparation and Control of ^{103m}Rh Radiopharmaceuticals. In: „Radiopharmaceuticals from Generator-Produced Radionuclides", IAEA, Vienna, 1971.

[11] *Pál I., Földes J., Krasznai I.*: Izotóptechnika, *16.* 418–422. 1973.

[12] *Pál I., Karika Zs., Tarján Gy., Füzy M.*: Izotóptechnika, *16.* 626–628. 1973.

[13] *T. Lengyel, L. Szirtes, G. Tóth*: Isotopenpraxis, *15.* 306–309. 1979.

[14] *G. Tóth, G. Á. Nagy*: International Journal of Applied Radiation and Isotopes, *17.* 359–360. 1966.

[15] *G. Tóth*: Radiochemical and Radioanalytical Letters, *7.* 57–60. 1971.

[16] *Szirtes L., Deák M., Lengyel T., Miller J., Répás L., Tóth G., Törkő J., Zsinka L.*: Szervetlen radioaktív készítmények előállítási módszereinek fejlesztése. In: „Izotóptechnikai kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1972.

[17] *G. Tóth, L. Répás, Gy. Fábián*: Journal of Applied Radiation and Isotopes, *26.* 781–782. 1975.

[18] *Lengyel T., Pavlicsek L.*: Magyar Kémiai Folyóirat, *71.* 54–56. 1965.

[19] *Lengyel T., Somogyi Gy.*: Magyar Kémikusok Lapja, *19.* 428–432. 1964.

[20] *Krasznai I., Pál I., Földes J.*: Orvosi Hetilap, *107.* 112–113. 1966.

[21] *Törkő J.*: Magyar Kémikusok Lapja, *21.* 459–464. 1966.

[22] *Pál I.*: Izotóptechnika, *16.* 37–45. 1973.

[23] *Zsinka L., Boóc A., Kecskés F., Guba J.*: Izotóptechnika, *26.* 185–189. 1983.

[24] *T. Lengyel*: Production of Isotopes. In: „IAEA Study Tour on Production, Control and Utilization of Radioisotopes, Including Radiopharmaceuticals, April 15–May 10, 1984, in Hungary May 5–10. Lectures Held in the Institute of Isotopes", Report IZIN-6 (1984), Institute of Isotopes, Budapest, 1984.

[25] *L. Zsinka*: Production of Technetium In: „IAEA Study Tour on Production, Control and Utilization of Radioisotopes, Including Radiopharmaceuticals, April 15–May 10, 1984, in Hungary May 5–10. Lectures Held in the Institute of Isotopes", Report IZIN-6 (1984), Institute of Isotopes, Budapest, 1984.

[26] *L. Zsinka, A. Boóc, F. Kecskés, J. Guba*: Quality Control of ^{99m}Tc Produced by Sublimation. In: „Proceedings of the International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology, Karlsruhe, June 1985"

[27] *L. Zsinka, J. Kern*: New, Portable Generator for the Sublimation of ^{99m}Tc. In: „Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds 1984. Proceedings of an International Conference on Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds, IAEA, Tokyo, 22–26 October 1984", IAEA, Vienna, 1985. 95–106.

[28] *Miller J., Ferenci L., Lengyel T.*: Izotóptechnika, Diagnosztika, *32.* 80. 1989.

[29] *Boóc A., Törkő J.*: Sugársterilezés hatása ^{99m}Tc-mel jelzett radiogyógyszerek alapvető tulajdonságaira. In: „2. Magkémiai Szimpózium", Előadások kivonatai, KLTE Debrecen, 1980. 18–21.

[30] *Törkő J.*: Technécium-99m-mel jelzett fémkomplexek jelentősége a daganatos betegségek korai felderítésében. In: „2. Magkémiai Szimpózium", Előadások kivonatai, KLTE Debrecen, 1980. 272–274.

[31] *J. Törkő*: Diagnostic Use of Technetium-99m. In: „IAEA Study Tour on Production, Control and Utilization of Radioisotopes, Including Radiopharmaceuticals, April 15–May 10, 1984, in Hungary May 5–10 Lectures Held in the Institute of isotopes", Report IZIN-6 1984. Institute of Isotopes, Budapest, 1984.

[32] *Cserép Gy., Stenger V.*: Energia és Atomtechnika, *16.* 140–143. 1963.

[33] *Cserép Gy., Stenger V.*: Energia és Atomtechnika, *16.* 188–191. 1963.

[34] *Mangliár F., Répás L.*: Zárt radioaktív sugárforrások előállításában elért eredmények. In: „Izotóptechnikai kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1972.

[35] *Mangliár F., Répás L.*: Izotóptechnika, *17.* 301–308. 1974.

[36] *Mangliár F., Sipos T.*: Izotóptechnika, *21.* 440–448. 1978.

[37] *Környei J.*: Izotóptechnika, *27.* 110–116. 1984.

[38] *Környei J., Törkő J., Márton J., Horváth L., (Szilvási I.)*: Izotóptechnika, Diagnosztika, *32.* 79. 1989.

[39] *J. Környei, I. Szilvási, Z. Nagy*: Eur. J. Nucl. Med., 20. 1001. 1993.

[40] *J. Környei, J. Törkő, J. Volford*: J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 186. 189–197. 1994.

[41] *J. Környei, F. Sztaricskai, Z. Györgydeák, J. Pittlik*: J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 186.

75–87. 1994.

[42] *J. Környei, M. Antalffy, I. Földes, I. Szilvási*: Eur. J. Nucl. Med., 22. 894. 1995.

[43] *J. Környei, I. Szilvási, Z. Nagy, I. Földes*: ^{99m}Tc Labelling and Biodistribution Studies of Designed Molecules. In: "Radioactive Isotopes in Clinical Medicine and Research", Birkhauser Verlag, Basel, 1995.

[44] *J. Környei, I. Szilvási, Z. Nagy, I. Földes*: Preliminary studies of some ^{99m}Tc labelled potential myocardial metabolic agents. In: "Radioactive Isotopes in Clinical Medicine and Research", Birkhauser Verlag, Basel, 1997.

[45] *J. Környei, J. Törkő, E. Lőrinczy, I. Szilvási, I. Balogh, I. Földes, J. Palatka, L. Duffek*: Bone Scintigraphy and Palliative Therapy With Multibone Kit. In "Radioactive Isotopes in Clinical Medicine and Research", Birkhauser Verlag, Basel, 1999.

[46] *Márton J., Bursics L., Tanács B., Teplán I.*: Intramolekuláris izotóp effektusok és a molekulaszerkezet közötti összefüggések vizsgálata ^{14}C-nel jelzett modellvegyületekkel. In: „I. Magkémiai Szimpózium", Magyar Kémikusok Egyesülete, Debrecen, 1965. november 8–10. 38.

[47] *Márton J., Kovács Á., Gosztonyi T.*: Nagy fajlagos aktivitású tríciummal jelzett vegyületek előállítása és néhány tulajdonságának vizsgálata. In: „I. Magkémiai Szimpózium", Magyar Kémikusok Egyesülete, Debrecen, 1965. november 8–10. 82.

[48] *Márton J.*: Acta Chemica Scandinavica, *23.* 3321–3328. 1969.

[49] *Márton J., Teplán I., Kovács Á.*: Tríciumatom beépítésére alkalmas módszerek vizsgálata és értékelése. In: „Izotópkémiai kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1969. 231–252.

[50] *Teplán I., Tanács B., Márton J.*: Jelzett szerves vegyületek alkalmazásának néhány területe. In: „Izotópkémiai kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1969. 253–290.

[51] *B. Tanács, T. Szarvas*: Radioisotopy, *12.* 627–633. 1971.

[52] *Kling F., Tanács B., Mucha I., Márton J.*: Izotóptechnika, *17.* 396–399. 1974.

[53] *Tanács B., Kling F., Márton J.*: Izotóptechnika, *17.* 347–354. 1974.

[54] *Végh G., Tanács B., Mucha I., Kling F.*: Izotóptechnika, *19.* 222–226. 1976.

[55] *Kling F., Mucha I., Végh G., Kutnyánszky Z., Szakkay T-né, Tanács B.*: Tríciummal jelzett természetes prosztaglandinok előállítása. In: „Izotópalkalmazási kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1980. 21–35.

[56] *Forster T., Horváth L.*: Izotóptechnika, *20.* 198–203. 1977.

[57] *Horváth L.*: Növényvédőszerek lebomlásának vizsgálata természetes vizekben. In: „2. Magkémiai Szimpózium", Előadások kivonatai, KLTE Debrecen, 1980. 88–90.

[58] *J. Volford, D. Knausz, A. Meszticzky, L. Horváth, B. Csákvári*: J. Lab. Comp. Radiopharm., *18.* 555–561. 1981.

[59] *Kling F., Mucha I., Végh G., Kutnyánszky Z., Szakkay T-né, Tanács B.*: Tríciummal jelzett természetes prosztaglandinok előállítása. In: „Izotópalkalmazási kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1980.

[60] *G. Tóth, I. Mucha, B. Tanács*: J. Chromatography, *189.* 433. 1980.

[61] *I. Mucha, G. Tóth*: J. Chromatography, *438.* 111–116. 1988.

[62] *I. Mucha, G. Tóth*: J. Chromatography, *483.* 419–426. 1989.

[63] *I. Mucha, I. Paluska-Ferenc, G. Tóth*: J. Chromatography, *543.* 307–314. 1991.

[64] *I. Mucha*: Measurement of Prostanoids by Specific Radioimmunoassay Using ^{125}I-labelled Radioligands. In „Synthesis and Applications of Isotopically Labelled Compounds, 1994" (Eds. J. Allen & R. Voges), John Wiley and Sons, Chichester, UK., ISBN 0-471-95143-9

[65] *I. Mucha, B. Tanács, S. Bagdány*: Prostaglandins Leukotrienes and Medicine, *12.* 207. 1983.

[66] *I. Mucha, Z. Spolarics, J. Mandl, B. Tanács, G. Bánhegyi, T. Garzó*: Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung., *19.* 1984.

[67] *I., Mucha, G. Losonczy*: Prostaglandins, *40.* 143–153. 1990.

[68] *I. Mucha, A. Riutta, H. Vapaatalo*: Eicosanoids, *4.* 1–7. 1991.

[69] *Mucha I., Fazekas J.*: Hung. Pat., *198.* 1987.

[70] *Mucha I., Hörcher A., Fazekas J.*: Hung. Pat., *199.* 1987.

[71] *Mucha I., Fazekas J., Makrainé Dinyák K.*: Hung. Pat., *202.* 323. 1989.

[72] *Mucha I.*: Hung. Pat., *208.* 747. 1991.

[73] *Mucha I.*: Hung. Pat., *208.* 746. 1991.

[74] *Mucha I., Ferenczné Paluska I.*: Hung. Pat., *209.* 849. 1993.

[75] *Rózsa S.*: Energia és Atomtechnika, *22.* 378. 1969.

[76] *Rózsa S., Pintér Gy., Csécsei I., Szirmai A.*: Bányászati–Kohászati Lapok, *103.* 546–550. 1970.

[77] *Rózsa S.*: Energia és Atomtechnika, *24.* 466–472. 1971.

[78] *Rózsa S., Tóth E., Vereczky L.*: Mérés és Automatika, *19.* 249–255. 1971.
[79] *Rózsa S.*: Finommechanika, *11.* 378–383. 1972.
[80] *Rózsa S.*: Izotóptechnika, *20.* 329–338. 1977.
[81] *Szikora J.*: Izotóptechnika, *20.* 411–413. 1977.
[82] *Rózsa S., Vereczky L.*: Izotóptechnika, *21.* 435–439. 1978.
[83] Rózsa S., *Szabó Gy., Szem I., Vereczky L.*: A TSM-11 univerzális ipari sugárzásmérő mérési rendszere és gyakorlati alkalmazása. In: „Izotópalkalmazási kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1980.
[84] *Rózsa S.*: Sokcsatornás szintjelző berendezések. In: „Izotóptechnikai kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1972.
[85] *S. Rózsa*: Radiometrische Messungen in der Industrie. Akadémiai Kiadó, Budapest – Franzis, München, 1987.
[86] *Hirling J., Stenger V.*: Energia és Atomtechnika, *2.* 446–454. 1969.
[87] *Stenger V., Hirling J., Fekete Z.*: Nagyteljesítményű γ-besugárzó berendezések fejlesztése. In: „Nukleáris Gépészeti Konferencia", Gépip. Tud. Egy., Budapest, 1970.
[88] *Stenger V.*: Izotóptechnika, *15.* 485–492. 1972.
[89] *Kálmán B., Stenger V., Király Z.*: Izotóptechnika, *2.* 69–74. 1978.
[90] *Sipos T., Hirling J.*: Takarmánytáp besugárzó berendezés tervezési elvei. In: „A besugárzástechnika gyakorlati alkalmazásának lehetőségei a mezőgazdaságban és az élelmiszeriparban", Szimpózium, Budapest, 1979. 134–139.
[91] *Stenger V., Horváth I., Hargittai P.*: Szállítható mezőgazdasági termékbesugárzó készülék sugártechnikai tervezése és modellezése. In: „Izotópalkalmazási kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1980. 317–340.
[92] *Sipos T., Fekete Z.*: Hazai félautomatikus gamma-defektoszkópok fejlesztése. In: „Roncsolásmentes Anyagvizsgálati és Mérési Szeminárium előadásainak anyaga", Győr, 1975. 88.
[93] *Sipos T., Fekete Z., Hirling J.*: Épületgépészeti Technika, *16.* 114–117. 1977.
[94] *Sipos T., Fekete Z., Hirling J.*: Újabb eredmények az önjáró csővizsgáló gamma-defektoszkópok hazai fejlesztése és alkalmazása terén. In: „2. Roncsolásmentes Anyagvizsgálati és Mérési Szeminárium előadásainak anyaga" (Ed. Szij. Z.) Orsz. M. Bány. Koh. Egy. Öntödei Szako. Győri 95
[95] *Sipos T., Belházi G., Lécz O., Fekete Z.*: Gép, *31.* 258. 1979.
[96] *Belházi G.*: Izotóptechnika, *24.* 272. 1981
[97] *Balla B., Csetényi J., Nagy K.*: Építőanyag, *17.* 68–75. 1965.
[98] *Balla B.*: Ipari keverési folyamatok ellenőrzése radioizotópos nyomjelzéssel. In: „I. Magkémiai Szimpózium", Magyar Kémikusok Egyesülete Debrecen, 1965. november 8–10, 86.
[99] *Balla B., Kálmán B.*: Kémiai Közlemények, *32.* 173–178. 1969.
[100] *Balla B., Róna V.*: Keverékek homogenitásának vizsgálata radioaktív nyomjelzéssel. In: „Izotóptechnikai kutatások", MTA Izotóp Intézete, Budapest, 1972.
[101] *Balla B.*: Magyar Kémikusok Lapja, *28.* 73–82. 1973.
[102] *Baranyai L.*: Izotóptechnika, *21.* 347–352. 1978.
[103] *L. Baranyai*: Zement, Kalk, Gips, *35.* 175–177. 1982.
[104] *L. Baranyai*: Zement, Kalk, Gips, *36.* 668–670. 1983.
[105] *L. Baranyai*: Journal of Applied Radiation and Isotopes *11.* 1111. 1986.
[106] *Baranyai L.*: Izotóptechnika, *32.* 1989.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/586, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat
HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények
CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 11. szám, 1999. november

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Somorjai Gábor: Az anyagfelületek vizsgálatától a felületi technológiákig (Összefoglaló közlemény) 429

Berka Márta és *Bányai István:* Felületi komplexkémiai modell alkalmazása K^+, NO_3^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, F^-, Co^{2+} és Cr^{3+} ionadszorpció leírására szilikagélfelületen 454

Ohmacht Róbert, Boros Borbála, Kovács Krisztina és *Kiss Ibolya:* Bioaktív vegyületek gyors és nagyérzékenységű folyadékkromatográfiás elválasztása nemporózus állófázison 465

Könyvismertetés 473

Hírek 474

CONTENTS

G. A. Somorjai: From surface materials to surface technologies (Review) 429

M. Berka and *I. Bányai:* Application of surface complexation models to describe the K^+, NO_3^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, F^-, Co^{2+} and Cr^{3+} ions adsorption onto the surface of silica gel .. 454

R. Ohmacht, B. Boros, K. Kovács and *I. Kiss:* High speed, high sensitivity separation of bioactive compounds by HPLC on nonporous stationary phases 465

Book review 473

News 474

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. november

Az anyagfelületek vizsgálatától a felületi technológiákig

SOMORJAI GÁBOR

Department of Chemistry, University of California, és Materals Science Division, E. O. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720

Az elmúlt 32 év alatt a makroszkópikus felületi jelenségek és a felületek molekuláris szintű viselkedése közti összefüggés vezérelte valamennyi kutatásomat. Ezalatt leginkább az adszorpció és a heterogén katalízis által előidézett felületi jelenségekre, újabban pedig a tribológiában fontos felületek mechanikai tulajdonságaira összpontosítottam. Ezalatt sikerült molekuáris szinten közelebb kerülni a felületek elektromos, mágneses és optikai viselkedésének megértéséhez is. Ennek eredményeképpen új felületi technológiákat sikerült kifejleszteni, ami lehetetlen lett volna a molekuláris mélységű felülettudomány kidolgozása és elterjedt alkalmazása nélkül. Először is szeretnék néhány példát említeni ezekre a felületi technológiákra, amelyek a felületek sajátos kémiai, elektromos, mágneses és optikai tulajdonságait használják ki.

A gépkocsik katalitikus utánégetője jelenlegi formájában az elégetlen szénhidrogéneket és a szén-monoxidot oxidálja, a nitrogén-oxidokat dinitrogénné redukálja (1. ábra). A levegő szétválasztható oxigénre és nitrogénre „molekula-sziták" segítségével. Ezek mikropórusos alumínium-szilikátok, amelyeket megfelelően módosítottak lítium-, illetve kalciumionok bevitelével. Ezeken az anyagokon az N_2 adszorpciós hője nagyobb (kb. 7 kcal/mol), mint az O_2-é (kb. 3 kcal/mol), a nitrogénmolekula nagy kvadrupólmomentuma következtében. Ennélfogva ezek könnyebben eresztik át az oxigént. A mikroporózus szén viszont, amelyet úgy készítenek, hogy a pórusmérete kétféle (bimodiális) eloszlást mutasson, a kisebb O_2 molekulát (3,46 Å) kicsiny pórusaiban jobban adszorbeálja, mint a nagyobb N_2 molekulát (3,64 Å), ezért könnyebben ereszti át a nitrogént.

A Pentium mikroprocesszorban egykor több mint ötmillió tranzisztor helyezkedett el, kevesebb mint 3 cm^2 felületen. A következő nemzedékekben a tranzisztorok száma először 8, majd 11 millióra nőtt. Ezeket különböző anyagok, így SiO_2, W, Al ill. Ti/TiN rétegek alkotják. A Xerox másológép a felületi tértöltés szelektív létrehozását és áthelyeződését használja iratok másolására. A mágneslemez-meghajtó az információt atomi méretekben sima szénréteggel borított mágneses vékonyréteg nanoméretű letapogatásával tárolja; e rétegek egy csepp fluoréter alapú kenőanyag nedvesíti. A gyémántfilm, amelyet nagyenergiájú plazma segítségével vagy pedig kémiai gőzleválasztással (Chemical Vapor Deposition = CVD) állítanak elő, kémiailag inert, jó hővezető, rendkívül kemény rétegeket alkot, amelyeknek kiváló a kémiai és mechanikai ellenálló képességük. Fontos felületi technológia a ragasztóanyagok és a kontaktlencsék előállítása. Ezek olyan polimereket használnak fel, amelyek felületi rétege biztosítja a megfelelő tapadóképességet, illetve az összeférhetőséget az élő szervezettel.

Katalitikus reakciók gépkocsi katalitikus konverterében

$$-CH_2 - +3/2\ O_2 \xrightarrow{Pt} CO_2 + H_2O$$

$$CO + 1/2\ O_2 \xrightarrow{Pt} CO_2$$

$$2CO + 2NO \xrightarrow{Rh} N_2 + 2CO_2$$

Hidegindításnál a CeO_2 promotor szolgáltat oxigént.

1. ábra

A gépkocsik katalitikus konverterében lejátszódó három legfontosabb katalitikus reakció

A fenti csak szemelgetés azok közül az anyagfelületek között, amelyek alkalmazása sokmillió dolláros termelési értéket előállító felületi iparokat hozott létre. Ezeknek az eljárásoknak a megszületése az elmúlt harminc év alatt nagyban hozzájárult a munkanélküliség leküzdéséhez és a társadalom gazdagodásához, mind az USA-ban, mind más országokban, amellett egész életünket átalakította. Bölcsőjük a megfelelő felületi folyamat molekuláris szintű megértése volt és gyors fejlődésüket meghatározta a gyártási eljárások és a mérnöki munka molekuláris szintű szabályozása.

Minden felület és felületi technológia kulcsfontosságú pontja a molekuláris felülettudomány. A nanoméretű térbeli felbontás vagy a felületi folyamatok időben jó felbontással történő nyomonkövetése alkalmat adott anyagok és technológiák új és újabb generációinak kifejlesztésére. A felületi technológiák ösztönzik a kutatást arra, hogy egyre messzebbre helyezzék át a molekuláris felülettudomány határait. A felülettudomány kínálata és a kereslet a technológia részéről együttesen tették ezt a területet a fizikai tudományok, közelebbről az anyagtudományok egyik szellemi előőrsévé.

Hogyan kezdődött mindez? Véleményem szerint három esemény játszott közre a felülettudomány, az anyagfelületek és a felületi technológiák megszületésében. Az egyik tényező az űrkutatás volt: ehhez szükség volt ultranagyvákuumot (kb. 10^{-9} torr) elfogadható költséggel előállító és fenntartó készülékekre. Így lehetővé vált a tiszta, adszorbeált anyagoktól mentes felületek vizsgálata. A második a tranzisztor feltalálása volt. Ez indította el a versenyt egyre kisebb, egyúttal egyre nagyobb felület/térfogat arányú eszközök kifejlesztésére, amelyek egyre gyorsabb elektromos jelátvitelt tettek lehetővé. A harmadik tényező a 70-es évek energiaválsága volt, ami arra kényszerített, hogy az energia előállításának és a vegyi anyagok előállításának egyre újabb útjait dolgozzuk ki, egyúttal arra is, hogy fokozott figyelmet fordítsunk a tiszta levegő, a tiszta víz és talaj megőrzésére, ezáltal javítsuk életünk minőségét.

A következőkben különféle nagyfelületű anyagokat, továbbá a felületi kémikus leggyakrabban használt eszközeinek tárát ismertetem. Ezután azokra az atomi méretű felületi jelenségekre térek át, amelyek felfedezését a molekuláris felülettudomány tette lehetővé. Ismertetem a „mozgékony (flexibilis) felületek" új modelljét, amelyet a nemrég felismert molekuláris felületi tulajdonságok magyarázatára fejlesztettünk ki. Leírom a nagynyomású felületkémia legújabb eredményeit, amelyek megnyitják az utat a hozzá nem férhető, szilárd–folyadék és a szilárd–szilárd határfelületek molekuláris szintű vizsgálatához. Végül megkísérlek a jövőbe tekinteni, hogy rámutassak a nagyfelületű anyagok kutatásának irányaira és olyan új alkalmazási lehetőségekre, amelyekből új technológiák fejlődhetnek ki.

1. Történeti áttekintés

A felülettudománynak hosszú és gazdag története van. Az olaj spontán szétterjedését víz felületén már az ókorban is ismerték, majd közelebbről Benjamin Franklin tanulmányozta ezt a jelenséget. A felületkémiai eljárások nagyipari felhasználása a 19. század elején kezdődött. A katalízis alkalmazása 1823-ban indult, amikor Döbereiner felfedezte a H_2 és O_2 platina felületén lejátszódó katalitikus reakcióját. Ezt a reakciót a nagy számban eladott hordozható gyújtókészülékében hasznosította. 1835-re a heterogén katalízis felfedezése befejeződött, hála Kirchhoff, Davy, Henry, Philips, Faraday és Berzelius munkásságának[1]. Ebben az időben vezették be a fényképezés Daguerre-eljárását. A tribológia vizsgálata, beleértve a súrlódás, kenés és adhézió tárgykörét szintén nagyjából ebben az időben indult meg, az ipari forradalommal egyidőben, amikor a mozgó alkatrészeket tartalmazó gépek fontossá váltak, jóllehet a súrlódási folyamatok valamilyen fokú megértése már Leonardo da Vinci munkáiban is felfedezhető. A felületi katalitikus folyamatokra alapozott technológiák 1880 és 1912 között jelentek meg, elsőként a Deacon-eljárás ($2HCl + O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$), amit követett az SO_2 oxidációja SO_3-dá (Messel, 1875), a metán reakciója vízgőzzel CO és H_2 előállítására (Mond, 1888), az ammónia oxidációja (Ostwald, 1901), az etilén hidrogénezése (Sabatier, 1902) és az ammóniaszintézis (Haber, Mittasch, 1905–1912). A felületi feszültség mérése és a felületi folyamatok egyensúlyi korlátainak felismerése vezette el Gibbset 1877-ben a a felületi fázisok termodinamikájának kifejlesztéséhez. A kristályos szerkezet nélküli, lassan diffundáló sokatomos és sokmolekulás aggregátumok (pl. az albumin vagy zselatin) létezését 1861-ben Graham írta le, aki ezeket a rendszereket „kolloidoknak" nevezte el. A belső szerkezettel rendelkező sokmolekulás aggregátumokat Nageli „micelláknak" nevezte, Faradaynak pedig sikerült stabilis fémkolloidokat előállítani. A felületi kémia kolloidikai területe a 20. század elejére nyerte el gyakorlati jelentőségét a festékipar és a műgumigyártás fejlődésével. A gázálarchoz szükséges nagyfelületű gázadszorbensek és más gázszétválasztási technikák, va-

lamint a villanykörte izzószálának élettartamnövelésére irányuló kutatások elvezettek számos kétatomos molekula adszorpciós, ill. disszociációs valószínűségének meghatározásához a gáznyomás (adszorpciós izoterma) és a hőmérséklet függvényében (Langmuir, 1915). E területen vizsgálták a kemiszorbeált és fiziszorbeált monorétegeket, az adszorpciós izotermákat, a disszociatív adszorpciót, az energiacserét és a megtapadást gázatomoknak a felülethez ütközésekor. Az elektródfelületek vizsgálata az elektrokémiában elvezetett a felületi értöltés kimutatásához[2]. A kisenergiájú elektronok felületi diffrakcióját Davison és Germer 1927-ben fedezte fel, az atomok (pl. hélium) diffrakcióját felületeken valamivel később. Felületi tudományokkal foglalkozó vezető ipari és kutatólaboratóriumok fejlődtek ki Németországban (Haber, Polányi, Farkas, Bonhoeffer), az Egyesült Királyságban (Rideal, Roberts, Dowden), az Egyesült Államokban (Langmuir, Emmett, Harkins, Taylor, Ipatieff, Adams) és sok más országban. Ezek elősegítették, hogy a felületi kémia a kémia fejlődésének középpontjába kerüljön, két okból is: egyrészt, mert a felületek gazdag változatosságának megértése nagy szellemi kihívást jelentett, másrészt viszont nagyon fontos volt a vegyipar és energiaipar számára.

Az 1950-es évekig a felületeket leginkább makroszkópiás módszerekkel vizsgálták. Ekkor a szilárd fázisú elektronikai eszközök kifejlődésével és — az űrkutatásnak köszönhetően — a gazdaságos ultranagyvákuum-berendezések hozzáférhetőségével a felületi kémia új kihívásokkal és lehetőségekkel szembesült, aminek következtében a tudományterület robbanásszerű fejlődésnek indult. Először nyílt lehetőség egykristályok tiszta felületeinek vizsgálatára és az 1960-as évektől kezdve a nagy számban kifejlesztett új módszerek lehetővé tették a felületek atomi és molekuláris szintű vizsgálatát.

Ennek eredményeképpen a makroszkópikus felületi jelenségek (az adszorpció, a felületi kötés, a katalízis, az oxidáció és más felületi reakciók, a diffúzió, a deszorpció, az olvadás és más fázisátalakulások, a részecskék gócképződése és növekedése, a töltésátvitel, atomok, ionok és elektronok szóródása, a súrlódás, a keménység, a kenés) folyamatosan újravizsgálhatók mikroszkópikus szinten. Ez a felülettudománynak máig tartó szakadatlan növekedéséhez vezetett. A felületi jelenségek molekuláris szintű összetevőiről újonnan megszerzett tudás állandóan új, fejlett technológiák születéséhez vezet, amelyekből fentebb már említettünk néhányat.

2. Nagyfelületű anyagok

Ezeket az anyagokat két csoportra oszthatjuk. Az egyik csoport a külső felületeket hasznosítja, a másikba a mikroporózus anyagok tartoznak, amelyeknél a felület nagy része belső pórusokban található.

2.1. A külső felületet hasznosító anyagok

2.11. A felületi koncentráció

Az atomok és molekulák koncentrációja egy szilárd anyag vagy folyadék felületén a tömbi sűrűség ismeretében megbecsülhető. Ha a tömbi sűrűség 1 g/cm^3 (mint pl. a víz vagy a jég esetében), a ϱ molekulasűrűség $5 \cdot 10^{22}$ molekula/cm^2. A molekulák felületi koncentrációja, σ (molekula/cm^2) $\varrho^{2/3}$-nal arányos, ha köbös elrendeződést tételezünk fel, így a 10^{15} molekula/cm^2 nagyságrendbe esik. Mivel a legtöbb folyadék vagy szilárd anyag sűrűsége nagyjából legfeljebb egy tizes faktorral különbözik egymástól, a 10^{15} molekula/cm^2 jó nagyságrendi becslés a legtöbb folyadék vagy szilárd anyag felületi atomjainak vagy molekuláinak koncentrációjára. Természetesen a kristályos szilárd anyagok felületi atomjainak koncentrációja egy kétszeres vagy háromszoros tényezővel különbözhet egymástól, attól függően, hogy milyen a szóban forgó kristálylap atomjainak illeszkedése.

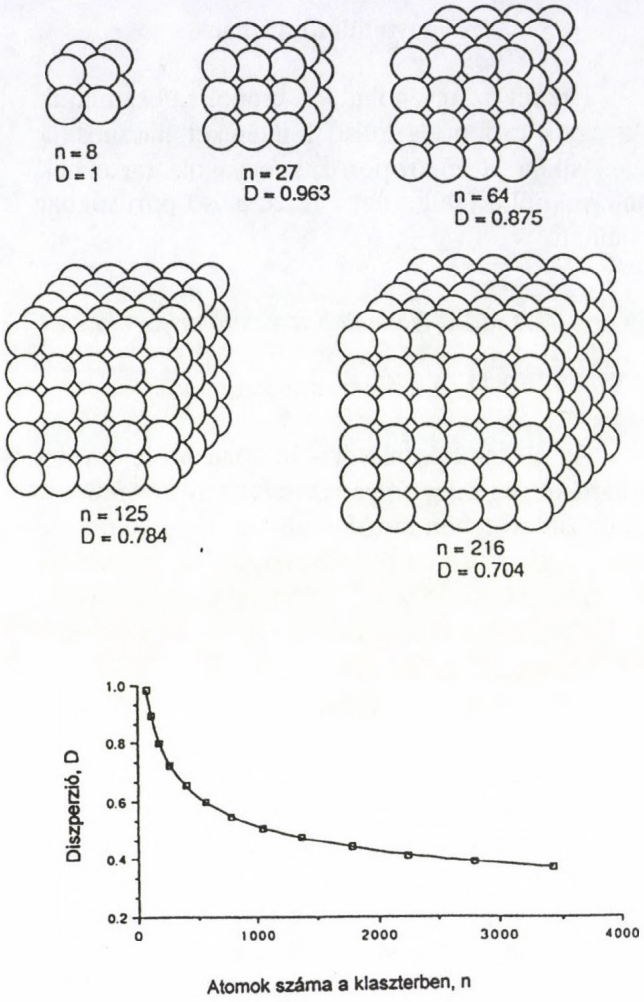
2.12. Klaszterek és kis részecskék

Ha egy „klaszter" [az angol „cluster" = fürt szó itt kis atomcsoportot jelent, nincs elfogadott magyar fordítása] két vagy négy atomból áll, ezek mindegyike szükségszerűen „felületi atom". Ahogy a klaszter mérete növekszik, bizonyos atomokat teljesen körülvesznek a szomszédos atomok, így elvesztik felületi jellegüket (2. ábra). Egy véges méretű részecskét gyakran diszperzióval (D) jellemezhetünk, ahol a D a felületi atomok és az összes atom hányadosa:

$$D = \frac{\text{a felületi atomok száma}}{\text{az összes atomok száma}}$$

Nagyon kis részecskék esetében $D = 1$. Ahogy a részecske nő, a „belső" atomok megjelenése folytán a diszperzió csökken (2. ábra). Természetesen a D értéke a részecske alakjától és az atomok illeszkedésétől is függ. A diszperzió már 10 nm (100 Å) sugarú részecskéknél is csupán 10^{-3}.

Számos kémiai reakciót a heterogén katalizátorok felületi atomjai segítenek elő. Ezek a katalizátorok meggyorsítják a termékmolekulák képző-



2. ábra

Szoros illeszkedésű köbös kristályrácsú anyag atomjaiból képzett 8, 27, 64, 125 és 216 atomot tartalmazó klaszter. A nyolcatomos együttesben valamennyi atom a felületen van, de a diszperzió gyorsan csökken a méret növekedtével, amint azt az ábra alsó része mutatja.

dését és meggyorsítják a termékek eloszlását (szelektivitását). A legtöbb katalizátor kis részecskékből áll, beleértve az üzemanyagok és vegyi anyagok előállítására szolgáló katalizátorokat a nagy oktánszámú benzinektől a polietilénig.

2.13. Vékonyrétegek

Képzeljünk el egy aranyatomokból álló monoréteget (egy atom vastagságú réteget) vas felületén. Ennek a filmnek a diszperziója 1, mivel valamennyi aranyatom a felületen található. Mintegy 50 atom vastagságú aranyréteg ($D = 1/50$) szükséges a tömbi aranyra jellemző aranyszínt előidéző optikai tulajdonságok kifejlődéséhez.

A vékonyrétegek számos gyakorlati probléma szempontjából igen fontosak. Anyagköltségük igen csekély a tömbi anyagokéhoz képest és a felületi folyamatok szempontjából ugyanazokat a funkciókat tudják ellátni, mint a tömbi anyagok. Pl. a ródium (amely nagyon drága fém) monorétege, amely négyzetcentiméterenként csak mintegy 10^{15} atomot tartalmaz, képes katalizálni a NO redukcióját N_2-vé, miközben a gépkocsik katalizátorában CO-val reagál, vagy képes katalizálni a metanol átalakulását ecetsavvá egy CO-molekula beillesztésével.

Rendezett szilícium-vékonyrétegek optimalizálják az elektronok átmenetét integrált áramkörökben, és szerves molekulák vékony rétege bőrünkön vagy a belsőégésű motorok mozgó alkatrészein kenőanyagként szolgál. Egy zöld növény levele nagy felületű rendszer, ami arra szolgál, hogy a napfényt a lehető legjobban elnyelje, így elősegítse az optimális sebességű fotoszintézist, amit a klorifill katalizál.

Egy vékonyréteg felületét sokszor szándékosan durvítjuk. A gépkocsik fékpofáinak optimális teljesítményét ezen az úton tudjuk biztosítani és erre szolgál a teniszcipők gumitalpainak recés felülete. Az emberi agy nagy mennyiségű tekervénye arra szolgál, hogy a lehető legnagyobb legyen a felületi helyek száma, ez egyúttal elősegíti a töltés, illetve a molekulák átvitelét is. Az eddigiekben néhány példát soroltunk fel arra, hogyan használja a természet a külső felületeket. A külső felületek technológiai kulcselemek, a katalízistől a passziváló bevonatokon és a számítógépek integrált áramkörein át az információ tárolásáig és visszanyeréséig.

2.2. Nagy belső felületű anyagok — mikropórusos szilárd testek

A mikropórusos szilárd testek olyan anyagok, amelyek tele vannak molekuláris méretű, vagy ennél nagyobb pórusokkal. Ezeknek az anyagoknak nagyon nagy a belső felületük. Számos agyagásvány réteges szerkezetű; ezekben a rétegek között más molekulák helyezkedhetnek el. Ezt a folyamatot *interkalációnak* nevezzük. A grafit eredeti térfogatának többszörösére duzzad víz hatására, mivel a vízmolekulák behatolnak a grafitrétegek közé. A kristályos alumínium-szilikátok, más néven *zeolitok* rendezett kalickákat tartalmaznak[3]. Ezekben más molekulák adszorbeálódhatnak, illetve kémiai reakciókban átalakulhatnak. Ezeket az anyagokat *molekulaszitáknak* is nevezzük, mivel bizonyos molekulákat nagyságuk vagy polarizálhatóságuk szerint jobban adszorbeálhatnak. Ennek a tulajdonságuknak nagy a gyakorlati jelentősége, mert ez teszi lehetővé gázok (pl. levegő) vagy

folyadékok elválasztását, vagy szelektív kémiai reakciók lejátszatását. Az emlősök csontjai kalciumapatitból állnak, amelynek nagyon pórusos a szerkezete, a pórusátmérő 10 nm (100 Å) nagyságrendű. A kőszén és az aktív szén pórusainak átmérője a 10^2-10^3 nm (10^3-10^4 Å) nagyságrendbe esik. Ezeknek az anyagoknak a belső felülete nagyon nagy, $100-400$ m^2/g szilárd anyag. Ahogyan ez a rövid áttekintés is mutatta, a természet bőségesen ellátott minket hasznosítható mikropórusos anyagokkal; ezen kívül az ipari folyamatokban számos mesterségesen előállított anyagot használunk, mind gázok vagy folyadékok szétválasztására, mind pedig arra, hogy — gyakran molekuláris dimenziójú — pórusaikon belül szelektív kémiai reakciókat folytassunk le. Mivel a felületi reakciósebesség (a másodpercenként keletkezett termékmolekulák száma) arányos a felület nagyságával, a nagy belső felületű anyagok nagy sebességgel tudják elősegíteni a felületi reakciókat.

3. Tiszta felületek

Ahhoz, hogy atomi szinten tiszta felületeket lehessen vizsgálni, ún. ultranagyvákuum (UHV) körülmények között kell dolgoznunk[4,5], amint azt a következő közelítő számítás is indokolja. Tudjuk, hogy valamely szilárd anyag felületén az atomok koncentrációja 10^{15} atom/cm^2 nagyságrendbe esik. Ahhoz, hogy a felületet 1 másodpercig vagy 1 óráig tisztán tartsuk, a kezdetben tiszta felületre ütköző molekulák számának kevesebbnek kell lennie, mint 10^{15} molekula/cm^2/sec illetve 10^{12} molekula/cm^2/sec. A gázok kinetikus elméletéből[6] következik, hogy egységnyi felületre adott P nyomás mellett beeső molekulák F fluxusa a következő:

$$F = \frac{N_A P}{\sqrt{(2\pi M RT)}},$$

illetve

$$F(\text{atom/cm}^2/\text{sec}) = \frac{(2{,}63 \cdot 10^{20}) \cdot P(\text{Pa})}{\sqrt{(M(\text{g/mol})T)}}$$

és a másik esetben

$$F(\text{atom/cm}^2/\text{sec}) = \frac{(3{,}51 \cdot 10^{22}) \cdot P(\text{torr})}{\sqrt{(M(\text{g/mol})T)}}$$

ahol M a gáz átlagos molekulasúlya, T a hőmérséklet (Kelvin fok), N_A pedig az Avogardo-szám. Ha behelyettesítjük a következő értékeket: $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Pa ($3 \cdot 10^{-4}$ torr), $M = 28$ (N_2 esetében) és $T = 300$ K, akkor $F = 10^{15}$ molekula/cm^2/sec. Ennélfogva ezen a nyomáson a felületet másodperceken belül egy monoréteg fogja borítani, feltéve, ha valamennyi ütköző molekula megtapad. Ezen okból a gázexpozíció egységéül az $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ Pa-sec (10^{-6} torr-sec) értéket választottuk, ennek az egységnek a neve *Langmuir* (L). Tehát az 1 L-nyi expozíció a felületet egy monoréteggel borítja be, ha a megtapadási valószínűség egységnyi. $1{,}33 \cdot 10^{-7}$ Pa (10^{-9} torr) nyomáson a felület teljes borítottságának eléréséhez mintegy 10^3 másodperc szükséges.

A gyakorlatban szeretnénk a felületeket úgy tanulmányozni, hogy ne kelljen aggódnunk a környezet gázaiból származó szennyeződés miatt. A korszerű felületvizsgálati módszerekkel elég könnyen ki lehet mutatni egy monoréteg 1%-ának megfelelő szennyezést. Ez lesz számunkra a „tiszta" felület munkadefiníciója. Ennélfogva ultranagyvákuumot ($< 1{,}33 \cdot 10^{-7}$ Pa $\approx 10^{-9}$ torr) kell használnunk tiszta felületeken végzett kísérletekhez.

4. Határfelületek

Többnyire azonban — és biztosan igaz földi körülmények között — a felületek folyamatos kölcsönhatásban állnak folyadékokkal, illetve gázokkal vagy más szilárd felületekkel érintkeznek. Végeredményben határfelületeket vagyunk kénytelenek vizsgálni. Ezek szilárd testek és gázok, szilárd testek és folyadékok, két szilárd test, vagy két nem keveredő folyadék határfelületei. Így tehát, hacsak nem gondoskodunk ezzel ellentétes sajátos készítési módról, a felületeket mindig a környezetből származó atom- vagy molekularéteg borítja.

4.1. Adszorpció

A felülethez közeledve minden atom vagy molekula olyan vonzási potenciállal találkozik, ami végeredményben — megfelelő körülmények között — a felülethez fogja kötni. Ezt a folyamatot, ami a felületnek ütköző atomokat, ill. molekulákat megköti, *adszorpciónak* nevezzük. Ez mindig exoterm folyamat. Történelmi okokból az adszorpciós hőt (ΔH_{ads}) mindig pozitív előjellel látjuk el, eltérően az entalpiától (ΔH), amely a megszokott termodinamikai konvenció szerint exoterm folyamatoknál negatív érték.

Az adszorbeált atom τ tartózkodási idejét a következő képlettel számíthatjuk ki[7]:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta H_{\text{ads}}/RT)$$

ahol a τ_0 összefüggésbe hozható a felületi atom rezgési idejével (amelynek nagyságrendje rendszerint 10^{-12} másodperc), T az abszolút hőmérsék-

let és R az egyetemes gázállandó. A τ értéke 1 másodperc vagy ennél hosszabb lehet 300 K-en, ha a ΔH_{ads} érték nagyobb, mint 63 kJ/mol (15 kcal/mol). Az adszorbeált molekulák σ felületi koncentrációja (molekula/cm^2 egységekben) egy kezdetben tiszta felületen az F beeső fluxus és a τ tartózkodási idő szorzataként kapható meg:

$$\sigma = F\tau.$$

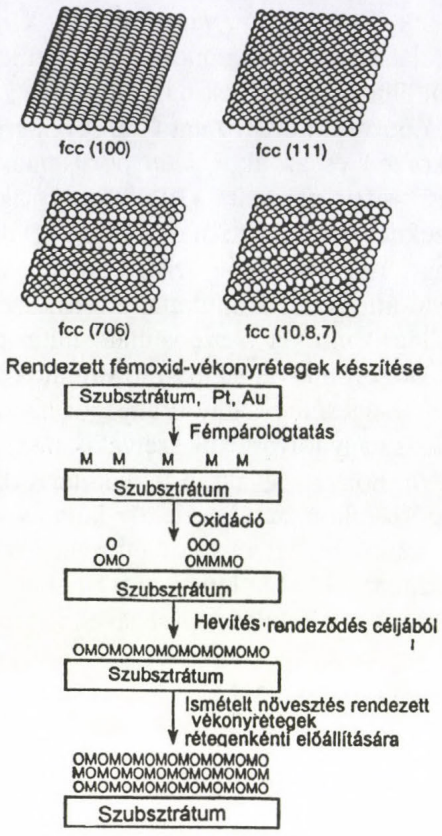
Azt az anyagi felületet, ahol az adszorpció megtörténik, gyakran *szubsztrátumnak* nevezzük. A szubsztrátum és az adszorbátum közti kötések általában erősebbek, mint az adszorbeált molekulák közti kötések. Ennélfogva a szubsztrátumról a felületéhez kötött adszorbátum monorétege nehezen távolítható el. Végeredményben a valóságos felületek tulajdonságait rendszerint az abszorbeált monoréteg határozza meg.

5. Modellfelületek

A felületi tulajdonságok atomi szintű tanulmányozására irányuló számos felületkémiai vizsgálatban kis, cm^2 nagyságrendű felületeket lehet jól jellemezni a rendelkezésre álló módszerekkel. Ezek egykristályok, amelyeket különböző irányban lehet elvágni[7], vagy pedig úgy, hogy bizonyos sűrűségben atomi lépcsőket vagy „fűrészfogakat" [ezt az angol „kink" szó megközelítő fordításaként alkalmaztuk] tartalmazzanak (3. ábra). Egykristálynak minősülő vékonyréteget vákuumpárologtatással, illetve kémiai gőzleválasztással (CVD) is előállíthatunk. Kristályos vasoxid, Fe_3O_4-réteget például úgy lehet előállítani, hogy vasat párologtatunk arany- vagy platinaegykristályra[8], amelyet oxidálunk és hevítéssel a filmet Fe_3O_4-egykristállyá alakítjuk át (3. ábra). Ezt a felületi készítési módot lehet alkalmazni bonyolult vagy reakcióképes anyagok esetében, amelyeket nehezen lehetne egykristállyá növeszteni.

A legutóbbi időkben sikerült nanorészecskék rendezett csoportjait előállítani[9], amelyek jobban megközelíthetik a — rendszerint kis fémklaszterekből álló — ipari katalizátorokat.

Elektronsugaras litográfia használható mintegy 3 nm térbeli feloldással egyforma nagyságú alakzatok előállítására. Sík oxidfelületre PMMA polimert viszünk fel és elektronsugárnak tesszük ki, ami a polimert elbontja. A polimerben keletkezett lyukakat vákuumpárologtatás útján platinával töltjük ki. A 4. ábra a polimernek acetonban való feloldása után kapott platinarészecskéket mutatja. Mindegyik nanorészecskét elektronmikroszkópiával és/vagy AFM segítségével lehet jellemezni.

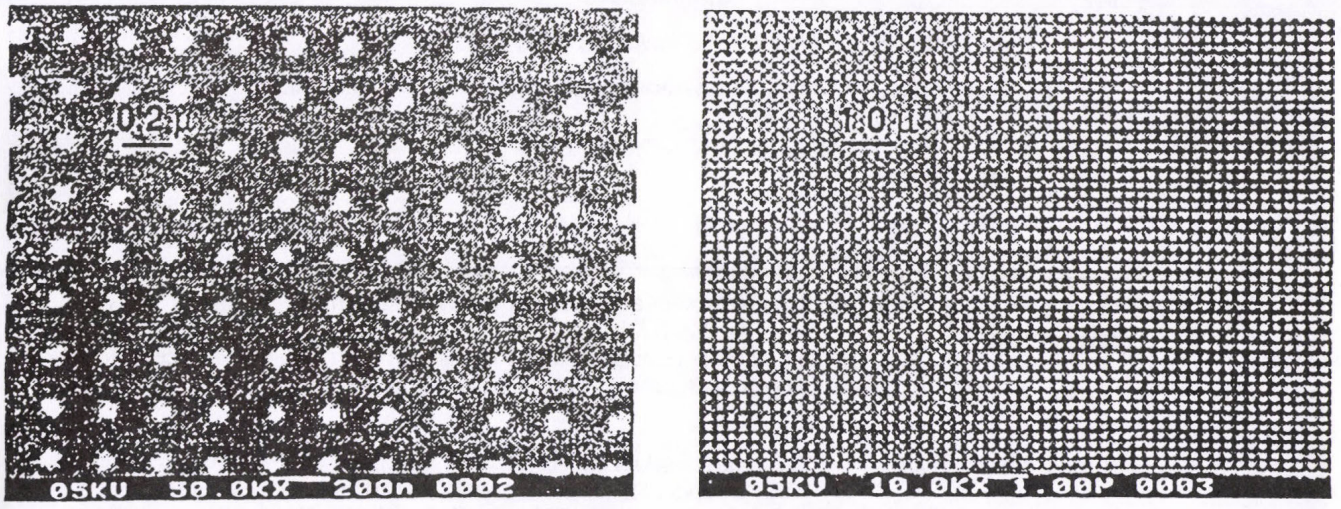


3. ábra

Különböző kristálylapok felületi szerkezetének sematikus ábrája. A rétegek közti összehúzódást és az átrendeződés más útjait nem mutatja az ábra, mutatja viszont egy oxid-egykristály vékonyrétegének növekedését és rendeződését.

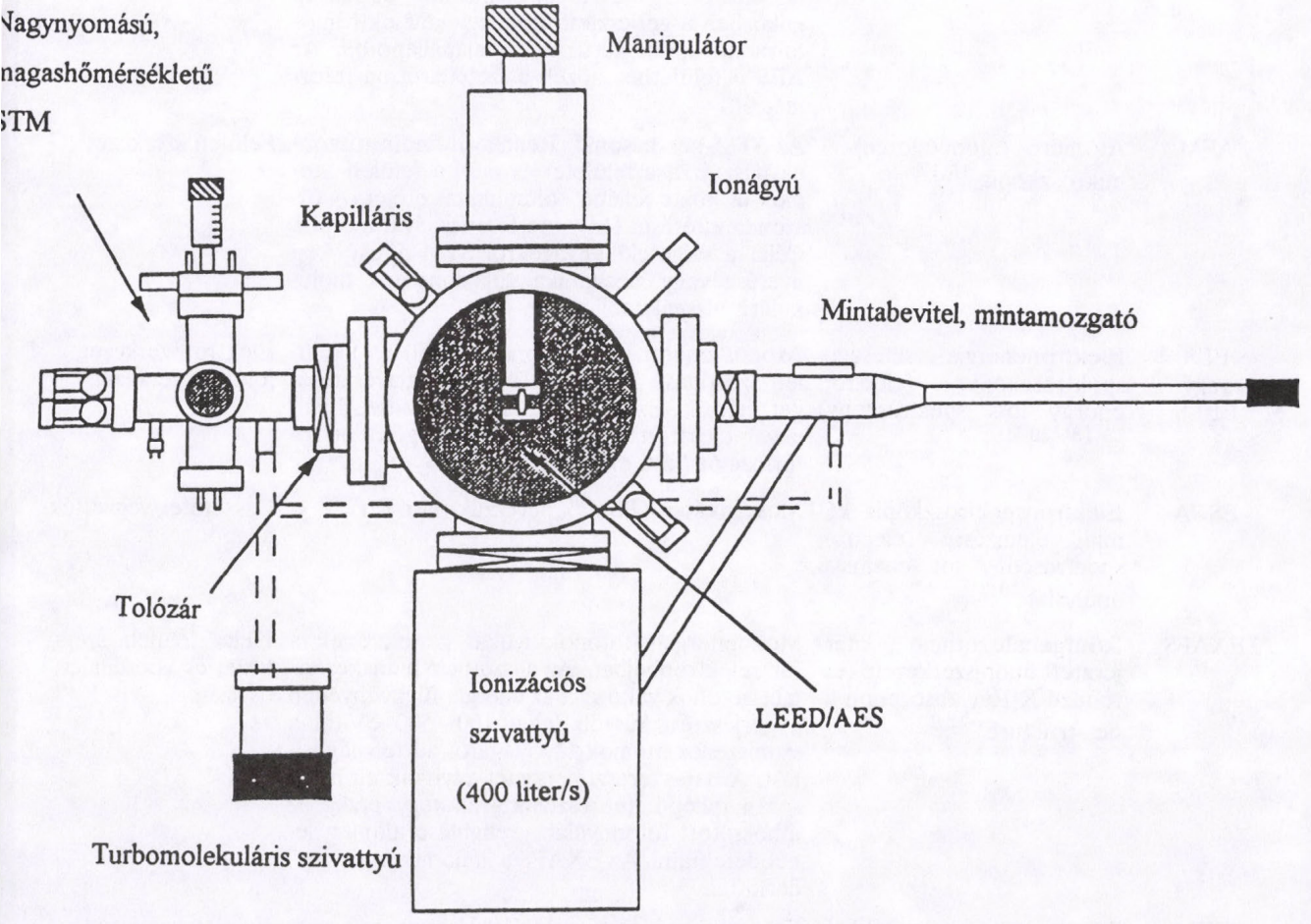
6. A felülettudomány eszköztára

Az elmúlt három évtized folyamán számos módszert fejlesztettek ki felületi tulajdonságok vizsgálatára, beleértve a szerkezetet, az összetételt, az oxidációs állapotot, valamint a kémiai, mechanikai és elektronállapotbani változásokat. A hangsúly olyan felületi mintákon volt, amelyeken molekuláris szintű információk nyerhetők és elég érzékenyek ahhoz, hogy kisszámú felületi atomot is észleljenek. A felületvizsgáló műszerek teljesítőképességének határai folyamatosan tolódnak egyre finomabb részletek kimutatása felé: atomi szintű térbeli felbontás, még finomabb energiafelbontás és rövidebb időtartamok érzékelése irányában. Mivel nincs egyetlen olyan módszer sem, amely a felületi atomokról egymaga képes lenne az összes szükséges információt szolgáltatni, igyekszünk a módszereket kombinálni. Az 1. táblázatban felsoroltuk a leggyakrabban alkamazott módszereket; ezek fotonok, elektronok, atomok és ionok szóródását, elnyelését vagy kibocsátását használják fel, bár vannak olyan fontos felületvizsgáló eljárások is, amelyek egyik csoportba se sorolhatók be.



4. ábra.

Platina nanorészecskék 1 cm^2-es szilíciumlapkán elektronsugaras litográfiával készült együttese. Részecskeméret: 50 nm, részecskék közti távolság: 100 nm.



5. ábra

Pásztázó alagútmikroszkóp felépítése, amely ultranagyvákuum (UHV) és atomoszferikus nyomás között képes működni. Az STM a nagynyomású kémiai reaktoron belül helyezkedik el, amely az UHV kamrához csatlakozik. A két részt tolózár választja el. A felület tisztítására és elemzésére egy átviteli szerkezet szolgál, amely a nagynyomású és az UHV kamrák között oda-vissza tudja a mintát mozgatni. A készülék jellemzői: felületi szerkezet in-situ molekuláris szintű vizsgálatára, illetve UHV-jellemzésére képes.

Nyomástartomány: 10^{-9} torr-tól 2 atm-ig; hőmérséklettartomány: 25–300 °C; időfelbontás: kb. 10 ms. A szerkezetet légrugós lengéscsillapító lábakra kell szerelni.

1. táblázat

A leggyakrabban használt felületi kémiai módszerek

(a „Megnevezés" rovatban, ahol szükséges, az angol nevet is megadtuk)

Rövidítés	Megnevezés	Leírás	Elsődleges felületi információ
	Adszorpció vagy szelektív kemiszorpció [12]	Az adszorbeált atomok vagy molekulák mennyisége az összfelület mértéke. Az atomok vagy molekulák kemiszorpciója a kiválasztott elemek vagy az adszorpciós helyek felületi koncentrációját méri.	A felület nagysága, az adszorpciós helyek koncentrációja
AD	Atomok diffrakciója [13]	Atomok (rendszerint He) azonos energiájú sugarát a rendezett felület szórja és a szórt intenzitást a szóródási szög függvényében mérjük. Ez a felület legkülső rétegét jellemzi. Nagyon érzékeny a felületi rendezettségre és a hibahelyekre.	A felület szerkezete
AES	Auger-elektron-spektroszkópia [13–15]	Törzselektronokat 1–10 keV energiájú elektronokkal kilökünk az atomból, miáltal abból jellegzetes energiájú Auger-elektronok lépnek ki, miközben a gerjesztett atom egy kételektromos folyamat során kerül vissza alapállapotba. Az AES a felülethez közeli összetételről ad információt.	Kémiai összetétel
AFM	Atomerő- (atomic force)-mikroszkópia [16,17]	Az STM-hez hasonló. Rendkívül finom tűszonda pásztázza a felületet és méri a felületi atomok és közte fellépő kölcsönhatás erejét. A tűszonda kitérését fény interferenciájával mérjük. Célja a szigetelő anyagokról STM-típusú kép nyerése vagy mechanikai tulajdonságok molekuláris vizsgálata.	Felületi szerkezet
ELS vagy EELS	Elektronenergia-veszteségi spektroszkópia (electron energy loss spectroscopy) [15,18–20]	Azonos energiájú elektronok (5–50 eV) felületi szóródása közben fellépő energiaveszteséget mérjük. Ez a felület, illetve az adszorbeált anyag elektronjainak gerjeszthetőségéről ad információt (lásd még HREELS).	Elektronszerkezet, felületi szerkezet
ESCA	Elektronspektroszkópia kémiai elemzésre (electron spectroscopy for chemical analysis) [13,21]	Most inkább XPS-nek nevezzük (lásd ott)	Összetétel, vegyértékállapot
EXAFS	Röntgenabszorpció kiterjesztett finomszerkezete (extended X-Ray absorption fine structure) [22,23]	Monoenergiás fotonok lyukat gerjesztenek a törzselektronhéjban. Az abszorpció hatáskeresztmetszetének változása az energia függvényében a gerjesztési küszöb felett 100–500 eV-tal a szomszédos atomok távolságáról ad felvilágosítást. A hatáskeresztmetszetet a lyukak eltűnése során fellépő fluoreszcenciával, vagy pedig az átbocsátott fotonnyaláb gyengülése alapján lehet detektálni. Az EXAFS a „finomszerkezetet" deríti fel.	Helyi felületi szerkezet és koordinációs szám
FEM	Téremissziós mikroszkópia (field emission microscopy) [13,21,22,24]	Erős elektromos térerőt (10 Volt/nm nagyságrendben) alkalmazunk egykristály tűhegyes csúcsán. Az elektronok az alagúteffektus folytán a vákuumba mennek át és a Coulomb-taszítás sugárirányú pályákon gyorsítja őket. Ahogyan ezek az elektronok beesnek egy fluoreszcens ernyőre, az elektromos erőtérben a tű felületén fennálló különbségeket le lehet képezni.	Felületi szerkezet

Rövidítés	Megnevezés	Leírás	Elsődleges felületi információ
FIM	Térionizációs mikroszkópia (field ionization microscopy) [13,21,22,24]	Erős elektromos térerőt (10 Volt/nm nagyságrendben) alkalmazunk egykristály tűhegyes csúcsán. Gáz (rendszerint He) atomjait az erős elektromos mező polarizálja és a csúcshoz vonzza, ahol a gázatomból a csúcsra az alagúteffektus miatt átlépő elektronok ionizálják azokat, majd a Coulomb-taszítás sugárirányú pályákon gyorsítja őket. Ezek az ionok az elektromos erőtérben a tű felületén fennálló különbségeket atomi szinten leképezik.	Felületi szerkezet és felületi diffúzió
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia [25]	Széles spektrumú IRAS (lásd ott) kísérletekben az infravörös (IR) abszorpciós spektrumot Doppler-eltolódásos sugárforrás alkalmazása és az adatok Fourier-analízise útján dolgozzuk fel. A módszer nemcsak felületekre használható.	Kötési erősség és geometria
HREELS	Nagyfeloldású elektronenergia-veszteségi spektroszkópia (high-resolution electron energy loss spectroscopy) [13,22]	Azonos energiájú elektronsugarat (kb. 2—10 eV) a felület visszaszórja és a mintegy 0,5 eV alatti, a felületi és tömbi fotonok, ill. az adszorbátum rezgési gerjesztése következtében fellépő energiaveszteséget a szög és az energia függvényében mérjük (ld. még EELS).	Kötési geometria, felületi atomrezgések
IRAS	Infravörös reflexiós abszorpciós spektroszkópia [22,26]	A felület IR fotonokat ver vissza. Az IR intenzitás csillapítását a frekvencia függvényében mérjük. Ez az adszorbeált molekulák rezgési gerjesztési spektrumát adja ki. Az érzékenységet javító újabb fejlődés egykristályfelületeken is lehetővé teszi az IRAS méréseket.	Molekulaszerkezet
ISS	Ionszóródásos (ion scattering) spektroszkópia [13,22]	Az ionokat a felület rugalmatlanul szórja. A felület kémiai összetételét a felületi atomokon lejátszódó momentumátvitelből lehet meghatározni. A gerjesztő ionok energiatartománya 1 keV és 10 MeV között van. Kisebb energiák inkább felületérzékenyek. Nagyobb energiák esetén a módszert Rutherford-visszaszóródásnak (Rutherford Back-Scattering, RBS) is nevezik.	Felületi összetétel, illetve szerkezet
LEED	Kisenergiájú elektrondiffrakció (low energy electron diffraction) [13,15,21,22,24,27]	Az 500 eV alatti, monoenergetikus elektronokat a felület visszaszórja és intenzitásukat a szög és az energia függvényében mérjük. Ez a felülethez közeli rétegek szerkezetéről ad felvilágosítást.	A felület atomi és molekuláris szerkezete
	Neutrondiffrakció [28]	Nem elsősorban felületi módszer, de nagyfelületű minták neutrondiffrakciós vizsgálata fontos információt szolgáltathat az adszorbeált molekulákról, illetve a felületi fázisátmenetekről.	Molekulaszerkezet
NMR	Mágneses magrezonancia (nuclear magnetic resonance) [29]	Nem elsősorban felületi módszer, de nagyfelületű (1 m^2 feletti) minták NMR vizsgálata fontos információt szolgáltathat a molekulák adszorpciójának geometriájáról. Az atommagok mágneses momentuma egy külső mágneses térrel kerül kölcsönhatásba, amiből a minta mágneses tulajdonságaira jellemző spektrum nyerhető. A jelintenzitás arányos az aktív képződmény koncentrációjával. A módszer mágnesesen aktiválható atommagokra korlátozódik.	Kémiai állapot

Rövidítés	Megnevezés	Leírás	Elsődleges felületi információ
RHEED	Refluxiós nagyenergiájú elektrondifrakció (reflection high-energy electron diffraction) [21,22,24]	A felületre majdnem érintőlegesen beeső, kb. 1–20 keV monoenergetikus elektronok rugalmasan szóródnak és a kis szögek tartományában az energia és a szóródási szög függvényében mérhetők. Nagy energiáknál a visszaszóródás kevéssé fontos. A majdnem érintőleges beesést („glancing incidence") a felületi érzékenység növelése céljából kell alkalmazni.	Felületi szerkezet, vékonyrétegek szerkezete
SFG	Frekvencia-összegző spektroszkópia (sum frequency generation) [30,31]	Az SHG-hez hasonló (lásd ott), de a lézer kimenő jelét egy látható és egy hangolható infravörös (IR) nyalábra osztjuk. A két sugárnyaláb a felületen találkozik. A frekvenciaösszegzett jelet az IR frekvencia függvényében mérjük. Ez az adszorbeált molekulák rezgési színképét adja meg.	Molekulaszerkezet
SHG	Második felharmonikus generálása (second harmony generation) [30,32]	A felületet nagyintenzitású lézerrel világítjuk meg. Ez nem lineáris optikai folyamatokon át a második felharmonikus frekvenciájának megfelelő fotonokat gerjeszt. Számos anyag esetében csak a felületen vannak olyan szimmetriaviszonyok, amelyek SHG jelet adhatnak. A nem lineáris polarizálhatóság tenzora az adszorbeált atomok minőségétől, illetve geometriájától függ.	Elektronszerkezet, a molekulák irányítottsága
SIMS	Szekunder ion-tömeg-spektrometria [13,22,33]	A felület ionbombázása ionokat vagy ionklasztereket lök ki, amelyeket tömegspektrométerrel detektálhatunk. A felület kémiai összetétele és a felületi kötésre vonatkozó részleges információ nyerhető a SIMS-fragmentumok összetételéből.	Felületi összetétel
STM	Pásztázó alagútmikroszkópia (scanning tunneling microscopy) [14,17,34]	A felületek topográfiáját egy tűszonda segítségével végzett mechanikus pásztázással vizsgáljuk. A minta és a szonda közti távolságot a kettő közti alagútáram jelzi. A felület Angström-felbontású képe rutinszerűen nyerhető.	Atomi szintű felületi szerkezet
TEM	Transzemissziós elektronmikroszkópia [24,35,36]	Gondosan készített és orientált tömbi minták felületéről a TEM is felvilágosítást adhat. Kristályperemeken valódi képek nyerhetők, és megfigyelhetők a felület kristálylapjai, illetve a felületi diffúzió. A rekonstruált felületeknek a tömbi diffrakciós képre szuperponálódott diffrakciós mintája a felületi szerkezetről további információt szolgáltathat.	Felületi szerkezet
TDS	Hevítéses (thermal) deszorpciós spektroszkópia [22,37,38]	Adszorbátummal borított felületet hevítünk, általában egyenletesen és a deszorbeálódó atomokat, illetve molekulákat tömegspektrométerrel detektáljuk. Ez az adszorbeált képződmények jellegéről, az adszorpciós energiáról és valamelyest a felületi szerkezetről ad információt.	Összetétel, adszorpciós hő, felületi szerkezet
TPD	Hőmérsékletprogramozott (temperature programmed) deszorpciós spektroszkópia [22,37,38]	A TDS-hez hasonló, de a felület hevítése nem feltétlenül egyenletesen történik, hogy az adszorpciós energiáról szelektívebb információt lehessen kapni. [A fordító megjegyzése: a magyar szóhasználat a TDS-t és a TDP-t nem különbözteti meg élesen]	Összetétel, adszorpciós hő, felületi szerkezet

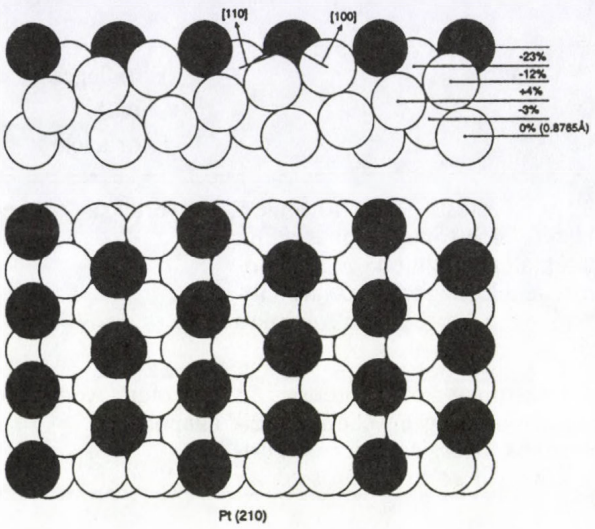
Rövidítés	Megnevezés	Leírás	Elsődleges felületi információ
UPS	Ultraibolya sugárzással gerjesztett fotoemissziós spektroszkópia (ultraviolet photoemission spectroscopy) [13,15,21,22]	A vegyérték- ill. a vezetési sávból fotongerjesztés során kilépő elektronokat energiájuk függvényében detektáljuk a felületközeli állapotok elektronsűrűségének meghatározására. Információ nyerhető az adszorbátumok felületi kötésenergiájáról.	Vegyértéksáv szerkezete
XPS	Röntgensugárzással gerjesztett fotoemissziós spektroszkópia (X-ray photoemission spectroscopy) [13,21,22,39]	Az atomok törzselektronjai közül fotoemittált elektronokat energiájuk függvényében észleljük. A törzselektronok energiaszintjének eltolódásai az atomok kémiai környezetéről adnak felvilágosítást.	Összetétel, vegyértékállapot
XRD	Röntgendiffrakció (X-ray diffraction) [40]	Az érintőleges beesési szöget („glancing incidende") nagyon megközelítő röntgendiffrakciónál a teljes visszaverődés felületi érzékenységet biztosít. Az így nyert információ jól ismert módszerekkel értelmezhető. Nagyon nagy röntgensugárfluxus kell az egykristályok felületének érzékelhető vizsgálatához. A tömbi röntgendiffrakció alkalmas fémorganikus klaszterek szerkezetének meghatározásához, amelyek analógok lehetnek a felületi szerkezetekkel. A röntgendiffrakció hasznos nagyfelületű minták szerkezetének meghatározásához.	Felületi szerkezet

A legtöbb felületvizsgáló módszer nagyvákuumot igényel, ezért nagy nyomásokon nem használható. A korlát megkerülésére nagynyomású („környezeti") cellát fejlesztettünk ki[10]. Az elemzendő mintát a környezeti cellában először olyan nagy nyomásnak és/vagy magas hőmérsékletnek tesszük ki, amelyek megfelelnek a gyakorlatban hasznosítható reakciókörülményeknek. A mintát ezután átvisszük — anélkül, hogy levegővel érintkezne — az evakuált UHV kamrába, ahol elvégezzük a szükséges felületanalízist (a minta felületét célszerű a kezelés *előtt és után is* jellemezni).

Az elmúlt öt év során különösen két felületi technika bizonyult alkalmasnak molekuláris szintű kémiai információ szolgáltatására mind kis, mind nagy környezeti nyomásokon végzett kémiai folyamatokkal *egy időben*[11]: ezek a pásztázó alagútmikroszkópia (STM) és a frekvenciaösszegző felületi rezgési spektroszkópia (SFG). Mindkét módszer *14 nagyságrendet felölelő nyomástartományban* ($10^{-10}-10^{4}$ torr) alkalmazható anélkül, hogy a térbeli vagy energiafelbontás romlana. E két módszer segítségével mind a szubsztrátum, mind az adszorbeátum szerkezetét nagy nyomásokon végzett reakció *közben* is vizsgálhatjuk. Egy ilyen, in-situ STM számára készített berendezést mutat az 5. ábra.

A mintaelőkészítés a felületvizsgálatok fontos része. Az egykristályok irányítottságát röntgendiffrakcióval ellenőrzik, a kiválasztott kristályfelület mentén elvágják és polírozzák. Utána ionbombázással vagy kémiai kezeléssel eltávolítják a nemkívánatos szennyezéseket. A vékonyrétegeket vákuumpárologtatással (szublimációval) készítik és ionbombázással tisztítják, de használható a plazmával történő párologtatás (CVD) is. Nagy belső felületi anyagokat szol–gél lecsapással vagy magashőmérsékletű kalcinálással állíthatunk elő. A felület genezise és környezeti előélete elsődlegesen felelős annak szerkezetéért és összetételéért, ennélfogva ezeket igen gondosan kell szabályozni.

Az 1. táblázat kiválasztott felületkémiai módszereket ismertet, amelyeket a leggyakrabban használtak az elmúlt években a határfelületek atomi léptékű vizsgálatára. A módszer neve, közismert rövidítése szerepel [a nemzetközileg ismert angol megnevezést annak magyar fordítása mellett adjuk meg, de a rövidítést nem fordítjuk]. Egy-egy technika teljesítőképességének és korlátainak részletesebb ismertetése a megadott hivatkozásokban található [12–40]. Megadjuk azt is, milyen elsődleges felületi információ nyerhető az egyes technikák segítségével.



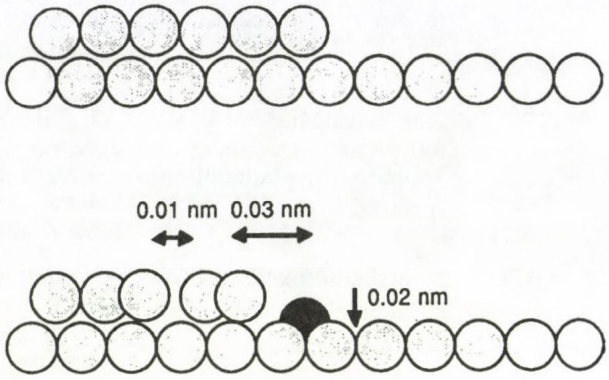
6. ábra

A platina (210) felületének relaxációja.

7. A molekuláris felülettudomány segítségével kapott néhány új felismerés

7.1 A felület szerkezete különbözik a tömbi szerkezettől

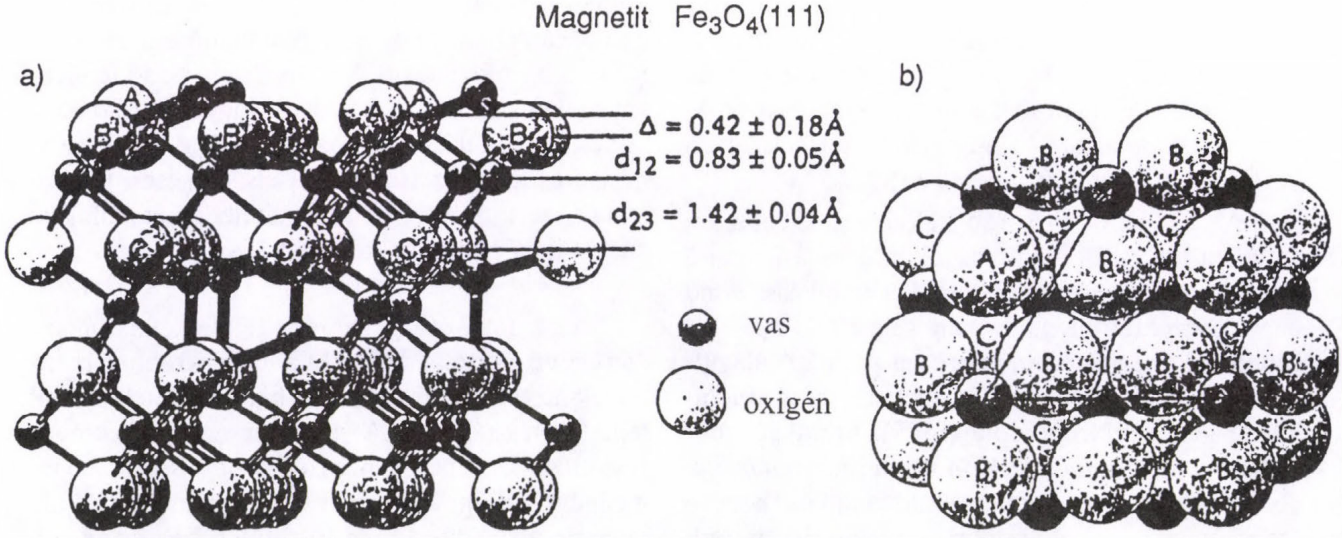
Az anyagok tiszta felületén két uralkodó jelenség figyelhető meg, amelyek megkülönböztetik őket a tömbi atomszerkezettől: a *relaxáció* és a *rekonstrukció*[7]. A fémfelületek relaxációja során a legkülső atomréteg befelé mozdul el, miáltal az első és a második felületi réteg közti távolság megrövidül. Minél nyitottabb („durvább") a felület, annál nagyobb a relaxáció. Gyakran (de nem mindig) az első réteg összehúzódása a második réteg némi kitágulásával jár együtt (6. ábra). A durva peremeknél, mint pl. lépcsős felületeknél a lépcsőt alkotó atomok nagymértékben relaxálódnak, hogy a felület szabálytalanságát ellensúlyozzák. Ezt a 7. ábra mutatja.



7. ábra

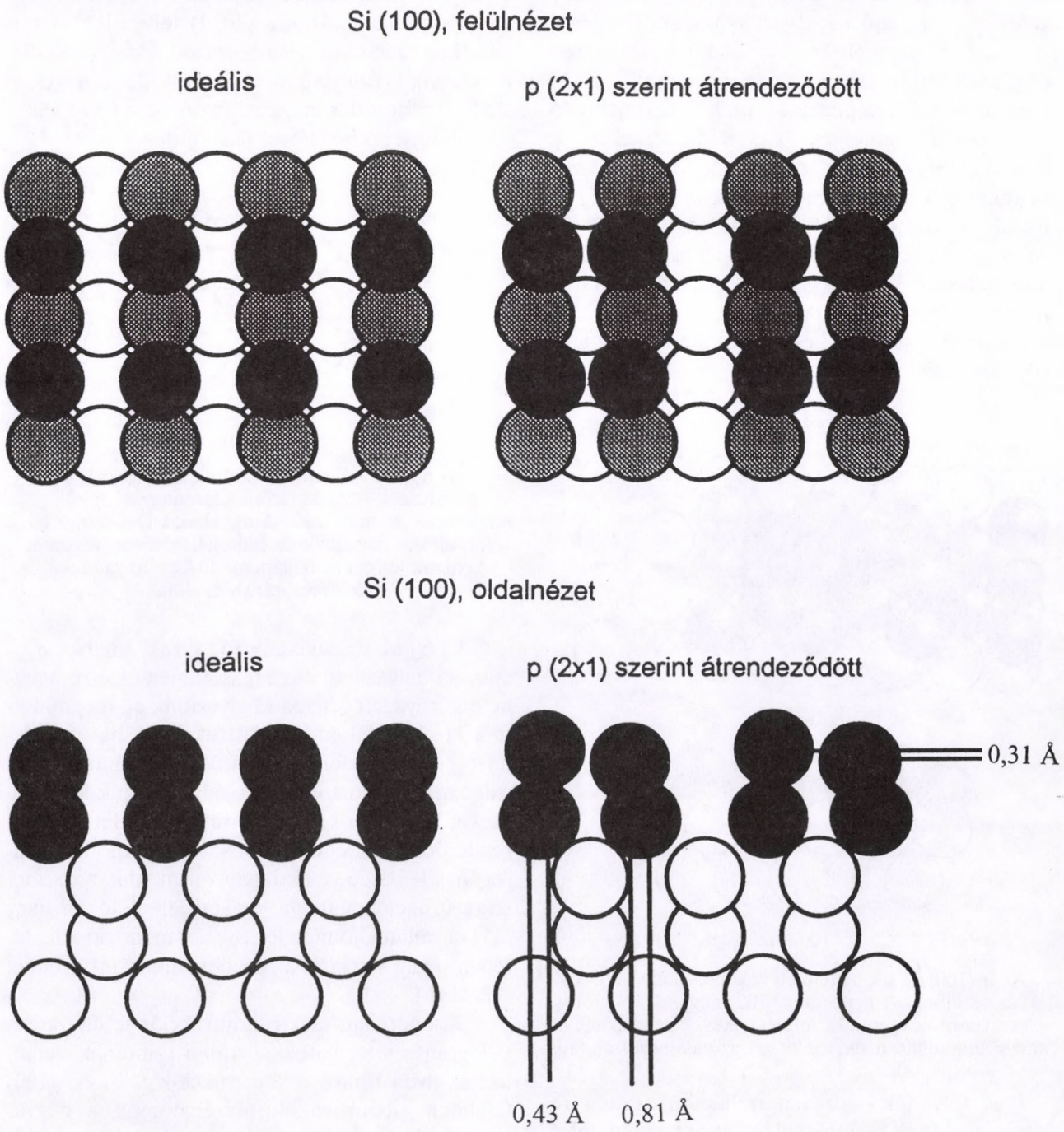
Tiszta felületen elhelyezkedő lépcső átrendeződése. Mindegyik atom úgy mozdul el, hogy koordinációja megközelítse az optimálist, így a lépcsők éleinek közelében „hasadékok" keletkeznek.

Az ionos felületeken a felületi relaxálódás egészen más. A 8. ábra mutatja, mi történik a vas-oxid felületén[41]. A tömbi vas-oxid váltakozva oxigén- és vasionok rétegeiből áll, ahol a vasionok tetraéderes, illetve oktaéderes helyzetet foglalnak el. A felületen a kétfajta ion úgy mozdul el, hogy a pozitív és a negatív ionok majdnem egy síkba



8. ábra.

A Fe_3O_4 (111) felületének oldalnézete (a) és felülnézete (b) az atomtávolságok relaxációjával együtt. A tömbi értékek ennek megfelelően $\Delta = 0{,}63$Å, $d_{12} = d_{23} = 1{,}19$ Å. Az A és a B rétegek egymástól mintegy 0,46 Å-nyire eltávolodtak egymástól.

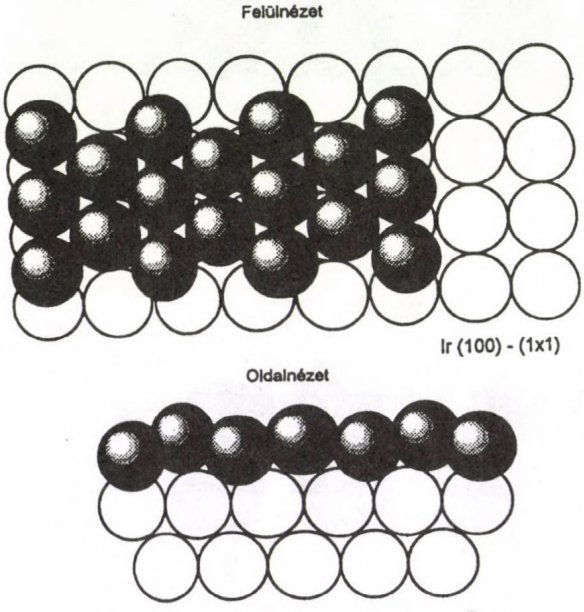


9. ábra
A Si (100) felületének átrendeződése.

kerülnek. Valószínűleg a töltéssemlegesség szükséges feltételének következtében, egy ilyen felületi szerkezet termodinamikailag stabilisabb, mint a felváltva oxigénionokból és vasionokból álló. A felületek ilyen jellegű kitágulása nyilvánvalóan az ionos szilárd anyagoknak a tulajdonsága és a jövő kutatásai mutatják majd meg, mennyire általános ez a jellegű relaxáció.

A legtöbb szilárdtestben a kötések irányultsága miatt a felületi összehúzódás (kontrakció), vagy relaxáció kimozdítja az atomokat az optimális kötési helyzetükből. Ennek eredményeképpen az atomok nemcsak a felületre merőlegesen, hanem párhuzamosan is elmozdulnak. Ez újfajta felületi egységcella képződéséhez vezet. Ezt *felületi rekonstrukciónak* nevezzük[7]. Ennek talán a legnevezetesebb példája a Si (111) felületen keletkező (7 × 7) felületi szerkezet. A Si (100) felület szintén rekonstruálódik. A felületen lépcsősen eltolt dimerek képződése figyelhető meg, amelyek különböznek a felülethez közeli tömbi Si-atomok elhelyezkedésétől (9. ábra).

A Pt, az Au és az Ir (100) felületén négyzetes szimmetriájú egységcelláknak kellene lenniük, ezek hexagonális egységcellájú felületté rendeződnek át[42]. Ezt a 10. ábra mutatja. STM-vizsgálatokkal leképezhetők ezek a rekonstruálódott felületek, amelyek az eredeti szerkezetű területekkel egyidejűleg léteznek, különféle adszorbeátumoktól eredő szennyezések miatt. A jég felületén a vízmolekulák nagyon nagy amplitúdóval (0,24 Å) rezegnek a jég belsejében lévő H_2O-molekulákhoz képest (0,1 Å)[43]. Ez a mozgás a felületet „lágyítja" és valószínűleg ez az oka a jég rendkívül kis súrlódási együtthatójának, azaz a jég síkosságának.



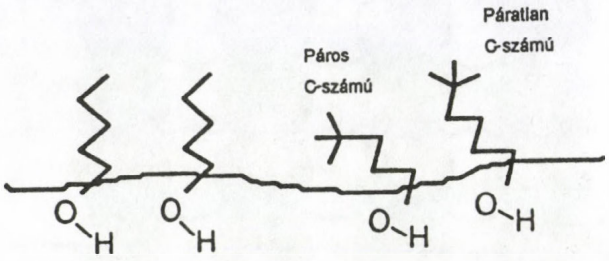
10. ábra

Az Ir (100) – (1 × 5) felületi rekonstrukció felül- és oldalnézetben. A nyitottabb (100) négyzetrács szoros illeszkedésű hexagonális felületi réteggé rendeződik át, amely nem teljesen sík, amint azt az oldalnézet mutatja.

A folyadék–gőz határfelületen szintén rekonstruálódnak a molekulák, amint ezt a folyékony alkohol felületére vonatkozóan a 11. ábra mutatja. Az alkoholmolekulák OH-csoportja befelé mutat, feltehetően azért, hogy a hidrogénkötések optimálisak legyenek. Az alkánláncok a felülettől kifelé mutatnak. Ezt az orientációt nem lineáris frekvenciaösszegző spektroszkópiával (SFG) könnyen ki lehetett mutatni[44].

7.2. Adszorbeátum által előidézett felületi rekonstrukció

Ha a tiszta felületeket kemiszorbeált anyag közel egy monorétege borítja, a felület szerkezete látványosan átrendeződhet. Ezt talán a legjobban a Kruse[45] által ródium-téremissziós-csúccsal végzett térionmikroszkópiás (FIM) felvételek mutatják. Ha a csúcsokon szén-monoxid adszorbeálódik, mindegyik kristálylap átrendeződik. Ez a nagyszabású átrendeződés megfordítható, ha a CO-t vákuumban történő hevítéssel eltávolítjuk.



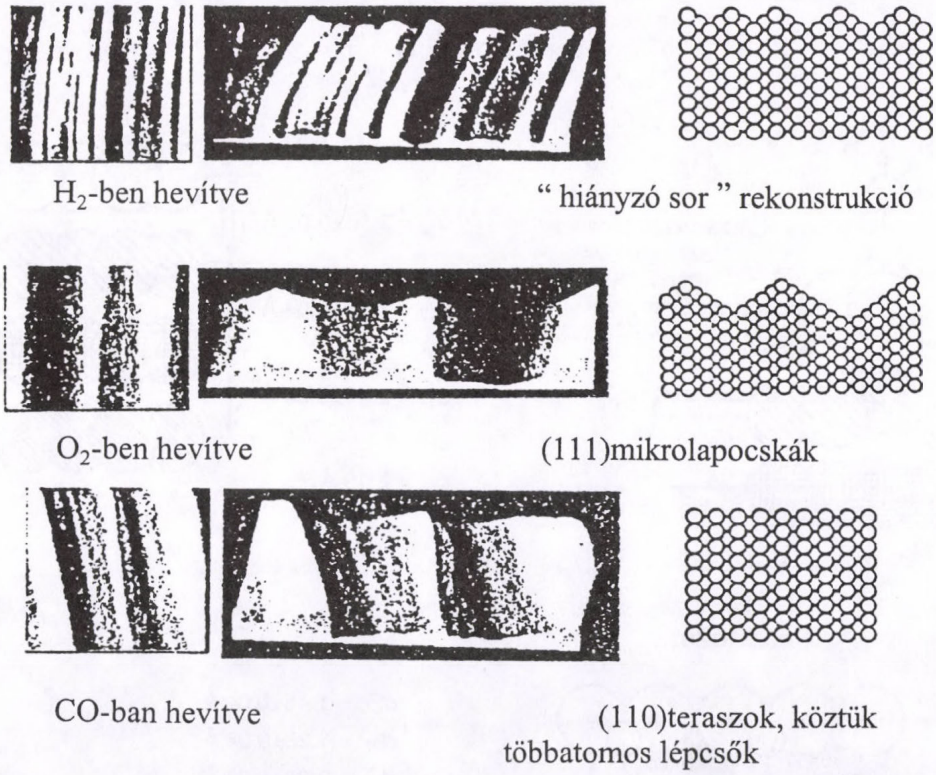
11. ábra

A normál szénláncú alkoholok molekulái a folyadék–gőz határfelületen nagymértékű rendezettséget mutatnak. A molekulák OH-csoportjai a folyadékba merülnek, és hidrogénkötések hálózatát hozzák létre, az alkilláncok pedig a folyadékkal ellentétes irányban állnak.

Új STM készülékünk (5. ábra), amelyet nyomás alá helyezhető és magas hőmérsékletre hevíthető környezeti cellában helyeztünk el, megmutatta a Pt (110) felület rekonstrukcióját, ha ezt a felületet 1 atmoszféra nyomású hidrogénnek, majd oxigénnek, majd szén-monoxidnak tettük ki[46]. Ha ezeket a felületeket hevítettük, a felület újra átrendeződik az eredeti rekonstruált állapotból; hidrogén jelenlétében az úgynevezett „hiányzó sor" rekonstrukciót mutatva, oxigén jelenlétében nagy (111) területek jönnek létre, szén-monoxid jelenlétében pedig visszaáll az eredeti sima (110) felület (12. ábra).

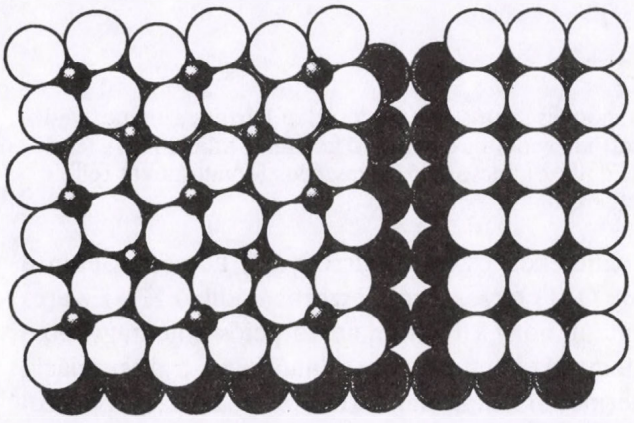
Kisenergiájú elektrondiffrakciós felület-kristallográfiás vizsgálatokkal atomi szinten követhetők az ilyen típusú rekonstrukciók[47]. A Ni (100) felületen adszorbeálódott szénatomok a négyes szimmetriájú atomközi helyeket foglalják el (13. ábra). A szén–fém kemiszorpciós kötésképződés folytán a felületi fématomok elmozdulnak az adszorpciós helytől, feltehetően azért, hogy helyet adjanak a közéjük ékelődő szénatomnak, amely ezáltal mélyebbre süllyed a felületbe és kötést létesít a második rétegben lévő szénatomokkal is. A kemiszorpciós hely körüli ilyenforma expanzió rácsfeszültséget idéz elő, amit a felületi egységcella elfordulása enyhít (13. ábra).

Ha a Fe (110) kristálylapra kén adszorbeálódik, az S-atom a szomszédos Fe-atomokat úgy húzza magához a kemiszorpciós hely környezetében, hogy 4 egyenlő hosszúságú Fe–S kötés képződjön. Ezeknek a kötéseknek az erőssége kom-



12. ábra

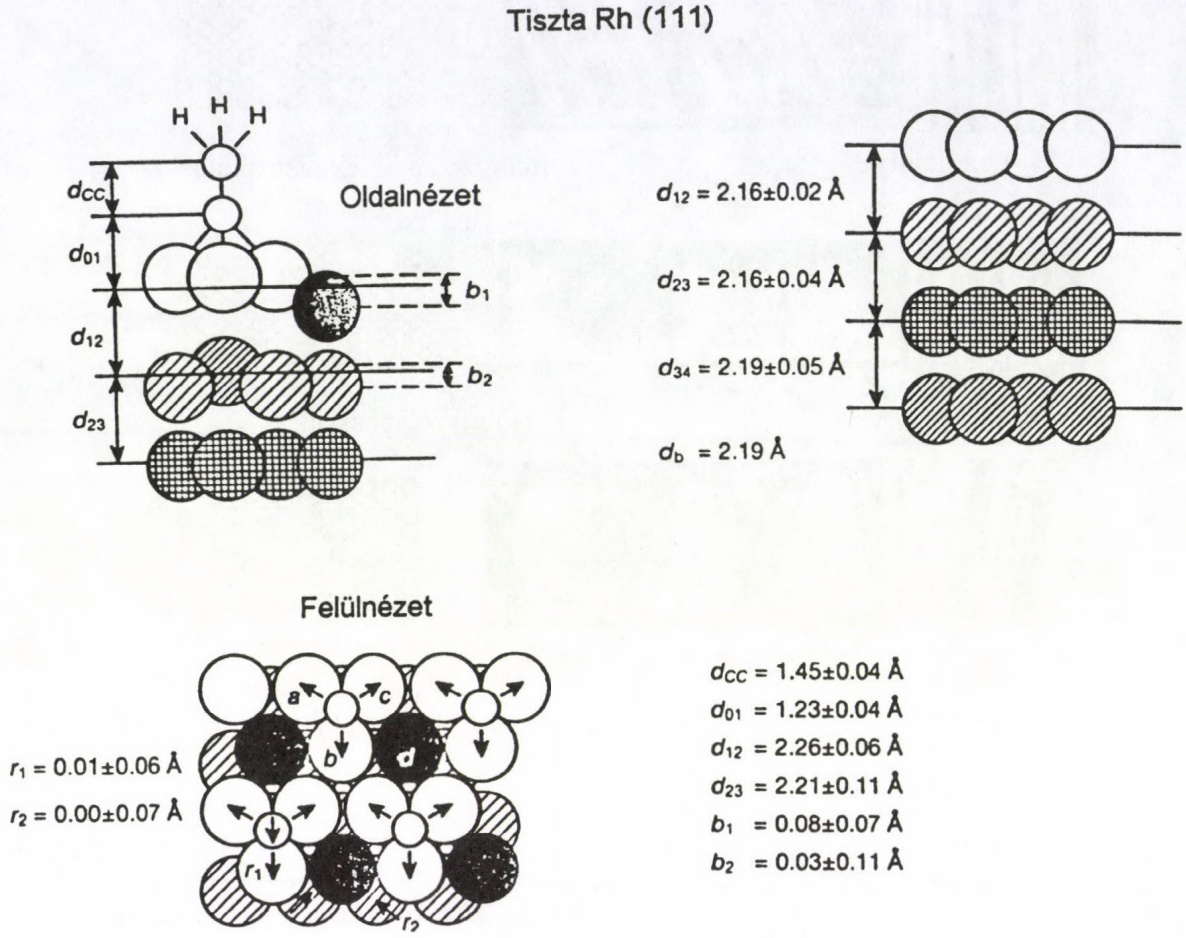
Pt (110) felület adszorbátum hatására előálló felületi rekonstrukciója. (a) Hidrogénben 425 K-en 5 óra hosszat hevítve ($n \times 1$) rendezetlen „hiányzó soros" (missing row) átrendeződés lép fel. Függőleges felbontás 10 Å. (b) Oxigénben 425 K-en 5 óra hosszat hevítve. Függőleges felbontás: 25 Å. (c) Szén-monoxidban 425 K-en 4 óra hosszat hevítve. Függőleges felbontás: 42 Å.



13. ábra

A Ni (100) felület átrendeződése szén kemiszorpciójának hatására.

penzálja a fém–fém kötésnek az átrendeződés által okozta gyengülését. Ha NO adszorbeálódik Ni (110) felületen, a molekula a hármas szimmetriájú, ún. szoros illeszkedésű hexagonális (hcp) atomközöket foglalja el. Ez azt jelenti, hogy a kemiszorpciós hely alatt a második rétegben egy másik fématom található. A kemiszorpció ezt a felület alatti fématomot felfelé mozdítja el és a fémfelület hullámossá válik. Ha etilén adszorbeálódik a Rh (111) felületén, etilidin-molekulát képez, egy hármas szimmetriájú atomközi — ebben az esetben szintén hcp — helyen. Ezt mutatja be a 14. ábra. A fématomok eltávolodnak a hcp-helyhez kötődő szénatomtól és ez lehetővé teszi, hogy a szénatom a közvetlenül alatta, a második rétegben lévő fématommal összekötődjék[48]. Pt (111) felületén az etilén szintén etilidin-molekulát képez, de ebben az esetben a hármas szimmetriájú kötő hely egy szoros illeszkedésű köbös (fcc) hely. Ebben az esetben a kötő hely alatt nincsen fématom a második rétegben. Ebben az esetben a felületi fématomok befelé mozdulnak el, a lehető legerősebb fém–szén-kötést képezve; ebben az esetben is megváltoznak a felületi fém–fém-atomtávolságok. A kemiszorpciós helytől számítva második fématom lefelé mozdul el és a felület hullámos lesz. Úgy tűnik, hogy a felületi kötés „klaszter-jellegű"; az adszorbátum körüli második legközelebbi fématomok mozdulnak el, hogy a felületi kémiai kötéseket optimalizálják. A mindig



14. ábra

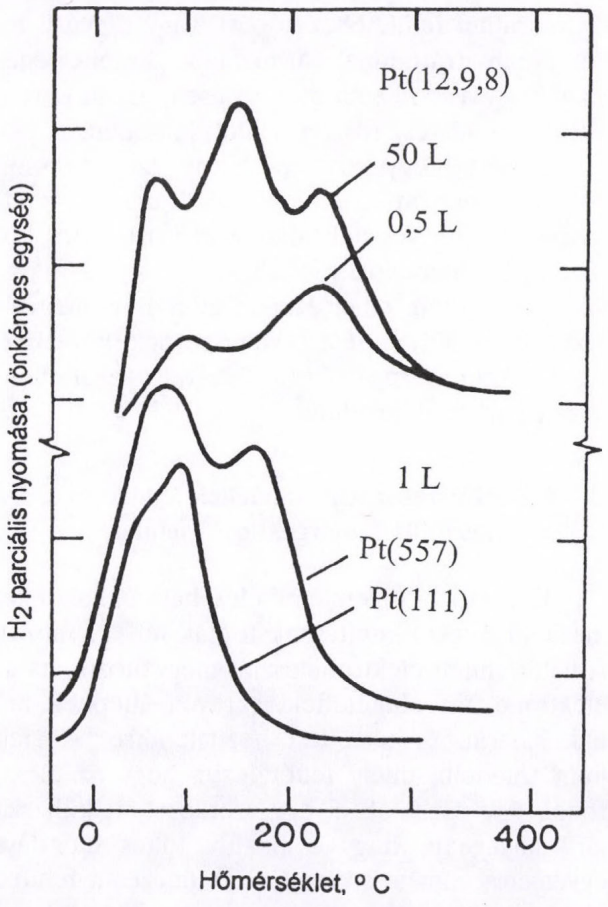
Az etilidin szerkezete Rh (111) felületen. Az etilidin a hexagonális szoros illeszkedésű lap hármas szimmetriájú atomközeihez kötődik. A második atomrétegben e hely alatt közvetlenül egy másik fématom található. A felső fémréteg adszorpció hatására bekövetkező torzulása az etilidinhez kapcsolódó szomszédos fématomokat felfelé húzza a felületi síkból.

exoterm adszorpciós hő fedezi a második szomszédok elmozdulásából eredő fém–fém-kötés gyengülésének energiaigényét.

7.3. A durva felületeken játszódnak le a kémiai reakciók

A felületi rendezetlenségek, lépcsők, fűrészfogak nagyon hatékonyan szakítják el az adszorbátumok kémiai kötését, és ezek a helyek aktívak a katalízisben is. Ez a legkönyebben a H_2 hőmérsékletprogramozott deszorpciója (TPD) segítségével illusztrálható különböző, sík, lépcsős és fűrészfogas Pt-felületekről (15. ábra). A hidrogéndeszorpció maximuma a fűrészfogas felületek esetében esik a legmagasabb hőmérsékletekre, valamivel alacsonyabb hőmérsékleteken található lépcsős felületeken és a legalacsonyabb hőmérsékleten a sík (111) teraszokról deszorbeálódik a H_2. Ez arra mutat, hogy a H-atom adszorpciós hője nagyobb a nem tökéletes lapokon. Ennélfogva a disszociáció termodinamikai hajtóereje biztosan nagyobb ezeken a nem síkszerű helyeken, ami megmagyarázhatja e helyek fokozott aktivitását a kötések felszakításában.

Nehéz azonban megérteni, miért nagyobb a katalitikus aktivitása ezeknek az erősen adszorbeáló helyeknek. Ezt mutatja a 2. táblázat. A H_2/D_2 cserereakció bekövetkezésének valószínűsége molekulasugár-szóródásos kísérletekben mérve kis nyomásokon közel egységnyi egyetlen szóródási esemény alatt, míg a reakció valószínűsége nem éri el a kimutatási határt (kisebb, mint 10^3) a sík (111) lapokon. Hogy lehetséges az, hogy az



15. ábra

Hidrogén hőmérsékletprogramozott deszorpciója platina sík (111), lépcsős (557) és „fűrészfogas" (kinked) (12,9,8) felületéről.

erősen adszorbeáló lépcsőhelyek, ahol az adszorbeált H tartózkodási ideje nagy kötési energiája folytán lassú, ugyanakkor a gyors reakció helyei is?

2. táblázat

A $H_2 - D_2$ izotópcsere felületérzékenysége kis (kb. 10^{-6} torr) nyomásokon

Felület	A reakció valószínűsége
Lépcsős Pt (332)	0,9
Sík Pt (111)	$\sim 10^{-1}$
Tökéletesen hibamentes Pt (111)	$\leq 10^{-3}$

Egy lehetséges magyarázat lehet az, hogy az erősen adszorbeált hidrogén átstrukturálja a felületet a lépcső közelében, ezáltal aktív helyeket hoz létre a katalitikus cserefolyamat számára. A molekulaszóródásos kísérletek kis nyomásán, a kis borítottság folytán, a felület sík részei változatlanul maradnak.

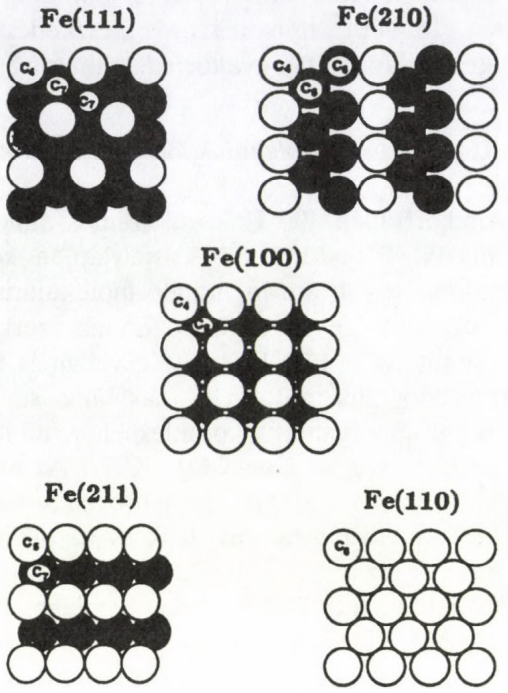
A lépcsős Ni-felület hasonlóképpen sokkal alacsonyabb hőmérsékleten (15 K alatt) dehidrogénezi az etilént, mint a Ni (111) síklapja (kb. 230 K-en). A nyíltabb (111) és (211) vasfelületek több nagyságrenddel aktívabbak az ammóniaszintézisben (16. ábra), mint a szoros illeszkedésű Fe (110) kristálylap, amely gyakorlatilag inaktív[49].

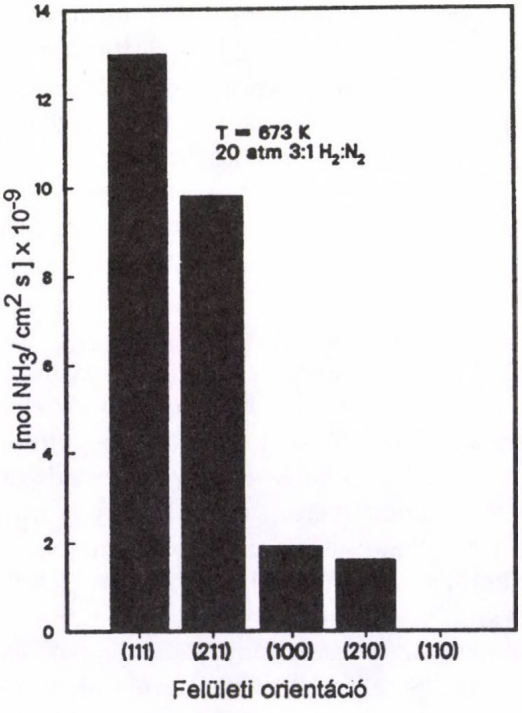
7.4. Az adszorbeált molekulák klaszterszerű kötése

Amikor etilén 300 K körül számos átmeneti fém, pl. Pt, Rh, Pd (111) kristálylapján kemiszorbeálódik, a 14. ábrán látható molekuláris felületi vegyületté rendeződik át. Ennek szerkezete — amint azt a LEED segítségével mért felületi krisztallográfia mutatja — nagyon hasonló a többmagvú fémorganikus komplexekhez, mint. pl. az Os_3CCH_3 vagy a $Co_3(CO)_9CCH_3$. Az átrendeződött etilént — amely egy hidrogénatomot is elvesztett — *etilidinnek* nevezzük és az alkilidincsoportba tartozik (általános képletük C_nH_{2n-1}), amelyek a felületi és fémorganikus kémiában megszokott szubsztituensnek számítanak. A kemiszorbeált etilidin rezgési színképe nagyon hasonló a három szénatomot tartalmazó Os_3CCH_3-éhoz. A C–C kötéstávolság (1,45 L) valamivel rövidebb az 1,54 L (0,145 nm) hosszúságú egyszeres C–C kötéstávolságnál, éppúgy, mint a klasztervegyületekben. Így a kemiszorbeált etilén felületi kémiai kötései első közelítésben egy legalább három fématomot tartalmazó klaszterszerű kötésnek tekinthetők. A gázfázisú etilén kettős C–C kötésrendje közel egyszerre csökken a kemiszorpció következtében. Az alkének és alkinek kötésrendjének hasonló csökkenése fémeken történő kemiszorpció során általános jelenség, ami töltésátmenetre utal a molekulákról a fémekre[50].

A benzol fémeken rendszerint úgy adszorbeálódik, hogy gyűrűje a felülettel párhuzamos (bár hidrogénvesztéssel más konfigurációkban is adszorbeálódhat). A fém felé történő töltésátmenet miatt, a C–C kötés megnyúlik az adszorpciós hely szimmetriájához viszonyítva. A gyűrű még meg is hajolhat és a két átellenes szénatom közelebb kerül a felülethez, mint a többi négy. A C–C kötés szintén torzulhat vagy megnyúlhat, ha a benzol fémklaszterekhez kötődik fémorganikus komplexekben. Így tehát a klaszterszerű kötésmodell a kemiszorbeált benzol esetében is érvényes lehet[51].

Az adszorbeált molekulák kötésének képe bonyolultabb, ha ugyanazon a molekulán több hely is alkalmas kötés kialakítására. Például a piridin (C_5H_5N) vagy a nitrogénatom szabad elektronpárján át, vagy pedig az aromás gyűrű π-elektronjainak részvételével kötődhet a felülethez. Így tehát a fém jellegének, a szubsztrátum kötés létesítésére alkalmas geometriájának, az ad-





16. ábra

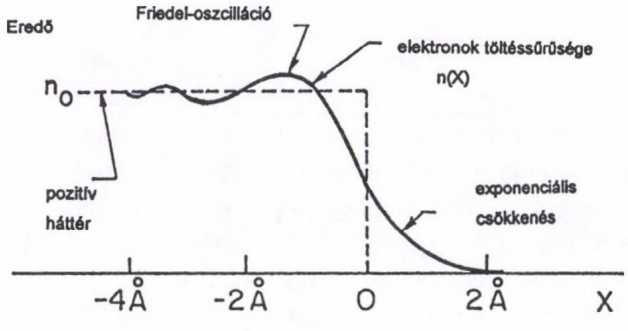
Vas-egykristály (211), (100), (210) és (110) felületeinek idealizált képe. Mindegyik felületi atom koordinációját is bemutatjuk. Az alatta levő oszlopdiagram a megfelelő egykristályfelületek aktivitásával arányos az ammónia szintézisében.

szorbátum borítottságának vagy a hőmérsékletnek a függvényében a molekula vagy állhat ferdén a szubsztrátum felületéhez képest, vagy a gyűrű lehet a szubsztrátummal párhuzamos, de lehetséges az is, hogy a molekula merőlegesen áll, ha csak a nitrogénatom vesz részt a felületi kötésben.

Túlzott leegyszerűsítés lenne azt gondolni, hogy a szubsztrátum atomjai közül csak a szomszédos atomok vesznek részt a kemiszorpciós kötésben. Bizonyítékok vannak arra, hogy a második szomszédban elhelyezkedő atomok is megváltoztathatják helyzetüket a kemiszorpció következtében a kemiszorpciós kötés felé vagy azzal ellentétes irányban elmozdulva.

8. A felületeket leíró modellek fejlődése: a flexibilis („mozgékony") felület

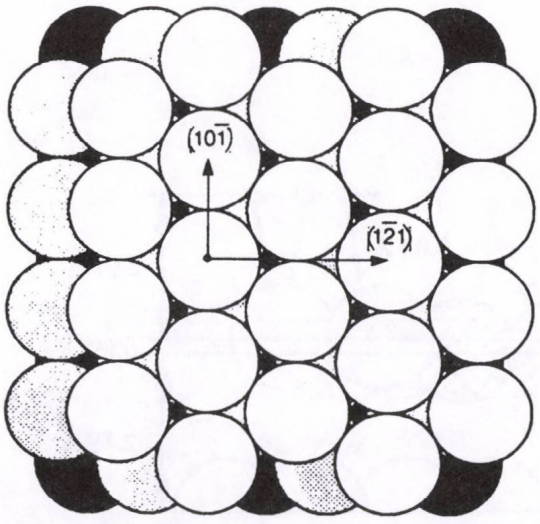
Kezdetben a felületet éles határokkal jellemezhető diszkontinuitásnak fogták fel (17. ábra). A határfelületi elektroneloszlás megváltozik, ha az elektronok az alagúteffektus révén átlépnek annak határán és tértöltést hoznak létre. A „jellium" modell, amely feltételezte, hogy az elektronok úgy oszlanak el egy szerkezet nélküli szilárd anyagban, hogy a pozitív töltés eloszlása egyenletes legyen, sikeresen értelmezte a felületi elektromos tulajdonságok némelyikét, pl. a kilépési munka adszorpció által előidézett változásait[7]. Az ötvenes években kifejlesztett terasz–lépcső–fűrészfog modell (17. ábra) feltételezte, hogy a felület merev, a felületi atomok a tömbi egységcella által diktált egyensúlyi pozíciókban találhatók. A felület durva, a különböző helyek a legközelebbi szomszédok számával jellemezhetők. Ez a modell az elektronmikroszkópiás és a térionmikroszkópiás vizsgálatokból, valamint a kristálynövesztés és a szublimáció eredményeiből nőtt ki.



17. ábra

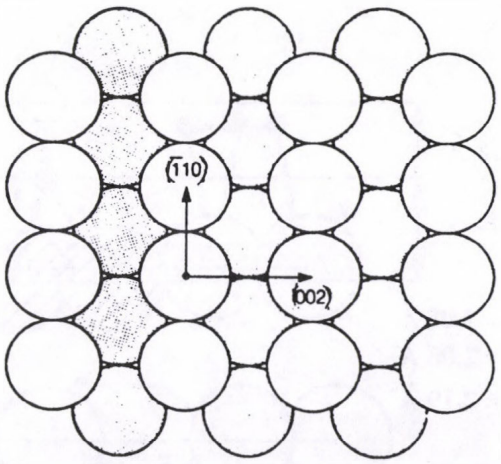
Az elektronsűrűség sematikus ábrázolása fémfelületen. A töltéssűrűség a fém–vákuum felületen oszcillál és újraeloszlik.

A korszerű felülettudomány rámutatott arra, hogy a relaxáció és rekonstrukció átrendezhetik a felületi atomokat. Atomok vagy molekulák ad-



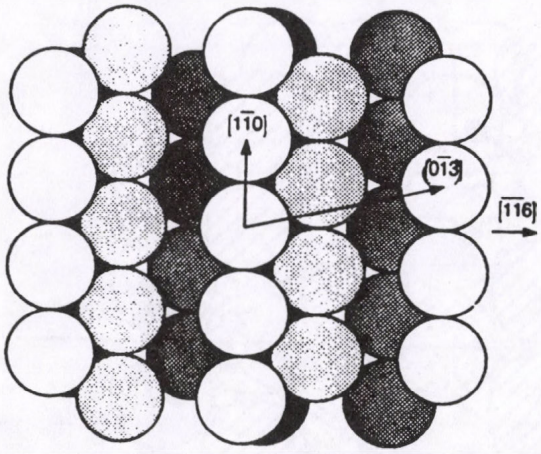
fcc (111)

sík felület – a legmerevebb



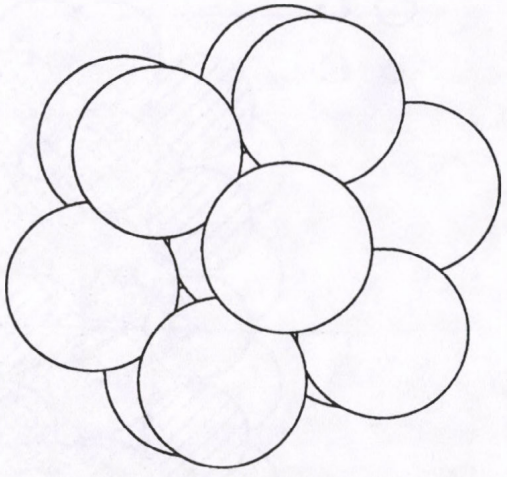
fcc (110)

nyílt síklap – kevésbé merev



fcc (331)

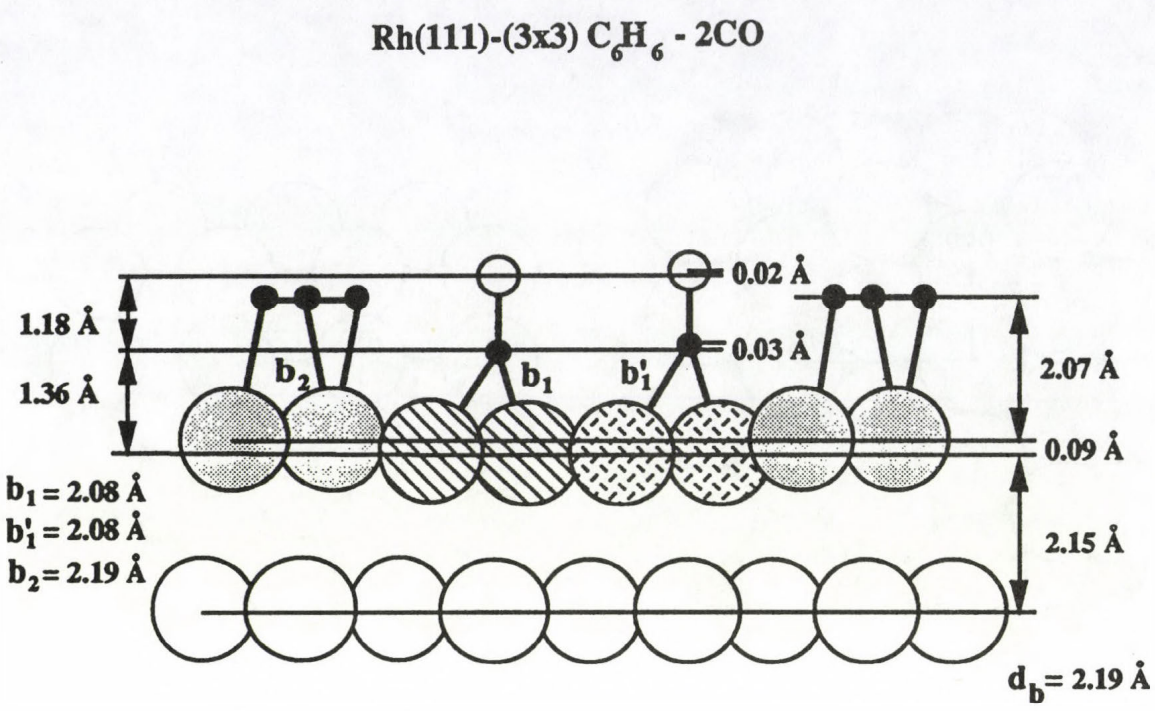
lépcsős felület – kevésbé mozgékony

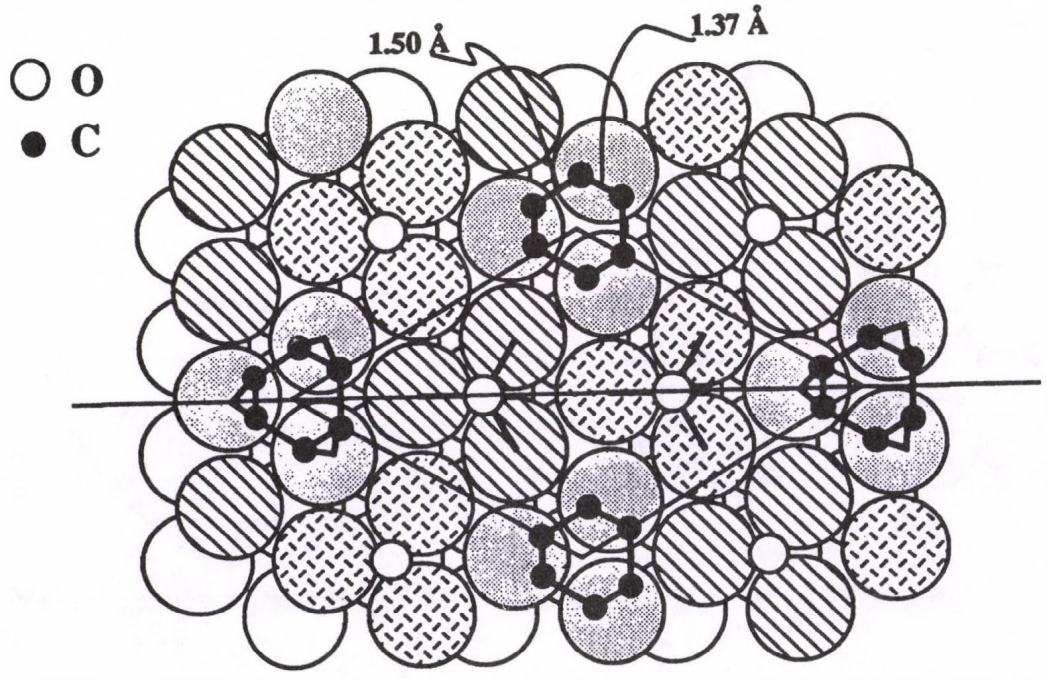


klaszter – a legmozgékonyabb

18. ábra

A flexibilis vagy „mozgékony" felület. Négy felületi szerkezetet mutatunk be. Lapcentrált köbös (fcc) rácsú fémek szoros illeszkedésű (111) felületén a legnagyobb az atomok koordinációja, relaxációjuk kicsi és az adszorbátumok nehezen tudják a felületet átrendezni. A klaszterek atomjainak a legkisebb a koordinációs számuk, ezt nagymérvű relaxáció kíséri és termodinamikailag itt a legkedvezőbb az adszorbátum által indukált átrendeződés. Ez a legmozgékonyabb felület. A nyíltabb (110) és a lépcsős felület köztes helyet foglal el.





19. ábra

Benzol és szén-monoxid együttes adszorpciója Rh (111) kristályfelületen, ahogyan ezt a kisenergiájú elektronok segítségével nyert felületi krisztallográfia mutatja.

szorpciója ugyancsak megváltoztatja a felületi atomok elrendeződését. A felület szerkezete dinamikusan alkalmazkodik a kémiai környezet megváltoztatásához, ami rövid- és hosszú távú átrendeződésekhez vezethet. A felület ezek szerint nem merev („mozgékony" vagy „flexibilis") atomjai elmozdulnak, hogy alkalmazkodjanak a felületi kémia következtében előállt új optimális kötési helyzeteknek. Ez nagyméretű átrendeződésekhez vezethet, aminek következtében több atomnyi távolságú diffúzió következhet be[52]. A flexibilis felület modellje megmagyarázza, miért annyira aktívak a durva felületek, illetve a hibahelyek a felületkémiai folyamatokban. A kötések elszakadása és a katalízis leggyakrabban kis koordinációs számú helyeken, pl. lépcsőkön, a fűrészfogak csücskein vagy hibahelyeken, pl. oxidfelületek oxigénvakanciáin játszódik le. Minél kisebb a fématom koordinációja (azaz minél kevesebb közvetlen szomszédja van), annál könnyebben rendeződik át és foglalja el a felületi adszorpciós kötés számára optimális helyzetét. Így tehát az atomok durva felületeken vagy lépcsőkön könnyebben mozdulnak el és természetesen a legflexibilisebbek a kevés atomból álló klaszterek, ahol a koordináció kicsi (18. ábra). Nem meglepő ezért, hogy nanoklasztereket használunk a katalízisben (és sok esetben a kemiszorpció vizsgálatában is), hogy optimális kémiai — katalitikus vagy szorpciós — effektusokat kaphassunk. A flexibilis felület modellje megnyitja az utat a felületi jelenségek új szemlélete felé, ami elősegíti az adszorpciótól és a tapadástól (adhéziótól) a katalízisig terjedő jelenségek racionális értelmezését.

Az adszorbátum által indukált átrendeződés hozza létre a klaszterszerű fém—adszorbátum-kötéseket, amelyek akkor keletkeznek, ha a fématomok az adszorpciós hely környékén elmozdulnak. Ezáltal jönnek létre az optimális adszorbátum—szubsztrátum-kötések. Ez megmagyarázza a fémkatalizátorok változatos viseledését is. A platina oxidáló körülmények között (pl. metán égetésénél) egy bizonyos módon rendeződik át, redukáló atmoszférában pedig (pl. telítetlen szénhidrogének hidrogénezésénél) megint másképpen. Ezáltal különböző, de az adott reakció számára a legelőnyösebb aktív felületi szerkezetek jönnek létre.

9. Koadszorpció felületeken

A szelektív adszorpció vagy felületi kémiai reakciók vizsgálatakor két vagy több anyag egyidejűleg adszorbeálódik a felületeken (koadszorpció). E körülmények között a különböző adszorbátumok közti vonzás vagy taszítás módosítja az adszorbátum—szubsztrátum-kölcsönhatást. A vonzó adszorbátum—adszorbátum-kölcsönhatásra példa a benzol és a szén-monoxid koadszorpciója a Rh (111) felületen (19. ábra). Ezek a molekulák keverednek és vegyes egységcellákat képeznek, mivel a benzol elektrondonor, a CO pedig elektronakceptor a ródiumfémhez képest, amint azt a kilépési munka mérése igazolja[53]. Ha a benzol egyedül adszorbeálódik ugyanezen a felületen, konfigurációja hajlított: négy szénatomja egy bizonyos felületi helyhez kötődik, két másik atomja pedig egy másféle helyhez[54]. A koadszorpció során a benzolgyűrű kiegyenesedik. A benzol alatti fématomok pedig közelebb lesznek a tömbi elhelyezkedéshez (kevésbé relaxálódnak), mint a CO-molekula alatt. Ennélfogva a fémfelület meggyűrődik a koadszorbeált réteg alatt[48,55].

Két elektronakceptor, CO és kén, adszorpciójakor taszító adszorbátum—adszorbátum kölcsönhatás lép fel. A kén egymagában rendezett felületi szerkezeteket képez a Re (0001) és a Pt (111) felületeken; ezek a kénnel való borítottság függvényében változnak[56,57]. Ha a rendezett felületi kénréteget kis nyomáson (10^{-8} torr) CO-nak tesszük ki, mindkét fémfelületen a kénréteg kompresszióját észleljük, ami helyenként nagyobb kénborítottságot idéz elő[58,59]. A CO a kénréteg hézagjaiban adszorbeálódik. Kénnel borított lépcsős platina felületén a kén kétatomnyi magasságú lépcsőket hoz létre. Ezek koadszorbeált CO jelenlétében egyatomos lépcsőkké alakulnak át. A CO és a kén felváltva foglalják el a teraszokat. A kompresszió révén előálló újrarendeződést mind a LEED ábra, mind az STM megmutatta. Hevítésre a felületi réteg visszatér eredeti állapotába: a CO deszorbeálódik és a kénatomok visszakerülnek az üressé vált helyekre. Az atomok effajta kompressziója erősen kemiszorbeált rétegben egy másik adszorbátum hatására megmagyarázhatja az erősen kemiszorbeált, a reakcióban részt nem vevő rétegekkel borított fémfelületek katalitikus aktivitását.

Ha a kén egyedül adszorbeálódik lépcsős platinafelületen, a lépcsők átrendeződnek: magasságuk kétszeresére nő (tiszta fémen a lépcsők általában egy atom magasságúak). CO koadszorpciója esetén a lépcsős platinafelület visszarendeződik, egy atom magasságú lépcsők jelennek meg újra, és a köztük levő teraszokat felváltva CO, illetve kén borítja. Ez mutatja a két koadszorbeált anyag közti taszító kölcsönhatás uralkodó jellegét, amint azt STM is igazolja[60].

10. Az adszorpció függése a borítottságtól: felületi kémia nagy nyomásokon

A fémfelületek átrendeződését elősegíti, ha adszorbátumos borítottsága nő. Ezt a Re (0001) felületen adszorbeált S példáján határozták meg LEED segítségével[56]. A fématomok sokkal markánsabban rendeződnek át nagyobb kénborítottság esetén. A borítottság növelésének legegyszerűbb módja a gáztér nyomásának növelése, mivel a borítottság az adszorpciós izoterma által meghatározott módon nő a nyomással. Ilyen esetekben az adszorbátum–szubsztrátum-kölcsönhatás olyan új útjai nyílnak meg, amelyeket nem észlelhetünk kis nyomásokon (kis borítottságoknál).

A közelmúltban teljesen egyedülálló érzékenységű módszer jelent, meg, amely külső felületek atomi, illetve molekuláris szintű tanulmányozását teszi lehetővé nagynyomású gáz vagy folyadék jelenlétében[52,61]. A pásztázó tűszondás mikroszkópia (STM, ill. AFM, lásd az 1. táblázatot) képet alkot a felületről, amennyiben a felületi atomok vagy molekulák diffúziója nem túl gyors a tűszonda pásztázási sebességéhez (kb. 10 nm/ms) képest. Ez a módszer UHV-ben vagy nagy nyomású fluidum jelenlétében egyaránt használható, lehetővé téve a nyomástól függő változások tanulmányozását 13 nagyságrendet felölelő nyomástartományban. Egy, hidrogénnek, oxigénnek, illetve szén-monoxidnak kitett Pt (110) kristálylap STM felvételét mutatja a 12. ábra.

A frekvenciaösszegző spektroszkópiában (SFG) a felület két lézersugarat szór, az egyik az infravörös, a másik a látható fény tartományába esik. Frekvenciaösszegük két színű fényjelet produkál. Az infravörös lézer hangolásával meghatározható az adszorbeált molekulák rezgési spektruma. Egy ilyen, másodrendű folyamat esetében a kiválasztási szabályok szerint olyan kötések bocsátanak ki jelet, amelyek nélkülözik az inverziós szimmetriát. Ezek a felületi képződmények. Ennélfogva az infravörös spektroszkópiában fellépő, a szilárd-, gáz- vagy folyadékfázis szórásából eredő háttérkorrekciók szükségtelenek lesznek és a jel/zaj arány nagymértékben javul.

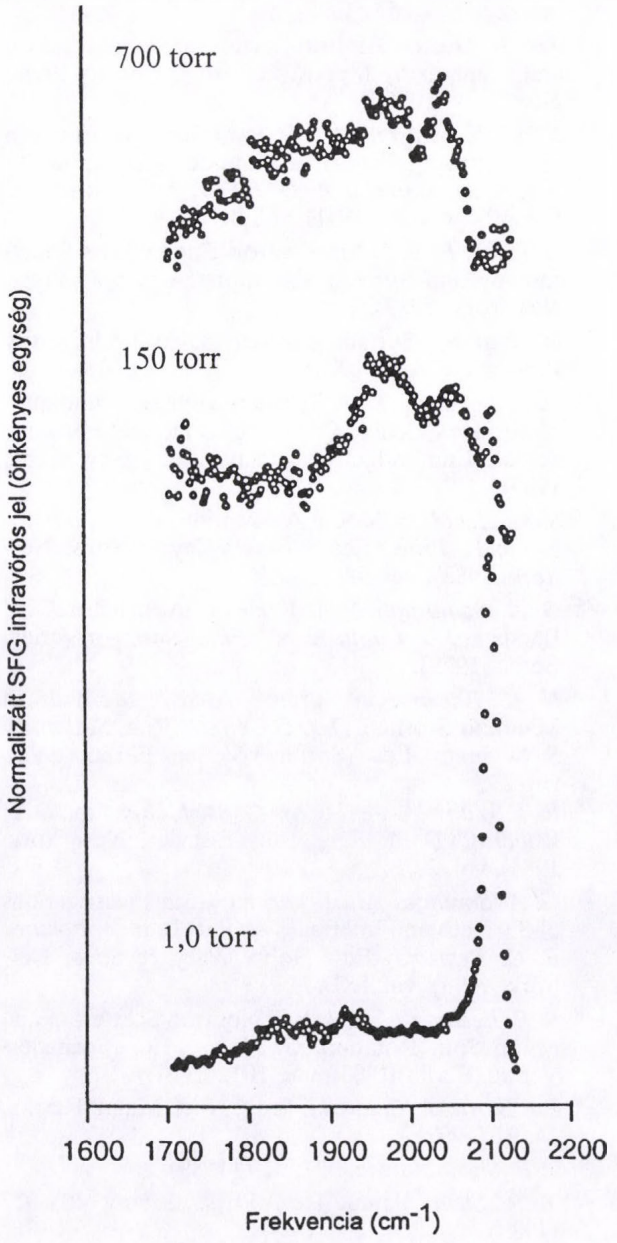
10.1. A CO adszorpciója Pt (111) felületen nagy nyomáson

A két fent említett módszer segítségével vizsgáltuk a CO adszorpcióját Pt (111) felületen a nyomás függvényében, a $10^{-8}-10^{3}$ torr nyomástartományban. A 20. ábrán a Pt (111) kristályon három különböző nyomáson lejátszódó CO-adszorpció után felvett SFG spektruma látható[62]. Az ugyanakkor meghatározott STM kép az atomi lépcsők durvulását mutatja, majd az adszorbeált CO rendezett szerkezetet hoz létre, a legnagyobb CO-nyomáson viszont nagymértékű rendezetlenség uralkodik. A legkisebb nyomáson felvett SFG spektrum az atomok tetején adszorbeálódott CO rezgési jellegzetességeit mutatja. Ha a CO nyomása nő, a rezgési spektrumok teljesen megváltoznak. A közelebbi analízis nagy CO-borítottságot jelez, amely Pt-karbonil-klasztereket tartalmaz, egynél nagyobb CO/Pt aránnyal. Az ilyen klasztereket, pl. a $Pt(CO)_4$-t, jól ismeri az átmeneti fémkarbonilokról szóló irodalom. A felület szerkezetének és az adszorbátum kémiai kötéseinek nyomásfüggő változásait „korrozív kemiszorpciónak" nevezzük. A számos erős CO–Pt kötés képződése a fém–fém kötéseket először gyengíti, majd elszakítja, amely folyamat termodinamikailag stabilisabb felületi szerkezetet eredményez[63]. Ez a folyamat Pt esetében reverzibilis, más átmeneti fémek esetében, viszont nem, mert azokban a CO–fém kötések erősebbek, vagy a karbonilok illékonyak.

10.2. Olefinek hidrogénezése Pt (111) felületen

Olefinek (etilén, propilén vagy izobutilén) hidrogénezését is vizsgáltuk atmoszférikus nyomásokon Pt (111) felületen SFG segítségével[64–66]. A reakció köztitermékének egyetlen adszorbeált képződmény tekinthető, mégpedig a π-kötésű olefin. Etilén esetében ez tehát a π-kötésű etilén, ami csak nagy nyomásokon van jelen. Rajta kívül két másik felületi képződmény, az etilidin ($C-CH_3$) és a di-σ-kötésű etilén (CH_2-CH_2) szintén kimutatható. Ezek azonban erősen adszorbeálódott „szemlélők", amelyek UHV-ban is stabilisak.

Ezekből a vizsgálatokból az a kép alakult ki, hogy a katalitikus reakció köztitermékei vagy olyan gyengén kötött képződmények, amelyek nagy nyomáson jelennek meg, miután az összes erősen kötő helyet elfoglalták azok az adszorbeált alakulatok, amelyek a reakció során csupán szemlélők maradnak, vagy pedig olyanok, amelyeket a reaktáns nyomásának növelése által megváltoztatott termodinamikai egyensúly stabilizál (pl. a Pt-karbonilok, illetve a felülettel sztöchiometriai arányban nem álló adszorbeált rétegek). A lényeg az, hogy a nagynyomású felületi kémia nagyon különbözhet a kis nyomáson megfigyelttől, mivel újfajta adszorpciós lehetőségek és a felületi reakció új csatornái nyílhatnak meg a nagyobb borítottság által megváltoztatott termodinamikai körülmények folytán.



20. ábra

Pt (111) felület SFG rezgési spektruma CO jelenlétében, három különböző nyomáson.

10.3. A polimerek felületi összetételének változása a szilárd–gáz és a szilárd–folyadék határfelületeken

Az anyagfelületek egyik legkivételesebb tulajdonsága a biokompatibilitás. Miért löki ki a legtöbb anyagot a szervezet amorf fehérjeburok képződése közben? A polimerek és biopolimerek felületének molekuláris szintű tanulmányozása fényt deríthet erre a fontos problémára.

A felületi SFG spektroszkópia kiváló módszer polimerek felületi szerkezetének és felületi összetételének vizsgálatára[67]. A Biospan A nevű polimerkészítmény szilikonvázból áll, amely polietilénoxid-szegmensekkel kombinálódik. A hidrofób szilikoncsoportok a levegővel érintkező felületekre szegregálódnak. Ezt az SFG kimutatja. Ha az anyagot vízbe tesszük, az SFG azt mutatja, hogy a poláris hidrofilcsoportok vándorolnak a felületre. A polimerkészítmény felületi összetetétele reverzibilisen változott, ha a felületet felváltva víznek vagy levegőnek tettük ki[68]. Ezek a változások összefüggnek a kontaktszöggel is. Fehérjeoldatokban végzett hasonló vizsgálatok megmagyarázhatják a bio-inkompatibilitást.

11. A jövő kilátásai

A felülettudomány határainak tágítására irányuló folytonos kihívásra azáltal vagyunk képesek válaszolni, hogy a felületet egyre jobb térbeli és időbeli felbontással vizsgáljuk. A nagynyomású felületkémiát lehetővé tevő módszerek megnyitották az utat az „eltemetett" folyadék–szilárd és folyadék–gáz határfelületek megismerése felé is. Ez gyorsan el fog vezetni az „eltemetett" felületeken lejátszódó, pl. elektrokémiai, biológiai vagy tribológiai jelenségek molekuláris szintű megismeréséhez. A katalízis területén a reakciók szelektivitásának megértése el fog vezetni 100% szelektivitással működő, tartós aktivitású rendszerek kifejlesztéséhez. A nanorészecskék háromdimenziós felületei meglepő tulajdonságainak a vizsgálata új lehetőséget teremt eddig nem ismert nagyfelületű anyagok kifejlesztéséhez. A felületi technológiák kölcsönhatásai új iparágak kialakulásához vezethetnek. Példaként említhető a mikroelektronikai iparban kifejlesztett fotolitográfiás és elektronsugaras litográfiás eljárások alkalmazása katalizátorok vagy kémiai szenzorok előállítására. A felületvizsgálatok és a felületi technológiák még soksok évig az anyagtudomány leggyorsabban fejlődő ágazatai közé fognak tartozni.

A szerző köszönete

Köszönet illeti az Egyesült Államok Energiaügyi Minisztériuma különböző hivatalait (Department of Energy, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Science Division) a kutatás pénzügyi támogatásáért, a DE-AC03-76SF00098 számú szerződés alapján.

Összefoglalás

Ebben a közleményben a szerző összefoglalja a legfontosabb kutatási eredményeket, amelyeket az elmúlt harminckét évben a makroszkópos felületi jelenségek és a felületek molekuláris szintű

tulajdonságai közötti összefüggések beható vizsgálata során elért.

From surface materials to surface technologies. *G. A. Somorjai*

In this paper the author gives a survey of the most important results of his extensive studies over the past thirty-two years concerning the correlations between macroscopic surface phenomena and molecular level behaviour of surfaces.

IRODALOM

1 *J. Berzelius*: Jahres-Bericht über die Fortschritte der Physischen Wissenschaften (Tübingen, 1836), vol. 15.

2 *J. M. Thomas*: Michael Faraday and the Royal Institution (IOP Publishing, Bristol, 1991).

3 *S. M. Csicsery*: Zeolite Chemistry and Catalysis, J. Rabo, Ed. (Americal Chemical Society, Washington, D. C., 1976), vol 171.

4 *J. F. O'Hanlon*: A User's Guide to Vacuum Technique (John Wiley & Sons, New York, ed. 2nd, 1989).

5 *C. Klauber*: in Surface Analysis Methods in Materials Science D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. S. C. Smart, Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1992), vol. 23.

6 *J. H. Boer*: The Dinamical Character of Adsorption (Oxford University Press, New York, 1968).

7 *G. A. Somorjai*: Introduction to Surface Chemistry and Catalysis (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994).

8 *W. Weiss, G. A. Somorjai*: The Preparation and Structure of 1–8 Monolayer Thick Epitaxial Iron Oxide Films Grown on Pt (111), J. Vac. Sci. Technol. A. 11 (4), 2138–2144, 1993).

9 New Model Catalysis: Uniform Platinum Cluster Arrays Produced by Electron Beam Lithography, *P. W. Jacobs, F. H. Ribeiro, S. J. Wind, G. A. Somorjai*: Catal. Lett., 37 (3/4), 131–136 (1996).

10 *A. L. Cabrera, N. D. Spencer, E. Kozak, P. W. Davies, G. A. Somorjai*: Rev. Sci. Instrum., 53, 1888 (1982).

11 *G. A. Somorjai, G. Rupprechter*: in Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis, *G. F. Froment, K. C. Waugh*, Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 109, pp. 35, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1997.

12 *S. J. Greg, K. S. W. Sing*: Adsorption, Surface Area, and Porosity (Academic Press, New York, 1967).

13 *J. B. Hudson*: Surface Science: An Introduction (Butterworth-Heinemann, Boston, 1992).

14 *B. V. King*: in Surface Analysis Methods in Materials Science, *D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. S. C. Smart*, Eds. (Srpinger-Verlag, Berlin, 1992), vol. 23.

15 *G. Ertl, J. Küppers*: Low Energy Electrons and Surface Chemistry (VCR Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985).

16 *G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber*: Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).

17 *P. K. Hansma, V. B. Elings, O. Marti, C. E. Bracker*: Science, 242, 157 (1988).

18 *R. P. H. Gasser*: An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals (Oxford University Press, New York, 1985).

19 *N. V. Richardson, A. M. Bradshaw*: in Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, *C. R. Brundle, A. D. Baker*, Eds. (Academic Press, New York, 1981), vol. 4.

20 *H. Ibach, D. L. Mills*: Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibration (Academic Press, New York, 1982).

21 *M. Prutton*: Surface Physics (Oxford University Press, New York, 1975).

22 *D. P. Woodruff, T. A. Delchar*: Modern Techniques of Surface Science, Cambridge Solid State Science Series (Cambridge University Press, New York, 1986).

23 *S. M. Heald*: in X-Ray Absorption, *D. C. Koningsberger, R. Prins*, Eds. (John Wiley & Sons, New York, 1988), vol. 92.

24 *G. A. Somorjai, M. A. V. Hove*: in Structure and Bonding, *J.D. Dunitz*, et al., Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1979).

25 *N. K. Roberts*: in Surface Analyis Methods in Materials Science, *D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. S. C. Smart*, Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1992), vol. 23.

26 *R. F. Willis, A. A. Lucas, G. D. Mahan*: in. *D. P. Woodruff, D. A. King*, Ed. (Elsevier, New York, 1983), vol. 2.

27 *G. A. Somorjai, M. A. Van Hove*: in Investigations of Surfaces and Interfaces – Part B, *B. W. Rossiter, R. C. Beatzold*, Eds. (John Wiley & Sons, New York, 1993), vol. IXB.

28 *R. E. Lechner, C. Riekel*: in Neutron Scattering and Muon Spin Rotation, *G. Höhler*, Ed. (Springler-Verlag, Berlin, 1983), vol. 101.

29 *P. J. Barrie, J. Klinowski*: Prog. Nucl. Magn. Reson., 24, 91 (1992).

30 *Y. R. Shen*: Nature, 337, 519 (1989).

31 *Y. R. Shen*: Annu. Rev. Phys. Chem., 40, 327 (1989).

32 *G. L. Richmond, J. M. Robinson, V. L. Shannon*: Prog. Surf. Sci., 28, 1 (1988).

33 *R. J. MacDonald, B. V. King*: Surface Analysis Methods in Materials Science, *D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. S. C. Smart*, Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1992), vol. 23.

34 *G. Binnig, H. Rohrer*: Rev. Mod. Phys., 59, 615 (1987).

35 *J. M. Cowley*: Prog. Surf. Sci., 21, 209 (1986).

36 *G. Thomas*: Ultramicroscopy, 20, 239 (1986).

37 *J. T. Yates*: in Solid State Physics: Surfaces, *R. L. Park, M. G. Lagally*, Eds. (Academic Press, New York, 1985), vol. 22.

38 *R. J. Madix*: in Chemistry and Physics of Solid Surfaces, *R. Vanselow*, Ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, 1979), vol. 2.

39 *J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben*: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, 1992).

40 *I. K. Robinson, D. J. Tweet*: Rep. Prog. Phys., 55, 599 (1992).

[41] *A. Barbieri, W. Weiss, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai*: Surf. Sci., 302, 259–279 (1994).
[42] *E. Lang, K. Müller, K. Heinz, M. A. Van Hove, R. J. Koestner, G. A. Somorjai*: Surf. Sci., 127 (2), 347 (1983).
[43] *N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai*: Surface Science, 381, 190 (1997).
[44] *C. D. Stanners, Q. Du, R. P. Chin., P. Cremer, G. A. Somorjai, Y-R. Shen*: Chem. Phys. Lett., 232, 407–413 (1995).
[45] *N. Kruse, H. Gaussman*: Surf. Sci., 266, 51 (1992).
[46] *B. J. McIntyre, M. Salmeron, G. A. Somorjai*: J. Vac. Sci. Technol. A., 11 (4), 1964–1968 (1993).
[47] *G. A. Somorjai*: Chem. Rev., 96, 1223 (1996).
[48] *A. Wander, M. A. Van Hov, G. A. Somorjai*: Phys. Rev. Lett., 67 (5), 626–628 (1991).
[49] *D. R. Strongin, J. Carazza, S. R. Bare, G. A. Somorjai*: J. Catal. 103, 213 (1987).
[50] *G. A. Somorjai*: Pure & Appl. Chem., 60 (10), 1499 (1988).
[51] *A. Wander, G. Held, R. Q. Hwang, G. S. Blackman, M. L. Xu, P. de Andres, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai*: Surf. Sci., 249, 21–34 (1991).
[52] *G. A. Somorjai*: J. Molec. Catal. A.: Chemical, 107 (1–3), 39–53 (1996).
[53] *C. M. Mate, C.-T. Kao, G. A. Somorjai*: Surf. Sci. 206, 145 (1988).
[54] *H. Ohtani, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai*: Applied Surf. Sci., 33 (4), 254 (1988).
[55] *A. Barbieri, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai*: Surf. Sci., 306 (3), 261–268 (1994).
[56] *A. Barbieri, D. Jentz, N. Materer, G. Held, J. Dunphy, D. F. Ogletree, P. Sautet, M. Salmeron, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai*: Surf. Sci., 312, 10–20 (1994).
[57] *H. A. Yoon, N. Materer, M. Salmeron, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai*: Surf. Sci., 375, 254 (1997).
[58] *J. C. Dunphy, B. J. McIntyre, J. Gomez, D. F. Ogletree, G. A. Somorjai, M. B. Salmeron*: J. Chem. Phys., 100 (8) 6092–6097 (1994).
[59] *B. J. McIntyre, M. Salmeron, G. A. Somorjai*: Surf. Sci., 323 (3), 189–197 (1995).
[60] *J. D. Batteas, J. C. Dunphy, G. A. Somorjai, M. Salmeron*: Phys. Rev. Lett., 77 (3), 534–537 (1996).
[61] *G. A. Somorjai*: Zeitschrift für Physikalische Chemie, 197, 1 (1996).
[62] *X. Su, P. S. Cremer, Y. R. Shen, G. A. Somorjai*: Phys. Rev. Lett. 77 (18), 3858–3860 (1996).
[63] *X. C. Su, J. Jensen, M. X. Yang, M. B. Salmeron, G. A. Somorjai*: Faraday Discussions, N105: 263–274 (1996).
[64] *P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai*: J. Am. Chem. Soc., 118 (12), 2942–2949 (1996).
[65] *P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai*: J. Phys. Chem., 100 (40), 16302–16309 (1996).
[66] *P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen. G. A. Somorjai*: J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92 (23), 4717–4722 (1996).
[67] *D. Zhang, Y. R. Shen, G. A Somorjai*: Chemical Physics Letters (1997).
[68] *D. Zhang, R. S. Ward, Y. R. Shen, G. A. Somorjai*: Phys. Chem., Vol. 38 (2) 674–675 (1997).

Kaliforniai Egyetem és
Berkeley Nemzeti Laboratórium
Érkezett: 1999. VI. 1.
Közlésre elfogadtuk: 1999. VI. 4.

Felületi komplexkémiai modell alkalmazása K^+, NO_3^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, F^-, Co^{2+}és Cr^{3+} ionadszorpció leírására szilikagélfelületen

BERKA Márta

Kossuth Lajos Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék, 4010 Debrecen Pf. 31

BÁNYAI István

Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen Pf. 7

Bevezetés

Az ionok transzportját a környezetben jeletősen befolyásolja, hogy milyen formában vannak jelen a természetes vizekben, és milyen mértékben dúsulnak fel a talajalkotók vagy a vizek kolloidjaként jelenlévő szilárd felületeken, pl. szilikátokon, fémoxidokon, agyagásványokon. A kísérleti adatok közötti összefüggések különböző megoszlási koefficiensek, izoterma-egyenletek mellett, az ún. felületi komplexképződési elmélettel is értelmezhetők.

A felületi komplexképződési elméletben[1-9] a felületi funkciós csoportok és az adszorbeált ionok kölcsönhatásából kialakuló felületi komplexek látszólagos képződési állandóit nulla ionerősségre és nulla töltésre vonatkoztatva (extrapolálással vagy illesztő programmal) megkapjuk a belső vagy termodinamikai képződési állandókat. Ez az ion és a töltött felület közötti kölcsönhatási energia sajátos, a körülményektől független ún. "kémiai" összetevője. Ezek ismeretében az adott ion megkötődése, megoszlása az oxid/elektrolit határfelületen más körülményekre is számítható.

Általában potenciometrikus titrálásokból nyert kísérleti adatokból indulunk ki. A modellszámítások és az illesztő eljárások során különböző feltételezéseket és elektromos kettősréteg modelleket (EDL) alkalmazunk. Ezeket a modelleket mint az adatok korrekt matematikai leírásait[1,10] és a határfelület egy lehetséges, de nem szükségszerűen egyetlen, pontos fizikai képét kell tekintenünk. Minél bonyolultabb rendszert vizsgálunk, annál összetettebb modelleket vagyunk kénytelenek választani, és az eredményeket összevetve megállapíthatjuk, hogy ezek nem függetlenek a választott modelltől.

Munkánk célja, hogy meghatározzuk különböző töltésű, illetve különböző erősséggel kötődő, K^+, NO_3^-, F^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-} Co^{2+}, Cr^{3+}-ionok komplexképződési állandóit szilikagél adszorbensen potenciometrikus titrálással nyert kísérleti adatokból. Ezzel egyidejűleg vizsgáltuk a hármasrétegmodell (angol rövidítéssel TLM) alkalmazhatóságát.

A felületi komplexképződési elmélet

A felületi komplexképződési elméletet számos[11-16] alapvető és összefoglaló irodalom tárgyalja. Az oxidfelületen előforduló komplexképződési egyensúlyokat és az elektromos-kettősréteg-modellek vázlatos ábráit az 1. ábra mutatja be.

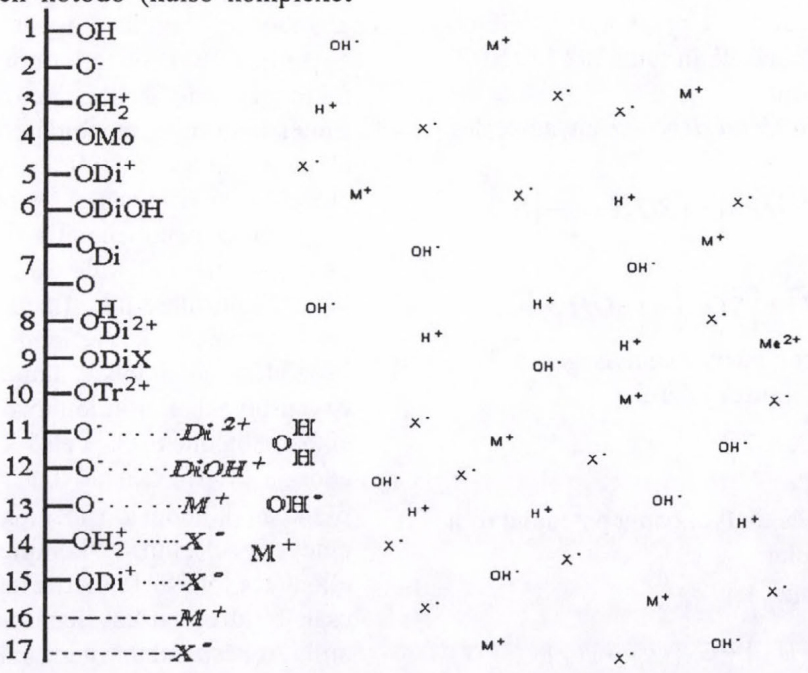
A felületi komplexképződési elmélet elemei oxid-elektrolit rendszerre a következők.

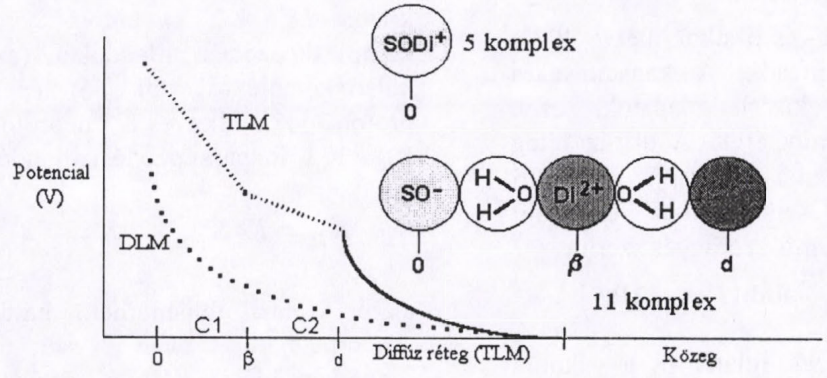
1. Felületi funkciós csoport: felületi hidroxil, =SOH, ahol az S a felületet jelöli. A felületi funkciós csoportok összes koncentrációját T_{SOH} kiszámíthatjuk az adszorbens mennyisége, a kristály felületi rácspont sűrűsége és a fajlagos felület ismeretében, illetve lehet illesztett paraméter.

2. Homogén egyensúlyok az oldatban. A komponensek, a lehetséges komplexek és oldategyensúlyok lehető legteljesebb felírása igen lényeges követelmény még akkor is, ha több közülük az adott körülmények (pl. pH, koncentrációtartomány) között elhanyagolható.

3. Az oxid-víz határfelület fizikai kémiai szerkezete. A hármasrétegmodellben a határréteg

három részre van osztva (1. ábra). Az ún. belső rétegben vagy o-síkban vannak a potenciálmeghatározó, saját ionok (H^+, OH^-) és a felületi csoportokhoz közvetlenül kötődő (belső komplexet alkotó) specifikus ionok. A β-síkban vannak a gyengébben kötődő (külső komplexet alkotó) ionok. A d-síktól helyezkedik el a töltött felület körül kialakult diffúz ionatmoszféra. E modell nagy előnye, hogy a számított Ψ_d potenciálértékek, mint becsült elektrokinetikai potenciálok használhatók.





1. ábra
Felületi komplexek az oxid-elektrolit határrétegben[1]
| felület, |-OH felületi hidroxil, H^*, Mo^+, Di^{2+}, Tr^{3+}, specifikusan kötődő 1, 2 és 3 töltésű kationok, M^+, X^- az indifferens elektrolit ionjai

4. Ionok adszorpciója az oxidfelületen. A felületen végbemenő bármilyen reakcióhoz előbb az oldatban lévő anyagfajták adszorpciója szükséges. Valamely ion adszorpciója függ a közegben lévő aktivitásától és a potenciáltól abban a felületi rétegben, ahol az adott ion megkötődik. Az utóbbi hatást egy elektrosztatikus kifejezéssel (exponenciális Boltzmann-tag) vesszük figyelembe:

$$\left[X_{s,i}^{z}\right] = \left\{X_i^z\right\} \exp\left(\frac{-yF}{RT}\right)$$

$$y = a_{ij} z \Psi_{o,\beta,d} \qquad \left\{X_i^z\right\} = \gamma_i \left[X_i^z\right]$$

ahol $[X_s^z]$ a z töltésű X ion aktivitása a felület közelében az o-, β-, vagy d-síkokban, $\{X^z_i\}$ az X ion aktivitása, a töltött felülettől távol a közegben, γ, aktivitási koefficiens, a felületre $\gamma_s = 1$; ψ_o, ψ_β, és ψ_d elektrosztatikus potenciálok

a megfelelő síkokban, a_{ij} a j komponens sztöchiometriai együtthatója az i részecskében, F= Faraday-állandó, R = gázállandó, T = abszolút hőmérséklet.

5. Felületi komplexképződés. Az adszorbeált ionokból és a felületi funkciós csoportokból kialakult leggyakoribb felületi komplexeket az 1. táblázatban tüntettük fel. Erről később részletesen írunk.

6. Az anyag- és töltésmérleg. Az anyagmérleg az oldatra:

$$T_H = [H^+] - [OH^-] + [SOH_2^+] - [SO^-]$$

a felületre:

$$T_{SOH} = [SOH] + [SO^-] + [SOH_2^+]$$

ahol T_H az összes sav-bázis mennyiségét, a T_{SOH} az összes felületi csoportot jelenti.

A töltésmérleg:

$$T_{\sigma_o} + T_{\sigma_\beta} + T_{\sigma_d} = 0$$

A megfelelő o-, β-, és d-síkokban a potenciál és a töltés közötti kapcsolat:

$$T_{\sigma_o} = C_1(\psi_o + \psi_\beta),$$

$$T_{\sigma_\beta} = C_1(\psi_\beta - \psi_o) + C_2(\psi_\beta - \psi_d)$$

$$T_{\sigma_d} = C_2(\psi_d - \psi_\beta)$$

ahol C_1 és C_2 az o- és β-síkok illetve β- és d-síkok közötti kapacitások. A kapacitásokra nincsenek közvetlen kísérleti adatok, ezek általában illesztett paraméterek. A diffúz réteg töltése, (σ_d) és potenciálja, (ψ_d) közötti kapcsolat egyértékű szimmetrikus elektrolit esetére a Gouy-Chapman-összefüggés szerint:

$$\sigma_d = -(\varepsilon\varepsilon_o RIT)^{1/2} \sinh(F\psi_d / 2RT)$$

Ahol: ε, ε_o: a közeg relatív és a vákuum abszolút permittivitása, I: az ionerősség.

Az oxidfelületen kialakuló felületi komplexek

A 1. táblázat az oxid felületén kialakuló felületi komplexeket és ezek egyensúlyi koncentrációit mutatja be a megfelelő komponensekkel és képződési állandókkal kifejezve. Az ilyen átrendezés azért előnyös, mert így a feladat könnyen algoritmizálható. A felületi komplexek közül a 2. és 3. egyensúlyokban képződő protonálódott [SOH_2^+] és deprotonálódott [SO^-] csoportok minden modellben azonosak. Amikor a különböző egyensúlyokat az általunk kiválasztott reaktánsokkal ún. komponensekkel (azaz független változókkal) felírjuk, célszerű a könnyen mérhető paramétereket, pl. az ion oldatbeli koncentrációját komponensnek választani. Az így felírt (2.a) képződési egyensúlyi állandók függnek a kísérleti körülményektől. A termodinamikai képződési állandókat, más néven „belső" stabilitási állandókat, nulla ionerősségre (aktivitási együttható, γ=1) és nulla potenciálra (Boltzmann faktor=1) való extrapolációval kaphatjuk meg. Ennél jobb az a megoldás, amikor a képződési állandó koncentrációtól való függését az aktivitási koefficienssel, a felületi töltéstől való függését az exponenciális Boltzmann-tag önálló „komponensként" való kezelésével figyelembe véve különválasztjuk. Ilyen módon az illesztés eredményeként közvetlenül a termodinamikai képződési állandókat kapjuk. Míg a 2.-10. egyensúlyokban a különböző töltésű ionok az o-síkban kötődnek (ún. belső komplexet képeznek) addig a 11.-15. reakciókban az elektrolit ionjai a β-síkban kötődnek (ún. ionpárt alkotnak, más elnevezéssel külső komplexet képeznek) az ellentétes töltésű felületi csoportokon. Ha az ion csak elektrosztatikus hatásokra kötődik, azaz a nulla töltéspontban nem, akkor indifferensnek nevezzük. Indifferens elektrolit ionjaira a 13.-14. reakció vonatkozik (a példában KNO_3, azaz a kation, M^+: K^+, az anion, X^-: NO_3^-). Ha a komplexképződési állandókat, (akár belső akár külső komplexről van szó) lépésenként, a K_+ protonálódási illetve K_- deprotonálódási és a K_{ipM}, K_{ipX}, ionpárképződési állandókkal írjuk fel:

$$K_M = K_- K_{ipM}, \quad K_X = K_+ K_{ipX}$$

akkor azonnal felismerhető, ha indifferens ion adszorpciójáról van szó. Ekkor az ionpárképződési állandó értéke 1, azaz a $\log K_{ip} = 0$. Specifikus ionadszorpciónál a $\log K_{ip} <> 0$! Más módon kifejezve, a K_{ip} olyan egyensúlyokat jellemez, amelyek az elektrosztatikus kölcsönhatáshoz egy kémiai természetű többlet-szabadentalpiát szolgáltatnak pozitív vagy negatív előjellel. A 16.-17. egyensúlyban a módosított hármasrétegmodell (ModTLM) szerinti, adszorbeált indifferens ionokat írtuk fel, ebben a modellben az indifferens ionok a felület közelében csak elektrosztatikus hatások miatt (de szintén a β-síkban) dúsulnak fel és nem a felületi hidroxilokon kötődnek. A 18. reakcióban kétlépéses ligandumcsere után, a fluoridion közvetlenül a fématomhoz (itt Si) kötődik. Általánosan felírva egy felületi komplex

képződési állandója, ha Pr a termék, Re a reaktáns jelölése:

$$K_{eq} = \frac{[Pr]_i^{a_{ij}}}{\Pi\{Re\}_j^{a_{ij}} \exp\left(\frac{-yF}{RT}\right)}$$

1. táblázat

Oxidfelületen kialakuló felületi komplexek és egyensúlyok

Felületi komplexek	A felületi komplexek egyensúlyi koncentrációi
1. $[SOH]$	$[SOH]$
2. $[SOH_2^+]$	$[SOH][H^+]_s K_+ = [SOH_2^+]$
2. a. $K_+ = \frac{[SOH_2^+]}{[SOH][H^+]_s} = \frac{[SOH_2^+]}{[SOH]\{H^+\}\exp\left(\frac{-\Psi_o F}{RT}\right)}$	
3. $[SO^-]$	$[SOH][H^+]_s^{-1} K_- = [SO^-]$
4. $[SOMo]$	$[SOH][Mo^+]_s[H^+]_s^{-1} K_{Mo} = [SOMo]$
5. $[SODi^+]$	$[SOH][Di^{2+}]_s[H^+]_s^{-1} K_{Di^+} = [SODi^+]$
6. $[SODiOH]$	$[SOH][Di^{2+}]_s[H^+]_s^{-2}[H_2O] K_{DiOH} = [SODiOH]$
7. $[(SO)_2 Di]$	$[SOH]^2[Di^{2+}]_s[H^+]_s^{-2} K_{biDi} = [(SO)_2 Di]$
8. $[SOHDi^{2+}]$	$[SOH][Di^{2+}]_s K_{Di^{2+}} = [SOHDi^{2+}]$
9. $[SODiX]$	$[SOH][Di^{2+}]_s[X^-]_s[H^+]_s^{-1} K_{DiX} = [SODiX]$
10. $[SOTr^{2+}]$	$[SOH][Tr^{3+}]_s[H^+]_s^{-1} K_{Tr^{2+}} = [SOTr^{2+}]$
11. $[SO^-..Di^{2+}]$	$[SOH][Di^{2+}]_s K_{S..Di^{2+}} = [SO^-..Di^{2+}]$
12. $[SO^-..DiOH^+]$	$[SOH][Di^{2+}]_s[H^+]_s^{-2}[H_2O] K_{S.DiOH^+} = [SO^-..DiOH^+]$
13. $[SO^-..M^+]$ $M^+ \rightarrow K^+$	$[SO^-..K^+]$
$[SOH]\{H^+\}^{-1} e^{F\Psi_0/RT}\{K^+\} e^{-F\Psi_\beta/RT} K_M = [SO^- K^+] \rightarrow K_M = K_- K_{ipM}$	
14. $[SOH_2^+..X^-]$ $X^- \rightarrow NO_3^-$	$[SOH_2^+..NO_3^-]$
$[SOH]\{H^+\} e^{-F\Psi_0/RT}\{NO_3^-\} e^{F\Psi_\beta/RT} K_X = [SOH_2^+ NO_3^-] \rightarrow K_X = K_+ K_{ipX}$	
15. $[SODi^+..X^-]$	$[SOH][Di^{2+}]_s[X^-][H^+]^{-1} K_{Di..X} = [SODi^+..X^-]$
16. $..M^+$	$\{M^+\} K_{cat*} = [..M^+]$
17 $..X^-$	$\{X^-\} K_{an*} = [..X^-]$
18 $[SF]$	$[SOH][F^-]_s[H^+]_s^{-1}[H_2O] K_{SF} = [SF]$

Komponensek: =S (felület), SOH (felületi hidroxil), H^*, Mo^+, Di^{2+}, Tr^{3+} (specifikusan kötődő 1, 2 és 3 töltésű kationok) M^+, X^- az indifferens elektrolit ionjai, [ ]$_s$ koncentráció a felületen, { } aktivitás az oldatban, [..] külső szférás komplex.

Matematikai eljárások

Miután az 1-6. pontokban ismertetettek alapján felírtuk a megfelelő nem-lineáris tömeghatás egyenleteket, lineáris tömegmérleg- és töltésmérleg-összefüggéseket, a kémiai problémát matematikai kérdéssé kell átalakítani. Két eljárást szokás alkalmazni: a modellező programok segítségével számítjuk az egyensúlyi koncentrációkat (Minteqa2[17], ekkor a termodinamikai adatok bemenő paraméterek), vagy illesztő programokkal meghatározzuk a termodinamikai képződési állandókat (Fiteql[18], ekkor a kísérleti eredmények a kiindulási adatok). Az utóbbi eljárás alapja az, hogy ha néhány komponensre mind a teljes mind a szabad (T_j, X_j) koncentrációt ismerjük, meghatározhatjuk a számított, és a közvetlenül mért, (T_j^{calc}, T_j^{exp}) teljes koncentrációk közötti különbséget, Y_j -t, ami az illesztendő paraméterek adott algoritmus szerinti változtatásával minimalizálunk.

$$Y_j = T_j^{calc}(T_1, T_2, X_3) - T_j^{exp}$$

A program az összes kísérleti pontra súlyozott különbségnégyzeteket osztva a szabadsági fokok számával adja meg (jelölése WSOS/DF vagy rövidítve WS) az illesztés jóságát.

Kísérleti anyagok és módszerek.

Az adszorbens nagy tisztaságú (Machinery Nagel NHR) és nagy fajlagos felületű, (BET felület S=500 m^2/g, szemcseméret 3-20 μm) szilikagél, izoelektromos pontja (BI-ZetaPlus Analyzerrel meghatározva) $pH_{i.e.p.}$~ 3,7±0,3 volt. Alt. minőségű KNO_3, K_2SO_4, KF, $CaCl_2$, $Co(NO_3)_2$ és $Cr(NO_3)_3$ -t használtunk. Titráló oldatok: 0,3 M KOH, 0,3 M HNO_3. Elektrolit 0,1 M KNO_3 kivéve, amikor az indifferens elektrolit hatását vizsgáltuk: 0,001 M - 0,4 M KNO_3. A titrálást Radiometer ABU91 automata bürettával, 25±0,05 °C fokon, argonatmoszféra és folytonos keverés mellett végeztük. A titráló oldatot 20 μl-enként adagoltuk, ha a pH változás sebessége már kisebb volt, mint 0,01 pH/min. Adszorbens és fluoridion jelenlétében a titrálást megelőző egyensúly beállásához szükséges idő 2000-6000 s. A vakpróba titrálásával ellenőriztük a felhasznált irodalmi egyensúlyi állandó értékeket, vagy a fémion kezdeti koncentrációját. A kezdeti térfogat V_o=30 ml, a szilikagél koncentrációja A=10 g/l volt. A titrálást savval és lúggal is elvégeztük, vagy a megsavanyított oldatot lúggal titráltuk. A matematikai illesztést a következő paraméterekkel futtattuk: konvergenciakritérium: 0,001; konvergenciakritérium az egyensúlynál: 0,00005; léptetés paraméterillesztéskor: 1,0. 298 K°-nek megfelelő konstansok a Davies-egyenletben: A=0,509; C=0,3; maximális iteráció: 40, maximális titrálási pontok száma: $ndat_{max}$=200. Az eredmény akkor jó, ha WSOS/DF <20. Ilyenkor a szórás kisebb volt, mint 5% (így ezeket külön nem tüntettük fel). Indifferensnek tekinthető ionok esetében több koncentrációnál mért titrálási görbék adatait külön-külön és együtt is illesztettük.

Kísérleti eredmények és értelmezésük

Protonálódási és deprotonálódási állandók meghatározása

Az adszorbensre jellemző protonálódási és deprotonálódási állandók meghatározásához elegendő a 2. és 3. reakciót (1. táblázat) figyelembe venni, erre bármelyik egyszerűbb modell alkalmas lenne. A hármasréteg-modellben, attól függően, hogy hány paramétert tudunk egyszerre illeszteni, megfigyelhető a K_{ipM} és K_{ipX} kezdeti értékeinek hatása a log K_+, log K_- (2. táblázat) illetve T_{SOH} nagyságára (3. táblázat).

Az 2. táblázatban ugyanarra a titrálási adatsorra végeztünk számításokat. Az 1-5. sorban a NO_3^- illetve a K^+ ionra vonatkozó ionpárképződésnél specifikus adszorpciót nem vettünk figyelembe (mivel $\log K_{ipNO3} = \log K_{ipK} = 0$ azaz $\log K_X = \log K_+$ illetve $\log K_M = \log K_-$. Lásd 13. és 14. reakciók). Az illesztés T_{SOH}: 0,008-0,01 mol/l között jó, e fölött WSOS/DF> 20. Ez a T_{SOH} érték 1-1,2 db felületi funkciós csoportnak felel meg nm^2-re számítva, ez azt jelenti, hogy a szilanolcsoportoknak kevesebb mint 5%-a aktív. Ez az érték hasonló az irodalomban[18-19] közölt értékekhez.

A protonálódási ill. deprotonálódási állandók illesztett (vastag betűs adatok) adatai log K_+=2,1±0,1 és log K_-=7,6±0,1. A 6-16. sort különböző ionpárképződési együtthatókkal számítva ezek hatását mutatjuk be. Akár a NO_3^- ion [SOH_2^+]-csoportot árnyékoló hatását növeljük, log K_{ipNo3} növelésével, akár K^+ ion [SO^-]-csoportok árnyékoló hatását növeljük, a $\log K_{ipK}$ növelésével, a megfelelő log K_+, protonálódási ill. log K_-, deprotonálódási állandó

egyre negatívabbá válik. A (log K_+ + log K_-) /2 -ból számított nullatöltéspont ~4,8, míg a mért izoelektromos pont: $pH_{i.e.p.}$~ 3,7. Az izoelektromos pontból visszaszámítva a log K_+-nak nullának kellene lennie. Feltűnő, hogy a WSOS/DF jó, függetlenül a kapott eredmények valós fizikai tartalmától. Ez a bizonytalanság a logK_+ és logK_{ipX} meghatározásában szilika titrálásánál abból adódhat, hogy a nulla-töltéspont alatt csak kb. 1-1,2 pH tartományban van adatunk, azaz ezek a felületi komplexek még nagyon kis koncentrációban lehetnek jelen.

2. táblázat

*Szilikagél potenciometrikus titrálásának Fiteql illesztése két illesztett paraméterrel**

	logK_{ip} NO3	logK_{ip} K	T_{SOH}	logK_+	logK_-	WS
1	0	0	0,004	**2,5**	**-7,1**	133
2	0	0	0,005	**2,4**	**-7,3**	65
3	0	0	0,008	**2,2**	**-7,6**	18
4	0	0	0,009	**2,1**	**-7,6**	14
5	0	0	0,010	**2,1**	**-7,7**	12
6	0,1	0	0,010	**2,1**	**-7,7**	12
7	4	0	0,010	**-1,4**	**-7,7**	14
8	5	0	0,010	**-2,4**	**-7,7**	14
9	0	-1	0,010	**2,1**	**-7,1**	128
10	0	-0,5	0,010	**2,1**	**-7,4**	39
11	0	-0,2	0,010	**2,1**	**-7,6**	17
12	0	-0,1	0,010	**2,1**	**-7,6**	14
13	0	0	0,010	**2,1**	**-7,7**	12
14	0	0,1	0,010	**2,1**	**-7,8**	12
15	0	0,5	0,010	**2,1**	**-8,1**	19
16	0	1	0,010	**2,1**	**-8,5**	31

A vastag betűs adatok az egyszerre illesztett paraméterek. ΔpH=6,7; ndat:56.

Szilikagélre vonatkozó irodalmi adatok szerint, ha egyáltalán léteznek protonfelvevő felületi csoportok, a logK_+ kicsi, 0-2,5 közötti érték[19-25].

Az eredmények további finomításához több paraméter egyszerre való illesztésével is próbálkoztunk. Mind az öt paraméter együttes illesztése nem vezetett célra, mert vagy nem kaptunk konvergenciát vagy helyi minimumot találtunk. Ez utóbbi azt jelenti, hogy az illesztett paraméterek számértékei attól függtek, hogy milyen értékről indítottuk azokat. Legfeljebb három paraméter együttes illesztése vezetett valódi, azaz a kezdeti értékektől független, minimumhoz.

Az eredmények a 3. táblázatban láthatók. A log K_{ipNO3} értéket nullának választottuk a 2. táblázat tanulsága alapján. A 3. táblázatban a logK_{ipK} értékét illesztésenként szisztematikusan változtatva a hatás a T_{SOH} csökkenésében mutatkozott. Ez érthetően abból adódik, hogyha a kation árnyékoló hatását túlbecsüljük, akkor a felületi disszociáció gyengülése helyett (logK_- negatívabb) inkább a protonleadó csoportok számának csökkenése képes matematikailag kompenzálni a hibát. Ez azt mutatja, hogy az ilyen jellegű kovarianciát csak az előzőekben leírt rendszeres számítással ismerhetjük fel. Az aktív felületi funkciós csoportok teljes koncentrációjának, T_{SOH}, független, pontos kísérleti meghatározása jelenthetné a kérdés megoldását.

3. táblázat

*Szilikagél potenciometrikus titrálásának Fiteql illesztése 3 illesztett paraméterrel **

log K_{ipK}	T_{SOH}	log K_+	log K_-	WS
-0,2		nem konv.		
-0,1	**0,037**	**1,5**	**-8,3**	6
0	**0,020**	**1,8**	**-8,1**	8
0	**0,015**	**3,0**	**-7,9**	32
0,1	**0,015**	**1,9**	**-8,0**	10
0,3	**0,017**	**1,9**	**-8,1**	4
0,5	**0,013**	**2,5**	**-8,1**	3
0,5	**0,011**	**2,1**	**-8,0**	15
0,7	**0,008**	**2,2**	**-8,1**	23

*A vastag betűs adatok az egyszerre illesztett paraméterek.

Csökkenthetjük a háttérelektrolit közel indifferens ionjaira mért egyensúlyi állandók szórásából adódó hibát, ha a módosított hármasrétegmodellt használjuk, ami az inert elektrolitra a 13. 14. egyensúlyok helyett a 16. és 17. egyensúlyok beillesztését jelenti.

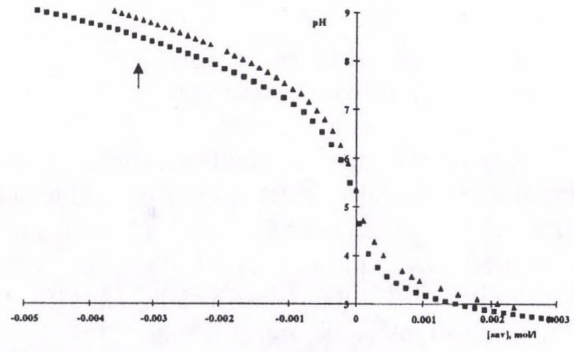
A rendszert tovább bonyolítja az adszorbens pH-tól függő oldódása. Ez befolyásolja az aktivitási koefficienst és az oldategyensúlyokat. Jelen esetben például, mivel amorf szilikagélről van szó, termodinamikailag lehetséges az adszorbens oldódása. Elvégeztük az illesztést úgy is, hogy a szilikagél oldódását (log$K_{H4SiO4(s)}$ = -2,550) és a kovasav[18] deprotonálódási egyensúlyait (log$K_{H3Sio4[-]}$ = -9,813, log$K_{H2SiO4[2-]}$ = -21,150) is figyelembe vettük. Az illesztés mindkét esetben jó (WSOS/DF <4), de míg az

első esetben a T_{SOH}= 0,017 és logK_= -8,1 az utóbbiban T_{SOH}= 0,005 és logK_= -7,5. Lényeges különbség még, hogy a kovasav oldhatóságát figyelembe vevő kémiai modellben az oldódott kovasav összes koncentrációját is illesztett paraméterként kezelve, az oldhatóságnak megfelelő koncentrációkat kaptuk vissza (ezt mennyiségi meghatározással is igazoltuk). Ez utóbbi módon kiértékelve a titrálásokat (30 db) és átlagolva az eredményeket a szilikagél adszorbensre meghatározott paraméterek a következők: T_{SOH}= 0,007±0,003 mol/l; logK_ = -7,6±0,4; logK$_+$ = 2,2±0,6; $logK_{ipK}$= 0,5±0,3; azaz $logK_K$= -7,1; log K_{ipNO3}~0 (nem mérhető az adott körülmények között) azaz $logK_{NO3}$~2,2.

Ca^{2+}, SO_4^{2-} és F^- ionok komplexképződési állandójának meghatározása.

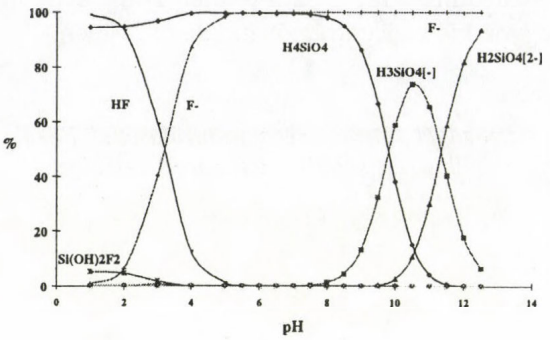
A Ca^{2+} és SO_4^{2-} ionok komplexképződési állandóinak meghatározása ugyanazokat a problémákat vetette fel, mint amit az előzőekben leírtunk. Mérhető effektus mindkét ion esetében $1x10^{-4}$ M és $5x10^{-3}$ M koncentrációtartományban volt. A $logK_{ipCa}$: 0,7±0,3 azaz $logK_{Ca}$= -6,9; a $logK_{ipSO4}$: 0,3±0,2 azaz $logK_{SO4}$= 2,5;. (A számításnál felhasznált $logK_{CaOH[+]}$= -12,200). Az ionpárképződési állandók, $logK_{ip}$~0, értékeiből adódóan ezek az ionok szilikagélen való megkötődésük alapján közel indifferensnek tekinthetők.

A fluoridion komplexképződési állandóinak meghatározását $1x10^{-6}$ M és $5x10^{-3}$ M fluorid-



2. ábra
Szilikagél titrálási görbéi. A pH változása a savkoncentráció függvényében (■) 0 és (Δ) 0,001 M fluoridkoncentrációnál.

koncentrációtartományban végeztük 0,1 M KNO_3 indifferens elektrolit mellett. Tipikus titrálási görbéket a 2. ábrán mutatunk be. A fluorid-koncentráció növelésével a felszabaduló OH^- miatt a közeg egyre lúgosabbá válik. A szilikagél oldékonyságán túlmenően figyelembe vettük a fluoridionok protonálódását, a kovasav deprotonálódását, valamint a fluorid és a kovasav közötti komplexeket is. A 3. ábra a százalékos egyensúlyi eloszlást mutatja a pH függvényében. A felhasznált egyensúlyi állandók[18, 25] $logK_{HF}$: 3,168, $logK_{H2F2}$: 6,767, $logK_{HF2[-]}$: 3,794, $logK_{SiF6[2-]}$: 30,361, $logK_{H3Sio4[-]}$: -9,81, logK $_{H2SiO4[2-]}$: -21,2, logK $_{Si(OH)2F2}$: 11,09, $logK_{Si(OH)3F}$: 4,0.



3. ábra
A fluorid ion és a kovasav oldategyensúlyai a pH függvényében.

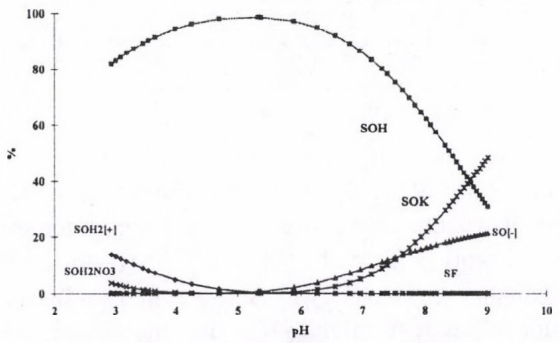
Ezeket az oldategyensúlyokat és a fluorid-ionok 18. reakció szerinti adszorpcióját figyelembe véve a 4. táblázatban bemutatott eredményre jutunk. A táblázatban bemutatott példákból látszik, hogy $1x10^{-4}$ M KF-koncentráció alatt a fluorid jelenléte nem befolyásol, ezért mindegy, hogy milyen ionpárképződési állandókkal illesztünk. $1x10^{-3}$ M KF-nál már csak log K_{SiF}: 4 és 8 között konvergens az illesztés. A legjobb illeszkedés alapján (T_{SOH}, logK$_+$, logK_, T_{H4SiO4}, $logK_{SF}$ paraméterek együttes illesztésével, WSOS/DF 6) a log K_{SiF} = 4,2±0,09-nek adódott.

4. táblázat
SiF felületi komplexképződési állandójának meghatározása

[KF]	T_{SOH}	logK_	logK SiF	logK Si(OH)3F	logK Si(OH)2F2	WS	ndat
0	0,005	-7,7	-	-	-	1	20
0	0,006	-7,6	-	-	-	3	56
$1x10^{-6}$	0,007	-7,6	5	-	11	3	30
$1x10^{-6}$	0,013	-7,8	-	-	-	1	30
$1x10^{-4}$	0,008	-7,1	20	5	-	2	35
$1x10^{-3}$	0,004	-7,5	4	4	11	6	43

Ennek az alapján számítva a felületi komplexek megoszlását a pH függvényében a 4. ábrán feltüntetett megoszlásokat kapjuk. Látható,

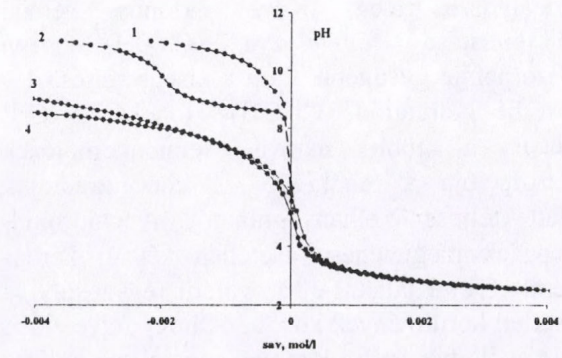
hogy a fluoridion az adott körülmények között az aktív felületi csoportok kis hányadát köti le, így nem elképzelhető el, hogy a felületi SiF-csoportok befolyásolják a szomszédos szilanol csoportok protonleadását. Az ilyen jellegű eredmények tehát a kémiai modell hiányosságából adódhatnak.



4. ábra
Az aktív felületi csoportok %-os megoszlása a pH függvényében.

Co^{2+} és Cr^{3+} ionok komplexképződési állandójának meghatározása.

Az eljárás a hidrolizáló Co^{2+} és Cr^{3+} ionoknál is azonos: az előzőekben meghatároztuk a csak indifferens elektrolitot tartalmazó rendszerben a T_{SOH}, log K_+ és log K_- értékeket hármasréteg vagy módosított hármasréteg-modellel. Felírtuk a vizsgált ionra az összes várható oldategyensúlyt. Különböző fémion-koncentrációknál vakpróba (szorbens nélküli) titrálásával ellenőriztük, a felírt kémiai modell és a választott koncentrációtartomány helyességét úgy, hogy az illesztést az adott ion összes koncentrációjára elvégezve vissza kellett kapnunk a bemért ionkoncentrációt.



5. ábra
Az összehasonlító oldat, $[Co^{2+}]$ = (1) . $1x10^{-4}$ M, (2) $1x10^{-3}$ M; és a szilikagélt tartalmazó oldat $[Co^{2+}]$ = (3) $1x10^{-4}$ M, (4) $1x10^{-3}$ M. titrálása különböző kobaltkoncentrációknál

A 5. ábrán lévő titrálási görbékből látható, hogy a kobaltegyensúlyok ellenőrzéséhez legalább $1x10^{-3}$ M vakpróba titrálása szükséges. A számításoknál felhasznált oldategyensúlyra vonatkozó log K értékek[26-30] (komponensekre nulla !): log $K_{Co[2+]}$ = 0,000, log $K_{Co(OH)[+]}$ = -9,700, log $K_{Co(OH)2}$ =-18,800, log $K_{Co(OH)3[-]}$=-31,500, log $K_{Co(OH)4[2-]}$ =-46,300, log $K_{Co2(OH)[3+]}$ =-11,200, log $K_{Co4(OH)4[4+]}$ =-30,500, log $K_{CoNO3[+]}$=0,200, log $K_{Co(NO3)2}$ =-0,300, log $K_{Co(OH)2s}$ =-13,1. Beillesztve a felületi egyensúlyokat is, az adszorbenst és a kobaltiont is tartalmazó rendszer titrálási adataiból az adott ion felületi komplexképződési állandóit határoztuk meg. (A szilikagél titrálásakor a szabad Co^{2+} koncentráció csökkenése miatt már elmarad 9,7 pH-nál a Co(OH)[+] ionnak megfelelő inflexiós pont, 5. ábra 3., 4. görbe). Az eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze.

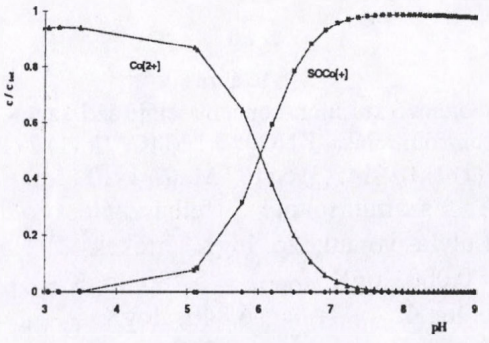
5. táblázat

SOCo[+] felületi komplex ionpárképződési állandójának ($logK_{ipCo}$) meghatározása

Co^{2+}	$logK_{ipCo}$	T_{SOH}	logK_	WS	ndat
$2x10^{-6}$	4,1	**0,004**	**-7,7**	19	39
$2x10^{-6}$	**4,4**	**0,003**	**-7,6**	19*	39
$1x10^{-4}$	**3,9**	**0,005**	**-7,7**	5	70

* 4 paraméter együttes illesztése

A Co^{2+} ion adszorpcióját a belső o-síkban feltételezve a meghatározott ionpárképződési állandó: $logK_{ipSOCo[+]} = 4,3\pm0,4$ azaz $logK_{SOCo[+]} = -3,3$. A Co^{2+} ion megoszlását a szilárd felület és az oldatfázis között egy 2 $x10^{-6}$ M Co^{2+} iont tartalmazó titrálási sorozatból számítva a 6. ábrán mutatjuk be.

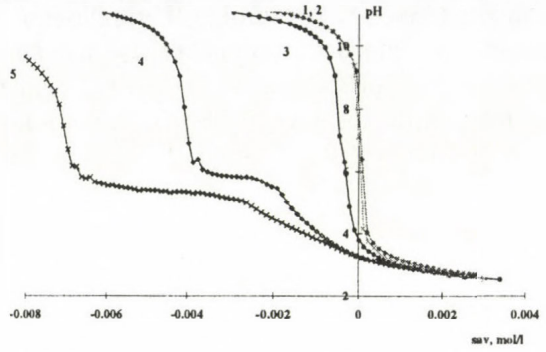


6. ábra
Co^{2+} -ionok megoszlása szilikagél-adszorbens jelenlétében., $[Co^{2+}]=2x10^{-6}$ M, KNO_3=0,1 M

Hasonló telítési görbéket kapunk nagyobb fémion-koncentrációjú oldatok titrálásakor, csak az 50%-s és telítési értékek tolódnak el a

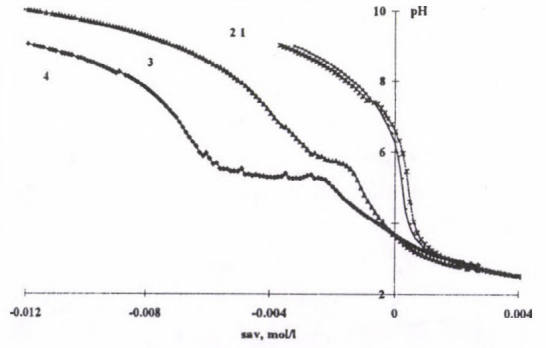
nagyobb pH felé.

A 7. ábrán és 8. ábrán különböző krómion-koncentrációkat tartalmazó vakpróbák illetve szilikagélszuszpenziók titrálási görbéit mutatjuk be. Látható, hogy mind a krómionegyensúlyok ellenőrzéséhez, mind az adszorpció vizsgálatához minimum $5x10^{-4}$ M koncentrációjú oldatok titrálása szükséges. A krómiont tartalmazó oldatban a króm(III)ion főleg Cr^{3+}, $Cr(OH)^{2+}$ és $Cr(OH)_2^+$ ionokként van jelen. A modellben $Cr(OH)^{2+}$ és $Cr(OH)_2^+$ ionok belső o-síkban való adszorpcióját feltételeztük



7. ábra

Különböző krómion-koncentrációjú összehasonlító oldatok titrálása. KNO_3 : 0,1 M. $[Cr^{3+}]$: (1) 0; (2) $2x10^{-6}$ M; (3) $1x10^{-4}$ M; (4) $5x10^{-4}$ M; (5) $1x10^{-3}$ M;



8. ábra

Különböző krómion-koncentrációjú szilikagél-szuszpenzió titrálása. KNO_3 : 0,1 M $[Cr^{3+}]$: (1) $2x10^{-6}$; (2) $1x10^{-5}$ M; (3) $5x10^{-4}$ M; (4) $1x10^{-3}$ M;

A számításoknál felhasznált oldat–egyensúlyra vonatkozó logK értékek[27-31]: $logK_{Cr[3+]} = 0,000$, $logK_{CrOH[2+]} = 5,780$, $logK_{CrOH2[+]} = 7,500$, $logK_{Cr(OH)3} = -6,840$, $logK_{CrOH4[-]} = -18,300$, $logK_{Cr(OH)3s} = -9,350$, $logK_{Cr2OH2[+4]} = 13,700$, $logK_{Cr3OH4[+5]} = 17,300$ és $logK_{Cr4OH6[+6]} = 20,800$. A $Cr(OH)^{2+}$ ion ionpárképződési állandója egyértelműen nem határozható meg, (csak helyi minimumokat lehet találni). A $Cr(OH)_2^+$ ionra vonatkozó eredményeket a 6. táblázatban foglaltuk össze.

6. táblázat

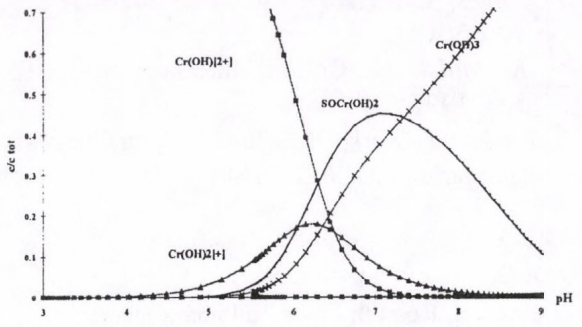
$SOCr(OH)_2$ felületi komplex ionpárképződési állandójának ($logK_{ipCr}$) meghatározása

Cr^{3+}	$logK_{ipCr}$	T_{SOH}	logK.	WS	ndat
$1x10^{-5}$	5	**0,004**	**-7,6**	3	66
$1x10^{-5}$	0	**0,004**	**-7,5**	4	66
$1x10^{-5}$	9	**0,004**	**-7,6**	6	66
$5x10^{-4}$	3,6	**0,004**	**-7,2**	19*	156
$1x10^{-3}$	4,4	**0,002**	**-7,7**	49	89

* módosított TLM

$1x10^{-5}$M Cr^{3+} koncentrációnál az ionpár-képződési állandó logaritmusértékeinek tág határai között jó az illesztés, a króm jelenléte nem befolyásol. $5x10^{-4}$M Cr^{3+} koncentrációjú oldatban a $Cr(OH)_2^+$ ionra meghatározott ionpárképződési állandó (5 db. mérés átlaga), $logK_{ipSOCr(OH)2} = 3,6\pm0,36$ azaz a komplex-képződési állandó $logK_{SOCr(OH)2} = -4,0$. Ennél töményebb króm(III)ion-oldatban a titrálást lassabban végeztük (0.002 pH/min.), hogy a csapadék kiválása illetve oldódása mellett is biztosítsuk az egyensúly kialakulásához szükséges időt. A titrálások ideje többszörösére nőtt (8-10 óra). Az illeszkedés rosszabb, WSOS/DF= 49, ezért az $5x10^{-4}$ M Cr^{3+} koncentrációjú oldatokra kapott értékeket fogadtuk el.

Az ionpárképződési állandók ismeretében bármilyen összetételre számíthatjuk az ion megoszlását a felületen. A környezeti szempontból fontos Cr^{3+} ion megoszlását a szilikagélfelület, az oldatfázis és a hidroxid-csapadék között a 9. ábra mutatja be. Látható, hogy ugyanúgy, mint a Co^{2+} adszorpciónál a Cr^{3+} adszorpciója is pH 5-7 tartományban ugrásszerűen megnő, (ún. pH edge[31-32]). A teljes szorpciót mindkét esetben a hidroxid kiválása akadályozza meg. Közel azonos kémiai kölcsönhatást feltételezve $Cr(OH)^{2+}$ ion adszorpciója gyengébb, mint a kisebb töltésű így kevésbé hidratálódó $Cr(OH)_2^+$ ionoké. A Cr^{3+} illetve a több magvú fémionkomplexek adszorpciója a rendkívül kis koncentrációjuk miatt teljesen elhanyagolható. A hidroxid-csapadék megjelenése esetében két új kérdés merül fel. Kialakul-e a valódi egyensúly a kísérleti körülmények között, és hogy figyelembe lehet-e illetve kell-e venni a megjelenő kolloid hidroxid esetleges heteroadagulációját[33] is?



9. ábra

Cr^{3+} ionok megoszlása szilikagél-adszorbens jelenlétében. Szilikagél 0,1 g, $[Cr^{3+}]_T = 1x10^{-3}$ M, KNO3=0,1 M

Köszönetnyilvánítás: Köszönetet mondunk a munkát részben támogató Művelődési és Közoktatási Minisztériumnak: **FKFP 0458 sz. Pályázat**
Ezt a munkát **Beck Mihály** akadémikusnak ajánljuk, aki a szerzőket e pályán elindította

Összefoglalás

Szilikagél felületen K^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, F^-, Co^{2+}, Cr^{3+}-ionok felületi komplexképződését vizsgáltuk. Az adszorbenst tartalmazó oldat sav- bázis titrálásával nyert kísérleti adatok feldolgozását Fiteql illesztő-programmal végeztük hármasrétegmodellt (Triple Layer Model) alkalmazva. A deprotonálódási állandó $\log K_- = -7,6 \pm 0,4$. A szilikagél protonálódási állandójának értéke $\log K_+ = 2,2 \pm 0,6$, ez az eredmény erősen modellfüggő. A K^+, NO_3^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-}-ionokra meghatározott ionpárképződési állandók logaritmusai: $\log K_{ipK} = 0,5 \pm 0,3$; $\log K_{ipNO3} \sim 0$ (nem mérhető az adott körülmények között), $\log K_{ipCa}$: $0,7 \pm 0,3$ és a $\log K_{ipSO4}$: $0,3 \pm 0,2$. Mivel a $\log K_{ipM,X}$ értékek nulla körülinek adódtak, így ezek az ionok a vizsgált pH-tartományban (pH 2,6 – 9) specifikusan nem kötődőnek tekinthetők. A F^--ionok felületi komplexképződési állandója $\log K_{SiF} = 4,2 \pm 0,1$. A Co^{2+}, Cr^{3+} ionok ionpárképződési állandói a következők: $\log K_{ipSOCo[+]} = 4,3 \pm 0,4$ azaz $\log K_{ipSOCr(OH)2} = 3,6 \pm 0,36$.

Kimutattuk, hogy csupán az illeszkedés jósága (WSOS/DF <20) alapján nem lehet kiválasztani a megfelelő egyensúlyi modellt. Megállapítottuk, hogy az eredmény gyakran modellfüggő az indifferens ionokra használt ionpárképződési állandók viszonylag nagy hibái miatt. Ez a bizonytalanság a módosított hármasrétegmodell alkalmazásával csökkenthető.

Application of surface complexation models to describe the K^+, NO_3^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, F^-, Co^{2+} and Cr^{3+} ions adsorption onto the surface of silica gel

The surface complex formation of K^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, F^-, Co^{2+}, Cr^{3+} ions was examined on the surface of silica gel. Experimental data obtained by acid-base titration of a solution containing adsorbent were calculated using the Fiteql fitting program applying a triple layer model. The value the of the deprotonation constant is $\log K_- = 7.6 \pm 0.2$. The value of the protonation constant of silica gel is $\log K_+ = 2.2 \pm 0.6$, depending strongly on the model used. The ion-pair formation constants of K^+, NO_3^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-} are: $\log K_{ipK} = 0.5 \pm 0.3$; $\log K_{ipNO3} \sim 0$ (it is not measurable), $\log K_{ipCa}$: 0.7 ± 0.3 and $\log K_{ipSO4}$: 0.3 ± 0.2. These values are around zero, therefore these ions can be considered as non-specifically binding ions in the investigated pH range of pH= 2.6-9. The determined surface complex formation constant of F^- is $\log K_{SiF} = 4 \pm 0.4$. The ion-pair formation constants of Co^{2+}, Cr^{3+} ions are: $\log K_{ipSOCo[+]} = 4.35 \pm 0.36$, $\log K_{ipSOCr(OH)2} = 3.6 \pm 0.36$.

It is shown that the goodness of optimization itself, i. e. WSOS/DF < 20, is not a good test for the applied equilibrium model. The results are affected by the relatively large error of the values of ion-pair formation constants used for inert ions. This uncertainty can be reduced using the modified triple layer model.

Irodalomjegyzék

1 *Robertson, J.O. Leckie*: J. Colloid Interface Sci., *18*. 444. 1997.
2 *Hayes, G. Redden, W. Ela, J.O. Leckie*: J. Colloid Interface Sci., *142*. 448. 1991.
3 *Davis, J.O. Leckie*: J. Colloid Interface Sci., *74*. 32. 1980.
4 *Sprycha*: J. Colloid Interface Sci., *127*. 1. 1989.
5 *Sprycha*: J. Colloid Interface Sci., *127*. 12. 1989.
6 *Davis, R.O. James, J.O. Leckie*: J. Colloid Interface Sci., *63*. 480. 1978.
7 *Davis, R.O. James, J.O. Leckie*: J. Colloid Interface Sci., *67*. 90. 1978.
8 *Venema, T. Hiemstra, W.H. Vanriemsdijk*: J. Colloid Interface Sci., *181*. 45. 1996.
9 *Stumm, W.*: „Aquatic surface Chemistry:

Chemical Processes at the Particle-Water Interface." Wiley, New York, 1987.
[10] *Westall, H. Hohl*: Adv. Colloid Interface Sci., *12*. 265. 1980.
[11] *Davis, D.B. Kent*: in „Mineral-Water Interface Geochemistry" (M.F. Hochella, Jr., A.F. White, Eds.), p. 177. Mineralogical Soc. of America, Washington, DC, 1990.
[12] *Dzombak, F.M.M. Morel*: „ Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric Oxide." Wiley, New York, 1990.
[13] *Sposito*: „The Surface Chemistry of Soils." Oxford Univ. Press, New York, 1984.
[14] *Hiemstra, W.H. Vanriemsdijk,G.H. Bolt*: J. Colloid Interface Sci., *133*. 91. 1989.
[15] *Hiemstra, J.C.M. Dewit, W.H. Vanriemsdijk*: J. Colloid Interface Sci., *133*. 105. 1989.
[16] *Hiemstra, W.H. Vanriemsdijk*: J. Colloid Interface Sci., *179*. 488. 1996.
[17] *D. Allison, D.S. Brown,K.J. Novo-Gradac*: "MINTEQA2 v. 3.0" Environmental Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Athens, Georgia, 1991.
[18] *Herbelin,J. Westall*: „FITEQL v.3.1." Department of Chemistry, Oregon State Univ., Corvallis, 1994.
[19] *Iler*: The Chemistry of Silica.Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. Wiley-Interscience. 1979.
[20] *Östhols*: " Some Processes Affecting the Mobility of Thorium in Natural Ground Waters"Ph.D. Thesis, Royal Intstitute of Technology, Stockholm, Sweden,1994.
[21] *Tadros, Th. F., Lyklema J.*: J. Electroanal. Chem. *17*. 267. 1968.
[22] *Abendroth*: J. Colloid Interface Sci., *34*. 591. 1970.
[23] *Marmier, A., Delisée*, and *F., Fromage*: J. Colloid Interface Sci., *212*. 228. 1999.
[24] *Busey, E. Schwartz, R.E. Mesmer*: Inorg. Chem., *19*. 758. 1980
[25] *Tombácz, M. Szekeres, I. Kertész, L. Turi*: Progr. Colloid Polym. Sci., *98*. 160. 1995.
[26] *Chang, C.F. Lin, D.Y. Lee, S.L. Lo, T. Yasunaga*: J. Colloid Interface Sci., *165*. 169. 1994.
[27] *Katz, K.F. Hayes*: J. Colloid Interface Sci., *170*. 477. 1995.
[28] *Katz, K.F. Hayes*: J. Colloid Interface Sci., *170*. 491. 1995.
[29] *Rotzinger, H. Stünzi, W. Marty*: Inorg. Chem., *25*. 489. 1986.
[30] *Rai, B.M. Sass, D.A. Moor*: Inorg. Chem., *26*. 345. 1987.
[31] *James, T.W. Healy*: J. Colloid Interface Sci., *40*. 65. 1972.
[32] *Kosmulski*: J. Colloid Interface Sci., *195*. 395. 1997.
[33] *Párkányi - Berka M., Mádi I.*: Acta Chim. Hungarica *125*. 705 (1988)

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem
Érkezett: 1999. VIII. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1999. X. 1.

Bioaktív vegyületek gyors és nagyérzékenységű folyadékkromatográfiás elválasztása nemporózus állófázison

OHMACHT Róbert, BOROS Borbála, KOVÁCS Krisztina
POTE Orvosi Kémiai Intézet, 7624 Pécs, Szigeti út 12.

KISS Ibolya
JPTE Analitikai és Szerkezeti Kémiai Tanszék, 7624 Pécs, Ifjúság útja 6.

A folyadékkromatográfiában mind gyakrabban alkalmazzák a 3μm-nél kisebb szemcseátmérőjű, nemporózus, monodiszperz, fordított fázisú tölteteket. Előbb biopolimerek gyors elválasztására [1-8, 16], majd a kis molekulatömegű szerves vegyületek analízisére is elterjedt a nemporózus töltetek használata [8-17]. A különböző típusú vegyületek elválasztásához különbözőképpen borított állófázisokat javasolnak. A kis molekulatömegű (M<500) anyagok elválasztására a hosszú (C_{14}, C_{18}), míg a biopolimerek analízisére a rövid (C_6) láncú, alifás szénhidrogéncsoportokkal borított szilikagéltöltet tűnik optimálisnak [7,8].

A nyolcvanas évek közepén Unger [1] javasolta a kis szemcseméretű (d_p<3μm) nemporózus, fordított fázisú tölteteket, elsősorban biopolimerek elválasztására. A kis szemcseméretű, nemporózus töltetek fő előnye a kis anyagátadási ellenállás miatt elérhető rövid elemzési idő és a nagy érzékenység [4]. A kis szemcseméretből adódóan az oszlopon – különösen nagyobb áramlási sebességeknél – a nyomásesés magas, ezért többnyire a kisebb viszkozitású acetonitril-víz eluensek előnyösebbek, a metanol-víz eluensrendszereket ritkábban alkalmazzák. Az analízis hőmérsékletének emelésével (ami viszkozitáscsökkenést eredményez), nagyobb áramlási sebességen még érzékenyebb elválasztások valósíthatók meg. A töltetek kémiai stabilitása mind savas, mind lúgos körülmények között igen jó. Munkánkban bemutatjuk e töltetek alkalmazhatóságát fehérjék, peptidek, alkaloidok, víz- és zsíroldékony vitaminok és aminosavak gyors és nagyérzékenységű elemzésére. Az elválasztások kimutatási határa sok esetben a *femtomol* tartományba esik. (Kimutatási határként azt a mintamennyiséget fogadtuk el, mely a háromszoros jel/zaj viszonynak felel meg.) Természetesen a mért kimutatási határértékek csak tájékoztató jellegűek, hiszen jelentősen függnek az alkalmazott berendezésektől (injektor, detektorcella stb.) is. Az alkalmazott folyadékkromatográf jó átlagos minőségű, így az általunk mért értékek elérhetők, vagy túlszárnyalhatók más berendezésekkel is. Tapasztalatunk szerint a mérhető legnagyobb anyagmennyiség esetenként nem az oszlop terhelhetőségétől függ, hanem az alkalmazott UV detektor felső méréshatárától. Az igen kis csúcstérfogatok miatt az anyag koncentrációja a detektorban nagy, ezért a detektor optikai túlterhelése esetenként hamarább következik be, mint az oszlop túlterhelése.

Kísérleti rész

A vízoldékony vitaminok és az analgetikumok gyógyszerkönyvi minőségűek voltak, a zsíroldékony vitaminok, az alkaloidok, a PTH-aminosavak, az 1-heptán-szulfonsav Na-sója, az 1-oktán-szulfonsav Na-sója, az ammónium-acetát, a trifluor-ecetsav (TFA), heptafluor-vajsav (HFBA) valamint a trietil-amin Fluka és Sigma gyártmányú volt. A HPLC minőségű acetonitrilt a Scharlau Lab. Chemicals (Barcelona, Spanyol) cég szállította. A vizet többszörös desztillálással laboratóriumunkban állítottuk elő.

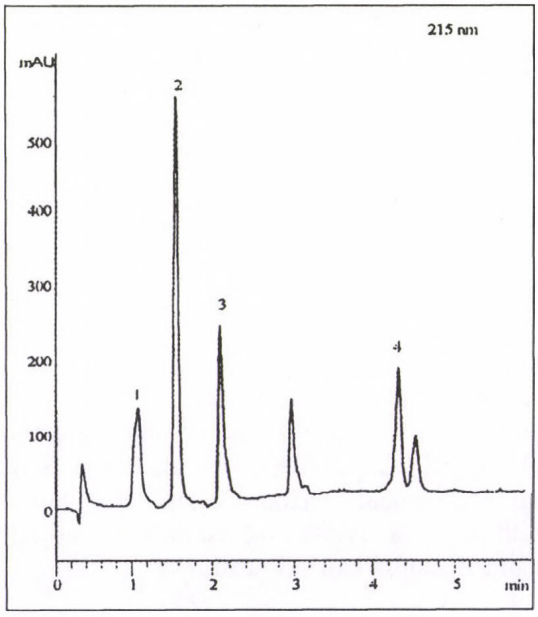
Az minták koncentrációja kb. 1 mg/ml volt. (A mintákat különböző arányú acetonitril/víz elegyben oldottuk, oldhatóságuktól függően). Általában 0,5-2,0 μl közötti mintamennyiséget injektáltunk.

A kromatográfiás elválasztásokat Gynkotek (Germering, NSZK) készülékkel végeztük, mely egy 480GT terner gradiens szivattyúból, 8125 Rheodyne injektorból (Cotati CA, USA), 170S diódasoros detektorból és Chromeleon kromatográfiás szabályozó és kiértékelő szoftverből állt. A kolonna állandó hőmérsékletét egy vízköpeny biztosította, melynek hőmérsékletét Grant W6 cirkulációs termosztáttal (Grant

Instruments, Cambridge, Anglia) szabályoztuk. A vízköpeny az oszlopon kívül az injektor-kolonna összekötő kapilláris kb. 20 cm-ét is temperálta. Folyadékkromatográfiás elválasztásainkat 33×4,6 mm-es KOVASIL-H és KOVASIL-C14 fordított fázisú oszlopon (Chemie Uetikon AG, Uetikon, Svájc) végeztük.

Eredmények

A polipeptidek elválasztását KOVASIL-H állófázison végeztük, mely egy nagy tisztaságú, szilikagél alapú, nemporózus, monodiszperz, (d_p=1,5μm) apoláris töltet. Az apoláris borítás rövid, elágazó szénláncú alkilcsoportokat (dimetil-butil- csoportokat) tartalmaz. Ez az „ernyőszerűen" árnyékolt borítás a töltet stabilitásához nagy mértékben hozzájárul [7]. Az állófázist biopolimerek elválasztására fejlesztették ki. A pórusmentes állófázisok egyik előnye a fehérjék jó visszanyerhetősége (recovery). Ellenőrzését egy standard fehérjekeverék elválasztásával az

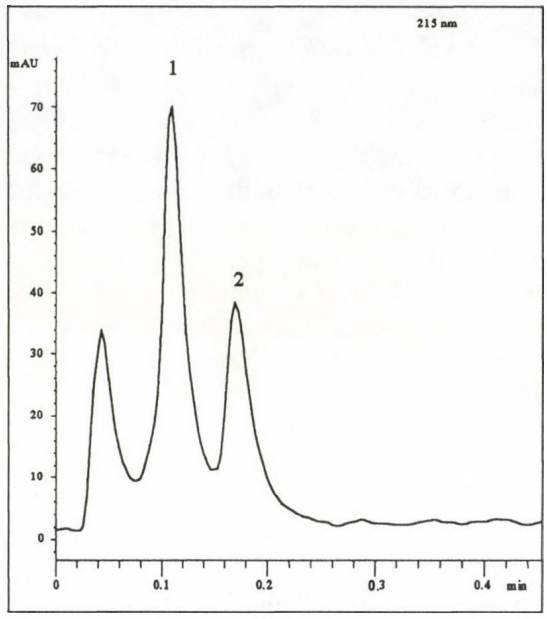


1.ábra:
Fehérjekeverék elválasztása

1. Ribonukleáz A, 2. Inzulin (humán), 3. Citokróm c (ló) 4. β-laktoglobulin
Oszlop: 33×4,6 mm Kovasil-H
Gradiens elúció: 6% B → 42% B 6 perc
A: acetonitril/víz = 20/80 + 0,05% TFA
B: acetonitril/víz = 90/10 + 0,05% TFA
Áramlási sebesség: 1,0 $cm^3 \times min^{-1}$; Nyomás: 24 Mpa (indulásnál); Hőmérséklet: 25°C; Detektálás: 215 nm

1. táblázat Fehérjék visszanyerése

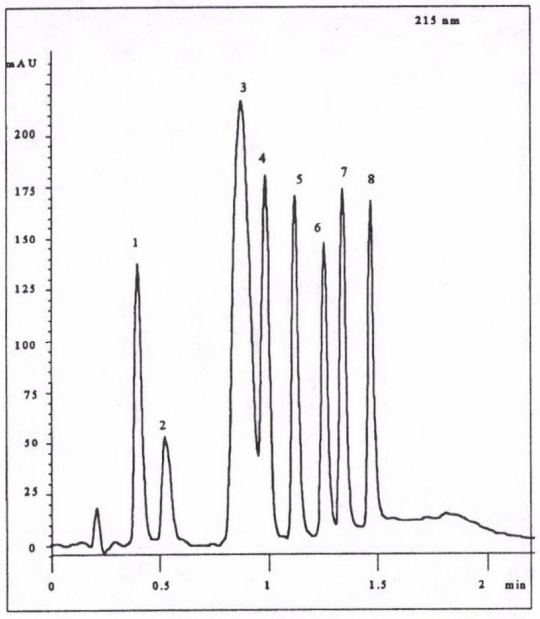
	Visszanyerés [%]
Ribonukleáz A	105
Inzulin (humán)	96
Citokróm (ló)	100
β-Laktoglobulin	104



2.ábra:
β-laktoglobulin B és A elválasztása

1. β-laktoglobulin B, 2. β-laktoglobulin A
Oszlop: 33×4,6 mm Kovasil-H
Gradiens elúció: 34% B → 35% B 0,8 perc
A: acetonitril/víz = 10/90 + 0,12 TFA
B: acetonitril/víz = 90/10 + 0,12% TFA
Áramlási sebesség: 3,6 $cm^3 \times min^{-1}$; Nyomás: 32 Mpa (indulásnál); Hőmérséklet: 95°C; Detektálás: 215 nm

irodalomban [18,19] leírtak szerint végeztük (1. ábra, 1. táblázat). A gyakorlatilag teljes visszanyerés részben magyarázza az elválasztáshoz használt állófázis hosszú „élettartamát" is (nem kötődik a felülethez irreverzibilisen minta). Egy több mint másfél éve használatban lévő oszlopon β-laktoglobulin B és A elválasztását végeztük. A kritikus elválasztáshoz 12 másodperc volt szükséges 95°C hőmérsékleten (2. ábra). Egy bioaktív peptidekből összeállított tesztelegy elválasztását is kidolgoztuk elsősorban kimutatási határok vizsgálata céljából (3. ábra, 2. táblázat). A kimutatási határok jórészt a 20-100 femtomol tartományba esnek. (A detektálását 215 nm-en



3.ábra:
Bioaktív peptidek elválasztása

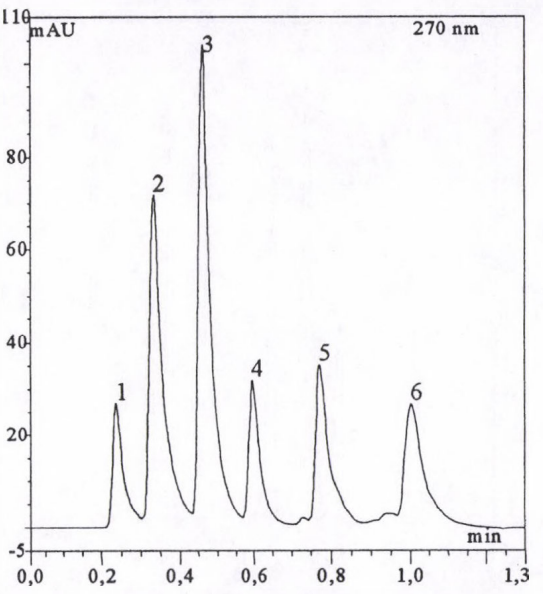
1. Metioin-enkefalin, 2. [Arg^8]-vazopresszin, 3 Leucin-enkefalin, 4. Oxitocin, 5. Angiotenzin II, 6. Angiotenzin I, 7. Szomatosztatin, 8. Inzulin (szarvasmarha)
Oszlop: 33×4,6 mm Kovasil-H
Gradiens: lépcsős 12% B → 40% B 2,0 perc
A: acetonitril/víz = 2/98 + 0,10% TFA
B: acetonitril/víz = 90/10 + 0,10% TFA
Áramlási sebesség: 1,4 cm^3×min^{-1}; Nyomás: 36 Mpa (indulásnál); Hőmérséklet: 25°C; Detektálás: 215 nm

2. táblázat Peptidek kimutatási határa

	Kimutatási határ	
	[pmol]	[ng]
Metionin-enkefalin	0,09	0,052
[Arg^8]-vazopresszin	0,06	0,069
Leucin-enkefalin	0,12	0,065
Oxitocin	1,90	1,914
Angiotenzin II.	0,09	0,014
Angiotenzin I.	0,05	0,060
Inzulin (szarvasmarha)	0,02	0,115

végeztük, mert e hullámhossznál már viszonylag nagy a peptidek abszorpciója míg a háttérzaj még nem jelentős.) Az oxitocin viszonylagos kis érzékenységét a Leu-enkefalintól való nem teljes elválása magyarázza.

Kis molekulatömegű (M<500) vegyületek folyadékkromatográfiás elválasztására a KOVASIL-C14 oszlopokat alkalmaztuk. A KOVASIL-C14 abban különbözik a KOVASL-H fázistól, hogy a szilikagél felületéhez C_{14}

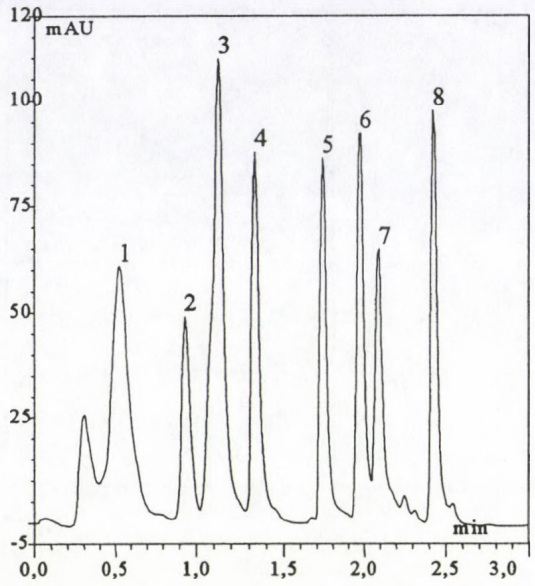


4.ábra
Vízoldékony vitaminok elválasztása

1. C-vitamin, 2. B_3-vitamin, 3. B_4-vitamin, 4. B_6-vitamin, 5. B_2-vitamin, 6. B_1-vitamin
Oszlop: 33×4,6 mm Kovasil-C14
Gradiens: 0% B → 100% B 1,5 perc
A: 2,7 mmol×dm^{-3} Na-heptán-szulfonát + 0,5% jégecet
B: acetonitril + 0,3% trietil-amin
Áramlási sebesség: 1,2 cm^3×min^{-1}; Nyomás: 33 Mpa (indulásnál); Hőmérséklet: 25°C; Detektálás: 270 nm

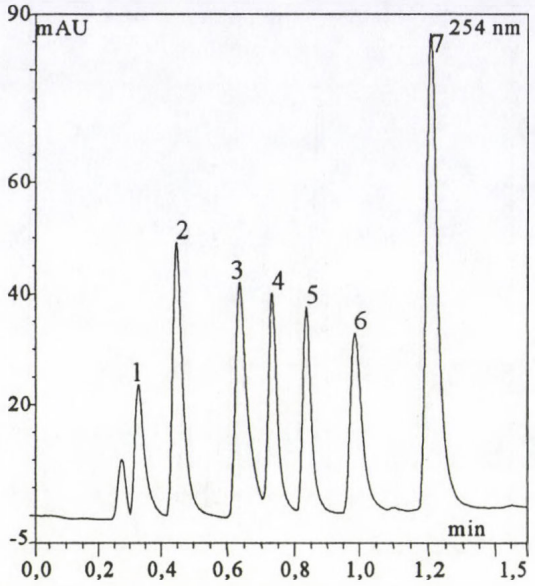
lánchosszúságú alifás szénhidrogéncsoportokat kötöttek. A retenciók kb. 20%-kal nagyobbak a KOVASIL-H oszlopon mért retenciókhoz képest [8]. A töltet főként kevésbé poláris vegyületek elválasztására alkalmas. Poláris mintákat gyakran ionpárok formájában lehet jól elválasztani.

A vízoldékony vitaminok közül a B_1, B_2, B_3, B_4, B_6 és C vitamin elemzését a 4. ábrán mutatjuk be. A szobahőmérsékleten végzett, 1,1 percen belüli elválasztást ionpár-kromatográfiával valósítottuk meg. Nehézséget jelentett, hogy az elválasztás során egyidejűleg jelen voltak savas és bázikus tulajdonsággal rendelkező vegyületek. Ezért a megfelelő eluensrendszer kiválasztásához kettős optimálásra volt szükség. Az oldószererősség változtatása mellett az eluens kémhatását is változtattuk az analízis során. Az elválasztás kezdetén a mozgófázis gyengén savas (az „A" eluens jégecetet tartalmaz), a végén az eluens kémhatása már gyengén bázikus (a „B" eluens trietil-amint tartalmaz). A vízoldékony vitaminok kimutatási határait mutatja 3. Táblázat. A második és harmadik oszlop azon a hullámhosszon mért kimutatási határértékeket tartalmazza, ahol valamennyi komponens kielégítő érzékenységgel



5.ábra:
Zsíroldékony vitaminok elválasztása

1. A-vitamin-sav, 2. A-vitamin, 3. Retinal, 4. Retinol-acetát, 5. D_3-vitamin, 6. E-vitamin, 7. Tokoferol-acetát, 8. Retinol-palmitát
Oszlop: 33×4,6 mm Kovasil-C14
Gradiens: lépcsős 10% B → 100% B 2 perc
A: acetonitril/ 0,05M ammónium-acetát = 20/80
B: 100% acetonitril
Áramlási sebesség: 1,0 $cm^3 \times min^{-1}$; Nyomás: 28 Mpa (indulásnál); Hőmérséklet: 25°C; Detektálás: 295 nm



6.ábra:
Alkaloidok elválasztása 25°C-on

1. Morfin, 2. Kodein, 3. Etil-morfin, 4. Brucin, 5. α-Metil-morfin, 6. Kokain, 7. Narkotin,
Oszlop: 33×4,6 mm Kovasil-C14
Gradiens: 13% B → 23% B 0,2 perc
23% B → 100 % B 2,0 perc
A: víz + 0,15% TFA
B: acetonitril/víz = 30/70 + 0,15% TFA
Áramlási sebesség: 1,0 $cm^3 \times min^{-1}$; Nyomás: 30 Mpa (indulásnál); Hőmérséklet: 25°C; Detektálás: 254 nm

mérhető. A negyedik oszlopban a komponensek abszorpciós maximumának hullámhosszát, míg az utolsó oszlopokban az ott mért kimutatási határértékeket tüntettük fel, melyek jórészt a femtomol nagyságrendbe estek. Úgy találtuk, hogy a mintamennyiség / csúcsmagasság alapján mért linearitás a detektálási határtól kb.10 nanomolig terjed. (A riboflavinból - kis old-hatósága miatt - a legnagyobb injektálható mennyi-ség csak 0,2 nanomol volt.)

A zsíroldékony vitaminok folyadékkromatográfiás analízise (porózus tölteteken is) gyakori elválasztási feladat pl. [11, 20-22]. Tapasztalatunk szerint, ha az A-vitamin és származékai folyadékkromatográfiás analíziséhez víz-acetonitril gradienst választunk, akkor az A-vitamin-sav nem retardálódik, hanem a fronttal eluálódik. Ezt elkerülendő célszerű az „A" eluensbe kevés ammónium-acetátot adagolni. A 295 nm hullámhosszon mindegyik vegyület kielégítő érzékenységgel detektálható, azonban az abszorpciós maximumon történő méréssel a módszer érzékenysége tovább fokozható (4. táblázat).

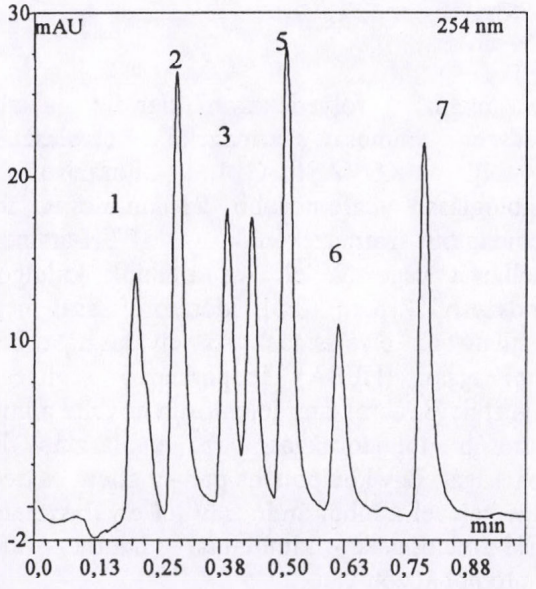
Az alkaloidok elválasztása bázikus jellegük miatt nem könnyű feladat fordított fázisú, szilikagél alapú rendszerekben. Sikeres elválasztásuk érdekében gyakran savas eluenseket alkalmaznak [23]. Két különböző hőmérsékleten (25°C-on és 50°C-on) optimalizáltuk az elválasztást (6. és 7. ábra). Az eluensbe 0,1% trifluor-ecetsavat adagoltunk, mely a pH-t kb. 1,9-re állította be. Az trifluor-ecetsav az állófázis stabilitását károsan nem befolyásolta [8]. Az analízishőmérséklet változtatása jelentősen befolyásolja az elválasztás érzékenységet és sebességét. A szobahőmérsékleten végzett elválasztáshoz 1,3 perc volt szükséges, míg 50°C-on az analízisidő 0,85 percre csökkent. Eljárásunk a porózus tölteteken végzett

3.táblázat Vízoldékony vitaminok kimutatási határa

	Kimutatási határ 270 nm-nél		Abszorpciós maximum (nm)	Kimutatási határ max. absz.-nál	
	[pmol]	[ng]		[pmol]	[ng]
Aszkorbinsav (C-vitamin)	1,40	0,250	248	0,90	0,158
Niacinamid (B_3-vitamin)	1,00	0,120	262	0,67	0,082
Adenin (B_4-vitamin)	0,16	0,022	260	0,11	0,002
Piridoxin (B_6-vitamin)	7,00	1,180	292	4,60	0,780
Riboflavin (B_2-vitamin)	0,16	0,060	267	0,13	0,049
Tiamin (B_1-vitamin)	6,60	2,000	263	6,00	1,810

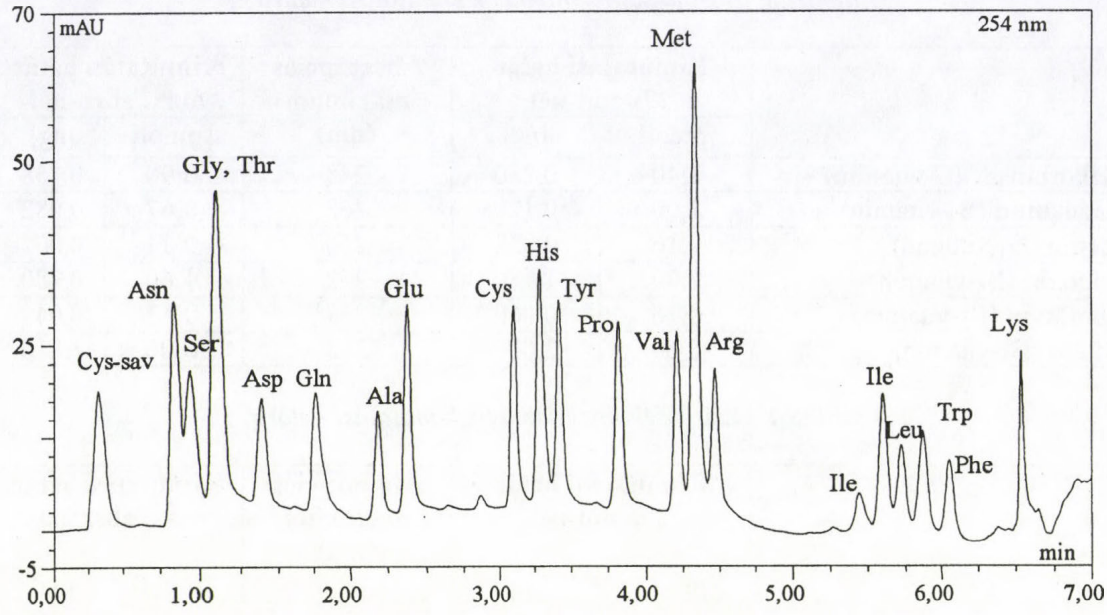
4.táblázat Zsíroldékony vitaminok kimutatási határa

	Kimutatási határ 295 nm-nél		Abszorpciós maximum (nm)	Kimutatási határ max. absz.-nál	
	[pmol]	[ng]		[pmol]	[ng]
A-vitamin-sav	0,22	0,066	337	0,062	0,019
Retinol (A-vitamin)	0,08	0,023	325	0,042	0,012
Retinal	1,00	0,280	383	0,250	0,071
Retinol-acetát	0,06	0,020	325	0,031	0,010
Kolekalciferol (D_3-vitamin)	0,18	0,069	267	0,040	0,015
Tokoferol (E-vitamin)	2,00	0,860	295	2,00	0,860
Tokoferol-acetát	1,10	0,520	285	0,190	0,090
Retinol-palmitát	0,01	0,005	327	0,005	0,003



7.ábra
Alkaloidok elválasztása 50°C-on

1. Morfin, 2. Kodein, 3. Etil-morfin, 4. Brucin, 5. α-Metil-morfin, 6. Kokain, 7. Narkotin
Oszlop: 33×4,6 mm Kovasil-C14
Gradiens: 5% B → 100% B 2,05 perc
A: víz + 0,15% TFA
B: acetonitril/víz = 30/70 + 0,15% TFA
Áramlási sebesség: 1,0 $cm^3 \times min^{-1}$
Nyomás: 28 Mpa (indulásnál)
Hőmérséklet: 50°C
Detektálás: 254 nm



8. ábra
PTH aminosavak elválasztása

Oszlop: 33×4,6 mm Kovasil-C14
Gradiens: 0% B → 12% B 3,55 perc
12% B → 20% B 3,00 perc
20% B → 100% B 0,01 perc
100% B 2,0 percig
A: víz + 0,1% HFBA
B: acetonitril/víz = 90/10 + 0,8% HFBA
Áramlási sebesség: 1,0 $cm^3 \times min^{-1}$
Nyomás: 32 Mpa (indulásnál)
Hőmérséklet: 25°C;
Detektálás: 254 nm

elválasztásokhoz képest 10-20 szoros időmegtakarítást jelentett [23]. Feltűnő, hogy a magasabb hőmérsékleten végzett elválasztások közel egy nagyságrenddel érzékenyebbek (5. táblázat). Ezt a rövidebb analízisidőn kívül a csúcsok szimmetriájának javulása és a detektor zajszintjének csökkenése magyarázza.

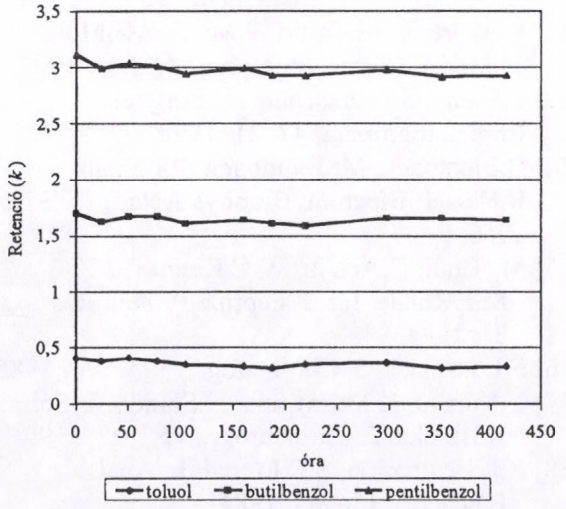
5. táblázat Alkaloidok kimutatási határa

	25°C-on		50°C-on	
	[pmol]	[ng]	[pmol]	[ng]
Morfin	0,050	0,013	0,0050	0,0015
Kodein	0,009	0,003	0,0007	0,0003
Etil-morfin	0,019	0,006	0,0040	0,0010
Brucin	0,007	0,003	0,0004	0,0002
Metil-morfin	0,020	0,006	0,0040	0,0010
Kokain	0,009	0,003	0,0009	0,0003
Narkotin	0,007	0,003	0,0006	0,0002

Az intenzív folyadékkromatográfia alkalmas módszer aminosav-származékok elválasztására [24-29]. KOVASIL-C14 állófázison a fiziológiásan legfontosabb 21 aminosav feniltiohidantoin-származékának (PTH-aminosav) analízisét végeztük el. Az általunk kidolgozott módszerrel 7 perc körüli időráfordítással megvalósítható az elválasztás. Az elválasztást heptafluor-vajsav (HFBA) ionpárképző segítségével végeztük (8. ábra), ami jelentősen növelte a minták hidrofób tulajdonságát, az elválasztás hatékonyságát. Egy komponens pár - a glicin és treonin - kivételével a többi aminosav jól elválasztható. A PTH-aminosavak kimutatási határa 80-170 femtomol között van.

Vizsgáltuk az alkalmazott szilikagél alapú töltetek kémiai stabilitását. A Kovasil-töltetek savas eluensben végzett stabilitásvizsgálata az

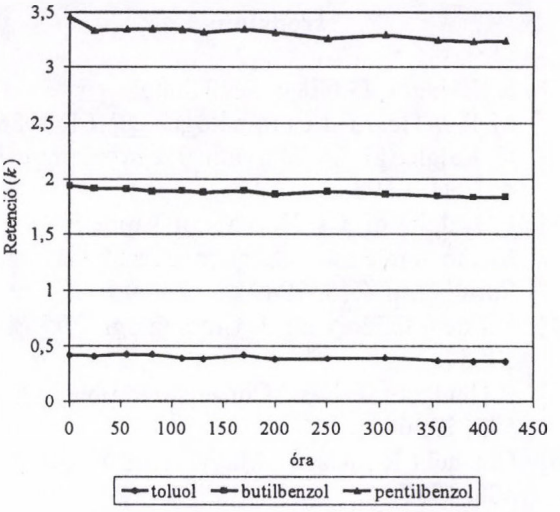
irodalomban megtalálható [8]. A jelen munkában bázikus eluensben végeztünk stabilitás-vizsgálatokat. A kolonnát 80°C-ra termosztáltuk és folyamatosan áramoltattuk át a 8,5 pH-jú eluenst (acetonitril:0,2M trisz-puffer = 1:1). Időközönként a kolonna stabilitását egy egyszerű izokratikus elválasztással vizsgáltuk. (Az ellenőrzés acetonitril:víz = 1:1 eluensben toluol, butil-benzol, pentil-benzol elválasztásával történt). A „fárasztást" 420 órán át végeztük. Ez alatt az idő alatt 39 liter, azaz 210 000 kolonnatérfogatnyi eluenst nyomtunk át az oszlopon, miközben a töltet stabil maradt (9., 10. ábra).



9.ábra
Kovasil-H oszlop stabilitásteszte pH=8,5-nél
(A stabilitásvizsgálat körülményeit lásd a szövegben.)

Összefoglalás

Munkánk során nemporózus, szilikagél alapú hidrofób állófázisokat alkalmaztunk biopolimerek és kis móltömegű (100-500 dalton) vegyületek gyors elválasztására. A mérésekhez használt minták kiválasztásánál olyan vegyületcsoportokat részesítettük előnyben, amelyek az élettudományokban, az orvos-biológiai kutatásokban és a klinikai analízisekben nagy jelentőséggel bírnak (peptidek, fehérjék, víz- és zsíroldékony vitaminok, alkaloidok, aminosavak). A rövid oszlopokkal (33×4,6 mm), rutin folyadékkromatográfiás berendezéssel, gradiens elúciós technika alkalmazásával, gyors és nagy érzékenységű elválasztásokat értünk el, gyakran femtomol kimutatási határokkal. Bár a töltet



10.ábra
Kovasil-C14 oszlop stabilitás tesztje pH=8,5-nél
(A stabilitásvizsgálat körülményeit lásd a szövegben.)

fajlagos felülete kicsi, az oszlopok jól terhelhetők (csak a vízoldékony vitaminokra és az alkaloidokra vizsgáltuk).

High speed, high sensitivity separation of biactive compounds by HPLC on non-porous stationary phases. *R. Ohmacht, B. Boros, K. Kovács*

In the present work non-porous reversed phase packings were employed for the successful HPLC separation of biopolymers (a traditional field of non-porous adsorbents), and for the separation of low molecular mass substances. These materials are of high importance in the life sciences and/or clinical analysis (peptides, proteins, water- and fat-soluble vitamins, alkaloids, amino acids). Using short columns (33 x 4.6 mm), commercial HPLC equipment (pump, injector, detector) and gradient elution technique, sensitivities in the femtomol range were achieved. Despite the low surface area remarkably high loadabilities - in the picomol range (tested for water soluble vitamins and alkaloids) - were measured.

Köszönetet mondunk az *Országos Tudományos Kutatási Alapnak* (OTKA T 023101) munkánkhoz nyújtott segítségéért, valamint *Jelinek Lászlónak a Chemie Uetikon* cégtől, hogy a vizsgálatokhoz a KOVASIL-H és KOVASIL-C14 oszlopokat rendelkezésünkre bocsátotta.

Irodalom

[1] K.K.Unger, G.Gilge, J.N.Kinkel, M.T.W.Hearn: J.Chromatogr. *359*. 61. 1986.
[2] K. Kalghatgi, Cs. Horváth: J. Chromatogr. *443*. 343. 1988.
[3] K. Kalghatgi, Cs. Horváth: in Modern Methods in Protein Sequence Analysis: Springer, p. 248. 1989.
[4] H.Chen, C.Horvath: J. Chromatogr. *705*. 3. 1995.
[5] R.Ohmacht, I. Kiss: Chromatographia, *42*. 595. 1996.
[6] Ohmacht R., Kiss I.: Magy. Kém. F., *103*. 506. 1997.
[7] E.Kovats, L.Jelinek, R.Ohmacht: EP 693314 A1 96.01.12.
[8] Kovasil Data Folder, Chemie Uetikon AG 1998.
[9] Micra Scientific, Technical Bulletin 1997.
[10] J.E.MacNair, K.C.Lewis, J.W.Jorgenson: Anal. Chem., *69*. 983. 1997.
[11] D.Chollet, E.Castella, P.Combe, V.Arnera: J.Chromatogr. *683*. 237. 1996.
[12] H.Chen, C.Horvath: Anal. Methods. Instrum., *1*. 213. 1993.
[13] R.M.Seifar, W.Th.Kok, J.C.Kraak, H.Poppe: Chromatographia, *46*. 131. 1997.
[14] H.Itoh, T.Kinoshita, N.Nimura: J. Liq. Chromatogr., *16*. 809. 1993.
[15] W-C.Lee, C-Y.Chuang: J. Chromatogr., *721*. 31.1996.
[16] K.Štulik, V.Pacáková, J.Suchánková, H.Claessens: Anal.Chim.Acta, *352*. 1. 1997.
[17] R.Ohmacht, B.Boros, I.Kiss: Chromatographia, *50*. 75. 1999.
[18] H.Moriyama, M.Anegayama, Y.Kato: J. Chromatogr., *729*. 81. 1996.
[19] Y.Kato, S.Nakatani, T.Kitamura, Y.Yamasaki, T.Hashim: J.Chromatogr., *502*. 416. 1990.
[20] S.Albalá-Hurtado, S. Novella-Rodríguez, M.T.Veciana-Nogués, A.Mariné-Font: J.Chromatogr., *778*. 243. 1997.
[21] J. Brown Thomas, M.C.Kline, S.B.Schiller, P.M.Ellerbe, L.T.Sniegoski, D.L.Duewer, K.E.Sharpless: J.Anal.Chem., *356*. 1. 1996.
[22] R.Andreoli, M.Careri, P.Manini, G.Mori, M.Musci: Chromatographia, *44*. 605. 1997.
[23] L.Krenn, S.Glantschnig, U.Sorgner: Chromatographia, *47*. 21. 1998.
[24] B.Blomback, M. Blomback, P.Edman, B.Hessel: Biochim. Biophys.Acta, *115*. 371. 1966.
[25] M.Hanui, C.Acklin, W.C.Kenney, M.F.Rohde: Int. J. Peptide Protein Res., *43* 81. 1994.
[26] F.Lottspeich: J. Chromatogr., *326*. 321. 1985.
[27] Y.Kurosu, K.Murayama, N.Shindo, Y.Shisa, N.Ishioka: J. Chromatogr., *752*. 279. 1996.
[28] R.L.Heinrikson, S.C.Meredith: Anal. Biochem., *136*. 65. 1984.
[29] A.Vasanits, I.Molnár-Perl: J. Chromatogr., *832*. 109. 1999.

Pécs, POTE Orvosi Kémiai Intézet
Érkezett: 1999. VII. 5.
Közlésre elfogadtuk: 1999. X. 15.

Könyvismertetés

Dr. Móra László:
Fabinyi Rudolf élete és kora (1849-1920).
Technika Alapítvány, Budapest, 1999

Fabinyi Rudolf születésének 150. évfordulója tudománytörténeti szempontból is kiemelkedő jelentőséget nyújtott nevezett életrajzának földolgozásához. Ezen fontos tevékenységre vállalkozott Móra László akadémiai doktor a hazai tudománytörténet neves kutatója.

Fabinyi Rudolf egyetemi tanulmányai, a szerteágazó szakmai munkája: a sokéves egyetemi oktatói, professzorsága, egyetemi vezetői, folyóiratszerkesztői tevékenysége a magyar kémiai kutatás és egyetemi oktatás, valamint a hazai kémiai ipar kialakulásának korszakát ölelte fel, mely korszaknak egyik meghatározó alakja volt.

Ezért Móra László könyve Fabinyi Rudolf tudományos életrajzának feltérképezésével egyúttal Magyarország tudományos-technikai fejlődésének analízisével tudománytörténetileg karakterisztikus időszakába vezeti be az olvasót. Utóbbi alátámasztására, vagy igazolására egy recenzió aligha nyújthat lehetőséget, ahhoz e könyv gondos tanulmányozása ajánlható. Néhány életrajzi adattal talán mégis felkelthetjük az érdeklődést. Fabinyi 1868-ban a M. Kir. Tudományegyetem bölcsészeti karán kezdte a tanulmányait, ahol Than Károly tanította a vegytant, Jedlik Ányos az elméleti és gyakorlati természettant, Szabó József az ásványtant, Petzval Ottó a mennyiségtant, Jurányi Lajos a növénytant. 1871-ben a József Műegyetemen tanársegéd, 1875-ben bölcsészdoktor, 1877-ben a Tudományegyetemen habilitált, egyetemi magántanárrá nevezték ki. 1878-ban Sorbonne-on érte a meghívás a Kolozsvári Tudományegyetem kémiai tanszéke katedrájának vezetésére, professzorává. 1882-ben elindította az első magyarnyelvű, havonként megjelenő természettudományos folyóiratot, a Vegytani Lapokat, mely 1889-ig rendszeresen megjelent.

1895-ben megindította a Magyar Chemiai Folyóiratot, mely 1994-ben ünnepelte 100. évfolyamának megjelenését. Az 1907-ben alakult Magyar Chemikusok Egyesületének első elnöke lett. Az akadémiai székfoglaló előadását 1893-ban tartotta. A század elejétől az 1914-ben kitört világháborúig az európai konferenciák gyakori meghívott előadója, amiben a tudományos eredményei mellett szerepet játszhatott a széleskörű nyelvtudása: német, francia, angol. Miután megtagadta a hűségesküt, 1919-ben kiutasították Erdélyből, 1920-ban hunyt el Budapesten.

Móra László könyve bizonyára keresett kiadvánnyá válik a szakemberek, a tudománytörténészek, a középiskolai tanárok körében, de emellett számítani lehet a szépirodalom és az életrajzok iránt érdeklődő - hazai, és külföldön élő - olvasók széleskörű táborára is.

Csákvári Béla

Hírek

Tájékoztató szakmérnöki tanfolyamok indításáról

A Budapesti Műszaki Egyetem, Vegyészmérnöki Kar, Szakmérnöki tagozat, Analitikai kémia szak keretén belül a 2000 tavaszi félévben három szakirányt kívánunk elindítani:

(1) **Műszeres analitika** szakirány, (MA)
(2) **Környezetvédelmi analitika** szakirány, (KVA)
(3) **Analitikai minőségbiztosítás** szakirány (AMB)

A tanfolyam 4 féléves, 120 óra/félév, 1 nap/hét (hétfő), esetenként összevont gyakorlatokkal. A tanfolyam záródolgozat elkészítésével és vizsgabizottság előtt tett záróvizsgával fejeződik be. A tandíj összege a jelentkezők számától függően alakul, a tervezett összeg 80.000,- Ft/félév. Jelentkezés 2000. január 31.-ével bezárólag. Az egyes szakirányok elindításáról a jelentkezők számának ismeretében döntünk. Tájékoztatásul megadjuk az egyes szakirányokon oktatott fontosabb tárgyakat:

Tömegspektroszkópia
Molekulaspektroszkópia
Atomspektroszkópia
Minőség menedzsment
Gyakorlati számítástechnika
Kemometria és statisztika
Laboratóriumok minőségbiztosítása
Kromatográfia
Módszerek validálása
Mintaelőkészítés
Elektroanalízis
NMR spektroszkópia
Monitorok
Radioanalitika
Méréstechnika
Felületanalitika
Röntgenanalitika
Víz és talajszennyezők meghatározása
A környezetszennyezés forrásai
Környezetszabályozás
Hulladék elemzése
Légszennyezők meghatározása
Vegyszermaradványok meghatározása
A minőségbiztosítás statisztikus módszerei
Kísérlettervezés
Adatkezelés, adatbázisok
Műszaki jog

Jelentkezési lap, információ:

Dr. Pólos László c. egy. docens
BME Ált. és Anal. Kémia Tanszék
1111 Bp. Gellért tér 4.
Telefon: 463-15-98
Fax: 463-34-08

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/622, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat
HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

Kémiai Közlemények
CHEMICAL COMMUNICATIONS

105. évfolyam, 12. szám, 1999. december

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Fendler János*** (USA), ***Fodor Alpár*** (Románia), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Keller András*** (Anglia), ***Kennedy József*** (USA), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Pretsch Ernő*** (Svájc), ***Rabó Gyula*** (USA) és ***Somorjai Gábor*** (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Bárány Sándor: Diszperz rendszerek stabilizálása polimerekkel (Összefoglaló közlemény) ... 475

Marosits Edit, Polyák Klára és *Hlavay József:* Rézionok megkötődése különböző talajféleségeken ... 491

Horváth Tímea, Hartyáni Zsuzsanna, Szilágyi Virág és *Dávid Erika:* Számítógépes program alkalmazása nyomelemek meghatározására talajmintákban ... 500

Fodor-Csorba Katalin, Bata Lajos, Giancarlo Galli, Carlo Alberto Veracini, Donata Catalano, Holly Sándor, Gácsné Baitz Eszter és *Újszászy Kálmán:* Stabil izotóppal jelzett termotróp folyadékkristályok előállítása és vizsgálata, II. ... 505

Hírek ... 512

1999. évi név- és tárgymutató ... 513

CONTENTS

S. Bárány: Stabilization of disperse systems by polymers (Review) ... 475

E. Marosits, K. Polyák and *J. Hlavay:* Investigation of the sorption properties of soils ... 491

T. Horváth, Zs. Hartyáni, V. Szilágyi and *E. Dávid:* Computer program assisted determination of trace elements in soils ... 500

K. Fodor-Csorba, L. Bata, G. Galli, C. A. Veracini, D. Catalano, S. Holly, E. Gács-Baitz, and *K. Újszászy:* Preparation and investigations of thermotropic liquid crystals labelled by stable isotope, II. ... 505

News ... 512

Author and subject index, 1999 ... 513

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények, vagy rövid közlemények alakjában. Nemzetközi folyóiratban történt idegen nyelvű közlés nem akadálya a magyarul való megjelentetésnek.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását.*

3. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb két oldalnál.

4. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

5. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

6. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

7. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlenül a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. A hivatkozások számozása a szövegben való előfordulásuk sorrendjében történjék.

Minden *táblázat*nak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák mérete ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. Fényképeket csak akkor közöljenek, ha ez feltétlenül szükséges. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fényképek helyét kérjük kihagyni és az eredeti fényképet beküldeni.

Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni, ez utóbbit a dolgozat címének fordításával együtt.

8. A közleményeket „camera ready" sokszorosításhoz kérjük elkészíteni.

A táblázatokat és az ábrákat is a szerző teszi a szövegbe.

Kérjük, hogy a megszerkesztett közleményből 2 kinyomtatott példányt küldjenek be szerkesztőségünkbe (Budapest, XI., Gellért tér 4., H-1521). Ezeket küldjük el a lektoroknak, és itt javítja ki a szerkesztőség az esetleges szerkesztésbeli és helyesírási hibákat (kefelevonat).

A kefelevonatot visszaküldjük az első szerzőnek. Kérjük, hogy a szükséges javításokat végezzék el, majd az új kinyomtatott példányt küldjék el sürgősen szerkesztőségünknek.

Egyéb javítást már a szerkesztőség nem végez, tehát ez marad a közlemény végleges formája. A kész példányt ajánlatos kemény borítékban, vagy kemény lap mellett küldeni a postán, hogy ne gyűrődjék meg.

Az élőfejeket, oldalszámokat és a beérkezés-elfogadási dátumokat a szerkesztőség illeszti a szöveghez.

9. A Folyóirat közleményeit változatlan formában szeretnénk megjelentetni. Kérjük ezért a tisztelt szerzőket, hogy a közlemények szerkesztésekor ragaszkodjanak a megszokott formákhoz, melyeket a jelen példány vagy bármelyik idén megjelenő folyóiratszámunk cikkeiben láthatnak. Kérésre küldünk egy, a Word for Windows szövegszerkesztőknél alkalmazható formázási előírást.

10. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

11. A jelen tájékoztató az Interneten is hozzáférhető a következő címen: http://www.kfki.hu/chemonet/mkf

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

105. évfolyam, 1999. december

Diszperz rendszerek stabilizálása polimerekkel

BÁRÁNY Sándor

Miskolci Egyetem Analitikai Kémiai Tanszék, 3515 Miskolc-Egyetemváros

A nagy molekulatömegű anyagok már igen kis mennyiségben is képesek jelentősen növelni a diszperz rendszerek állandóságát. A polimerek e sajátosságát széleskörűen alkalmazzák különböző technológiai folyamatokban, pl. az élelmiszer-, gyógyszer-, és kozmetikai iparban előforduló szuszpenziók és emulziók stabilizálására, festékek, lakkok, valamint fotoemulziók gyártása során, stb.

Zsigmondy[1] már századunk elején tanulmányozta makromolekulás hidrofil anyagok - pl. keményítő, zselatin, albumin, hemoglobin - hidrofób (arany, ezüst, kén) szolokra kifejtett védő hatását. Az 50-es évektől alkalmaznak szintetikus polimereket diszperziók állandóságának növelésére. Ma a legtöbb szerző elfogadja, hogy a polimereknek a kolloid rendszerekre kifejtett stabilizáló hatását a részecskék felületén képződő polimerrétegek szerkezete határozza meg. A makromolekulák adszorpciója során jelentősen megváltoznak a határfelület sajátosságai, valamint a felület és az oldat közötti kölcsönhatások (az utóbbi jelentőségét a kolloidstabilitásban már Buzágh tárgyalta[2]). Ez új stabilizációs tényezők megjelenéséhez, illetve a rendszerben már létező tényezők megváltozásához vezet. Gyakran mindkét hatás egyidejű megjelenésével találkozunk. A probléma elméleti tárgyalása előtt vegyük szemügyre a polimerek diszperz rendszerekre kifejtett stabilizáló hatásának törvényszerűségeit.

1. Nagy molekulatömegű stabilizátorok

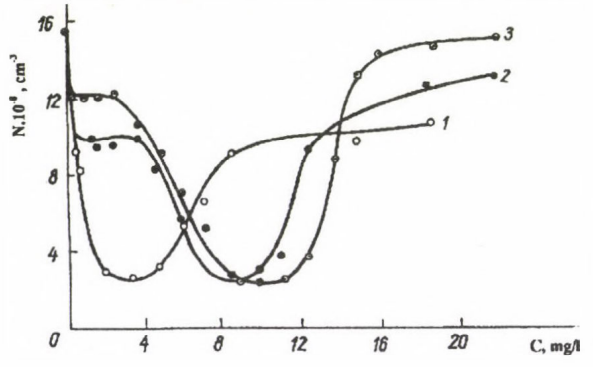
Stabilizátorként leginkább olyan polimerek alkalmazhatók, melyek egyfelől adszorbeálódnak a részecskék felületén, másfelől jól oldódnak a közegben. Gyakran ezek olyan kopolimerek, melyeknek egyik (*A*) része kémiai kölcsönhatások, hidrogénkötés stb. révén jól kötődik a felülethez, míg a másik rész (*B*) affinitása az oldószer molekulái iránt jelentős. Pl. latex részecskéket jól stabilizálnak olyan kopolimerek, melyeknek *A* komponense és a diszpergált fázis hasonló összetételűek. A felülettel ellentétes töltéselőjelű vagy erősen poláris funkciós csoportok beépítése az *A* molekularészbe jelentősen megnöveli ennek kötődését a felülethez[3]. *B* komponensként olyan polimert használnak, amely jól oldódik a közegben és kis affinitású a felülethez. Vizes közegben erre a célra pl. a poli(etilén-oxid), poli(vinil- alkohol), poliakrilsav stb., míg alifás szénhidrogén közegekben többek között a poliizobutilén, poli(lauril-metakrilát) a leginkább alkalmazhatók[3,4]. A tárgyalt esetekben a *B* komponens a felületen egy, a stabilizációhoz szükséges sztérikus gátat, védőburkot képez, míg az *A* komponens a felülethez kötődő "horgony" láncrész. Kopolimerek esetében fontos tényező az *A* és *B* polimerrész molekulatömegének aránya (M_A/M_B). Első közelítésként elfogadható, hogy jó stabilizátorok azok a polimerek, melyeknél $M_A \approx nM_B$, ahol n az *A* gerinchez kötődő *B* polimerláncok száma[3-5]. Általában M_A értéke 10^4-10^5 közötti, míg M_B értéke 10^3-10^4 között mozog. Minél nagyobb a monomer egység adszorpciós energiája, annál kisebb M_A értéknél érhető el jelentős stabilizáló hatás. M_B értékének jelentősnek kell lennie, hogy biztosítva legyen a sztérikus gát a felülettől számított néhány nanométertől néhány tíz nanométerig terjedő távolságoknál.

Először aránylag kis molekulatömegű szerves anyagokat - karbonsavakat, alkilbenzolokat, stb.- alkalmaztak korom, fémek, fém-oxidok (technológiai folyamatokban előforduló) szuszpenzióinak stabilizálására szerves közegekben[5]. Az utóbbi időkben széleskörűen használnak különböző felépítésű és molekulatömegű vízoldékony nemionos polimereket (polietilén-oxidot /PEO/, polivinil-alkoholt /PVA/, polivinil-acetátot /PVAc/, metil-cellulózt /MC/, nem hidrolizált poliakrilamidot /PAA/, stb.), anionos (hidrolizált PAA, polisztirol-szulfonát-sókat /PSS/, poliakril-, és polimetakril sókat /PA, PMA/, karboximetil-cellulóz-sókat /CMC/) és kationos (polietilen-imin /PEI/, poliaminok, stb.) polilektrolitokat különböző fém, fém-oxid, agyagásvány, latex, ezüst-jodid, ezüst-bromid, korom, stb. szuszpenziók stabilizálására (részletesebben lásd[3,5]).

Jelenleg nehéz egyértelműen megfogalmazni azokat a kritériumokat, melyek alapján ki lehetne választani az adott diszperziót leghatékonyabban stabilizáló polimert. Az általános megfontolások és a kísérleti eredmények azt sugallják[5], hogy a nemionos polimerek közül azok a hatékony stabilizátorok, melyek a részecskék felületén vastag és aránylag tömör

adszorpciós réteget képeznek, míg a részecskékkel azonos töltéselőjelű polielektrolitok közül a nagyobb töltéssűrűséggel bíró minták a hatékonyabbak. A nagy polimerizációs fokú anyagok stabilizáló hatása nemcsak a molekulatömegtől, a makromolekulába beépített funkciós csoportok számától és típusától, hanem e csoportoknak a polimerláncban való eloszlási módjától is függ. A kopolimerek általában hatékonyabb stabilizátorok, mint a homopolimerek.

A stabilizátor mennyisége. A diszperziók polimer által előidézett stabilizálása és destabilizálása szorosan összefügg egymással. Általában a rendszerbe bevitt polimer mennyiségének növekedésével a diszperzió állandósága először csökken (flokkulálás), majd növekszik (stabilizáció). Ezt szemlélteti az 1. ábra, melyen AgI-szol részecskeszám-változását mutattam be a rendszerben lévő PEO koncentrációjának függvényében.

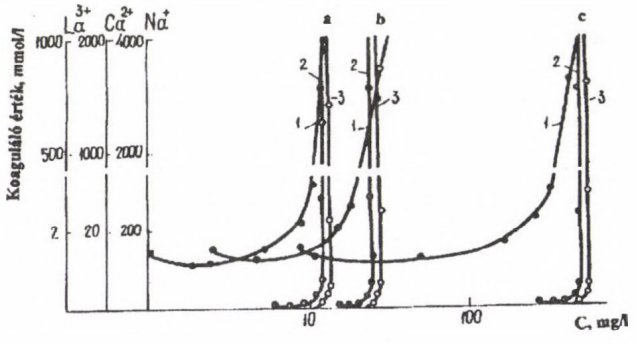


1. ábra

AgI- szol részecskeszám függése a bevitt poli-2-metil-5-vinilpiridin-klorid (1) és ennek butil-metakriláttal képzett 9:1 (2) és 7:3 (3) kopolimerje mennyiségétől

A destabilizációs és stabilizációs zóna szélessége számos paraméter függvénye, melyekhez tartozik pl. a polimer kémiai felépítése és molekulatömege, a diszpergált fázis és az oldatban lévő elektrolit töménysége, a makromolekulák és a részecskék közötti kontaktus időtartalma, sőt a stabilizációs hatás mérésének módszere is. Az utóbbi azzal van összefüggésben, hogy a kolloidok állandóságának jellemzésére alkalmazott legtöbb közvetett (főleg régebbi munkákban használt) módszer nemcsak az aggregáció mértékére, hanem közvetett paraméterekre - pl. az optikai méréseknél használt fényhullám hosszára, a reológiai és konduktometriális méréseknél a részecskék formájára, a szűrési kísérleteknél az üledék sűrűségére és benne lévő részecskék elrendezésére - is érzékeny.

A 60-70-es években számos szerző kutatásai alapján ismertté váltak a diszperziók polimerek által előidézett stabililizációjának fő törvényszerűségei (lásd pl.[3,5-13]). E kutatások elsősorban a klasszikus szolok - Au, AgI, AgBr, As_2S_3, Sb_2S_3 és polisztirol - latex - viselkedésének tanulmányozására irányultak nemionos polimerek (PEO, PVA, PAA, MC) és anionos polielektrolitok (CMC, hidrolizált PAA) jelenlétében. A fontosabb törvényszerűségek a következők: (1) egy bizonyos polimerkoncentráció elérése után a kolloid diszperzió gyakran "végtelen" stabillá válik, azaz nem koaguláltatható bármilyen töménységű elektrolitoldat adagolásával sem; (2) a stabilitás ugrásszerű növekedése a polimertartalom változásának igen szűk tartományában jelentkezik; (3) a rendszerbe bevitt polimer koncentrációjának növekedésével a különböző töltésű ellenionok koaguláló értéke kiegyenlítődik; (4) szolokban és híg szuszpenziókban a szilárd fázis tartalma és az egy adott stabilitási érték eléréséhez szükséges minimális polimerkoncentráció között gyakran egyenes arányosság figyelhető meg; (5) a stabilitás ugrásszerű növekedésének megfelelő polimerkoncentrációknál a bevitt polimer mennyisége általában teljes egészében adszorbeálódik a részecskék felületén. A felsorolt törvényszerűségek némelyikét a 2-4. ábrák illusztrálják.



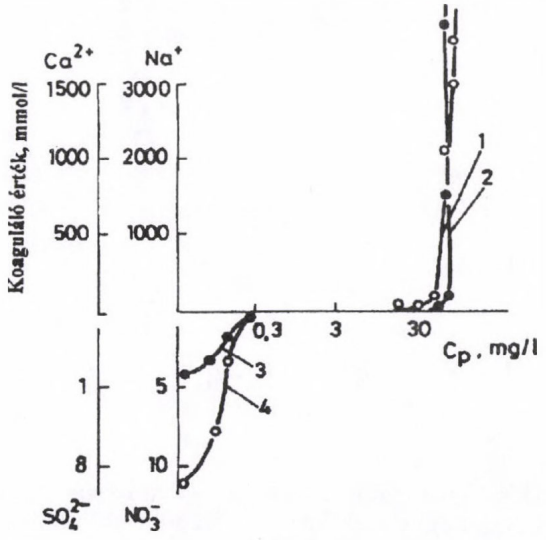
2.ábra

Na^+ (1) Ca^{2+} (2) La^{3+} (3) ionok koaguláló értékei Sb_2S_3 szolban a bevitt PEO mennyiségétől függően. Molekulatömeg $2{,}3.10^5$ (a), $1{,}3.10^6$ (b) és $2{,}6.10^6$ (c)

Az említett általános, a legtöbb rendszerre jellemző viselkedés mellett, nemionos polimereket tartalmazó hidrofób szolok esetében rendhagyó jelenségeket is megfigyeltünk. Igy, pl. PEO vagy PVA kis mennyiségei az AgJ-, Sb_2S_3,- Au- szolok érzékenyítését idézték elő az egyvegyértékű ellenionok iránt (2. ábra), a destabilizációs zóna azonban két- vagy három-vegyértékű ellenionok esetében nem jelenik meg[5-8,10].

Egy másik, általunk megfigyelt teljesen váratlan jelenség abban rejlik, hogy Au- vagy AgI- szolhoz kis mennyiségben adagolt (nemionos!) polietilén-oxid vagy polivinil-alkohol a pozitív töltéselőjelű részecskéket negatív töltéselőjelűvé, illetve az anionokra

érzékeny szolokat kationokra érzékeny szolokká változtatta[5,6,9,14] (3. ábra).

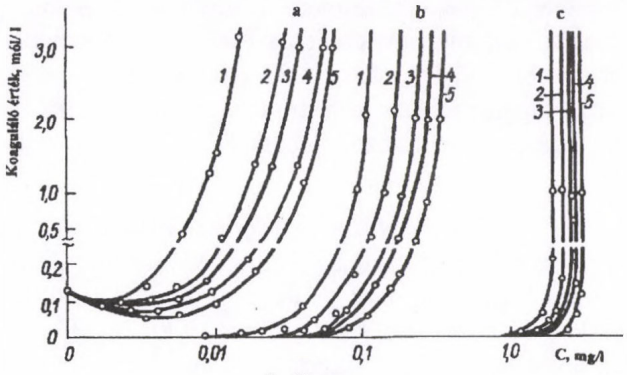


3. ábra

Na^+(1), Ca^{2+}(2), NO_3^-(3) és SO_4^{2-}(4) ionok koaguláló értékei AgJ-szolban a bevitt PEO ($M=2,6.10^6$) mennyiségének függvényében.

A megfigyelt törvényszerűségeket az adszorbeált és a felület irányába merőlegesen orientált PEO monomer egységek által létrehozott jelentős "adszorpciós potenciálesés" ψ_s megjelenésével magyaráztuk, melynek nagysága meghaladja a kettősréteg ionos potenciáljának ψ_I értékét. Ez megváltoztatja a felület töltésének előjelét. A felülettel ellentétes töltéselőjelű polielektrolitok (PE) adagolása először a diszperzió stabilitásának csökkenéséhez, majd ismételt növekedéséhez vezet (másodlagos stabilizáció). Ilyen törvényszerűségeket figyeltünk meg, pl. anionos karboxi-metil-cellulóz sók hozzáadása során pozitív AgI- vagy FeO(OH)- részecskéket tartalmazó szolokban[3,15], illetve kationos polielektrolitokat tartalmazó negatív töltéselőjelű polisztirol latex, ezüstjodid, E.coli, stb. szuszpenziókban[16-18].

Hatékony stabilizátoroknak bizonyultak a részecskékkel azonos töltéselőjelű polielektrolitok is. Például, karboxi-metil-cellulóz- sók, anionos poliakrilamid vagy zselatin ($pH \geq pH_{iep}$) már aránylag kis koncentrációkban is képesek jelentősen megnövelni az AgI, Sb_2S_3, polisztirol-latex stb. diszperziók állandóságát[3,18]. A nemionos polimereknek és anionos polielektrolitoknak a kolloidrendszerekre kifejtett hatása sok vonatkozásban hasonló: egy bizonyos polimer koncentrációnál a diszperzió igen stabillá válik és nem koagulál tömény elektrolit oldatokban sem (4. ábra).



4. ábra

Na^+ (a), Ca^{2+} (b) és La^{3+} (c) ionok koaguláló értékének függése a Sb_2S_3-szolban bevitt Na-CMC minták mennyiségétől. 1-800/86, 2-530/83, 3-418/85, 4-230/81 és 5-250/156. Számláló - polimerizációs fok, nevező - a molekula hidroxil-csoportjainak karboxil-csoportokkal való behelyettesítésének mértéke

Az optimális polimermennyiség és a szilárd fázis koncentrációja között gyakran egyenes arányos összefüggés figyelhető meg. Ugyanakkor a polielektrolitok által stabilizált diszperziók állandósága a koaguláló ellenion töltésének is függvénye. Ez azzal magyarázható, hogy a PE funkciós csoportjai kölcsönhatásba lép(het)nek a többvegyértékű ellenionokkal, ami a koaguláló elektrolit effektív koncentrációjának csökkenéséhez, esetleg a polielektrolit deszorpciójához vezet. Azonos töltéselőjelű polielektrolitok stabilizáló hatása a makroion töltéssűrűségének emelkedésével általában növekszik.

A molekulatömeg szerepe. A molekulatömeg (M) növelésével a polimerek stabilizáló hatása általában növekszik. Ez abban is megmutatkozik, hogy a stabilitás ugrásszerű emelkedése egyre kisebb polimer-koncentrációnál következik be. A 2. ábrából látható, hogy a polietilén-oxid molekulatömegének $2,3.10^5$ -től $2,6.10^6$ -ig való növelésével a Sb_2S_3-szol állandóságát ugrásszerűen megnövelő polimermennyiség csaknem két nagyságrenddel csökken[3,8]. Már Heller és Pugh[6] is kimutatták, hogy a kis molekulatömegű polietilénglikol ($M= 2.10^3$) nem stabilizálja az Au-, AgI- szolokat, míg a M jelentős növelésével a stabilizáció elérhető. Hasonló megfigyelések találhatók antimon-szulfid-szol vagy polisztirol-latex, csillám-pala, szén-, kaolin-szuszpenziók, illetve olaj/víz emulziók viselkedését illetően, PEO, PVA vagy PAA és egyéb polimerek jelenlétében[3,5-10,18-21].

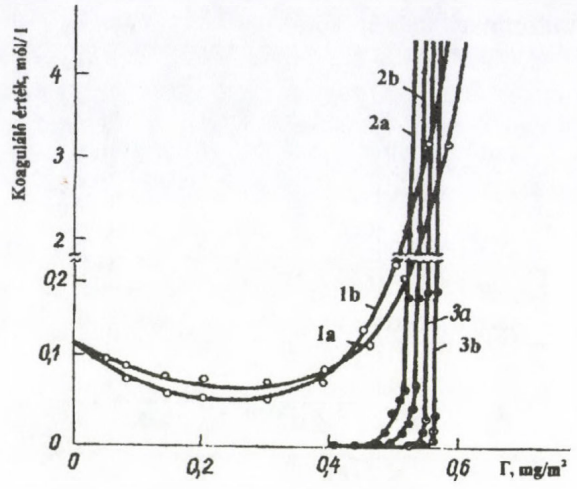
Ugyanakkor egyes esetekben a polimer stabilizáló hatása és molekulatömege között a fent leírtaktól eltérő, összetettebb összefüggés figyelhető meg. Pl. a $CaCO_3$ szuszpenzió ülepedési sebessége ugyanazon PEO-töménységnél a polimer molekulatömegének növelésével maximum-görbe szerint változik[22]. Hasonló összefüggést figyeltek meg különböző moleku-

latömegű poliakrilamidot tartalmazó kalcium-foszfát-szuszpenziók stabilitását illetően[23]. A polimerek stabilizáló hatásának a M értékétől való különböző függése többek között a polimer-adszorpcióban és a részecskék ütközési sebességében lévő különbséggel magyarázható.

A szilárd fázis töménységének hatása. A szilárd fázis koncentrációjának növekedésével a stabilizációt kiváltó polimer-töménység általában növekszik. Híg szolokban a két paraméter között egyenes arányos összefüggés figyelhető meg [5,8,10, 12,23,24]. Ez azzal magyarázható, hogy ugyanazon stabilizációs fok eléréséhez nagyjából egyforma felületi borítottság biztosítása szükséges, ami a polimer teljes adszorpciója feltételnél nyilvánvalóan arányos az összfelület nagyságával. Ugyanakkor tömény szuszpenziókban az egyenes arányos összefüggés nem helytálló, a diszpergált fázis mennyiségének növekedésével a stabilizációhoz szükséges polimer-koncentráció általában csökken[5]. Ez a részecskék növekvő aggregációjával és következésképpen a makromolekulák számára elérhető felület csökkenésével hozható összefüggésbe.

A ***részecskék méretének*** a stabilizációra kifejtett hatása kevéssé tanulmányozott probléma. Kimutattuk[22], hogy egyforma mennyiségű PEO adagolása azonos töménységű kovasav-szuszpenzióhoz a részecskék méretétől függően az ülepedési sebesség különböző változásához vezet. A durva részecskéket tartalmazó diszperziókban a polimer koncentrációjának növekedése a stabilitás egyenletes emelkedését eredményezi, míg a finom részecskéket tartalmazó rendszerben a stabilizációt egy flokkulációs zóna előzi meg. Iler[25] szerint a $d \leq 40$ nm-es részecskéket tartalmazó SiO_2-szuszpenzióban a polielektrolitok flokkulációt, illetve stabilizációt előidéző töménysége egyenesen arányos a részecskék fajlagos felületének nagyságával, azaz fordítottan arányos ezeknek a méretével, míg durvább részecskék esetében ez a töménység a részecskék átmérőjének négyzetével arányos. Az említett probléma tárgyalásánál figyelembe kell venni a polimerréteg-vastagságok lehetséges változását is, amely a részecskefelület görbületének is függvénye[18].

A felületi borítottság szerepe. Az ugyanazon rendszerben elvégzett adszorpciós és stabilitási mérések alapján megállapítható a polimer stabilizáló hatásának az egységnyi felületen adszorbeált anyag mennyiségétől való függése. Többek között az alábbi[5,9,10-12,24] munkáinkban kimutattuk, hogy minden egyes polimer számára létezik egy bizonyos "kritikus" felületi borítottság (A_{kr}), melynek elérése után a diszperzió stabilitása ugrásszerűen megnövekszik (5. ábra).



5. ábra

Na^+ (1), Ca^{2+} (2) és La^{3+} (3) koaguláló értékeinek függése az AgJ-szolrészecskéken adszorbeált metillcellulóz mennyiségétől, $M=1{,}5.10^5$ (a) és $1{,}0.10^5$ (b)

Ez a felületi borítottság leggyakrabban 0,4 - 1,0 mg/m^2 között mozog. A kritikus borítottság a polimer kémiai felépítésének, molekulatömegének, a polielektrolitok töltéssűrűségének, azaz végsősoron az adott felületen képződő polimerréteg szerkezetének függvénye. Pl. a[24] közleményünkből kitűnik, hogy a PEO molekulatömegének $2{,}3.10^5$ -től $2{,}6.10^6$ -ig való emelkedése az AgI-szol stabilizálásának megfelelő kritikus borítottság-értéknek 0,7 mg/m^2 -től 0,5 mg/m^2 -ig való csökkenésével párosul. Hasonló viselkedést mutat pl. az AgI-szol stabilizálása metilcellulózzal (5. ábra). A polivinil-alkohol acetátcsoport tartalmának 2%-tól 18 % -ig való növekedése számottevően - kb. 0,6 mg/m^2 -ről 0,4 mg/m^2 -ig - csökkenti a szol $A_{kr.}$ értékét[9].

Az adszorpciós és stabilitási mérések eredményeinek összevetése óvatosságot igényel. Ez azzal van összefüggésben, hogy az adszorpciót kolloid üledékeken, míg a stabilitást jellemző paramétert "élő" diszperzióban mérik. Várható, hogy a koagulátumok esetében a polimer számára elérhető felület nagysága kisebb, mint szolokban és szuszpenziókban, a koaguláció során bekövetkező aggregáció következtében. Pl. a[7] szerzők adatai szerint az ezüst-jodid-üledékekben a részecskék felületének legalább 35%-a elérhetetlen a PVA molekulák számára. A polimer által kiváltott részecske- aggregáció során a fajlagos adszorpció értéke a szilárd fázis tartalmának függvényévé válik, ami kihat a diszperzió stabilitására is.

2. Polimer által kiváltott stabilizációt leíró elméletek

A diszperz rendszerek állandóságát a részecskék között fellépő vonzó- és taszítóerők eredőjének nagy-

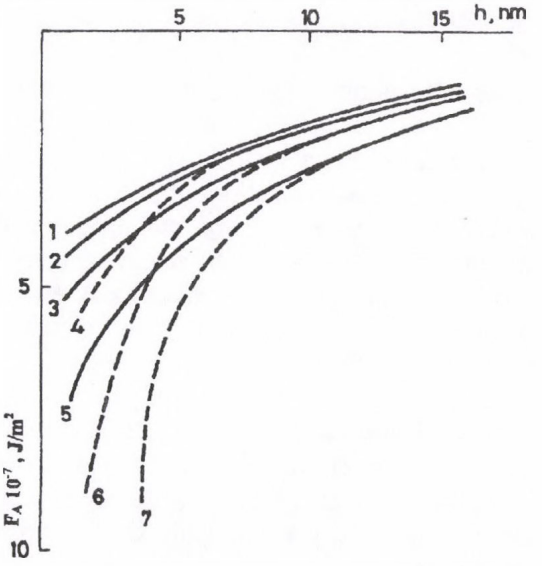
sága határozza meg. Ionstabilizált diszperziók esetében ezek a van der Waals-féle vonzóerők és az elektromos kettősrétegek kölcsönhatása során keletkezett taszítóerők. A polimeradszorpció megváltoztatja mindkét erő nagyságát a részecskék effektív Hamaker-állandójának módosulása és az elektromos kettősréteg szerkezetére kifejtett hatása következtében. Ezen túlmenően az adszorbeált makromolekulák kölcsönhatása ún. sztérikus taszítóerők megjelenéséhez is vezet. A legtöbb esetben az említett tényezők nem külön-külön, hanem együttesen, egymásra hatva, jelennek meg.

2.1. Van der Waals-féle taszítóerők. A diszpergált részecske felületén képződött polimerréteg lényegesen csökkentheti a részecskék között fellépő vonzóerők nagyságát (F_A) úgy a sztérikus hatás (azaz azon minimális távolság csökkenése következményeként, amelyre a részecskék megközelíthetik egymást), mint az effektív Hamaker-állandó (A) értékének megváltozása következtében. Az $F_A = f(A)$ függvényekben a vonzóerők nagysága nemcsak a részecske - részecske (A_1), közeg - közeg (A_2) és részecske - közeg (A_{12}) közötti kölcsönhatások, hanem az adszorpciós réteg Hamaker-állandójának (A_3) is függvénye. Itt nincs módunkban tárgyalni a van der Waals-féle erőknek szentelt terjedelmes irodalmat. Az adszorbeált polimernek a részecskék molekuláris vonzására kifejtett hatását elméletileg először Vold[26] tárgyalta, aki a nem retardált London-féle erőkre érvényes mikroszkopikus megközelítés alapján a polimerrel borított részecskék vonzási energiájára az alábbi összefüggést vezette le:

$$F_A = -\frac{1}{12}\left[\left(A_2^{1/2} - A_3^{1/2}\right)^2 \frac{a+h}{a-2h} + \left(A_3^{1/2} - A_1^{1/2}\right)^2 \frac{a}{H} + 4\left(A_2^{1/2} - A_3^{1/2}\right)\left(A_3^{1/2} - A_1^{1/2}\right)\frac{a+h}{(H-h)(2+h/a)}\right] \quad (1)$$

ahol a - a részecskék sugara, H- a részecskék közötti távolság, h - az adszorbeált polimerréteg vastagsága.

Vincent[27] a polimeradszorpció hatását vizsgálta párhuzamos lemezek, lemez és gömb közötti késleltetett londoni erők nagyságára. A kapott eredményekből néhányat a 6. ábrán illusztrálok. Az említett szerző és társai[28] többek között kimutatták, hogy $A_1 > A_2$ feltételnél az $F_A = f(A_3)$ függvény minimumot mutató görbe szerint változik. A[29,30] szerzők a Lifshitz-féle makroszkópikus elmélet alapján számították a 3-réteges hártyák között fellépő vonzóerőket.



6. ábra

Két párhuzamos lemezen adszorbeált nemionos homopolimer van der Waals erőinek távolságfüggvénye a monomer egység-sűrűség exponenciális (folytonos görbék) és egyenletes (szaggatott vonalak) eloszlása feltételnél. A polimer térfogati törtje a rétegben 0 (1); 0,03 (2,4); 0,1 (3,6); és 0,2 (5,7). A_1=20 kT, A_2=10 kT, A_3= 17,5 kT, h=10 nm.

A levezetett igen bonyolult egyenletek bizonyos feltételek mellett egyszerűsíthetők. Pl. szénhidrogének által stabilizált víz/olaj-emulzióknál feltételezhető, hogy $A_2 \approx A_3$, mivel a szénhidrogénláncok egymás közötti és az olajos közeggel való kölcsönhatása közel azonos[31].

A polimeradszorpció következtében a részecskék közötti vonzás mind növekedhet, mind csökkenhet. Ez a Hamaker-állandók kölcsönhatásának eredménye. Ha egy nehéz (sűrű) részecske ($A_1>A_2$) könnyű polimerrétegbe van "öltöztetve" ($A_3<A_2$), a részecske+polimerréteg összetett Hamaker-állandója a részecskéhez képest csökken, míg kis sűrűségű részecskék körüli „nehéz" burok megnöveli a köztük fellépő vonzóerők nagyságát. A Hamaker-állandó polimerréteg által előidézett változásai soha nem változtatják meg a kölcsönhatás előjelét, azaz a vonzás nem megy át taszításba[26].

Vízoldékony polimerek esetében figyelembe kell venni, hogy az adszorpciós réteg a polimerszegmenseken kívül jelentős mennyiségű vízmolekulát is tartalmaz. A makromolekula jelentős hidratációja esetén feltételezhető, hogy $A_2 \approx A_3$, azaz a polimerrel borított részecskék vonzása megfelel a részecskék vonzásának tiszta (vizes) közegben[7,31].

A polimersűrűség eloszlása az adszorpciós rétegben lényegesen befolyásolja az $F_A=f(A)$ függvény lefutását, elsősorban kis felületközi távolságoknál[27,29,30].

Az adszorbeált polimereknek a vonzóerőkre kifejtett hatása pontosabban számítható a Lifsitz-féle makroszkopikus elmélet alapján[32]. Vizes közegekben az F_A-nak az utóbbi elmélet szerinti számítása a London-féle mikroszkópikus elmélettől eltérő eredményre vezet. Ez annak a következménye, hogy a vízmolekulák jelentős polaritása miatt az A értékében sokkal nagyobb az infravörös és mikrohullámú frekvenciákra eső polarizációs kölcsönhatások részaránya, mint az ultraibolya tartományba eső kölcsönhatásoké (Hamaker szerint az A számításánál csak az utóbbit veszik figyelembe). A Lifsitz-féle elmélet szerint az A értéke a hőmérsékletnek és a sókoncentrációnak is függvénye, amit szintén figyelembe kell venni.

2.2. Az elektromos kettősrétegek taszítása. A polimeradszorpció lényegesen befolyásolja az elektromos kettősréteg (EKR) szerkezetét, ami a részecskék közötti kölcsönhatások elektromos összetevőjének változásához vezet. Ezek a változások a következőkben összegezhetők[5].

1. A Stern-rétegben felhalmozódó monomer egységek megváltoztatják a felület töltéssűrűségét, vagy a közeg permittivitása, és következésképpen az EKR kapacitásának változása miatt, vagy pedig a felülethez orientált dipólus-egységekben megjelenő "adszorpciós potenciálesés" ψ_a hatása következtében. Az ionok által előidézett potenciálesés ψ_I előjelével egybeeső ψ_a megjelenése a fázisok közötti potenciálesés konstans volta mellett ($\psi_0 = \psi_I + \psi_a$ = const) a ψ_I csökkenéséhez (ha $\psi_a<\psi_I$), illetve előjelének megváltozásához ($\psi_a>\psi_I$ feltételnél) vezet, ami a részecskék áttöltésében nyilvánul meg.

2. Az adszorbeált makromolekulák kiszoríthatják a Stern-rétegből a specifikusan adszorbeált ellenionoknak egy részét, ami a Stern-potenciál, azaz a stabilitás növekedéséhez vezet. Ezen effektus hatásával magyaráztuk, pl. az AgI-részecskék ζ-potenciájának növekedését kismennyiségű PEO[33] jelenlétében.

3. Vastag tömör polimerrétegek képződése a részecskék felületén, melyekben az immobilizált vízmolekulák elvesztik oldóképességüket, a Stern-réteg kitágulásához, az EKR fegyverzetének szétválásához, azaz a ψ_δ - és ζ -potenciál - és következésképpen az állandóság - növekedéséhez vezet[34]. Ezeket az elképzeléseket sikeresen alkalmazták egyes hidrofób szolok stabilitása változásainak értelmezésére szerves anyagok[35], illetve polimerek jelenlétében[3,36].

4. Vastag, hidrodinamikailag nem permeabilis polimerrétegek képződése a hasadási sík oldat felé való eltolódásához vezet, ami az elektrokinetikai potenciál és az elektromos taszítóerők részarányának csökkenésével párosul. Nemionos polimerrel borított részecskék esetében az elektromos erők szerepe az említett hatás következtében gyakran elhanyagolható.

5. A részecskékkel ellentétes töltéselőjelű polielektrolitok adagolása a ζ-potenciál jelentős csökkenéséhez, illetve töltéselőjelének megváltozásához vezet, ami a kolloidoldat destabilizációjával párosul. Gyakran a minimális stabilitás és a részecske izoelektromos pontja eltér egymástól. Az azonos töltéselőjelű polielektrolitok adszorpciója a legtöbb esetben az elektrokinetikai potenciál és az állandóság növekedéséhez vezet.

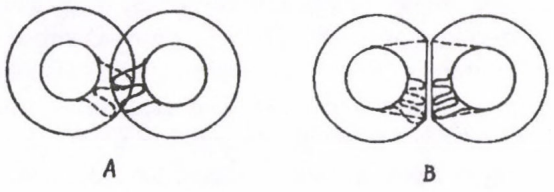
2.3. Adszorbeált makromolekulák kölcsönhatása. Az adszorbeált makromolekulák igen ritkán terülnek szét teljesen a felületen, a legtöbb esetben a polimerláncok jelentős része hurkok és szabad láncvégek formájában az oldatba nyúlik. Ha két ilyen polimerréteg átfedi egymást, illetve kölcsönösen egymásba hatol, kétféle taszítóerő alakulhat ki [3,5,37]:

1) a makromolekula lehetséges konformációszámának csökkenése az ún. konfigurációs entrópia csökkenéséhez vezet, ami a rendszer szabad energiájának növekedésével párosul, azaz taszítóerők megjelenéséhez vezet,

2) az átfedés zónájában a polimerszegmensek koncentrációja megnövekszik, ami megváltoztatja a polimer-oldószer kölcsönhatás intenzitását és növeli a lokális ozmótikus nyomás nagyságát, azaz szétfeszítő hatást fejt ki.

Az első csoporthoz tartozó "entrópiás taszítás" is két különböző határesetet ölel fel. Az első az, amikor a polimerrétegek kölcsönhatása során bekövetkező entrópia-csökkenés az adszorbeált makromolekulák deszorpciójához vezet. Ez növeli a fázisok közötti szabad energiát, azaz taszítást okoz. A[38] szerzők e modell alapján tárgyalták a rövid, rúdalakú, gyengén adszorbeálódó makromolekulák stabilizáló hatását, melyek a részecskék közötti ütközések rövid ideje alatt képesek a felületről deszorbeálódni. Ezen elképzelések alapján magyarázták pl. koromrészecskék stabilizációját alkil-benzolokkal szénhidrogén-közegekben[3,5]. A lassan, vagy nem deszorbeálódó nagy molekulatömegű polimerek esetében (amikor jelentős számú kötéspont egyidejű felbomlása a felülettel nem valószínű) egy másik mechanizmus feltételezhető. Itt abból indulnak ki, hogy a részecskék ütközésekor a polimer és a részecske közötti egyensúly változatlan, és a rendszer szabadenergia-növekedése az adszorbeált szegmensek átrendeződése, illetve összezsugorodása során bekövetkező entrópia-csökkenéssel van összefüggésben.

A fenti modellen belül is két eset lehetséges (7. ábra):



7. ábra

Kolloidrészecskék polimer általi stabilizációja két határesetének sematikus ábrázolása. A - adszorbeált polimerrétegek egymásba hatolása; B - polimerrétegek zsugorítása (kizárt-térfogat-effektus).

1) *A:* az adszorpciós rétegek egymásba hatolása a polimerláncok összenyomása nélkül (ún. keveredési effektus - "mixing effect" F_M) és 2) *B:* az adszorpciós rétegek - egymásba hatolás nélküli - összenyomása (kizárt térfogat hatás - "volume restriction effect" F_{VR})[3,5,37]. Természetesen ezek a modellek idealizáltak, melyeket reális rendszerekben nehéz különválasztani egymástól, de segítenek a polimerrel borított részecskék stabilitásának kvantitatív leírásában. Feltételezhető, hogy nem túl nagy molekulatömegű polimerek adszorpciója esetében, nagy felületi borítottságoknál és kis részecskeközti távolságoknál a kizárt térfogat hatása dominál, míg kis felületi borítottságnál, nagy molekulatömegű anyagoknál és jelentős távolságokon inkább a polimerláncok keveredésének hatásával kell számolnunk[5]. Nehézségek merülnek fel annak a kérdésnek a megválaszolásánál is, hogy az adszorbeált szegmensek főleg milyen - hurkok vagy hosszabb láncvégek - formában vannak jelen a felületen.

Az irodalomban egy sor próbálkozással találkozunk polimerrel borított hipotetikus részecskék F_{VR} és F_M taszító energiájának számítására. Mackor[39] rövid tömör hengeralakú polimermolekulák F_{VR} értékének számításakor abból indult ki, hogy a rendszer szabad energiájának növekedését a második felület közeledésekor fellépő konfigurációs entrópiacsökkenése (ΔS) váltja ki, azaz $\Delta S = k \ln N$ (ahol N egyenesen arányos a hengerek szabad vége által elfoglalt felület nagyságával). A[40,41] szerzők a Mackor-féle modellt a gömb - gömb kölcsönhatások számítására alkalmazták, egyidejűleg figyelembe véve az adszorbeált láncok közötti oldalirányú kölcsönhatásokat is. E koncepció alapján elméletileg alátámasztották az entrópiás taszítás növekedését a polimerlánc hosszabbodásával, illetve azt, hogy miért nem lehet stabilizálni bizonyos méretű részecskéket kis molekulatömegű makromolekulákkal.

Hesselink[42,43] szerint ezek a korai elméletek nem pontosak, mert az adszorbeált szegmenssűrűség nem korrektül levezetett függvényén alapulnak.

Fisher[44] elsőként tárgyalta a "keveredés" (ozmotikus effektus) hatását. Két gömbalakú polimerrel borított részecske közeledésekor fellépő F_M nagyságát a következő feltevések alapján számította: (1) a polimerszegmensek sűrűsége az adszorpciós rétegben mindenütt egyforma, (2) az átfedés zónájában a szegmensek koncentrációja egyenlő a kölcsönhatásba lépő rétegek szegmens-koncentrációjának összegével, és (3) az F_M számítására felhasználható a híg polimeroldatok Flory-Krigbaum-féle elmélete. Az utóbbi szerint a monomer egységeknek és oldószermolekuláknak a térfogat törtrészében történő elegyítésének szabad energiája az alábbi egyenlettel írható le[45]:

$$\delta(F_M) = kT(\delta n_1 \ln\phi_1 + \chi \delta n_1 \phi_2) \qquad (2)$$

ahol δn_1 - a térfogat δV elemében lévő oldószermolekulák száma, ϕ_1 és ϕ_2 megfelelően az oldószer és a polimer térfogati törtje, χ - a Flory-Huggins - féle kölcsönhatási paraméter. A V térfogatban történt elegyítéskor a szabadenergia-változás az egész térfogat elemeiben lejátszódó változások összegeként számítható. Ezúton a[44] szerzők levezették a két nemionos polimerrel borított részecske között fellépő taszító energiára érvényes összefüggést:

$$F_M = \frac{4\pi kTc^2}{3V_1\rho^2}(\varphi - \chi)\left(h - \frac{d}{2}\right)^2\left(3a + 2h\frac{d}{2}\right) \qquad (3)$$

ahol c- a polimer monomer egységeinek koncentrációja egységnyi térfogatban, ρ - az adszorbeált anyag sűrűsége, d - a felületek közötti távolság, V_1 - az oldószer parciális móltérfogata, φ - a kölcsönhatás entrópia-paramétere.

A (2) feltevés kis átfedések esetén helytálló, de nagy átfedések esetében téves eredményekhez vezethet.

A Meier-féle elmélet[46] előnye az, hogy az F_M számításakor a χ- paraméteren keresztül figyelembe veszi az oldószer minőségének hatását. Ugyanakkor az elméletben alkalmazott szegmenssűrűség eloszlásfüggvény nem teljesen korrekt.

Hesselink[42,43] és mások[47-50] kidolgozták az adszorbeált makromolekulák lehetséges konformációszám számításának statisztikus módszereit. A[42,43] szerző szerint egy huroknak és egy láncvégnek egy másik felület közeledése során bekövetkező konformáció-

szám csökkenése a szegmenssűrűség exponenciális térbeni eloszlása esetén a következő egyenletekkel írható le:

$$R_1(i,d) = \sum_{v=-\infty}^{\infty}(1+12v^2d^2/il^2)\cdot\exp(-6v^2d^2/il^2) \tag{4}$$

$$R_2(i,d) = \sum_{v=-\infty}^{\infty}\left[\exp\left\{-6v^2d^2/il^2\right\} - \exp\left\{-3(2v+1)^2d^2/il^2\right\}\right] \tag{5}$$

ahol i -a monomer egységek száma egy hurokban vagy láncvégben, l- az egység hossza.

Hesselink, Vrij és Overbeek[47] később kimutatták, hogy két, egységnyi felületen v-számú hurkot vagy láncvéget tartalmazó felület közeledésekor az ezek térfogat-korlátozása során bekövetkező szabadenergia növekedése (egységnyi felületre számolva):

$$F_{VR} = 2kTv\sum n_i \ln R(i,d) \tag{6}$$

ahol az R(i,d) értékét a (4) és (5) összefüggések adják meg. Az említett egyenletek (6)-ba való behelyettesítése és az összegezés helyett integrálás alkalmazása során a[47] szerzők az alábbi általános érvényű egyenletet kapták:

$$F_{VR} = 2vkTV(\tilde{i},d) \tag{7}$$

ahol

(8)

$$V(i,d) = -in^{-1}\int_n^{\infty} n_i \ln\sum_{v=-\infty}^{\infty}(1-12v^2d^2/il)\cdot \cdot\exp(-6v^2d^2/il^2)di$$

Itt $V(i,d)$ - egy átlag hosszúságú hurokra eső szabadenergia-növekedés. Egyforma nagyságú hurkok, illetve láncvégek esetében $n_i = v$. Homopolimereknél az adszorbeált hurkok méret szerinti eloszlását az alábbi összefüggés adja meg[43,48,49] :

$$n_i = nb\pi^{-1/2}(\tilde{i})^{-1}i^{-3/2}\exp\left[-il^2/(\tilde{i})^2\right] \tag{9}$$

ahol n_i - i számú monomer egységet tartalmazó hurkok száma egységnyi felületen, n- egységnyi felületen lévő összes hurkok száma, $\tilde{i}$ - az egy hurokban lévő monomer egységek átlag száma, b - állandó (=0,7). Az n_i és i értékek meghatározásának módozatai az [5,9,10] munkákban található meg.

Az adszorbeált polimerrétegek átfedése során létrejött szegmenskeveredés következtében megjelenő taszító energia nagyságát Hesselink-Vrij-Overbeek (HVO) szintén a Flory-Krigbaum-elmélet alapján számolták a makromolekuláknak a felülethez való különböző kötődési modelljeiből (egyforma nagyságú hurkok vagy láncok, a hurkok, illetve láncvégek méret szerinti exponenciális eloszlása, stb.) kiindulva[47]. Az egységnyi felületre eső szabadenergia-növekedés számítására szolgáló általános egyenlet a következő:

$$F_M = 2(2\pi/9)^{3/2}(\alpha-1)kTv^2\left\langle r^2\right\rangle M(i,d) \tag{10}$$

ahol $M(i,d)$ - a hurokban vagy láncvégben lévő monomer egységek átlagszámának és a makromolekula felületéhez való kötődés módjának függvénye. Az $M(i,d)$-t leíró analitikai összefüggést csak a homopolimer adszorpcióra tudták levezetni[47] :

$$M(i,d) = 1{,}4(6/\tilde{i})^{1/2}p\left[1-2bdp-p^2\right]^{-2}\cdot \cdot\left[\begin{array}{l}3bd-7+p(1+10bd-2b^2d^2)+\\+p^2(7-bd)-p^3\end{array}\right] \tag{11}$$

ahol

$$p=exp(-bd)$$

és

$$b = 1{,}4\sqrt{6/il^2}$$

Egyforma nagyságú hurkok és $d/(il^2)^{1/2} \geq 1$ feltételnél a $V(i,d)$ és $M(i,d)$ -ra érvényes összefüggések leegyszerűsíthetők:

$$V(i,d) = -2(1-12d^2/il^2)\cdot \cdot\exp(-6d^2/il^2) \tag{12}$$

és

$$M(i,d) = (3\pi)^{1/2}(6d^2/il^2-1)\cdot \cdot\exp(-3d^2/il^2) \tag{13}$$

A HVO-elmélet helyesen magyaráz meg több kísérleti törvényszerűséget, de ugyanakkor hátrányai közé sorolható, pl. az, hogy a térfogat-korlátozási effektust bármilyen felületközi távolságokon figyelembe veszi (ami természetesen helytelen) vagy az, hogy egyformának tartja a makromolekulák duzzadásának mértékét úgy az oldatban, mint az adszorpciós rétegben. Az elmélet magában hordja a számításoknál alkalmazott Flory-Krigbaum -féle elmélet fogyatékosságait is.

A Napper-Evans-féle sztérikus stabilizációs elmélet[50-53] a Fischer-elmélet továbbfejlesztett változata. Eszerint a polimerek által létrehozott stabilizációban a polimer-oldószer kölcsönhatásoknak van a legnagyobb szerepe. Az utóbbiak határozzák meg a makromolekulák konformációját a részecskék felületén. Jó stabilizáció érhető el a θ-oldószernél jobb oldószerben. E feltételnél az oldószer-polimer kölcsönhatások meghaladják a polimer - polimer és oldószer - oldószer kölcsönhatások intenzitását. A θ-pont közelében stabil állapotból instabil állapotba való átmenet figyelhető meg, ahogy ez logikusan következik a (3) egyenletből, amely szerint θ - feltételnél, ahol $\chi = 0{,}5$, a ΔF_M értéke nullával egyenlő. A θ -oldószernél rosszabb oldatokban, ahol a közeg-közeg és a polimer-polimer kölcsönhatások dominálnak (ΔF_M negatív), a diszperzió flokkulálása a jellemző.

Napper és munkatársai jelentős számú kísérletben bizonyították, hogy a hőmérséklet vagy az oldószer minőségének változása során elért θ-oldatban ugrásszerűen megváltozik a különböző AB blokkkopolimerek által stabilizált diszperziók állandósága. Napper monográfiájában[53] és cikkjében[52] összefoglalt anyag, amely több mint 40 rendszer viselkedését tárgyalja, bizonyítja, hogy a θ-pont megfelel a sztérikusan védett diszperziók stabilitása határának, s a θ-pont és a flokkuláció kezdete között korreláció figyelhető meg úgy vizes, mint nemvizes közegekben.

Napper[50-53] bevezette az entalpiás, entrópiás és entalpia-entrópiás stabilizáció fogalmát. Megértésükhöz célszerű szétválasztani a makromolekulák keveredése során bekövetkező szabadenergia-változást (ΔF_M) ennek entalpia (ΔH_M) és entrópia (ΔS_M) komponenseire:

$$\Delta F_M = \Delta M_M - T\Delta S_M \qquad (14)$$

A Flory-Huggins - féle, a polimer-oldószer kölcsönhatások termodinamikáját jellemző χ is felbontható:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \qquad (15)$$

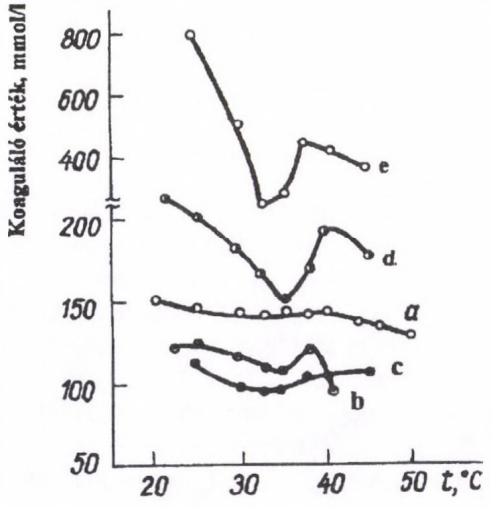
ahol χ_H - a keveredés entalpiája (ami kalorimetrikusan mérhető) és χ_s - a keveredés entrópiája, amely figyelembe veszi a keveredés által okozott térfogat- és strukturális (pl. H-kötések bomlása és létrejötte, stb.) változásokat. Végtelen hígításkor $\Delta H_M \rightarrow \chi_h$ és $\Delta S_M \rightarrow 1/2\text{-}\chi_s$. A fenti megfontolások alapján Napper meghatározta azokat a feltételeket, melyeknél valamelyik sztérikus stabilizáció - típus dominál:

A stabilizálás típusa	Entalpiás	Entrópiás	Entalpiás-Entrópiás
Δ_h	-	+	+
$1/2\text{-}\Delta_s$	-	+	-
ΔH_M	+	-	-
ΔS_M	+	-	+
$\Delta H_M/\Delta S_M$	>1	<1	><1
ΔF_M	+	+	+

A legtöbb polimer χ_h és $1/2 - \chi_s$ értéke nem poláris oldószerben pozitív, ezért ezekben a rendszerekben feltételezhető entrópiás stabilizáció. Vizes közegekben oldott polimerekre (pl. PEO vizes oldata) általában negatív χ_h és $1/2 - \chi_s$ értékek jellemzők (ami a polimer-koncentráció emelkedésével bekövetkező H-kötések növekvő felbomlásával magyarázható). Ezekben a rendszerekben a stabilizáció entalpia jellegű. Dioxán adagolása poli(vinil-alkohol) oldatokhoz a negatív χ_h és $1/2 - \chi_s$ értékek csökkenéséhez (pozitív értékek növekedéséhez), azaz az entalpiás stabilizációból az entrópiás stabilizációba való átmenethez vezet[51].

A sztérikus stabilizáció típusa meghatározható a diszperz rendszernek a hőmérséklet-változásra bekövetkező reagálása alapján. Azok a kolloidrendszerek, amelyek a melegítés során flokkulálnak, entalpia mechanizmus szerint stabilizáltak, legalábbis a flokkuláció kritikus hőfoka alatt. Azok a rendszerek pedig, melyek hűtés következtében flokkulálnak, entrópiálisan stabilizáltak, legalábbis a flokkulálás kritikus hőfoka alatt. Másszóval, az entalpia effektusok által stabilizált rendszerek állandósága a melegítés során csökken, míg az entrópiás mechanizmus által stabilizált rendszerek flokkulációja hűtéskor figyelhető meg. Napper szerint a flokkuláció kritikus hőmérséklete az a minimális hőmérséklet, amely előidézi az entalpiás erők által stabilizált diszperziók flokkulálását, illetve az a maximális hőmérséklet, melynél az entrópiás erők által stabilizált diszperziók flokkulálása következik be.

2.4. Hidratációs erők szerepe. Jelentős számú hidrofil (-OH, -COOH, $-NH_2$, C=O, stb.) csoportot tartalmazó vízoldékony polimer adszorpciója hidrofilizálja a kolloidrészecskék felületét, ami a stabilizáció ún. strukturális (hidratációs) komponensének megjelenéséhez, illetve megerősödéséhez vezet. A diszpergált fázis szolvatációja, mint a kolloidok állandóságának egyik fontos tényezője, régen ismert az irodalomban, de az utóbbi időkig ennek jelentőségét a polimerrel borított részecskék stabilizációjában nem tárgyalták. Az említett tényező fontosságát a vízoldékony polimert tartalmazó diszperziók állandóságában számos kísérleti eredmény támasztja alá. NMR méréseink alapján nyert adataink szerint a poli(vinil-alkohol), polietilén-oxid, metil-cellulóz, stb. polimerek monomer egységeinek hidratációs burkában 2-3 igen erősen megkötött vízmolekula található; emellett egy 15-20 vízmolekulából álló réteg is kimutatható, melyben a molekulák mozgékonysága és viszkozitása eltér a tömbfázisban lévő molekulák sajátosságaitól[54,55]. Az adszorbeált polimerrétegekben általában 3-5 % a polimeranyag tartalma és 95-97 % az immobilizált víz mennyisége[5]. A vízoldékony polimereket tartalmazó hidrofób szolok stabilitása - melyet elektrolitok koaguláló értékével jellemeztünk - 40-42C° tartományban ugrásszerűen megváltozik (8.ábra), amit a felületközeli rétegekben lévő víz szerkezetének változásaival hoztunk összefüggésbe[56].



8. ábra

NaCl koaguláló értékének függése a hőmérséklettől AgI-szolokban (1), illetve 2 mg/l (2), 5 mg/l (3), 10 mg/l (4) és 25 mg/l (5) Na-CMC-t tartalmazó szolokban.

Ismeretes[57], hogy éppen ebben a hőmérséklet-tartományban változik meg drasztikusan a felületeken lokalizált víz szerkezete. A hidrofób szolok (Au, AgI, Sb_2S_3) stabilitása a hőmérséklet emelésével egyenletesen csökken, de ugyanakkor a jellegzetesen hidrofil kolloidok, mint pl. FeO(OH) vagy $Al(OH)_3$ a fent leírthoz hasonló viselkedést mutatnak[58]. A hidrofil vagy a (polimeradszorpció által) hidrofilizált kolloidok stabilitásának a hőmérséklet emelkedésével bekövetkező nem-monoton változásai a felületközeli polimolekuláris hidrátrétegek, azaz a szétfeszítő nyomás ún. strukturális komponensének a diszperzió állandóságában játszott fontos szerepére utal. Ez a tényező aránylag alacsony polimeradszorpció (általában < 0,5 mg/m^2) értékeknél jelentős, ebben az esetben még az „erős" stabilizációs tényezőkhöz sorolható. A felületi borítottság növekedésével jelentősen növekszik az adszorbeált makromolekulák kölcsönhatásakor fellépő taszítóerők szerepe, ezek lépnek elő a stabilizáció döntő komponensévé, így a hidratációs erők jelentősége lecsökken és ezek viszonylag „gyenge" stabilizációs tényezővé válnak.

3. A diszperziók stabilizálásának mechanizmusa.

Az elméleti elképzelések alkalmazhatóságát konkrét rendszerek leírására kétféleképpen lehet bizonyítani.

(1) Az adszorbeált polimerláncok között fellépő taszítóerők direkt mérése és ezek összehasonlítása az adott elmélet alapján számított értékekkel,

(2) reális diszperziók stabilizálása (kísérletileg mért) törvényszerűségeinek összevetése a polimerrel borított részecskék közötti kölcsönhatások (független mérések alapján meghatározott paraméterei alapján számított) potenciálgörbéivel.

Adszorbeált makromolekulák közötti kölcsönhatásokat először polimer által stabilizált vékony vízrétegekben mértek, melyek vastagsága optikai módszerekkel viszonylag pontosan meghatározható. Másfelől a rendszer hidrosztatikai nyomását változtatva, meghatározható a felületek közötti kölcsönhatási erőknek a távolságtól való függése.

Folyadékrétegek egyensúlyi állapota az alábbi egyenlettel írható le[31]:

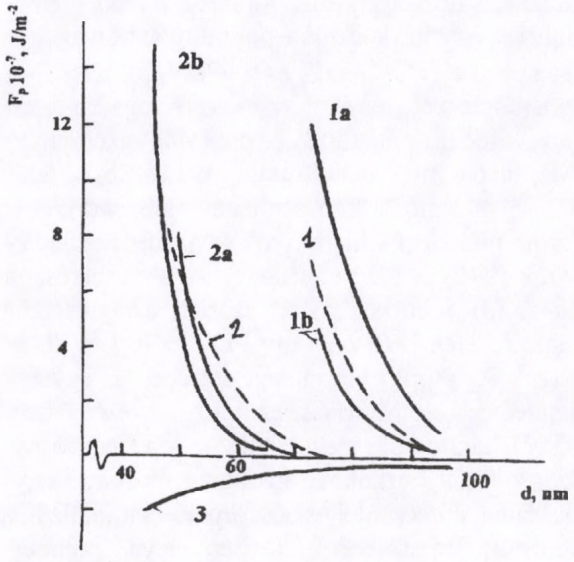
$$P_A + P_R + P_P + P_h = 0 \qquad (16)$$

ahol : P_A - a van der Waals - féle vonzóerők, P_R - az elektromos kettősrétegek között fellépő taszítóerők, P_A - az adszorbeált makromolekulák közötti taszítóerők és P_h - a hidrosztatikai erők nagysága.

Az[59-62] munkákban adatokat találhatunk poli(vinil-alkohol) rétegek által stabilizált olajcseppek közötti vízrétegek egyensúlyi vastagságáról. Az

utóbbiakat fényinterferencia módszerrel mérték. A tömény elektrolitoldatokban (melyekben a polimerréteg vastagsága jelentősen meghaladja az EKR vastagságát) mért értékek - 80-90 nm - nagyobbaknak bizonyultak, mint a makromolekulák oldatban mért effektív hidrodinamikai sugarának kétszerese, azaz $h > 2R_h$. Ezt az adszorpciós rétegben jelenlévő hosszú láncvégeknek a h -ra kifejtett hatásával magyarázták, t.i. a láncvégek alig változtatják meg a polimergombolyag nagyságát, de igen érzékenyek egy másik felület közeledésére.

Lyklema és van Fliet[61] kísérletileg mérték annak a hidrosztatikai erőnek a nagyságát, amely kompenzálja PVA által stabilizált horizontális vízrétegek felületén adszorbeált makromolekulák sztérikus taszítását, azaz amikor $P_P=P_h$ (a kísérleti körülményeknél a P_A és P_R hozzájárulása a kölcsönhatáshoz elhanyagolható). A szétfeszítő nyomásnak (sztérikus taszításnak) az egyensúlyi távolságtól való függése (9. ábra) azt mutatja, hogy a polimer molekula-tömegének növekedésével a P_P ugrásszerű emelkedése egyre nagyobb felületközi távolságoknál figyelhető meg.



9. ábra

Olaj/víz határfelületen adszorbeált PVA ($M=1{,}4.10^4$ -1 és $4{,}3.10^4$ -2) sztérikus taszítóereje a távolság függvényében. 1,2-kísérleti eredmények, folytonos görbék - a HVO elméletből számolt függvények 0,30/1 (1a); 0,40/2 (1b); 0,40/1 (2a) és 0,60/2 (2b) mintáknál. Számláló - láncvégekben lévő monomer egységek részaránya; nevező - egy adszorbeált molekulára eső láncvégek száma, 3-F_A.

A kísérleti $P_P(h)$ görbék lefutása közeli a HVO-féle elméletből számolt görbékhez abból a feltevésből kiindulva, hogy (1) az adszorbeált makromolekulák kölcsönhatását főleg a hosszú láncvégek kölcsönhatása határozza meg és (2) a láncvégek méret szerinti eloszlása az adszorpciós rétegben ugyanolyan, mint az oldatban. Hasonló $P_P(h)$ függvényeket figyeltek meg más PVA minták által stabilizált vízrétegekben is[60,62,63]. A[62] szerzők szerint a relatív rétegvastagság - nyomás függvények kb. $h/h_o=0,3$ értékig lineárisak és csak kismértékben érzékenyek a stabilizátor molekulatömegére. A polimerrétegek nagyobb mértékű egymásba hatolása során (nagyobb h/h_o értékek) az adszorbeált makromolekulák kölcsönös taszítása egyre jobban növekszik. Az adszorbeált rétegek deformációja a $P_P(h)$ függvények lineáris és nem lineáris tartományában reverzibilis és független a deformáció időtartalmától. Ez azt jelenti, hogy a deformáció során a makromolekulák nem fonódnak össze és nem deszorbeálódnak. A fenti szerzők szerint a felületek közeledésekor P_P lassabban nő, mint a HVO-féle elmélet által megjósolt érték.

A[63] szerzők kvarc-szálak és olaj/víz emulziók felületén adszorbeált PVA minták sztérikus taszítását mérték az adszorbeált mennyiség, a polimerszerkezet, a molekulatömeg és az elektrolitkoncentráció függvényében. Azt a következtetést vonták le, hogy csak kisszámú láncvég felelős a sztérikus stabilizációért. A rendszerben lévő KCl-koncentráció növekedésével 10^{-3} mol/l-től 2 mol/l-ig a P_P ugrásszerű növekedése egyre kisebb felületközeli távolságoknál kezdődik. Ez azt jelenti[47], hogy az ozmotikus effektusok rés aránya a sztérikus stabilizációban az elektrolittartalom növekedésével csökken. Hasonló effektushoz vezet - változatlan elektrolitkoncentrációnál - a liotróp sorban a céziumtól a lítiumig való átmenet [63].

A probléma másik közelítése[64] azon alapszik, hogy az adszorbeált makromolekulák kölcsönhatása az izotróp diszperz rendszer ozmotikus nyomástöbbletével (Π) jellemezhető. Azaz a részecskék potenciális energiáját a Π értéke jellemzi ($\Pi=P$). A[64] szerzők kimutatták, hogy 1,2-sztearinsav által dodekánban stabilizált polimetakrilát-részecskék $\Pi(\Phi_c)$ függvénye (ahol Φ_c - a részecskék térfogati törtje) Φ_c = 0,5- 0,6 értékeknél igen közeli a $P = P_A + P_P$ egyenletből számolt görbéhez, ahol a P_A nagyságát Hamaker szerint és a P_P -t pedig a Flory-Krigbaum-féle egyenletből számolták. Nagyobb Φ_c értékeknél a mért Π meghaladja az elméletből számolt értéket, azaz az adszorbeált polimerréteg kevésbé nyomódik össze, mint ez az elméletből (amely a szegmensek egyenletes eloszlását tételezi fel a rétegben) következik. Ebből - jó összhangban egyéb mérések adataival - az következik, hogy a szegmensek koncentrációja a polimerréteg perifériás részében lényegesen kisebb, mint a belső övezetekben.

Az utóbbi időben polimerrel borított részecskék kölcsönhatási erőit egyre gyakrabban mérik Atomic

Force Microscopy (AFM) módszerrel. Felsorolok néhány újabb eredményt e területen. AFM alkalmazásával tanulmányozták jelentős töltéssűrűségű kationos polielektrolitok (PE) hatását negatív töltésű csillámlemezkék közötti kölcsönhatási erőkre. Kis PE koncentrációknál a felületen lapos, vékony polimerrétegek képződnek, melyeknél a lemezkék között 10-100 nm távolságokon jelentős nagyságú elektrosztatikus eredetű taszítóerőket mértek. Ezek a kismértékű PE- adszorpció során a felület még nem kompenzált töltéseinek hatására jönnek létre. A nullatöltés feletti polielektrolit többletadszorpció-tartományban sztérikus taszítóerők is megjelennek[65].

Kationos dimetil - aminoetil - metakriláttal (DMAEMA) borított próbahenger (tip) és adszorbeált poliakril-savat tartalmazó polietilén-tetraftalát (PET) felület között jelentős vonzóerőket mértek AFM módszerrel. Ugyanakkor, mint ez várható volt, a pozitív felületi töltésű próbahenger és kationos DMAEMA-vel kezelt PET felületek között az elektrosztatikus taszító erők dominálnak. KCl- oldat hozzáadása a rendszerhez nagymértékben csökkentette a felületek között mért vonzó- és taszítóerők nagyságát[66]. Negatív töltéselőjelű szilícium dioxid felületek között az adszorbeált kationos polielektrolit kis felületi borítottságoknál vonzó-, míg jelentős borítottságoknál számottevő elektrosztatikus taszítóerők megjelenéséhez vezet, amelyek nagyságát AFM felhasználásával mérték[67].

Claesson és társai[68] felületi erőegyensúly mérések, fotoelektron-spektroszkópia és ellipszometria alkalmazásával tanulmányozták kationos poliakrilamiddal borított csillám-részecskék kölcsönhatását. Kimutatták, hogy elektrolit hozzáadása a rendszerhez jelentősen megváltoztatja az adszorbeált polielektrolit konfigurációját, csökkenti az adszorbeált mennyiséget, növeli a rétegvastagságot és a sztérikus taszító erők nagyságát, illetve növeli a sztérikus erők hatásának távolság-intervallumát. Ez a polielektrolit töltéseinek az elektrolit ionjai általi leárnyékolásával magyarázható, amely következtében növekszik az oldatba nyúló hurkok és szabad láncvégek mérete és következésképpen a jelentős távolságokon megnyilvánuló sztérikus erők nagysága.

4. Polimerrel borított részecskék potenciálgörbéi

A fentiekből következik, hogy általános esetben a polimerrel borított részecskék kölcsönhatási energiája az alábbi egyenlettel írható le:

$$F = F_A + F_R + F_P + F_{st}$$

ahol

$$F_P = F_{VR} + F_M \qquad (17)$$

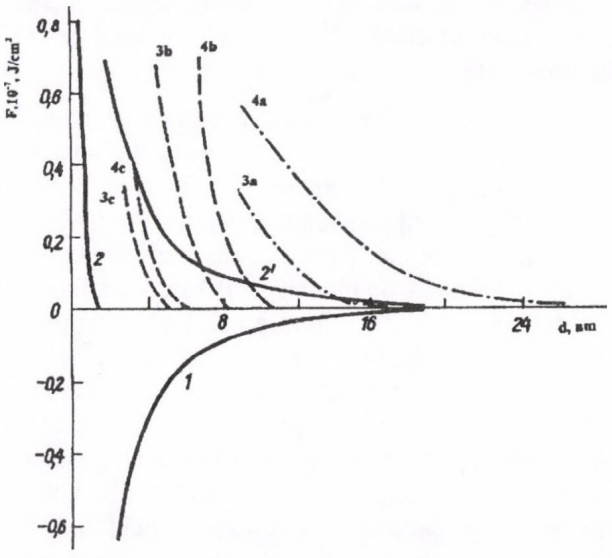
Itt F_{st} - a strukturális (hidratációs) erők összetevője, amely jelentős polimeradszorpció esetében elhanyagolható.

Munkáinkban[5,9,10,11,20,60] ismertettük poli(vinil-alkohollal), poli(etilén-oxiddal) és metil-cellulózzal borított ezüst-jodid-, antimon-szulfid- és polisztirolrészecskék, valamint olaj/víz emulziócseppek kölcsönhatási energiájának (és komponenseinek) értékeit. A számításokhoz a részecskék elektromos kettősrétegének és a felületen képződött polimerrétegeknek független mérések alapján meghatározott paramétereit használtuk fel.

Az F_{VR} és F_M értékeket a fent leírt HVO-elmélet összefüggéseiből számoltuk a makromolekuláknak a felülethez való kötődésének különböző modelljeiből kiindulva: (1) nem deformált polimergombolyagok a felületen, azaz $\langle r^2 \rangle^{1/2} = il^2$ és $\nu = \Gamma N_A/M$, ahol Γ- a fajlagos adszorpció értéke, N_A - az Avogadro-szám (ez a modell alkalmas poli(vinil-alkoholnak) olaj/víz, illetve metil-cellulóznak AgI és Sb_2S_3 felületen megvalósuló adszorpciójának leírására); (2) egyforma méretű polimerhurkok képződése a felületen, azaz a (12) és (13) egyenletek alkalmazhatósága esetén és (3) a hurkok méret szerinti exponenciális eloszlása feltételnél (PVA vagy PEO az AgI és Sb_2S_3 felületén). Az utóbbi két modell esetében az egységnyi felülethez kötött hurkok számát a $\nu = n/i$ összefüggésből határoztuk meg, ahol n - az egységnyi felülethez kötött hurkokban lokalizált monomer egységek száma, amely a teljes adszorpció és a felülethez közvetlenül kapcsolódó rétegben lévő polimermennyiség különbözete.

A részecskék közötti vonzóerők nagyságát a Hamaker-féle mikroszkópikus elmélet ismert formulái, az elektromos kettősrétegek taszító energiáját pedig a $\kappa H > 1$ feltételre érvényes összefüggés[69] alapján számoltuk.

Példaképpen a különböző mennyiségű adszorbeált PVA-t tartalmazó Sb_2S_3-részecskék kölcsönhatási energiájának összetevőit a 10. ábra illusztrálja. Belőlük az alábbi következtetések vonhatók le. A polimerláncok keveredése és egymásba hatolása során keletkező taszítóerők (F_M) hatása nagyobb távolságokon érzékelhető, mint a kizárt-térfogathatás következtében fellépő taszítás (F_{VR}).

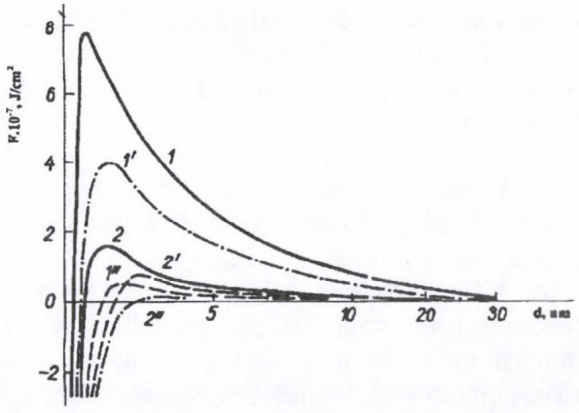


10. ábra

0,4 és 1,0 mg/m^2 PVA-t adszorbeált Sb_2S_3 részecskék kölcsönhatásának összetevői 1 M KCl (2) és 10^{-3} M KCl (2') oldatban. 3-F_{VR}, 4-F_M nem deformált polimergombolyagok (a) és hurkok v. láncvégek méretének exponenciális eloszlása (b) feltételnél.

Ez azzal magyarázható, hogy az első effektus már a kölcsönös egymásba hatolás kezdetén jelentkezik, míg a második (a hajlékony polimerlánc összenyomódása) megjelenéséhez a szembenálló, korlátozó felületek jelentős közeledése szükséges. Az F_M és F_{VR} értékei a polimeradszorpció növekedésével (az adszorbeált hurkok és láncvégek hosszabbodnak), valamint a felületközi távolság csökkenésével (a kölcsönhatásban mind több rövid hurok, ill. a hosszabb hurkokban lévő monomer egységek egyre nagyobb száma vesz részt) jelentősen emelkednek. Az ozmotikus effektusok részaránya a kölcsönhatásban nagyobb a PEO vagy MC esetében, mint a PVA adszorpciója során, mivel a víz az előbbi polimereknek jobb oldószere, mint a (poli)vinil-alkoholnak ($F_M \sim \alpha^2$). A számítások azt is mutatják, hogy a polimer molekulatömegének növekedésével - ugyanolyan fajlagos adszorpció és ionerősség mellett - az adszorbeált makromolekulák taszítása erősödik, annak ellenére, hogy az adszorbeált réteg vastagsága nagyjából azonos marad. Ennek az az oka, hogy a különböző molekulatömegű minták adszorpciós rétegeiben lévő hurkok és láncvégek koncentrációja eltér egymástól. Mint látható, ezek a törvényszerűségek megegyeznek a HVO-elmélet által jósolt trendekkel.

Tömény elektrolitoldatokban a diszperziók stabilizálása minden esetben a polimerrétegek kölcsönhatása révén valósul meg, mert ebben az esetekben a kettősréteg a polimerréteg határain belül helyezkedik el. Híg elektrolitoldatokban az F_R és F_P komponensek részaránya a polimeradszorpció függvénye: a sótartalom, valamint az adszorbeált polimer mennyiségének csökkenésével (a kettősréteg vastagsága növekszik, míg a hurkok és láncvégek mérete csökken) az elektromos kettősrétegek taszító energiájának szerepe a kölcsönhatásban jelentősen nő.



11. ábra

0,4 (2,2',2") és 1,0 mg/m^2 (1,1',1") PVA-t (M=2,2.10^4) adszorbeált Sb_2S_3 részecskék potenciálgörbéi.
1,2 -$F=F_A+F_R+F_{VR}+F_M$, 1', 2' -$F=F_A+F_R+F_M$, 1", 2" -$F=F_A+F_R+F_{VR}$

Az F_A, F_R és F_P komponensek összegezésével felrajzolhatók a vizsgált, polimerrel borított részecskék kölcsönhatási energia görbéi (11. ábra). Látható, hogy az adszorpció növekedésével a részecskék közötti energiagát lényegesen emelkedik, ami magyarázatul szolgál az igen stabil rendszerek létrejöttéhez. Az elméletileg számított görbék, valamint az adszorpciós és stabilizációs kísérleti eredmények összevetése azt mutatja, hogy az állandóság ugrásszerű növekedése olyan felületi borítottságoknál (≥ 0,5 - 0,7 mg/m^2) figyelhető meg, amelyeknél a részecskék közeledése során már jelentős gát keletkezik. Tehát a Hesselink-Vrij-Overbeek-féle elmélet jó közelítéssel írja le a diszperziók nemionos polimerek által kiváltott stabilizációjának törvényszerűségeit.

5. Polimerek stabilizációs hatásának néhány újabb alkalmazása

Polimereket egyre gyakrabban alkalmaznak nanométer méretű nemesfém katalizátor részecskék stabilizációjára. Az adszorbeált polimerréteg meggátolja a szűk mérettartományú részecskék aggregációját, melyek így könnyen, szedimentáció bekövetkezése nélkül különböző közegekben diszpergálhatók. Az ilyen típusú katalizátorok igen aktívak és szelektívek olefinek és diének hidrogenizációs reakcióiban, akrilonitril hidratációja során, illetve fotoindukált hidrogén termelésben[70]. A szerzők sikeresen alkalmaztak polivinil-pirrolidont és poli(vinil-

alkoholt) Pt, Rh, Pd kolloid-részecskék stabilizálására, melyeket az adszorbeált makromolekula funkciós csoportja és szilícium vagy aluminium oxid felületén lévő hidroxil-csoportok között létrejövő H-kötések révén immobilizáltak a hordozó felületén.

Fontos feladat magnetit-nanorészecskék polimerek általi stabilizálása, melyeket mágneses-rezonancia kontraszt anyagaként használnak. Erre a leggyakrabban az alábbi módszereket alkalmazzák: (1) magnetit kiülepítése szintetikus vagy természetes eredetű polimerek jelenlétében, (2) stabilizáló anyagok adszorpciója a már szintetizált részecskék felületén és (3) mag-(seed)-polimerizáció magnetit nanorészecskék jelenlétében. Az első két módszer hátránya, hogy gyakran képződnek többmagú részecskék, illetve a részecskék aggregációja következhet be. A[71] szerzők polimer burokkal védett magnetit-részecskéket szintetizáltak metakril-sav és hidroxietil-metakrilát mag-polimerizációjával magnetit-nanorészecskék jelenlétében. A részecskék mérete, mágneses tulajdonságai és stabilitása vizes oldatokban nagymértékben függenek a stabilizátor kémiai felépítésétől. A magnetit részecskék hidrofil burokba való „bújtatása" csökkenti a stabilizátornak a részecskék mágneses és szerkezeti paramétereire kifejtett hatását. Monodiszperz kolloid méretű (8 nm) mágneses kobalt-részecskéket stabilizáltak poliizobután réteggel tolulban. A sztérikusan stabilizált részecskék nem aggregálódtak és igen szűk méret-eloszlással jellemezhetők[72]

Polimer-tenzid elegyeket alkalmaztak folyadékkristályok stabilizációjára. Az akrilamid láncba beépített sztirol vagy 3-triflour-metil-sztirol hidrofobizálta a makromolekulát, jelentősen megnövelte az így nyert kopolimer (hidrofób) kölcsönhatását a nemionos polioxietilén-nonilfenol (NP-8) tenziddel. A polimer-tenzid elegyadszorpció megnövelte a folyadékkristály-cseppek stabilitását az összefolyással (koaleszcenciával) szemben és javította a rendszer elektrooptikai tulajdonságait[73]

Polimeradszorpció által kiváltott sztérikus stabilizációt nemcsak szervetlen diszperziók esetében, de biológiai szuszpenziók, elsősorban vezikulum-szuszpenziók állandóságának növelésére is alkalmaztak. Pl. az oktilfenol poli(etilén-oxid)-származékai hatékonyan stabilizálják a polietilénglikol lipid-származékaiból képződött vezikulákat[74]. Virden és Berg[75] kimutatták, hogy 5-20 mol.% mennyiségű nonilfenol és (poli)etilén-oxid-észter hozzáadása kisméretű unilamelláris dipalmitoil foszfátidilglicerol vezikula-szuszpenziókhoz kb. tízszeresére növeli ezek NaCl oldatokkal szembeni állandóságát. 10-20 mol.% 50 nonilfenol- csoportot tartalmazó észtermolekula - oldat adagolása a szuszpenzió NaCl és $CaCl_2$ szembeni stabilitásának százszoros, illetve ezerszeres növekedéséhez vezet. Az aggregálódás mértékéül a vezikulák effektív vastagsága szolgált, melyet foton-korrelációs spektroszkópiai módszerrel határoztak meg.

Grohmann és Csempesz[76] nemionos homopolimereket (polivinil-alkoholok), illetve kopolimerek (polivinil-alkohol-vinil-propionál, polivinil-alkohol-vinil-butirál,polivinil-pirroliodon) alkalmaztak dimirisztoil-foszfatidilkolin liposzóma-diszperziók stabilizálására. A vizsgált polimerek sztérikusan stabilizálják a liposzómákat, a stabilizáló hatás az adott polimer molekula-tömegével, illetve a kopolimer oldallánca kötődésének erősödésével növekszik. Természetes eredetű kitozánt (pK=6.2-al jellemezhető poliszaharid típusú kationos polielektrolit) gyakran alkalmaznak biológiai szuszpenziók flokkuláltatására. Ugyanakkor utalásokat találtunk a kitozánok stabilizáló hatásáról is. Csillámlemezkéken adszorbeált kitozán túlkompenzálja a felület negatív töltését és alacsony, valamint magas pH értékeknél elektrosztatikus eredetű stabilizációs erők megjelenéséhez vezet. A kitozán szójaolaj-emulziók stabilizátoraként is alkalmazható[77].

A polimerek stabilizáló hatását gyakran diblokk-kopolimerek (melyek egy adszorbeálódó horgony-blokkból és egy nem-adszorbeálódó blokkból tevődnek össze) alkalmazásával próbálják növelni, elsősorban a nem adszorbeálódó láncrész hosszának növelésével. Pl. kimutatták[78], hogy polivinil-metil-éter (PVME) és polivinil-oxy-4-butirsav (PVOBA) kopolimerjei az α-Fe_2O_3 vizes szuszpenzióinak hatékony stabilizátorai. Adszorpciós és más mérések szerint a kopolimer PVOBA része adszorbeálódik az oxid felületén, míg a PVME a kopolimer oldatba nyúló részét képezi. A blokk PVME lánchosszának növekedésével a diszperzió sztérikus stabilizációja érhető el, amely így érzéketlen a sókoncentráció növekedésével szemben. Ugyanakkor a rövid PVME- láncrészű kopolimer stabilizáló hatását az adszorbeált PVOBA láncrész elektrosztatikus taszítóerői biztosítják. A multiblokk kopolimerek adszorpciója és a kolloidstabilitás közötti elméleti összefüggéseket a[79,80] szerzők vizsgálták. Többek között kimutatták, hogy a diblokk kopolimerek felületeken vastagabb adszorpciós réteget képeznek és ennek következtében stabilizáló hatásuk is erősebb, mint a triblokk kopolimereké egyforma nagyságú oldódó blokk esetében is. Az oldható és „horgony" blokkok hossza között létezik egy optimális arány, melynél az adszorbeált mennyiség és az általa előidézett stabilizáció mértéke maximumot mutat.

A Scheutjens-Fleer féle polimeradszorpció- elméletből kiindulva Fleer kimutatta[81], hogy a diblokk-polimerek a felületen erős stabilizáló hatású fésű-

szerű adszorpciós polimerréteget képeznek. Ez azzal van összefüggésben, hogy a diblokk kopolimerek esetében a polimerréteg általi flokkuláció meg van gátolva, ellentétben a homopolimerekkel, melyek alacsony felületi borítottságoknál a részecskék közötti hídképzés révén flokkulánsokként szerepelnek. A triblokk-kopolimerek ismét képesek a hídképzésre és flokkuláltatásra, míg a multiblokk kopolimerek stabilizáló hatása a homopolimerek és triblokk kopolimerek viselkedése között helyezkedik el.

Köszönetnyilvánítás

Az összefoglaló részben az OTKA (T 029033 sz. projekt) és a Magyar-Izraeli TéT közös kutatási projekt támogatásával készült, amiért ezúttal fejezem ki köszönetemet. Hálával tartozom Csempesz Ferencnek a kézirat lektorálásához, valamint Simon Györgynének a szerkesztéshez nyújtott segítségéért.

Összefoglalás

Összefoglaló közleményemben áttekintettem a diszperz rendszerek nagy molekulatömegű anyagokkal megvalósított stabilizációjának kísérleti törvényszerűségeit, lehetséges mechanizmusait és a jelenséget leíró elméleteket.

Stabilization of disperse systems by polymers.

S. Bárány

In the review paper the experimental regularities, possible mechanism and theories of stabilization of disperse systems by high molecular substances as well as some recent applications of colloidal stabilization by polymers are considered.

IRODALOM

1. *R. Zsigmondy:* Z. anal. Chem., *40.* 697. 1901.
2. *A. Buzagh:* Koll. Z. *47.* 370.1929; *51.* 230. 1930.
3. *B. Vincent:* Adv. Colloid a. Interface Sci., *4.* No 2/3. 196. 1974.
4. *D.J. Waldbridge, J.A.Waters*: Disc. Faraday Soc., *42.* 294. 1966.
5. *A.A. Baran:* Polimerszogyerzsáscsije diszperszníje szisztemi. Kiev, Nauková Dumka Kiadó, 1986.
6. *W. Heller, Th.Pugh:* J. Polymer Sci., *47.* 203. 1960.
7. *G.J. Fleer, L.K. Koopal, J. Lyklema*: Koll.Z.-Z.Polymere, *250.* 689. 1972.
8. *A.A. Baran, I.M. Solomentseva, O.D. Kurilenko*: Kolloidnij Zsurn., *35.* 699. 1973.
9. *A.A. Baran, I.I. Kocherga, I.M. Solomentseva*: Kolloidnij Zhurn., *38.* 425. 1976.
10. *A.A. Baran, O.D. Kurilenko:* Abh. Akad. Wiss. DDR., *No1.* 429. 1976
11. *A.A. Baran, I.M. Solomentseva, I.I. Kocherga*: Kolloidnij Zhurn., 38. 25. 1976.
12. *A.A. Baran, I.I. Kocherga:* Kolloidnij Zhurn. *42.* 614. 1980.
13. *S. Bárány:* Magyar Kém. Folyóirat, *99.* 230. 1993.
14. *B.V. Eremenko, A.A. Baran, B.E. Platonov*: Dokladi AN SSSR, *223.* 116. 1975.
15. *I.M. Solomentseva, A.A. Baran, B.V. Eremenko*: Khimiya i Technol. Vodi, *2.* 333. 1980.
16. *A.A. Baran, N.K. Tusupbaev, I.M. Solomenseva*: Kolloidnij Zhurn., *42.* 11. 1980.
17. *I.M. Solomentseva, A. Ya. Teslenko, A.A. Baran*: Khymiya i Technol. Vodi., *5.* 459. 1983.
18. *S. Bárány, I.M. Solometseva:* Macroion Characterization from Dilute Solutions to Complex Fluids (K.Schmitz Ed.), ACS Series 548, Washington, 1994. pp.406-420.
19. *H. Sonntag, B. Unterberger, S. Zimontkowski*: Colloid a. Polymer Sci., 257. 286.1979.
20. *A.A. Baran:* Teoreticseszkaja i Ekszperim. Khymiya*: 15.* 534. 1979.
21. *A.A. Baran, N.S. Mitina, A.A. Baichenko*: Khymiya i Technol. Vodi, *5.* 215. 1983.
22. *I.M. Solomentseva, A.A. Baran, A.A. Postoronko:* Ukr. Khim. Zsurnal, *39.* 785. 1973.
23. *V.K. La Mer, T.W. Healy:* J. Colloid Interf. Sci., *67.* 2417. 1963.
24. *A.A. Baran, I.M. Solomentseva:* Kolloidnij Zsurnal, *39.* 234. 1977.
25. *R.K. Iler:* J. Colloid Interf. Sci., *37.* 364. 1971.
26. *M.J. Vold:* J. Colloid Sci., *16.* 1. 1961.
27. *B. Vincent:* J.Colloid Interf. Sci., *42.* 270. 1973.
28. *D.W.J. Osmond, B. Vincent, F.A. Waite*: J. Colloid Interf. Sci., *42.* 262.1973.
29. *B.W. Ninham, V.A. Parsegian:* J.Chem.Phys., *52.* 4578. 1970.
30. *B.W. Ninham, V.A. Parsegian:* J. Chem. Phys., *53.* 3398. 1970.
31. *H. Sonntag:* Lehrbuch der Kolloidwissenshaft. Deutscher Verlag der Wiss., Berlin. 1977.
32. *J. Visser:* Adv. Colloid Interf. Sci., *3.* 331. 1972.
33. *B.V. Eremenko, B.E. Platonov, A.A. Baran*: Kolloidnij Zsurnal., *36.* 680. 1976.
34. *D.E. Brooks:* J. Colloid Interf. Sci., *43.* 670, 687. 1973.
35. *B. Vincent, B.H. Bijsterbosch, J. Lyklema*: J. Colloid Interf. Sci., *37.* 171. 1971.
36. *L.B. Fedushinskaya, M.N. Soltis, Z.Yaremko*: Kolloidnij Zsurnal., *44.* 169. 1982.

37. *J. Lyklema:* Adv. Colloid Interf. Sci., *2.* 67. 1968.
38. *E.L. Mackor, J.H. van der Waals*: J. Colloid Sci., *7.* 535. 1952.
39. *E.L. Mackor:* J. Colloid Sci., *6.* 492. 1951.
40. *P. Bagchi, R.D. Vold:* J.Colloid Interf. Sci., *38.* 652. 1972.
41. *P. Bagchi:* J. Colloid Interf. Sci., *47.* 86. 1974.
42. *F.Th. Hesselink:* J. Phys. Chem., *73.* 3488. 1969.
43. *F. Th. Hesselink:* J. Phys. Chem., *75.* 65. 1971.
44. *E.W. Fischer:* Koll.Z., *160.* 120. 1958.
45. *P.J. Flory, W.R. Krigbaum*: J. Chem. Phys., *18.* 1086. 1950.
46. *D.J. Meier:* J.Colloid Interf. Sci., *71.* 1861. 1967.
47. *F. Th. Hesselink, A. Vrij, J. Th. G. Overbeek*: J. Phys. Chem., *75.* 2094. 1971.
48. *R.J. Roe:* J.Chem Phys., *44.* 4264. 1966.
49. *C.A.J. Hoeve:* J. Chem. Phys., *43.* 3007. 1965. J. Polymer. Sci. *30.* 361. 1970.
50. *D.H. Napper:* Koll.Z.-Z. Polymere., *234.* 1149. 1969.
51. *R. Evans, D.H. Napper:* Koll.Z.-Z. Polymere, *251.* 409. 1973.
52. *D.H. Napper:* J. Colloid Interface Sci., *58.* 390. 1977.
53. *D.H. Napper:* Polymeric Stabilization. of Colloidal Dispersions. Academic Press. London, etc. 1983.
54. *V.V. Mank, A.A. Baran, I.M. Solomentseva*: Ukr. Himicseszkij Zsurnal, *40.* 28, 393. 1974.
55. *V.V. Mank, A.A. Baran, O.D. Kurilenko*: Kolloidnij Zsurnal, *36.* 1080. 1974.
56. *A.A. Baran, I.M. Solomentseva:* Kolloidnij Zsurnal, *36.* 1035. 1974.
57. *W. Drost-Hansen:* Ind. Eng. Chem., *61.* 10. 1969.
58. *A.A. Baran, I.M. Solomentseva, O.D. Kurilenko:* Kolloidnij Zsurnal, *37.* 219. 1975.
59. *H. Sonntag, B. Unterberger:* Colloid Polymer Sci., *257.* 286. 1979.
60. *A.A. Baran:* Progress in Chemistry in the USSR., *54.* 110. 1985.
61. *J. Lyklema, T. Van Fliet:* Farad. Disc. Chem. Soc., *65.* 25.1978.
62. *H. Sonntag, B. Unterberger. In:* Poverkhnostnije sili v tonkih plenkah. Moskva. Nauka., 1979. p. 94.
63. *H. Sonntag, B. Ehmke, R. Miller et al.*: Adv. Colloid Interface Sci., *16.* 381. 1982.
64. *R.J. Cairns, W. van Megen, R.H. Ottewill*: J. Colloid Interf. Sci., *79.* 511. 1981.
65. *M.A.G. Dahlgren, P.M. Claesson, R. Audebert*: J. Colloid Interf. Sci., *166.* 343.1994.
66. *J. Zhang, E. Uchida, Y. Uyama, Y. Ikada*: J. Colloid Interf. Sci., *188.* 431. 1997.
67. *K.E. Bremmel, G.J. Jameson, S. Biggs*: Colloids Surfaces, *139.* 199. 1998.
68. *O.J.Rojas, P.M. Claesson, D. Muller et al*: J. Colloid Interf. Sci., *205.* 77.1998.
69. *H.R.Kruyt*: Colloid Science. V.1. Elsevier Publ. Amsterdam, 1952.
70. *Q. Wang, H. Liu, H. Wang. J.*: Colloid Interf. Sci., *190.* 380. 1997.
71. *V.S. Zaitsev, D.S. Filimonov, I.A. Presnyakov*:. J.Colloid Interf. Sci., *212.* 49. 1999.
72. *Ch. Pathmamanoharan, A.P.Philippe:* J. Colloid Interf. Sci., *205.* 340. 1998.
73. *A.Kim, S.J.Park, J.R. Lee:* J. Colloid Interf. Sci., *197.* 119. 1998.
74. *T.M. Allen,C.Hansen, F. Martil et. al.*: Biochem. Biophys. Acta . *29.* 1066. 1991.
75. *J.W. Virden, J.C. Berg:* J.Colloid Interf. Sci., *153.* 411. 1992.
76. *Grohmann F.L., Csempesz F.:* Magyar Kém. Folyóirat, *104.* 53. 1998.
77. *P.Faldt, B. Bergenstahl, P.M. Claesson*: Colloids Surfaces, *71.* 187. 1993.
78. *A. W. M van der Laat, H.F.M. Schoo:* J. Colloid Interf. Sci., *191.* 416. 1997.
79. *G.J. Fleer, J.H.M.Scheutjens:* Colloids Surfaces, *51.* 281. 1990.
80. *Ch.M. Wijmans, F.A. Leermarkers, G. Fleer*: J. Colloid Interf. Sci., *167.* 124. 1994.
81. *G.J. Fleer*: Nanoparticles in Solids and Solutions (J.H. Fendler and I. Dékány, Eds), Kluwer Academic Publ., 1999. pp. 269-283.

Miskolci Egyetem,
Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1999. X. 15.
Közlésre elfogadtuk: 1999. XI. 12.

Rézionok megkötődése különböző talajféleségeken

MAROSITS Edit, POLYÁK Klára és HLAVAY József

Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi Tanszék, Veszprém, 8201, Veszprém, Pf. 158

Bevezetés

A talaj–ion kölcsönhatások olyan összetettek, hogy a folyamatok a kísérleti körülményektől, a talajban lévő szerves és szervetlen összetevők tulajdonságaitól, azok komplexképző sajátságaitól, az adszorbeálódó fémionok minőségétől, koncentrációjától, az oldat pH–jától, ionerősségtől függően csak több modell együttes alkalmazásával írhatók le. A talajban lejátszódó kölcsönhatások sokféleségét növelik a talaj agyag– és szerves frakciójának kolloid tulajdonságai. A növények számára felvehető ionok legnagyobb részét a talaj által visszatartott ionok képezik. A fémionok visszatartásában jelentős szerepe van a talajalkotók közül az agyagásványoknak, a szerves anyagoknak, és a vas–, mangán–oxidoknak.

Kónya és munkatársai[1] az agyagásványok közül a Ca–montmorillonit felületén lejátszódó ioncserés folyamatokat tanulmányozták. Megvizsgálták, hogy a hidrogénion–koncentráció hogyan befolyásolja a Co–ion megkötődését. Azt tapasztalták, hogy a híg oldatokban lejátszódó reakciót a kobalt–, kalcium– és hidrogénionok hármas cserejének kell tekinteni, mivel a hidrogénionoknak nagy az affinitása a montmorillonithoz. Vizsgálatokat végeztek továbbá annak megismerésére, hogy a komplexképző anyagok jelenléte –az ő esetükben EDTA– milyen hatással van a fémionok (Pb, Co, Mn) megkötődésére (Kónya és munkatársai[2–3]). A kísérleti eredmények alapján megállapították, hogy a montmorillonit felületének összetételét a komplexképző jelentősen befolyásolja. A kis pH–értékeken (pH<3) a Ca–ionok nagyobb mértékben kötődnek meg EDTA jelenlétében, mint anélkül. Tehát a kis pH–érték alkalmas arra, hogy a hidrogénionokat eltávolítsák a montmorillonit felületéről. A pH>4,5 értékeken a nagy stabilitású komplexeket képző kationok távolíthatók el a komplexképzők segítségével. Az ioncsere folyamatokat a keletkező komplex stabilitási állandója nagy mértékben befolyásolja. Ha a szorpció különböző módokon mehet végbe, akkor ez befolyásolhatja az eredményt. A megkötött ólomionok egy része pl. a felületen marad akkor is, ha az oldatban nagy stabilitású komplexek képződnek.

A vas–, mangán–oxidok nagy fajlagos felületük, szorpciós kapacitásuk révén a fémionok koncentrációszabályozásában vesznek részt. A fémionok szorpcióját a hidratált oxidok/hidroxidok felületén többféle, egymástól nem független elméletekkel közelítették meg. Egyes kutatók az elektromos kettősréteg kialakulásával indokolják a kationok visszatartásának jelenségét, míg mások szerint a szorpciós folyamatok során a felület és az oldatban lévő molekulák illetve ionok között elektrosztatikus vonzóerők, van der Waals–féle kölcsönhatások, hidrogénhíd– és koordinatív kötések alakulhatnak ki.

A Helmholtz[4] által kidolgozott modell hiányosságai közé tartozik, hogy az elektromos kettősréteg kapacitásának változását az oxid felületétől mért távolság függvényében lineárisnak feltételezi. A Gouy–Chapman–féle elmélet[5] csak durva közelítéssel érvényes a tényleges kolloid rendszerekre, a diffúz kettősréteg elmélete mégis jól jellemzi a talajkolloidokat. A diffúz kettősréteg leírására az általános megközelítés az, hogy a talajkolloidokat úgy tekintik, hogy felületi töltésük konstans, de felületi potenciáljuk változó. Így a potenciál eloszlása az egyensúlyi oldat sókoncentrációjával és a kicserélhető ionok átlagos vegyértékével változik, a talaj töltése, kationkicserélő kapacitása állandó marad. Egy másik megközelítés szerint a talaj alkotókat konstans felületi potenciállal, de változó felületi töltéssel rendelkezőnek tekintjük. Ez a viselkedés olyan kolloidokra jellemző, mint a túlnyomóan pH–tól függő töltéssel rendelkező talajok. Stern[6] a diffúz kettősréteg Gouy–Chapman–féle elméletét tovább fejlesztette. Feltételezte, hogy bizonyos ionok közvetlenül szorosan rögződnek a kolloidok felületéhez, mint speciálisan adszorbeálódott Stern–réteg–kationok. A fennmaradó ionok diffúz kettősréteget alkotnak a csökkent töltéssűrű-

ségű részecske körül. Esetenként az elektromos kettősréteg "vastagságáról" beszélünk, bár a réteg valójában olyan diffúz, hogy kiterjedését nem lehet pontosan meghatározni. A kettősréteg vastagsága az oldat fő tömegét alkotó só koncentrációjának négyzetgyökével és a kicserélhető kation vegyértékének növekedésével csökken.

A fémionok és anionok szorpciója a hidratált fém–oxidok felületén a kémiai kölcsönhatások oldaláról is vizsgálható.

Stumm[7] a szorpciót a felületi csoportok hidrolízise, ligandumcsere, protonsztöchiometria és a komplexképzési modell segítségével írta le. Valamennyi modell a hidratált fém–oxidok felületi csoportjainak tulajdonságait veszi figyelembe. Az anionok hidratált fém–oxidok felületén végbemenő szorpcióját ligandumcsere–modell alapján értelmezték:

$$S\text{-}OH + A^{z-} \Leftrightarrow S\text{-}A^{z-1} + OH^- \quad (1)$$

$$2(S\text{-}OH) + A^{z-} \Leftrightarrow S_2A^{z-2} + 2\,0H^- \quad (2)$$

ahol: S a felületen lévő aktív centrum, A^{z-} a z negatív töltéssel rendelkező anion.

A ligandumok cseréjére és a terner felületi komplexek képződésére hasonló egyenletek írhatók fel. A reakciók egyensúlyi állandói a felület töltésétől függnek. Lyklema és munkatársai[8] különböző koncentrációjú indifferens elektrolitban a szuszpenzió felületi töltését határozták meg az oldat pH–jának függvényében. A görbék egy pontban metszették egymást, ezt a pontot a felületi nulla töltés pontjának nevezték el és a hozzá tartozó pH–értékkel jellemezték (pH_{zpc}). Amikor elektrolit és adszorbeálódó ion jelenlétében végezték el a titrálást, azt tapasztalták, hogy a görbék metszéspontja, az izoelektromos pont (pH_{iep}), nem esik egybe a pH_{zpc}–vel. Ennek oka az, hogy a felületi töltést az adszorbeálódó kationok és anionok kompenzálják. Oldattal érintkező oxidok vizsgálata során (pl. hematit, vas–hidroxid, szilícium–dioxid) azt tapasztalták, hogy nagy negatív felületi töltés a kationok megkötésének kedvez. Anderson és munkatársai[9] a protonált anionok megkötését tanulmányozták különböző hidratált oxidok felületén az izoelektromos pont pH–jának függvényében. Megállapították, hogy az adszorbeált anyag mennyisége és a pH_{iep} között a felületből és a protonált anionokból kilépő protonok teremtik meg a kapcsolatot. A hidratált oxidok felületén lejátszódó komplexképződésnek a természetes vizekben nagy jelentősége van, mert a fémionok koncentrációjának változását vagy az oxidok felületén bekövetkező szorpció és/vagy huminanyagokkal lejátszódó komplexképződési folyamatok eredményezhetik. Davis és Leckie[10] azt találták, hogy a felületi komplexképződés sztöchiometrikus egyenletekkel történő leírása korrekcióra szorul, mert az elektromos tér hatását figyelembe kell venni. A mért és számított értékek csak akkor mutattak jó egyezést, ha a számításaiknál figyelembe vették a fémionok hidroxo–komplexeinek képződését. Elméletüket a Pb(II)–, Cd(II)– és Ag(I)–ionok amorf vas–hidroxidon történő szorpcióján igazolták. Stumm[11] megállapította, hogy a felületi komplex–ligandumok és a felület protonálódásának mértéke hatással volt az oxidok oldódására, ugyanis a felületi oxigénatomok teremtették meg a kapcsolatot a fémionok, az egyéb ligandumok, és a gyenge savak között. Az oxidok felületén képződött belső–szféra típusú komplexekre jellemző, hogy azok elektromos kettősrétegének külső Helmholtz–síkjában nincs koordinatív kötés. Schindler és munkatársai[12] Fe(III)–, Cu(II)–, Cd(II)– és Pb(II)–ionok szorpcióját vizsgálták SiO_2/víz határfelületen. A fémionok megkötődését a deprotonált felület és a kationok között lejátszódó komplexképződési reakcióval magyarázták. A szilárdfázisú fémkomplexek és ugyanazon fémionok vizes oldatbeli OH–komplexeinek egyensúlyi állandói között szoros összefüggést találtak.

Az oxid–víz határfelületen a teljes adszorbeált tömeget egy adott pH–jú, koncentrációjú és ionerősségű oldatban az egyes megkötődő ionformák együttes mennyisége adja meg. A szorpció leírására a Langmuir–, Freundlich– és BET–izoterma-egyenleteket alkalmazzák a leggyakrabban. A Langmuir–egyenlet alkalmazásának előnye a szorpció leírásában az, hogy az adott szorbensekre – amelyek kielégítik a modell kritériumait – a szorpció telítési értéke az izoterma menetéből meghatározható. A szorbensek összehasonlítása felvilágosítást adhat a szorpciós mechanizmusokra.

A kísérleti munka során különböző talajok (agyagbemosódásos barna erdőtalaj, karbonátos homoktalaj, mészlepedékes csernozjom talaj) szorpciós tulajdonságát vizsgáltuk. A vizsgálatokat Cu(II)–ionnal végeztük. Munkánk célja az volt, hogy meghatározzuk a különböző paraméterek hatását a rézion megkötődésére. Változtattuk az érintkeztetési időt, a szilárd/folyadék fázisarányt, a kiindulási oldat pH–ját, az ionerősségét ill. a koncentrációját. Az elvégzett szorpciós kísérletek alkalmasak arra, hogy velük a talajokban előforduló nehézfémionok viselkedését jellemezzük.

Kísérleti rész

Alkalmazott vizsgálati módszerek, készülékek, felhasznált vegyszerek

A talajok szorpciós tulajdonságainak vizsgálatához a talajmintákat a Nyugat–Dunántúli Környezetvédelmi Felügyelőség Tanakajdon lévő állomásának munkatársai gyűjtötték. A vizsgált talajtípusok: agyagbemosódásos barna erdőtalaj, mészlepedékes csernozjom talaj és karbonátos homoktalaj. A talajminták szárazanyag–tartalmát tömegcsökkenésből (105 ^{0}C, 3 óra) számítottuk ki. A szervesanyag–tartalom meghatározása során a mintákat két órán át 650 ^{0}C–on izzítottuk és a tömegcsökkenésből számítottuk a minták szervesanyag–tartalmát.

A savoldható fémtartalom meghatározását az MSZ 21470/50–83 –as szabványban foglaltak szerint végeztük 1,5 mol/dm^3–es salétromsav oldattal. Az összes savoldható fémtartalom meghatározásához a talajminták feltárását cc. HNO_3– és cc. H_2O_2–oldatokkal végeztük.

A különböző talajminták szorpciós tulajdonságainak vizsgálata során először a talajminta és az oldat közötti egyensúly eléréséhez szükséges időt határoztuk meg. A kísérletekben talajtípusonként 24 x 1,00 g talajt mértünk be és a mintákhoz 100 cm^3 1 mmol/dm^3 koncentrációjú Cu(II)–oldatot adtunk. Az egyensúlyi vizsgálatoknál a szuszpenzióból 2 óránként mintát vettünk és meghatároztuk az egyensúlyi és a kiindulási oldat fémtartalmát. A minták pH–jának meghatározása során talajtípusonként 10,00 g talajt mértünk be és a mintákhoz 90 cm^3 kétszer desztillált vizet adtunk. Az elegyet 1 órán át kevertettük mágneses keverővel, azután leszűrtük és a szűrlet pH–ját mértük.

A pH hatását a Cu(II)-ion megkötődésére úgy vizsgáltuk, hogy 0,50; 1,00; illetve 2,50 g talajra 100 cm^3 1 mmol/dm^3 koncentrációjú Cu(II)–oldatot mértünk, melynek pH–ját 2–6,5 közötti értékekre állítottuk 1 mol/dm^3 HNO_3 és/vagy 1 mol/dm^3 NaOH–oldattal. Az egyensúly beállása után meghatároztuk a kiindulási és egyensúlyi oldatok pH–ját és a Cu(II)–ionok koncentrációját.

Az ionerősség hatását a Cu(II)–ionok megkötődésére úgy vizsgáltuk, hogy 0,50; 1,00; illetve 2,50 g talajra 100 cm^3 1 mmol/dm^3 koncentrációjú Cu(II)–oldatot mértünk, melynek ionerősségét nátrium–perklorát–oldattal I=0,1 illetve 0,001 mol/dm^3–re, pH–ját 2–6,5 közötti értékekre állítottuk 1 mol/dm^3 HNO_3 és/vagy 1 mol/dm^3 NaOH–oldattal. Az egyensúly beállása után meghatároztuk a kiindulási és az egyensúlyi oldatok pH–ját és a Cu(II)–ionok koncentrációját.

A Cu(II)–ion koncentrációjának a szorpcióra gyakorolt hatását az adszorpciós izotermák segítségével vizsgáltuk. A különböző talajmintákból 0,50; 1,00; illetve 2,50 g–ot mértünk be és 100 cm^3 1–10 mmol/dm^3 koncentrációjú Cu(II)–oldatot adtunk hozzá. Az oldatok pH–ja a korábbi vizsgálatok alapján optimálisnak talált pH–érték volt. A szuszpenziót 48 órán át rázattuk, majd az egyensúly beállása után meghatároztuk a kiindulási és egyensúlyi oldatok pH–ját és Cu(II)–ion koncentrációját.

A különböző talajminták összetételének, illetve szorpciós tulajdonságainak vizsgálata során a fémionok koncentrációját atomabszorpciós módszerrel határoztuk meg.

Az analízishez használt készülékek

Perkin–Elmer 5100 PC AAS (GEM szoftverrel, grafitküvettával, deutérium háttérkorrekcióval), Perkin–Elmer 403 AAS (acetilén–levegő lánggal), Zeiss M AAS1N (acetilén–levegő lánggal).

A fázisérintkeztetést rázatással KUTESZ gyártmányú Shaker–Bath rázógépen valósítottuk meg. A pH méréséhez Radelkisz pH–mérőt használtunk. A kevertetést mágneses keverővel végeztük.

A vizsgálatok során felhasznált vegyszerek

- cc. HNO_3–oldat;
- 1,5 mol/dm^3 HNO_3–oldat;
- 1 mol/dm^3 HNO_3–oldat;
- 30 (m/m)%–os H_2O_2–oldat;
- 1 mol/dm^3 NaOH–oldat;
- $NaClO_4$–oldat: 1 mol/dm^3, 140,46 g–ot oldottunk 1 dm^3–re;
- Cu(II)–oldat: 0,1 mol/dm^3, 24,16 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$–t oldottunk 1 dm^3–re.

Eredmények és az eredmények értékelése

A minták nedvességtartalma azt mutatta, hogy a mintákat már előzetesen szárították. Kísérleteinkhez a továbbiakban a légszáraz mintákat használtuk fel.

Az izzítási maradékból következtettünk a talaj karbonát– és szervesanyag–tartalmára. Az agyagbemosódásos barna erdőtalaj szervesanyag–tartalma 6,9, m/m%–nak, a karbonátos homoktalajé 6,7 m/m%–nak, míg a mészlepedékes csernozjom talaj esetében 11,1 m/m%–nak adódott.

A szervesanyag–tartalmat meghatároztuk a Tyurin–féle titrálással is. Eszerint a talajok szervesanyag–tartalma rendre 3,81%, 2,72%, és 4,48%.A talaj szerves anyagát a részben elbomlott és részben újraszintetizálódott növényi és állati maradványok alkotják. A talajminták 650 °C–on végzett izzításánál feltehetően ezek a szerves anyagok bomlanak el és a karbonátok termikus disszociációjával még nem kell számolni. Az irodalmi adatok szerint (Győri[13]) az ásványi talajok felszíni rétegének szervesanyag–tartalma általában 1–6 m/m%, de néhány láptalajé 10–12 m/m %. A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a vizsgált talajok szervesanyag–tartalma nem tér el lényegesen az irodalomban közölt értékektől.

A következőkben megvizsgáltuk a talajokból kioldható Cu–ionok mennyiségét. A vizsgálatokat az MSZ 2147050–83 szabvány alapján végeztük. A környezetvédelmi hatóságok hasonló módszerrel előkészített mintákból határozzák meg a fémionok mennyiségét. A talajminták összes savoldható tartalmának meghatározásához cc. HNO_3–H_2O_2 elegyével roncsoltuk a mintákat. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatkészítés megkönnyítése végett a talajtípusok nevét röviden (agyagos, homokos, meszes) tüntettük fel.

1. táblázat

A talajminták Cu–tartalma mg/kg–ban kétféle vizsgálati módszerrel meghatározva

Talajtípus	Fémtartalom mg/kg–ban	
	1*	2**
agyagos	10,1±0,1	22,9±0,7
homokos	10,6±1,3	18±4,2
meszes	7,8±1,3	13,1±0,6

* a meghatározást az MSZ 21470/50–83 –as szabványban foglaltak szerint végeztük (n=5, $t_{95\%}$ =2,776)

** a talajminták feltárását cc. HNO_3–H_2O_2–$HClO_4$–elegyével végeztük

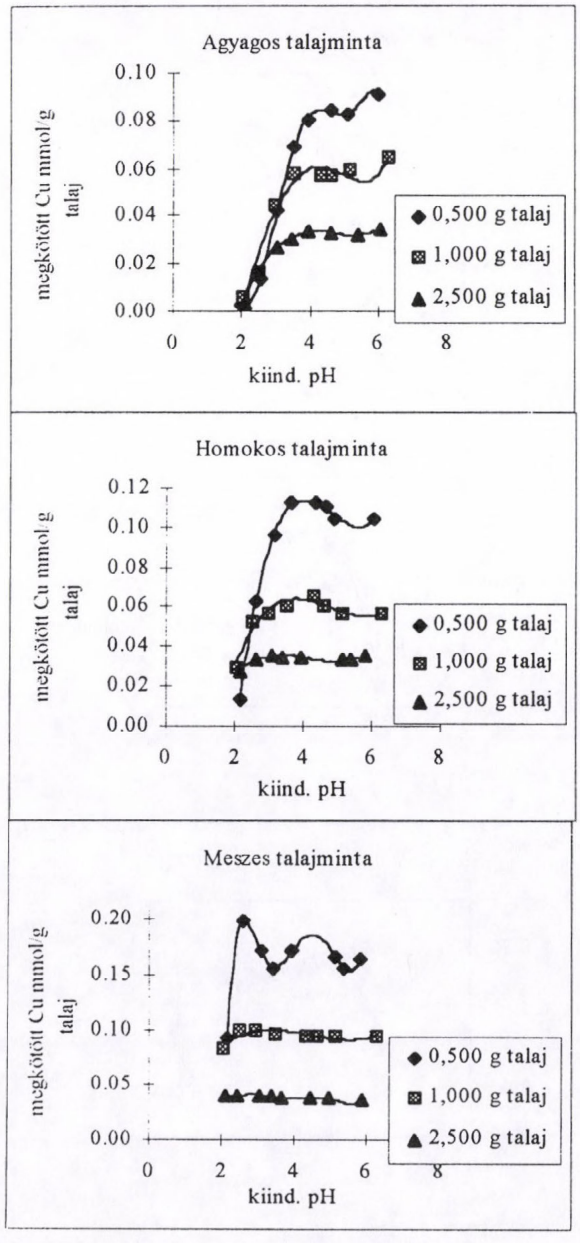
(n=5, $t_{95\%}$ =2,776)

A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a környezetvédelmi hatóságok által javasolt 1,5 mol/dm^3 koncentrációjú HNO_3–as oldás nem megfelelő a talaj összes savoldható fémtartalmának becslésére, mivel a savkoncentráció növelésével azt tapasztaltuk, hogy a kioldott fémmennyiség 2–szerese annak az értéknek, amelyet a 1,5 mol/dm^3 HNO_3–as kioldással mértünk.

A talajok szorpciós tulajdonságainak vizsgálatához modellanyagként rézionokat használtunk. A pH, az ionerősség és a kiindulási koncentráció hatását tanulmányoztuk a megkötött fémionok mennyiségére. Meghatároztuk, hogy mennyi idő szükséges a szilárd és folyadék fázis között az egyensúly beállásához. Megállapítottuk, hogy a Cu(II)–ionok szorpciójakor a szilárd és a folyadék fázis közötti egyensúly beállásához már 24 óra is elegendő. Az érintkeztetési idő további növelésével a megkötött rézionok mennyisége lényegesen nem növekedett. Ez alatt az idő alatt gyakorlatilag lejátszódtak azok a folyamatok, amelyek a rézionok megkötődésében szerepet játszottak, így pl. az ioncsere, a komplexképződés, a felületi szorpció. Kísérleteinkben a maximális megkötődés feltétlen elérése és a kedvező gyakorlati megvalósítás miatt 48 óra érintkeztetési időt alkalmaztunk.

A talajminták saját pH–ja jelentős kiegyenlítő szerepet játszik a rézionok megkötődésekor lejátszódó folyamatban. Az agyagbemosódásos barna erdőtalaj pH–ját 5,1–nek, a karbonátos homoktalaj pH–ját 7,1–nek, míg a mészlepedékes csernozjom talaj pH–ját 7,8–nak találtuk. A rézionok szorpcióját befolyásolja a pH egyrészt az adszorbens oldaláról, mivel meghatározza annak felületi tulajdonságait (a szorpciós–, komplexképző helyek minőségét és mennyiségét), másrészt pedig a kiindulási oldatokban a pH meghatározza a rézionok ionformáit. A kiindulási oldatok pH–jának hatását a Cu(II)–ionok megkötődésére az 1. ábrán mutatjuk be.

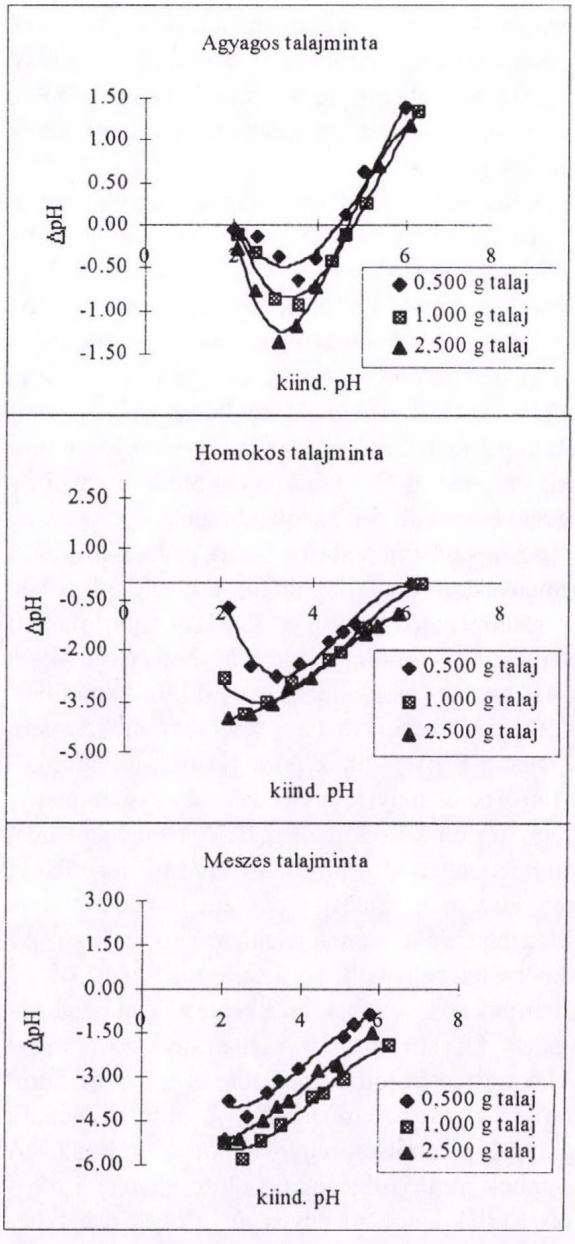
Az alkalmazott híg elektrolitokban a pH befolyásolta a Cu(II)–ionok megoszlását, a rézionok ionformái pedig megkötődés mértékét. A mérési eredményekből megállapítható, hogy a rézionok maximális megkötődéséhez szükséges optimális kiindulási pH–tartomány függ a talaj típusától. A kedvező pH–tartomány az agyagbemosódásos barna erdőtalaj esetében 3,8–6–nak; a karbonátos homoktalajnál 3,5–5,5–nek; míg mészlepedékes csernozjom talajnál 2–6–nak adódott. Az egyensúlyi oldatokban a pH a lúgos tartomány felé tolódott el, így a réz–hidroxid–csapadék leválása is bekövetkezett. A görbék alakjából látható, hogy mindhárom fázisarány esetében a mészlepedékes csernozjom talajminta kötötte meg a legtöbb iont. Mivel a meszes talaj saját pH–ja és az egyensúlyi oldatok pH–ja is <6,5, ezért nem állapítható meg teljes biztonsággal, hogy az oldatból „eltűnő" rézmennyiség mekkora hányada kötődött meg a talaj felületén, illetve mekkora része vált ki réz–hidroxid–csapadék formájában.



1. ábra
A kiindulási oldatok pH–jának hatása a Cu(II)–ionok megkötődésére különböző talajmintáknál, különböző fázisarány esetében

Az eddigi eredményekből levont következtetések arra utaltak, hogy a kiindulási oldat pH–jának jelentős a szerepe a fémionok megkötődésére. A kísérletek során meghatároztuk az egyensúlyi oldatok pH–ját is és a pH–változásból ($\Delta pH=pH_{kiindulási}-pH_{egyensúlyi}$) a talajok felületén lejátszódó folyamatokra következtettünk. Az eredményeket a 2. ábrán mutatjuk be.

Az agyagbemosódásos barna erdőtalaj esetén az egyensúlyi oldatok pH–jának csökkenése a kiindulási oldatok pH–jához képest a pH>4,5 tartományban arra utalt, hogy az oldatba a szorpció során protonok kerültek. A szorpciós mechanizmust leíró modellek között a kémiai modellek alkalmazhatók az egyensúlyi folyamatok során felszabaduló protonok számának, valamint a szilárd fázis és a fémionok között lejátszódó reakciók bruttó egyensúlyi állandójának meghatározására.



2. ábra
A pH–változás ($\Delta pH=pH_{kiindulási}-pH_{egyensúlyi}$) ábrázolása a kiindulási oldatok pH–jának függvényében különböző talajmintáknál, különböző fázisarány esetében

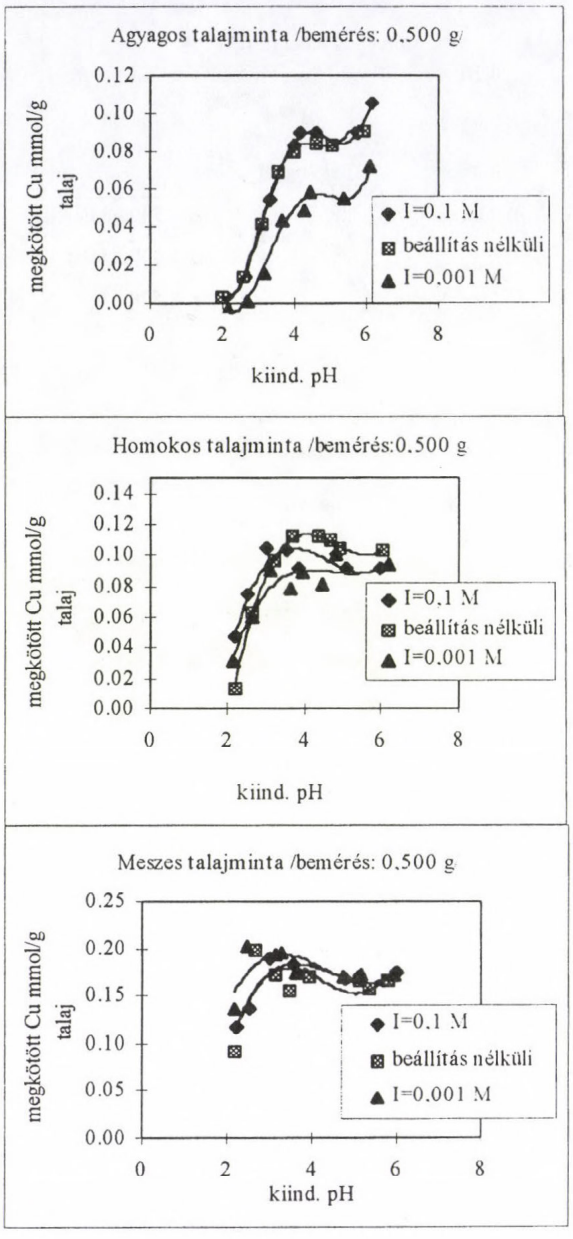
A karbonátos homoktalajnál és mészlepedékes csernozjom talajnál a vizsgált pH–tartományban azt tapasztaltuk, hogy valamennyi esetben növekedett az egyensúlyi oldat pH–ja a kiindulási oldathoz képest, ami arra utalt, hogy a rézionok megkötődésekor OH^-–ionok kerülnek az oldatba. Az OH^-–ionok mennyiségének növekedése előidézi a

réz–hidroxo–komplexek, majd pedig a réz–hidroxid–csapadék képződését. Ez utóbbi vezetett a "megkötődés" növekedéséhez, ami már nem szorpció, hanem csapadékleválás. Ezek a folyamatok talajszennyeződés esetén komoly veszélyt jelenthetnek. Egyrészt a talaj megköti a rézionokat szorpció és csapadékképződés révén, azonban a pH savas tartományba való eltolódása esetén (pl. CO_2–al való telítődés, gyenge karbonsavak keletkezése) a csapadékok könnyen feloldódhatnak és az ionok mobilizálódhatnak.

A továbbiakban azt vizsgáltuk, hogy a fémionok megkötődését milyen mértékben befolyásolja az oldatok ionerőssége. Az ionerősséget Na–ionokkal állítottuk be és az I=0,1 mol/dm^3 és az I=0,001 mol/dm^3 mellett nátriumion–mentes oldatokat is használtunk. Az eredmények a 3. ábrán láthatók. Az ábrán csak a legnagyobb folyadék/szilárd fázisarányra kapott eredményeket mutatjuk be, mert a Cu–ionok megkötődése ennél az aránynál bizonyult a legnagyobbnak.

Az agyagbemosódásos barna erdőtalajra mért eredményekből megállapítható, hogy 0,50 g/100 cm^3 szuszpenzió esetén a Cu(II)–ionok mellett jelenlévő Na^+–ionok jelentősen befolyásolják a Cu(II)–ionok megkötődését. 0,001 mol/dm^3 $NaClO_4$ jelenlétében (azonos koncentrációban vannak jelen a Cu(II)–ionok is) a Na^+–ionok elfoglalták a szorpciós helyek egy részét, így kisebb mennyiségű rézion kötődött meg. A Na^+–ionokat nem tartalmazó oldatban ill. 0,1 mol/dm^3 ionerősség esetén viszont a Cu(II)–ionok megkötődését nem befolyásolja a Na^+–ionok jelenléte vagy hiánya. Az eredmény hasonló volt, ha a talajmintából 1,00 g–ot mértünk be, vagyis csökkentettük a szilárd–folyadék fázisarányt. A fázisarány növelésével csökkent a megkötött mennyiség és a 0,1 mol/dm^3 ionerősségű és az ionerősség beállítása nélküli megkötött mennyiség egyre inkább szétvált. A Na^+–ionok mennyiségének növelése növelte a megkötött Cu(II)–ionok mennyiségét. Ennek oka feltehetően az volt, hogy a Na^+–ionok dezaggregálták a talajt alkotó ásványi fázisokat, a szemcsék aprózódását idézték elő és ezáltal növelték a szorpciós kapacitást.

A karbonátos homoktalaj esetében a Cu(II)–ionok megkötődését befolyásolta a Na^+–ionok koncentrációja, az oldatok pH–ja és a fázisarány, ezek együttesen alakították ki a megkötött mennyiséget. Ha 0,50 g/100 cm^3 volt a szuszpenzió fázisaránya, akkor a kísérleti körülményektől függően az oldatban jelenlévő H^+–, Cu^{2+}– és Na^+–ionok versengtek a szorpciós helyekért.



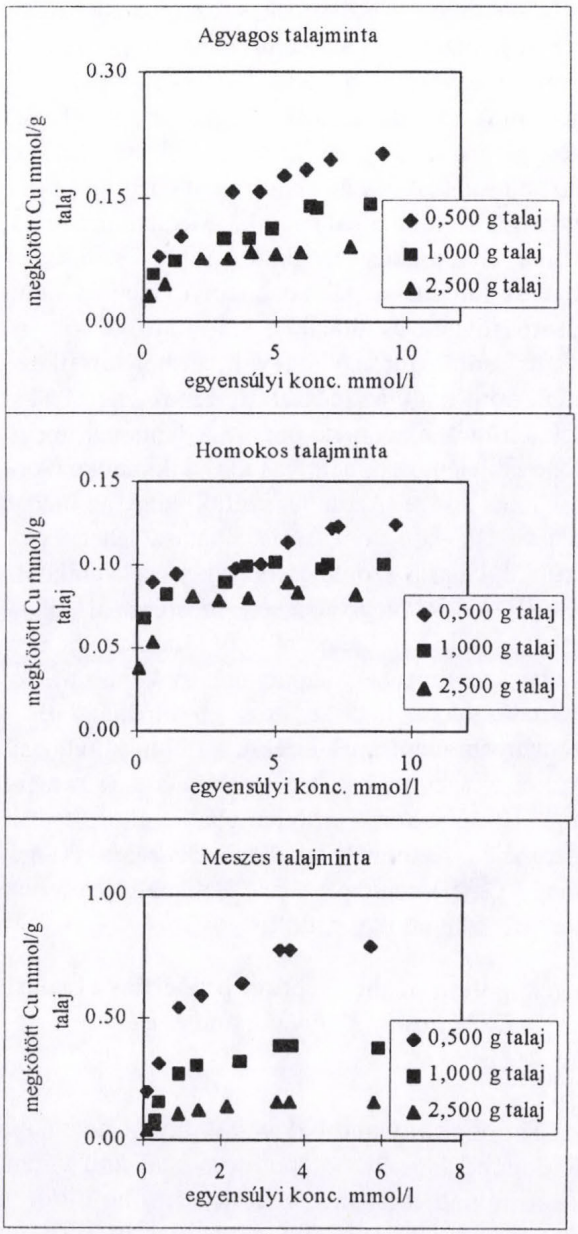
3. ábra
Az ionerősség hatása a megkötődésre különböző talajmintáknál, különböző fázisarány esetében

Az 1,00 g/100 cm^3 fázisarány esetén kialakult egy sorrend: ionerősség beállítása nélküli (csak H^-) >0,001 mol/dm^3 Na^+ >0,1 mol/dm^3 Na^+. Tovább növelve a talaj mennyiségét, a Na^+–ionok mennyiségének hatása gyakorlatilag eltűnt, a Cu(II)–ionok mennyisége a mérési eredmények szórásán belül megegyezett a két különböző ionerősségű oldat vizsgálata esetén. Az ionerősség beállítása nélküli állapothoz képest nagyobb volt a szorpció mértéke.

A mészlepedékes csernozjom talajnál a Na^+–ionok hatása lényegesen kisebb, mint az agyagbemosódásos barna erdőtalaj– vagy karbonátos homoktalaj mintánál. Ennek oka feltehetően az, hogy a meszes talajnál az oldatból eltűnt rézmennyiség két részből tevődött össze: a szorpcióval megkötött

részből és a réz–hidroxid–csapadék formájában kivált részből. E kettőből a nagyobb hányadot a réz–hidroxid–csapadék képződése tette ki és így a kisebbik részre jutó Na^+–ion hatását nem észleltük.

A Cu(II)–ion koncentrációjának hatását a szorpcióra különböző mennyiségű talaj jelenlétében vizsgáltuk. A kiindulási oldatok pH–ját az előzőekben meghatározott optimális pH–tartományon belüli értékre állítottuk, még az oldatok koncentrációja 1–10 mmol/dm^3 tartományban változott.



4. ábra
A koncentráció hatása a megkötődésre különböző talajmintáknál, különböző fázisarány esetében

A kísérletek adatai alapján meghatároztuk az adszorpciós izotermákat, vagyis az egyensúlyi oldatok Cu(II)–ion–koncentrációjának függvényében ábrázoltuk a megkötött fémionmennyiséget. Az eredményeket a 4. ábrán mutatjuk be.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a Cu(II)–ionok szorpciója különböző típusú talajminták esetén jól jellemezhető Langmuir–izotermával. Az izotermák kezdeti szakaszára (1–4,5 mmol Cu(II)–ion/dm^3) a Langmuir–izoterma linearizált alakját illesztettük, amely híg oldatokból történő szorpció leírására megfelelően alkalmazható (Giles[14]):

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{\Gamma\beta}\frac{1}{c} + \frac{1}{\Gamma} \qquad (3)$$

ahol y : az adszorbeált anyagmennyiség mmol/g–ban,

Γ : az adszorbeált anyagmennyiség határértéke mmol/g–ban,

c : az adszorbenssel egyensúlyban levő oldat koncentrációja mmol/dm^3–ben,

β : állandó, amely az adszorbens és az adszorbeátum között működő erők nagyságától függ.

Az izoterma segítségével meghatároztuk a telítési értéket (Γ), és a β paramétert is. A Langmuir izoterma egyenlet alapján számolt eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat
A Langmuir–izoterma paraméterei

Talajtípus	r	G	b
agyagos(0,50 g)	0,977	0,183	1,139
agyagos(1,00 g)	0,970	0,106	2,896
agyagos2,50 g)	0,941	0,754	3,382
homokos(0,50 g)	0,969	0,100	13,789
homokos(1,00 g)	0,955	0,095	7,627
homokos(2,50 g)	0,911	0,071	30,598
meszes(0,50 g)	0,941	0,531	7,278
meszes(1,00 g)	0,966	62,5	0,005
meszes(2,50 g)	0,995	0,131	4,274

Az irodalmi adatok szerint az oxid/víz határfelületen lejátszódó szorpcióra a Langmuir–izoterma a jellemző (Maixner[15]). A táblázat adatai

szerint a Cu(II)–ionok szorpciójára jól illeszthető a Langmuir–izoterma linearizált alakja. A Langmuir–izoterma–egyenlettel leírható szorpciónál az adszorbeált ionok, vagy molekulák a felület síkjában helyezkednek el. Bizonyos esetekben a felületre merőleges irányban koordinálódnak a vegyületek, melyek erős intermolekuláris kölcsönhatásban vannak a felülettel és a vízmolekulákkal versenyeznek a szorpciós helyekért. A vízmolekulák és az adszorbeálódó ionok versengése a hidratált oxidokon/hidroxidokon végbemenő szorpciós folyamat alapvető jellemzője, mivel a felületi töltésviszonyokat a pH határozza meg.

Az izotermák meghatározott alakjai a Giles[16] által javasolt izoterma–alcsoportok jellemzői szerint tárgyalhatók. Mindhárom talajmintánál megfigyelhető, hogy nagy szilárd–folyadék fázisarány esetén a kezdeti Langmuir–típusú szakasz után egy rövidebb–hosszabb plató, majd egy újabb emelkedő szakasz következik. Ezek Giles csoportosítása szerint az L főcsoport 3. és 4. alcsoportjába tartozó izotermáknak felelnek meg. Az L3 és L4 izotermákra jellemző:

– a monomolekuláris réteg kialakulása után megjelenik egy rövid plató, vagy könyök. A kialakult réteg az adszorbeált molekulák mellett oldószer–molekulákat is tartalmaz,

– az adszorbeált molekulák izoláltan helyezkednek el, aktív csoportokhoz kapcsolódva (pl. kémiai reakció a felületi csoportok és az adszorbeálódó molekulák között),

– olyan molekulák, molekulaionok is adszorbeálódnak a felületen, melyek korábban az oldatban már összekapcsolódtak.

Az adszorbens kapacitását a monomolekuláris borítottságból lehet meghatározni. A Cu(II)–ionok különböző talajtípusokon mért izotermái kis szilárd–folyadék fázisarány esetén azonban a rövid vízszintes szakasz után ismét emelkedtek. Erre az izoterma–formára jellemző, hogy a szorpció $-O^-$– és OH^-–csoporton keresztül jött létre, megkezdődött a már kialakult réteg átrendeződése. Szorpciós centrumok szabadultak fel azáltal, hogy a korábban a felület síkjában elhelyezkedő vegyületek átrendeződtek a felületre merőleges irányba. A nagyobb koncentrációjú oldatban az adszorbens belső rétegei is részt vettek a szorpcióban, így megnőtt az adszorbeált mennyiség.

Az egyensúlyi folyamatok tanulmányozása során azt tapasztaltuk, hogy a kis koncentrációjú tartományban a talajalkotók felületén kialakult egy monomolekuláris borítottság. A fémionok koncentrációjának növelésével a felületre adszorbeált molekulák, ionok átrendeződtek, így szorpciós centrumok váltak szabaddá, ami az adszorbeált ionok mennyiségének növekedését eredményezte.

A kutatás a T 030008. és a T 029250.számú OTKA, valamint az FKFP 0084/1999. téma része. A támogatást ezúton köszönjük.

Összefoglalás

Kutatási munkánk során különböző talajmintáknak (agyagbemosódásos barna erdőtalaj, karbonátos homoktalaj, mészlepedékes csernozjom talaj) szorpciós tulajdonságait tanulmányoztuk. Meghatároztuk a szilárd és folyadékfázis közti egyensúly beállásához szükséges időt és megvizsgáltuk az egyes paraméterek (pH, kiindulási koncentráció) változtatásának hatását. Kísérleteinkben 48 órás érintkeztetési időt alkalmaztuk. Meghatároztuk a rézionok maximális megkötődéséhez szükséges optimális kiindulási pH–tartományt, mely a talaj típusától függött és általában 3,5–6 között volt. A folyamat során történő pH–változásból következtettünk arra, hogy az oldatba protonok vagy OH^-–ionok kerültek a szorpció során. A fémionok megkötődését jelentősen befolyásolta a kiindulási oldatok ionerőssége. Azt tapasztaltuk, hogy az oldatban lévő Na^+–ionoknak kétféle hatása lehet: egyrészt elfoglalva a szorpciós helyeket csökkenthetik a Cu(II)–ionok megkötődését, másrészt a Na^+–ionok rombolják a talajt alkotó fázisokat és így növelhetik a szorpciós kapacitást. A koncentráció változtatásának hatását az optimális pH–tartományon belüli pH–értékre állított kiindulási oldat jelenlétében vizsgáltuk, melynek koncentrációja 1–10 mmol/dm^3 tartományban változott. Az adszorpciós izotermák kezdeti szakaszára (1–4,5 mmol Cu(II)–ion/dm^3) a Langmuir–izoterma linearizált alakját illesztettük.

Investigation of the sorption properties of soils.

E. Marosits, K. Polyák and *J. Hlavay*

The mobility and bioavailability of heavy metals depend heavily on their physical and chemical forms and their interactions with the different soil phases. The sorption capacities of different soils (sandy, lime, clay) using Cu(II) as model ion were studied. At first the equilibration time between solid and liquid phases was determined and for practical convenience, 48 h was applied. The optimum initial pH-range was found as pH=3,5–6 and it was very much dependent on the soil type. From the pH changes taking place during the equilibration process it was concluded that either

protons or hydroxyl ions were released into the solution. The study of the effect of ionic strenght on the adsorption of metal ions yielded that Na ions showed two different effects, they decreased the adsorption of Cu(II) ions by occupying the sorption sites and, on the other hand, the Na ions considerably destroyed the mineral phases of the soils and increased the adsorption capacity. The effect of changes of the concentration on the adsorption process was investigated in the range of 1–10 mmol/dm^3 initial concentration using the optimum pH values. Linear langmuir isotherm was fitted onto the initial part of the adsorption isotherms for 1–4,5 mmol Cu(II) ion/dm^3.

IRODALOM:

[1]M. Nagy N., Kónya J., Urbin Z.: Magyar Kémiai Folyóirat, 104, 307. (1998)

[2]M. Nagy N., Kónya J.: Magyar Kémiai Folyóirat, 104, 359. (1998)

[3] Kónya J., M. Nagy N.: Magyar Kémiai Folyóirat, 104, 315. (1998)

[4]Bohn, H.L. , McNeal, B.L. , O'Connor, G.A.: Talajkémia, Mezőgazdasági Kiadó–Gondolat Kiadó, Budapest, (1985)

[5]Sigg, L.M.: Die Wechselwirkung von Anionen und schwachen Sauren mit α–FeOOH in wassriger Lösung, Diss. ETH. Nr. 6417, Zürich (1979)

[6]Stern, O.: Z. Elektrochem., 30, 508 (1924)

[7]Stumm, W.: Aquatic Surface Chemistry (Chemical Processes at The Particle–Water Interface) (1987)

[8]Lyklema, L.: J. Colloid Interf. Sci. 99, 109 (1984)

[9]Anderson, M. A. , Malotky, D.T.: J. Colloid Interf. Sci. 72, 413 (1979)

[10]Davis, J. A. , Leckie, J. O. : J. Colloid Interf. Sci. 67, 90 (1987)

[11]Stumm, W., Furrer, G., Kunz, B.: Croat. Chem. Acta, 56, 593 (1983)

[12]Schindler, P.W. , Fürst, B. , Dick, R. , Wolf, P.: J. Colloid Interf. Sci. 55, 469 (1976)

[13]Győri D.: A talaj és a környezet, Veszprémi Egyetemi Kiadó, (1997)

[14]Giles, C. H. , Smith, D. , Huitson, A.: J. Colloid Interf. Sci. 47, 755 (1974)

[15]Maixner J.: Természetes zeolit hordozó felületén kialakított MnO_2 szorbens tulajdonságai, Ph.D. dolgozat (1991)

[16]Giles, C. H. , MacEwan, T. H. , Nakhwa, S. N. , Smith, D.: J. Chem. Soc. 3973–3993 (1960)

Veszprémi Egyetem,
Föld- és Környezettudományi Tanszék
Érkezett: 1999. V. 20.
Közlésre elfogadtuk: 1999. XI. 3.

Számítógépes program alkalmazása nyomelemek meghatározására talajmintákban

HORVÁTH Tímea, HARTYÁNI Zsuzsanna, SZILÁGYI Virág, DÁVID Erika
Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158

Bevezetés

A talaj a szilárd földkéreg legfelsõ, laza 1,5-2m vastag termékeny takarója, szervetlen és szerves szilárd anyagok, levegõ, víz valamint mikroorganizmusok keveréke. A talaj nemzeti vagyonunk része, amely napjainkban egyre jobban degradálódik. [1]

A talajok vizsgálatával foglalkozó számtalan szakirodalomban szinte kizárólag statikus módszert alkalmaztak, amely abból a tényből indul ki, hogy a talaj életideje alatt a talajt alkotó ásványi fázisok változatlanok. Igy valamennyi vizsgálat a talaj pillanatnyi állapotát rögzíti és az idõbeli folyamatokra, változásokra az átlagmintákat reprezentáló vizsgálati eredményekből nem lehet következtetni A statikus vizsgálati módszert alkalmazva a talajszelvények átlagmintáin kívül legfeljebb a homok- és az iszapfrakciót különítették el egymástól.[2]

A dinamikus talajvizsgálati módszer olyan eljárás, amelynek alkalmazásával nem csupán a talaj pillanatnyi állapotát rögzítjük, hanem geológiai lépték szerint a változások idõbeli lefolyásáról is információt szerzünk. A dinamikus módszer arra a tényre épül, hogy a talajásványok egy része a talajképzõdés és a talaj élete során lebomlóban van, más részük viszont a talajoldatokból képzõdik. A lebomló ásványok a mállás következtében egyre kisebb méretûvé válnak, tömegük a >5μ szemcseméret irányában csökken, míg a talajoldatokból képzõdõ, ún. felépülõ ásványok szemcseméret eloszlása a lebomlókéval ellentétes. A dinamikus eljárás alkalmazása során tehát a talajszelvények átlagmintáit szemcsefrakciókra bontjuk és vizsgáljuk, hogy az egyes ásványok, illetve az ásványokhoz kötõdõ nyomelemek milyen frakcióban dúsulnak fel. [3]

Bár az adatok értékelése munkaigényesebb, mint az egyszerûbb statikus vizsgálatok esetében, az eredmények azonban a talajképzõdés és degradálódás szempontjából új ismereteket nyújtanak.

Kísérleti rész

Mintavétel

A talajok vizsgálata során elõször is a talajtípusok megválasztásáról kellett döntenünk. Ebben kis szerep jutott a szoros talajtani beosztás figyelembevételének, helyette nagy hangsúlyt az anyakõzet földtani értelemben vett típusának ismeretére helyeztünk.

Ásott gödörbõl, vagy friss bányafal legfelsõ, háborítatlan talajából 10 cm-enként vettünk mintát. A mintavétel nem volt tekintettel a talaj geológiai léptékû ABC horizontjaira, mivel fõként ásványtani szempontok vezérelték a munkát.

Mintaelõkészítés

A begyûjtött apaji barna erdõtalaj szelvény 10 cm vastag mintáinak anyagát a szokásos módon átlagoltuk. Szárítás majd szitálás és ultrahangos szitálás után az alábbi frakciókat kaptuk (1. táblázat).

1. táblázat
Szemcseméret-frakciók csoportosítása

betûjel	mérett.(μm)	betûjel	mérett.(μm)
A	<5	F	80-160
B	5-10	G	160-315
C	10-20	H	315-800
D	20-45		
E	45-80		

Az elemi összetétel meghatározásához bórsavval 20%-os pasztillát készítettünk, melyhez 1,6 g mintát és 0,4 g kötõanyagot használtunk fel.

Vizsgálati módszerek és készülékek

Az ásványos fázisok félkvantitatív meghatározását kiértékelõ szoftverrel támogatott PHILIPS PW 1710 típusú röntgendiffraktométerrel, kalibrált mintákkal való összehasonlítás útján végeztük.

A szemcsefrakciók kémiai összetételét (fõ komponenseit és a nyomelemek közül az alábbiakat: Zn, Ti) PHILIPS PW 1410 típusú röntgenfluoreszcens spektrométerrel határoztuk meg. A kapott értéket jó összhangban álltak a meghatározott ásványos összetétellel.

Értékelési módszer

A mintában, kis koncentrációban jelenlevõ elemek meghatározására, valamint kis mintatömeg esetén a mennyiségi elemzésre a nyomelemzés speciális módszerét alkalmaztuk. A számítógépes hátterünk nem volt képes a nyomelemek mennyiségének pontos megadására ezért volt szükség egy olyan programra, mellyel mindez lehetővé vált. Mind a nyomelemek, mind a kis mennyiségû minták kis intenzitással és kis csúcs/háttér viszonnyal jellemezhetõk a vizsgált karakterisztikus vonalon, emiatt lényeges a háttérsugárzás mérése. [4]

A háttérkorrekció a nyomelemzésnél elengedhetetlen. E hatás kiküszöbölésére a Reynolds által kifejlesztett módszer egy továbbfejlesztett és általunk módosított változatát használtuk. [5,6] Reynolds az általa kidolgozott eljárást Rh anódú csõre alkalmazta, az általunk használt technika viszont Cr anódú röntgencsõ által szórt háttérsugárzás mérésén alapszik.

A módszer különbözõ elemek könnyû mátrixban való közvetlen meghatározására szolgáló eljárás. Minden esetben a mintából származó Compton szórás intenzitását használják a kiértékeléshez és egy látszólagos abszorpciós faktort a mátrix hatások közvetlen korrekciójához. [7] Az ismeretlen minta egy tetszõleges nyomelemének vonalintenzitása egyenesen arányos egy standard, ismert koncentrációjú nyomelemének ugyanazon vonalán mért intenzitásával, ha egy arányossági tényezõt vezetünk be. Ez faktor a minta és a standard 0,9 Å-nél mért tömegabszorpciós tényezõinek a hányadosa.

A Reynolds által kidolgozott egyenlet:

$$X^u = \frac{XK\alpha^u}{XK\alpha^{std}} * \frac{\mu_{0,9A}^{u}}{\mu_{0,9A}^{std}} * X^{std} \qquad (1)$$

ahol X – a mért elem koncentrációját (ppm), u - az ismeretlen mintára vonatkozó adatokat, $\mu_{0,9}$ - a tömegabszorpciós koefficienst, std. - a standardra vonatkozó adatokat jelenti. [5] Az általunk alkalmazott módszer három lépésbõl áll:

1. Szórt intenzitás mérése 24,4° 2Θ-nál minden mintára. Az egyes minták tömegabszorpciós együtthatóját azon görbérõl származtatjuk, amelyen a standardokra vonatkozó szórt vonalintenzitás adatokat a tömegabszorpciós koefficiensek függvényében ábrázoljuk.
2. A vizsgált elemek K_α vonalán a csúcsintenzitás mérése.
3. A K_α vonalak környezetében a háttérintenzitás mérése.

Az egyenlet csak akkor érvényes, ha bármely nyomelem K_α vonala rövidebb hullámhosszú, mint a legnehezebb mátrixelem abszorpciós élének hullámhossza. A szórt sugárzáson alapuló standardizálás szempontjából elsõsorban a röntgencsõ anódjából származó inkoherensen szórt csõvonal érdemel figyelmet. A csõvonalak hosszú hullámhosszú oldalán egy Compton vonal jelenik meg, melynek intenzitása fordítottan arányos a minta átlagos rendszámával [8]. Cr csõ alkalmazásakor a szórt Compton csõvonal intenzitása a Rh csõéhez viszonyítva gyenge, ezért választottunk - elméletileg azonos alapon - a mátrixhatás kiküszöbölésére egy szórt háttérsugárzást.

Kísérleti eredmények és értékelésük

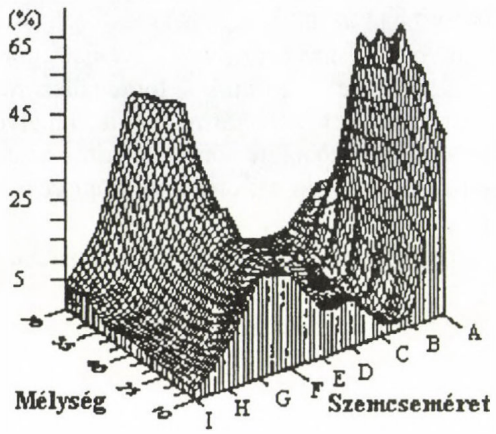
Megállapításunk szerint a talajok anyagának kb. 30-70 %-a lebomlóban lévõ ásvány. Ezek oldódás, szétválás miatt folytonos méretcsökkenésnek vannak kitéve s elsõ közelítésben, arra gondolhatnánk, hogy szemcseeloszlásukat a kis szemcsenagyságok felé haladva monoton csökkenõ görbe írja le. Az autigén ásványokra az elõbbivel ellentétben a kis szemcsék irányában növekvõ görbe várható. A végsõ eloszlást a két görbe kombinációjának tekinthetjük.

A tényleges vizsgálatok azonban mást mutatnak. Gyakori, hogy egymás melletti frakciók mennyisége feltûnõen eltér egymástól és a görbe 3-5 maximumon is keresztül halad.

Mindezeket a jelenségeket az 1. ábrán is látható diagramon is láthatjuk.

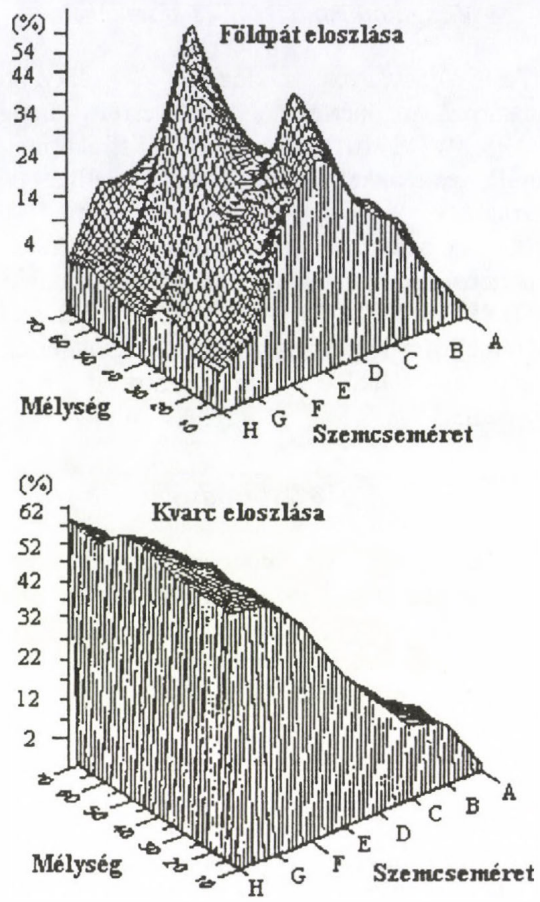
A diagram az *X* tengely irányában a talajrétegek cm-ben kifejezett mélységét, míg az *Y* tengely irányában a szemcsefrakciók betûjeleit (1 táblázat) tüntetik fel.

Látható, hogy a burkoló felület alakja változatos, a maximumok helye és intenzitása tekintetében is jelentõs különbségekrõl tanúskodik. Mélység szerinti változás is szembetûnõ, de néhány esetben nem túlságosan nagy.



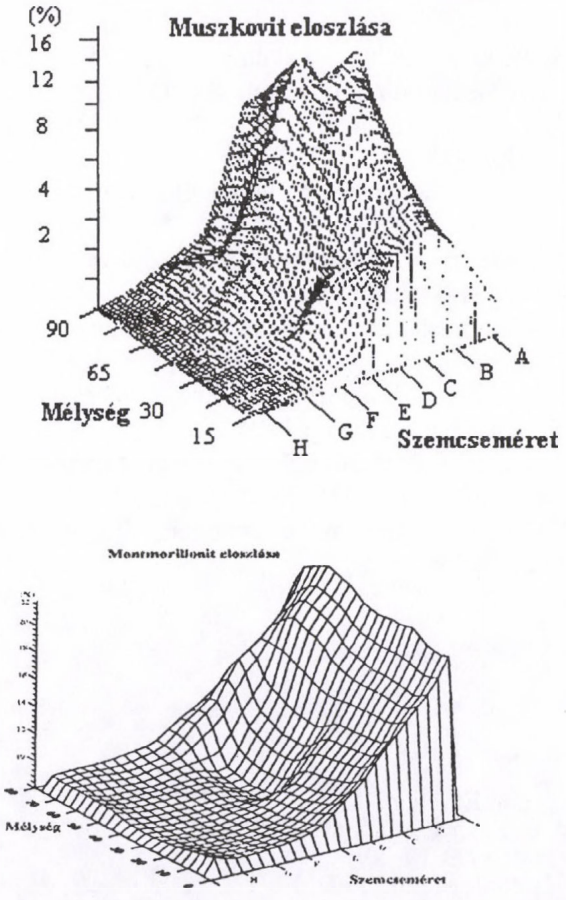
1.ábra
Apaji talajminta szemcseeloszlási képe

Amikor az ásványok szemcsenagyság és mélység szerinti eloszlását vizsgáljuk a talajokban, mindig szem elõtt kell tartanunk azokat a folyamatokat, amelyek az ásványok leépüléséhez illetve képzõdéséhez vezettek. Az alábbiakban a kvarc és a földpát eloszlásának tanulmányozását együtt mutatjuk be. Mindkét ásvány elõfordul a mintánkban. Míg a kvarc mennyisége 62 % körül mozgott, a földpát tartalom pedig mintegy 54 % volt. A földkéreg nagyobb részét kitevõ eruptív kõzetek átlagos 12 % kvarc tartalmával szemben ebben a talajban több a kvarc, míg földpáttartalma közel azonos a 60%-kal. Az adatok is rávilágítanak a két ásvány eltérõ ellenálló képességére a mállás során.



2.ábra
A földpát és a kvarc eloszlási képe

Mintáinkban montmorillonitot és muszkovitot is találtunk. Diffrakciós módszerrel az agyagásványok kimutatása gyakran nehézségekbe ütközik ezért a montmorillonit a dioktaéderes szmektiteket, a muszkovit pedig az összes csillámot magába foglalja. A filloszilikátok mennyisége nagyon kevés az apajpusztai barnaerdőtalajban (6,3%). A montmorillonit az *A* frakcióhoz tartozik, annak ellenére, hogy aggregátum képzõdése vagy más ásványokhoz való tapadás révén a nagyobb szemcseméretekben is megjelenik. A mélység szerinti mennyiségi változás nem túl jelentõs. A muszkovitnál a vizsgált szemcsetartományban 3 csúcs is jellemzi az eloszlást. Kristályaik kis mérete miatt (< 2 μm) nagy fajlagos felületük s vele adszorpciós képességük, másrészt egyes változatok önmagukban is jelentõs ioncserélõ képességgel rendelkeznek. Ilyenkor nem találunk hasonlóságot a szemcseeloszlással, ami fõleg a primer kõzeteken kialakult talajokra jellemzõ.

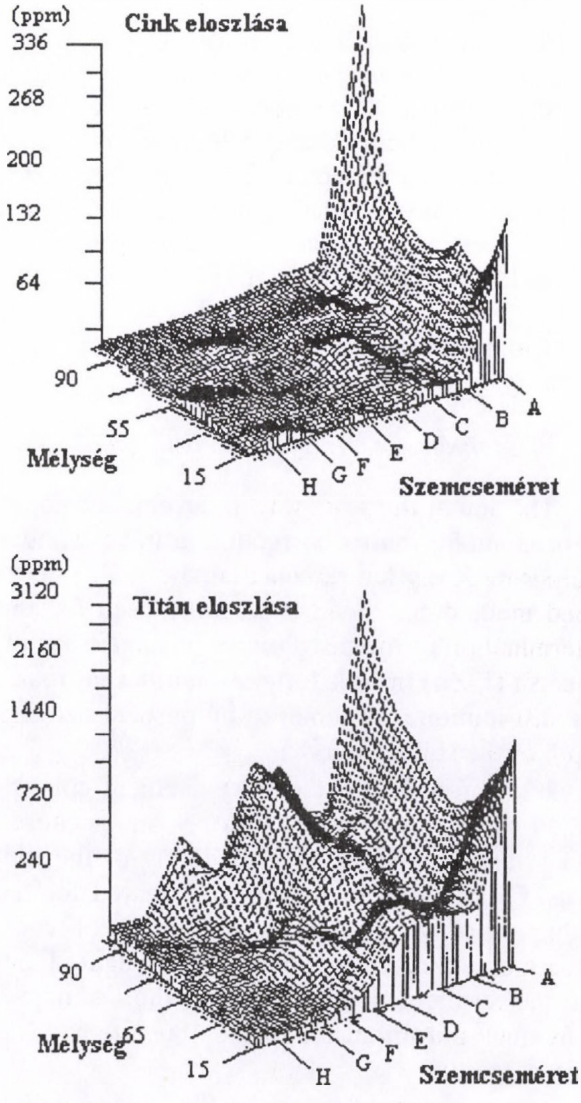


3.ábra: A muszkovit és a montmorillonit mennyiségének eloszlási képe

A nyomelemek meghatározására kifejlesztett és alkalmazott szoftver Ti-ra vonatkozó eredményei alapján megállapítottuk, hogy a vizsgált elem egyrészt a kis szemcseméretfrakcióban, agyagásványokhoz kötötten dúsul, másrészt önálló kristályos fázisként, rutilként van jelen a mintákban. A Zn talajbeli – mélység és szemcseméret szerinti - eloszlása egyértelmûen követi a montmorillonit eloszlási képét, ami azzal magyarázható, hogy ez az elem a montmorillonit felületén, és/vagy annak rétegközi terében, cserélhetõ pozícióban van jelen.

További méréseket igényel annak megállapítása, hogy a módszer más elemek mennyiségének megadására is alkalmas e. Megállapítható, hogy a kristályos fázisok eloszlásának ismeretében az ily módon meghatározott nyomelemek eloszlásából közvetve a talajokban elõforduló nyomelemek kristályos fázisokhoz való kötõdésére tudunk következtetni.

4.ábra
A cink és a titán mennyiségének eloszlási képe



A kutatási munka FKFP 0606/1997 pályázat és az OTKA T 026423 támogatásával készült.

Összefoglalás

Reynolds módszerén alapuló, turbo pascal nyelven megírt programot alkalmaztunk nyomelemek mennyiségi meghatározására. Az Apajról származó barnaerdőtalaj típusú talajminták Zn, Ti tartalmát röntgenfluoreszcens spektrometriás módszerrel, Cr csövel ellátott PHILIPS PW. 1410 típusú spektrométerrel határoztuk meg.

A módszer szórt háttérsugárzás mérésén alapul és lényege mátrixhatás korrekciója az ismeretlen talajminta átlagos tömegabszorpciós tényezõjének ismert geológiai standardokból meghatározott analitikai mérõgörbe felhasználásával történõ meghatározása.

A talajmintákat nem csupán mélység szerint vizsgáltuk, hanem ún. dinamikus módszert alkalmazva azokat 8 szemcseméret frakcióra bontva az egyes szitafrakciók összetételét is megvizsgáltuk. Ezáltal arra is következtetni tudtunk, hogy a talajalkotó ásványok keletkezõben, vagy lebomlóban vannak és a mért nyomelemek mely szemcsefrakcióban dúsulnal fel.

Computer program assisted determination of trace elements in soils

T. Horváth, Zs. Hartyáni, V. Szilágyi, E. Dávid

The aim of the work was to develop a computer program for matrix correction in trace element analysis by X-ray fluorescence analysis. The developed method has been sucessfully used for the determination of the distribution of some trace elements (Ti, Zn) in soils formed on different rocks. The distribution was achieved by particle size and depth of the soil core.

It was found that the trace element concentration can be determined by only one scattered background correction independently of the matrices. Calibration curves were preapared for the evaluation of the average mass absorption coefficients of unknown samples. It was figured out that the results were similar using the techniques of fix time and impulses, so the 100s method has been suggested.

The relative deviation of the determination of Ti and Zn was determined and the potential sources were also evaluated.

Application of the developed method: Concentrations of Rb, Ti and Zn were determined from soils and soil fractions collected in Apaj. Based upon the semi-quantitative analysis carried out by XRD method it was concluded that the elements mostly concentrated in the small particle size fractions.

IRODALOM

[1]Stefanovics Pál: Talajtan (10-75 old.), Mezõgazdasági-Gondolat Kiadó, Bp.1975.

[2]Filep György: Talajkémia (45-124 old.), Akadémia Kiadó, Bp.1988.

[3]Dr. Nemecz E., dr. Hartyáni Zs.:GeoJournal 36.2/3 139-142, 1995

[4]W.Michaelis, A. Prange: Nucl. Geophys. Vol. 2, No.4, pp.231-245, 1988

[5]R.C. Reynolds: The American Mineralogist, Vol.52, 1967

[6]Hartyáni Zs.: Röntgenfluoreszcens színképelemzés, Kandidátusi értekezés, Vp.1994.

[7]S.E.Delong, D.McCullough: American Mineralogist, Vol.58, pages 1073-1075, 1973.

[8]J.T.Wilband: American Mineralogist, Vol. 60, pages 320-323, 1975

Veszprémi Egyetem,
Föld- és Környezettudományi Tanszék
Érkezett: 1999. IV. 30.
Közlésre elfogadtuk: 1999. XI. 12.

Stabil izotóppal jelzett termotróp folyadékkristályok előállítása és vizsgálata, II*.

A [4-(2-metil-butil)-fenil]- 4'-n-heptil-bifenil-karboxilát-d_{18} (7BEF5-d_{18}) és izotopomerje, a 7BEF5-d_6 előállítása valamint ^{2}H NMR spektroszkópiai vizsgálata

FODOR-CSORBA Katalin, BATA Lajos

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézet, 1525 Budapest, pf.49.

Giancarlo GALLI, Carlo Alberto VERACINI, Donata CATALANO

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Universitá di Pisa, 56126 Pisa, Via Risorgimento 35., Italy

HOLLY Sándor, GÁCSNÉ BAITZ Eszter

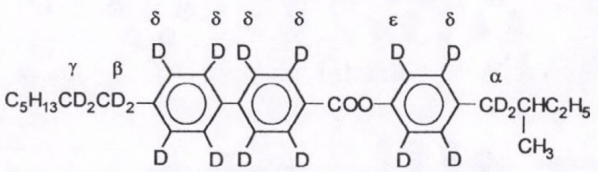
MTA Kutató Központ Kémiai Intézete, 1525 Budapest, pf.17

ÚJSZÁSZY Kálmán

Eötvös Loránd Tudományegyetem, 1518 Budapest 112. pf.32.

A termotróp folyadékkristályok olvadásuk után megőrzik molekuláik irányrendezettségét és hőközlés hatására különböző mezofázisokat alkotnak, míg a további hőközlés hatására fokozatosan csökken a rendezettségük és végül izotróp (jele: I., irányrendezettséget nem mutató) folyadékká alakulnak[1]. A hőmérséklet hatására bekövetkező molekuláris rend megváltozása követhetővé válik neutrondiffrakció ill. ^{2}H NMR spektroszkópia segítségével, ha deutériummal jelzett folyadékkristályok állnak rendelkezésünkre. A ^{2}H NMR spektroszkópia alkalmas molekula-dinamikai vizsgálatokra. A rotációs és transzlációs diffúziós koefficiensek a mágneses tér irányában és arra merőlegesen is meghatározhatók a különböző mezofázisokban. Ezek az adatok a kijelzőtechnika szempontjából fontosak.

A 4-[(2-metil-butil)-fenil]-4'-n-heptil-bifenil-karboxilát (7BEF5) gazdag polimorfiája miatt számos mezofázis tanulmányozására ad lehetőséget. Ez a vegyület[2] enantiotróp (fűtésben és hűtésben is megfigyelhető mezofázis)[1], szmektikus A (SmA) és nematikus (N), valamint monotróp (csak hűtésben megjelenő mezofázis) szmektikus B (SmB) és G (SmG) fázisában tanulmányozható a makroszkopikus rendezettség. A vizsgálatok tárgyát képező molekula az alábbi fázisszekvenciával rendelkezik:

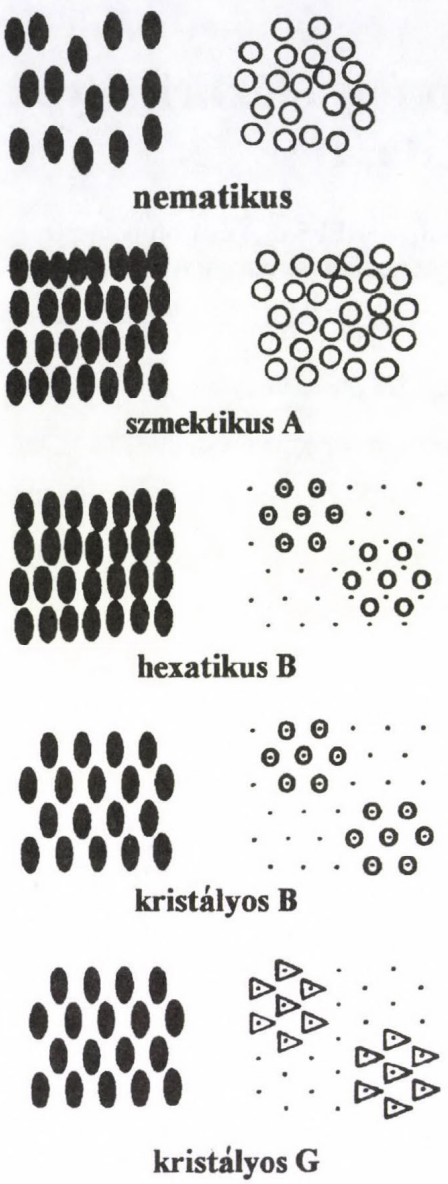


7BEF5-d_{18}

Kr 72 (40 SmG) (57 SmB) 67 SmA 137 N 147,2 I

Nematikus (N) fázisban a közelítőleg rúd alakú molekulák tömegközéppontjai rendezetlenül, de egymással párhuzamosan helyezkednek el. **Szmektikus A (SmA)** fázisban a molekulák már rétegeket képeznek, melyekben a molekulák hossztengelye (direktora) a rétegnormálissal párhuzamosan áll. **Szmektikus B (SmB)** fázisban a rétegeken belül hexagonális rendezettségű molekulák a rétegnormálissal párhuzamosan állnak. Kétféle fázist különböztetünk meg: a hexatikus B fázist, melyben még nem alakul ki hosszú távú rendezettség és a kristályos B fázist, melyben a rendezettség már a kristályokéra jellemző. **Szmektikus G (SmG)** fázisban a molekulák az SmB fázisban kialakult hexagonális rendezettséget megtartva a rétegnormálissal szöget bezárva rendeződnek el (1.ábra). E rövid kitérő után láthatjuk, hogy az előállítani kívánt termotróp folyadékkristály négy különböző mezofázis tanulmányozására ad módot a hűtési ciklusban.

* Előző közlemény: Magy.Kém.Folyóirat, 104, 349.1998.



*1.*ábra
Folyadékkristály-mezofázisok

A 4-n-heptil-bifenil-karbonsav-d_{12} előállítására kidolgozott eljárásunkat korábban közöltük[3,4]. A 4-n-heptil-bifenil-karbonsav-d_{12} folyadékkristály hűtési ciklusban ***I 262°C N 240°C SmC 156°C kristály*** fázisátalakulásokkal rendelkezik. E karbonsav magas hőmérsékleten mutat mezofázisokat, miközben önmaga is jelentős bomlást szenved. A ^{2}H NMR mérések kivitelezése nagyon nehézkes, sőt 200°C felett szinte lehetetlen. Így inkább a [4-(2-metil-butil)-fenil]-4-(n-heptil-bifenil)-kaboxilát-d_{18} származékot (**7BEF5-d_{18}**) állítottuk elő, amely alacsonyabb hőmérséklettartományban ad mérhető átalakulásokat. Az aromás gyűrűn és a gyűrűhöz közvetlenül kapcsolódó metiléncsoportokon izotóp jelzést tartalmazó karbonsav jó intermedierként szolgált a 7BEF5-d_{18} molekula szintézisében. A deutériummal jelzett folyadékkristályok előállítására már korábban számos kísérletet tettek, a kapott eredményeket több összefoglaló tanulmány írja le[5-8]. E munkák ismeretében a reakcióút megtervezése könnyebbé vált, és a több lépéses szintézis során sikerült minimálisra csökkenteni a nem kívánt deutérium - hidrogén visszacserélődési reakciókat is.

Kísérleti rész

Az infravörös spektrumokat Nicolet 170SX FT-IR spektrométerrel KBr pasztillákban vettük fel. A ^{1}H NMR-spektrumokat Varian XL-400 spektrométeren 25°C-on készítettük, a kémiai eltolódásokat (δ) a tetrametil-szilánra vonatkoztatva adjuk meg. A ^{1}H asszignációkat, amennyiben szükséges volt homonukleáris spin-lecsatolt kísérletekben határoztuk meg. A deutériumtartalom meghatározásához néhány esetben ekvimolekuláris mentolt adtunk, mint belső standardot. A tömegspektrumokat KRATOS MS-25-RFA készüléken a következő beállítás mellett vettük fel: gyorsító feszültség 4kV, ionizáló feszültség 70eV, trap current; 100μA, direkt injektálás 200°C. A ^{2}H NMR-spektroszkópiai méréseket 46,04 MHz frekvencián végeztük normális, egyetlen impulzussal történő gerjesztéssel. A proton-csatolt ^{2}H NMR-spektrumokat 146°C és 45°C tartományban Bruker CXP 300 és Varian VXR 300 spektrométeren tanulmányoztuk. Vékonyréteg-kromatográfiát (vrk) Kieselgel 60 F_{254} lapon különböző összetételű mozgó fázis alkalmazásával hajtottunk végre. Az olvadáspontokat és a mezofázisok átalakulási pontjait Boetius típusú fűthető tárgyasztallal ellátott Amplival Pol U polarizációs mikroszkóppal határoztuk meg.

4-n-heptil-bifenil-karbonsav-klorid (1)

4-n-heptil-bifenil-karbonsavat (3,3g 10,70 mmol) tionil-kloriddal (8g) forraltunk 5 órát, majd a tionilklorid felesleget normál nyomáson lepároltuk, a maradékot további tisztítás nélkül reagáltattuk.

Anizol-d_5 (3)

Fenol-d_6-ot (**2**), (7,15g, 76,0 mmol), metil-jodidot (1,49g, 80,94mmol) és kálium-karbonátot (12,44g, 90,95mmol) 36 órán át refluxoltattunk száraz acetonban. Ezután 30ml vizet adtunk a reakcióelegyhez, és petroléterrel (3x30ml) extraháltuk, majd a szerves fázist Claisen-alkálival

(3,5g KOH, 2,5g víz, 10ml metil-alkohol), telített NaCl oldattal (2x20ml) mostuk, magnézium-szulfáton szárítottuk, majd desztilláltuk, fp:150°C normál nyomáson. Kitermelés 7,25g (88%) $C_7D_5H_3O$=103.

4-(2'-metil-butil)-anizol-d_6 **(5)**

Alumínium-kloridot (11,05g, 82mmol) 50ml száraz petroléterben (fp: 40-70°C) oldottunk, és erős kevertetés mellett a 2-metil-vajsav-klorid (8,0g 66,4mmol) 50ml petroléterben, végül a fenol-d_6 (7,0g, 64,5mmol) 20ml petroléterben készült oldatát csepegtettük hozzá. Hat órás kevertetés után az oldószert lepároltuk, és szuper-abszolút dietil-éterben (100ml) oldottuk a maradékot. Az elegyet 0°C-ra hűtöttük, és kis részletekben lítium-alumínium-deuteridet (4,2g, 100mmol) adtunk a reakcióelegyhez. Hat órás kevertetés után a komplexet 0°C-on 16ml D_2O-ban készült telített magnézium-szulfát-oldat lassú adagolásával bontottuk meg. A keletkezett csapadékot nitrogénatmoszférában szűrtük, éterrel többször mostuk, a szűrletet bepároltuk, majd a párlási maradékot desztilláltuk. A reakció előrehaladását és a termék tisztaságát vékonyréteg-kromatográfiásan (vrk) ellenőriztük. Kieselgel 60 F_{254} lapon, benzol-eluenst használva, a kívánt anyag Rf.:0,55 értéknél jelent meg. Kitermelés 7g (47,82%), fp. 63°C/0.1KPa, $C_{12}D_6H_{12}O$=184, IR (KBr): 2835(νCH_3-O), 2250 ($\nu C_{Ar}D$), 2180, 2135, 2095($\nu C_{Al}D$), 1590 (νC_{Ar},C_{Al}), 1232cm^{-1} (νC_{Ar}-O-C_{Al}). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 0,83 (3H,d), 0,9(3H,t), 1,19, 1,42(2H,m), 1,66 (1H,m), 3,78 ppm (3H,s).

4-(2'-metil-butil)-fenol-d_7 **(6)**

Ecetsav-anhidrid (39g), nehézvíz (5g), deutérium-bromid nehézvízben készült oldatát (47%, 25ml) és 4-(2'-metil-butil)-anizol-d_6 (5,3g, 29,3mmol) elegyét refluxoltattuk a védőcsoport teljes lehasadásáig (kb. 48órát). A reakciót vrk Kieselgel 60 F_{254} lapon követtük, melyet benzollal eluáltunk, a termék Rf:0,34 értéknél jelent meg. Amikor a reakció teljessé vált, az illékony anyagokat desztillációval eltávolítottuk, a maradékot benzolban oldottuk és kis részletekben nátrium-hidrogén-karbonátot adtunk az oldathoz. Egy órás kevertetés után szűrtük a csapadékot, az oldószert bepároltuk és az olajos terméket desztilláltuk: fp: 80°C/0,15KPa, kitermelés 3,1g (63,2%) $C_{11}D_7H_9O$=171.

4-[(2-metil-butil)-fenil]-4'-n-heptil-bifenil-karboxilát **(7BEF5-d_{18})**

Abszolút benzolos közegben (15ml,) száraz piridin (2,25ml) jelenlétében. **1** savkloridot (2,06g, 6,31mmol) a **6** fenol-származékkal (1,07g, 6,31mmol) szobahőmérsékleten reagáltattuk. A reakciót vrk követtük, melynek végén nehézvizet adtunk a reakcióelegyhez, a szerves fázist 2% DCl/D_2O oldattal, 5% $NaHCO_3$ nehézvizes oldattal, majd D_2O-val extraháltuk, magnézium-szulfáton szárítottuk és az oldószert desztilláltuk. A nyersterméket flash kromatográfiával Kieselgel 60 (0,063-0,02mm) (200g) tölteten kloroform-petroléter (fp 40-70°C) 1:1 eleggyel eluáltuk. Azokat a frakciókat, melyek Rf:0,88 értéknél tartalmaztak eluátumot, egyesítettük, bepároltuk, majd etanolból átkristályosítottuk. Kitermelés 1,6g (55,1%) $C_{31}D_{18}H_{20}O_2$=460, IR (KBr): 2260($\nu C_{Ar}D$), 2190, 2135, 2090-($\nu C_{Al}D$), 1730(νC=O), 1588 (νC_{Ar},C_{Al}), 1265cm^{-1} (νC_{Ar}-C-O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 0,87(3H,d), 0,89(3H,t), 0,92(3H,t), 1,19, 1,42(2H,m), 1,25-1,36(8H,m), 1,63 (0.5H,m) 1,64(1H,m) 7,13 (0.5H,m, H2''+ H6''), 7,20(0,2H,m, H3''+H5''), 7,30 (0,6H,m, H2+H6), 7,58(0,6H,m, H3+H5), 7,72(0,5H,m, H2'+H6'), 8,25ppm (0,4H,m,H3'+H5'). MS *m/z:* 460M, 373M-$C_6D_2H_{11}$ detektálható, a molekula deutérium-tartalma 81,5% volt.

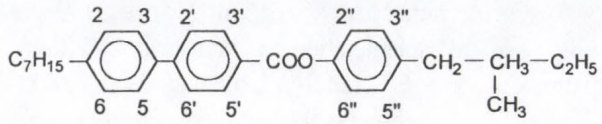
4-[(2-metil-butil)-fenil]-4-n-heptil-bifenil-karboxilát **(7BEF5)**

IR (KBr): 3065, 3045, 3030($\nu C_{Ar}H$), 2990-2800 ($\nu C_{Al}H$), 1730(νC=O), 1605 (νC_{Ar},C_{Al}), 1270cm^{-1} (νC_{Ar}-C-O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 0,87 (3H,d), 0,89(3H,t), 0,92(3H,t), 1,15+1,45 (2H,m), 1,35-1,70(10H,m), 1,65 (1H,m), 2,39+2,65 (2H,m), 2,66(2H,m), 7,13(2H,m), 7,20 (2H,m), 7,30(2H,m), 7,58(2H,m), 7,72 (2H,m), 8,26ppm (2H,m). MS *m/z:* 442M, 357 M-C_6H_{13}.

4-[(2-metil-butil)-fenil]-4-n-heptil-bifenil-karboxilát-d_6 (7BEF5-d_6)

IR KBr: 3063, 3042, 3029 (νC_{Ar}–H), 2960, 2926, 2873, 2853(νC_{Al}–H), 2265(νC_{Ar}–D), 2182, 2136(νC_{Al}–D), 1731(νC=O), 1606, 1495 ($\nu C_{Ar}C_{Ar}$), 1270cm^{-1} (νC_{Ar}–C(O)–O). ^{1}H NMR, ($CDCl_3$): 0,86(3H,d), 0,89(3H,t), 0,91(3H,t), 1,15+1,45 (2H,m), 1,34-1,70(10H,m), 1,66 (1H,m), 2,39+2,64 (0,02H,m), 7,13(0,5H,m), 7,20 (0,06H,m), 7,30

(2H,m), 7.72(2H,m), 7,73 (2H,m), 8,26ppm (2H,m). MS m/z: 448M, 363M-C_6H_{13}

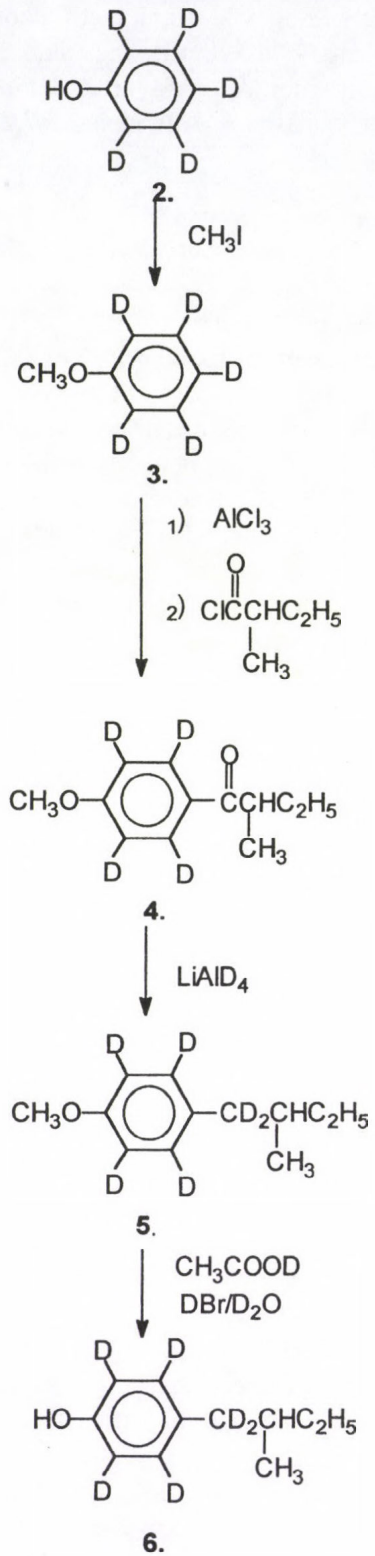


2. ábra
Az aromás protonok jelzése a **7BEF5** és izotopomerjei ^1H NMR spektrumának kiértékelésénél

Kísérleti eredmények és értékelésük

A **7BEF5-d_{18}** molekula szintézise során az alábbi kérdésekre kellett megoldást találni: A kulcs intermedier, a 4-(2-metil-butil)-fenol-d_6 előállításához a jelzett fenol-d_6 hidroxil-csoportját átmenetileg meg kellett védeni. Erre alkalmasnak tűnt a metilcsoport. Felmerült a kérdés, hogy szükséges-e CD_3-csoport, vagy a deutériumtartalom szempontjából a rendszer hígítását jelentő, de kisebb költségigényű proton-analóg alkalmazása is lehetséges. A reakciókörülmények helyes megválasztásával végül nem következett be deutérium-vesztés az aromás gyűrűn sem a CH_3-védőcsoport bevitele, sem lehasítása során.

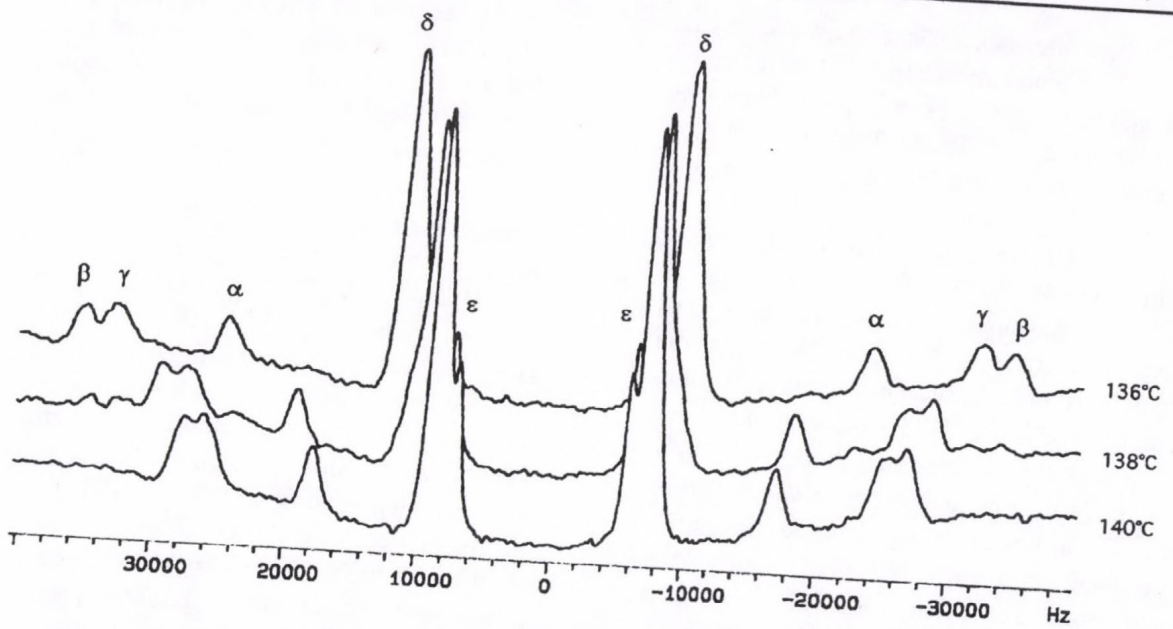
Az anizol-d_5 Friedl-Crafts-acilezését 2-metil-vajsavval végeztük, majd a kapott vegyületet feldolgozás nélkül az oldószer lecserélése után alakítottuk tovább. A 4-(2-metil-butiro)-anizol-d_4 redukcióját lítium-alumínium-deuteriddel valósítottuk meg, és így a fenilgyűrű melletti szénatomon alakítottunk ki újabb izotópjelzést. A következő lépésben CH_3COOD/DBr közegben hosszú főzéssel hasítottuk le a metilvédőcsoportot. Itt kell megjegyeznünk, hogy hidrogén-deutérium-izotópcsere savas közegben kisebb-nagyobb mértékben mindig lejátszódhat. A hosszú hőkezelés alatt akár teljes deutérium-vesztéssel záródhat a reakció, ha nem izotóppal jelzett közegben dolgozunk[5]. A költségek csökkentése érdekében az ecetsavat annak anhidridjéből számított mennyiségű nehézvíz hozzáadásával kaptuk, míg a telített deutérium-bromid-oldat kereskedelmi készítmény volt. A kapott 4-(2-metil-butil)-fenol-d_6 (**6**) intermediert (3. ábra) a korábbi munkánkban leírt 4-n-heptil-bifenil-karbonsav-d_{12} kloridjával (**1**) kapcsoltuk és jutottunk el a kívánt [4-(2-metil-butil)-fenil]-4'-n-heptil-bifenil-karboxilát-d_{18} (**7BEF5-d_{18}**) származékhoz.



3. ábra.
4-(2-metil-butil)-fenol-d_6 előállítása

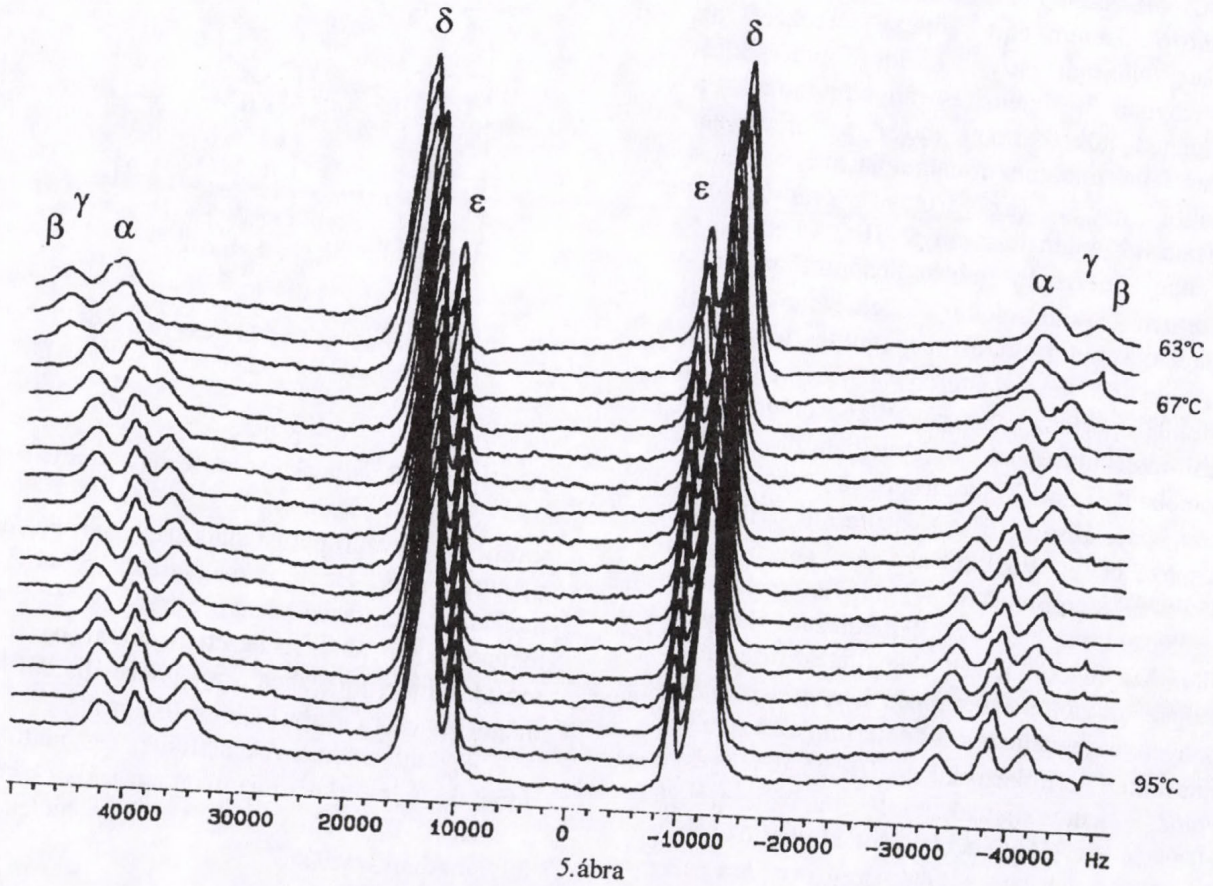
^2H NMR spektroszkópia

^2H NMR spektroszkópia segítségével a **7BEF5-d_{18}** vegyület mezofázisait hűtésben vizsgáltuk. A 4. és 5. ábrán tüntettük fel a kvadrupólusfelhasadás változását a hőmérséklet



*4.*ábra

7BEF5-d_{18} ^{2}H NMR spektruma.
A kvadrupólusfelhasadás változása a N-SmA fázisátmenetnél 136°C-on

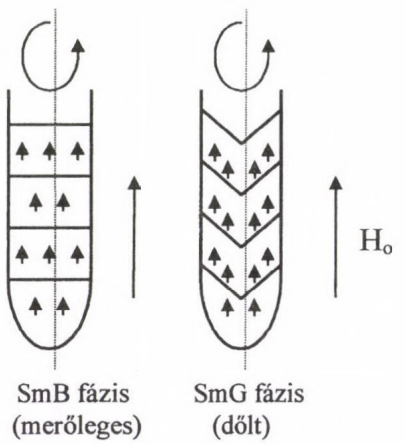


*5.*ábra

7BEF5-d_{18} ^{2}H NMR spektruma
A kvadrupólusfelhasadás változása a SmA- SmB fázisátmenetnél 67°C-on

függvényében, melynek csökkenésével kialakuló egyre nagyobb molekuláris rendezettséget mutató mezofázisokban a kvadrupólusfelhasadás abszolút értéke egyre növekszik. A mezofázisok átalakulási hőmérsékletén a kvadrupólusfelhasadások ugrásszerűen változnak; ez jól követhető mind az alifás, mind az aromás deutériumatomok esetében. A 4. ábra a nematikus-SmA, míg a 5. ábra az SmA-SmB átmenetet mutatja. A 4. ábrán a magasabb hőmérsékleten öt kvadrupólusdublett elkülönülten látható, amelyek a **7BEF5-d_{18}** vegyület α, β, γ, δ, ε jelű deuteronjainak tulajdoníthatók, 69°C alatt a β és γ jelek egymásba olvadva jelentkeznek. Ez a hosszú alifás lánc konformációváltozásának tudható be. A hőmérséklet csökkenésével az aromás gyűrű közelében elhelyezkedő szegmensek rotációs mozgása lassan kifagy, és ez együtt jár a γ deuteronok kvadrupólusfelhasadásának nagymértékű növekedésével, ami végül oda vezet, hogy 69°C alatt a β és γ jelek már nem jelentkeznek elkülönülten[9].

Az összesen 12 aromás deuteron hat különböző deuteronpárt képez, miközben az aromás felhasadt jelek széles hőmérséklettartományban 5:1 intenzitásarányt mutatnak. Ez arra enged következtetni, hogy a térben két aromás deutériumatom orientációja merőben eltér a többi tízétől (az aromás kvadrupólusfelhasadások intenzitásaránya 10:2. Feltételeztük, hogy a fenolos hidroxilcsoporthoz orto-helyzetben kapcsolódó deuteronok (ε) orientációja mutat eltérést a mágneses térben, és nem az a két deuteron (δ), melyek a karbonilcsoporthoz képest kapcsolódnak a bifenil-molekularészlet gyűrűjéhez orto-pozícióban. Ennek eldöntésére a fenol-észterrészen parciálisan (δ, ε) deuterált 7BEF5-d_6 származékot is előállítottuk. A 7BEF5-d_{18} és 7BEF5-d_6 izotopomerek ^{2}H NMR spektrumát összehasonlítva, és azt feltételezve, hogy a különböző módon jelzett vegyületek orientációs rendjére az izotópjelzés nincs lényeges hatással, könnyen asszignálhatók a deutériumjelek, melyek felhasadtan jelentkeznek. A 7BEF5-d_6 δ és ε aromás deuteronjainak 1:1 intenzitásarányú felhasadt jelei alapján biztosan állíthatjuk, hogy az ε deuteronok jelei a kötésszög torzulása és az oxigénatom közelsége okozta eltérő elektromos térgradiens miatt jelennek meg a többitől eltérő kvarupolusfelhasadással. A három különböző alkil-deuteron jele a N és SmA fázisban elkülönült dublettként jelenik meg. A hőmérséklet csökkenése mellett a konformációs szabadsági fok csökkenése és a kvadrupólus-felhasadás mértékének növekedése figyelhető meg. A nem elágazó alkillánccban a β és γ deuteronok jele magasabb hőmérsékleteken a N és SmA fázisban a szén-szén kötés szabad rotációja miatt jelentős mértékű gauch-konformációra mutat. Az SmA-SmB fázisátmenet során a β és γ deuteronok jele egymásra tolódik, ami azt jelenti, hogy a hosszú alkil-láncok metiléncsoportjainak szabadabb rezgése gátolttá válik, és az "all-trans" konformációban rögzülve kifagy. Ez az egyszerű konformációs modell jó egyezést mutat a neutrondiffrakcióval kapott rétegtávolság változással az SmA-SmB fázisátmenet esetében, ahol a rétegtávolság 2,4%-os csökkenése volt megfigyelhető[10]. Az SmG fázisban a mágneses tér nélkül a molekulák a szmektikus rétegen belül a rétegnormálissal szöget bezárva (dőlt fázis) helyezkednek el. A mágneses térben végzett mérésnél viszont az SmB (merőleges fázisból) az SmG fázisátmenet



*6.*ábra
SmB- SmG fázisátalakulás külső mágneses térben

során a kvadrupólusfelhasadás növekedését figyeltük meg. Ez úgy magyarázható, hogy a molekulák a fázisátmenet során is az erős mágneses tér által rendezetten, azzal párhuzamosan állnak, miközben a rétegnormális dől ki a mágneses tér irányához képest (6.ábra)[11].

A fenti eredmények statikus vizsgálatokból adódtak. A molekuladinamikai vizsgálatok mind a 7BEF5-d_{18}, mind a 7BEF5-d_6 molekulán folyamatban vannak.

Köszönetnyilvánítás: *Fodor-Csorba K.* és *Bata L.* köszönetét fejezi ki az *Országos Tudományos Kutatási Alapnak*, hogy ezt a témát OTKA T020905 támogatásban részesítette. Szerzők továbbá

köszönettel tartoznak *Tompa Kálmán*nak, a fizikai tudományok doktorának értékes diszkusszióiért, valamint *Molnár Lászlóné*nak és *Sásdi Györgyné*nek a technikai segítségért.

Összefoglalás

A nematikus, valamint szmektikus A, B és G mezofázissal rendelkező folyadékkristályt, a 4-[(2-metil-butil)-fenil]-4'-n-heptil-bifenil-karboxilátot (7BEF5), valamint deutériummal jelzett izotopomerjeit, mint a 7BEF5-d_{18}, és 7BEF5-d_6 állították elő ^{2}H NMR spektroszkópiai vizsgálatokhoz. A jelzett molekulaszegmensek mozgását és orientációs rendjét tanulmányozták mágneses térben.

Preparation and investigations of thermotropic liquid crystals labelled by stable isotope, II. Synthesis and ^{2}H NMR spectroscopic investigation of [4-(2-methyl-butyl)phenyl] 4'-n-heptyl-biphenylcarboxyl-ate-d_{18} (7BEF5-d_{18}) and its isotopomer, 7BEF5-d_6 *K.Fodor-Csorba, L. Bata, G. Galli, C.A. Veracini, D. Catalano, S. Holly, E. Gács-Baitz, K. Újszászy.*

The thermotropic liquid crystal 4-[(2-methyl-butyl)-phenyl]-4'-n-heptyl-biphenyl-carboxylate (7BEF5) and its isotopomers as 7BEF5-d_{18}, and 7BEF5-d_6 were prepared for ^{2}H NMR investigations. These compounds exhibit nematic, smectic A, B and G phases, in which the labelled segments of the molecules were investigated in magnetic field.

Budapest, MTA Szilárdtestfizikai
és Optikai Kutató Intézet
Érkezett: 1999. IX. 13.
Közlésre elfogadtuk: 1999. XI. 3.

IRODALOM

[1] *Fodorné Csorba K., Bata L, Vajda* A.: Magy. Kém. Folyóirat, *102*.125. o. 1996.
[2] *Goodby J.W., Gray G.W.*:J. Phys. Paris. 40 p.C3-27 1979.
[3] *K. Fodor-Csorba, L. Bata, S. Holly, E. Gács-Baitz, K. Újszászy*: Liquid Crystals, *14*. p. 1863. 1993.
[4] *Fodor-Csorba K. Bata L. Holly S., Gács-Baitz E., Újszászy K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *104*. 349. *o*. 1998.
[5] *M.E.Neubert:*Mol.Cryst.Liq.Cryst.,*129*. p. 327. 1985.
[6] *H.Zimmermann:* Liquid Crystald, *4*. p. 591. 1989.
[7] *G.W.Gray, A.Mosley:* Mol.Cryst. Liq. Cryst., *48*. p. 233. 1978.
[8] *M.D.Ossowska-Chrusciel, J.Chrusciel, A.Suszko-Purzycka:* Liquid Crystals, *8*. p.183. 1990.
[9] *Beckmann P.A., Emsly J.W. Luckhurst, G.R. and Turner D.L.*: Mol. Phys. *50*. p. 699. 1983.
[10] *L.Bata, G. Pepy, L.Rosta:* Liquid Crystals, *3. p.* 893. 1988.
[11] *M.J. Vaz, Z. Yaniv, R.Y. Dong,, J.W. Doane:* J. Magn. Reson. *62*. p. 461. 1985.

Hírek

Az **IUPAC** a **Pure and Applied Chemistry** című folyóirat 1999. évi júliusi (7) számában a következő anyagokat közli:

A Kémiai termodinamika konferencia (15th International Conference on Chemical Thermodynamics, Porto, Portugal, 26 July – 1 August 1998) előadásainak a szövegét és a következő nevezéktani ajánlásokat és technikai beszámolókat:

A szilárd állapotban végbemenő diffúzióra vonatkozó jellemzők definíciója (1999. évi IUPAC-ajánlás)

Az „A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds" (1993. évi IUPAC ajánlás) módosításai.

Az amplifikációs reakciók rendszerezése és jellemzői (1999. évi IUPAC-ajánlás)

A pásztázó mikroszkópiás módszerek rendszerezése. (Technikai beszámoló)

A peszticidekkel kapcsolatos 41. IUPAC-tanulmány. A peszticidek nagy távolságokban való elterjedésének jelentősége a légkörben. (Technikai beszámoló)

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631–598. Fax: 4634–052;
Hangos Istvánné szerkesztő telefonszáma: 3945–380; Csákvári Béla szerkesztő telefonszáma: 2090–599
e-mail: hangos.aak@chem.bme.hu
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016–883
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 99/687, Budapest. Felelős vezető: Budai László
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830–32310157–00000000 folyószámlára, „MKE 47 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 6240,– Ft + ÁFA. Egy szám ára 520,– Ft + ÁFA.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H–1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 1418–9933

Magyar Kémiai Folyóirat

105. évfolyam, 1999.

Kémiai Közlemények

Főszerkesztő: PUNGOR ERNŐ

Szerkesztő: HANGOS ISTVÁNNÉ és CSÁKVÁRI BÉLA

Szerkesztőbizottság: Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

A szerkesztőbizottság külföldi tagjai: Bodor Miklós, Csizmadia Imre, Diósady Levente, Fendler János, Fodor Alpár, Hegedűs Lajos, Horváth Csaba, Kékedy László, Keller András, Kennedy József, Kováts Ervin, Matherny Miklós, Oláh György, Pásztor Tibor, Pretsch Ernő, Rabó Gyula és Somorjai Gábor

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE TUDOMÁNYOS FOLYÓIRATA
BUDAPEST, 1999.

NÉV- ÉS TÁRGYMUTATÓ

Adszorpció, kismolekuláké 83
Adszorpciós egyenlet hibás megfogalmazása 264
Aeroszolokban makromolekulák vizsgálata 391
Ágai Béla 256
^{110m}Ag-kontamináció 128
Akadémiai osztályülés 409
Akadémiai székfoglaló előadások 99, 109, 173, 317
Aminoalkoholszármazékok enantiomerjeinek elválasztása 61
Annus Sándor 83
Antal Károly 49
Anyagfelületek vizsgálata 429
Anyagtranszport vékony bentonit- és montmorillonitrétegekben 49
Arca, Emin 1
Arca, Meral 1
Asszociátumok tömény aluminátlúgban 152
Atomreaktorok acélfelületein radioaktív korróziótermékek 128
Azakoronák szintézise és komplexei 16

Bakó Péter 16, 169
Baksay Miklósné 83
Bányai István 454
Baradlai Pál 128
Bárány Sándor 475
Barcsa Gabriella 28, 34
Barcza Lajos 152, 304
Barczáné Buvári Ágnes 152, 304
Bata Lajos 505
Benzoesavak retenciója ionpár-rétegkromatográfiánál 34
Bérces Tibor 317
Bereczki Róbert 256
Berka Márta 454
Bernáth Gábor 61
Bioaktív vegyületek folyadékkromatográfiás elválasztása 465
Bisz(benzo-18-korona-6) típusú ionofórok 256
Bitter István 256
Bodor Miklós 337
Boros Borbála 465
Bosnyák Györgyi 123
Bóta Attila 270
Braun Tibor 229, 304, 363, 383
Buchwald Péter 337
Buckminsterfullerén és gamma-ciklodextrin kölcsönhatása 304
Bui Thi Thu, Lan 256

Catalano, Donato 505
Cellulózrostok kolloidkémiai szerkezete 83
Céziumszelektív folyadékmembrán-elektródok 256
Ciklusos 1,3-aminoalkoholok elválasztása 61
Cr(III) és Cr(VI) cigarettamintákban 22

Dávid Erika 500
Dékány Imre 291
Diszperz rendszerek stabilizálása polimerekkel 475
Dobai Enikő 146
Dódony István 229, 363
Domján Attila 235

Elektrokémia kettőssége és a Faraday-törvények 372
Elektrokémia kis hőmérsékleten 43, 310
Elektrokémiai alapfogalmak 245, 372
Elektrokémiai anyagtranszport-vizsgálatok 49
Elektrokémiai mikroszkópiás filmvizsgálat 1
Elektrokémiai termoelem kis hőmérsékleteken 43, 310
Enantiomerek enzimes és kromatográfiás elválasztása 61
Erdélyi József 83

Felületi komplexkémiai modell alkalmazása 454
Felületi technológiák 429
Félvezető redoxi szenzor 379
Fetter György 270
Fodor Marietta 138
Fodor-Csorba Katalin 505
Folyadékkromatográfiás elválasztás nemporózus állófázison 465
Foszfonalkil-oldalláncot tartalmazó azakoronák 16
Földesi Edina 43, 310
Frey, Wolfgang 1
Fujiwara, Koichi 383
Fullerén(ferrocén)$_2$ és dekametil-ferrocén vizsgálata 10
Fullerénvegyületek Mössbauer-spektroszkópiája 99
Fülöp Ferenc 61

Gácsné Baitz Eszter 505
Gál Dezső 39, 71
Gál Miklós 10
Galli, Gancarlo 505
Galvanitól az elektródpotenciálig 245
Gamaley, Irina 39
Gamma-ciklodextrin és buckminsterfullerén kölcsönhatása 304
Gáspár Attila 22
Gibbs-féle adszorpciós egyenlet a IUPAC-ajánlásokban 264
Gibbsit kiválásának mechanizmusa a timföldgyártásnál 152
Gilányi Tibor 90

Gyógyszertervezés, alapelvek, példák, számítógépes rendszerek 337
Gyökreakciók kinetikája és termokémiája 317
Gyurcsányi E. Róbert 1

Hartyáni Zsuzsanna 500
Hidrogénhidas asszociátumok aluminátlúgban 152
Hírek 159, 234, 276, 316, 382, 403, 474, 512
Hirschberg Gábor 128
Hlavay József 491
Holly Sándor 505
Horányi György 245, 264, 372
Horváth Tímea 500

Ilisz István 203
Imre Tímea 16
Inzelt György 293
Ionadszorpció szilikagél-felületen 454
Ionofórok szintézise és felhasználása 256
Ionpár-rétegkromatográfia OPLC-vel 28, 34
Iring Rezsőné 146
Izotóp- és Felületkémiai Intézet munkájának ismertetése 409
Izotópelőállítás és -alkalmazás 419
Izotóppal jelzett termotróp folyadékkristályok 505

Jakus Judit 71
Joó Pál 49

Kapilláris elektroforézissel makromolekulák vizsgálata 391
Kapilláris elektroforézissel oligopeptidek elválasztása 220

Kapui Imre 1
Keglevich György 16
Kémiai analízisben szelektív érzékelők jelentősége 173
Kémiai Közlemények 97, 173, 235, 277, 317, 409
Kémiai periodicitás időben és térben 109
Kémiai tárgyú PhD-tézisek 201, 203, 235, 240, 277, 283
Kénszennyezés meghatározása neutronaktivációs analízissel 229
Keszler Ágnes 71
Királis koronaéterek monoszacharidokból 169
Kiss Csilla 220
Kiss Ibolya 465
Klencsár Zoltán 10, 283
Komatsu, Koichi 383
Komplex lumineszcenciája 123
Konkoly-Thege Ilona 304
Kormos, Fiametta 39
Koronavegyületek szintézise és vizsgálata 169
Kovács Krisztina 465
Kovács Lajos 240
Kovácsné Hadady Katalin 28, 34
Könyvismertetés 78, 408, 473
Kövi Miklós 270
Kriska Tamás 39, 71
Krivácsy Zoltán 391
Kutasi Hajnalka 391
Kuzmann Ernő 10

Láng Győző 264
Lángatomabszorpciós krómmeghatározás cigarettákban 22
László Krisztina 83
Liotróp rendszerek szerkezetvizsgálata 270
Lovas György 229, 363
Ludányi Krisztina 16, 304
Lukács Mónika 28, 34

Magyarfalvy Gábor 277
Maltseva, Jelena 39
Marosits Edit 491
Molekulaszerkezet hatása az NMR-árnyékolásokra 277
Monoszacharidokból felépülő királis koronaéterek 169
Montmorillonit- és bentonit-vékonyrétegek 49
Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálat 10, 99
Mössbauer-spektroszkópiával fullerénvegyületek vizsgálata 99
Murata, Yasuhiro 383
Műszaki újdonságok 270
Myburg, Gerrit 128

Nagy Géza 1
Nagy Lajos György emlékére 291
Nagy Péter 146
Németh András 71
Neutronaktivációs analízissel kénmeghatározás 229
Neutronbesugárzás hatása kéntartalmú C_{60}-ra 363
Novák Tibor 16

Nyéki Olga 220
Nyíróhatásnak kitett liotróp rendszerek 270
Nyomelemek talajbani meghatározására számítógépes program 500

Ohmacht Róbert 465
Oláh György 161
Olaj és szénhidrogének a 21. században 161
Oligopeptidek elválasztása kapilláris elektroforézissel 220
Orbán Miklós 109
Orto-pozitróniumatomok kölcsönhatása 235
Összefoglaló közlemények 161, 293, 337, 475

Pantea, Cristian 379
Papíripari cellulózrostok szerkezete 83
Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia 1
Pém Judit 123
Periodicitás, kémiai 109
Péter Mária 61
Poli(vinil-klorid) oxidációja 146
Poliaminok, szénhidrátok, C- és N-nukleozidok kémiája 240
Polimerek, vezetők 293
Polimerekkel diszperz rendszerek stabilizálása 475
Polimer-tenzid komplexek 90
Polipirrolfilmek vizsgálata 1
Polyák Klára 491
Posta József 22
Potenciometrikus komplexvizsgálat 90
Prazeodímium-helyettesítés hatása szupravezetőben 283
Pungor Ernő 81

Radioaktív korróziótermékek atomreaktorok acélfelületein 128
Radiokémiai anyagtranszport-vizsgálatok 49
Rausch Henrik 229, 363
Reakcióegyenletek rendezése 207
Redoxi szenzor 379
Retrometabolikus gyógyszertervezés 337
Rézionok megkötődése talajokon 491
Rill Attila 220
Rohrsetzer Sándor 83
Rózsahegyi Márta 152

Sándor Flóra 123
Sárvári Zsolt 391
Schön István 220
Schunk János 128
Sejtkultúrákban a szabadgyökök szerepe 39
Sógor Csilla 22
Somorjai Gábor 429
Spektrofotometriás szilíciummeghatározás porokban 138
Spektrometriás krómionmeghatározás 22
Stimulált sejtkultúrákban szabadgyökök 39
Stoddart, Paul 128
Strizhak, Peter 39

Szabad gyökök a fotodinamikus effektusban 39
Szabad gyökök *in vitro* rendszerben 71
Szabad gyökök kimutatása és meghatározása 71
Szabó Kálmán 43, 310
Szállóporok szilíciumtartalma 138
Számítógépes program alkalmazása 500
Szelektív érzékelők a kémiai analízisben 173
Szénhidrogének és olaj 161
Szerkezetváltozás konverziófüggése PVC oxidációjánál 146
Szilikagél-felületen ionadszorpció 454
Szilágyi Róbert Károly 201
Szilágyi Virág 500
Szilíciummeghatározás szállóporokban 138
Szupramolekulák képződése szilárd-szilárd reakcióval 383

Tájékoztató olvasóinknak 81
Talajféleségeken rézionok megkötődése 491
Termotróp folyadékkristályok 505
Tilky Péter 128
Timopoietin-oligopeptidek elválasztása 220
Tóth Klára 1, 173, 256
Tóth Zoltán 207
Tőke László 16, 169, 256
Történelmi kalandozások az elektrokémia alapfogalmai körül 245, 372

Transz-[Cr-ciklám$(CN)_2$]ClO_4-komplex villanófény-vizsgálatai 123
Tüdős Ferenc 146
Újszászy Kálmán 16, 505

Van der Eycken, Johan 61
Vanyúr Rozália 71
Varga Imre 90
Varga Kálmán 128
Vékey Károly 304
Veranini, Carlo Alberto 505
Vértes Attila 10, 99
Vezető polimerek 293
Villanófény-vizsgálatok 123
Vincze László 123
Vizek szerves mikroszennyezőinek oxidációja 203
Vízoldékony fullerén-szupramolekulák 383
Vízoldható makromolekulák vizsgálata 391
Volfrám-karbén komplexek szerkezetének szimulációja 201
Volta-oszlop 200. évfordulója 245

Wojnárovits László 409

$Zn/ZnCl_2+MgCl_2aq/Zn$ elektrokémiai termoelem 310
$Zn/ZnCl_2aq/Zn$ elektrokémiai termoelem 43

Zsinka László 419

