JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Kémiai Tanszék Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

98. évfolyam, 1992.

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Kémiai Tanszék Könyvtára
Ltsz. napló: VI. b 3881.

Főszerkesztő: PUNGOR ERNŐ

Szerkesztő: HANGOS ISTVÁNNÉ

Szerkesztőbizottság: Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Hargittai István, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kőrös Endre, Leisztner László, Lipták András, Mázor László, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Sohár Pál, Szabó Zoltán, Szepesi Gábor, Tüdős Ferenc, Vértes Attila és Zrínyi Miklós

A szerkesztőbizottság külföldi tagjai: Bárány Sándor, Bodor Miklós, Csizmadia Imre, Diósady Levente, Fendler János, 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, 1992.

NÉV- ÉS TÁRGYMUTATÓ

Adszorbens szilárd hordozó felületén 127
Adszorpció, fizikai 211, 249, 295
Alifás karbonsavak gázkromatográfiás meghatározása 356
Alumínium-szulfát-hidrátok FT-IR vizsgálata 459
Aminofoszfonsavak korróziós inhibíciós hatása 367
Amino-triazolok kimutatása 430
Argay Gyula 109
Átmeneti fémek felületi kémiája 1
Atomabszorpciós elemzés áramlásban 323
Atomerőművi grafittömítések analízise 330
Atomspektrometriás nehézfém-meghatározás 453

Bácskai János 310
Bakos István 146, 225, 442
Baldwin, Jack E. 273
Bán Sándor 238
Bárány Sándor 463
Batta Gyula 115
Beck Mihály 58
Benzilidén-anilin—pikrinsav kémiája 29
Benzil-peroxid gyökök kombinációs reakciója 91
1,3,4-Benzotriazepin-szintézis felülvizsgálata 497
1,3-Benzoxazino-1,3- és 3,1-benzoxazinok 109
Benzoxazinok és tiazinok elektronütközéses fragmentációja 164
Bernáth Gábor 25, 109, 159, 164, 184, 218, 261
Béta detektálással radioaktív koncentráció meghatározása 333, 344, 350
Biokatalitikus mérőcella 201
Bitter István 231
Bodnár Zsolt 225
Borszéki János 330
Bromátoszcillátorok 43

Cefalosporinok bioszintézise 273
Cefalosporin-szulfoxidok és -szulfonok reakciója 256
Cianid- és tiocianátalapú polimerek 58
Ciklikus volammetriás rendhagyó jelenségek 146, 442
Cikloaddíciós reakciók kefalosporinoknál 482
Ciklopropil szubsztrátanalógok 273
Cisz-transz-$[Co(diamin)_2XZ]^{2+}$ típusú komplexek 406

Csákvári Béla 415
Császár József 29, 77, 153, 406
Csempesz Ferenc 238
Csikkelné Szolnoki Anna 453
Csillag Julianna 103

Dahlqvist, Martti 190
Demény Dezső 33
Diasztereomerek előállítása 184
1,2-Dihidrokinazolin-4(3*H*)-onok képződése 497
Dihidropirimidinonok tömegspektrometriás tanulmányozása 159
1,3-Diklór-trimetincianinok kondenzációja 231
Dinukleofilekkel trimetincianinok kondenzációja 231
Dorgai Csaba 63
Duddeck, Helmut 231

Elektrofil aromás reaktivitás meghatározása 190
Elektrokémiai germániumadszorpció 225
Elektrokémiai krómleválasztás 63
Elektronbefogásos detektorral gázkromatográfiás meghatározás 356
Elektronütközéses fragmentáció 164

Fehér Zsófia 323
Fej-láb és fej-fej polisztirolfilm 300
Felületi és térfogati radioaktív koncentráció 333, 344, 350
Felületi kémia 1
Felületi tulajdonságok MnO_2-adszorbensen 127, 133
Fémek anódos oldódása 85
Fémionok dúsítás utáni elemzése 323
6-(Fenilhidrazono-metil)-dezoxivasicinon átrendeződése 448
Feromonok szintézise 375
Filep György 103
Fizikai adszorpció 211, 249, 295
Flokkuláltatás 463
Fodor Zsolt 477
Foszfortartalmú heterociklusok 50
Fotodinamikus terápia 439
Fotoelektron-spektrométer 415
Fotoszenzibilizátorok biológiai és kémiai folyamatokban 439
Földes-Berezsnich Tamara 169, 489
Földiák Gábor 361
Frimpong-Manso, Samuel 184
Fülöp Ferenc 25, 109, 164, 190, 218, 497

Gál Dezső 91, 207, 439
Gál Sándor 459
Gál Tamás 459
Gázkromatográfiás karbonsav-meghatározás 356
Gázkromatográfiás meghatározás ioncsapdás detektorral 421
Gélek, polielektrolitok 18
Germániumadszorpció palládiumfelületen 225
Gömöry Ágnes 261
Gráfné Harsányi Etelka 323
Gresits Iván 197
Gunda Tamás 256, 482

Gyógyszerhatóanyagok vizsgálata impulzusradiolízissel 361
Gyökös folyamatok spektrometriai vizsgálata 91
Gyökös polimerizáció kinetikája, 169, 489
Gyökös redox reakciók vizsgálata 361
Gyöngyhalmi Ida 169, 489
György István 361
Gyűrűtranszformációk heterociklusoknál 50

Habgátlás 193
Habok fajlagos felülete 291
Halmos Pál 330
Hammock, Bruce D. 430
Hematoporfirin és telítetlen zsírsav fotokémiai reakciója 207
Herczegh Pál 115
Hermecz István 448
Herzfeld Rozália 140
Himottu, Marja 159
Hlavay József 127, 133
Horányi György 146, 442
Horváth Gábor 291
Horváth Tibor 367
Hosztafi Sándor 15
Huber Imre 25

Igaz Sarolta 356
Illékony szerves anyagok gázkromatográfiás meghatározása 421
Impulzusradiolízises gyógyszerhatóanyag-vizsgálat 361
Indirekt enzimatikus immunoassay rendszer 430
Indium anódos oldódása 85
Injektációs mérésekhez biokatalitikus cella 201
Inzelt György 310
Ion- és oldószerszorpció polimerfilelektródoknál 310
Iring Rezsőné 300, 477
Izotópgerjesztéses röntgenfluoreszcencia alkalmazása 197
Izvekov Vladiszláv 459

Jung, Freia 430
Juvancz Zoltán 375

Kadmium és mangán meghatározása 33
Kálmán Alajos 109
Kálmán Erika 367
Kefalosporinok cikloaddíciós reakciói 482
Keglevich György 50
Kemilumineszcenciás spektrometriai vizsgálat 91
Kéntartalom meghatározása grafittömítésekben 330
Kertész Vilmos 310
Kevert habok felülete 291
Kiss László 85
Komáromi István 261
Korecz László 207

Korróziós inhibíciós hatás szénacélon 367
Kovács Attila 50, 231
Kovács Imre 115
Kovács Lajosné 330
Kőkösi József 448
Kőrös Endre 43
Közegadszorpció szerepe kolloidstabilitásban 238
Kraut Béla 421
Krautné Vass Anna 421
Krómleválasztás mechanizmusa 63
Kurin Krisztina 43
Kúti Zsolt 70
Kutsán György 367
Kvarckristály-mikromérleg 310

Láng Győző 85
László Attila 115
Lázár László 109
LDPE-ömledék autooxidációja 477
Liukko-Sipi, Sirpa 164
Ludányi Béla 193

Maizner Julianna 127, 133
Makleit Sándor 15
Mallát Tamás 225
Mangán és kadmium meghatározása 33
Mannich-reakció 256
Maros László 356
Mérőcella injektációs mérésekhez 201
5,8-Metano-benzoxazino[2,1-*b*] és [2,3-*b*]-1,3-benzoxazin-4-on előállítása 184
Metanol szenzibilizált oxidációja 70
p-Metil-sztirol oldószeres polimerizációja 489
p-Metil-sztirol tömbpolimerizációja 169
Mikroorganizmus-szuszpenziók flokkuláltatása 463
MnO_2-adszorbens felületi tulajdonságai 127
Móger Galina 207
Molekulakomplex kémiája 29
Molekulamechanikai módszerek alkalmazása 482
Molekuláris adszorpció 1
Molekuláris katalízis 1
Moselhy, Hossam 459
Muzsnay Csaba 310

Nagy András 489
Nagy Attila 415
Nagy Géza 201
Nagy Lajos György 197, 333, 344, 350
Nagy Miklós 18, 177
Nagy Pál 140
2-(*N*-fenil-imino)-tetrahidro-1,3-oxazinok és -tiazinok 218
Norbornán- és norbornén-kondenzált pirimidon-származékok 261
Novák Lajos 375
Novákné Bizony Mária 77
N-szubsztitúció hatása oxazinok és tiazinok fragmentációjára 218

Oldódás modellezése 85
Oldószerfüggés Reineckát-komplexeknél 153
Oldószerhatás kobaltkomplexek színképénél 406
Oldószerhatás réz(II)kelátoknál 77
Oszcillátorok 43
Oxazinon- és pirimidon-származékok 261
Oxidáció mechanizmusa 70
Oxigénfelvétel és savképződés LDPE-ömledékben 477

Őrfi László 448

Palládiumfelületen germánium-adszorpció 225
Partanen, Tuula 218
Pászli István 238
Pihlaja, Kalevi 159, 164, 190, 218, 497
Pirimido[2,1,*b*]tiazin-6-on szintézise 25
Pitlik János 273, 482
Platinázott platinaelektródok 146, 442
Pokol György 459
Polielektrolit gélek 18
Polimerek, szervetlenek 58
Polimerfilm-elektródok vizsgálata 310
Polisztirolfilm termooxidációja 300
Polyák Klára 127, 133
Pungor Ernő 201, 459

Rácz György 193, 291
Radziuk, Bernard 33
Rauscher Ádám 367
Reineckátok színképének oldószerfüggése 153
Réz(II)kelátok színképe 77
Rohrsetzer Sándor 238
Rotációs viszkoziméter alkalmazása 177

Schiff-bázisok benzoid-kinoid tautomériája 140
Simeonov, Mario 497
Simon Csaba 15
Sohár Pál 25, 184
Solymosi József 197, 333, 344, 350
Somogyi Árpád 261
Somorjai A. Gábor 1
Spektroszkópiai vizsgálat Schiff-bázisoknál 140
Stájer Géza 159, 184, 261
Stirling András 300

Szabadgyökök szerepe fotokémiai reakcióban 207
Szabad ionok, ionpárok, hidroxokomplexek talajokban 103
Szabó Ágnes 25
Szabó Sándor 225
Szántay Csaba 375
Szász György 448
Székács András 430
Szepes László 415
Szerves kémiában molekulamechanikai módszerek 482
Szervetlen polimerek 58
Szesztay Andrásné 300
Sztaricskai Ferenc 115
Sztereoizomer azinok szintézise és sztereokémiája 109
Szuszpenziók flokkuláltatása 463

Talajok folyadékfázisának analízise 103
Tamás József 261
Tarcali József 201
Tartraldehid-merkaptálok 115
Termo- és fotooxidáció 300
Teszlenko, Alekszandr 463
Tetrahidro-1,3-oxazinok és oxazolidinek gyűrű-lánc tautomériája 190
Tiazinok és benzoxazinok elektronütközéses fragmentációja 164
Tilky Péter 330
Tomcsányi László 63
Tóth Gábor 50, 231
Tóth József 211, 249, 295
Tóth Zoltán 58
Tőke László 50
Tölgyesi Sándor 197
Tömegspektrometria, elektronütközéses 159
Tömegspektrometriás vizsgálatok 261
Tüdős Ferenc 169, 300, 477, 489

Újszászy Kálmán 50

Vainiotalo, Pirjo 159, 164, 218
Vas(II)-fumarát nehézfémszennyezőinek meghatározása 453
Vas(III)-hidroxid szol aggregátumainak peptizálhatósága 238
Vas(III)-hidroxid szol stabilitása 238
Vasvári Gábor 91
Vegyesligandumú réz(II)kelátok 77
Véralkotó nyomelemek analízise 197
Veres Sándor 453
Vinczer Péter 375
Viszkoziméter, Zimm-Crothers féle 177
Vízben és talajban szerves anyagok meghatározása 421
Voltammetria, ciklikus 146, 442
VUV fotoelektron-spektrométer 415

Wittig-reakció 375

Zagyvai Péter 333, 344, 350
Zanathy László 415

Zsélyi Martina 115

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. január

Molekuláris adszorpció és katalízis: az átmeneti fémek felületi kémiája

SOMORJAI A. GÁBOR

University of California, Berkeley, California, USA 94720

A modern felületi kémia, ugyanúgy, mint a modern fizikai kémia a jelenségeket molekuláris szinten tanulmányozza. A korszerűségre való törekvés olyan technikák kifejlődéséhez vezetett és vezet, amelyek lehetővé teszik, hogy molekuláris szintű információkhoz jussunk. A kutatási irányzatokban is észlelhető ez a fejlődés: olyan területek kerültek előtérbe, amelyek a makroszkópikus felületi tulajdonságokat, mint például: adszorpció, felületi kémiai kötés, felületi reakciósebesség, katalízis, bevonatok és felületi rétegek keménysége, a felület atomi szerkezetével, valamint az atomok és a molekulák felületi mozgásával (molekuláris dinamika) hozzák kapcsolatba.

Tudományos pályafutásom kezdete, 1960, a Ph.D. fokozat megszerzése óta kutatásaim döntő része a felületek és a határfelületek ilyen szellemben való tanulmányozására irányult. Részese lehettem olyan technikák kifejlesztésének, mint a felületi szerkezet vizsgálatára alkalmas kis energiájú elektrondiffrakció (LEED), a felület elemi összetételének meghatározására szolgáló Auger elektronspektroszkópia (AES), a gázok és a felület kölcsönhatásának tanulmányozását lehetővé tevő molekulasugár felületi szóródása (molecular beam surface scattering), az adszorbeátumok molekuláris szerkezetére jellemző vibrációs spektrumok felvételét lehetővé tevő nagyfelbontású elektron-energiaveszteségi spektroszkópia (HREELS), és legújabban a felületi atomi szerkezet vizsgálatának új eszköze, a scanning tunneling mikroszkóp (STM).

Kezdettől fogva nagyon foglalkoztatott az a kérdés, hogy milyen egy adott felület kristályszerkezete és ez milyen hatással van a felületi reakciókra, különösen a heterogén katalitikus folyamatokra. Ebből az érdeklődésből eredt az, hogy *Kozák Imre* kitűnő technikai segítségével, együttműködésünk tizenöt éve alatt olyan készüléket fejlesztettünk ki, amelyben nagy nyomáson végezhetünk katalitikus vizsgálatokat egykristály felületeken és a felület atomi szintű jellemzése, ami rendszerint ultra nagyvákuumot igényel, a készülék megbontása nélkül lehetséges. Ez a nagynyomású cella – ultra nagyvákuum kombináció tette lehetővé, hogy információkat nyerjünk a felület szerkezete és a heterogén katalitikus reakciók közötti kapcsolatról.

Kutatásaim jelentős részében a kitűzött cél az átmeneti fémek (platina, ródium, arany, vas, molibdén, palládium és nikkel) felületének vizsgálata volt. Ezek a fémek nagyon fontosak a heterogén katalízisben, hiszen megfelelő adalékok (más fémek, oxidok, kén vagy szén) hozzáadásával ezekből állítják elő a legfontosabb katalizátorokat.

Vizsgálatainkban számos olyan molekuláris jelenséget észleltünk, amelyek a felületi kémiai reakcióképességét megnövelik. Ezek közé tartozik:

a) a tiszta felületek átrendeződése;

b) a fémfelületeken kialakuló hibahelyek, lépcsők, sarkok jelentősége a kémiai kötés bontásában;

c) a fémfelületek átrendeződése adszorbeált atomok vagy molekulák hatására;

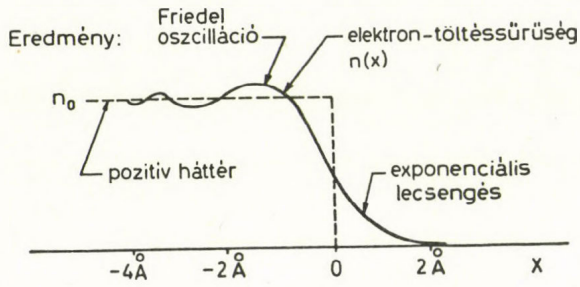
d) az adszorbeált molekulák és a fémorganikus vegyületek kémiai kötési hasonlósága;

e) az együttes adszorpció szerepe a felületi kémiában és a katalízisben;

valamint

f) a bimetallikus és az oxid–fém határfelületek különleges aktivitása.

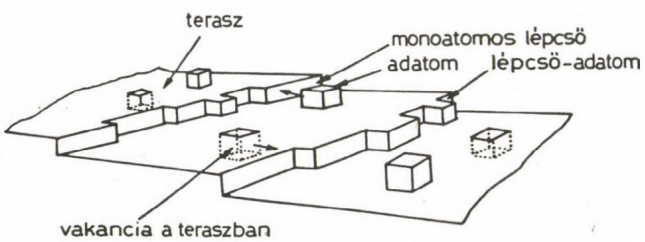
A továbbiakban példákat szeretnék bemutatni az előbbi felületi jelenségek mindegyikére, egyúttal történeti áttekintést is szeretnék adni arról, hogyan változtak elképzeléseink a felület és az adszorbeált réteg atomi-molekuláris szerkezetéről, a katalízis alapvető kérdéseiről az elmúlt évtizedek alatt.



1. ábra
A homogén felületmodell

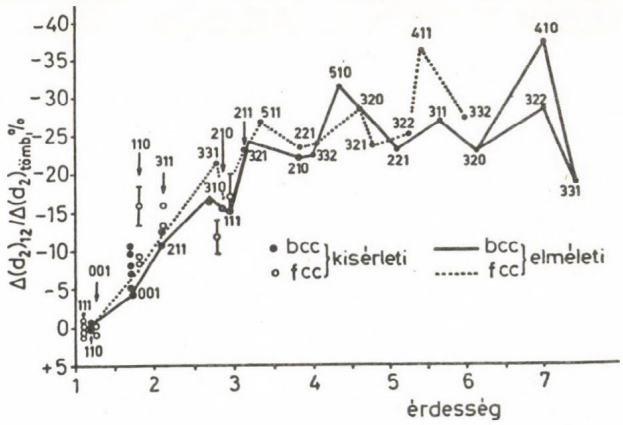
A tiszta felületek átrendeződése

A felületi jelenségek tárgyalásához kísérleti tapasztalatokon alapuló modellt használunk. Az első ilyen elképzelés (a szabad elektronfelhő modell, jellium model, semi infinite free electron solid), a harmincas években alakult ki, és a szilárd test felületét egy sima, szerkezet nélküli, a tér egyik irányában fellépő diszkontinuitásnak tekintette (1. ábra)[1]. Az elektronok az alagúthatás következtében hagyják el a felületet, egy pozitív töltés hátrahagyásával, mivel a határfelület másik oldalán kevesebb vagy éppen nulla az elektronok taszító hatása. Ez az elképzelés alkalmasnak bizonyult többek között olyan felületi jelenségek magyarázatára, mint a töltésfelhalmozódás, a kilépési munka és a különböző kristálylapok kapcsolata, illetve a különböző molekulák adszorpciójának a kilépési munkára gyakorolt hatása. Ez a homogén, saját szerkezet nélküli modell szolgáltatta továbbá az alapot a Langmuir izoterma leírásához, a disszociatív kemiszorpció és az elektrokémiai jelenségek értelmezéséhez.



2. ábra
A heterogén merevszerkezetű modell

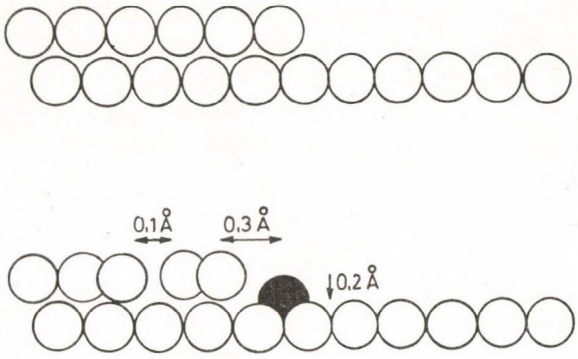
Az ötvenes években az elektronmikroszkópia, illetve a téremissziós mikroszkópia fejlődésével egy komplexebb felületkép került előtérbe, amely magában foglalta a felületek saját szerkezetét, lépcsők, sarkok és teraszok jelenlétét. A sima felületmodellt felváltotta a heterogén, merevszerkezetű modell[1] (2. ábra). Ennek az alapján a felület nem tekinthető szerkezetmentesnek, úgy lehet definiálni, mint különböző felületi helyek összessége, ahol az egyes szerkezetek aszerint különböztethetők meg, hogy a bennük foglalt atomoknak hány legközelebbi szomszédja van. A modell szerint az atomok ugyanazt a helyet foglalják el a felületen is, mint a tömbfázis kristályrácsában, ezáltal elhelyezkedésük a tömbfázisra ismert kristálytani adatok alapján pontosan meghatározható. Ez az elképzelés két évtizeden keresztül uralkodott. Segítségével értelmezhetővé vált a kristálynövekedés, vákuumpárologtatás folyamata, a kemiszorpció függése az adszorpciós helytől, valamint a kilépési munka és a teraszok mérete közötti kapcsolat.



3. ábra
A kísérletekben talált és elméletileg meghatározott relaxáció az első felületi rétegben (%) a felületi egyenetlenség (= 1/felületi sűrűség) függvényében, néhány bcc és fcc felületen

A legutóbbi években végzett felületkrisztallográfiai vizsgálatok viszont rámutattak arra, hogy mind a tiszta, mind pedig az adszorbeátumot hordozó felületek esetében a merevszerkezetű modell nem megfelelő. A tiszta felületek esetében relaxációs jelenségek lépnek fel, a legfelső rétegen elhelyezkedő atomok az alattuk elhelyezkedő rétegek felé mozdulnak, és ezáltal a felületi rétegek között kisebb távolság alakul ki[2] (3. ábra). Minél egyenetlenebb a felület (az egyenetlenséget a felületre jellemző sűrűség reciprokával jellemezhetjük), annál nagyobb relaxációt tapasztalunk[3]. Ez a jelenség különösen erőteljes a teraszok és sarkok mentén elhelyezkedő ato-

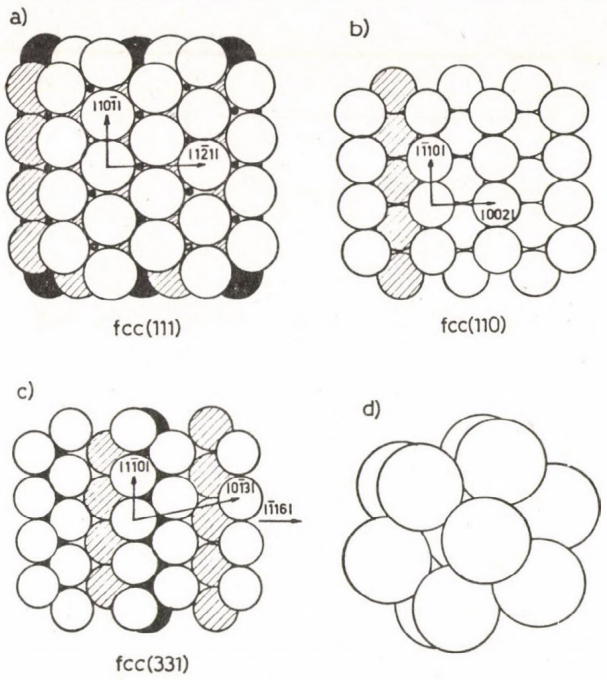
mok esetében[4], ahol az atomok az előbbi irányban mozdulnak el, hogy a felület egyenetlenségét minél jobban kompenzálják (4. ábra).



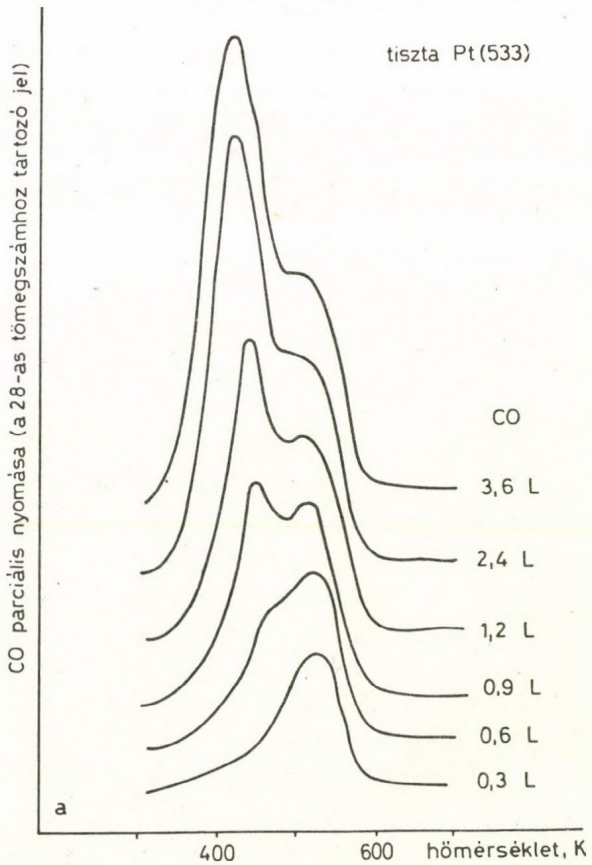
4. ábra
Átrendeződés a tiszta fémfelület lépcsős helyein

Mindezek alapján megállapítható, hogy a felület nem merev, az azt alkotó atomok helyzete nem állandó, és elhelyezkedésük nem adható meg a tömbfázisra jellemző krisztallográfiai adatok alapján. A felület tehát rugalmas, és egy adott atomra jellemző relaxáció mértéke annál nagyobb, minél kevesebb szomszédos atom található a környezetében. A felületeket rugalmasságuk alapján is csoportosíthatjuk, amint az a 5. ábrán is látható. A kis Miller-indexű, nagy koordinációs számmal jellemezhető felületek tekinthetők a legkevésbé rugalmasaknak. Minél nyitottabb a felület, annál nagyobb a relaxáció mértéke. A legrugalmasabbaknak a kis klasztereket tekinthetjük. Kis klasztereken végzett korai vizsgálatok kimutatták, hogy számos, különböző konfigurációval jellemezhető formájuk ugyanolyan termodinamikai stabilitással rendelkezik, és ezért egymásba könnyen átalakulhatnak.

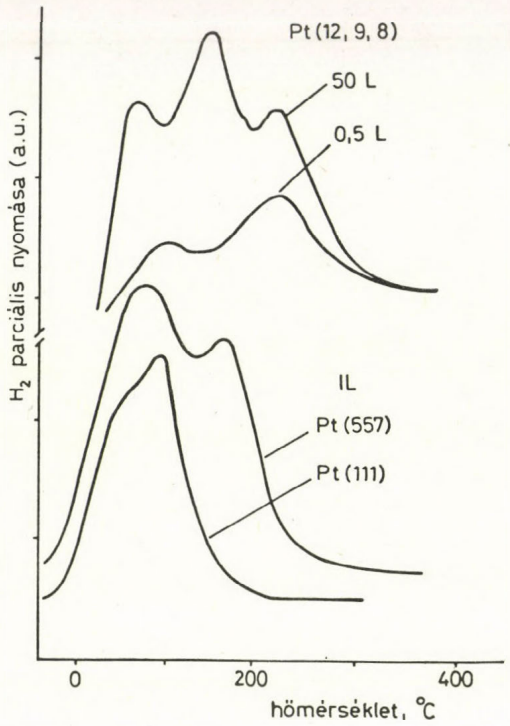
A felületi atom relaxációja gyakran eredményez átrendeződést is. Mivel a felületi atomok kémiai kötései irányítottak, a felület egy olyan makroszkópikus szerkezetnek tekinthető, amelynek elemi cellája nagymértékben különbözik a tömbfázisra jellemző elemi cellától, és semmiképpen sem származtatható annak a felületre történő egyszerű leképezéséből. Az utóbbi időben számos közlemény jelent meg a szigetelő anyagok és fémek felületi átrendeződéséről. Ezt a jelenséget eddig szilícium, germánium, gallium-arzenid, platina, arany, irídium kristályfelületeken sikerült kimutatni[5,6]. A fémfelületek átrendeződésének első bizonyítékát laboratóriumunkban, 1965-ben Pt(100) felület tanulmányozásakor nyertük.



5. ábra
A felületi atomok koordinációs száma alapján megkülönböztethető négy felület. Az fcc (111) felületen lévő atomokat a legnagyobb, a klaszterekben lévő atomokat a legkisebb számban veszik körül szomszédos atomok.
a) lapos, merevebb; b) nyitott, kevésbé merev; c) lépcsős, kevésbé rugalmas; d) klaszter, rugalmasabb



6.a. ábra
A CO hődeszorpciója lépcsős Pt(533) felületről a borítottság függvényében



6.b. ábra

A kemiszorbeált hidrogén hődeszorpciója sima (111), lépcsős (557) és sarkokat tartalmazó (1298) Pt felületekről

$$\text{Ni(111)}\quad C_2H_4 \xrightarrow{\approx 230K} C_2H_4(g)$$
$$\rightarrow C_2H_2+2H \xrightarrow{400K} C_2H+CH+H_2(g)$$

$$\text{Ni(100)}\quad C_2H_4 \xrightarrow{220K} C_2H_4(g)$$
$$\rightarrow C_2H+3H \xrightarrow{\approx 400K} CH+C+H_2(g)$$

$$\text{Ni 5(111)}\times\text{(110)}\quad C_2H_4 \xrightarrow{<150K} C_2H_2+2H \xrightarrow{250K} 2C+4H$$
$$\rightarrow C_2+4H \xrightarrow{180K} 2C+4H$$

7. ábra

Az etilén termikus bomlása Ni(111), Ni(100) és lépcsős nikkelfelületeken

A fémfelületeken kialakuló hibahelyek, lépcsők, sarkok jelentősége a kémiai kötés bontásában

A felületen előforduló hibahelyek, lépcsők, sarkok jelentős aktivitást mutatnak az adszorbeált molekulák kémiai kötéseinek bontásában és a katalízisben egyaránt. Hőmérséklet-programozott deszorpciós vizsgálatok kimutatták, hogy a kemiszorpciós kötés erősebb a felületi hibahelyeken, lépcsőknél, sarkoknál, mint a szoros illeszkedésű sima felületeken[7]. A deszorpció sebességének maximuma a magasabb hőmérsékletek felé tolódik ezeken a nyitottabb felületi helyeken. A 6a. ábrán látható TPD-görbék elemzéséből megállapítható, hogy a szénmonoxid kemiszorpciója platina (5 3 3) lépcsős felületen először a legerősebb kemiszorpciós energiával jellemezhető helyeken történik, a kisebb energiájú helyeken csak azután következik be szénmonoxid-adszorpció. A hidrogén kemiszorpciójára ugyanez a tendencia érvényesül. A 6b. ábrán a szoros illeszkedésű (111), a lépcsős (5 5 7) és a sarkokat nagy számban tartalmazó (12 9 8) platinafelületeken végzett hidrogénadszorpciót követő TPD-vizsgálatok eredményét mutatjuk be.

Egy másik jellemző példaként a 7. ábrán az etilén bomlásának hőmérsékletfüggése látható különböző (111), (110) és lépcsős 5(111)x(110) nikkel felületeken. A lépcsős felületen már 150 K-en is lejátszódik a szén–hidrogén kötés hasadása. Molekulasugár-szóródási vizsgálatok kimutatták, hogy a katalitikus hidrogén–deutérium csere során platinakatalizátoron a hibahelyeken, illetve a lépcsőkön a hidrogén disszociációjának valószínűsége közel egységnyi, míg a hibahelyektől mentes sima (111) felületen kisebb, mint egy ezrelék, ami a kimutatási határ alatt van (1. táblázat).

1. táblázat

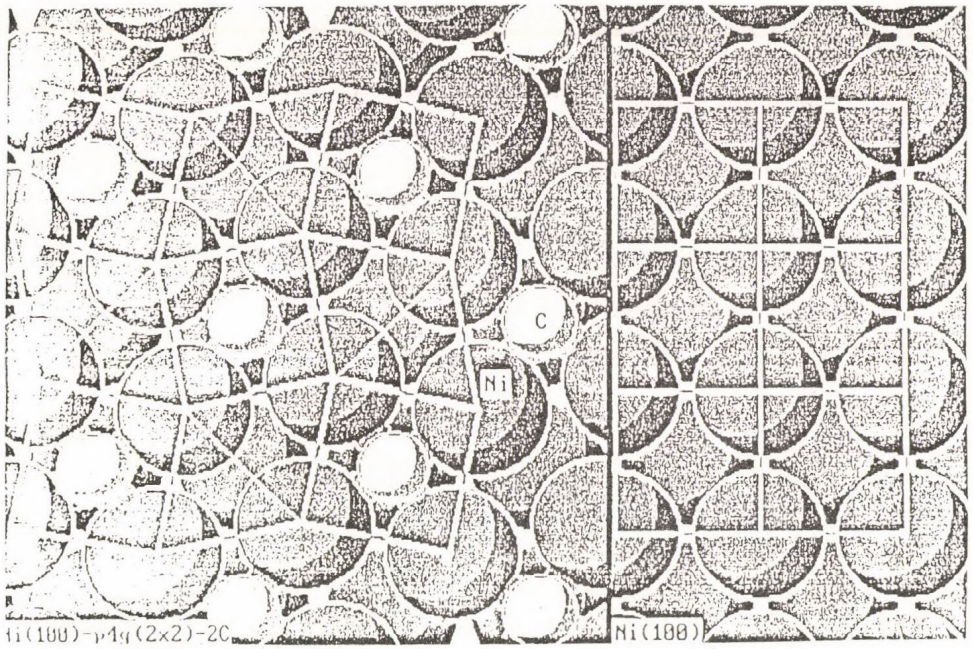
A hidrogén–deutérium csere szerkezeti érzékenysége kis nyomáson ($\approx 10^{-6}$ Torr)

	reakcióvalószínűség
Lépcsős Pt(332)	0.9
Sík Pt(111)	$\approx 10^{-1}$
„Hibamentes" Pt(111)	$\leq 10^{-3}$

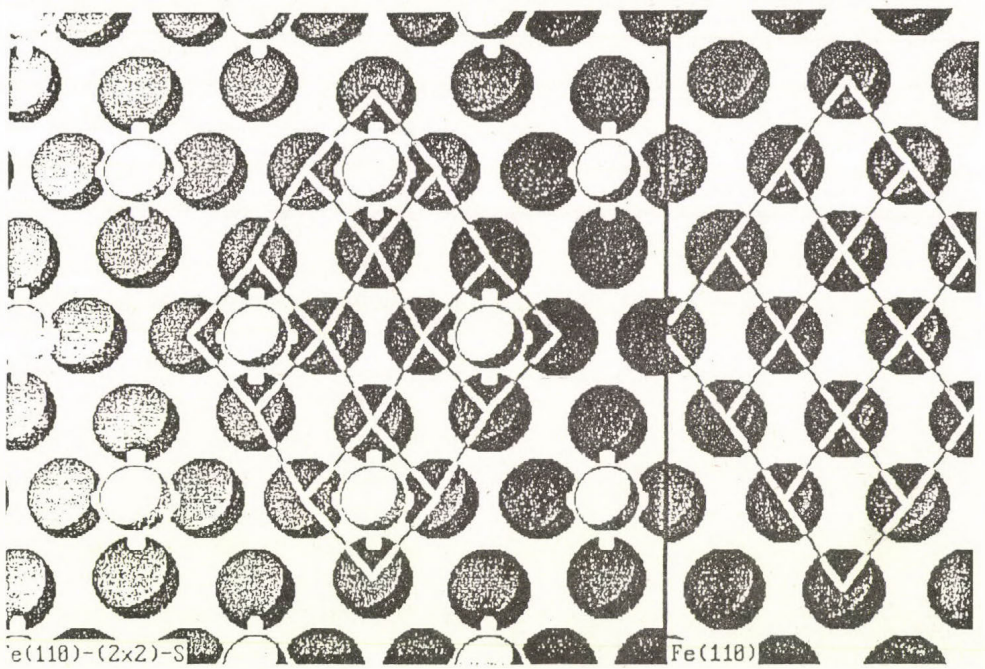
A fémfelületek átrendeződése adszorbeált atomok vagy molekulák hatására

A korábbi elképzelések szerint a tiszta felületen elhelyezkedő, eredetileg relaxálódott felületi atom, amely, mint láttuk, az alsóbb rétegek felé mozdult el, a kemiszorpció során visszanyeri a tömbfázisra jellemző helyzetét. Valójában azonban nem ez történik. A szubsztrátatom helyzete megváltozik a kemiszorpció következtében, de a kialakuló állapot egy, a kötésviszonyoknak megfelelő optimális helyzet lesz, amely nem szükségképpen azonos a tömbfázisra jellemző helyzettel. A következőkben vizsgáljunk meg néhány kemiszorpció során bekövetkező átrendeződést[8].

Az egynegyedes borítottságú szén–nikkel (100) rendszerben (ahol minden szénatomra négy felületi nikkelatom jut), a szénnel szomszédos négy felületi nikkelatom kifelé mozdul, és kismértékben elfordul az alatta fekvő réteghez képest[9].



8. ábra
A Ni(100)felület átrendeződése szénkemiszorpció következtében



9. ábra
A Fe(110)felület átrendeződése kénkemiszorpció következtében

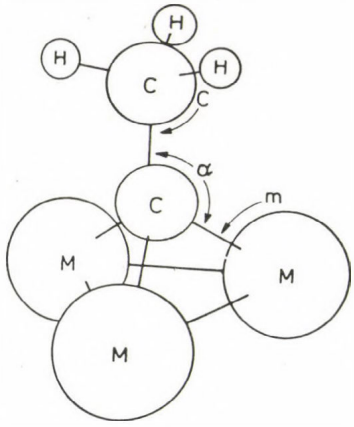
Ennek során a szénatom, amely a négyszeres szimmetriájú adszorpciós helyen tartózkodik, nemcsak a körülötte elhelyezkedő négy nikkelatommal alakít ki optimális kötést, hanem az alatta fekvő rétegben lévő nikkelatommal is. Az átrendeződött felületet mutatja be a 8. ábra.

Az oxigén réz(100)felületen lejátszódó kemiszorpciója egy olyan átrendeződéshez vezet, amelynek eredményeképpen a kialakuló elemi cella oxigén- és rézatomokat tartalmaz szabályos elrendeződésben. STM-vizsgálatokkal követni lehet az oxigéntartalmú felületi formák növekedését, és ezzel egyidőben a tiszta réztartalmú felületi tartományok csökkenését[10].

A vas(110)felületen adszorbeálódó kén kialakítja a saját négyszeres szimmetriájú elemi celláját, a felület átrendeződését okozva ezzel, négy

vas- és egy kénatomot tartalmazó klaszterek kialakításával (9. ábra).

A hidrogén kemiszorpciója a legtöbb átmeneti fémfelületen átrendeződést okoz[11]. Az etilén kemiszorpciója a Rh(111) kristálylapon átrendeződésre készteti még ezt a legszorosabb illeszkedésű felületet is[12], amint az a 10a. és 10b. ábrán látható. Az etilén 300 K-en etilidinné (C_2H_3) alakul, amely a felületre merőlegesen adszorbeál, és a szénatom három Rh-atomhoz kapcsolódik. A kemiszorpciós kötés kialakulása miatt a Rh–Rh kötéstávolságok a szénatom körül növekednek, ennek következtében ezek az atomok a második ródiumréteghez közelebb kerülnek (kb. 0.15 Angström), és ezáltal a felület tömörebb lesz. Ezzel egyidőben a második rétegben elhelyezkedő Rh-atom, amely közvetlenül az etilidin-szénatom alatt helyezkedik el, felfelé mozdul, és ezáltal erősebb kötést hoz létre a szénatommal. Ez az átrendeződés hasonló a szén–Ni(100) rendszerben tapasztalt átrendeződéshez, ebben az esetben viszont az adszorbeált molekula egy háromszoros szimmetriájú szén adszorpciós helyét foglalja el a négyszeres szimmetriával rendelkező nikkelé helyett.

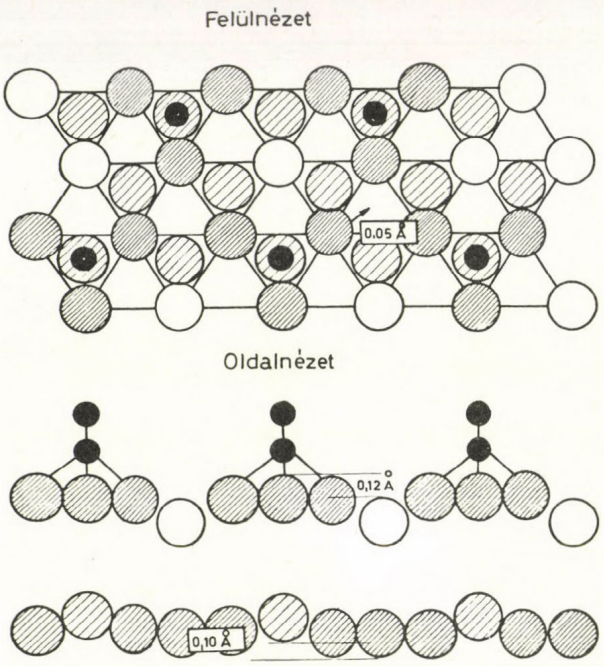


	C[Å]	m	r_M	r_C	α [°]
$Co_3(CO)_9CCH_3$	1.53(3)	1.90(2)	1.25	0.65	131.3
$H_3Ru_3(CO)_9CCH_3$	1.51(2)	2.08(1)	1.34	0.74	128.1
$H_3Os_3(CO)_9CCH_3$	1.51(2)	2.08(1)	1.35	0.73	128.1
Pt(111) + (2×2)CCH_3	1.50	2.00	1.39	0.61	127.0
Rh(111) + (2×2)CCH_3	1.45(10)	2.03(7)	1.34	0.69	130.2
$H_3C–CH_3$	1.54			0.77	109.5
$H_3C=CH_2$	1.33			0.68	122.3
HC≡CH	1.20			0.60	180.0

Különböző etilidénformák: kötéstávolságok és -szögek. r_C: a szén kovalens sugara; r_M: a fém atomsugara a tömbben

10.a. ábra

Az C_2H_4 Rh(111)felületen lejátszódó adszorpciójakor kialakult adszorbeált forma szerkezete



10.b. ábra

A Rh(111)felület átrendeződése etilén-kemiszorpció következtében

A felületek átrendeződése a katalitikus reakció során is bekövetkezhet. A Pt(100) felület tiszta állapotban is átrendeződik és elemi cellája hexagonális szimmetriát mutat. Hasonló jelenséget észlelünk, ha a felület oxigénnel borított. A szénmonoxid kemiszorpciójakor viszont a platina felületén négyzetalakú elemi cella alakul ki[13]. A szénmonoxid oxidációs reakciója során, bizonyos parciális nyomás- és hőmérséklettartományban a reakció sebessége periodikus oszcillációt mutat[14]. A reakció vizsgálata során kimutatták, hogy az oszcillációt a két reakcióút közötti periodikus váltakozás okozza, az egyik reakcióút a főleg oxigénnel borított platina felületén játszódik le, míg a másik a szénmonoxiddal borított felülethez rendelhető. Mivel a kilépési munka különbözik a szénmonoxiddal, illetve oxigénnel borított felületek esetében, fotoemissziós elektronspektroszkópiával nyomon követhető a kétféle felület viszonya a reakció közben, ha a reagáló gázok nyomása nem haladja meg a 10^{-3} Torrt[14]. Ezek a mérések kimutatták, hogy a felület átrendeződik a reakció során, és az átrendeződés sebessége megegyezik a reakció sebességével. Az átrendeződött területek kiterjednek, illetve összehúzódnak, ahogy a reakció is hullámmozgásszerűen mozog a felületen. Így tehát a felület átrendeződése a katalitikus reakció hajtóereje, vagy megfordítva, a katalitikus reakció a hajtóereje az átrendeződésnek[15].

Ugyanez az oszcilláló reakció figyelhető meg nagyobb nyomástartományban is platina (111), vagy egyéb olyan fémfelületek esetében, ame-

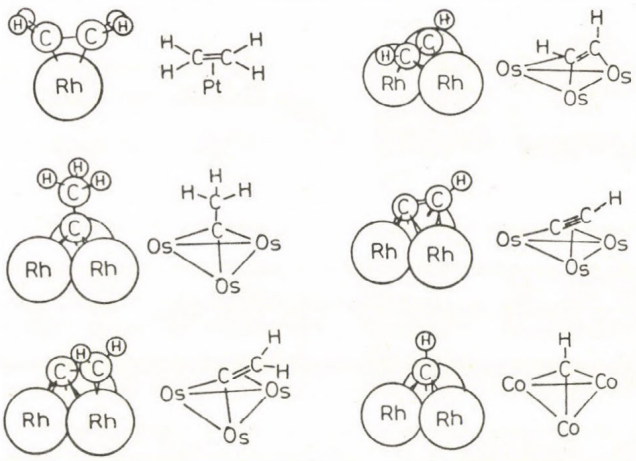
lyek egyébként, tiszta állapotban nem mutatnak átrendeződést[16]. Ilyen körülmények között a megfigyelt oszcilláció valószínűleg a felület oxidációs állapotának periodikus változása eredményeképpen alakul ki, ami szintén kapcsolatba hozható az oxigénnel, illetve szénmonoxiddal borított felületi formákkal, és az ezeken lejátszódó reakcióutakkal[17]. Az oszcilláció ezekben az esetekben a hőmérséklet periodikus változásával követhető, amely ezt az exoterm reakciót kíséri, illetve az Auger spektroszkópia is felhasználható a felület aktuális kémiai összetételének meghatározására.

Tételezzük fel, hogy az adszorbeátum által előidézett átrendeződés akkor is a katalitikus reakció sebességével játszódik le, amikor a reakció egyébként makroszkópikusan stacionárius állapotban van. Ebben az állapotban a katalitikus reakció sebességét végső soron a felület átrendeződésének sebessége szabja meg, azaz a reaktáns adszorpciója vagy a termék deszorpciója a katalizátorfelület átrendeződésének függvénye. Minél rövidebb egy aktív centrum átrendeződésének és visszarendeződésének periódusa, annál gyorsabb a katalitikus reakció, azaz aktívabb az adott felületi hely. Valószínű, hogy a csak kissé koordinált felületi atomok, amelyek „rugalmasabbak", nagyobb mértékű relaxációra hajlamosak, nagyobb sebességgel képesek átrendeződni, mint a merevebb, zártabb felületen elhelyezkedő atomok, következésképpen a „rugalmasabb" atomok jelentik a katalitikus reakciók aktív helyeit. A túl gyors periodikus átrendeződés viszont könnyen okozhat a katalizátor szerkezetében instabilitást is. A katalizátortervezés tudományának egyik legfontosabb feladata olyan aktív klaszterek tervezése és szintetizálása, amelyek jelentős szerkezeti rugalmasságot mutatnak, viszont kellőképpen ellenálló és tartós szerkezettel rendelkeznek.

A felület átrendeződése által vezérelt katalitikus reakciók megismeréséhez további kísérleti tényekre van szükség. Erre alkalmasak lehetnek a gyors válaszidejű spektroszkópiai módszerek, melyek a reakciók nyomástartományában is működőképesek, és alkalmasak arra, hogy az adszorbátumok periodikus deszorpcióját nyomon kövessék a felület adott atomi változásainak függvényében.

Az adszorbeált molekulák és a fémorganikus vegyületek kémiai kötési hasonlósága

A kis energiájú elektrondiffrakciós (LEED), valamint az infravörös vagy nagyfelbontású elektron energiaveszteségi spektroszkópiával végzett vibrációs spektroszkópiai vizsgálatok felderítették, hogy fémfelületeken a szénmonoxid a három fématom által határolt felületi helyeken, két fématom között, és a fématomokon adszorbeál (2. táblázat). E kétatomos molekula felületi elhelyezkedésének megfelelően az adszorpciós formára jellemző sáv megjelenési helyében eltolódás észlelhető: minél nagyobb szimmetriájú az adszorpciós hely, annál kisebb frekvenciánál jelentkezik az adszorbeált szénmonoxidra jellemző sáv. Az átmeneti fém-karbonilok esetében hasonló sáveltolódás figyelhető meg a szimmetria megváltozásának függvényében.



11. ábra
Kis szerves molekulák szerkezete ródiumfelületeken és többmagvú fémorganikus komplexekben

Hasonlóan jó összefüggést találtak az átmeneti fémeken adszorbeált kis szénhidrogén molekulák, valamint a megfelelő fémorganikus vegyületek szerkezete és kötésviszonyai között[18]. A 11. ábrán látható néhány, ródiumon adszorbeált kismolekulájú szénhidrogén-forma, valamint ezek összehasonlítása többmagvú fémorganikus vegyületek szerkezetével[19]. Azokhoz a felületi formákhoz, amelyek szerkezetét és atomi elrendeződését már meghatározták, mindig rendelhető egy vagy több olyan fémorganikus vegyület, amely hasonló szerkezeti és kötési tulajdonságokkal rendelkezik.

2. táblázat

CO adszorpciós helyek és C–O kötési frekvenciák

	1600	1700	1800	1900	2000	2100	↓ Free CO 2200 cm^{-1}
			hollow	bridge		top	
Ni(100) c (2×2)–CO						●	
Cu(100) c (2×2)–CO						●	
Pd(100) $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°C–2 CO				●			
Ru(0001) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°C– CO						●	
Rh(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°C– CO						●	
Rh(111) (2×2)–3 CO				●		●	
Rh(111) c $(2\sqrt{3} \times 4)$ rect–C_6H_6 + CO		●					
Pt(111) c (4×2)–2 CO				●		●	

Felületek	Szerkezet		Rezgési frekvenciák (cm^{-1})		
	Ajánlott felület geometria	Klaszteranalóg	Jellemző dipólaktív formák	Felület	Klaszter
Rh(1 1 1) + CO					
Pt(III) Rh(1 1 1)			ν_s(CH)	3000	3098
Pd(1 1 1) Pd(1 0 0)			γ(CH)	776	817
Ni(1 1 1) Pt(1 1 0)			ν(CC)	1420	1396
Ni(1 0 0) Ni(1 1 0)					1373
gázfázis			ν_s(CH)	3059	
			γ(CH)	670	
			ν(CC)	1479	

12. ábra

A benzol megkötődése átmeneti fémfelületeken

Számos felülettudományi vizsgálatban kimutatták, hogy a szénhidrogének adszorpciójakor a felületeken elsősorban alkalidintípusú felületi formák képződnek. A fémorganikus vegyületekben gyakran kimutatható hasonló alkalidinszerkezet és koordináció. Több átmeneti fémfelületen bizonyították az acetilidforma (C_2H) kialakulását, ugyanakkor a fémorganikus iraodalomban is megtalálhatók az acetilidkomplexek létét bizonyító adatok.

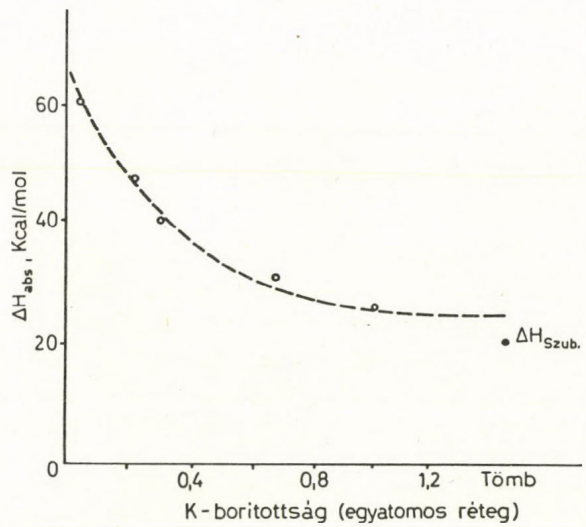
A metil-acetilén adszorpciójakor szén–szén kötések szakadásával etilidin és metilidin formák képződnek ródium (111) felületen. A fémorganikus irodalomban ugyancsak találhatók adatok arra, hogy metil-acetilénből alkalidinkomplexek alakulnak ki[20].

Az aromás vegyületek, főleg a benzol, kemiszorpciójáról átmeneti fémeken részletes vizsgálatok ismeretesek[21,22]. Az adszorbeált formák néhány, már kellő pontossággal meghatározott szerkezete a 12. ábrán látható. Ezen az ábrán ugyancsak összehasonlítottuk az előbbi szerkezeteket a gázfázisú benzol szerkezetével. Palládiumon a benzol kemiszorpciója a gázfázisú benzol szerkezetéhez hasonló szerkezetű felületi forma kialakulásához vezet, amelyben a π-elektrongyűrű párhuzamos a felülettel[23]. Ródiumon és platinán azonban a benzol deformálódik, a szén–szén kötések megnyúlnak és ezzel párhuzamosan a fém–szén kötéstávolság csökken. A deformáció és az erősebb fém–szén kötés kialakulás arra mutat, hogy az aromás molekula és a felület között erősebb a kölcsönhatás, mint palládiumon. Ez arra

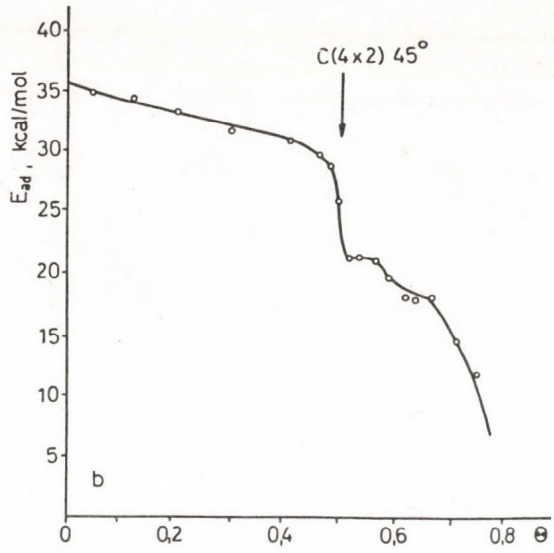
vezethető vissza, hogy a benzol elektront képes juttatni a ródium és a platina felületi fématomjaira. Hasonló deformáció figyelhető meg a többmagvú fémorganikus vegyületekben, például a ruténium–benzol komplexben.

Az együttes adszorpció szerepe a felületi kémiában és a katalízisben

A felületi tudomány által vizsgált nyomástartomány 10^{-6}–10^{-9} Torr. Ilyen nyomáson lehetséges csak a hosszú felületi tartózkodási idővel jellemezhető adszorbeátumok vizsgálata elektron- és ionspektroszkópiai módszerekkel, valamint a gáz és a felület kölcsönhatásának tanulmányozása a molekulasugár felületi szóródásával. A katalitikus reakciókat rendszerint nagy nyomáson (1–100 atm) vizsgálják, ahol a felület borítottsága sokkal nagyobb és az adszorbeátum–adszorbeátum kölcsönhatás jelentősebb szerepet játszik a kötések és a reakciódinamika meghatározásában. A 13a. és a 13b. ábrán a kálium és a szénmonoxid kemiszorpciós hőjének jellemző változása látható a borítottság függvényében. Általánosan elfogadott értelmezés, hogy a repulzív jellegű adszorbeátum–adszorbeátum kölcsönhatás jelentős mértékben gyengíti az adszorbeátum–szubsztrát kötéserősséget, ami az ábrán látható tulajdonsághoz vezet. Nagy borítottságoknál kimutatták[24], hogy a szénmonoxid-molekulák átrendeződnek a felületen, valamint azt, hogy a káliumionok a borítottság növelésével semlegessé válnak.



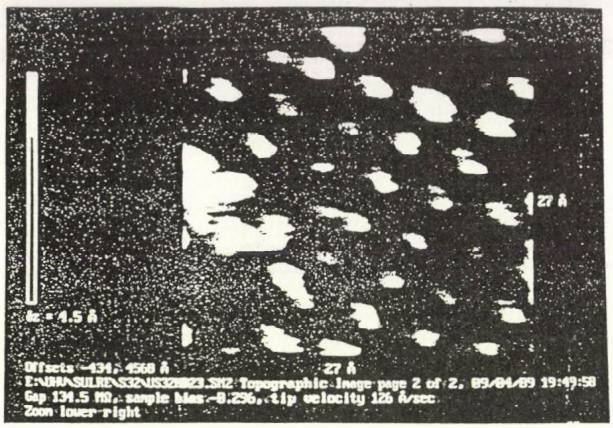
13.a. ábra
A kálium adszorpciós hője a borítottság függvényében Rh(111)felületen ($\nu = 10^{13}$ s^{-1})

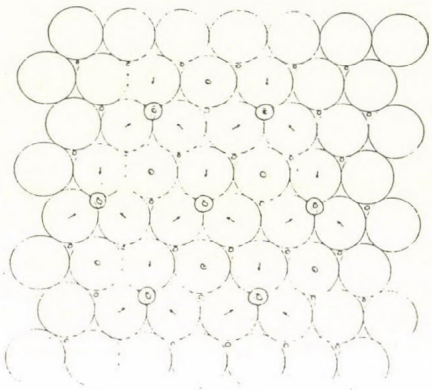


13.b. ábra
A CO adszorpciós hője a borítottság függvényében Pd(100)felületen

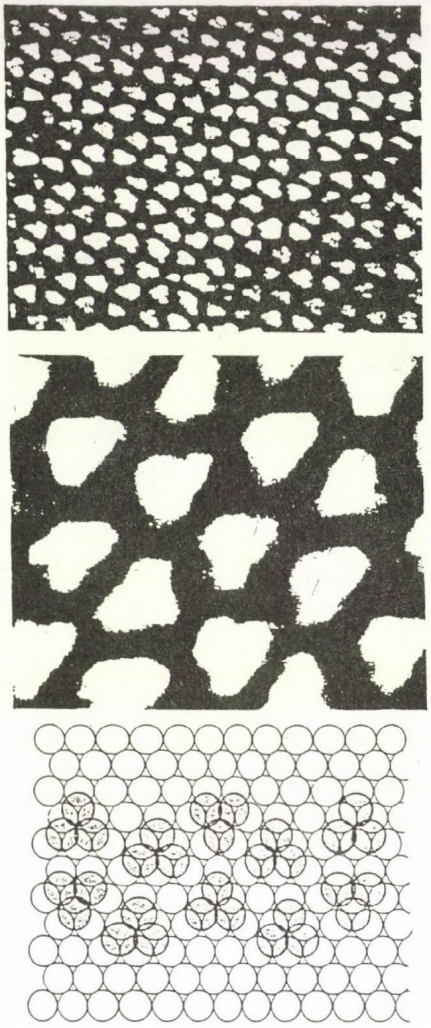
Az adszorbeátum által előidézett szubsztrátátrendeződés azonban repulzív jellegűből a borítottság növelésével attraktívvá változtathatja az adszorbeátum–adszorbeátum kölcsönhatást. Ez észlelhető például a kén kemiszorpciójakor a rénium (0 0 0 1) kristálylapján. Kis borítottságoknál a kénatomok a három réniumatom közötti adszorpciós helyeket (úgynevezett 3-fold sites) foglalják el, ami LEED felületi krisztallográfiával és STM-mel is kimutatható. A kén-borítottság növelésével azonban a felületi fématomok új egyensúlyi helyzet felé mozdulnak el, az adszorbeátum által előidézett átrendeződés következtében. Ez az átrendeződés fontos következményekhez vezet: a várt repulzív kén–kén kölcsönhatás helyett a kén trimer, majd tetramer és hexamer formákat alkot a borítottság növelésével. Ezekben a kéncsoportosulásokban a kén–kén kötéstávolság hasonló a rénium–szubsztrát fém–fém kötéstávolságához. Az ultra nagyvákuumban végzett STM-vizsgálatok képein is láthatók azek a rendezett agglomerátumok (14a, 14b, 14c és 14d ábrák). Úgy tűnik, hogy az adszorbeátum által előidézett felületi átrendeződés miatt a rendszerint repulzív adszorbeátum–adszorbeátum kölcsönhatás kén-halmazok képződéséhez vezető attraktív jellegűvé válik.

A kén egyréteget kitüntetetten alkalmazzák felületi bevonatként. Az STM vizsgálatok azt mutatták, hogy a kénhalmazokkal borított fémfelület rugalmasabbá válik. Az ezen a felületen mozgó tű mélyebben hatolhat a felületbe, anélkül, hogy irreverzibilis szerkezeti károsodásokat okozna, mint a tiszta, kenet nem tartalmazó felületen.





14.a. ábra



(3 √3 × 3 √3) R 30°

14.b. ábra

Az adszorbeátum által okozott átrendeződés nagyon jelentős szerepet játszik a heterogén katalízisben is. Amikor az ammóniaszintézist vizsgálták vas-egykristályfelületeken, nagyságrendekkel nagyobb reakciósebességeket állapítottak meg az (111) és (211) kristálylapokon (15. ábra), mint a szorosabb illeszkedésű (110) és (100) felületeken.

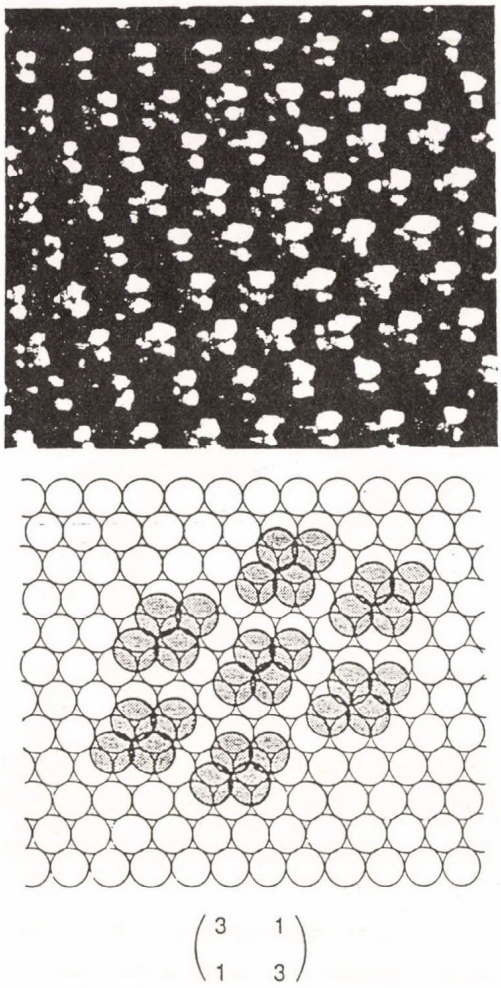
Két, egymástól különböző molekula együttes adszorpciója rendezett egyréteg kialakulásához vezethet, ahol mindkét molekula az elemi cella része[25].

Rendezett felületi szerkezet akkor figyelhető meg, ha az egyik adszorbeálódó molekula a fémfelületnek elektront küld az adszorpciójakor (szerves molekulák általában elektrondonorok), míg a másik elektronakceptorként viselkedik (CO ródiumon). Ha két donor, vagy két akceptor adszorbeál együtt, gyakran fázisszétválasztódás figyelhető meg a felületen. Ilyenkor vagy az egyik, vagy a másik molekulából álló felületi szigetek mutathatók ki.

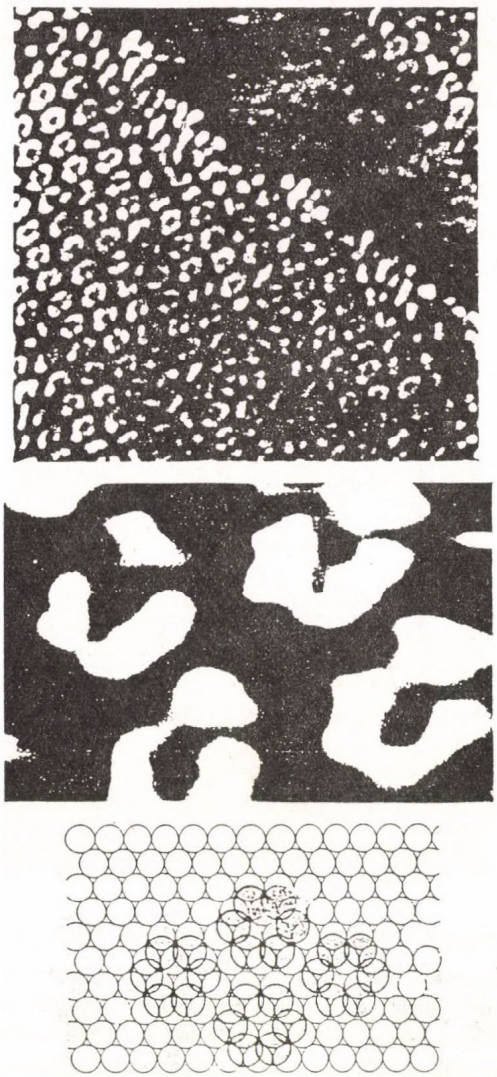
Adszorpciójuk során az alkáli fématomok elektront adnak az átmeneti fémek felületi atomjainak. Ha egy elektronakceptor jellegű reakciópartnerrel együtt adszorbeálnak, az alkálifémek egymás közötti kölcsönhatása megnöveli a reakciópartner adszorpciós hőjét. Ez az eset fordul elő például akkor, amikor a káliumot a szénmonoxid hidrogénezésében promotorként használják. A kálium megnöveli a szénmonoxid adszorpciós hőjét, ezzel megnöveli disszociációjának valószínűségét[26]. A szénmonoxid disszociációja e katalitikus reakció egyik elemi lépése.

A kálium az ammóniaszintézis promotoraként csökkenti az ammónia adszorpciós hőjét. (Az ammónia szintén elektront ad a vasfelületnek.) Így ez a donor–donor repulzív kölcsönhatás csökkenti az ammónia, mint reakciótermék, felületi koncentrációját, ezáltal csökken a termék által okozott katalizátormérgeződés lehetősége.

A klór elektronakceptor, promotor hatását e tulajdonságával lehet kapcsolatba hozni. Mind ez ideig azonban nem végeztek felületi vizsgálatokat annak érdekében, hogy felderítsék, milyen hatással van a klór más, vele együtt adszorbeáló molekulákra.



14.c. ábra



14.d. ábra

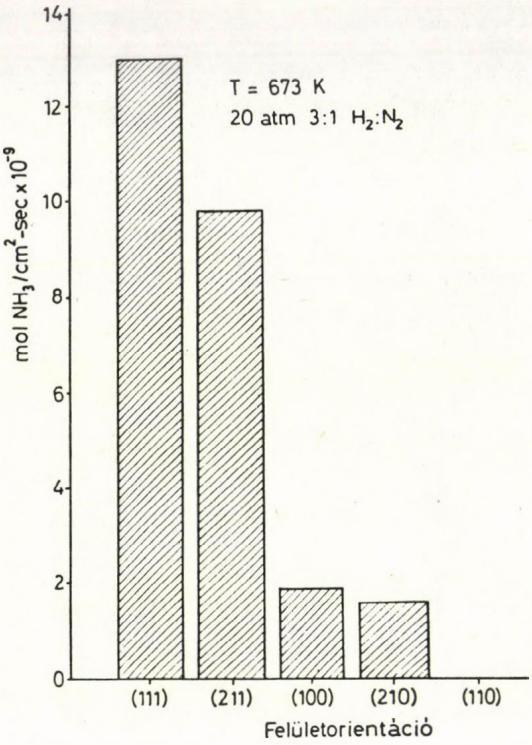
A kén adszorpciója Re(0001)felületen a borítottság függvényében; STM-felvételek és reális térszerkezetek: a) monomer; b) trimer; c) tetramer és d) hexamer felületi formák

A bimetallikus és az oxid–fém határfelületek különleges aktivitása

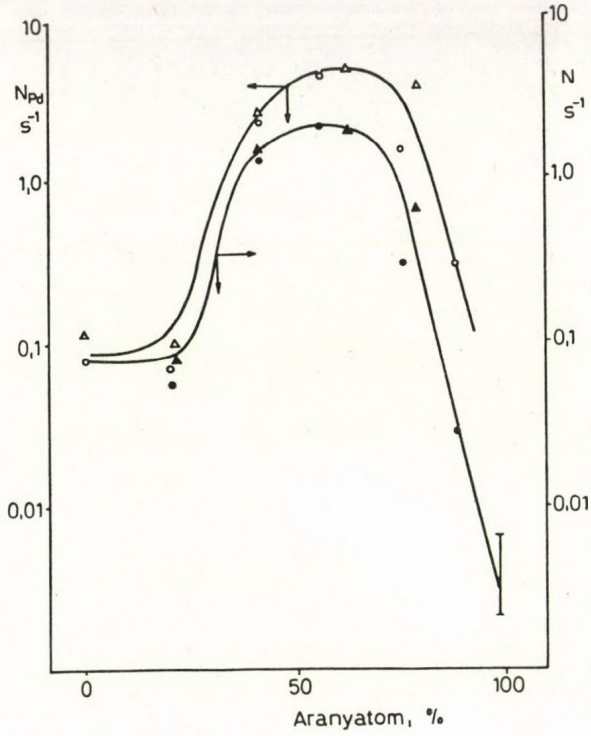
A heterogén katalizátorrendszerek általában klaszter jellegűek és összetettek; olyan adalékokat tartalmaznak, amelyek módosítják a katalizátorok szerkezetét, valamint a reakciópartnerek és a termékek kötését. Az eddigiekben ismertetett molekuláris jelenségek bizonyítják a durva felületek jelentőségét a kémiai kötések bontásában vagy átrendezésében. Meggyőző bizonyítékokat láthattunk a kemiszorpció által előidézett felületi átrendeződésre és arra, hogy a felület dinamikai folyamatai ugyanolyan idő alatt játszódnak le, mint a kemiszorpció vagy a katalitikus reakciók.

A felületi kötést töltésátmenet révén módosító adszorbeátum–adszorbeátum kölcsönhatások szintén megváltoztathatják a katalitikus reakciók sebességét és a reakcióutakat, ami a termékeloszlás megváltozásához vezet. Az adalékoknak a katalitikus tulajdonságokra gyakorolt hatásait ezen molekuláris jelenségek alapján értelmezhetjük, hiszen ezek a hatások a felületi szerkezet és adszorpciós kötés megváltozásának következményei. A felsoroltakon kívül szeretnék még megemlíteni két újabban felfedezett, a katalitikus sajátságokat szintén módosító hatást. Ezeket csak a felület dinamikus átrendeződésével lehet értelmezni, mivel az ilyen jellegű átrendeződések a felület kémiai környezetének megváltozására érzékenyen reagálnak.

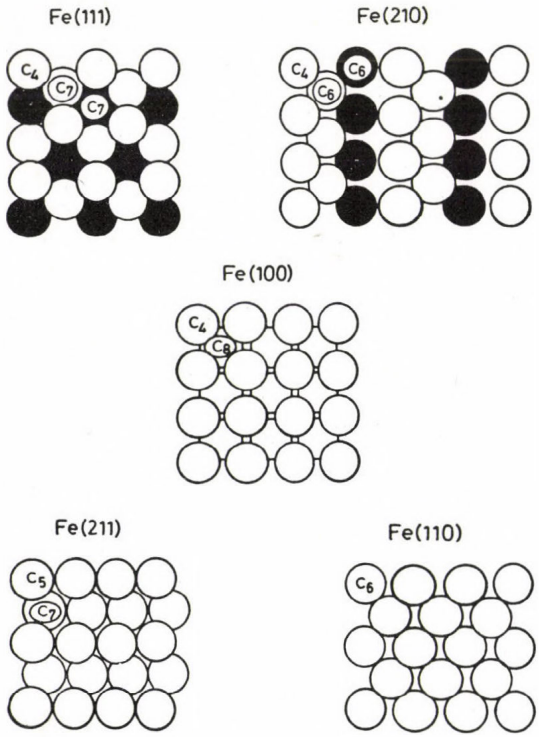
A palládium–arany rendszer aktivitása jó példa a bimetallikus határfelületek különleges aktivitásának bemutatására[28]. A hidrogén oxidációja, azaz a vízképződés sebessége ötvenszeresére nő az arannyal adalékolt palládiumon, jóllehet maga az arany nem hatásos katalizátor ebben a reakcióban. Ez a hatás a 16. ábrán látható. Az arany hozzáadása a normál heptán izomerizáció-



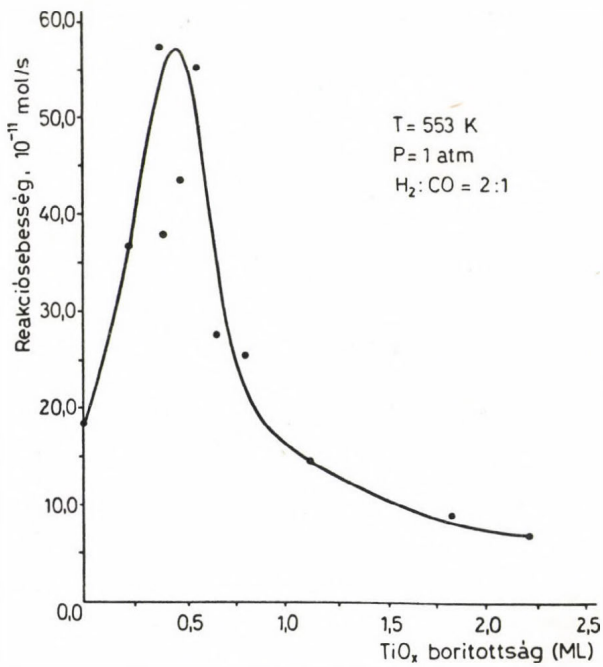
15.a. ábra
Az ammóniaszintézis reakciósebessége különböző vasfelületeken



16. ábra
A víz képződésének sebessége a hozzáadott arany mennyiségének függvényében palládiumkatalizátoron



15.b. ábra
Az ammóniaszintézisben vizsgált vasfelületek felületi kristályszerkezete

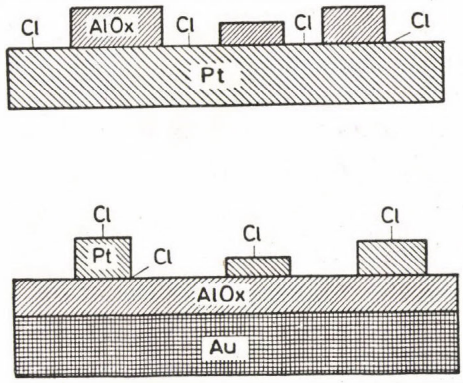


17. ábra
A CO_2 hidrogénezési sebessége a ródiumra felvitt TiO_2 borítottságának függvényében

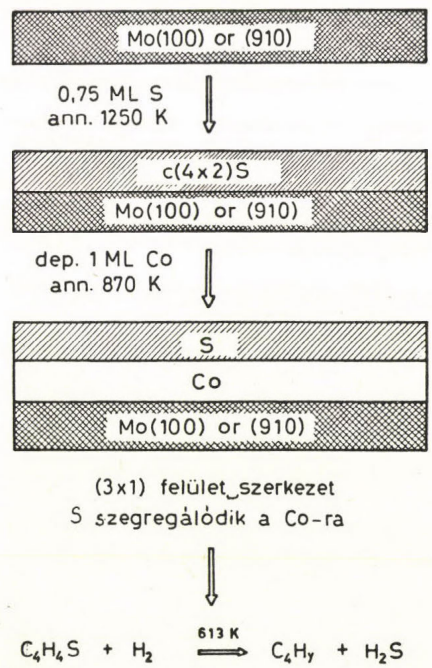
jának sebességét is megnövelte platina katalizátoron.

Igen nagy reakciósebesség-növekedéssel jellemezhető hatás észlelhető oxid–fém határfelületeken is. Amikor titán-dioxid réteget hozunk létre ródium felületen, a szénmonoxid és a széndioxid hidrogénezésének sebessége maximumot mutat 0.5 monoréteg titán-dioxid borítottság körül, ahogy az a 17. ábrán látható[28]. Az oxid egyedül nem katalizálja az alkánok képződéséhez vezető reakciót. A fém–fém és az oxid–fém határfelületen észlelt nagy aktivitásnövekedést csak úgy le-

het értelmezni, hogy ezeken a határfelületeken, a dinamikus felületi átrendeződés sebessége megnövekszik, ami arányosan növeli a reakcióban észlelhető átalakulási sebességet. A felület sztatikus állapotát feltételező elképzelés alapján nem lehet értelmezni azt a nagy sebességnövelő hatást, amit egy inaktív fém vagy egy inaktív oxid hozzáadásával észleltünk.



18.a. ábra
A dehidrociklizációs reakcióban használható Pt/Al_2O_3/Cl modell katalizátorrendszer



18.b. ábra
A hidrodeszulfurizációban használható Mo/Co/S modell katalizátorrendszer

A fentiek alapján egykristály felületeken különböző adalékokat tartalmazó katalizátorrendszerek alakíthatók ki. Ezek közül kettő látható a 18a. és 18b. ábrákon.

Az említett jelenségek vizsgálatához olyan kísérleti berendezésekre van szükségünk, amelyek képesek nyomon követni a felületi szerkezet és a kötés változásait a katalitikus folyamatok alatt. A módszerrel szemben támasztott fontos követelmény, hogy a meglehetősen rövid idő alatt lejátszódó felületi átrendeződést nagy sebességgel, dinamikus körülmények között is ki tudja mutatni. Ebből a szempontból az STM sokat ígérő technikának látszik. Ilyen irányú vizsgálatok folyamatban vannak laboratóriumunkban.

A fordításban és a szerkesztésben két, jelenleg Berkeley-ben velem dolgozó magyar munkatársam, *Katona Tamás* és *Raskó János* volt segítségemre, akiknek ezúton mondok köszönetet.

Összefoglalás

Az átmeneti fémek felületének szerkezete és a heterogén katalitikus reakciók közötti kapcsolat vizsgálatával több évtizede foglalkozik a szerző. E közleményben áttekintést ad arról, hogy hogyan változtak ezalatt elképzelései az adszorbeált réteg atomi molekuláris szerkezetéről és a katalízis alapvető kérdéseiről. Számos példát mutat be, elméleti fejtegetései alátámasztásául, olyan molekuláris jelenségekről, melyek a felületek kémiai reakcióképességét megnövelik.

Molecular adsorption and catalysis: surface chemistry of transition metals.

G.A. Somorjai

The author has been concerned with studies on the correlation between the surface structure of transition metals and heterogeneous catalytic reactions for several decades. The present contribution provides a survey of the development of the author's concepts during this period concerning the atomic/molecular structure of adsorbed layers and the basic problems of catalysis. Several examples are presented to support theoretical considerations on molecular phenomena which enhance the reactivity of surfaces.

IRODALOM

[1] *G.A. Somorjai*, in "Chemistry in Two Dimensions: Surfaces", Cornell University Press, Library of Congress Catalog Card No. 80-21443, 1981.
[2] *S.W. Wang, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai*: Adv. in Quantum Chem., *20.* 2. 1989.
[3] *F. Jona, P.M. Markus*, in "The Structure of Surfaces", Springer Verlag, Berlin, p.80, 1988.
[4] *X.-G. Yhang, M.A. Van Hove, P.J. Rous, D. Tobin, A. Gonis, J.M. MacLaren, K. Heinz, M. Michl, H. Linder, K. Muller, M. Ehsasi, J.H. Block, G.A. Somorjai*: Phys. Rev. Lett., közlés alatt.

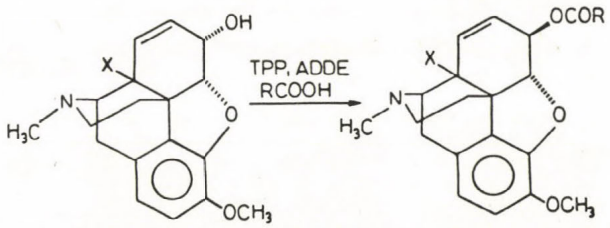
[5] *M.A. Van Hove, M.W. Weinberg, C.M. Chan*: Low Energy Electron Diffraction, Springer Verlag, Berlin, 1986.
[6] *M.A. Van Hove, G.A. Somorjai*: Progress in surface Science, *90.* 201. 1989.
[7] *G.A. Somorjai*: Phys. Chem., *94.* 1013. 1990.
[8] *G.A. Somorjai*, in Bonding Energies and the Thermodynamics of Organometallic Reactions, "Adsorbate Induced Restructuring of Surfaces. The Surface Thermodynamic Puzzle", Chapter 15. ACS volume, 1990.
[9] *J.H. Overferko, D.P. Woodruff, B.W. Holland*: Surf. Sci., *87.* 357. 1979.
[10] *C. Woell, R.J. Wilson, S. Chang, H.C. Zend, K.A.R. Mitchel*: Phys. Rev. B., *42.* 11926. 1990.
[11] *W. Nichtl-Pecher, W. Oed, H. Landskron, K. Muller*: Vacuum, *41.* 297. 1990.
[12] *A. Wander, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai*: Phys. Rev. Lett., közlés alatt
[13] *M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian, L.L. Kesmodel, G.A. Somorjai*: Surf. Sci., *103.* 189. 1981.
[14] *G. Ertl*: Ber. Buns. Phys. Chem., *98.* 284. 1986.
[15] *G. Ertl*: Catal. Lett., *9.* 219. 1991.
[16] *R.C. Yeates, J.E. Turner, A.J. Gellmann, G.A. Somorjai*: Surf. Sci., *149.* 175. 1985.
[17] *G.A. Somorjai*: Catal. Lett., *7.* 169. 1990.
[18] *G.A. Somorjai, B. Bent*: J. Adv. Coll. Interface Sci., *29.* 223. 1988.
[19] *G.A. Somorjai*: Pure and Appl. Chem., *60.* 1499. 1988.
[20] *G.A. Somorjai, B. Bent, C.M. Mate, J.E. Crowell, B.E. Koel*: J. Phys. Chem., *91.* 1493. 1987.
[21] *G.A. Somorjai, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove*: Surf. Sci., *189.* 1. 1987.
[22] *G.A. Somorjai, H. Ohtani, M.A. Van Hove*: ICSOS Proc. (1987), Appl. Surf. Sci., *33.* 254. 1988.
[23] *G.A. Somorjai, H. Ohtani, M.A. Van Hove*: J. Phys. Chem., *92.* 3974. 1988.
[24] *H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, E.E. Latta*: Surf. Sci., *43.* 462. 1974.
[25] *A.B. Anderson*: J. Am. Chem. Soc., *99.* 696. 1977.
[26] *D.R. Strongin, G.A. Somorjai*: J. Catal., *109.* 51. 1988.
[27] *Y.L. Lam, J. Criado, M.Boudart*: Nouv. J. Chim., *1.* 461. 1977.
[28] *K.J. Williams, A.B. Boffa, M.E. Levin, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai*: Catal. Lett., *5.* 385. 1990.

Kalifornia, Berkeley Egyetem
Érkezett: 1991. X. 18.
Közlésre elfogadtuk: 1991. X. 29.

Kísérletek a 14-klór- és 14-bróm-izokodein előállítására

SIMON CSABA és HOSZTAFI SÁNDOR
Alkaloida Vegyészeti Gyár, 4440 Tiszavasvári
MAKLEIT SÁNDOR
Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen

A közelmúltban számoltunk be[1] néhány izokodein- és izomorfin-származék előállításáról a Mitsunobu-reakció[2] segítségével. Az általunk kidolgozott módszer az eddig ismert eljárásoknál jobb hozammal eredményezte a kívánt vegyületeket és számos új származék előállítását is lehetővé tette. A Mitsunobu-reakció kemoszelektivitását kihasználva célul tűztük ki az irodalomból ismert 14-klór-kodein[3] (**1**) és 14-bróm-kodein[4,5] (**2**) eddig nem ismert 6β epimerjeinek előállítását. Mivel számítottunk arra az allilhelyzetű halogének jelenléte miatt, hogy az észterek hidrolízisét nagyon enyhe körülmények között kell majd végrehajtani, karbonsavkomponensként *p*-nitrobenzoesavat és klór-ecetsavat választottunk. **1**-ből és **2**-ből kiindulva a szokásos reakciókörülmények között minden nehézség nélkül sikerült a megfelelő karbonsavésztereket előállítanunk (**3**–**6**).

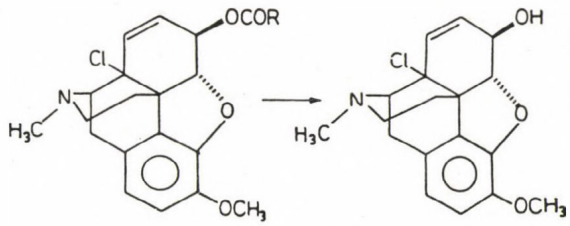


1 X = Cl
2 X = Br

3 X = Cl, R = $C_6H_4NO_2$-p
4 X = Cl, R = CH_2Cl
5 X = Br, R = C_6H_4NO-p
6 X = Br, R = CH_2Cl

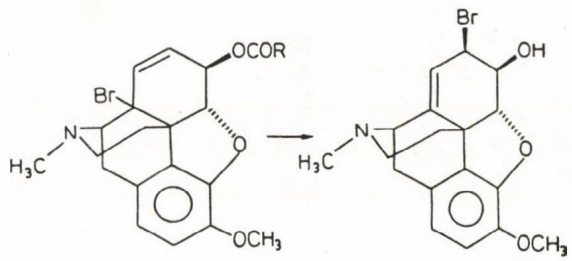
5 előállításáról és nátrium-aziddal történő reakciójáról a közelmúltban már beszámoltunk[6].

Az ily módon előállított észterek dezacilezésére két módszert próbáltunk ki. A *p*-nitrobenzoesavésztereket (**3**, **5**) vízmentes metanolban katalitikus mennyiségű nátrium-metilát jelenlétében próbáltuk hasítani. **3**-ból a kívánt 14-klór-izokodein (**7**) képződött, míg **5**-ből kiindulva, a bróm allilvándorlása miatt 7β-brómizoneopint (**8**) sikerült izolálnunk. A klór-ecetsavészterek hasítását 5%-os nátrium-hidrogénkarbonátot tartalmazó vízmentes metanolban végezve hasonló eredményre jutottunk (**4** → **7**; **6** → **8**).



3 R = $C_6H_4NO_2$-p
4 R = CH_2Cl

7



5 R = $C_6H_4NO_2$-p
6 R = CH_2Cl

8

Kísérleti rész

Eljárás 14-klór- és 14-bróm-izokodein észtereinek előállítására

10 mmol 14-halogén-szubsztituált kodeint (**1** ill. **2**) és 20 mmol trifenilfoszfint, 20 mmol karbonsavat 100 ml szárított benzolban oldunk, amelyhez 20 mmol azodikarbonsav-dietilészter 10 ml szárított benzolos oldatát csepegtettük.

A reakcióelegyet 1 órán át szobahőmérsékleten kevertettük.

A reakció lejátszódása után az elegyből kristályosan kivált anyagot kiszűrtük és a szűrletet bepároltuk. Etanolból kristályosítva nyertük a kívánt terméket.

14-klór-izokodein-p-nitro-benzoát (**3**)

Kitermelés: 77,6%

$C_{25}H_{23}N_2O_6Cl$ M: 482,91
Op: 167–169°C $[\alpha]_D = -178{,}35$
($c = 0{,}5$, $CHCl_3$)

Elemanalízis:

számított: N%=5,80; Cl%=7,34
talált: N%=5,81; Cl%=7,31

MS: m/e = 482 [M^+]; 447 [M^+ –35];

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; δppm): 2,47 (s, 3H, NCH_3), 3,87 (s, 3H, OCH_3); 4,93 (s, 1H, C_5H); 5,58 (d, 1H, C_6H), 6,13 (m, 2H, C_7H, C_8H); 6,67 (ABq, 2H, ArH); 8,3 (m, 4H, $OCOC_6H_4NO_2$)

14-klór-izokodein-klór-acetát (**4**)

Kitermelés: 98,2%

$C_{20}H_{21}NO_4Cl_2$ M: 410,29
Op: 184–186°C $[\alpha]_D = -180,55$ (c = 0,5, $CHCl_3$)

Elemanalízis:

számított: N%=3,41; Cl%=17,28
talált: N%=3,40; Cl%=17,26

MS: m/e = 409 [M^+]; 374 [M^+ –35];

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; δppm): 2,45 (s, 3H, NCH_3), 3,87 (s, 3H, OCH_3); 4,1 (m, 2H, $ClCH_2COO$); 4,73 (s, 1H, C_5H), 5,43 (d, 1H, C_6H); 6,03 (m, 2H, C_7H, C_8H); 6,67 (ABq, 2H, ArH)

14-bróm-izokodein-p-nitro-benzoát (**5**)

Kitermelés: 75,9%

$C_{25}H_{20}N_2O_6Br$ M: 527,37
Op: 129–131°C $[\alpha]_D = -122,1$ (c = 2,0, $CHCl_3$)

Elemanalízis:

számított: N%=5,3; Br%=15,15
talált: N%=5,17; Br%=15,68

MS: m/e = 526 [M^+]; 447 [M^+ –79]; 281 [M^+ –245];

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; δppm): 2,45 (s, 3H, NCH_3), 3,87 (s, 3H, OCH_3); 4,9 (s, 1H, C_5H); 5,57 (d, 1H, C_6H), 6,02 (dd, 1H, C_7H); 6,22 (d, 1H, C_8H); 6,67 (ABq, 2H, ArH); 8,3 (4H, $OCOC_6H_4NO_2$)

14-bróm-izokodein-klór-acetát (**6**)

Kitermelés: 72,9%

$C_{20}H_{21}NO_4BrCl$ M: 454,76
Op: 223–225°C $[\alpha]_D = -112,59$ (c = 0,5, $CHCl_3$)

Elemanalízis:

számított: N%=3,08; Br%=17,57; Cl%=7,80
talált: N%=2,93; Br%=17,58; Cl%=7,81

MS: m/e = 453 [M^+]; 374 [M^+ –79]; 280 [M^+ –173];

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; δppm): 2,47 (s, 3H, NCH_3), 3,87 (s, 3H, OCH_3); 4,1 (m, 2H, $OCOCH_2Cl$); 4,77 (s, 1H, C_5H), 5,45 (d, 1H, C_6H); 5,97 (m, 1H, C_7H); 6,25 (d, 1H, C_8H), 6,67 (ABq, 2H, ArH)

A p-nitro-benzoesavészterek hasítása

2 mmol *p*-nitro-benzoesavésztert 60 ml metanolban oldottunk és ahhoz néhány csepp 0,1 M nátrium-metilát oldatot adtunk. A reakcióelegyet 0°C-on kevertettük, a reakció lejátszódása után a reakcióelegyet kloroformmal hígítottuk és vízzel mostuk, majd szárítottuk. Bepárlás után kristályosítottuk.

14-klór-izokodein (**7**)

(etil-acetátból kristályosítva a hozam 28,9%)

$C_{18}H_{20}NO_3Cl$ M: 333,81
Op: 128–131°C

Az anyag bomlékonysága miatt forgatóképességét és elemi összetételét nem tudtuk meghatározni.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; δppm): 2,45 (s, 3H, NCH_3), 3,87 (s, 3H, OCH_3); 4,2 (dd, 1H, C_6H); 4,85 (s, 1H, C_5H); 6,1 (m, 2H, C_7H, C_8H); 6,67 (ABq, 2H, ArH)

7β-bróm-izoneopin (**8**)

(etil-acetátból kristályosítva a hozam 26,3%)

$C_{18}H_{20}NO_3Br$ M: 378,27
Op: 203–204°C

Az anyag bomlékonysága miatt forgatóképességét és elemi összetételét nem tudtuk meghatározni.

MS: m/e = 297 [M^+ –80];

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; δppm): 2,47 (s, 3H, NCH_3); 3,28 (d, 1H, $C_{10}H$); 3,50 (dd, 1H, C_6H); 3,63 (d, 1H, C_9H); 4,63 (dd, 1H, C_7H); 4,80 (d, 1H, C_5H); 5,85 (d, 1H, C_8H); 6,67 (ABq, 2H, ArH)

A klór-ecetsavészterek hasítása

0,5 klór-ecetsavésztert adtunk 1,5 g nátrium-hidrogénkarbonát 30 ml absz. metanolos szuszpenziójához. A reakcióelegyet 10 percig 0°C-on kevertettük, majd kloroformot adtunk a reakcióelegyhez és vízzel mostuk. A kloroformos fázist szárítottuk és bepároltuk.

14-klór-izokodein (**7**)

(etil-acetátból kristályosítva, hozam: 46,7%)

7β-bróm-izoneopin (**8**)

(etil-acetátból kristályosítva, hozam: 50,5%)

Összefoglalás

A Mitsunobu-reakciót hasznosítva 14-klór-kodeinből *p*-nitro-benzoesavat ill. klór-ecetsavat alkalmazva előállítottuk a 14-klór-izokodeint, míg 14-bróm-kodeinből azonos feltételek mellett az epimerizációt a bróm allilvándorlása is kísérte és így 7β-bróm-izoneopinhoz jutottunk.

Attempts for the preparation of 14-chloro- and 14-bromoisocodeine. *Cs. Simon, S. Hosztafi* and *S. Makleit*

Mitsunobu's reaction of 14-chlorocodeine with *p*-nitrobenzoic acid or chloroacetic acid afforded 14-chloroisocodeine while the 14-bromocodeine gave 7β-bromoisoneopine as a result of allylic displacement and epimerization under the same reaction conditions.

IRODALOM

[1] *Cs. Simon, S. Hosztafi, S. Makleit*: Synth. Comm., *21*. 407. 1991.

[2] *O. Mitsunobu*: Synthesis, 1. 1981.

[3] *S. Makleit, S. Berényi, R. Bognár*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *94*. 165. 1977.

[4] *H. Conroy*: J. Am. Chem. Soc., *77*. 5960. 1955.

[5] *K. Abe, Y. Nakamura, M. Onda, S. Okuda*: Tetrahedron, *27*. 4495. 1971.

[6] *Cs. Simon, S. Makleit*: Heterocycles, *31*. 787. 1990.

Tiszavasvári, Alkaloida Vegyészeti Gyár

Érkezett: 1991. XI. 9.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XI. 25.

Vizsgálatok polielektrolit géleken, I.

Poli(vinilalkohol, vinilszulfátészter só) kopolimerek kíméletes szintézise és analízise

NAGY MIKLÓS

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32.

Disszociábilis csoportokat, azaz alkalmas körülmények között árnyékolt elektrosztatikus töltéseket hordozó makromolekulák, a polielektrolitok tanulmányozásával régóta és igen sok aspektusból foglalkozik a szakirodalom[1–3]. A témakör biológiai–biokémiai jelentősége nyilvánvaló, a kolloidkémián belül pedig az ilyen anyagok adszorpciójával, diszperziós kolloidok stabilitására gyakorolt hatásával kapcsolatban találhatunk érdekes munkákat[4–6]. A polielektrolitok gyakorlati alkalmazásai közül az igen széles körben elterjedt ioncserélő rendszereket (víztisztítás, kromatográfia) és a nagyhatású flokkulálószereket említjük meg.

Ami a tudományos vizsgálatokhoz felhasznált modellrendszereket illeti — különösen a korábbi munkákban — gyakran találkozunk a poli(akrilsav)-val, ill. ennek különféle származékaival[7–9]. Más kémiai felépítésű polianinok között leírták a poli(vinilalkohol) (PVA) foszforilezett, szulfonált, ill. szulfátészterezett származékának szintézisét és a termékek vizsgálatát[10–12].

A szulfátészterezett PVA-származékok előállításával kapcsolatos előzetes vizsgálataink döntően e kopolimerek biológiai aktivitása és szerkezete közötti kapcsolat felderítésére irányultak. A szulfátészterezett PVA-bázisú kopolimerek ugyanis bizonyos szulfáttartalom felett a heparinnal összemérhető hatást gyakorolnak a véralvadás folyamatára[13,14] s az újabb, kooperációban végzett kutatásaink szerint e származékok — bizonyos típusú vírusokra, így többek között a HIV-re nézve — jelentős antivirális hatást is mutatnak[15,16]. A fenti kutatási vonal a tapasztalatoknak megfelelően döntően a nagyobb (>25–30 mól% vinil-szulfát) szulfáttartalmú vagy más szóval, a viszonylag nagyobb lineáris töltéssűrűségű polielektrolitok szintézisét és vizsgálatát igényelte.

Abból a célból, hogy a PVA-bázisú polielektrolitok szintézisével és kolloidfizikai tanulmányozásával kapcsolatos munkáinkat a laboratóriumunkban több évtizede folyó, PVA-ra vonatkozó kutatásainkkal minél teljesebb összhangba hozhassuk, olyan polielektrolit-mintákra volt szükségünk, amelyek egyfelől lefedik a szükséges töltéssűrűség-tartományt, másfelől pedig lehetővé teszik azt, hogy a nem szubsztituált vinilalkohol ismétlődő egységeken keresztül az eddig jól bevált módszerrel ezeket a mintákat térhálósíthassuk.

A szakirodalomban a fenti feladat megoldására vonatkozóan nem találtunk céljainknak megfelelő adatokat, ezért célul tűztük ki olyan szintéziseljárás kidolgozását, amelynek segítségével — elsősorban a kis töltéssűrűségek tartományában — jól szabályozott módon, homogén fázisú reakcióban állíthassunk elő a bomlás jeleit (pl. elszíneződést) nem mutató, stabil terméket.

Kísérleti rész

Kísérleti anyagok

A poli(vinilalkohol vinilszulfát) kopolimerek szintézisével kapcsolatos *előkísérleteinkhez* a Rhodoviol 16/20 márkanevű (Rhone-Poulenc, Franciaország) poli(vinilalkohol)-t tisztítás és hidrolízis nélkül használtuk fel. A minta a gyártó adatai szerint 2–3 mól% vinil-acetát egységet tartalmazott, átlagos molekulatömege, viszkozimetriás mérések alapján, $0{,}8–1{,}0 \cdot 10^5$ volt.

A kopolimer-szintézis reprodukálhatóságának tanulmányozásához, az analitikai módszer kidolgozásához, valamint a polielektrolit-gélek előállításához szükséges nagyobb tömegű mintákat a Poval 420 márkajelű (Kuraray, Japán) ipari termék hidrolízisével és részleges frakcionálásával nyert tiszta poli(vinilalkohol) szulfátészterezésével állítottuk elő. E minta viszkozimetriás átlagos molekulatömege $1{,}4–1{,}6 \cdot 10^5$ volt. A tisztítási-frakcionálási eljárást korábban már több alkalommal közöltük[17,18], ezért itt nem részletezzük.

A szulfátészterezési reakció molekulatömegfüggésének tanulmányozására a Mowilith 20 márkanevű (Hoechst, NSzK) poli(vinil acetát) hidrolízisével kapott viszonylag kis ($\sim 2 \cdot 10^4$) átlagos

molekulatömegű poli(vinilalkohol) mintát használtuk.

A homogén fázisú szulfátészterezési reakcióhoz analitikai célokra ajánlott 96 m/m %-os kénsavat (Carlo Erba) alkalmaztunk. A kénsav pontos koncentrációját szintézis előtt acidimetriás titrálással ellenőriztük. A szükséges hígabb kénsavoldatokat (az előkísérleteket kivéve) — tömegszerinti összemérés alapján — desztillált vizes hígítással állítottuk elő.

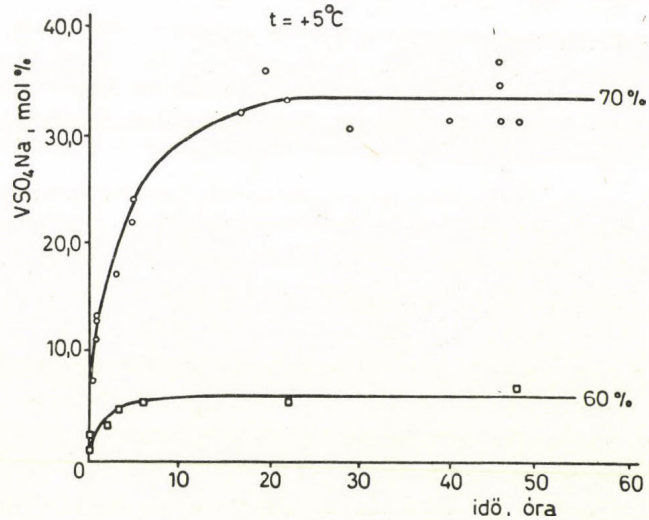
A vezetőképességi titráláshoz szükséges mérőoldatokat analitikai tisztaságú NaOH-ból készítettük. A lúgos mérőoldatok faktorát káliumhidrogén-jodáttal határoztuk meg.

A polielektrolit oldatok tisztításához, ill. a szulfátészterezett termékek dialízises kinyeréséhez cellulóz-acetát-alapú dialízishűvelyt (Kalle, NSzK) alkalmaztunk. A vezetőképességi titrálásoknál felhasznált desztillált víz fajlagos vezetőképessége $3–5 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1}cm^{-1}$ intervallumban változott. A szintetizált polielektrolitokat H^+-formában szükség esetén Varion KS kationcserélő gyanta segítségével állítottuk elő.

Kísérleti módszerek

A szulfátészterezési reakció kivitelezése:

Az előzetes irodalmi adatok szerint[19] a poli(vinilalkohol) kénsavas közegben való szulfátészterezése egyensúlyi reakció, amelynek azonban sem az időbeli lefutásáról, sem pedig a kénsav koncentrációjának pontos szerepéről nem közöltek a célkitűzésünknek megfelelő adatokat. Ezért tájékozódási jelleggel kísérleteket végeztünk a fenti tényezők tanulmányozására. E kísérleteknél a +5°C-ra előzetesen lehűtött koncentrált kénsav szükséges mennyiségét lassan, keverés közben adagoltuk az 5–10 m/m %-os vizes poli(vinilalkohol) oldathoz, amelyet kívülről sós jéggel hűtöttünk. A fokozatosan növekvő kénsavtartalmú elegy hőmérsékletét +10°C alatt tartottuk, s a kénsav adagolásának befejeztével a reakcióelegyet zárt edényben +5°C-os hőmérsékletű hűtőszekrénybe helyeztük. A reakcióelegyből különböző időpontokban mintákat vettünk, s a szulfátészterezési reakciót az elegy kénsav-koncentrációjának erőteljes (kb. 20%-ra való) csökkentésével leállítottuk. (Tapasztalataink szerint 50 m/m %-nál kisebb kénsavkoncentrációnál az észterezési reakció nem játszódik le.) A H^+-formájú polielektrolitot a kénsavtól dialízissel megtisztítottuk, majd meghatároztuk a polimer összetételét (lásd később). Ezen előkísérletek alapján kitűnt, hogy a rendszerben lévő kénsav koncentrációjával, ill. a reakcióidővel széles határok között szabályozható e kopolimerek szulfátészter-tartalma, s egy adott kénsav-koncentrációnál az „egyensúlynak" megfelelő kopolimer-összetétel 15–20 óra alatt érhető el. A folyamat megfordíthatóságát nem tanulmányoztuk, ezért „egyensúlyról" csupán a poli(vinilalkohol) más savval, pl. ecetsavval való észterezésénél bizonyítottan fennálló egyensúly alapján beszélhetünk[20,21]. Kísérleti adatainkat az 1. ábrán foglaltuk össze. Ezekből kitűnik az is, hogy a szintézis reprodukálhatóságát (a pontok szórása a görbék mentén viszonylag nagy) döntő módon befolyásolja a reakcióelegy összetételének pontossága. Ez kitűnt abból is, hogy a fenti előkísérletek során az elegyeket térfogatra mértük össze, így a pontos, valódi kénsavkoncentráció helyett itt annak csak egy névleges értékéről beszélhetünk. Nem találtuk megfelelőnek a különböző összetételű kopolimerek előállítására a különböző időpontokban leállított reakció módszerét sem. Ezért a továbbiakban mind a kisebb, mind pedig a későbbi vizsgálatokhoz szükséges nagyobb mennyiségű (~20 g) minták szintézisénél az elegyek öszetételét tömegmérések alapján állítottuk be.



1. ábra

A poli(vinilalkohol, vinil-szulfátészter) (PVS)-kopolimerek összetételének függése a reakcióidőtől. (A görbék mellé írt számok a kénsav névleges koncentrációját jelentik.)

A fenti tapasztalatok értékelése alapján a szulfátészterezési reakciót az alábbiak szerint végeztük.

Az adott mennyiségű tisztított PVA-ból ismert összetételű (közelítőleg 10 m/m %-os) oldatott készítettünk desztillált vízzel. Ebből ismert tömegű részletet mértünk be a szükséges térfogatú főzőpohárba, majd ezt sózott jég közé he-

lyezve megkezdtük a rendszer hűtését 0°C-ra. Ezután ehhez kis részletekben előzetesen +5°C-ra hűtött, ellenőrzött összetételű koncentrált (92–96 m/m %-os) kénsavat adagoltunk keverés közben. A kénsav adagolásának sebességét a hűtött rendszer hőmérséklete határozta meg: ez szintéziseink során nem lépte túl a +8–10°C-os határt. Ezután visszaméréssel meghatároztuk a vizes PVA-oldathoz adott kénsav tömegét s a szirupszerű, színtelen elegyet parafilmmel lezárva 24 órára +5°C-os hűtőszekrénybe helyeztük. Az észterezési reakció leállítása céljából az elegyet keverés közben lassan közel háromszoros mennyiségű, +5°C-os desztillált vízbe csurgattuk.

A szintézisek során a egyik legnagyobb technikai nehézséget a H^+-formában lévő szulfátészterezett polimereknek a 25–30 m/m %-os kénsavtartalmú elegyből való kinyerése okozta. Kísérleteket végeztünk különböző, vízzel elegyedő oldószereknek, mint pl. aceton, metilalkohol, etilalkohol kicsapószerként való alkalmazásával kapcsolatosan, azonban ezzel a módszerrel csak jelentős anyagveszteség árán lehetett volna a szulfátészterezett terméket kinyerni a reakcióelegyből.

A másik lehetőség — amelyet végülis sikeresen alkalmaztunk — a kénsavas polimeroldatnak desztillált vízzel szembeni dialízise volt. Ezt az alábbiak szerint végeztük:

A meghígított kénsavas polimeroldatot 5,5 cm átmérőjű dializáló hártyába töltöttük, amelyet azonnal nagymennyiségű (6–8 l) desztillált vízbe merítettünk. A dialízis e kezdeti szakaszán a desztillált vizet óránként 4–5 alkalommal cseréltük, ezáltal a hártyán belüli kénsavkoncentráció igen gyorsan csökkent. Ezután az oldatot új dializáló hártyába töltöttük és a dialízist kisebb külső térfogaton folytattuk. Az első, gyors szakaszon a kénsavnak a polimeroldatból való kidiffundálását a külső oldat pH-jának változásával követtük, majd a pH 3–4 közötti értékektől kezdve mértük a külső folyadék elektromos vezetőképességét. A kisebb térfogatokon a dialízist végülis addig folytattuk, amíg a külső folyadék vezetőképessége tartósan el nem érte a dialízishez felhasznált desztillált víz vezetőképességét. Ezután a dializált polimeroldatot két részre osztottuk. Egy kisebb aliquot részt analitikai célokra használtunk fel, az oldat zömét brómtimolkék indikátor mellett 0,1 M vagy 0,50 M NaOH oldattal semlegesítettük, majd a semleges oldatot Rotadest vákuumbepárlón ~5 m/m % koncentrációjúra töményítettük. A tömény, neutrális polielektrolit-oldatot polietilén fóliára öntöttük és 50–60°C-on szárítószekrényben beszárítottuk. A légszáraz filmet ugyanezen a hőmérsékleten vákuumban súlyállandóságig szárítottuk, majd az anyagmérleg kiszámításához a tömegét megmértük. A filmet ezután feldaraboltuk, és további felhasználásig légmentesen lezárva +5°C-on tároltuk.

A fenti módszerrel igen nagyszámú, széles határok között változó összetételű kopolimert állítottunk elő, s tapasztalataink szerint a kitermelés elérte a 91–95%-ot. A megadott módon tárolt termékek döntő többsége színtelen volt, csak a nagyobb (>30 mól%) szulfáttartalmúak mutattak halvány sárga elszíneződést. E kopolimerek stabilitását jelzi, hogy több év után újból meghatározva összetételüket azt azonosnak találtuk a kiindulási anyagokéval.

A szulfátészterezett polimerek vezetőképességi titrálása:

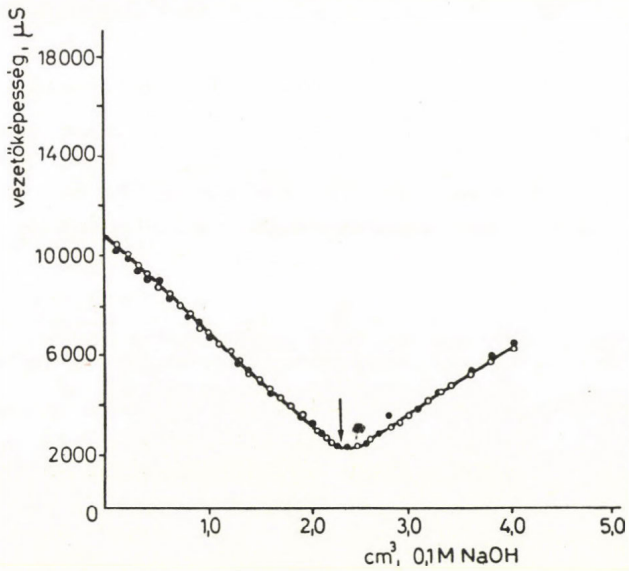
A vezetőképességi titrálásokhoz felhasznált mérési elrendezés öt fő részből, a házi tervezésű, üvegből készült, 30 cm^3 térfogatú, termosztáló köpennyel ellátott, zárt vezetőképességi cellából (amelybe 0,8 cm^2 felületű, platinakorommal bevont platinaelektródokat építettünk be), a váltóáramú hídból (Radelkis konduktométer, type OK 102/1), az ultratermosztát egységből, a konduktométerhez csatlakoztatható írószekezetből (LKB 2066 2-channel potentiometer recorder), valamint a lúg adagolására szolgáló, Radelkis gyártmányú, 10 cm^3-es automata mikrobürettából állt.

Méréseink megkezdése előtt standard ellenállás-szekrény segítségével a teljes mérési tartományban ellenőriztük a konduktométer által mutatott vezetőképességi értékek helyességét és azt találtuk, hogy a leolvasott skálaértékek átlagosan 1% hibahatáron belül jól mutatják az aktuális vezetőképességet.

A cellába helyezett 0,1 fokos osztású hőmérővel végzett méréseink szerint a hőmérsékletingadozás 25°C-on nem haladta meg a néhány század fokot. Ismert fajlagos ellenállású KCl-oldattal meghatároztuk a cellaállandót is: ennek értéke 0,29 volt.

Az automata büretta nyomóágához ~1 mm belső átmérőjű polietiléncsövet csatlakoztattunk, amely lehetővé tette a titráló oldat 10–20 μles pontosságú adagolását. A vezetőképességi cellába kétjelű, kalibrált pipettával 20,00 cm^3 oldatot pipettáztunk, amelyet titrálás közben mágneses keverővel intenzíven kevertettünk. Itt szükséges megemlítenünk azt, hogy az írószerkezettel regisztrált titrálási görbék alakja — különösen a

mérés szempontjából kritikus tartományban — eltért a nem automatizált rendszeren felvett görbékétől, ezért a jelenlegi munkában közölt titrálási görbéket a mérő rendszer „kézi" vezérlésével vettük fel. Mivel a lúg adagolására szolgáló vékony polietiléncsövet bemerítettük a titrálandó savas oldatba, alapvető kérdés volt az adagolás sebességének helyes megválasztása. A túl lassú adagolás ugyanis a csőből az oldatba megindult diffúzió miatt hamisíthatta meg a mikrobürettán leolvasott térfogati értékeket, a túl gyors adagolás pedig — a nem kellő mérvű keveredés következtében — helytelen vezetőképességi értékek leolvasásához vezetett volna. Tapasztalatunk szerint a 50 μl/perc adagolási sebesség mellett kaptuk meg a megfelelő és reprodukálható titrálási görbéket. Itt említjük meg azt is, hogy e titrálások során a titrálandó oldathoz minden esetben adtunk három csepp bróm-timolkék indikátort, s így mind a pH = 7-hez tartozó, mind pedig a vezetőképességi görbéből leolvasható végpontot meghatározhattuk. A két végpont minden esetben jól egyezett egymással.



2. ábra

PVS-minta tipikus konduktometriás titrálási görbéje. (Az eltérő jelölések a független párhuzamos mérést jelentik.)

Egy tipikus konduktometriás titrálási görbét a 2. ábrán mutatunk be. A független párhuzamos mérések jól jelzik a mérés reprodukálhatóságát.

A fajlagos fogyás (cm^3 0,1 M NaOH/g száraz polimer) meghatározásához 20,00 cm^3 titrálandó oldathoz a végpontnak megfelelő mennyiségű, a titráláshoz felhasznált 0,1 vagy 0,05 M karbonátmentes NaOH-oldatot adtunk, majd a semlegesített oldatot bemérőedénybe átmosva előbb vízfürdőn bepároltuk, azután vákuumban 80°C-on súlyállandóságig szárítottuk.

A jelentős számú mérésre vonatkozó adataink szerint a „vezetőképességi" végpont reprodukálhatósága ± 50 μl körül mozgott.

A kopolimerek összetételének számítása a titrálási adatokból:

Ismert kémiai szerkezetű (A és B típusú) ismétlődő egységekből felépülő kopolimerek összetételét célszerű az A vagy B jelű egységek mól%-ban kifejezett koncentrációjával jellemezni. Az X_A% tehát szemléletesen megadja azt, hogy száz ismétlődő egységből hány db az A, míg a $(100-X_A)$% a B egységek számát jelenti. Ha a két egység valamelyike olyan funkciós csoportot hordoz, amely pl. titrálható, akkor ismeretlen összetételű kopolimer esetében kísérletileg csupán az egységnyi tömegű mintára vetített sav- vagy lúgfogyás adható meg. (Ha az anyag kémiai felépítése sem ismert, vagy túl sok egyéb komponenst tartalmaz, akkor az ilyen rendszerek pl. a vegyészi gyakorlatban elterjedt savszámmal jellemezhetők. Ebben az esetben viszont az összetételre semminemű következtetést nem vonhatunk le.)

Egy kopolimer összetételének a titrálási adatokból való kiszámításához induljunk ki a következőkből:

1 gramm mol 100-as polimerizációs fokú minta tömege:

$$M_{100} = M_A X_A + M_B(100 - X_A), \qquad (1)$$

ahol M_A ill. M_B a megfelelő ismétlődő egységek molekulatömege. Az M_{100} tömegű mintában lévő A-típusú egységek mólszáma tehát X_A. Az (1) egyenlet alapján kiszámítható az 1 g mintában levő A egységek mólszáma:

$$y = \frac{X_A}{M_A X_A + M_B(100 - X_A)} \qquad (2)$$

Mivel a kísérletileg meghatározható mennyiség (esetünkben) az 1 g tömegű mintára fogyó, adott normalitású lúg mennyisége (térfogata), Z, ezért a (2) egyenletből

$$Z = \frac{10^4 \cdot X_A}{M_A X_A + M_B(100 - X_A)} \qquad (3)$$

(A 10^4 szorzófaktor onnan adódik, hogy X_A mol titrálható csoport $X_A \cdot 10^4$ cm^3, 1.000 faktorú 0,1 M NaOH-ot fogyaszt. Más normalitás és faktor esetében természetesen más lesz a szorzófaktor is.) A (3) egyenletből X_A kifejezhető, mint a Z függvénye:

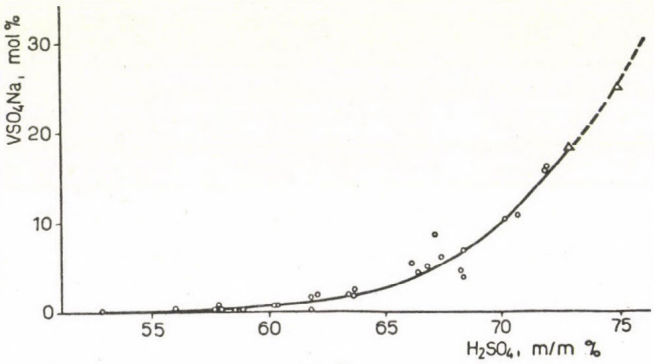
$$X_A = \frac{M_B}{\frac{100}{Z} - \frac{(M_A - M_B)}{100}} \qquad (4)$$

A (4) egyenlet világosan jelzi, hogy amennyiben az ismétlődő egységek molekulatömege különböző, akkor a mól%-ban kifejezett összetétel és a fajlagos titrálási érték között nem lineáris a kapcsolat. Ha $M_A = M_B$, akkor a (4) egyenlet nevezőjében szereplő második tag zérus, így

$$X_A = \frac{M_B \cdot Z}{100} \text{ vagy } \frac{M_A \cdot Z}{100} \qquad (5)$$

tehát lineáris összefüggés az összetétel és a fajlagos fogyás között csak akkor áll fenn, ha az ismétlődő egységek molekulatömege azonos.

A fenti, meglehetősen triviális meggondolásokat azért részleteztük, mert az irodalomban a kopolimerek összetételének kiszámítására vonatkozóan gyakran közölnek ismeretlen eredetű, sokszor inkorrekt összefüggéseket.

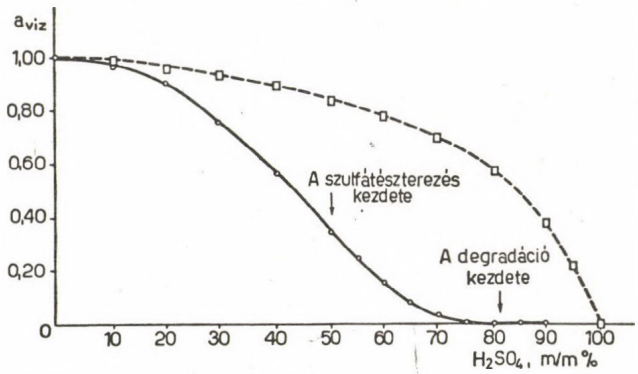


3. ábra

A poli(vinilalkohol, vinil-szulfátészter) kopolimerek összetételének függése a kiindulási kénsav-koncentrációtól.
o Poval 420 hidr.; △ Mowilith M20 hidr., Reakcióidő: 24 óra, $t = +5°C$

Kísérleti eredmények és megbeszélésük

A 24 órás, azaz az „egyensúlyi" reakcióidőre, a változó tömegű kiindulási mintákra vonatkozó kísérleti adatainkat a 3. ábrán foglaltuk össze. A kopolimer vinilszulfátészter-tartalmát az elegy kiindulási kénsav-koncentrációjának függvényében feltüntető görbe jelzi, hogy jó közelítéssel 50 m/m % kénsav-koncentráció alatt észlelhető módon nem képződik szulfátészter, 65 m/m % felett a reakció egyre inkább az észterképződés felé tolódik el, majd 80 m/m % felett megindul — feltehetően először vízkilépéssel — a poli(vinilalkohol) bomlása is. Ezt az jelzi, hogy ilyen tömény kénsav–víz elegyekben már a leggondosabban kivitelezett kísérleti körülmények mellett is megkezdődik a minták először enyhe sárgulása, majd hosszabb állásidő után barnás-lilás elszíneződése. Ennek oka valószínűleg az, hogy a poli(vinilalkohol) láncából kilépő víz nyomán konjugált-kettőskötésrendszer marad vissza, s a változó hosszúságú „polién" láncszakaszok változó spektrális tulajdonságú kromofor csoportokként viselkednek. Úgy tűnik, hogy a poli(vinilalkohol) bomlása ebben a vonatkozásban sok hasonlóságot mutat a poli(vinil-klorid) (PVC) termikus ill. termooxidatív bomlásával[22]. Az, hogy a kénsav–víz elegyek észterezési hajlama poli(vinilalkohol) esetében a 3. ábrán bemutatott jelleggörbét adja, a kénsavnak a reakcióban betöltött kettős szerepére utal: a kénsav itt egyrészt reakciópartner, másrészt közismert vízmegkötőképessége révén — koncentrációjától függően — vonja el az észterképződés során kilépő vizet, ami a reakciót természetesen az észterképződés felé tolja el. Ezt az elképzelésünket alátámasztandó, 4. ábrán a víznek a gőznyomásadatokból[23] számított aktivitását tüntettük fel a kénsav–víz elegyek tömeg %-ban kifejezett összetételének függvényében. Ugyanezen az ábrán bemutatjuk a víz móltörtjének függését is (ideális elegyközelítés) a tömeg %-os összetételtől.



4. ábra

A víz (teljes gőznyomásból számított) aktivitásának változása a kénsav tömeg %-ban kifejezett koncentrációjától +5°C-on.
$a_{víz} = x_{víz}$ görbe: —□—

Mivel számításaink szerint a kísérleti körülményeink között csupán csekély mennyiségű víz keletkezik, ezért a kénsav végső koncentrációját jó közelítéssel azonosnak vehetjük annak kiindulási koncentrációjával. Ahogyan az a 4. ábrából kivehető, a víz aktivitásának a 0,40 érték alá kell csökkennie ahhoz, hogy az észterképződés az adott idő alatt meginduljon, s nagyobb szulfáttartalmú kopolimerek csak akkor képződnek, ha a víz aktivitása igen kicsiny (<0,05) értékre csökken. A 80 m/m %-nál töményebb elegyekben — noha a víz móltörtje még igen magas (0,5–0,6) — a víz aktivitása már 10^{-2}–10^{-3} nagyságrendű, s itt a kénsav vízelvonó hatása már olyan erős, hogy nem csupán a reak-

cióban képződött vizet köti meg, hanem megkezdődik a poli(vinilalkohol)-ból a kémiailag kötött víz elvonása is. Itt a szulfátészterezési reakció párhuzamosan fut a PVA bomlási raeakciójával s a kénsav töménységének további növelésével ez utóbbi kerül túlsúlyba. A degradációs reakció végül a minta teljes lebomlásához, fokozatos elszenesedéséhez vezet. A fentiek tehát azt jelentik, hogy a kénsav–víz elegyek csupán egy meghatározott koncentrációtartományban alkalmasak a poli(vinilalkohol) szulfátészterezére, s ahogyan korábban láttuk, az észterezési hajlam szoros összefüggést mutat ezen elegy termodinamikai tulajdonságaival. Mindazonáltal a kísérleti feltételeink mellett sikerült rendkívül széles összetételi (vagy lineáris töltéssűrűségi) tartományban változó tulajdonságú kopolimereket szintetizálni, amelyek több szempontból is igen alkalmasnak bizonyultak az alapvető polielektrolit-tulajdonságok tanulmányozására. A legkisebb, mérhető mennyiségű szulfátésztert tartalmazó kopolimer összetétele 0,1 mól% körül alakult, ami azt jelenti, hogy minden ezredik ismétlődő egység hordoz erős elektrolitként disszociáló csoportot. Minthogy a vizsgálataink során alkalmazott PVA-minták polimerizációs foka $3–4 \cdot 10^3$ nagyságrendű, a legkisebb szulfátészter-tartalmú minták 3–4 darab árnyékolt töltést hordoznak *makromolekulánként*. A skála másik oldalán a bomlás nélkül előállítható nagyobb szulfátészter-tartalmú minták (25–30 mól%) állnak, melyek esetében már minden harmadik vagy negyedik ismétlődő egység hordoz elektromos töltéssel rendelkező csoportot. Nagy előnye kopolimerjeinknek pl. a változó mértékben neutrolizált csoportokat hordozó poli(akrilsav) ill. poli(metakrilsav) polielektrolitokkal szemben az, hogy a töltés kémiailag lokalizált s nem alakulhat ki belső ioncsere révén meglehetősen nehezen definiálható térbeli töltéseloszlás. A kis töltéssűrűségű mintáinkra jó közelítéssel alkalmazható a „pont"-töltés modell, míg a szulfáttartalom növelésével ez fokozatosan megy át a polielektrolitokkal foglalkozó elméleti munkákban található „vonal"-töltés modellbe[1,2]. Gyakorlati előnye a vinilszulfátészter-tartalmú kopolimereknek az, hogy — erős savról lévén szó — a disszociációs viszonyok kevésbé érzékenyek a vizes oldatok CO_2-szennyeződésére.

Tájékoztató jellegű vizsgálataink szerint a származékok jól térhálósíthatók glutardialdehiddel, s belőlük a PVA-hidrogélekhez hasonló mechanikai tulajdonságú gélek nyerhetők.

1. táblázat

Tájékoztató adatok a szulfáttartalom-meghatározás pontosságához

A kísérlet jele	H_2SO_4 m/m%	VSO_4Na, mol% vez. kép. titrálás	VSO_4Na, mol% potenciometrikus titrálás*
XIII.	63.8	2.40±0.05	2.47±0.05
XV.	66.1	5.50±0.10	5.52±0.15
XI.	67.1	8.90±0.20	9.04±0.15

* Ezeket a méréseket a Richter Gedeon Rt. analitikai laboratóriumában végezték.

További előnye a poli(vinilalkohol, vinilszulfátészter) kopolimereknek az, hogy a funkciós csoportokon keresztül összetételük a szokásos analitikai módszerekkel, pl. sav–bázis titrálással, jól reprodukálhatóan határozható meg. Laboratóriumunkban a vezetőképességi titrálást részesítettük előnyben, s a nagyszámú adatból adódó tapasztalataink azt mutatták, hogy az 1–30 mól% vinil-szulfátészter összetételi tartományban az összetétel-meghatározás relatív hibája 1–3% körül változott, a nagyon kicsiny (néhány tized mól%) szulfáttartalmú mintákra a relatív hiba közelítőleg egy nagyságrendet nőtt (10–30%). Méréseink megbízhatóságának ellenőrzésére három közepes töltéssűrűségű mintán, független laboratóriumban is végrehajtott potenciometrikus titrálást végeztünk. A mintánként 3–3 párhuzamos mérésből számított összetételi adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze. Ebből egyfelől kivehető az, hogy a kétféle titrálási módszer egyenértékűen alkalmazható, másrészt az, hogy a mérés relatív hibája az adott összetételi tartományban valóban 2% körül változik.

A szerző köszönettel tartozik *Kovács Gáborné* és *Jaksity Lászlóné* vegyésztechnikusoknak a kísérleti munkában való aktív részvételért, valamint *Csákány Judit*nak a kézirat gondos elkészítéséért. Köszönet illeti a *Richter Gedeon RT*-t a szintézissel kapcsolatos munkánk anyagi támogatásáért, *Löw Miklós*t, a kémiai tudomány doktorát az értékes diszkussziókért, valamint *Trischler Ferenc* analitikust a potenciometriás titrálások gondos elvégzéséért.

Összefoglalás

Poli(vinilalkohol) kénsav–víz elegyekkel való szulfátészterezési reakciójának tanulmányozása alapján megállapítottuk, hogy az adott hőmérsékleten (+5°C) az 50 m/m %-nál hígabb kénsav nem lép reakcióba a poli(vinilalkohol)-lal, míg a kénsavra nézve túlságosan tömény (> 80 m/m %) elegyekben — az észter képződése mellett — fokozatosan megindul a polimer bomlása, amit a nagyobb (> 30 mól%) szulfátészter-tartalmú minták enyhe elszíneződése is jelez. Mindamel-

lett a fenti koncentrációhatárok között sikerült olyan polielektrolit-kopolimereket szintetizálni, amelyekben az elektromos töltést hordozó csoportok koncentrációja nagyon széles tartományban változik (0,1–30 mól%), ezáltal e minták alkalmasak arra, hogy a lineáris és térhálós polielektrolitok különböző fizikai-kémiai tulajdonságait a lineáris töltéssűrűség függvényében tanulmányozhassuk.

Megállapítottuk azt is, hogy a kénsavnak a poli(vinilalkohol)-lal szemben mutatott reaktivitása erősen függ a víz termodinamikai aktivitásától kénsav–víz elegyekben.

Új számítási módszert dolgoztunk ki, abból a célból, hogy vezetőképességi vagy potenciometrikus titrálási adatokból megkaphassuk a szintetizált kopolimerek pontos összetételét.

Studies on polyelektrolyte gels, I. *M. Nagy*

A study of the esterification reaction of poly(vinyl alcohol) with sulfuric acid in solution at 5°C led us to the conclusion that below 50 per cent by mass the sulfuric acid does not react with PVA and at very high concentration (80 per cent by mass) in addition to the esterification the polymer begins to degrade gradually as indicated by the slight discoloration of the copolymer samples containing vinyl sulfate ester groups more than 30 mole per cent. However, betweeen these two limiting sulfuric acid concentrations polyeletrolyte molecules can be synthesized in a very wide range of charged group concentration (from 0.10 to approx. 30 mole per cent) thus allowing to investigate different physico-chemical properties of both linear and cross-linked polyelectrolytes as a function of the linear charge density.

It was pointed out that the reactivity of sulfuric acid strongly depends on the thermodynamic activity of water in sulfuric acid – water mixtures.

A new evaluation method was worked out in order to calculate the correct copolymer composition from conductometric or potentiometric titration data.

IRODALOM

1 *S.A Rice and M. Nagasawa*: Polyelektrolyte Solutions. A Theoretical Introduction Academic Press London – New York, 1961.

2 *A. Eisenberg and M. King*: Ion-Containing Polymers. Physical Properties and Structure Academic Press, New York, San Fancisco, London, 1977.

3 *H. Morawetz*: Macromolecules in Solution Interscience Publishers, New York, London, Sydney, chap. VII. 1966.

4 *R.A. Ruehrwein, A. Ward*: Soil Sci., *79*. 485. 1952.

5 *J. Gregory*: In Solid-Liquid Dispersions, Th. F. Tadros Ed. Academic Press, London, 1987, chap. 8.

6 *J. Gregory*: J. Colloid Interface Sci., *42*. 448. 1973.

7 *A. Katchalsky, O. Künzle, W. Kuhn*: J. Polymer Sci., *5*. 283. 1950.

8 *W. Kern*: Z. Phys. Chem., *A 181*. 240, 283. 1938.

9 *F.T. Wall, H. Terayam, S. Techakumpuch*: J. Polymer Sci., *20*. 477. 1956.

10 *G.C. Daul, J.D. Reid, R.M. Reinhardt*: Ing. Eng. Chem., *46*. 1042. 1954.

11 *W.H. Shakrey*: U.S. Pat., 2393347, 1942.

12 *A. Takahasi, M. Nagasawa, T. Kagawa*: Kogyo Kagaku Zasshi, *61*. 1614. 1958.

13 *K. Csomor, M. Nagy, R. Machovich*: Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung., *19*. 82. 1984.

14 *R. Machovich, M. Nagy, J. Györgyi-Edelényi, K. Csomor, I. Horváth*: Thrombosis and Haemostasis, *56*. 397. 1986.

15 *M. Baba, D. Schols, E. de Clerq, R. Pauwels, M. Nagy, J. Györgyi-Edelényi, M. Lőw, S. Görög*: Antimicrobial Agaents and Chemotherapy, *34*. 134. 1990.

16 *D. Schols, E. de Clerq, J. Balzarini, M. Baba, M. Witvrouw, M. Hosoya, G. Andrei, R. Schoeck, J. Neyts, R. Pauwels, M. Nagy, J. Györgyi-Edelényi, R. Machovich, I. Horvárth, M. Lőw, S. Görög*: Antiviral Chemistry and Chemotherapy, *1*. 233. 1990.

17 *Nagy M.*: Kandidátusi értekezés, Budapest, 1973.

18 *Nagy M.*: Kémiai Közlemények, *29*. 1. 1969.

19 *I.M. Fingauz, A.F. Vorobeva, G.A. Shirikova, M.P. Dokuchaeva*: J. Polymer Sci., *56*. 245. 1962.

20 *S. Sakaguchi*: "The mechanism of hydrolysis of polyvinyl acetate", in Polyvinyl Alcohol (ed. I. Sakurada), The Society of Polymer Science, Tokyo, 1956, pp. 43-55.

21 E.I. du Pont de Nemours and Co. U.S. Pat., 2 657 201, 1953.

22 *B. Wollmert*: Műanyagkémia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966.

23 *Preisich Miklós*: Vegyészek zsebkönyve, 2., bővített és átdolgozott kiadás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1959.

Budapest, ELTE, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológia Tansz
Érkezett: 1991. X. 18.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XI. 25.

Pirimido[2,1-*b*]tiazin-6-on szintézise retro Diels–Alder reakcióval[1]

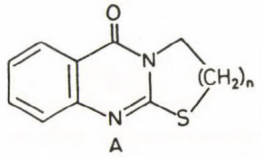
FÜLÖP FERENC, HUBER IMRE, SZABÓ ÁGNES és BERNÁTH GÁBOR

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6701 Szeged, Pf. 121.

SOHÁR PÁL

EGIS Gyógyszergyár, Spektroszkópiai Osztály, 1475 Budapest, Pf. 100.

A 2,3-dihidrotiazo[3,2-*a*]pirimidin-5-on és a megfelelő 3,4-dihidropirimido[2,1-*b*]tiazin-6-on származékok vizsgálata napjainkban a gyógyszerkémiai kutatások homlokterében áll, és különféle szintéziseikkel számos munka foglalkozik[2–5]. A szintézisek nehézségét az is mutatja, hogy a pirimido[2,1-*b*]tiazin-6-on (**8**) alapmolekula nem ismert. Ugyan az öttagú homológ tiazolo[3,2-*a*]pirimidin-5-ont (**7**) korábban már előállították, de a reakció hátránya, hogy e vegyület a reakció során a 7-oxo izomerrel együtt keletkezik[6]. Dolgozatunkban egy új stratégiát mutatunk be a **7** és **8** vegyületek előállítására.



A

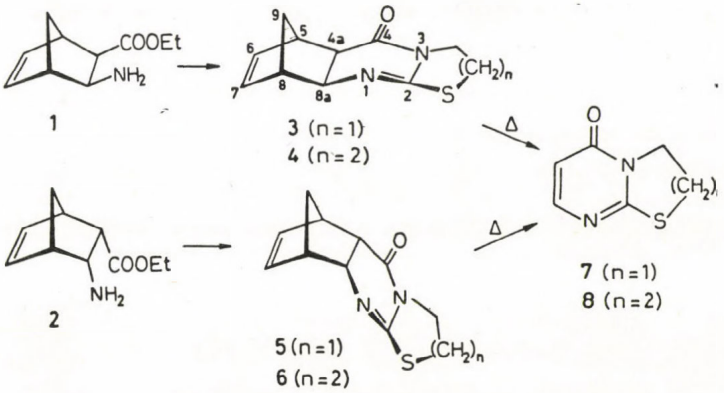
1. ábra

Szintézis

Jóllehet számos közlemény[7–9] foglalkozik tiazolo[2,3-*b*]kinazolin-5-on (**A**; n=1) és tiazino-[2,3-*b*]kinazolin-6-on (**A**; n=2) származékok szintézisével, de a megfelelő norbornénkondenzált származékok (**3–6**) nem ismertek. Az etil-(3-*exo*-amino-biciklo[2.2.1]hept-5-én-2-*exo*-karboxilát) (**1**) és *diendo* izomerje (**2**) 2-klór-etil- és 3-klór-propil-izotiocianáttal ezeket a **3–6** tetraciklusokat eredményezte.

A **3–6** vegyületeket 140°C-on 20 percig oldószer nélkül melegítve, ciklopentadién lehasadásával a **7** és **8** biciklusok keletkeztek igen jó termeléssel. Kitűnt, hogy a kiindulási tetraciklusok *diendo* vagy *diexo* anellációja sem a reakciósebességet, sem a reakciók hozamát számottevően nem befolyásolta. A tiazolidinek bomlása azonban némileg gyorsabb volt, mint a hattagú homológoké.

A közelmúltban beszámoltunk[10–14] 1,3-oxazinon- és 1,3-pirimidinon-származékok előállításáról norbornénkondenzált heterociklusok enyhe körülmények között végzett retrodién bomlási reakciójával. A jelen közleményben ismertetett reakciók (**3,5**⟶**7** és **4,6**⟶**8**) az első példái enyhe körülmények között végzett olyan retro Diels–Alder átalakításoknak, melyek heterobiciklust eredményeznek. A jelen munka egyben a pirimido[2,1-*b*]tiazin-6-on (**8**) alapgyűrű első szintézise is.



2. ábra

Szerkezetigazolás

Az NMR spektroszkópiai adatokat az 1. és 2. táblázat tartalmazza. Ezekhez csak néhány magyarázat szükséges. A **3** és **4** vegyületek H-4a,8a jeleinek dublett felhasadása a kondenzált norbornének *diexo* anellációjára jellemző[15] és bizonyítja, hogy az **1** kiindulási vegyület és a tetraciklusos termékek C-4a,8a konfigurációja azonos. A C(4a)–H és C(8a)–H, valamint az 5 és 6 helyzetű CH kötések kb. 90°-os diéderes szögének köszönhetően ezeknek a csatolásoknak megfelelő jelek felhasadása nem figyelhető meg, míg *diendo* anelláció esetén (**2, 5, 6**) a vicinális H,H kölcsönhatás következtében a H-4a,8a jelek kettős dublettként jelentkeznek.

1. táblázat

A **3**–**8** *vegyületek* ^{1}*H-NMR adatai* (δ_{TMS} = 0 *ppm*)

Vegyület	δH-4a *d*[a](1H)	δH-5 (1H)[b]	δH-6 dd[c](1H)	δH-7 dd[c](1H)	δH-8 (1H)[b]	δH-8a *d*/dd[a](1H)	δCH$_2$(9) 2×*d*[d](2H)	δSCH$_2$ *m*/*t*[c](2H)	δNCH$_2$ *m*(2H)	δCH$_2$ *m*(2H)
3	2,31	3,30	6,19	6,30	3,12	3,78	1,38 1,46	3,20	4,10	–
4	2,43	3,28	6,18	6,30	3,14	3,65	1,40	3,06	3,86	2,14
5	2,86	3,46	6,15		3,38	4,39	1,35 1,47	3,10	4,00	–
6	~3,0[f]	3,46	6,10	6,26	3,39	4,22	1,32 1,42	~3,0[f]	3,73	2,06
7	6,14	–	–	–	–	7,72	–	3,45	4,49	–
8	6,18	–	–	–	–	7,68	–	3,20	4,10	2,30

[a] Dublett a **3**, **4**, **7** és **8** (*J*: 8,3, 8,6, 6,6 és 6,5 Hz), kettős dublett az **5** (*J*: 9,4 és 4,0 Hz) és **6** (*J*: 9,7 és 3,9 Hz) vegyületeknél. [b] Széles szinguletszerű jel. [c] *J*(H-6,H-7): 5,6 Hz, *J*(H-5,H-6)≈*J*(H-7,H-8): 3,0 Hz, összeolvadt jelek az **5** vegyületnél. [d] AB-típusú spektrum. A **4** vegyület esetében közel az A_2 határesethez. *J*(A,B): 9,3 (**3**), 8,8 (**5**) és ~9 Hz (**6**). [e] Triplet a **4** és **5** (*J*: 6,2 és 7,0 Hz) vegyületnél. [f] Átfedő jelek.

2. táblázat

A **3**–**8** *vegyületek* ^{13}*C-NMR adatai* (δ_{TMS} = 0 *ppm*)

Vegyület	C(2)	C=O (4)	CH (4a)	CH (5)	CH (6)	CH (7)	CH (8)	CH (8a)	CH$_2$ (9)	SCH$_2$	NCH$_2$	CH$_2$ [a]
3[b]	154,0	167,9	41,3	48,6	138,8	136,2	52,1	63,1	44,4	25,1	46,6	–
4	147,8	168,7	43,0	49,4	138,7	136,3	52,4	59,6	44,3	28,3	40,9	24,3
5	153,4	168,2	41,9	48,8[c]	136,4	135,0	49,9[c]	63,6	46,3[d]	24,7	46,2[d]	–
6[b]	147,2	168,8	43,4	49,4	136,5	134,8	50,1	60,1	45,8	28,1	40,1	24,1
7	165,6	160,9	110,4	–	–	–	–	153,9	–	26,2	48,8	–
8	160,3	161,4	109,8	–	–	–	–	152,1	–	27,8	41,4	22,6

[a] Tiazin gyűrű. [b] A hozzárendeléseket DEPT mérésekkel igazoltuk, a **6** vegyület esetében ezen kívül DNOE és 2D-HSC vizsgálatokkal is. [c,d] Felcserélhető hozzárendelés.

3. táblázat

Az előállított vegyületek fizikai és analitikai adatai

Vegyület	Op. (°C)	Termelés (%)	Talált % C	H	N	Összegképlet	Számított % C	H	N	IR: $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
3[a]	210–213	61	51,5	5,2	11,0	$C_{11}H_{13}ClN_2OS$	51,5	5,1	10,9	1660
4[a]	194–196	57	53,4	5,7	10,4	$C_{12}H_{15}ClN_2OS$	53,2	5,6	10,4	1680
5[a]	203–207	55	51,5	5,3	10,8	$C_{11}H_{13}ClN_2OS$	51,5	5,1	10,9	1670
6[a]	176–178	57	53,2	5,7	10,3	$C_{12}H_{15}ClN_2OS$	53,2	5,6	10,4	1685
7	109–110[b]	*c*	46,8	4,1	18,4	$C_6H_6N_2OS$	46,7	3,9	18,2	1678
8	133–134	*d*	50,1	4,9	16,7	$C_7H_8N_2OS$	50,0	4,8	16,7	1673

[a] HCl só. [b] Irod.[6] Op.: 107–109°C. [c] A **3**-ból 80, az **5**-ből 70%. [d] A **4**-ből 83, a **6**-ból 75%.

Hasonlóan, az **5** és **6** vegyületek ezen jeleinek diamágneses eltolódásából, a **3** és **4** esetében, az anelláció *diendo*⟶*diezo* változására következtethetünk[16].

A tiazolidinek (**3**, **5**, **7**) és tiazinok (**4**, **6**, **8**) esetén az NCH$_2$- és SCH$_2$-csoportok ^{1}H és ^{13}C kémiai eltolódása jellegzetesen különbözik. Természetesen a **7** és **8** spektrumában az 5–9 helyzetű H és C atomok jelei nem jelentkeznek. A „H-4a,8a" és a „C-4a,8a" kémiai eltolódása jellemző a telítetlen vegyületekre, és a **8** ^{13}C-NMR spektrumának karbonil vonala a **3**–**6** vegyületeknél mért értékekkel összehasonlítva kb. 7 ppm paramágneses eltolódást mutat. Hasonlóképp jellegzetes a C-2 eltolódási érték a ^{13}C-NMR spektrumban mind a kéntartalmú gyűrű tagszáma, mind a „C(4a)C(8a)" kötés telítettsége függvényében.

Kísérleti rész

Az etil-(3-*exo*-amino-biciklo[2.2.1]hept-5-én-2-*exo*-karboxilát)-ot (**1**) norbornadiénből klórszulfonil-izocianát addícióval, ezt követő nátriumszulfitos redukcióval, sósavas gyűrűnyitással és észterezéssel állítottuk elő[12]. Az etil-(3-*endo*-

amino-biciklo[2.2.1]hept-5-én-2-*endo*-karboxilát)-ot (**2**) a maleinsav-anhidrid és ciklopentadién reakciójában kapott Diels–Alder addukt ammonolízisével, Hofmann-lebontással és észterezéssel kaptuk[17]. A 2-klór-etil- és 2-klór-propil-izotiocianátot irodalmi módszer szerint 2-klór-etil-aminból, illetve 2-klór-propil-aminból készítettük[18]. Az előállított vegyületek hozamát, fizikai és analitikai adatait a 3. táblázat tartalmazza.

Az IR spektrumok KBr-pasztillákban, Aspect 2000 számítógéppel vezérelt Bruker IFS–113v FT spektrométeren készültek. Az ^{1}H- és ^{13}C-NMR-spektrumok szobahőmérsékleten $CDCl_3$ oldószerben, Aspect 2000 számítógéppel vezérelt Bruker WM 250 (^{1}H, ^{13}C) vagy AM–80 és WP–80 SY (^{13}C, **4** és **8** vegyületek) spektrométeren 250 (^{1}H) és 64 vagy 20 (^{13}C) MHz frekvencián készültek, az oldószer deutérium jelére „lock"-olva, TMS belső standard mellett. A mérési paraméterek azonosak az egyik korábbi közleményünkben[13] részletesen megadottakkal.

Általános módszer a **3–6** *tetraciklusok előállítására*

Az **1** vagy **2** aminosavészter (5 mmol) trietilamin (15 mmol) és 10 ml etanol oldatához 10 ml etanolban oldott 5 mmol izotiocianátot csepegtetünk egy óra alatt, jeges hűtés és kevertetés közben. 24 óra szobahőmérsékleten való állás után a reakcióelegyet bepároljuk, a maradékot víz/kloroform rendszerben extraháljuk. A szerves fázist nátrium-szulfáton szárítjuk, bepároljuk. Sósavas etanol hozzáadása után a hidroklorid sót etanol/éter elegyből kristályosítjuk.

A **3–6** *tetraciklusok retrodién bomlási reakciója*

A bázist a megfelelő hidroklorid-sóból nátrium-karbonát segítségével, víz/kloroform extrakcióval felszabadítjuk, és izolálás nélkül használjuk a retrodién reakcióban. 5–5 mmol **3–6** vegyületet bázis formában olajfürdőn 140°C-on 20 percig melegítünk. Lehűlés után szobahőmérsékleten barna színű nyerstermék kristályosodik ki, amit 70 ml benzolban oldunk, és 5 g szilikagéllel 5 percig forralunk. A szilikagél kiszűrése és a benzol bepárlása után kapott maradékot etilacetátból átkristályosítva jutunk **7** és **8** biciklusokhoz.

Összefoglalás

Dolgozatunkban olyan, enyhe körülmények között végzett retro Diels–Alder reakció első leírását közöltük, mely heterokondenzált biciklust eredményez. A **3–6** tetraciklusokat norbornénvázas *diendo* és *diexo* β-aminosavakból (**1, 2**) klóralkil-izotiocianátokkal állítunk elő. A **3–6** tetraciklusok enyhe körülmények között végzett retrodién átalakításával a 2,3-dihidrotiazolo[3,2-*a*]pirimidin-5-on (**7**), illetve a 3,4-dihidropirimido-[2,1-*b*]tiazin-6-on (**8**) képződik.

Synthesis of pyrimido[2,1-*b*]thiazin-6-one by retro Diels–Alder reaction. *F. Fülöp, I. Huber, Á. Szabó, G. Bernáth* and *P. Sohár*

The first mild retrodiene processes resulting in bicyclic heterocycles are described. From norbornene *diendo*- and *diexo*-β-amino acids with chloroalkyl isothiocyanates, compounds **3–6** were prepared, which, by retrodiene decomposition, furnished **7** and **8**.

IRODALOM

[1] A közlemény, mely a Telített heterociklusok sorozat 181. része (180. rész: *K. Pihlaja, L. Lötjönen, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Vainiotalo*: Rapid Commun. Mass Spectr., *4*. 279. 1990), valamint a Retro-Diels–Alder Reakciók sorozat 7. része (1–6. rész: lásd Irod. 10–14) angol nyelven is megjelent: Tetrahedron, *47*. 76. 1991.

[2] *T. Kinoshita, Y. Ueshima, K. Saitoh, Y. Yoshida, S. Furukawa*: Chem. Pharm. Bull., *35*. 90. 1987.

[3] *M. Sugiyama, T. Sakamoto, K. Tabata, K. Endo, K. Ito, M. Kobayashi, H. Fukumi*: Chem. Pharm. Bull., *37*. 2091. 1989.

[4] *J.W. Chern, K.C. Liu, F.J. Shish, C.H. Chan*: Arch. Pharm. (Weinheim), *320*. 1276. 1987.

[5] *P. Pecorari, M. Rinaldi, M.P. Costi*: J. Heterocyclic Chem., *26*. 1701. 1989.

[6] *G.R. Brown, W.R. Dyson*: J. Chem. Soc.(C), 1527. 1971.

[7] *R.A. LeMachieu, M. Carson, A.F. Welton, W.H. Barnth, B. Yaremko*: J. Med. Chem., *26*. 107. 1983.

[8] *K.C. Liu, L.Y. Hsu*: Arch. Pharm. (Weinheim), *318*. 502. 1985.

[9] *L.G. Payne, J. Przytycki, A.A. Patchett, M.T. Wu*: J. Heterocycic Chem., *16*. 391. 1979.

[10] *G. Stájer, A.E. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár*: Synthesis, 290. 1987; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1., 237. 1987.

[11] *G. Stájer, A.E. Szabó, F. Fülöp, G. Bernáth*: Synthesis, 345. 1984.

[12] *G. Stájer, L. Mód, A.E. Szabó, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Sohár*: Tetrahedron, *40*. 2385. 1984.

[13] *G. Bernáth, G. Stájer, A.E. Szabó, Zs. Szőke-Molnár, P. Sohár, Gy. Argay, A. Kálmán*: Tetrahedron, *43*. 1921. 1987.

[14] *G. Stájer, A.E. Szabó, J. Pintye, G. Bernáth, P. Sohár*: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1., 2483. 1985.

[15] *P. Sohár, G. Stájer, G. Bernáth*: Org. Magn. Reson., *21*. 512. 1983.

[16] *E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon*: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden (Springer, Berlin, 1976), p. H190.

[17] *G. Stájer, A.E. Szabó, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Sohár*: J. Heterocyclic Chem., *21*. 1373. 1984.

[18] *H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch*: Chem. Ber., *82*. 389. 1949.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1991. XI. 1.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XI. 5.

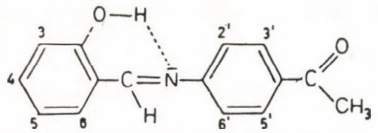
Adatok a 4'-$COCH_3$(2-OH-benzilidén)anilin·pikrinsav molekulakomplex kémiájához

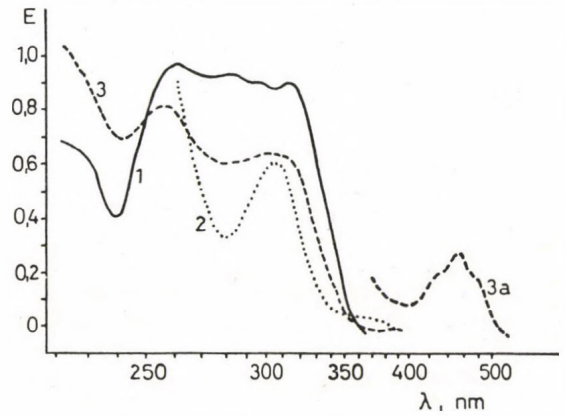
Rövid közlemény

CSÁSZÁR JÓZSEF

József Attila Tudományegyetemn, Fizikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 105.

Megfigyeltük[1], hogy a 4'-X(2-OH-benzilidén)anilin·pikrinsav típusú molekulakomplexek csoportjában az X = $COCH_3$ származék színképi tulajdonságai lényegesen eltérnek a többi 4'-X származékéitól. Ez a különbözőség tette indokolttá, hogy a 4'-$COCH_3$(2-OH-benzilidén)anilin (*SB*, 1. szerkezet) mint donormolekula (*D*) és a pikrinsav (*PA*) akceptormolekula (*A*) által képzett molekulakomplexet (*SB·PA*) részletesebben vizsgáljuk; jelen közlemény az eredményeket ismerteti.





1. ábra
Kloroformos oldatok színképe
1: *SB*, $c = 6.69 \cdot 10^{-4}$, $d = 0.1$; 2: *PA*, $c = 6.55 \cdot 10^{-4}$, $d = 0.2$; 3: *SB·PA*, $c = 2.99 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3, $d = 0.1$.

Kísérleti rész

A vegyületeket p.a. tisztaságú vegyszerekből a korábban leírtak[1] szerint állítottuk elő. Az elemanalízis 1:1 komplex képződését igazolta [$C_{21}H_{16}N_4O_9$; C%: 53.85(53.79), H%: 3.44(3.41), N%: 11.96(11.89)], op.: 141°C. A látható színképeket SPECORD UV–VIS, az infravörös színképeket acetonitriles oldatban SPECORD IR–75, az ^{1}H NMR színképeket $CDCl_3$ és DMSO-d_6-oldatokban BRUKER AM–400 berendezéseken mértük. A mágneses méréseket a GOUY-módszerrel BRUKER Susceptibility System készüléken végeztük. Az energiaviszonyokra vonatkozó meggondolásoknál Briegleb[2] munkáját vettük alapul.

Eredmények

Látható színkép

Az 510–540 nm tartományban megjelenő sávot töltésátviteli (*CT*) folyamathoz rendeljük (1. ábra, 1. táblázat); e színképterületen sem a *D*, sem a *A* molekulának nincs számottevő sajátelnyelése. E sáv az alkalmazott oldószertől függően felhasadhat: a felhasadás módja és mértéke döntően a *D* molekula szerkezetétől függ[3,4]. A *D*, vagy az *A* feleslege a színképet nem befolyásolja, disszociációs egyensúly kialakulását nagy valószínűséggel kizárhatjuk.

A komplex színképét 22 oldószerben és az oldószertől függően 276–323 K közötti hőmérsékleten mértük ki. A hőmérséklet adott határok közötti változtatása nem okoz értékelhető változást sem a sáv helyzetében, sem annak szerkezetében, de az megfigyelhető, hogy a változás a sáv kisebb energiájú oldalán kifejezettebb. Az oldószerváltoztatás is csak kismértékben befolyásolja a fősáv λ_{max} értékét; ha az apoláros 1,2-diklóretánban mért maximumértéket vesszük alapul, mindössze ± 500 cm^{-1} maximális eltolódások mérhetők. A sáv alakját tekintve az alkalmazott oldószereket hatásuk alapján négy csoportra oszthatjuk (2. ábra).

1) Nagy dipólusmomentumú és nagy relatív permittivitású oldószerek (*1–4*) esetén a sáv szimmetrikus lefutású, λ_{max} : 512–525 nm.

2) Halogénezett alifás oldószerekben (*5–8*) a sáv nagyobb energiájú oldalán inflexió jelenik

1. táblázat

A SB·PA komplex színképadatai különböző oldószerekben mérve

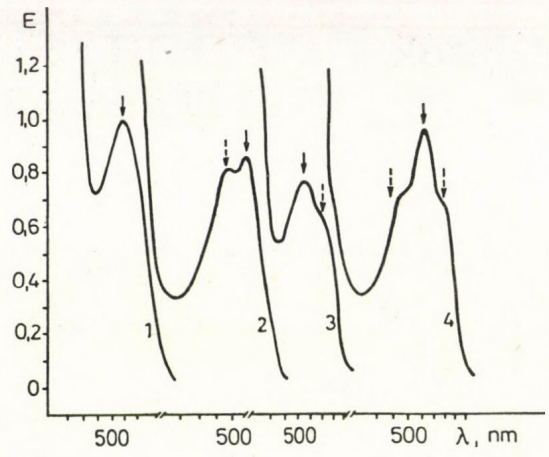
No.	oldószer	λ/nm és log ε		
1	acetonitril	–	513 3.03	–
2	aceton	–	516 3.02	–
3	DMFA	–	524 2.98	–
4	DMSO	–	525 2.96	–
5	1,1,1-triklór-etán	~494	520 3.07	–
6	1,1,2,2-tetraklór-etán	~496	521 3.00	–
7	diklór-metán	~496	522 3.08	–
8	1,2-diklór-etán	~494	522 3.05	–
9	metanol	–	514 2.91	~560
10	etanol	–	516 3.03	~562
11	n-propanol	–	516 2.96	~562
12	i-propanol	–	514 2.91	~558
13	n-butanol	–	517 2.85	~564
14	i-butanol	–	517 3.03	~563
15	n-pentanol	–	519 2.85	~564
16	etil-acetát	~487	514 2.82	~560
17	tetrahidrofurán	~478	519 2.97	~555
18	c-hexanol	~491	522 3.09	~549
19	kloroform	~492	522 3.06	~551
20	klór-benzol	~495	529 ?	~560
21	benzol	~494	533 3.02	~568
22	dioxán	~500	536 2.91	~572

Infravörös színkép

cm^{-1}	rezgéstípus
3627s 3540s	νOH
2247m	ν=NH
1666s	νC=O
1633s	νC=N
1598s 1533s	$\nu_{as}NO_2$
1350s	$\nu_{s}NO_2$

^{1}H NMR színkép/ppm

	$CDCl_3$	DMSO-d_6		$CDCl_3$	DMSO-d_6
H-3	7.33	7.76	H-3'	6.97	6.76
H-4	7.26	7.66	H-5'	6.97	6.76
H-5	7.26	7.66	H-6'	7.03	7.00
H-6	7.44	7.75	=$\overset{+}{N}$H	?	9.03
O–H	9.18	10.26	H-3"	8.64	8.60
H-2'	7.03	7.00	H-5"	8.64	8.60



2. ábra

A molekulakomplex látható színképe

1: metanolban, 2: 1,2-diklóretánban, 3: n-propanolban, 4: kloroformban. $c = 8.55 \cdot 10^{-3}$, $d = 1.0$ cm.

meg; λ_{max}: 520–522 nm, infl.: 494–496 nm, $\overline{\Delta\nu}$* ~1100 cm^{-1}.

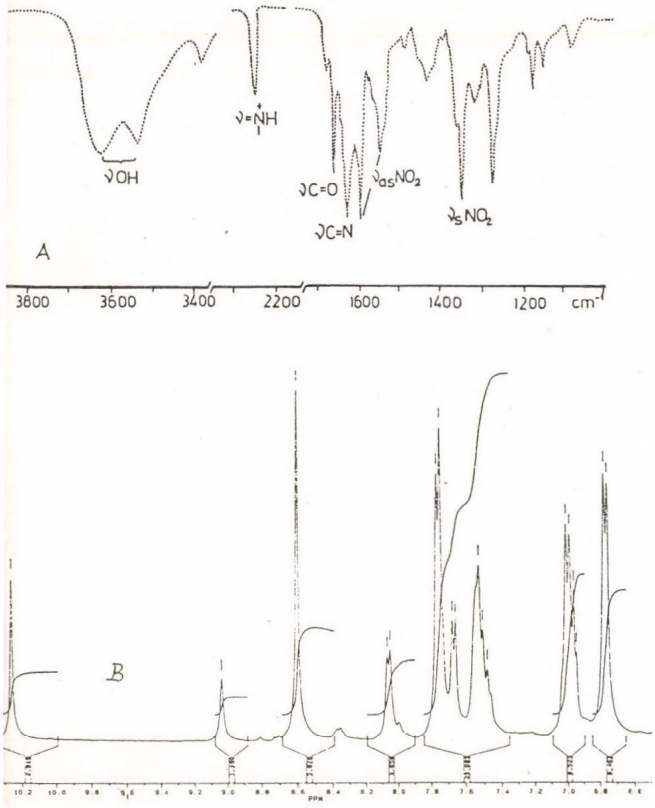
3) Hidrogénhídkötést kialakító oldószerekben (*9–15*) a fősáv kisebb energiájú oldalán van az inflexió; λ_{max}: 514–519 nm, infl.: 555–565 nm, $\overline{\Delta\nu}$ ~1600 cm^{-1}.

4) A kis dipólusmomentumú és kis relatív permittivitású oldószerek (*16–22*) esetén a fősáv mindkét oldalán inflexió jelenik meg. λ_{max}: 510–540 nm, infl.: 485–500 ($\overline{\Delta\nu}$ ~1300 cm^{-1}) és 545–572 nm ($\overline{\Delta\nu}$ ~1200 cm^{-1}).

Feltételezzük, hogy a szolvatáció megváltoztatja mind az alap-, mind a gerjesztett állapot energiáját, így természetesen a $\pi - \pi$ töltésátvitel energiája is erősen oldószerfüggő lesz[5,6]. A donor–oldószer (dipól–dipól) kölcsönhatás eredményeként a *D* legfelsőbb betöltött MO (π_{HOMO}) pályája felhasad és így több, különböző energiájú MO-ról lesz lehetséges átmenet az *A* legalacsonyabb be nem töltött MO-pályára π_{LUMO}), amely nem hasad fel, hiszen a sávfelhasadás az *A*-tól gyakorlatilag független. Az energiaszintek, következésképpen a színképből analizálható maximumok közötti távolság, nem nagy (lásd a $\overline{\Delta\nu}$ értékeket), összemérhető a sávfélszélességgel, ezért a sávok összeolvadnak és nagyrészük csak inflexióként jelentkezik.

A *D* molekula ionizációs potenciálját, I_D, AM1-program alkalmazásával számítottuk: I_D = 8.9686 eV, míg a töltésátviteli sáv energiája (520 nm = 2.384 eV) ismeretében a Briegleb[2] formula alapján (ha $C_1 = 7$ és $C_2 = 0.8$) I_D = 8.98 eV.

* $\overline{\Delta\nu}$ a főmaximum és a Gauss-analízissel számított mellékmaximum hullámszáma közötti különbség.



3. ábra

a) A $SB \cdot PA$ komplex acetonitriles oldatának infravörös színképe.

b) Részlet a komplex DMSO-d_6-os oldatának ^1H NMR-színképéből.

Infravörös színkép

A νOH rezgés sávját 3627 és 3540 cm^{-1}-nél találjuk (3a. ábra, 1. táblázat). Jellemző a 2247 cm^{-1}-nél megjelenő közepes intenzitású sáv, amely a ν $=\overset{+}{N}H$ rezgéshez tartozik és bizonyítja a $D \leftarrow A$ irányú protonátmenetet, pl.[7]. A $\nu_{as}NO_2$-sáv a komplex színképében elszélesedik és felhasad a szabad A színképéhez képest.

^1H NMR színkép

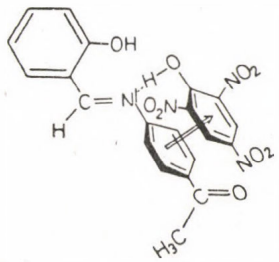
A vizsgálatok megfelelnek azon általános megfigyeléseknek, hogy az A, illetve a D rezonanciajelei a kisebb, illetve a nagyobb térerők felé tolódnak el[8]. Az aromás gyűrűk protonjainak jeleit 6.7 és 7,8 ppm között, az A protonjeleit (H-3" és H-5") 8.6–8.7 ppm-nél találjuk[9] (3b. ábra, 1. táblázat).

Mágneses tulajdonságok

Az előzetes mérések a $SB.PA$ komplex erős paramágnesességét mutatták, hasonlóan az Issa és munkatársai[9–11] által is közölt adatokhoz. A mérési adatok alapján feltételezzük, hogy teljes $D \rightarrow A$ elektronátmenet megy végbe. A komplex alapállapota szinglet, de kissé nagyobb energiával triplet állapota is van, amelynek betöltöttsége jelentős, így paramágnesesség jelentkezik, noha a komponens-molekulák diamágnesesek.

Szerkezeti meggondolások

A komponensek térszerkezete, a rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján a 2. szerkezetet tartjuk valószínűnek.



A szalicilaldehid-anilin típusú Schiff-bázisokra jellemző, NH/OH tautomer egyensúllyal értelmezett belső hidrogénhíd 4'-$COCH_3$ esetben nem alakul ki, az azometin-nitrogénatom kötetlen elektronpárja szabad. Így lehetséges, hogy az A molekula fenolos OH-csoportja révén intermolekuláris hidrogénhíd alakuljon ki az azometin-nitrogénatommal. A Schiff-bázis anilinrésze kifordul a molekula síkjából[12] és ezzel a gyűrűvel párhuzamosan[13] helyezkedik el az A molekula; a D–A távolság az ilyen típusú molekulakomplexeknél igen nagy, 3.2–3.5 Å körüli[2]. Elvileg nem zárható ki annak lehetősége sem, hogy a 4'-$COCH_3$-csoport hidrogénatomja és az A molekula nitrocsoportjai között is kapcsolat jön létre, erre azonban semmi bizonyíték nincs.

Köszönetet mondok *Bartók Mihály*nak az elemanalízisek elvégzéséért. Köszönettel tartozom továbbá *Kiricsi Imré*nek, *Szendi Zsuzsanná*nak és *Galbács Zoltán*nak az infravörös, az NMR színképek felvételéért és a mágneses mérésekért. Végül köszönetet mondok *Kőrtvélyesi Tamás*nak az elméleti számítások elvégzéséért.

Összefoglalás

A 4'-$COCH_3$(2-OH-benzilidén)anilin·pikrinsav molekulakomplex látható, infravörös, ^1H NMR színképét, valamint mágneses tulajdonságát vizsgálta a szerző. A javasolt szerkezetben az akceptormolekula és a donormolekula anilingyűrűje párhuzamosan helyezkedik el és $\pi - \pi$ töltésátviteli kölcsönhatás mellett akceptor → donor irányú protonátmenet is lejátszódik.

Some data to the chemistry of the molecular complex 4'-$COCH_3$(2-OH-benzylidene)aniline·picric acid. *J. Császár*

The visible, infrared, ^1H NMR spectra and magnetic properties of the molecular complex 4'-$COCH_3$(2-OH-benzylidene)aniline·picric acid were studied. According to assumptions, the acceptor molecule is parallel to the aniline ring of the donor molecule, and both $\pi - \pi$ charge-transfer and acceptor $\rightarrow$ donor proton-transfer interactions take place.

IRODALOM

[1] *J. Császár*: Acta Chim. Hung., 127. *277.* 1990.
[2] *G. Briegleb*: Electronen-Donator-Acceptor Komplexe., Springer Vlg., Berlin, 1961.
[3] *G. Briegleb, J. Czekalla, G. Reuss*: Z. phys. Chem. N.F., *30.* 316., 333. 1961.; *G. Briegleb, J. Czekalla*: Angew. Chem.,*72.* 401. 1960.
[4] *L.E. Orgel*: J. Chem. Phys., *23.* 1352. 1955., *J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre*: Z. Elektrochem., *61.* 537. 1957., *A. Kuboyama*: J. Chem. Soc. Japan, *81.* 558. 1960.
[5] *E. Lippert*: Z. Elektrochem., *61.* 962. 1957.
[6] *P.H. Emslie, R. Foster*: Rec. trav. Chim., *84.* 255. 1965.
[7] *H.A. Dessouki, R.M. Issa, El S. El B. Hossani*: Acta Chim. Hung., *125.* 239. 1988.
[8] *A.M. Hindaway, Y.M. Issa, R.M. Issa, H.F. Rizk*: Acta Chim. Hung., *112.* 415. 1983.
[9] *Y.M. Issa, A.M. Hindawey, A.-L. El-Ansary, R.M. Issa*: Acta Chim. Hung., *120.* 261. 1985.
[10] *R.M. Issa, S.M. Abu-El-Wafa, M. Gaber, E.-H. Aly Mohamed*: Acta Chim. Hung., *118.* 179. 1985.
[11] *R.M. Issa, M. Gaber, A.L. El-Ansary, H.F. Rizk*: Bull. Chim. France, *2.* 173. 1985.
[12] *J. Császár, J. Balog, A. Makáry*: Acta Phys. Chem., Szeged, *24.* 473. 1978.
[13] *S. Ross, M. Labes*: J. Amer. Chem. Soc., *77.* 4916. 1955.

Szeged, JATE, Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1991. IX. 18.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XI. 5.

Műszaki újdonságok

Tapasztalatok kadmium és mangán meghatározásánál FANES-módszerrel

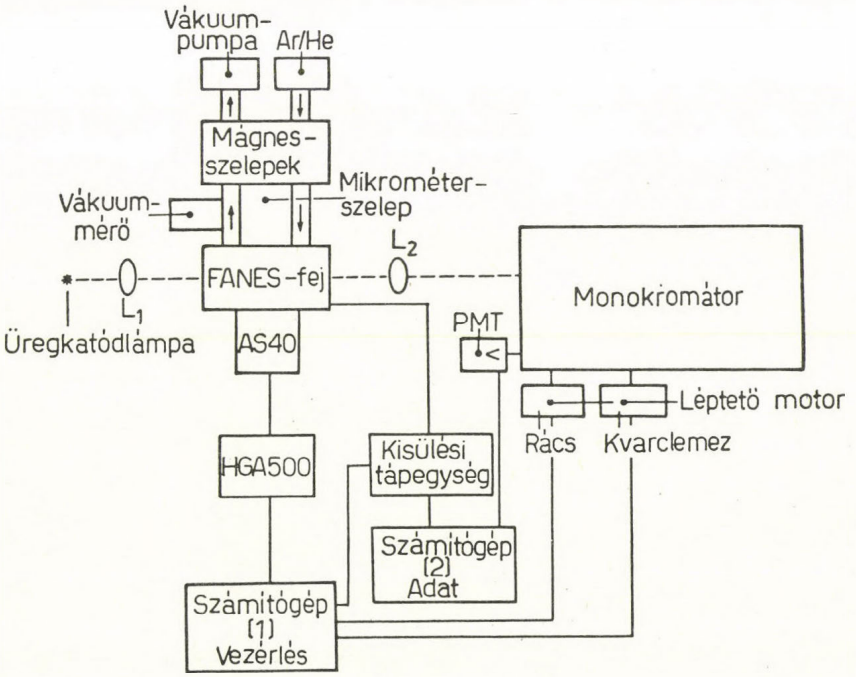
DEMÉNY DEZSŐ

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen

BERNARD RADZIUK

Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH D-7770, Überlingen, Germany

A kombinált sugárforrások alkalmazása az atomspektroszkópiában jól bevált és egyre több területen alkalmazzák. A grafitkemencés elpárologtatás és atomizálás összekapcsolása a grafitcsőben létrehozott üregkatód kisüléses gerjesztéssel Falk és munkatársai[1] nevéhez kapcsolódik. Az általuk kifejlesztett FANES (Furnace Atomic Non-thermal Spectrometry) potenciálisan egy nagy teljesítőképességű szimultán multielemes analitikai nyomelemzési eljárás, különösen olyan esetekben, amikor korlátozott mintamennyiség áll rendelkezésre. Az eredeti Falk-féle változatnál a grafitcső katódként kapcsolt egy kívül elhelyezett anóddal szemben, HC–FANES (Hollow cathode FANES), míg más szerzők beszámolnak anódként kapcsolt grafitcső alkalmazásáról, ahol a cső tengelyében hosszirányban elhelyezkedő grafitrúd a katód[2]. Az előzőektől alapvetően eltér viszont a FAPES- (Furnace Atomization Plasma Emission Spectrometry) módszer, melynél azt a megoldást alkalmazzák, hogy a grafitcsőben radiofrekvenciás gerjesztéssel atmoszférikus inert gáz-plazmát hoznak létre[3,4]. Az irodalmi adatok a különféle változatokra hasonló kimutatási határokról számolnak be, mint amelyek a grafitkemencés módszerre jellemzőek.



1. ábra
A mérőrendszer elvi rajza

Munkánk során a FANES-módszerrel foglalkoztunk, mely az ICP–OES és a grafitkemencés eljárás előnyös tulajdonságaival rendelkezik, azaz alkalmas kis mintatérfogatból (10 μl) multielemes analízisre, nagy kimutatási képességgel, pg tartományban. Munkánkban tanulmányoztuk a működési paraméterek — kisülési gáz, nyomás, feszültség, áram, atomizálási hőmérséklet — hatását az atom- és háttérsugárzás intenzitására kadmium és mangán esetében. Vizsgáltuk néhány, növekvő mennyiségben adagolt mátrixanyag hatását a kadmium és mangán színképvonalának intenzitására, mivel az irodalomban viszonylag kevés tapasztalat áll rendelkezésre valódi minták elemzéséről.

Kísérleti rész

A FANES-sugárforrásban (Z.O.S. Berlin) egy 28×5,6 mm (belső átmérő) méretű, hosszirányban fűtött (HGA 500 tápegység Perkin Elmer GmbH gyártmányú) pirolizált grafitcső foglalt helyet (1. ábra). A mintabevitelre egy AS40 típusú (Perkin Elmer GmbH) automata mintaváltó szolgált. A kisülési tápegység állandó áramerősségű vagy állandó feszültségű üzemmódban dolgozott.

A monokromátor adatai: $f = 1$ m, rács: 3600 vonal/mm, belépő és kilépő rések: 50 μm, résmagasság 3 mm, kvarc-refraktorlemezes háttérkorrekció. A mérőrendszer teljes vezérlését az *1.* számítógép, míg az adatok feldolgozását a *2.* számítógép végezte. A jelek mérése az idő függvényében, kiértékelésük a csúcsterület alapján történt. Az ábrákon szereplő összes intenzitás tehát háttérkorrigált és csúcsalatti területre értendő. A hőmérsékleteket Celsius fokban mértük és Kelvinre számítottuk át.

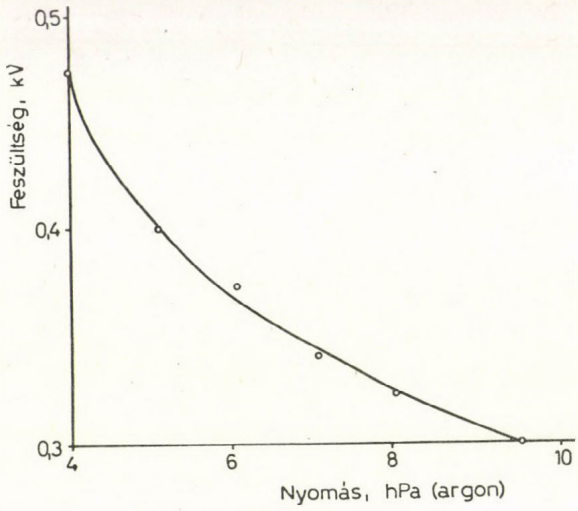
Eredmények és értékelésük

A működési paraméterek, nyomás, kisülési áramerősség, atomizálási hőmérséklet, kisülési gáz hatását vizsgáltuk.

Részletesen tanulmányoztuk az emittált vonalintenzitások és a háttérsugárzás változását egy könnyen párolgó (Cd) és egy közepesen párolgó elem (Mn) esetében.

Nyomás

A kisülési gáz nyomásának növelésével állandó kisülési áramerősség (i_d = 150 mA) esetében, T_A = 2273 K atomizálási hőmérsékletnél a kisülési feszültség monoton csökken (2. ábra). Növekvő nyomással a kisebb átlagos energiájú ütközések száma válik gyakoribbá a kisülésben, a cső elektromos ellenállása csökken. A háttéremisszió a nyomás növekedésével 4-től 6 hPa-ig meredeken esik, majd e nyomás felett alig változik (3.a,b, ábra). Ezzel szemben az atomemisszió 8 hPa nyomásig emelkedik, majd e fölötti nyomáson meredeken csökken, s végül 9–10 hPa környezetében a kisülés instabillá válik.

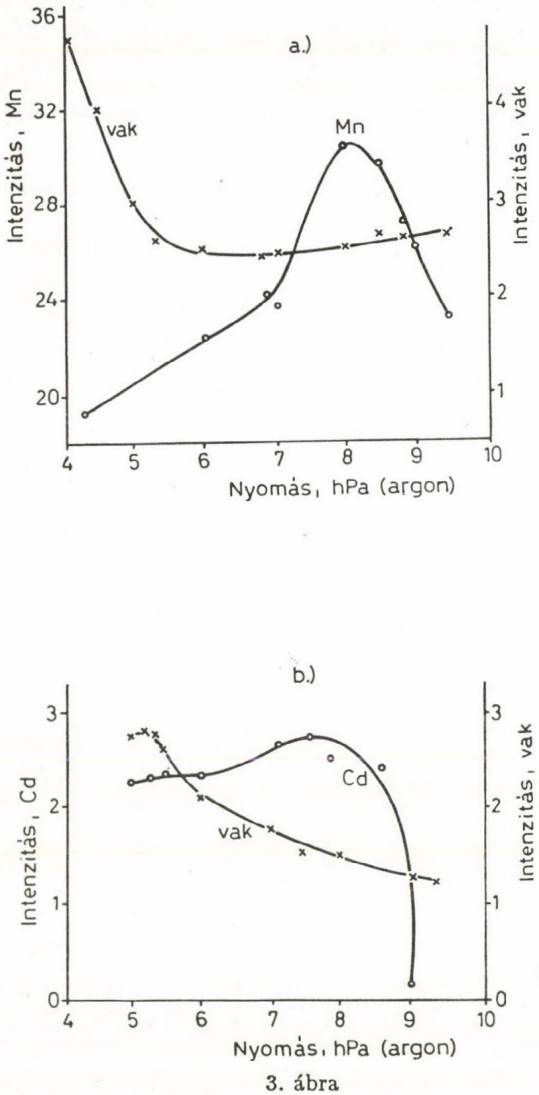


2. ábra

A kisülési feszültség változása a munkagáz nyomásával, T_A = 2273 K, i_d = 150 mA.

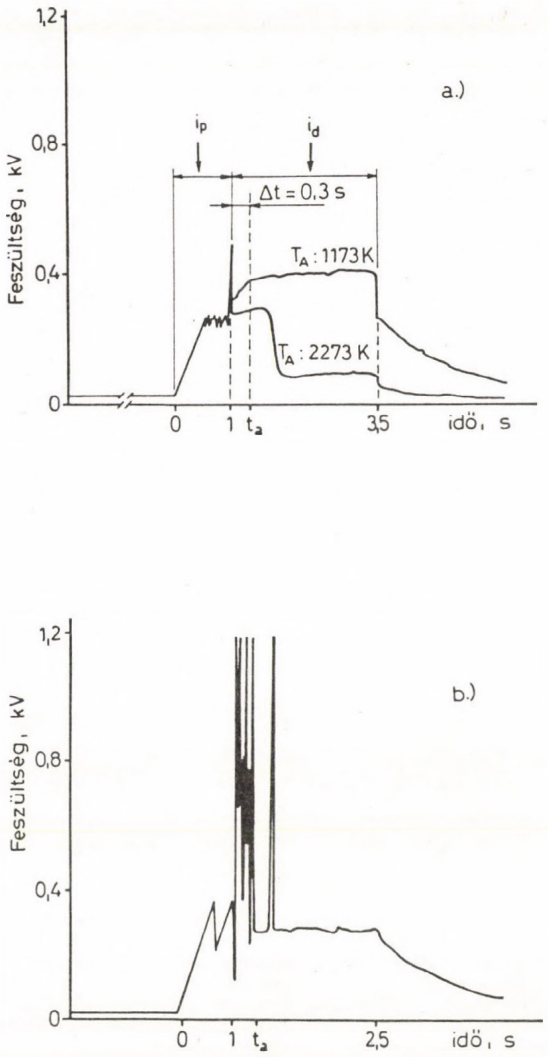
A növekvő nyomás nagyobb argonkoncentrációt és kisebb kisülési feszültséget eredményez. A csökkenő feszültség miatt az elektronok, ionok és az ionokból képződő semleges atomok kisebb közepes energiával rendelkeznek. A lassúbb elektronokra a minta atomjaival történő gerjesztési ütközésnél a hatáskeresztmetszet nagyobb. E hatások következtében a nyomás növelése adott tartományon belül az atomemisszió növekedését eredményezi.

A kisülés csak egy adott nyomástartományon belül gyújtható be reprodukálhatóan (4.a, ábra). A megbízható begyújtást elősegíti egy néhány mA erősségű előkisülés alkalmazása pár másodperccel a főkisülést megelőzően, s a vizsgált elem megjelenési időpontjában (t_a) a kisülés már stabilan ég. A grafitcső felületéről 1773 K hőmérséklet felett növekvő mennyiségben lépnek ki termikus elektronok. A töltéshordozók számának rohamos növekedése a kisülési feszültség hirtelen csökkenését okozza 2273 K atomizálási hőmérsékleten, míg 1173 K-nál alig változik. Nagyobb, 10 hPa nyomáson a kisülés bizonytalanná válik (4.b, ábra). A kisülési feszültség ingadozásai mi-



3. ábra

Az atomemisszió és háttérsugárzás nyomásfüggése, T_A = 2273 K, i = 150 mA,
a: Mn 279,482 nm,
b: Cd 228,802 nm.



4. ábra

A kisülési feszültség időfüggése kadmium meghatározásánál,
a: Ar-gáz nyomása 5,2 hPa, előkisülés árama i_p = 1 mA, i_d = 150 mA, t_a = a Cd jel megjelenési ideje;
b: Ar-gáz nyomása 10 hPa.

att a kisugárzott vonalintenzitás és a reprodukálhatóság csökken.

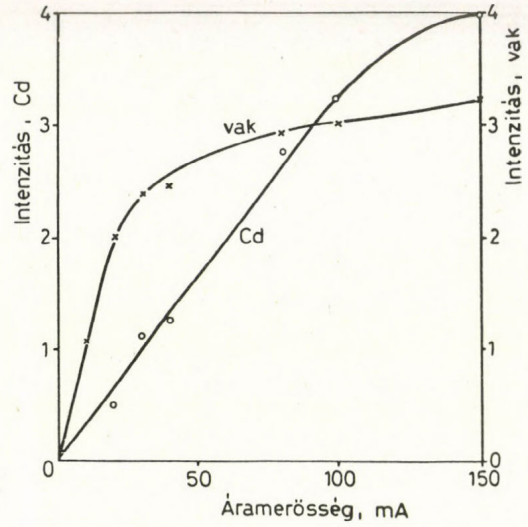
Kisülési áramerősség

Az atomemisszió a kisülési áramerősséggel 100 mA-ig lineárisan növekszik (5. ábra). A háttér intenzitása meredeken emelkedik mintegy 20 mA-ig, majd ezt követően már alig változik 150 mA-ig. Optimális jel/zaj viszony a vizsgált Cd és Mn esetében 120 mA körül nyerhető. E feletti áramerősségnél a nyomás és a gáz áramlási viszonyoktól függően instabilitás figyelhető meg a kisülésben, mely az emissziót és a reprodukálhatóságot csökkenti.

Atomizálási hőmérséklet

Tekintettel arra, hogy a FANES-módszernél a mérés csupán néhány hPa nyomáson történik, így az atomok diffúzióval történő eltávozása a grafitcsőből domináns szerepet játszik a jelalak és nagyság meghatározásában.

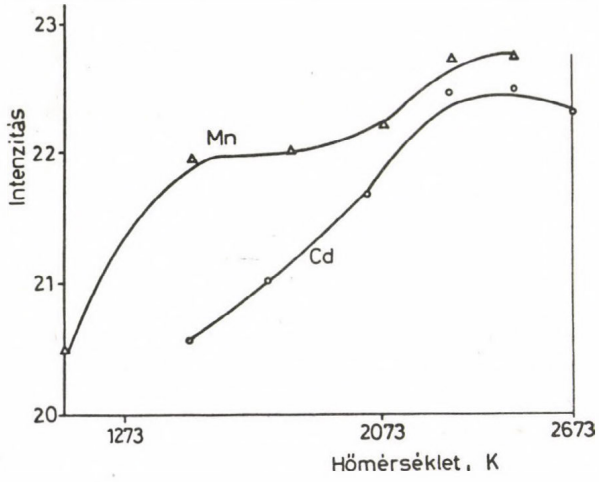
A diffúzió ellensúlyozása érdekében kívánatos olyan körülményeket teremteni, ahol az atomképződés sebessége a lehető legnagyobb. A diffúzió túlsúlyát mutatja a gázok hőtágulásának következtében létrejövő konvekciós hatásfokkal szemben, hogy az optimálisnál nagyobb hőmérséklet alkalmazása nem eredményez jelentős érzékenységcsökkenést. Az atomizációs hőmérséklet emelésével a Cd és Mn esetében is egy adott hőmérséklet felett az intenzitás görbe ellapulása következik be (6. ábra). A cső hőmérsékletének



5. ábra

A kadmium-atomemisszió és -háttérsugárzás változása a kisülési áramerősség függvényében, T_A = 1173 K, Ar-gáz nyomása 5,2 hPa.

jelentős hatása van a kisülésre. A termikus elektronok képződése — mint már említettük — és beáramlása a kisülésbe, a töltéshordozók számának növelésén keresztül segíti a kisülés megtartását nagyobb nyomáson is.

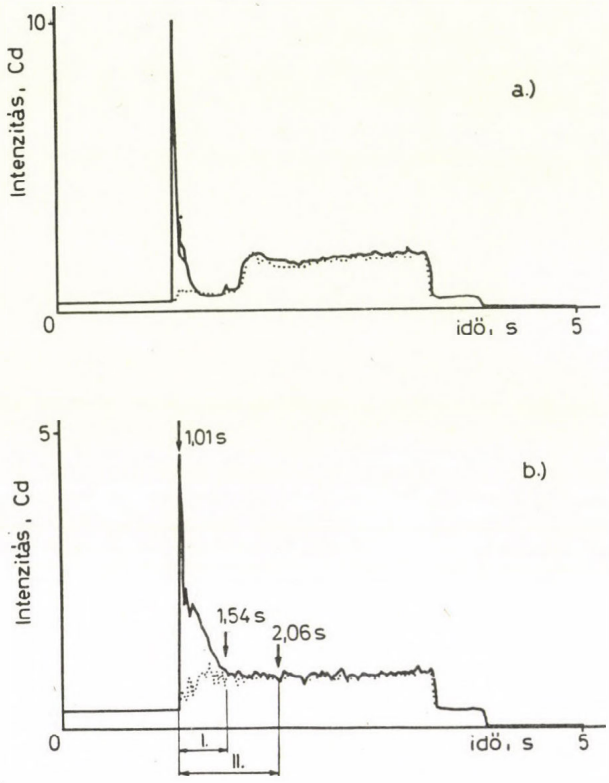


6. ábra

A mangán és kadmium atomemissziójának változása az atomizálási hőmérséklettel, i_d = 150 mA, Ar-gáz nyomása 7,6 hPa.

Elektrotermikus és katódporlasztásos atomizálás

Az egyik kulcskérdés a FANES-módszernél a cső felfűtésének és a kisülés gyújtásának időbeni szinkronja. A másik fontos követelmény, hogy a kisülés stabilizálódjon mire az atomok belépnek a gázfázisba, mivel a gázfázisú atomok gerjesztéséből nyerjük az atomemisszió túlnyomó részét. Csupán egy töredéke, az intenzitásnak általában az, mely a katódporlasztási folyamattal bekerülő atomoktól származik. A nagy porlasztási sebességű és könnyen párolgó elemek, mint a Cd is, teljesen elporlaszthatók, megfelelő áramerősség és kisülési idő alkalmazásával (7. ábra) és a Cd-intenzitásra közel azonos görbe alatti területet kapunk, mint az elektrotermikus atomizálásnál.



7. ábra

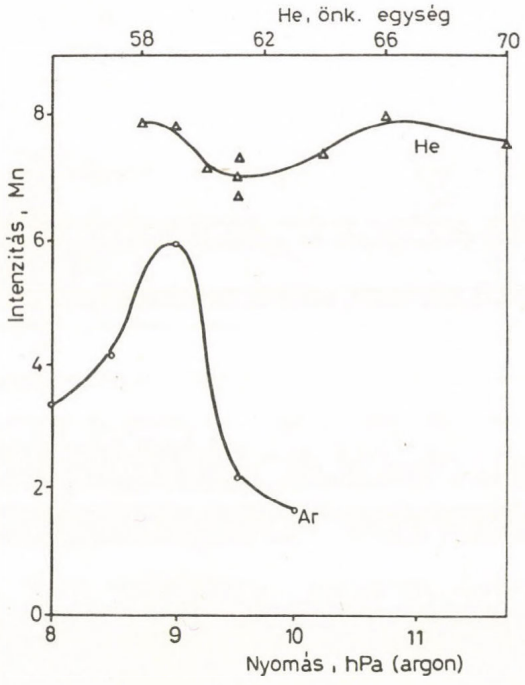
100 pg kadmium és a vakminta emissziós jele,
a: T_A = 2273K, i_d = 150 mA, csúcsterület = 436;
b: i_d = 150 mA csak katódporlasztás, csúcsterület = 453.

A mintatartó lemezről történő atomizálás Cd esetében alkalmazható volt, míg Mn esetében csökkent a jel/zaj viszony.

Palládiumot vizsgáltunk, mint matrixmódosító elemet. Hatását hasonlóan fejti ki, mint az elektrotermikus atomizálásnál, kémiai stabilizálással redukálja az atomképződés arányát az adott hőmérsékleten. Itt az elemek nagyobb megjelenési hőmérséklete azt jelenti, hogy az atomok egy nagyobb stabilitású kisülésbe fognak belépni. Cd-ra szélesebb csúcsot kapunk, de a görbe alatti terület, s így a kimutatási határ sem változik. A Pd fontos hatása továbbá a katódporlasztás teljes megszüntetése. A Pd jelenléte Mn esetében és alighanem más kevésbé párolgó elemnél is csökkenti az atomképződés arányát, olyan mértékben, hogy a jel/zaj viszony szignifikánsan romlik.

Kisülési gáz

Kisülési gázként az argont és a héliumot tanulmányoztuk. A Mn 279,482 nm vonalának megfelelő spektrális átmenet viszonylag kis energiájú, (4,44 eV) így a két gáz között kis különbség figyelhető meg. A nagyobb gerjesztési hőmérséklet a He-plazmában a nagyobb gerjesztési energia átmenetének kedvez, ezért a nagyobb gerjesztési átmenetekhez tartozó vonalakon jelentősebb intenzitásnövekedés várható. Ugyancsak figyelemreméltó, hogy az emittált vonalintenzitás nyomásfüggése viszonylag széles tartományon belül csekély, hélium esetében (8. ábra).



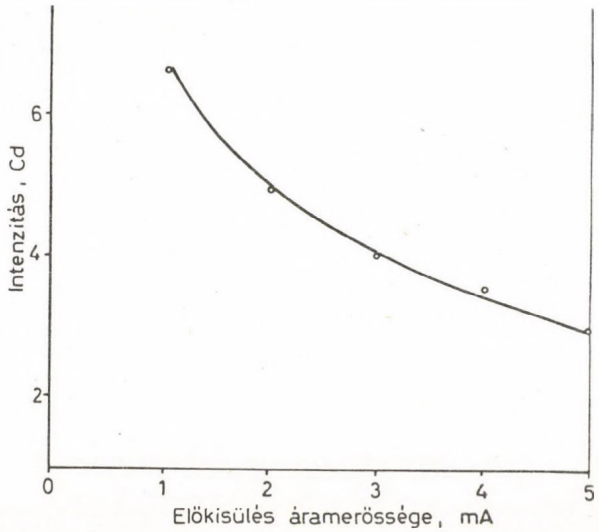
8. ábra

A Mn 279,482 nm-es vonalának nyomásfüggése Ar- és He- munkagáz esetében, i_d = 120 mA.

Optimális feltételek

A FANES-sugárforráson átáramló munkagáz iránya és mennyisége befolyásolja az atomok tartózkodási idejét a kisülésben és magát a kisülés stabilitását is. Számos változatot tanulmányoztunk és a legkedvezőbbnek találtuk, ha a kisülés időtartama alatt a cső nyugalmi állapotban volt, azaz a leszívást és a munkagáz áramoltatást pontos időzítéssel a szelepek lezárásával megszüntettük.

Annál a hőmérsékletnél, amelynél a minta atomjainak belépése a gázfázisba megtörténik, be kell gyújtani a kisülést. Ha ez túl korán történik, akkor a könnyen porlasztható elemeknél a katódporlasztás miatt jelentős intenzitásveszteséggel számolhatunk. Egy kis, 1–5 mA áramerősségű előkisülés stabilizálhatja a főkisülés gyújtását. Ez növeli a reprodukálhatóságot, de a könnyen porlasztható elemeknél szignifikáns intenzitáscsökkenést okozhat (9. ábra).



9. ábra

A kadmium jelének változása az előkisülési árammal, T_A = 2273 K, i_d = 150 mA, előkisülés időtartama: 3 s.

Az optimális paraméterek, melyeket az 1. táblázatban foglaltunk össze, kedvezőek könnyen és közepesen párolgó elemek, esetünkben Cd és Mn elemzéséhez.

1. táblázat

Optimális feltételek FANES-elemzéshez

Nyomás:	8 hPa
Kisülési gáz:	He
Előkisülés áram:	1 mA
Előkisülési időtartam:	3 s
Kisülési áram:	120 mA

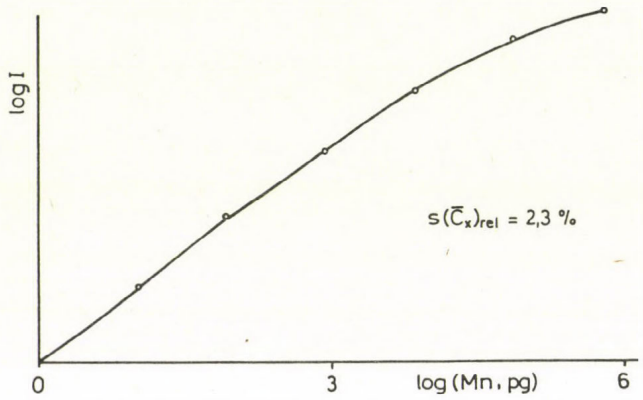
Atomizálási hőmérséklet: 2473 K, max. felfűtési sebesség
Grafitcső: pirolizált felülettel, falról történő atomizálás
Gázáramlási viszonyok:
- a minta szárítása és hamvasztása növelt belső gázárammal (nyitott rendszer mellett)
- leszívatás ideje 10 s áramló kisülési gázzal
- feltöltési idő üzemi nyomásra 15 s
- nyugalmi állapot (lezárt rendszer) az atomizálás alatt

Kimutatási határ és a dinamikus koncentrációtartomány

A kimutatási határ Cd esetében 2 pg, míg Mn esetében 1 pg értéknek adódott. Értékét úgy definiáltuk, mint azt a koncentrációt, mely egyenlő a vakminta 10 párhuzamos mérésének kétszeres szórásával. Összehasonlítva, a kimutatási határ Cd-ra kicsit rosszabb, míg Mn-ra

egyértelműen jobb, mint a GKAAS (Grafitkemencés Atomabszorpciós Spektrometria)-ra jellemző értékek.

A FANES és a GKAAS hitelesítő görbéit hasonlítottuk össze. A 10 pg-tól 1 μg-ig terjedő 6 koncentráció-nagyságrend tömegtartományra a FANES görbét másodfokú polinommal illesztettük (10 ábra). A módszer relatív szórása az átlagkoncentráció értékére számolva 2,3 %-nak adódott. A GKAAS-görbe nagyobb koncentrációknál erősen ellapult, itt az illesztést harmadfokú polinommal végeztük. Az átlagkoncentrációra számított relatív szórás 11.1 %-nak adódott.



10. ábra

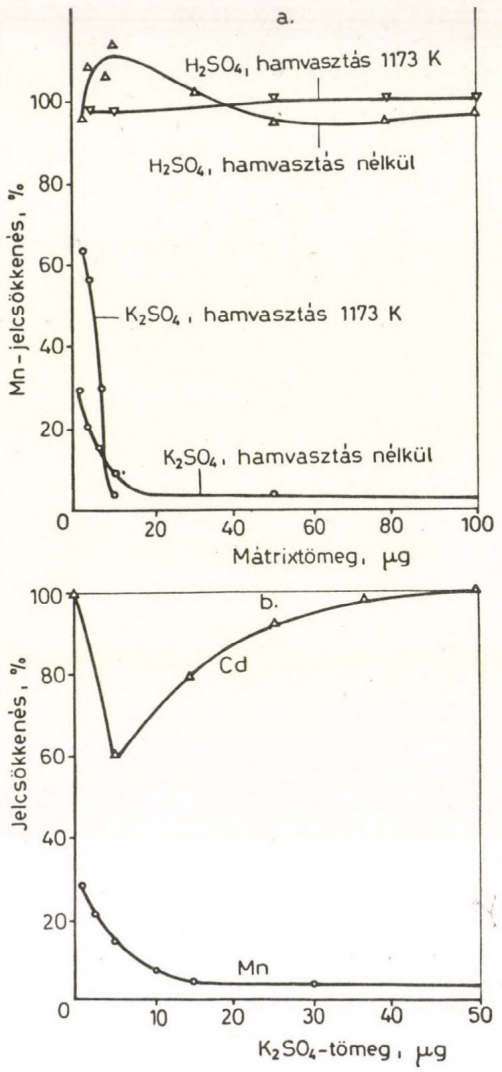
A mangán hitelesítő görbéje, $T_A = 2273$ K, $i_d = 120$ mA, Ar-gáz nyomása 7,6 hPa.

Nem-spektrális zavaró hatások

Azért, hogy különbséget tudjunk tenni a tipikusan a GKAAS-ra jellemző zavaró hatások és azok között, melyek csak a FANES-nél jelennek meg a kisülés eredményeképpen, Cd és Mn vonalintenzitásait mértük különböző kationok szulfátjainak és kloridjainak oldatából. Meghatároztuk a mátrixanyag koncentrációjának függvényében, a zavarás következtében lecsökkent és az eredeti vonalintenzitás arányát, azaz a relatív jelcsökkenést.

A 11.a. ábra a K_2SO_4 és H_2SO_4 változó mennyiségének hatását mutatja a Mn jelcsökkenésére. Míg a szulfátzavarás önmagában elenyésző a Mn vonalán, addig a kálium jelenléte erőteljesen csökkenti a Mn emisszióját.

A kálium, melynek ionizációs potenciálja alacsony, (4,34 eV) növeli a töltéshordozók számát a kisülésben. Az adott kisülési áramerősség és nyomás mellett megnő az ütközések száma, csökken a részecskék átlagos sebessége és energiájuk. A jelcsökkenést befolyásolja még a szulfát bomlási folyamata is és az ebből keletkező termékek ionizációs tulajdonsága.



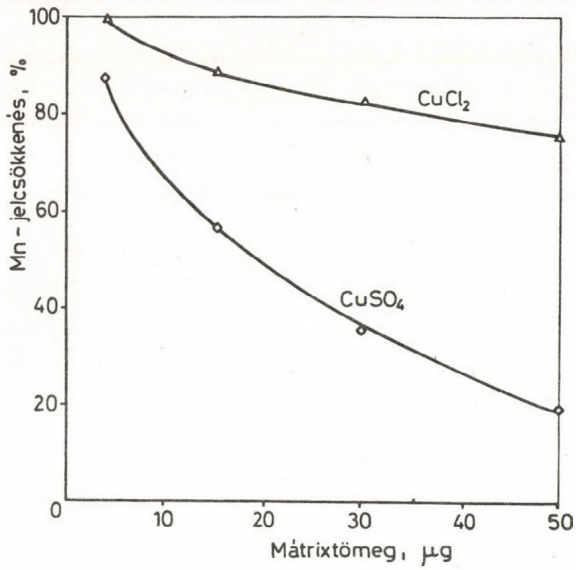
11. ábra

A vonalintenzitások relatív változása a mátrixanyag mennyiségének függvényében,
a: Mn 279,482 nm; H_2SO_4 és K_2SO_4;
b: Mn 279,482 nm és Cd 228,802 nm, K_2SO_4.

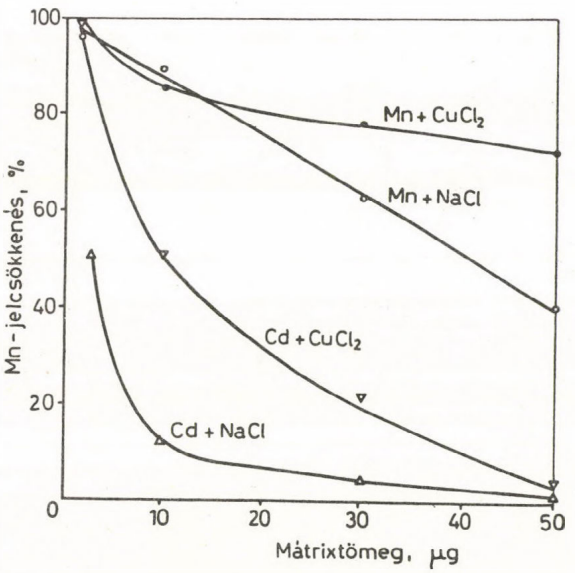
A K_2SO_4 hatása a Cd vonalára erősen eltér a Mn vonalra gyakorolt hatástól (11.b.ábra). Az 5 μg K_2SO_4 értéknél jelentkező erős zavarásra teljesértékű magyarázatot jelenleg nem tudunk adni. A Cd és Mn vonalon észlelhető eltérő zavarás okaként feltételezhető, hogy a Cd gyorsabban párolog el, mint a mátrix így a zavarás a Cd vonalán kisebb mértékű, mint a Mn vonalon.

Összehasonlítva, a szulfát zavarása lényegesen erősebb a Mn vonalán mint a kloridé, feltehetően a vegyület könnyen ionizálódó bomlástermékei miatt (12. ábra).

Mindkét vizsgált elem esetében a NaCl jelenléte erősebben csökkentette a vonalintenzitásokat, mint a $CuCl_2$. Az eltérő hatás az eltérő ionizációs potenciálokkal, (Na: 5,14 eV és Cu: 7,72 eV) magyarázható (13. ábra).



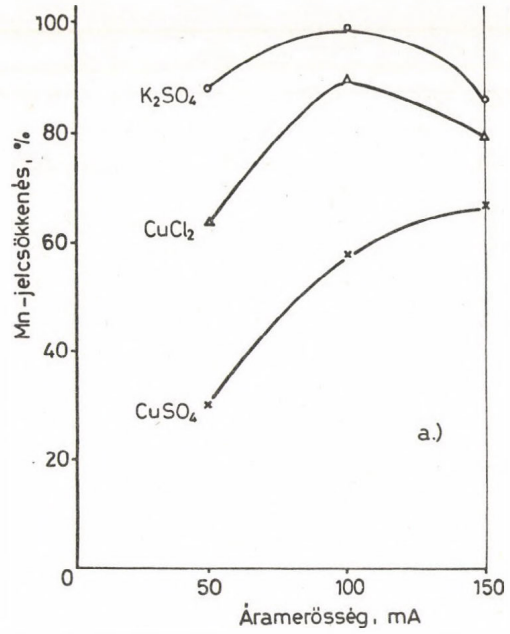
12. ábra
A $CuSO_4$ és $CuCl_2$ zavaró hatása a Mn 279,482 nm vonalán.

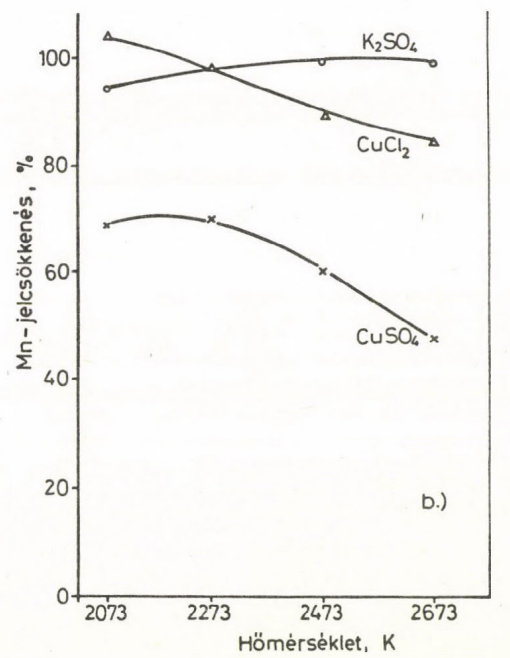


13. ábra
NaCl és $CuCl_2$ zavaró hatása a Mn 279,482 nm és Cd 228,802 nm vonalán.

A kisülési áramerősség növelésével megfigyelhető a zavaró hatás csökkenésének tendenciája (14. ábra) mintegy 100 mA-ig. Az ütközések számának növekedése ugyanis elősegítheti a mátrixvegyület bomlását. Nagyobb áramerősségnél a kisülés stabilitása is romlik, így a 100–150 közötti jelcsökkenés nem értékelhető egyértelműen.

Az atomizálási hőmérséklet növelésének hatása a vonalintenzitásokra kevésbé markáns (14.b, ábra). Egyes esetekben a zavaró hatás kismértékű növekedése figyelhető meg a hőmérséklet emelkedésével (K_2SO_4). A folyamatok a grafitcsőben lejátszódó párolgási és bomlási folyamatok további tanulmányozása után értelmezhetők csak kielégítően.





14. ábra
Mátrixzavarás változása a Mn 279,482 nm vonalán
a: kisülési áramerősségtől való függés;
b: az atomizálási hőmérséklet hatása.

Spektrális zavaró hatások

A kísérleteket kvarc-refraktorlemezes háttérkorrekcióval végeztük. Az adott körülmények között e módszerrel kielégítően lehetett korrigálni a háttérsugárzást.

Annak ellenére, hogy a mért elemek által emittált színképvonal-intenzitások könnyen ionizálódó elemek jelenlétében (Na,K) jelentősen csökkennek, a kisülés stabil marad (még 100 μg mátrixanyag jelenlétében is) ami azt jelenti, hogy

spektrokémiai pufferek alkalmazására lehetőség van.

Nyilvánvaló továbbá, hogy a zavaró hatások csökkenthetők a működési paraméterek optimálásával.

Következtetések

A mérések reprodukálhatósága, valamint a Cd és Mn kimutatási határa hasonló, mint a GKAAS-nál. A FANES hitelesítő görbéjének dinamikus koncentrációtartománya 6 nagyságrendet fog át, ami 3 nagyságrenddel nagyobb, mint a GKAAS-nál. A különböző mátrixoktól eredő zavaró hatások hasonló nagyságrendűek, mint a grafitkemencés módszernél. Néhány eredmény utal azonban arra, hogy ezek nagyobb kisülési áramerősségnél, az ütközések megnövekedett száma következtében, csökkenthetők. A mintatartó lemezről történő atomizálás és a kémiai mátrix módosító alkalmazása nem minden esetben előnyös. Az egyes mátrixféleségektől eredő zavaró hatás csökkenthető a működési körülmények megfelelő megválasztásával.

A munka a 1644. számú *OTKA* és Németország *Alexander von Humboldt Alapítványának* támogatásával készült, melyért a szerzők köszönetüket fejezik ki.

Összefoglalás

Tanulmányoztuk a működési paraméterek, munkagáznyomás, kisülési feszültség, áram, atomizálási hőmérséklet hatását az atom- és háttérsugárzás intenzitására. A könnyen párolgó kadmiumot és a közepesen párolgó mangánt választottuk modellelemként. Vizsgáltuk néhány mátrix hatását a színképvonal-intenzitások relatív jelcsökkenésére. A mérések reprodukálhatósága, a mért kimutatási határok, hasonlóak, mint a grafitkemencés módszernél. A hitelesítő görbe 6 koncentrációnagyságrendet fog át. A mátrixzavarás mértéke hasonló, mint a grafitkemencénél. A könnyen ionizálódó elemek jelenlétében a vonalintenzitások jelentősen csökkennek, ennek ellenére a kisülés stabil marad, így lehetőség van spektrokémiai pufferek alkalmazására. A mintatartó lemezről történő atomizáció és kémiai mátrixmódosító alkalmazása nem minden esetben előnyös. Az egyes mátrixok zavarása a működési feltételek megfelelő megválasztásával csökkenthető.

Experiences in the determination of cadmium and manganese with FANES.

D. Demény and *B. Radziuk*

We have studied the effect of the operating parameters, working gas pressure, discharge voltage, current, atomization temperature on the atomic and background emission. The volatile cadmium and the medium volatile manganese were studied as model elements. Interferences similar in nature to those encountered using the ETAAS are of the same magnitude. In spite of the significant decrease in analyte emission intensities in the presence of easily ionised elements like Na, K, the discharge remains stable, so that the use of ionisation buffers is possible. The reproducibility and detection limits are similar to those for ETAAS, but the dynamic range of FANES covers six orders of magnitude. The use of platform atomisation or chemical modification is not in all cases adventageous. The effects of particular matrices may be reduced by the appropriate selection of operating conditions.

IRODALOM

1 *H. Falk, E. Hoffmann, I. Jaeckel, Ch. Ludke*: Spectrochim. Acta, *34B*. 2333. 1979.

2 *N.E. Ballou, D.L. Styris, J.M. Harnly*: J. Anal. At. Spectrom., *3*. 1141. 1988.

3 *D.C. Liang, M.W. Blades*: Spectrochim. Acta, *44B*. 1059. 1989.

4 *R.E. Sturgeon, S.N. Willie, V. Luong, S. Berman, J.G. Dunn*: J. Anal. At. Spectrom., *4*. 669. 1989.

Debrecen, KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1991. X. 4.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XI. 25.

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

98. évfolyam, 2. szám, 1992. február

***Főszerkesztő:* Pungor Ernő**

***Szerkesztő:* Hangos Istvánné**

Szerkesztőbizottság:

Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Inczédy János, Leisztner László, Mázor László, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Szabó Zoltán, Szepesi Gábor és Tüdős Ferenc

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

A szerkesztőbizottság külföldi tagjai:

Baran Sándor (Ukrajna), ***Csizmadia Imre*** (Kanada), ***Diósady Levente*** (Kanada), ***Hegedűs Lajos*** (USA), ***Horváth Csaba*** (USA), ***Kékedy László*** (Románia), ***Kováts Ervin*** (Svájc), ***Matherny Miklós*** (Cseh és Szlovák Köztársaság), ***Oláh György*** (USA), ***Pásztor Tibor*** (Jugoszlávia), ***Rabó Gyula*** (USA) ***és Somorjai Gábor*** (USA)

Magyar Kémikusok Egyesülete
tudományos folyóirata
Megjelenik havonta

TARTALOM

Kőrös Endre és *Kurin Krisztina:* Újabb eredmények a bromátoszcillátorok vizsgálata terén 43

Keglevich György, Tőke László, Kovács Attila, Tóth Gábor és *Újszászy Kálmán:* Foszfortartalmú heterociklusok gyűrűtranszformációi, VIII. 50

Tóth Zoltán és *Beck Mihály:* Cianid- és tiocianátalapú szervetlen polimerek 58

Dorgai Csaba és *Tomcsányi László:* Elektrokémiai krómleválasztás mechanizmusa kénsavas krómozófürdőben 63

Kúti Zsolt: A metanol szenzibilizált oxidációjának mechanizmusáról 70

Császár József és *Novákné Bizony Mária:* Vegyesligandumú réz(II)kelátok színképére gyakorolt oldószerhatás vizsgálata 77

Hírek 83

CONTENTS

E. Kőrös and *K. Kurin:* On the behaviour of bromate oscillators 43

Gy. Keglevich, A. Kovács, K. Újszászy, G. Tóth and *L. Tőke:* The formation of the benzo[f]--3-phosphabicyclo[3.3.0]oct-6-ene ring system in the Friedel-Crafts reaction of the adducts of 2,5-dihydro-1-H-phosphole 1-oxides with dichlorocarbene 50

Z. Tóth and *M.T. Beck:* Cyanogen- and thiocyanogen--based inorganic polymers 58

Cs. Dorgai and *L. Tomcsányi:* Mechanism of chromium electrodeposition in sulphate-catalyzed plating bath 63

Zs. Kúti: On the mechanism of methanol oxidation sensitized by anthraquinone 70

J. Császár and *N.M. Bizony:* Solvent effect on the visible spectra of mixed chelates of copper(II) ... 77

News 83

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. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

3. 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.

4. A közleményekben csak az SI és más törvényes mértékegységek használata megengedett. Munkatársaink figyelmébe ajánljuk az e tárgykörben a Folyóirat 1979 novemberi számában megjelent közleményt (*85*. 523. 1979).

5. 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 közvetlen a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

6. 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*.

7. 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 hat gépelt oldalnál.

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

9. A kéziratokat gépelve a lapnak csak egyik oldalára írva kérjük beküldeni.

A szerzők keresztnevét is kérjük feltüntetni, továbbá minden szerző munkahelyének levélcímét.

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. Kérjük, hogy ezeket az adatokat a folyóirat szokásainak megfelelő sorrendben, módon és az irodalmi hivatkozásokat külön lapon összegyűjtve küldjék be munkatársaink.

A *táblázatok* szerkesztésére nagy gondot kell fordítani, hogy az olvasó könnyen megállapíthassa az eredményekből kitűnő fő összefüggéseket, lényeges vonásokat.

Minden táblázatnak 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. A táblázatokat külön lapokon kérjük beküldeni, a szövegben pedig megjelölni a táblázat helyét.

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.

Az ábraszövegeket külön lapon (is) kérjük összegyűjtve közölni.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák *tervezett végleges mérete* ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fénykép felesleges felületét vágjuk le. Az ábrák ceruzarajza — a közlésre tervezett nagyság legalább kétszeres méretében (akár A4-es méretben) — olyan részletes és pontos legyen, hogy a klisékészítéshez szükséges tusrajz közvetlen másolással készülhessen.

10. Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni a dolgozat címének fordításával együtt, továbbá meg kell adni az intézményt, amelyben a munka készült.

11. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

12. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani*, és postafordultával a szerkesztőség címére (1521 Budapest, Gellért tér 4.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézbevételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy a *kefelevonatban javítani való nem volt*, s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattól eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségei a szerzőkre hárulnak.

13. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

14. *Folyóiratunk számítógépes szedéssel készül.* Kérjük a Tisztelt szerzőket, hogy amennyiben közleményüket szövegszerkesztő programmal írják, úgy a kézirattal együtt küldjék be szerkesztőségünkbe a szöveget tartalmazó mágneslemezt is. Így gyorsabban és kevesebb hibával készül el a kefelevonat. Ajánljuk szövegszerkesztésre az ÉKSZER programot: forgalmazza a CheMicro Kft, 1105 Budapest, Salamon utca 13/a, megrendelhető a 131-3847-es telefonszámon. Más szövegszerkesztők használata esetén ASCII, vagy CWI szabvány szerinti szöveget kérünk. A beküldött lemezt a szerzőnek visszaküldjük, vagy azonnal adunk helyette másikat.

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. február

Újabb eredmények a bromátoszcillátorok vizsgálata terén*

KŐRÖS Endre és KURIN Krisztina

Eötvös Lóránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány P. sétány 2.

Időben és térben periódikus jelenségek az anyag szerveződésének minden szintjén megfigyelhetők és tanulmányozásuk a tudományos érdeklődés egyik központi témája.

Az *ökológiában* — a populációdinamika területén — számos példát találunk az időbeli periodicitásra, ha izolált földrajzi környezetben két egymással versengő állatfaj populációjának időbeli változását követjük. Megfigyelhetjük, hogy a két állatfaj populációja időben szélső értékek között változik és ha figyelmen kívül hagyjuk az állatfajok elvándorlását a vizsgálatra kiválasztott környezetből, akkor a „rendszerben" bekövetkező időbeli egyedszámváltozások a viszonylag egyszerűen kezelhető Lotka modellel írhatók le[1].

Széles körben ismertek a *biológiai rendszerekben* fellépő periodikus jelenségek: a bioritmusok, így pl. a napi (cirkadien) ritmusok, az ingervezetés és az agyhullámok terjedése. Periodicitás jellemzi egyes sejtpopulációk növekedését és a sejtek közötti szerveződést is.

A biokémiai folyamatok közül legalaposabban a glikolízis során megfigyelhető oszcillációs jelenségeket tanulmányozták, megállapítva, hogy a glikolízis során képződő köztitermék koncentrációja időben ismétlődően szélső értéket mutat. Megemlítjük még, hogy többek között a NADH oxigénnel történő peroxidáz-katalizálta oxidációja, valamint a fibrinogén polimerizációja során is időbeli periodicitás lép fel.

Egészen a század első évtizedéig, sőt egyes kutatók még az ötvenes évek során is, kétségbe vonták azt, hogy homogén fázisban *kémiai reakció* oszcilláló jelleggel mehessen végbe, vagyis, hogy a reakció köztitermékei időben szélső értékeket vegyenek fel. A 20-as évek elején Bray által felfedezett oszcilláló reakció (a hidrogén-peroxid jódsav katalizálta bomlása)[2] esetében is sokan heterogenitásnak tulajdonították a reagáló rendszer különös viselkedését.

Az igazi áttörés ezen a téren Belouszov igen értékes megfigyelésével vette kezdetét, aki az ötvenes évek elején a citromsav oxidimetriás meghatározásával foglalkozva azt találta, hogy brómátot használva oxidálószerként és cériumionokkal katalizálva a kénsavas oldatban végbemenő reakciót, a cérium(IV) sárga színe időben periódikusan jelent meg. A sárga színű oldat lassan elszíntelenedett (vagyis a Ce(IV) Ce(III)-má redukálódott), majd a sárga szín hirtelen újra megjelent és az egész jelenségsorozat időben sokszor megismétlődött. Belouszov erről a reakcióról rövid közleményben számolt be 1958-ban[3], amely egészen a hatvanas évek közepéig szinte teljesen ismeretlen maradt. Ekkor Zsabotyinszkij, akit elsősorban a biológiai szabályozás kémiai alapja érdekelt, részletesen kezdett foglalkozni a Belouszov által felfedezett reakcióval.

Már Belouszov is megpróbálta értelmezni a fent említett reagáló rendszer szokatlan viselkedését. Nagyon jó érzékkel párhuzamot vélt felfedezni a Landolt-típusú reakciók és az általa felfedezett reakciók között, és ebből kiindulva tett javaslatot a kémiai oszcilláció felléptének magyarázatára.

Feltételezte, hogy a reakció során a szerves anyag (a citromsav) egyidejűleg oxidálódik és brómozódik, továbbá, hogy az oxidációban a Ce^{4+}-ionok vesznek részt és a keletkezett Ce^{3+}-ionokat a bromátion oxidálja vissza

* A 33. IUPAC Kongresszuson (Budapest, 1991. aug. 21-én) elhangzott előadás alapján készült dolgozat.

Ce^{4+}-ionokká. A kémiai szabályozásra azonban nem tudott elfogadható magyarázatot adni, mivel egyrészt nem állt elegendő kísérleti adat a rendelkezésére, másrészt nagyon hamar abbahagyta az általa felfedezett oszcilláló reakció vizsgálatát.

A felvetődött alapvető kérdések közül néhányat Zsabotyinszkij már korai munkája során tisztázott[4]. Így például megállapította, hogy a cérium(III) és a bromátion közötti reakció autokatalitikus és a reakciót a bromidion gátolja. Ennek kapcsán kiemelte a bromidion fontos szerepét az oszcilláció során. Zsabotyinszkij kísérleteiben a citromsavat malonsavval helyettesítette, mivel ez utóbbi vegyületet használva nem vált ki csapadék a reakcióelegyből. (Citromsav esetében ugyanis az egyik reakciótermék, a pentabrómaceton, $CHBr_2COCBr_3$, vizes oldatban rosszul oldódik.)

Zsabotyinszkij korai vizsgálatai azt is feltárták, hogy a malonsav brómozott terméke a brómmalonsav (BrMA) a cérium(IV)-ionokkal reagálva bromidionokat termel, továbbá, hogy katalizátorként cériumionok helyett mangán(II)-ionok, vagy ferroin, malonsav helyett pedig többek között brómmalonsav és almasav (HOOC–CH_2–CHOH–COOH) is használható. Zsabotyinszkij továbbá javaslatot tett a kémiai mechanizmusra is, elvégezte a BZ oszcillációk matematikai szimulációját, valamint bebizonyította, hogy homogén kémiai rendszerekben is felléphet a köztitermékek időbeli koncentrációoszcillációja. Elsőként figyelte meg, hogy bizonyos kísérleti körülmények között a kissé módosított BZ rendszerben, ún. ritmusszabályzó (pacemaker) központokból kémiai hullámok terjednek tova.

A Belouszov–Zsabotyinszkij reakció

Ma már tudjuk, hogy nagyon sok kombinációban lehet előállítani olyan reagáló rendszereket, amelyekben a brómáttal történő katalitikus oxidáció oszcilláló jelleggel megy végbe. A malonsavat, brómátot, cériumiont és kénsavat tartalmazó rendszert nevezzük a „klasszikus" Belouszov–Zsabotyinszkij (BZ) rendszernek.

Általánosságban a BZ-típusú reakciók azok, amelyekben különböző szerves vegyületek — elsősorban alifás polikarbonsavak, vagy alifás, illetve aliciklikus poliketonok — savas közegben bromátionokkal történő katalitikus oxidációja és brómozása legalább a reakció bizonyos szakaszában oszcilláló jelleggel játszódik le.

Malonsav, mint szerves szubsztrátum esetében a reakció bruttó sztöchiometriája az alábbi egyenlettel közelíthető meg:

$$2BrO_3^- + 3CH_2(COOH)_2 + 2H^+ \xrightarrow{\text{kat.}} \longrightarrow 2BrCH(COOH)_2 + 3CO_2 + 4H_2O \quad (1)$$

általános formában felírva:

$$BrO_3^- + 3RH + H^+ \xrightarrow{\text{kat.}} 2ROH + RBr + H_2O \quad (2)$$

Ezek után vizsgáljuk meg, hogy milyen tulajdonsággal kell hogy rendelkezzen a szerves vegyület és a katalizátor, hogy egy BZ-típusú oszcilláló rendszer komponense lehessen.

A szerves vegyület katalizátor távollétében csak lassan reagáljon a brómationnal, továbbá egyaránt legyen oxidálható és brómozható. Ezt a szempontot a következő példával tudjuk megvilágítani. Vizsgáljuk meg a következő négyszénatomos dikarbonsavak — a borostyánkősav (I) [HOOC–CH_2–CH_2–COOH], az almasav (II) [HOOC–CHOH–CH_2–COOH] és a borkősav (III) [HOOC–CHOH–CHOH–COOH] — brómationokkal szembeni viselkedését. A borostyánkősav még katalizátor jelenlétében is lassan reagál brómationokkal és ezért a borostyánkősavat tartalmazó BZ rendszerek kémiai oszcillációt nem mutatnak. Az almasav igen alkalmas szubsztrátuma a BZ oszcillátornak, mivel katalizátor távollétében lassan, jelenlétében azonban gyorsan reagál a brómationokkal, miközben egyidejűleg oxidálódik és brómozódik. A borkősav sem alkalmas BZ szubsztrátum, mivel katalizátor távollétében is gyorsan reagál a brómationokkal, és mivel csak oxidálódik és nem brómozódik, a reakció egyik terméke az elemi bróm, amely inhibitora az oszcilláló jellegű folyamatnak. A keletkezett bróm inert gázzal (N_2, Ar) való folyamatos eltávolítása esetén a reakció oszcilláló jelleggel játszódik le.

Katalizátorként egyelektronos 1,0 és 1,5 V közötti redoxirendszerek alkalmazhatók. 1,5 V-nál nagyobb redoxipotenciál esetében (pl. Co^{3+}/Co^{2+}) a bromátion nem tudja oxidálni a katalizátor redukált alakját, 1,0 V-nál kisebb redoxipotenciál esetében (pl. Fe^{3+}/Fe^{2+}) a katalizátor oxidált formája igen gyenge oxidálószer és nem tudja oxidálni a BZ rendszer szerves komponensét, vagyis nem tud visszaredukálódni, ami pedig az oszcilláció szempontjából alapvetően fontos lépés.

A legalkalmasabb katalizátor a Ce^{4+}/Ce^{3+} (E_0 = 1,44 V 1 M H_2SO_4-ban) ill. a Mn^{3+}/Mn^{2+} (E_0 = 1,5 V) rendszer. Ezen redoxirendszerek re-

dukált alakja (Ce^{3+} ill. Mn^{2+}) és a bromátion közötti reakció autokatalitikus, és az alábbi sztöchiometriával játszódik le:

$$4M^{n+} + BrO_3^- + 5H^+ \longrightarrow 4M^{(n+1)+} + HOBr + 2H_2O$$

Az oxidálószer, a bromátion, azzal az előnyös tulajdonsággal rendelkezik, hogy savas közegben, a kémiai feltételektől függően, vagy kételektronos (oxigénátviteli) reakciókban

$$BrO_3^- \xrightarrow[Br^-]{+2e^-} HBrO_2 \xrightarrow[Br^-]{+2e^-} HOBr \qquad (3)$$

vagy egyelektronos reakciókban tud részt venni:

$$BrO_3^- \xrightarrow[HBrO_2]{+e^-} BrO_2 \xrightarrow[Ce^{3+}]{+e^-} HBrO_2 \qquad (4)$$

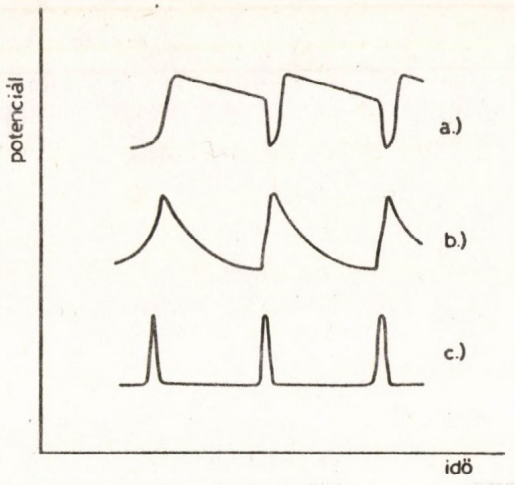
Ennek következtében bizonyos rendszerekben két reakcióút áll rendelkezésre.

A BZ reakció részletes mechanizmusával foglalkozó munka 1972-ben jelent meg[5]. Az irodalomban FKN mechanizmusnak nevezett kémiai mechanizmus részleteivel ezen a helyen nem foglalkozunk. A mechanizmus lényege, hogy a bromidion-koncentrációtól függően a reagáló rendszer két kinetikai állapot egyikében van jelen és egy adott bromidion-koncentrációnál (amelyet kritikus bromidion-koncentrációnak nevezünk) a rendszer hirtelen a másik kinetikai állapotba kerül. Ha $[Br^-] > [Br^-]_{krit}$, akkor a bromátion kételektronos redukciója játszódik le (lásd (3) egyenlet), ha $[Br^-] < [Br^-]_{krit}$, akkor az egyelektronos lépések dominálnak (lásd (4) egyenlet). A reagáló rendszerben a bromidion-koncentráció időbeli változását bromidion-szelektív elektróddal követve az 1.a) ábrán bemutatott tipikus görbét kapjuk, amely rendkívül sok kinetikailag értékes információt hordoz.

A katalizátor oxidált alakja koncentrációjának időbeli változását az 1.b) ábra, a $HBrO_2$- ill. BrO_2-koncentráció-változást pedig az 1.c) ábra mutatja be.

Mindhárom görbe arra utal, hogy a kémiai oszcilláció relaxációs jellegű. Ez azt jelenti, hogy a bromátoszcillátorok esetében a reagáló rendszer hirtelen megy át az egyik kinetikai állapotból a másikba, vagyis a koncentráció időbeli változása nem szinuszgörbe jellegű.

A részletes kémiai mechanizmus alapján meg lehetett állapítani, hogy a rendszerben három fontos köztitermékkel kell számolnunk: a bromidionnal, a brómossavval ($HBrO_2$) és a katalizátor oxidált alakjával [pl. Ce(IV)]. A bromidion alapvető szerepet játszik a kémiai szabályozásban, a brómossav autokatalitikusan képződik (de nem halmozódik fel, mert gyorsan diszproporcionálódik), a brómossavval egyidejűleg képződő oxidált katalizátor pedig elsősorban a szerves anyag oxidációjában vesz részt.



1. ábra
Három köztitermék: a) bromidion, b) a katalizátor oxidált alakja (pl. Ce^{4+}) és c) a $HBrO_2$ ill. $^{\bullet}BrO_2$ koncentrációjának időbeli változása a BZ reakció során.

A BZ rendszerek viselkedésével kapcsolatban érdemes megjegyezni azt is, hogy a reakció végtermékeinek (pl. BrMa, CO_2) koncentrációja az időben lépcsőzetesen változik, ugyanez áll a hőfejlődésre is, vagyis a képződési sebességek mutatnak periodicitást.

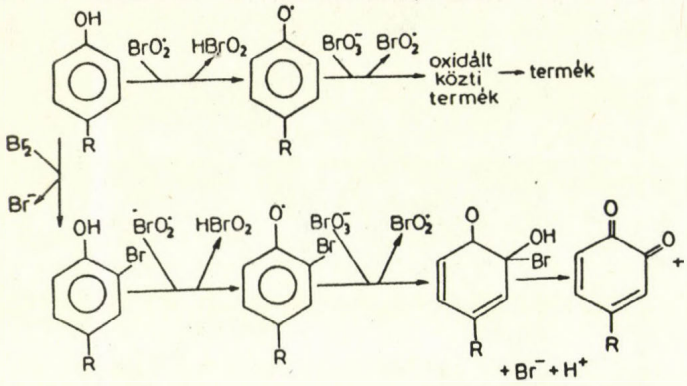
A bromátoszcillátorok aktiválási energiája 65–70 kJ [7].

A nemkatalizált bromátoszcillátorok

A hetvenes évek második felében egy, az irodalomban leírt és hibásnak vélt megállapítás kísérleti ellenőrzése során azt a megfigyelést tettük, hogy vannak olyan bromátos oxidációs folyamatok, amelyek katalizátor nélkül is oszcilláló jelleggel játszódnak le. Ezekben a rendszerekben a szerves szubsztrátum aromás vegyület, elsősorban fenol- illetve anilinszármazék. Ezeket a rendszereket, amelyek közül kb. 30-at jellemeztünk (ma már számuk legalább a duplájára emelkedett) nemkatalizált vagy aromás bromátoszcillátoroknak neveztük el[8].

A nemkatalizált bromátoszcillátorok „működése" részben a katalizált rendszerekre kidolgozott brómoxikémia alapján értelmezhető, a szerves vegyület átalakulásának elemi lépései jelenleg ugyan még minden részletükben nem tisztázottak, de a javasolt mechanizmussal a kísérleti eredmények jól szimulálhatók[9,10].

Az oxidáció és brómozás során elsősorban kinonok ill. kinoniminek, továbbá brómozott aromás vegyületek képződnek. A kémiai oszcillációt ezen rendszerekben is a bromidionok szabályozzák, amelyek döntő mértékben az alábbi reakciósorban termelődnek újra[10]:



A nemkatalizált bromátoszcillátorok dinamikus viselkedése — amelyet zárt rendszerben vizsgáltunk — igen nagy változatosságot mutat, mint ezt a következő példák tanúsítják:

Az oszcilláló szakasz különböző lefutású lehet

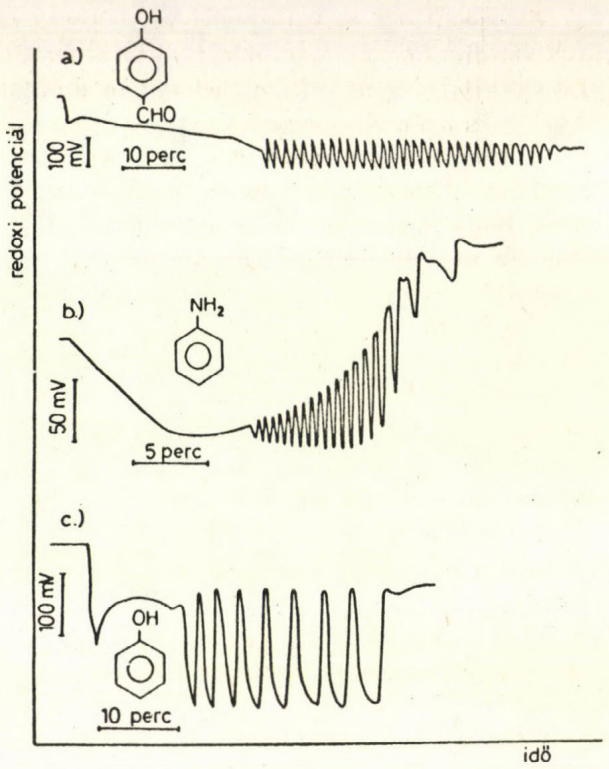
a) csökkenő amplitúdójú (2.a)

b) növekvő amplitúdójú (2.b)

c) csillapítatlan (rövid időtartamú) (2.c)

Különböző adalékanyagok hatására a nemkatalizált rendszerek némelyikében igen hosszan tartó oszcilláció indukálható.

A következőkben a halogenid bromátoszcillátorok vizsgálata során kapott eredményeinkből mutatunk be néhányat.



2. ábra

Három nemkatalizált bromátoszcillátor időbeli viselkedése. Szerves szubsztrátum: a) 3-hidroxi-benzaldehid, b) anilin, c) fenol.

Összetétel:

a)

3-Hidroxi-benzaldehid : 0,02 M
$KBrO_3$: 0,1 M
H_2SO_4 : 1,5 M

b)

Anilin : 0,002 M
$KBrO_3$: 0,025 M
H_2SO_4 : 2,0 M

c)

Fenol : 0,003 M
$KBrO_3$: 0,025 M
H_2SO_4 : 1,0 M

Perturbálás halogenidionokkal

Már a BZ reakciókkal kapcsolatos kutatások kezdeti szakaszában megfigyelték, hogy a kloridionok bizonyos koncentrációérték felett inhibiálják a kémiai oszcillációt, a bromidionok pedig — függően attól, hogy az oszcilláció mely fázisában juttatjuk a rendszerbe — vagy fáziseltolódást vagy periódusidő-növekedést idéznek elő. Minket elsősorban azért érdekeltek a halogenidperturbálta rendszerek, mert korábbi vizsgálataink során azt találtuk, hogy jodidionok jelenlétében — bizonyos koncentrációtartományban — a nemkatalizált bromátoszcillátorok igen hosszan fenntartott oszcillációt mutatnak. Paraszubsztituált fenolszármazékokat használva szerves szubsztrátumként, kapcsolatot véltünk felfedezni az aromás szubsztrátum szerkezeti felépítése és a jodidion-indukálta oszcilláció között.

A paraszubsztituált, az oldalláncban aktív metiléncsoportot tartalmazó fenolszármazékok esetében a jodidion hatása igen jelentős, ugyanakkor az aktív metiléncsoport hiánya vagy oxidált volta (⟩–CHOH) azt eredményezi, hogy a jodidion hozzáadása a rendszerhez nem, vagy alig változtatja meg a nemkatalizált bromátoszcillátorok viselkedését.

A jelentős jodidhatást jodidion-katalízissel értelmezhetjük, amelynek fő lépései az aromás vegyület jódozódása és oxidatív dejódozása:

$$-C(OH)=CH- \longrightarrow -C(OH)=CI- \longrightarrow -CO-CO-$$

Az oszcillációt az aromás jódvegyülettel is ki lehet váltani, ha a jódatom az OH-csoporthoz képest orto-helyzetben van, vagyis ha végbemehet az oxidatív dehalogénezési reakció.

A kloridion hatását eddig csak katalizált bromátoszcillátorokon tanulmányozták és azt találták, hogy a kloridionok az oszcilláció inhibitorai. Ez az inhibíciós hatás azonban átmeneti és mihelyt a kloridionok teljes mennyisége „inaktiválódik", azaz szerves klórvegyületté vagy kloráttá alakul át, a kémiai oszcilláció ismét fellép[11].

A közelmúltban azt találták, hogy a cériumkatalizálta BZ rendszer esetében bizonyos kloridion-koncentrációtartományban néhány nagyfrekvenciás oszcilláció lép fel[12].

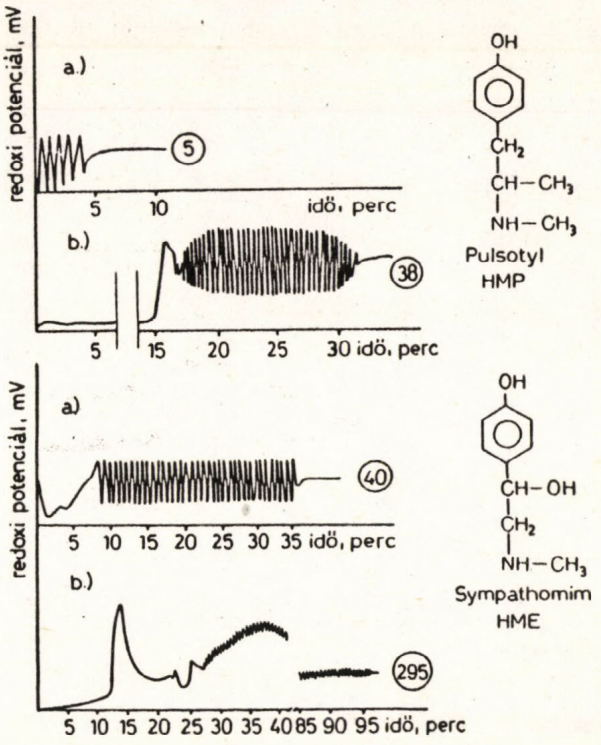
A kloridionok ezen korábban nem tapasztalt hatása késztetett bennünket arra, hogy megvizsgáljuk, vajon a nemkatalizált bromátoszcillátorok dinamikus viselkedését is befolyásolják-e a kloridionok. Vizsgálatainkhoz azokat a p-szubsztituált fenolszármazékokat használtuk, amelyeket a jodidion hatásának vizsgálatánál is alkalmaztunk.

A kísérletek azt a meglepő eredményt adták, hogy a kloridionok jelenlétében igen jelentős mértékben megnő az oszcillációk száma és egyben az oszcilláció frekvenciája is. A kloridionok távollétében kis számú oszcillációt mutató rendszerekben akár több száz oszcilláció regisztrálható egy szűk kloridion-koncentrációtartományban (3. ábra).

A jelenség Cl(+I)-nek (hipoklórossav) és Cl(+III)-nak (klorit) a rendszerbe juttatása révén is kiváltható, a Cl(+V) (klorát) azonban nem indukál semmiféle hatást. Mindez azzal magyarázható, hogy míg a Cl(+I) és a Cl(+III) a reagáló rendszerben kloridionná tud alakulni, addig a Cl(+V) „inert" klórvegyületként viselkedik.

Érdekes volt tapasztalni azt is, hogy milyen jelentősen befolyásolja a rendszer viselkedését a kloridionok hozzáadásának ideje. Ha a reakció megindításakor ezek az ionok már jelen vannak, vagy az utolsó reagenssel együtt visszük be a rendszerbe őket, a már említett több száz oszcilláció megfigyelhető. Ha a kloridionokat az utolsó reagens hozzáadása után két–három másodperccel juttatjuk a reagáló rendszerbe, csak néhány, szabálytalan időközökben megjelenő oszcilláció regisztrálható. Ha pedig ez az időtartam valamivel hosszabb, kémiai oszcilláció már egyáltalán nem lép fel. (4. ábra)

Vizsgálataink ebben a vonatkozásban eddig azt tisztázták, hogy a bromát igen gyors reakcióban orto-kinonná alakítja a fenolszármazékot



3. ábra

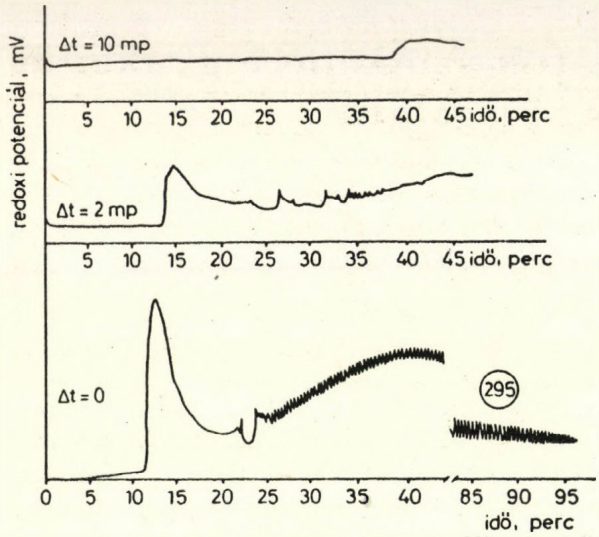
Kloridionok hatása a nemkatalizált bromátoszcillátorok dinamikus viselkedésére. Szerves szubsztrátum:
1) 1-hidroxi-[4-(2-metilamino)propil] benzol, HMP;
2) 1-hidroxi-[4-(1-hidroxi-2-metilamino)etil] benzol, HME.

Összetétel:

Pulsotyl)		Sympathomim)	
0,02 M	HMP	0,02 M	HME
1,0 M	H_2SO_4	1,0 M	H_2SO_4
0,09 M	$NaBrO_3$	0,09 M	$NaBrO_3$
a., 0	NaCl	a., 0	NaCl
b., + 5×10^{-3} M	NaCl	b., + 2×10^{-3} M	NaCl

és az átmeneti klórbeépülés szempontjából fontos orto-helyzetű szénatom eloxidálódik.

A klorid-perturbálta aromás bromátoszcillátorok dinamikus viselkedésével kapcsolatban még egy igen érdekes megfigyelés érdemel említést. A hőmérséklet hatását vizsgálva néhány, p-szubsztituált fenolszármazékot tartalmazó, kloridos rendszer esetében azt tapasztaltuk, hogy egy adott hőmérséklet alatt (az 1-hidroxi-4[1-hidroxi-2-metilamino]-etil benzol esetében 21°C alatt) kémiai oszcilláció nem lép fel. Azonban csupán 1°C-al emelve a reagáló rendszer hőmérsékletét, közel 280 nagyfrekvenciás (5–8 mp periódusidejű) oszcilláció regisztrálható. (5. ábra) A jelenség reverzibilis és igen jól reprodukálható. Tudomásunk szerint ez az első olyan megfigyelés, amely egy termikusan gerjeszthető kémiai rendszerre vonatkozik, azaz a kémiai rendszer igen kis hőmérsékletváltozás hatására a nem oszcilláló állapotból oszcilláló állapotba kerül.

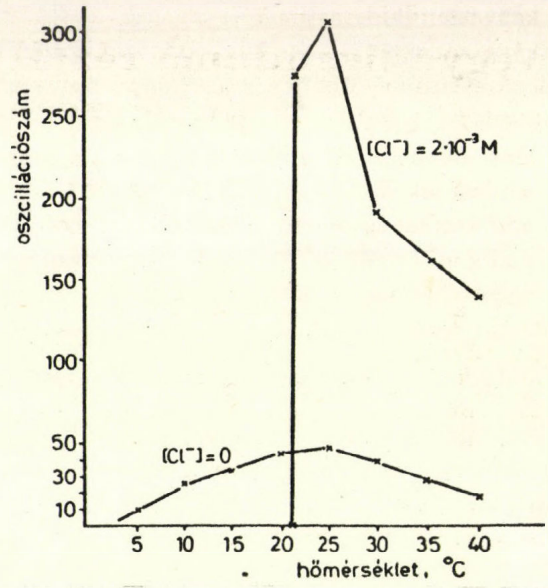


4. ábra

Késleltetett perturbáció. Δt a reakció megindítása és a kloridionok hozzáadása között eltelt idő.

Összetétel:

0,04 M	HME
1,0 M	H_2SO_4
0,07 M	$NaBrO_3$
+ 2×10^{-3} M	NaCl



5. ábra

Az oszcilláció számának illetve az oszcilláció periódusidejének változása kloridionok nélküli illetve kloridionokkal perturbált nem katalizált rendszerben.

Hőmérséklet	Periódusidő (mp)	
	$[Cl^-]=0$	$[Cl^-]=2\times10^{-3}$M
5°C	138	–
10°C	83	–
21°C	41	–
22°C	35	22,9
30°C	14,7	12,8
40°C	6,2	5,9

Összetétel:

0,05 M	HME
1,0 M	H_2SO_4
0,08 M	$NaBrO_3$

Kitekintés

A kémiai oszcilláló rendszerekkel foglalkozó kutatók számára igen vonzónak tűnik az a sokak által hangoztatott feltételezés, hogy kutatási eredményeik hozzájárulhatnak a biológiai rendszerekben „működő" oszcillátorok molekuláris mechanizmusának megismeréséhez.

Ahhoz, hogy tisztázzuk mennyire jogos ez a feltételezés, elsőként meg kell vizsgálnunk az időbeli oszcillációt mutató rendszerek kémiai összetételét és az oszcilláció létrejöttének feltételeit.

Végigtekintve mind a nyílt rendszerben, mind a zárt rendszerben oszcilláló jelleggel lejátszódó reakciókat, megállapíthatjuk, hogy ezek egyik komponense az esetek nagy többségében egy erős oxidálószer (pl. BrO_3^-, ClO_2^-, IO_3^-, MnO_4^-, H_2O_2) és a reakcióközeg erősen savas vizes oldat. Ismerünk azonban néhány olyan periodikus viselkedést mutató reakciót, amelyben az oxidálószer a dioxigén, illetve olyan reakciót, amely semleges vagy közel semleges közegben játszódik le. Az azonban teljesen nyilvánvaló, hogy a kémiai oszcillátorok esetében a kémiai viszonyok nagyon távol vannak attól, amelyek az élő szervezetekre jellemzőek.

A vizsgálataink középpontjában álló bromátoszcillátorok összetételüket és működési viszonyaikat tekintve ugyan igen távol állnak a biológiai rendszerek támasztotta követelményektől, de ennek ellenére hasonlóság mutatható ki az idegaxon mentén történő elektromos jelek terjedésére leírt Hodgkin–Huxley modellből számítható küszöbjelenség és az Oregonátor modell gerjeszthetősége között. Az Oregonátor pedig nem más, mint az FKN mechanizmusból megalkotott, annak lényeges reakciólépéseit tartalmazó és három fontos köztiterméket figyelembe vevő modell[13]. Ez a tény azonban csak első pillanatra tűnhet meglepőnek. A kémiai mechanizmusok alapján megszerkesztett modellek ugyanis a kémiai történéseket igen leegyszerűsített formában tartalmazzák. E modellekben elsősorban az autokatalitikus lépések és visszacsatolási reakciók jelennek meg és így nem tekinthető különösnek, hogy az ilyen modellek bizonyos, biológiai rendszerekben lejátszódó, periodikus jelenségek modelljei is.

Az azonban még igen távolinak tűnik, hogy pl. egy működő sejt oszcillátorainak kemizmusát megismerjük. Ebben az esetben ugyanis figyelembe kell vennünk a homogén közeg, a citoplazma oszcillátorain kívül a sejtmembránokhoz kapcsolódó oszcillátorokat, továbbá — ami még

elég közvetlenül idetartozik — a kémiai reakciók, az anyagtranszport és egyéb jelenségek kapcsolatainak eredményeképpen kialakuló térbeli szerkezeteket.

Igen jelentős különbség a kémiai és biológiai rendszerek között az is, hogy az előbbiek a termodinamikai egyensúly felé tartanak, az utóbbiak pedig a bennük lejátszódó folyamatok integrált egyensúlyának (a homöosztázisnak) fenntartására törekednek, vagyis a belső környezet mindenfajta változását megpróbálják kivédeni és a benne lejátszódó folyamatokat stabilizálni.

Az általánosan elfogadott elképzelés az, hogy a bioritmusok ingadozása a környezet folytonos változásai nyomán fellépő átmeneti jelenség és a külső zavar megszűntével mindenfajta élettani változó visszaáll a normális, stabil értékre. Egyes kutatók igen alapos kísérleti vizsgálatok eredményeire támaszkodva azt állítják, hogy bizonyos ritmusok (pl. szívritmus) sohasem jutnak homöosztatikus nyugvópontra, hanem kaotikus jellegűnek tekinthető ingadozást mutatnak. A kaotikus viselkedésért (vagyis a ritmus bizonyos mértékű változékonyságáért) valószínűleg az idegrendszer a felelős és ez kapcsolatba hozható az idegsejtek fraktálszerkezetével. A kaotikus dinamikájú folyamatoknak az az előnyük, hogy szélsőséges körülmények között is működnek és flexibilitásuknál fogva az állandóan változó környezeti viszonyokhoz jól tudnak alkalmazkodni. Az ilyen megfigyelések az érdeklődést a kaotikus jelenségek tanulmányozása felé fordítják és késztetik a kutatókat arra, hogy többek között tisztázzák, milyen szerepet játszik a káosz dinamikája és a fraktálok szerkezete a szervezet működésében.

Mindezek további lendületet adhatnak a kémiai káosszal kapcsolatos kutatásoknak. Mivel kaotikus viselkedés bizonyos körülmények között a BZ reakció során is megfigyelhető[14], az ilyen irányú vizsgálatok jelentősen hozzájárulhatnak a BZ-típusú reakciók még alaposabb megértéséhez.

Összefoglalás

A szerzők áttekintést adnak a BZ-típusú oszcillátorok, valamint a nemkatalizált (aromás) bromátoszcillátorok kémiájáról. Ezután a halogenid-perturbálta nemkatalizált rendszerek vizsgálata terén elért eredményeiket ismertetik. Rámutatnak, hogy a jodidiont tartalmazó rendszerek viselkedése lehetőséget nyújt a szerkezet–reaktivitás kapcsolat speciális típusának feltárásához. A kloridion hatását vizsgálva pedig felismerték ezen ion kettős (inhibitor–induktor) hatását, továbbá a rendszerek érzékenységét a perturbáció időpontjára, valamint a hőmérsékletre.

Hozzájárulhatnak-e a kémiai oszcillátorokkal kapcsolatos ismereteink biológiai oszcillátorok molekuláris alapjainak megismeréséhez? Ezen gondolatkör zárja le a dolgozatot.

On the behaviour of bromate oscillators. *E. Kőrös* and *K. Kurin*

A short survey is given on the chemistry of both the BZ-type and the uncatalyzed (aromatic) bromate oscillators. The authors lay emphasis on their results with the halide-perturbed uncatalyzed systems. They point out that the behavior of iodide-containing systems provides a possibility to reveal a special type of structure–reactivity relationship. Chloride ions exert a double effect (inhibition–promotion) on some of the oscillators that are highly sensitive to both the time of the perturbation and the temperature.

Considerations on the contribution of chemical oscillators, if any, to the understanding of the molecular mechanism of biooscillators, close the paper.

IRODALOM

1 *A.J. Lotka*: J. Am. Chem. Soc., *42.* 1595. 1920.
2 *W.C. Bray*: J. Am. Chem. Soc., *43.* 1262. 1921.
3 *B.P. Belouszov*: Sb. Ref. Radiats. Med. za 1958, Medgiz, Moscow, *1.* 145. 1959.
4 *A.M. Zhabotinskii*: in "Oscillating Processes in Biological and Chemical Systems" (Ed. Frank, G.M.) Nauka, Moscow, 1967.
5 *R.J. Field, E. Kőrös, R.M. Noyes*: J. Am. Chem. Soc., *94.* 8649. 1972.
6 *E. Kőrös, M. Burger, V. Friedrich, L. Ladányi, Zs. Nagy, M. Orbán*: Faraday Symp. Chem. Soc., *9.* 28. 1974.
7 *E. Kőrös*: Nature, *251.* 703. 1974.
8 *E. Kőrös M. Orbán*: Nature, *273.* 371. 1978.; *M. Orbán, E. Kőrös*: J. Phys. Chem., *82.* 273. 1978.
9 *M. Orbán, E. Kőrös, R.M. Noyes*: J. Phys. Chem., *83.* 3056. 1979.
10 *L. Györgyi, M. Varga, E. Kőrös, R.J. Field, P. Ruoff*: J. Phys. Chem., *93.* 2836. 1989.
11 *S. Jacobs, I.R. Epstein*: J. Am. Chem. Soc., *98.* 1721. 1976.
12 *Sz. Murányi, H.D. Försterling*: Z. Naturforsch, *45A.* 135. 1990.
13 *R.J. Field, R.M. Noyes*: J. Chem. Phys. *60.* 1877. 1974.
14 *L. Györgyi, R.J. Field*: J. Phys. Chem., *95.* 6594. 1991.

Budapest, ELTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1991. XI. 21.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XI. 25.

Foszfortartalmú heterociklusok gyűrűtranszformációi, VIII*

A benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okt-6-én gyűrűrendszer képződése a 3-foszfolén-1-oxid-diklórkarbén adduktok Friedel–Crafts reakciójában[1]

KEGLEVICH György és TŐKE László

Budapesti Műszaki Egyetem, Szerves Kémiai Technológia Tanszék, 1521 Budapest, Műegyetem rkp 3.

KOVÁCS Attila és TÓTH Gábor

BME, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, 1521 Budapest Gellért tér 4.

ÚJSZÁSZY Kálmán

EGIS, 1475 Budapest, Keresztúri út 30/38.

A telítetlen vegyületek diklórkarbén adduktjainak Friedel–Crafts reakciója sokféleképpen játszódhat le. Az alkil-szubsztituált dihalogén-ciklopropánok Friedel–Crafts reakciójában indánszármazékok képződnek[2], míg a biciklusos adduktok — az aktív reaktáns és az aromás szubsztrátum természetétől függően — többféle terméket is eredményezhetnek[3–5]. A 6,6-diklórbiciklo[3.1.0]hexán benzollal alumínium-triklorid jelenlétében fenil- és difenil-ciklohexánok elegyévé alakul át[3], míg a diklór-norkarán hasonló reakciója benzil-ciklohexánt és fluorénszármazékokat szolgáltat[4]. Más biciklusos ciklopropán-származékok és különbözőképpen szubsztituált benzolok Friedel–Crafts reakcióját is behatóan tanulmányozták[5].

Az említett termékek keletkezése úgy magyarázható, ha feltételezzük, hogy az arilezéssel egybekötött ciklopropángyűrű felnyílása az első lépés[2–5]. Bizonyos termékek levezetéséhez redukciót is fel kell tételezni[3,4].

A fent említettek fényében érdekesnek ígérkezett megvizsgálni, hogy hogyan reagálnak a 3-foszfolén-oxid-diklórkarbén adduktok különböző benzolszármazékokkal alumínium-triklorid jelenlétében.

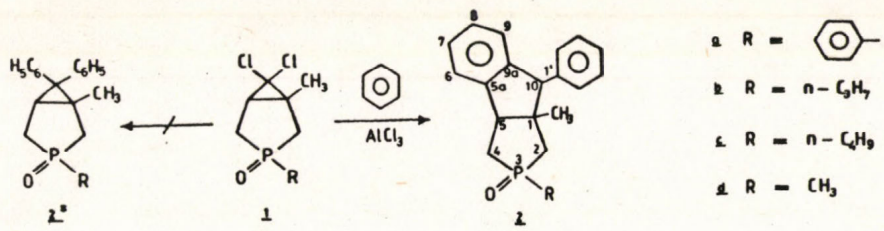
Eredmények

A foszfolén-oxid-diklórkarbén adduktok ciklopropángyűrűjének felnyitása[6] elektrofilekkel (ezüst- vagy higany-sók) is megvalósítható[7,8]. Egyik közleményünkben[8] megemlítettük, hogy a foszforatomon fenilszubsztituált addukt (*1a*) és a benzol alumínium-triklorid jelenlétében végzett Friedel–Crafts reakciójában a *2*a* trifenil-foszfabiciklo[3.1.0]hexán-származék keletkezik. A *2*a* szerkezetet ^{13}C és ^{1}H NMR-, továbbá tömegspektrumok támasztották alá. Később, amikor a reakciót újravizsgáltuk és más reagensekre is kiterjesztettük, azt tapasztaltuk, hogy a termék „Attached Proton Test" (APT)-technikával nyert ^{13}C NMR spektruma csak egy kvaterner vázszénatomot (55.1 ppm), viszont két metinegységet (51.8 és 60.9 ppm) tartalmaz az sp^3 tartományban a P=O csoporttal szomszédos két metiléncsoporton kívül, jelezve, hogy a korábban javasolt *2*a* szerkezet nem helyes. A 143.9 és 144.6 ppm-es eltolódásoknak megfelelő kvaterner aromás vázszénatomokat is figyelembe véve a *2*a* képlettel izomer benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okt-6-én (*2a*) szerkezet valószínűsíthető (1. ábra). A feltételezett *2a* szerkezetet a mért J_{P-C} csatolások is alátámasztják (1. táblázat), azonkívül a termék ^{1}H NMR spektrumában 4.21 ppm-nél található szingulet is bizonyító erejű, mert a C_{10}-en lévő izolált proton jelenlétére utal.

Kísérleteink azt mutatták, hogy a foszforatomon alkilszubsztituált adduktok (*1b–d*) benzollal végzett Friedel–Crafts reakciójában is a *2* típusú termék keletkezik (1 ábra). (Ennek megfelelően az *1c* reakciójában is *2c* és nem *2*c* képződik). A foszforatomon alkil-szubsztituált termékek (*2b–d*) ^{13}C és ^{1}H NMR spektrális jellemzői jó egyezésben vannak a fenil-származék (*2a*) megfelelő adataival.

* Előző közlemény: *Keglevich Gy.* és munkatársai: Magy. Kém. Folyóirat, *97.* 75. 1991.

A közlemény angolul is megjelent: [1]



1. ábra

1. táblázat

A 10-aril-1-metil-benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okta-6-én-3-oxidok (2a-c, 4a$_1$ és 4a$_2$) ^{31}P és ^{13}C NMR adatai $CDCl_3$-os oldatban

vegyület	2a	2b	2c	2d	4a$_1$	4a$_2$
^{31}P	60.7	71.1	71.8		61.8	61.3
C-1	55.1 (8.2)	54.2 (7.2)	54.7 (6.9)	54.8 (7.4)	58.3 (11.0)	55.7 (8.7)
C-2	42.6 (65.1)	39.6 (62.3)	40.5 (62.8)	41.8 (64.4)	37.1 (67.4)	40.5 (69.6)
C-4	33.7 (63.1)	30.4 (59.8)	31.8 (61.7)	32.3 (62.3)	34.0 (61.6)	35.1 (63.1)
C-5	51.8 (7.2)	51.0 (7.2)	51.2 (7.6)	51.8 (7.3)	52.9 (7.3)	52.3 (7.7)
C-5a	143.9*	143.8*	144.1*	144.0*	141.2*	141.2*
C-9a	144.6*	144.1*	144.6*	144.6*	143.9*	145.3*
C-10	60.9 (11.8)	60.7 (10.7)	61.1 (10.4)	61.4 (11.0)	60.9 (11.7)	61.5 (13.2)
C-1'	140.5*	140.1*	140.3*	140.3*	137.2*	137.7*
1-CH_3	23.3	23.3	23.6	23.5	24.7	23.4
Ar-CH_3	–	–	–	–	20.9	21.2
	–	–	–	–	21.3	21.3

* találomszerű az asszignáció

2. táblázat

A 10-aril-1-metil-benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okta-6-én-3-oxidok (2a-c, 4a$_1$ és 4a$_2$) tömegspektroszkópiás adatai

vegyület	2a	2b	2c	2d	4a$_1$	4a$_2$
Fragmens (m/z)	Relatív intenzitás %					
M^+	74	78	68	63	90	56
M-$CH_3^{\cdot+}$	10	12	6	16	17	15
M-$Ar^{\cdot+}$ (Ar=Ph vagy tolil)	63	40	18	48	58*	43**
M-CH_3-(P(O)R$\dot{+}$H)$^{\cdot+}$ (218 vagy 246)	100	100	100	100	100	100
tropilium$^{\cdot+}$ (91 vagy 105)	91	60	42	35	30	29
aril$^{\cdot+}$ (+H) (78 vagy 91)	47	91	82	24	35	30

* M–77 (21 %); ** M–77 (76 %)

A ^{31}P és ^{13}C NMR adatok az 1. táblázatban találhatók. A termékek konformációs viszonyainak felderítésére irányuló, speciális NMR-technikával végzett vizsgálatainkról máshol számolunk be. Valamennyi termék (*2a–d*) tömegspektrumában a (váz)metilcsoport elvesztésével és a P/O/R rész molekulából történő kihasadásával levezethető fragmens (m/z = 218) a legerősebb intenzitású. A fenilcsoport távozása és a tropiliumkation képződése is megfigyelhető. A termékek (*2a–d*) tömegspektroszkópiás adatai a 2. táblázatban találhatók. Az összegképleteket nagyfelbontású mérések is megerősítették.

3. táblázat

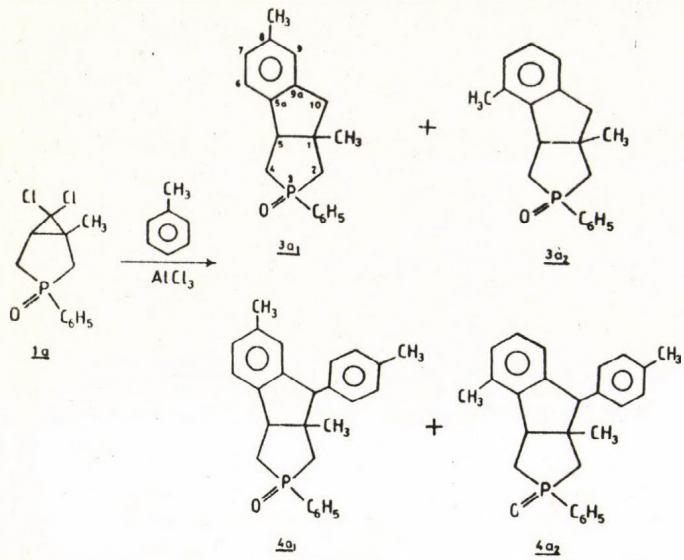
Az 1-metil-benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okta-6-én-3-oxidok (3a$_1$, 3a$_2$, 5a-c és 8a) ^{31}P és ^{13}C NMR adatai $CDCl_3$-os oldatban

vegyület	*3a$_1$*	*3a$_2$*	*5a*	*5b*	*5c*	*8a*
^{31}P	63.8	63.9	61.9	72.2	72.8	62.8
C-1	46.3 (12.5)	46.5 (7.3)	48.7 (6.6)	47.7 (6.6)	47.9 (7.4)	51.7 (8.8)
C-2	40.7 (65.9)	40.4 (64.5)	42.2 (64.5)	39.7 (60.9)	39.8 (61.5)	41.5 (65.2)
C-4	34.0 (62.3)	34.0 (63.0)	34.9 (63.7)	32.8 (60.0)	30.8 (61.5)	34.4 (63.0)
C-5	53.5 (8.1)	54.0 (9.5)	54.1 (8.1)	52.9 (7.3)	53.2 (7.3)	53.8 (8.1)
C-5a	141.3 (9.5)	142.1 (9.7)	143.1 (10.5)	143.1 (9.5)	143.1 (9.5)	141.7 (7.3)
C-9a	141.2	141.2	139.5	138.7	139.0	139.0
C-10	51.6 (8.8)	50.5 (8.8)	46.7 (5.8)	45.8 (3.7)	46.0 (3.6)	46.3 (11.8)
1-CH_3	25.9	28.1 (8.1)	29.4 (5.1)	28.8 (7.4)	29.3 (10.3)	26.3
Ar-CH_3	20.8	20.9	18.5	17.9	18.1	19.6
	–	–	18.6	18.1	18.3	19.6

4. táblázat

Az 1-metil-benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okta-6-én-3-oxidok (3a$_1$, 3a$_2$, 5a-c és 8a) tömegspektroszkópiás adatai

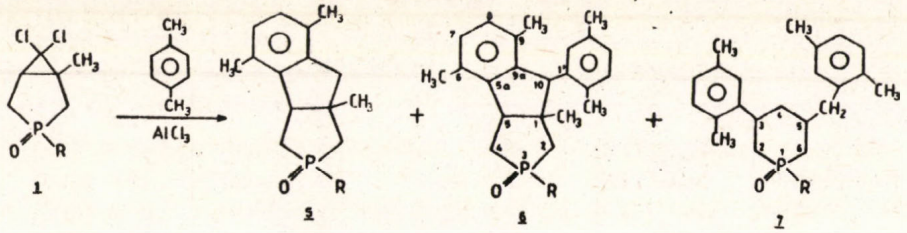
vegyület	*3a$_1$*	*3a$_2$*	*5a*	*5b*	*5c*	*8a*
Fragmens (m/z)	Relatív intenzitás %					
M^+	47	32	57	52	36	38
M-$CH_3^{\cdot+}$	10	5	15	20	10	6
M-CH_3-$(P(O)R+H)^{\cdot+}$ (156 vagy 170)	100	100	100	100	100	100



2. ábra

Mivel az irodalom szerint a Friedel–Crafts reakciók kimenetele az aromás szubsztrátum természetétől is függ[5], szubsztituált benzolszármazékokkal is elvégeztük a reakciót. A fenil-szubsztituált addukt (*1a*) és a toluol Friedel–Crafts reakciójából származó nyerstermék ^{31}P NMR spektruma négy főbb komponens jelenlétét mutatta, amelyeket ismételt oszlopkromatográfiás tisztítással tudtunk szétválasztani. Az így kapott 90–98%-os tisztaságú mintákat ^{31}P, ^{13}C és ^1H NMR-, továbbá GC–MS-vizsgálatoknak vetettük alá. Kiderült, hogy kétféle termék képződött, amelyek közül az egyik analóg a fentiekben említett fenil-benzo-foszfabiciklooktén-származékkal (*2*) és így *4a*-ként írható fel, míg a másik termék — tömegspektruma alapján — a 10-es pozícióban lévő fenilcsoport helyett egy hidrogénatomot tartalmaz, vagyis a *3a* szerkezettel valószínűsíthető. A helyzetet bonyolítja, hogy mindkét termék aromás gyűrűizomerekként (*3a$_1$* és *3a$_2$*, illetve *4a$_1$* és *4a$_2$*) képződik (2. ábra). Az izomériát az támasztja alá, hogy az a_1 és az a_2 speciesek tömegspektrumában ugyanaz a molekulaion (a *3*-ra $m/z = 296$, míg a *4*-re $m/z = 386$), és a *3* és *4* termékek a_1 és az a_2 párjai hasonlóan fragmentálódnak és hasonló ^{13}C NMR jellemzőkkel bírnak. A *4a$_1$* és *4a$_2$* — a C-fenil-származékokéhoz (*2*) nagyon hasonló — ^{13}C NMR és tömegspektroszkópiás adatait az 1. és 2. táblázatokban mutatjuk be.

A tömegspektroszkópiás adatokon kívül az APT-technikával nyert ^{13}C NMR-spektrumok is megerősítik a *3a$_1$* és *3a$_2$* szerkezeteket, mivel három vázmetiléncsoport jelenlétét mutatják. A *3* termék két izomerjének ^{13}C NMR- és tömegspektroszkópiás adatai a 3. és 4. táblázatban találhatók.



1 2 4 7

3. ábra

Meg kívánjuk említeni, hogy a *3a* és a *4a* termékekben a visszazáródott aromás gyűrű metilcsoportjának helyzetét az irányítási szabályok alapján valószínűsítettük (lásd a mechanizmussal foglalkozó részt). Mivel a visszazáródott aromás gyűrűn lévő metilcsoport helyzetét csak az a_1 izomer esetén tudtuk megerősíteni, a javasolt a_2 izomer találomszerű.

Fontos még megemlíteni, hogy a $3a_1$ és $3a_2$ termékek képződéséhez redukciót is fel kell tételezni (ismét a mechanizmussal foglalkozó részre utalunk).

A foszfolén-oxid-diklórkarbén adduktok (*1a–c*) 1,4-xilollal történő Friedel–Crafts reakcióját is megvizsgáltuk. Három terméket, úgymint az *5* és *6* benzo-foszfabiciklooktén-származékokat, és a *7* benzil-fenil-hexahidrofoszfinin-oxidot tudtuk oszlopkromatográfiás szétválasztással és tisztítással kinyerni (3. ábra).

Az *5a–c* termékek ^{13}C NMR- és tömegspektroszkópiás jellemzői hasonlítanak a *3a* izomerjeinek megfelelő értékeikhez, amint az a 3. és 4. táblázatból látható. Mind a *3a* és az *5a–c* tömegspektrumainak esetében a P/O/R rész távozásával és a (váz)metilcsoport elvesztésével levezethető fragmens a báziscsúcs. Az ^1H NMR spektrumukban ~2.8 ppm-nél lévő szingulet a váz $C(10)H_2$ részét támasztja alá.

A *6b,c* vegyületek NMR-adatai összhangban vannak a javasolt szerkezettel. Az APT-technikával nyert ^{13}C NMR-spektrumok ugyanazokat a szerkezeti elemeket mutatják, mint amelyek a *2* és a *4a* termékekben is vannak (5. táblázat). A *6b,c* vegyületek C(10)H részét az ^1H NMR spektrumukban lévő ~4.1 ppm-nél lévő szingulet is megerősíti. A két szóbanforgó termék (*6b* és *6c*) tömegspektruma a megfelelő molekulaiont mutatja (m/z = 380 és 394), és a fragmentáció nagyon hasonlít a *2* és *4a* analóg származékoknál megismerthez. Egy különbség azonban van, nevezetesen az, hogy egy új fragmens is megjelenik (m/z = 170), amely a xililgyűrű, a metilcsoport és a P/O/R-rész együttes távozásával

5. táblázat

A 10-(2,5-dimetilfenil-)1,6,9-trimetil-benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okta-6-én-3-oxidok (6b és 6c) ^{31}P és ^{13}C NMR-adatai $CDCl_3$-os oldatban

vegyület	*6b*	*6c*
^{31}P	75.6	76.4
C-1	52.1 (5.2)	52.2 (5.2)
C-2	35.3 (61.5)	35.3 (62.3)
C-4	31.5 (60.8)	29.3 (60.8)
C-5	55.2 (8.1)	55.4 (8.1)
C-5a	142.8*	143.0*
C-9a	143.2*	143.2*
C-10	57.4 (2.2)	57.6 (3.6)
C-1'	141.7*	142.0*
1-CH_3	33.0	33.2
Ar-CH_3	17.9	18.2
	18.1	18.4
	20.3	20.6
	19.7	20.0

* találomszerű az asszignáció

vezethető le és amely a báziscsúcs (6. táblázat). A fragmentációk kedvezményezett szuperpozícióját a C_{10} eltérő konfigurációjával magyarázhatjuk. A ^{13}C NMR eltolódások és csatolások ezt alátámasztani látszanak.

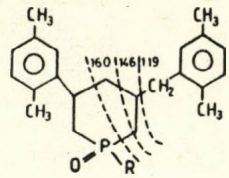
6. táblázat

A 10-(2,5dimetilfenil-)-1,6-9-trimetil-benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okta-6-én-3-oxidok (6b és 6c) tömegspektroszkópiás adatai

vegyület	*6b*	*6c*
Fragmens (m/z)	Relatív intenzitás %	
M^+	49	50
$M\text{-}CH_3^{\cdot+}$	28	22
M-xilil$^{\cdot+}$ +H	29	16
$M\text{-}CH_3$-(P(O)R+H)$^{\cdot+}$ (274)	42	33
$M\text{-}CH_3$-xilil-P(O)R$^{\cdot+}$ (170)	100	100

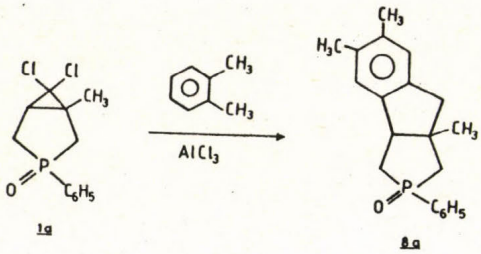
A benzil-fenil-hexahidrofoszfinin-oxidok (*7a–c*) képződését ^{31}P és ^1H NMR-, továbbá tömegspektroszkópiásan valószínűsítettük. A tömegspektrumok a megfelelő molekulaiont mutatják és olyan jellegzetes fragmentációk olvashatók ki belőlük, mint a diMeBz-csoport elvesztése (M–119), vagy a $diMeBzC_2H_3$ és a $diMeBzC_3H_5$ részek távozása (M–146 illetve M–160) (4. ábra).

Az utóbbi típusú fragmentációt más foszfinin-származékoknál is megfigyeltük[7]. A 33.4–41.6 ppm-es ^{31}P NMR kémiai eltolódások is fontosak a 6-tagú gyűrűs szerkezet megerősítésében, mert jól illenek az ilyen vegyületekre megállapított eltolódástartományba[9]. A vázmetilcsoport hiányát az ^{1}H NMR- spektrumok mutatják. A xilil-metilcsoportok és az aromás protonok integrálaránya megfelelő.



4. ábra

A tömegspektrumokból az is megállapítható, hogy a *7a–c* benzil-fenil-származékokat — ~30%-os mennyiségben — az egy metilcsoporttal többet, illetve kevesebbet tartalmazó homológok is szennyezik. Ezek a szennyezések intermolekuláris metilcsoport-vándorlásból származhatnak, de — a szóbanforgó termékek meglehetősen komplex ^{13}C NMR-spektruma alapján — az intramolekuláris metilvándorlás sem zárható ki. A Friedel–Crafts reakció során bekövetkező alkilcsoport-vándorlás jól ismert folyamat[10].



5. ábra

Végül 1,2-xilol volt a reagens a fenil-szubsztituált addukt (*1a*) Friedel–Crafts reakciójában. Oszlopkromatográfiás tisztítás után a *8a* benzo-foszfabiciklookténtént sikerült kinyerni az elegyből (5. ábra). A termék ^{13}C NMR-spektruma kis mennyiségben jelenlévő aromás gyűrűizomerek jelenlétét is mutatta. A *8a* főizomerjének ^{13}C NMR-adatai a 3. táblázatban, míg a tömegspektroszkópiás jellemzők a 4. táblázatban találhatók.

Valamennyi előállított benzo-foszfabiciklooktén-oxid új vegyület. Egy valamelyest hasonló indeno-foszfolén-származék ismeretes az irodalomból[11].

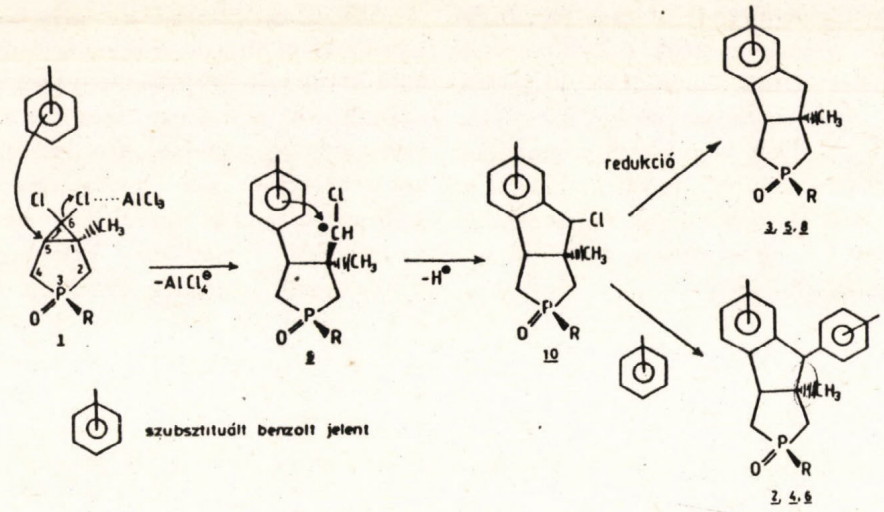
Végül arra térünk ki, hogy hogyan keletkezhetnek az említett termékek a reakció során. Már említettük, hogy ciklopropángyűrű-felnyílással egybekötött arilezés az első lépés a dihalogén-ciklopropán-származékok aromás szubsztrátumokkal történő Friedel–Crafts reakciójában[2–5]. A ciklopropángyűrű elméletileg háromféleképpen nyílhat föl. A biciklusos származékok esetében a háromféle lehetőség közül az egyik — amikor az áthidaló kötés szakad — gyűrűbővülést eredményez[3], míg a másik két felnyílás meglehetősen ritkán fordul elő[4,12]. A 6. és 7. ábrák tanusága szerint a foszfolén-oxid-diklórkarbén adduktok (*1*) és a szubsztituált benzolok Friedel–Crafts reakciójában mind a meglehetősen ritkán előforduló, mind a gyűrűbővülést eredményező ciklopropángyűrű felnyílás bekövetkezik.

A 6. ábra a benzo-foszfabiciklooktén-származékok képződésének egy lehetséges módját szemlélteti. Három elemi lépés játszódik le a reakció első stádiumában: a megfelelő klóratom alumínium-triklorid által elősegített távozása, a ciklopropángyűrű szokatlan, a C_5–C_6 kötés hasadása általi felnyílása és az aromás szubsztrátum C_5-ön bekövetkező nukleofil támadása. Az így képződő *9* intermedier azután intramolekuláris arilezéssel a *10* klór-származékká alakul át, amely vagy egy második molekula aromás szubsztrátummal reagál és a *2*, *4* vagy *6* benzo-foszfabiciklookténeket eredményezi, vagy redukció után a *3*, *5* vagy *8* termékeket adja.

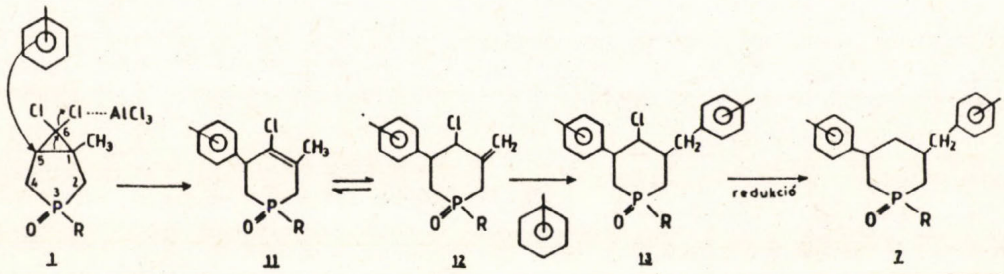
A másik út is bekövetkezhet, amikor az *1* addukt ciklopropángyűrűjének a C_1–C_5 kötése hasad, és a várt „gyűrűbővült" termék (*11*) képződik (7.ábra). A *11* foszfinin-oxid azután a reakció körülményei között a *12* intermedierré izomerálódhat, amely arilezéssel a *13* klórszármazékká alakulhat. Ebből azután redukció eredményeképpen képződhet a *7* benzil-fenil-hexahidrofoszfinin-oxid. Azt tapasztaltuk, hogy az utóbbi típusú termék csak az 1,4-xilollal történő reakcióban képződik.

Az irányítási szabályokat figyelembe véve az aromás gyűrű szubsztitúciója a *3* és *4* termékek a_1 és a_2 izomerjeihez vezet.

A *3,5* és *8* benzo-foszfabiciklooktén-oxid és a *7* benzilfenil-származék csak redukció feltételezésével vezethető le. Hasonló reduktív típusú Friedel–Crafts reakciót figyeltek meg a 6,6-diklór-biciklo[3.1.0]hexán[3] és a diklórnorkarán[4] arilezése során. Vizsgálataink azt mutatták, hogy az aromás szubsztrátum feleslegének Scholl-reakciója teszi lehetővé a redukciót. (A részletekről máshol számolunk be.)



6. ábra



7. ábra

Kísérleti rész

A ^{31}P, ^{1}H és ^{13}C NMR felvételeket JEOL FX–100 MHz-es spektrométeren regisztráltuk 40.26, 100.0 és 25.0 MHz működési frekvencia mellett. A 85%-os foszforsav és TMS standardoknál kisebb térerőnél jelentkező eltolódások kaptak pozitív előjelet. A csatolási állandókat Herz-ben adtuk meg. Az infravörös spektrumokat SPECORD 75 spektrométeren, míg a tömegspektrumokat MS 25–RFA készüléken nyertük, 70 eV mellett.

A foszfolén-oxid-diklórkarbén adduktokat (*1a–d*) korábbi leírásainknak megfelelően állítottuk elő[13,6].

3,10-Difenil-1-metil-benzo[f]-3-foszfabiciklo-[3.3.0]okt-6-én-3-oxid (2a)

0.9 g (3.27 mmol) *1a*, 1.31 g (9.81 mmol) alumínium-triklorid és 30 ml benzol elegyét 4 órán keresztül forraltuk kevertetés közben. Szobahőmérsékletre való hűtés, 30 ml benzol és 10 ml víz hozzáadása után rövid ideig kevertettük az elegyet. A szerves fázist Na_2SO_4-on szárítottuk, majd bepároltuk. A nyerstermék többszöri oszlopkromatográfiás tisztításával (szilikagél, 2% metanolt tartalmazó kloroform és aceton eluensek) félkristályos anyagot kaptunk, amelynek pentán–aceton 3:2 elegyéből történő átkristályosításával 0.6 g (51%) *2a*-t nyertünk; op 182–3°C; ^{31}P és ^{13}C NMR, 1. táblázat; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 1.10 (s, 3H, C_1–CH_3), 1.9–2.2 (m, 2H, C(2)H_2), 2.4–2.7 (m, 2H, C(4)H_2), 3.5–3.9 (m, 1H, C(5)H), 4.15 (s, 1H, C(10)H), 6.8–7.5 (m, 14H, ArH); MS, 2. táblázat; IR (KBr diac) 2920, 1580, 1430, 1180, 730 cm^{-1}; $M^{+}_{mért} = 358.1500$, a $C_{24}H_{23}OP$-re számított 358.1487.

10-Fenil-1-metil-3-n-propil-benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okt-6-én-3-oxid (2b)

A *2a*-ra leírt eljárás szerint állítottuk elő *1b*-ből; Termelés: 60%; ^{31}P és ^{13}C NMR, 1. táblázat; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 1.00 (s, 3H, C_1–CH_3), 1.6–2.0 (m, 2H, C(2)H_2), 2.1–2.4 (m, 2H, C(4)H_2), 3.4–3.8 (m, 1H, C(5)H), 4.15 (s, 1H, C(10H), 6.8–7.5 (m, 9H, Ar); MS, 2. táblázat; IR (film) 2920, 1590, 1440, 1160, 740 cm^{-1}.

3-n-Butil-10-fenil-1-metil-benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]okt-6-én-3-oxid (2c)

A *2a*-ra leírt eljárás szerint állítottuk elő *1c*-ből; Termelés: 65%; ^{31}P és ^{13}C NMR, 1. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.81 (t, 3H, C(4')H_3); 0.97 (s, 3H, C_1–CH_3), 3.4–3.8 (m, 1H, C(5)H), 4.10 (s, 1H, C(10)H), 6.8–7.5 (m, 9H, ArH); MS, 2. táblázat; IR (film) 2940, 1600, 1450, 1160, 740 cm^{-1}.

1,3-Dimetil-10-fenil-benzo[f]-3-foszfabiciklo-[3.3.0]-okt-6-én-3-oxid (2d)

A *2a*-ra leírt eljárás szerint állítottuk elő *1d*-ből; Termelés: 21%; ^{13}C NMR, 1. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.96 (s, 3H, C_1–CH_3), 1.23 (d, 3H, P–CH_3, $^2J_{PH}$ = 13), 4.04 (s, 1H, C(10)H), 6.6–7.6 (m, 9H, ArH); MS, 2. táblázat; IR (film) 2950, 1580, 1430, 1160 720 cm^{-1}; $M^+_{mért}$ = 296.1320, a $C_{19}H_{21}PO$-ra számított 296.1330.

1,8- és 1,6-Dimetil-3-fenil-10-(4-metilfenil)-benzo[f]-3-foszfabiciklo [3.3.0]okt-6-én-3-oxid ($4a_1$ és $4a_2$) és 1,8- és 1,6-Dimetil-3-fenil-benzo[f]-3-foszfabiciklo[3.3.0]-okt-6-én-3-oxid ($3a_1$ és $3a_2$)

0.9 g (3.27 mmol) *1a*, 1.31 g (9.81 mmol) alumínium-triklorid és 30 ml toluol reakcióját az *1a* benzollal végzett reakciójához hasonlóan végeztük (80°C-on). A nyerstermék ismételt oszlopkromatográfiás tisztításával (szilikagél, 3% metanolt tartalmazó kloroform és benzol–aceton 4:6 eluensek) 0.15 g (12%) $4a_1$-et, 0.06 g (5%) $4a_2$-t, 0.15 g (16%) $3a_1$-et és 0.07 g (7%) $3a_2$-t kaptunk.

$4a_1$: ^{31}P és ^{13}C NMR, 1. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$)δ 1.65 (s, 3H, C_1–CH_3), 2.34 (s, 6H, ArCH_3), 4.20 (s, 1H, C(10)H), 6.8–7.5 (m, 12H, ArH); MS, 2. táblázat; $M^+_{mért}$ = 386.1811, a $C_{26}H_{27}OP$-re számított 386.1800.

$4a_2$: ^{31}P és ^{13}C NMR, 1. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 4.10 (s, 1H, C(10)H; MS, 2. táblázat.

$3a_1$: ^{31}P és ^{13}C NMR, 3. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.60 (s, 3H, C_1–CH_3), 2.33 (s, 3H, Ar–CH_3), 2.91 (s, 2H, C(10)H_2), 6.75–7.5 (m, 8H, ArH); MS, 4. táblázat; $M^+_{mért}$ = 296.1350, a $C_{19}H_{21}OP$-re számított 296.1330.

$3a_2$: ^{31}P és ^{13}C NMR, 3. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 2.92 (s, 2H, C(10)H_2); MS, 4. táblázat.

10-(2,5-Dimetilfenil-)3-n-propil-1,6,9-trimetil-benzo[f]-3-foszfabiciklo-[3.3.0]okt-6-én-3-oxid (6b), 3-n-Propil-1,6,9-trimetil-benzo[f]-3-foszfabiciklo-[3.3.0]okt-6-én-3-oxid (5b) és 5-(2,5-Dimetilbenzil-)3-(2,5-dimetilfenil-)1,2,3,4,5,6-hexahidro-1-n-propilfoszfinin-1-oxid (7b)

0.79 g (3.27 mmol) *1b*, 1.31 g (9.81 mmol) alumínium-triklorid és 30 ml 1,4-xilol reakcióját az előzőeknek megfelelően végeztük el. A hasonlóképpen végzett feldolgozás során 0.15 g (12%) *6b*-t, 0.23 g (25%) *5b*-t és 0.11 g (9%) *7b*-t kaptunk.

6b: ^{31}P és ^{13}C NMR, 5. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 4.11 (s, 1H, C(10)H), 6.1–7.2 (m, 5H, ArH); MS, 6. táblázat; $M^+_{mért}$ = 380.2297, a $C_{25}H_{33}OP$-re számított 380.2269.

5b: ^{31}P és ^{13}C NMR, 3. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.35 (s, 3H, C_1–CH_3), 2.21 és 2.27 (s, 6H, Ar–CH_3), 2.76 (s, 2H, C(10)H_2), 6.5–7.1 (m, 2H, ArH); MS, 4. táblázat.

7b: ^{31}P NMR ($CDCl_3$)δ+41.4; ^1H NMR δ 2.25 (s, 12H, Ar–CH_3), 6.7–7.2 (m, 6H, ArH); MS, m/z: 382, 263, 235, 221; IR (film) 2920, 1600, 1440, 1145 cm^{-1}; $M^+_{mért}$ = 382.2445, a $C_{25}H_{35}OP$-re számított 382.2425.

3-n-Butil-10-(2,5-dimetilfenil-)1,6,9-trimetil-benzo[f]-3-foszfabiciklo-[3.3.0]okt-6-én-3-oxid (6c), 3-n-Butil-1,6,9-trimetil-benzo[f]-3-foszfabiciklo-[3.3.0]okt-6-én-3-oxid (5c) és 1-n-Butil-5-(2,5-dimetilbenzil-)3-(2,5-dimetilfenil-)1,2,3,4,5,6-hexahidrofoszfinin-1-oxid (7c)

A n-propil-származékokra bemutatott eljárás szerint állítottuk elő *1c*-ből.

6c: Termelés: 10%; ^{31}P és ^{13}C NMR, 5. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 4.16 (s, 1H, C(10)H), 6.1–7.1 (m, 5H, ArH); MS, 6. táblázat.

5c: Termelés: 16%; ^{31}P és ^{13}C NMR, 3. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.35 (s, 3H, C_1–CH_3), 2.16 és 2.23 (s, 6H, Ar–CH_3), 2.76 (s, 2H, C(10)H_2), 6.6–7.1 (m, 2H, ArH); MS, 4. táblázat.

7c: Termelés 10%; ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ +41.6; ^1H NMR δ 2.24 (s, 12H, Ar–CH_3), 6.65–7.18(m, 6H, ArH); MS, m/z: 396, 277, 249, 235; IR (film) 2920, 1600, 1440, 1150 cm^{-1}.

3-Fenil-1,6,9-trimetil-benzo[f]-3-foszfabiciklo-[3.3.0]okt-6-én-3-oxid (5a) és 5-(2,5-Dimetilbenzil-)3-(2,5-dimetilfenil-)1,2,3,4,5,6-hexahidro-1-fenilfoszfinin-1-oxid (7a)

A n-propil- és n-butil-származékokhoz hasonlóan állítottuk elő *1a*-ból.

5a: Termelés 18%; ^{31}P és ^{13}C NMR, 3. táblázat; ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.47 (s, 3H, C_1–CH_3), 2.17 és 2.23 (s, 6H, Ar–CH_3), 2.2–2.4 (m, 2H, C(2)H_2), 2.89 (s, 2H, C(10)H_2), 3.6–3.9 (m, 1H, C(5)H), 6.8–7.8 (m, 7H, ArH); MS, 4. táblázat; IR (film) 2910, 1580, 1420, 1190, 730 cm^{-1}.

7a: Termelés 9%; ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ +33.4; ^1H NMR δ 2.24 (s, 12H, Ar–CH_3), 6.68–

7.84 (m, 11H, ArH); MS, m/z: 416, 297, 269, 255; IR (film) 2920, 1605, 1440, 1170 cm^{-1}.

3-Fenil-1,7,8-trimetil-benzo[f]-3-foszfabiciklo-[3.3.0]okt-6-én-3-oxid (8a)

0.9 g (3.27 mmol) *1a*, 1.31 g (9.81 mmol) alumínium-triklorid és 30 ml 1,2-xilol reakcióját az előző esetekhez hasonlóan végeztük el. A feldolgozás során 0.41 g (40%) *8a*-t kaptunk. ^{31}P és ^{13}C NMR, 3. táblázat; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 1.60 (s, 3H, C_1–CH_3), 2.24 (s, 6H, Ar–CH_3), 2.89 (s, 2H, C(10)H_2), 3.4–3.8 (m, 1H, C(5)H), 6.7–7.5 (m, 7H, ArH); MS, 4. táblázat.

Összefoglalás

Az aromás szubsztrátum minőségétől függően a foszforatomon szubsztituált 6,6-diklór-3-foszfabiciklo[3.1.0]hexán-3-oxidok és a szubsztituált benzolok Friedel–Crafts reakciója kétféle benzo-foszfabiciklo-oktén-származékot és egy benzil-fenil-hexahidrofoszfininin-oxidot eredményezhet. A triciklusos termékek a ciklopropángyűrű meglehetősen szokatlan módon történő felnyílásával vezethetők le, míg a benzil-fenil-származék gyűrűbővüléssel képződik. Néhány termék képződéséhez redukciót is fel kell tételezni. Korábbi javaslatunkkal ellentétben a klóratomok ciklopropángyűrű-felnyílás nélküli szubsztitúciója nem következik be. A termékek szerkezetét ^{13}C, ^{1}H és ^{31}P NMR-, továbbá tömegspektroszkópiás módszerekkel támasztottuk alá.

The formation of the benzo[f]-3-phosphabicyclo[3.3.0]oct-6-ene ring system in the Friedel-Crafts reaction of the adducts of 2,5-dihydro-1-H-phosphole 1-oxides with dichlorocarbene. *Gy. Keglevich, A. Kovács, K. Újszászy, G. Tóth* and *L. Tőke*

Depending on the nature of the aromatic substrate the Friedel–Crafts reaction of P-substituted 6,6-dichloro-3-phosphabicyclo[3.1.0]-hexane 3-oxies with substituted benzenes may afford two kinds of benzo-phosphabicyclooctene derivatives as well as benzyl-phenyl-hexahydro-phosphinine oxides. The formation of the tricyclic products involves the rather rarely occurring opening of the cyclopropane ring, while the benzyl-phenyl-derivatives are formed by ring expansion. Reductive type of Friedel–Crafts reaction is responsible for the formation of a part of the products. In contrast to our earlier proposal the displacement of the two chlorine atoms without the opening of the cyclopropane ring does not take place. The structure of the products was elucidated by ^{13}C, ^{1}H, ^{31}P NMR and mass spectroscopy.

IRODALOM

[1] A közlemény angolul is megjelent:
Gy. Keglevich, A. Kovács, K. Újszászy, G. Tóth, L. Tőke: Phosphorus Sulfur, *63.* 131. 1991.

[2] *J. Buddrus, F. Nerdel*: Tetrahedron Lett., *36.* 3197. 1965.;
J. Buddrus: Chem. Ber., *101.* 4152. 1968.;
L. Skattebol, B. Boulette: J. Org. Chem., *31.* 81. 1966.;
Ch. Müller, P. Weyerstahl: Tetrahedron, *31.* 1787. 1975.

[3] *S.R. Sandler*: Chem. and Ind. (London), 565. 1970.

[4] *J. Arct, A. Prawda*: Pol. J. Chem., *52.* 209. 1978.

[5] *D. Reinhard, P. Weyerstahl*: Chem.Ber., *110.* 138. 1977.

[6] *Gy. Keglevich, B. Androsits, L. Tőke*: J. Org. Chem., *53.* 4106. 1988.; Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 84. 1989.

[7] *Gy. Keglevich, G. Tóth, I. Petneházy, P. Miklós, L. Tőke*: J. Org. Chem., *52.* 5721. 1987.; Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 260. 1988.

[8] *Gy. Keglevich, F. Janke, I. Petneházy, Á. Szöllősy, P. Miklós, G. Tóth, L. Tőke*: Phosphorus Sulfur, *36.* 61. 1988.; Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 79. 1989.

[9] *L.D. Quin*: in "The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus"; Wiley, New York, 213. 1981.

[10] *J. March*: in "Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanisms, and Structure"; McGraw-Hill, 512. 1977.;
R.M. Roberts, D. Shiengthong: J. Am. Chem. Soc., *86.* 2851. 1964.

[11] *L.D. Quin, A.N. Hughes, H.F. Lawson, A.L. Good*: Tetrahedron, *39.* 401. 1983.

[12] *C.B. Reese, R.D. Stebles*: Tetrahedron Lett., *43.* 4427. 1972.

[13] *Gy. Keglevich, I. Petneházy, P. Miklós, A. Almásy, G. Tóth, L. Tőke, L.D. Quin*: J. Org. Chem., *52.* 3983. 1987., Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 255. 1988.

Budapesti Műszaki Egyetem,
Szerves Kémiai Technológia Tanszék
Érkezett: 1991. XI. 21.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XI. 25.

Cianid- és tiocianátalapú szervetlen polimerek*

TÓTH Zoltán és BECK Mihály

Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke, 4010 Debrecen, Pf. 7.

A konjugált kettőskötésű polimerek előállítása és vizsgálata széleskörűen tanulmányozott területe a szilárd anyagok kémiájának, érdekes, elektromos, katalitikus és fotokémiai tulajdonságaik miatt[1,2]. Vizsgálataink szerint a széntartalmú szervetlen polimerek — például $(CN)_n$, $(SCN)_n$, $(SC_2N_2)_n$, $(OC_2N_2)_n$, $(C_3O_2)_n$, $(C_3S_2)_n$, $(CS_2)_n$, $(CSe_2)_n$, stb. — egy része fotoaktivitást mutat látható fény hatására[3–5], és növeli a platina szelektivitását katalitikus hidrogénezési reakciókban[6].

A következőkben összefoglaljuk azokat az eredményeket, amelyeket a $(CN)_n$ és fémtartalmú származékai, a $R(C_2N_2)_nK$ és különböző átmenetifém-ionokat is tartalmazó származékai[7], a $R(SC_2N_2)_nK$ [8], és különböző jódtartalmú $(SCN)_n$-származékok[4] előállítása során értünk el.

Kísérleti rész

A másodfajú fémek cianidjainak ($Hg(CN)_2$, CuCN, AgCN) termolízisét és a ICN szilárdfázisú reakcióit zárt, nyomásálló üvegcsövekben végeztük. A reakciótermékeket a kiindulási anyagoktól vizes vagy KCN-os extrakcióval, a higanycseppektől dekantálással választottuk el, majd minden esetben acetonnal, alkohollal végül éterrel mostuk, vákuumban, 100°C-on, P_2O_5 fölött szárítottuk. A kapott polimerek N-tartalmát H_2SO_4/H_2O_2 elegyben végzett roncsolás után Kjeldahl-módszerrel, fémtartalmát HNO_3/H_2O_2-os roncsolást követően atomabszorpciós módszerrel határoztuk meg. A vastartalmat vas(III)-tiocianáto-komplex formájában spektrofotometriásan, a K-tartalmat lángfotometriásan mértük. A politiocianátok összetételének meghatározására klasszikus mikroanalitikai eljárásokat használtunk. A polimerek funkciós csoportjaira és valószínű szerkezetére IR-spektroszkópiás mérésekből következtettünk. A paraciánok fémtartalmát hevítési és kioldási próbákkal, valamint DSC- és elektromos mérésekkel vizsgáltuk. A polimerek termikus stabilitását, a ICN szilárdfázisú reakcióinak előkísérleteit, valamint a másodfajú fémek cianidjainak hőbomlását termikus gravimetriás módszerrel vizsgáltuk. A polimerek és származékaik elektromos és mágneses tulajdonságaira ESR-mérésekből és a polimerekből sajtolt tabletták elektromos vezetésének méréséből következtettünk. A félvezetőtípust termoszondás kísérletekkel határoztuk meg.

Kísérleti eredmények

Paracián előállítása másodfajú fémek cianidjainak termolízisével

A $Hg(CN)_2$, AgCN és CuCN zárt csőben, argonatmoszférában történt hevítésekor a dicián és a megfelelő fém mellett, barnásfekete, fizikailag oldhatatlan por, *paracián* is képződött:

$$M(CN)_x \longrightarrow (CN)_n + M + C_2N_2$$

Az előállítás körülményeit és a kapott paraciánok (*PC–Hg, PC–Ag, PC–Cu*) legfontosabb jellemzőit az 1. táblázatban tüntettük fel. Mindhárom termék IR-spektrumában megtalálható a –C=N– konjugált kettőskötésekre jellemző széles elnyelési sáv 1200–1500 cm^{-1} között. Az ESR-mérések szerint a fémtartalmú paraciánok paramágneses anyagok: a 3338–3339 G környékén jelentkező keskeny (sávszélesség: 7–9 G) abszorpciós sáv és a 2,0029–2,0037 közötti g-értékek erősen delokalizált párosítatlan elektronok jelenlétére utalnak.

A kísérleti tapasztalatok és az irodalmi adatok[9] alapján a $Hg(CN)_2$-ból történő paraciánképződés mechanizmusára a következő javaslatot tesszük: A reakció első lépése a $Hg(CN)_2$ termikus bomlása higanyra, diciánra, valamint HgCN- és CN-gyökökre:

$$Hg(CN)_2 \longrightarrow \begin{cases} Hg + C_2N_2 \\ HgCN + CN \end{cases}$$

A CN-gyökök egyrészt paraciánná polimerizálódhatnak, másrészt diciánt alkothatnak:

$$CN \longrightarrow \begin{cases} (CN)_n \\ C_2N_2 \end{cases}$$

* A IUPAC 33 Kongresszusán (Budapest, 1991) bemutatott poszter bővített magyar nyelvű változata.

1. táblázat

A paraciánok előállításának körülményei és jellemző adatai

Paraciánok:	PC–Hg	PC–Ag	PC–Cu
Kiindulási anyag:	$Hg(CN)_2$	AgCN	CuCN
Hevítési hőmérséklet:	380–390°C	400–410°C	400–410°C
Hevítési idő:	4 nap	6–8 nap	6–8 nap
Extrahálószer:	víz	KCN-old.(N_2)	KCN-old.(N_2)
Kitermelés/1 g cianid:	0,24 g	0,90 g	0,60 g
Fémtartalom:	53% Hg	87% Ag	79% Cu
IR (cm^{-1}):	1200–1600	1200-1500	1200-1500, 1640, 2100
ESR:	3339 G (9 G) $g = 2{,}0029$	3338 g (7 G) $g = 2{,}0037$	
Vezetési típus:	n	n	
Fajlagos vezetés:	10^{-6} S/cm	10^{-3} S/cm	10^{-6} S/cm

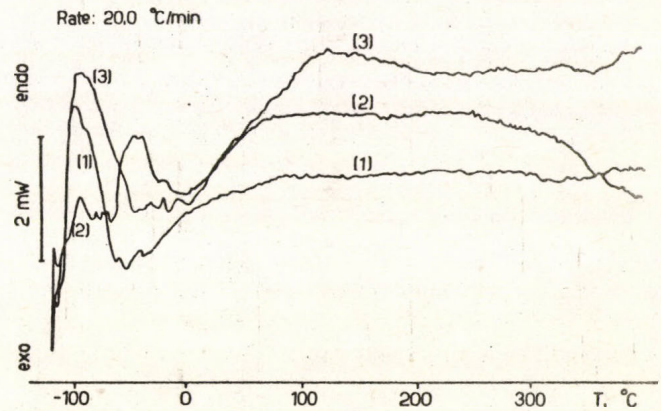
Mivel a paraciánképződés több mint 50%-os, ezért feltételezhető, hogy a CN-gyökökön keresztül történő polimerizáción kívül a diciánból is keletkezik paracián. A tiszta dicián paraciánná alakulását azonban csak 10 GPa nyomás fölött észlelték[10], és enyhe reakciókörülmények között csak egy lineáris policiánná való katalitikus átalakulása ismert[11]. Ezért feltételezzük, hogy ebben a rendszerben is a dicián katalitikus polimerizációja következik be, s a folyamat katalizátora a CN-gyök. A CN-gyökök nukleofil támadása a dicián egy C-atomján egy olyan $(CN)_3$ képződéséhez vezet, amelyben a CN-egységek C–C kötésen kívül C–N kötéssel is kapcsolódnak. (Ismeretes[13], hogy a $(CN)_3^-$-ion még vizes oldatban is képződik CN^--ion és C_2N_2 reakciójában.) A $(CN)_3$-ból a C–C kötés felhasadásával és egy CN-gyök kiválásával olyan dicián képződhet, amelyben a CN-csoportok C–N kötéssel kapcsolódnak egymáshoz:

$$NC–CN + CN \longrightarrow NC–CN–NC \longrightarrow CNCN + CN$$

A képződött CNCN-gyökök pedig paraciánná polimerizálódhatnak:

$$CNCN \longrightarrow (CN)_n$$

A paraciánok maradék fémtartalmát termikus, elektromos és kioldási kísérletekkel tanulmányoztuk. Az előállítás során képződő fém a reakciókörülményektől (elsősorban a hőmérséklettől és a hevítés idejétől) függően mikrokristályokat vagy klaszteréket képezhet, esetleg atomos formában is kötődhet a polimerhez. A polimer szemcsékben és a polimer felületén kötött fém mennyisége és diszperzitásfoka hevítéssel, vagy kioldással változtatható. A PC–Ag esetén, például, az előállítás után felvett DSC-görbén csak egy kis intenzitású csúcsot észleltünk –90°C-nál (1. ábra 2. görbe). Ennek a csúcsnak az intenzitása jelentősen megnőtt, amikor a mintát előzetesen néhány órán át 500°C-on tartottuk (1. ábra 3. görbe). Ez azt jelenti, hogy hevítés hatására megnőtt a mikrokristályos ezüst mennyisége a mintákban. Az ezüstkristályok már a frissen előállított polimerben is megtalálhatók, amint ezt a polimerből sajtolt tabletták elektromos ellenállásának mérése is mutatta: A PC-Ag elektromos vezetése a fémes vezetőkre jellemző értékről 10^{-6} S/cm-re csökkent, amikor a mintát előzetesen KCN-oldattal kezeltük oxigénatmoszférában.

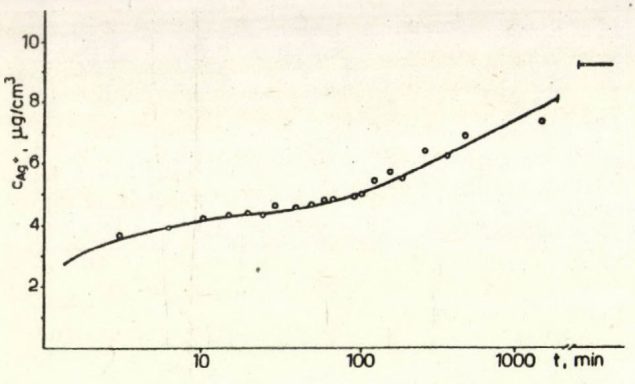


1. ábra

Az ezüsttartalmú paracián DSC-görbéi

(1) ezüstpor; (2) a 400°C-on előállított PC–Ag; (3) az előbbi PC–Ag 500°C-os hőkezelés után.

A kioldási kísérletek azt mutatják, hogy az ezüst egyrészt diszpergált mikrokristályok formájában van jelen, amelyek kémiai oldással könnyen eltávolíthatók, másrészt a reagens számára nehezen hozzáférhető, a polimer mátrixban kötött ezüstatomok vagy -klaszterek formájában található. Ahogy a 2. ábra mutatja a könnyen hozzáférhető ezüstöt szelektíven el lehet távolítani salétromsavas kioldással. (A minta ezüsttartalma 87%-ról 45%-ra csökkent az első kioldási periódusban.) A maradék ezüstöt csak a polimer roncsolása után lehetett eltávolítani.



2. ábra
A PC–Ag salétromsavas fémkioldásának kinetikai görbéje

Policián képződése ICN és KCN szilárdfázisú reakciójában

Jód-cián és kálium-cianid szilárdfázisú keverékéből zárt térben, 90°C hőmérsékleten, 3–5 óra alatt 27–46%-os kitermeléssel képződik a sötétbarna színű, porszerű policián.

$$ICN + KCN \longrightarrow I(C_2N_2)_nK$$

A polimer oldhatatlan vízben, acetonban és dietil-éterben; kissé oldódik DMF-ban, és viszonylag jól (kb. 30%-a) oldódik DMSO-ban. A termék ionos jellegét bizonyítja DMSO-os oldatának koncentrációval növekvő elektromos vezetése (pl. 1,25 mg/cm³ koncentráció esetén 19 µS, szemben az oldószer 4,7 µS vezetésével), és az a kísérleti tapasztalat, hogy oldatából a színhordozó rész anioncserélő műgyantával kivonható. A 0,72% káliumtartalom alapján számolt átlagos polimerizációfok 100 körülinek adódott. Az IR-spektrumban 1200–1800 cm^{-1} között található széles elnyelési sáv a konjugált kettőskötésű $-(CN)_m-$ polimerláncra, a 2170 cm^{-1}-es sáv pedig a konjugált kettőskötésű polimerlánchoz kapcsolódó –CN csoportokra jellemző. Az ESR-spektrumban 3338 G-nál jelentkező keskeny (sávszélesség: 6 G) elnyelési sáv és a hozzátartozó 2,0036-os *g*-érték a félvezető polimerekre általában jellemző értékek. A termoszondás mérések szerint a kapott policián *p*-típusú félvezető, szobahőmérsékleten mért 10^{-6} S/cm fajlagos vezetéssel. Termikus stabilitására jellemző, hogy levegőn 240°C-ig, nitrogénatmoszférában 520°C-ig hevíthető bomlás nélkül.

A polimerizációs reakció feltételezett mechanizmusa szerint első lépésként IC_2N_2K képződik:

$$ICN + KCN \longrightarrow IC_2N_2K \qquad (A1)$$

Ez a vegyület nem ismeretlen; diiminooxálsav-dietil-észterrel képzett adduktumát vizes KCN és alkoholos ICN reakciójában már előállították[12]. A következő lépésben két IC_2N_2K reakciójával I_2, illetve KI kiválása mellett tetraciánok képződhetnek:

$$2\ IC_2N_2K \longrightarrow K(C_2N_2)_2K \qquad (B2)$$
$$\longrightarrow I(C_2N_2)_2K \qquad (A2)$$

A továbbiakban az *A*-típusú köztitermékek további *A*- vagy *B*-típusú polimereket, az *A*- és *B*-típusúak pedig egymással *B*-típusú polimereket képezhetnek.

Amint azt a 2. táblázat adatai is mutatják, a ICN és KCN közötti szilárdfázisú reakcióban, átmenetifém-komplexek jelenlétében előállított polimerek vizes extrakció és alkoholos, acetonos, éteres mosás után is jelentős mennyiségű fémet tartalmaztak, tehát ezzel az eljárással fémtartalmú policiánokat nyertünk.

2. táblázat
Az átmenetifém-komplexek jelenlétében előállított policiánok fémtartalma

Fémkomplex	Fémtartalom/%
$FeCl_3 \cdot 3H_2O$	9,2%Fe
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	0,0% Fe
$K_3Fe(CN)_6$	5,3% Fe
$KMnFe(CN)_6$	7,1% Fe, 9,2% Mn
$KCuFe(CN)_6$	9,6% Fe, 11,4% Cu
$KNiFe(CN)_6$	3,6% Fe, 10,1% Ni

Reakciókörülmények: $5 \cdot 10^{-3}$ mol ICN, $5 \cdot 10^{-3}$ mol KCN, $5 \cdot 10^{-4}$ mol fémkomplex, 90°C, 3 óra.

A 9,2% vasat tartalmazó policián IR-spektrumában egy további elnyelési sáv található 2065 cm^{-1}-nél, amely a fémionhoz koordinált cianid rezgési sávja. Az ESR-spektrumban 1555 G-nál jelentkező, 4,301 *g*-értékű sáv Fe^{3+}-ionok jelenlétére utal. A fémtartalmú policiánok vezetési típusa és szobahőmérsékletű fajlagos elektromos vezetése megegyezett a tiszta policiánéval.

Poli(ciano-tiocianát) képződése ICN és KSCN szilárdfázisú reakciójában

Jód-cián és kálium-tiocianát szilárdfázisú keverékéből zárt rendszerben, 90°C-on, 5 óra alatt 47–59%-os kitermeléssel képződik a kakaóbarna színű porszerű poli(ciano-tiocianát):

$$ICN + KSCN \longrightarrow I(SC_2N_2)_nK$$

A termék nem oldódik vízben, acetonban és dietil-éterben; kissé oldódik piridinben, és viszonylag jól oldódik DMF-ban és DMSO-ban (kb. 40%-a). Egy 18 mg/cm³ koncentrációjú DMSO-os oldatának elektromos vezetése 68 µS volt, az oldószer 4,7 µS vezetésével szemben,

ami a polimer ionos jellegét mutatja. A színhordozó rész anionos karakterével értelmezhető az a tapasztalat, hogy anioncserélő műgyanta hatására az oldat elszíntelenedett. A polimer IR-spektrumában a konjugált kettőskötésű láncra jellemző széles elnyelési sáv (1000–1700 cm^{-1}) mellett megtalálható a lánchoz kapcsolódó –CN vegyértékrezgési sávja 2180 cm^{-1}-nél, továbbá a –SCN– és –NCS– csoportokra jellemző elnyelési sávok is 2050 és 2070 cm^{-1}-nél. Az ESR-spektrumban egy keskeny (sávszélesség: 6 G) elnyelési sávot találunk 3337 G-nál; az ebből számolt *g*-érték 2,0042. A poli(ciano-tiocianát) *p*-típusú félvezető, 10^{-6}–10^{-5} S/cm szobahőmérsékletű fajlagos elektromos vezetéssel. Termikus stabilitása nem nagy: nitrogénatmoszférában 210°C-on, levegőn már 190°C-on megindul a bomlás.

Politiocianátok előállítása ammónium-tiocianát vizes oldatának jódos oxidációjával

Ammónium-tiocianát tömény (10 g NH_4-SCN/6 cm^3 víz) vizes oldatából jód hatására a reakciókörülményektől függő mennyiségű, színű és összetételű csapadék, politiocianát válik ki.

$$NH_4SCN + I_2 \longrightarrow (SCNI_x)_n$$

A reakciókörülmények hatását a 8 órai reakció során képződött termékre a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

A reakciókörülmények hatása az ammónium-tiocianát jódos oxidációja során képződött politiocianát összetételére

T [°C]	$n_{SCN} : n_I$	Kitermelés [%]	Szín	Összetétel
70	1:1	14,9	vöröses sárga	$(SCNI_{0,09})_n$
75	1:1	16,4	vöröses sárga	
80	1:1	45,9	sötét vörös	$(SCNI_{0,18})_n$
85	1:1	53,7	sötét vörös	
90	1:1	49,8	okkersárga	$(SCNI_{0,04})_n$
95	1:1	47,0	okkersárga	
100	1:1	44,6	narancssárga	$(SCNI_{0,02})_n$
100	1:2	73,4	téglavörös	
100	2:1	38,7	narancssárga	

A termék oldhatatlan vízben, dietil-éterben, valamint híg savakban és lúgokban; kissé oldódik acetonban és etanolban; viszonylag jól oldódik DMF-ban, dietil-aminban, trietil-aminban és DMSO-ban (kb. 33%-a). Termikus stabilitása nem nagy: levegőn mindössze 100°C-ig, nitrogén alatt 160°C-ig hevíthető bomlás nélkül. IR-spektrumában 1100–1500 cm^{-1} között található a konjugált kettőskötésű láncra jellemző széles elnyelési sáv, 2040 cm^{-1}-nél a –SCN vegyértékrezgési sáv, és egy, a jódtartalomtól függő intenzitású sáv 1610–1630 cm^{-1} környékén. A polimer jódtartalmát egyrészt a felülethez erősen kötődő jódmolekulák, másrészt a polimerben kovalensen kötött jód alkotja. Az előbbire utal a DMSO-os oldat elektrongerjesztési spektrumában 425 nm-nél található széles elnyelési sáv, valamint az a kísérleti tapasztalat, hogy a jódban gazdag származék jódtartalma nem változott CS_2-os vagy CCl_4-os reflux hatására sem, de 44,40%-ról 13,50%-ra csökkent 40 órás vizes kezelés hatására. A kovalensen kötött jód beépülését a polimerbe a magas hőmérsékleten képződő ISCN köztiterméknek a polimerizációs reakcióban történő részvételével értelmezzük. A különböző összetételű politiocianátok *n*-típusú félvezetők, 10^{-6} S/cm fajlagos elektromos vezetéssel.

A szerzők köszönetüket fejezik ki az *Országos Tudományos Kutatási Alap*nak a munka anyagi támogatásáért (OTKA 156/88.), *Pongrácz Ágnes*nek a DSC-felvételek, *Dinya Zoltán*nak az IR-felvételek, *Rockenbauer Antal*nak az ESR-mérések, *Posta József*nek az AAS-mérések és *Szőőr Gyulá*nak a TG-mérések elvégzéséért.

Összefoglalás

Másodfajú fémek (Hg, Ag, Cu) cianidjainak termolízisével fémtartalmú paraciánokat állítottunk elő. Megállapítottuk, hogy a paraciánban és a felületén kötött fém mennyiségét és diszperzitását hőkezeléssel vagy szelektív kioldással lehet változtatni. Javaslatot tettünk a paraciánképződés mechanizmusára, mely szerint a CN-gyökökön kívül a dicián katalitikus polimerizációjával is képződik paracián.

Jód-cián és telítetlen nukleofilek (KCN, KSCN) közötti szilárdfázisú reakcióval konjugált kettőskötésű, cianidalapú, anionos polimereket (policiánt, poli(ciano-tiocianát)-ot) állítottunk elő. Megállapítottuk, hogy átmenetifém-komplexek jelenlétében különböző fémtartalmú policiánokat lehet nyerni. Javaslatot tettünk a polimerizáció mechanizmusára, mely szerint a polimerizáció aktív köztiterméke az IC_2N_2K részecske.

A reakciókörülmények változtatásával különböző színű és jódtartalmú politiocianátokat állítottunk elő ammónium-tiocianát vizes oldatának jódos oxidációjával.

Cyanogen- and thiocyanogen-based inorganic polymers. *Z. Tóth* and *M.T. Beck*

Metal-containing paracyanogens were obtained by thermolysis of cyanides of Hg, Ag and Cu. It was established that the amount and dispersity of the metal both in the paracyanogen matrix and on the surface can be changed by heating or selective dissolution. In the proposed mechanism the formation of paracyanogen is a consequence of the simultaneous polymerization of cyanide-radicals and the catalytic polymerization of cyanogen, too.

By the solid phase reaction of ICN with unsaturated nucleophiles (KCN, KSCN) conjugated cyanogen-based, anionic polymers (polycyanogens, poly(cyanogenthiocyanate)) were prepared. In the presence of transition metal complexes metal-ion containing conjugated polymers can be obtained. In the proposed reaction mechanism IC_2N_2K is the active intermediate.

By changing the reaction conditions polythiocyanogens of different colour and iodine-content were obtained by oxidation of ammonium thiocyanate with iodine in aqueous solution.

IRODALOM

[1] *M. Kryszewski*: Semiconducting Polymers, PWN - Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1980.

[2] *T. Shibata, A. Kabumoto, T. Shiragami, O. Ishitani, C. Pac, S. Yanagida*: J. Phys. Chem., *94*. 2068. 1990.

[3] *Z. Tóth, M.T. Beck*: Abstr. XII. Int. Conf. Photochem., Budapest, 1987. p. 696.

[4] *Z. Tóth, M. Ökrös, M.T. Beck*: Inorg. Chim. Acta, *149*. 9. 1988.

[5] *Z. Tóth, M.T. Beck*: Abstr. XII. IUPAC Symp. Photochem., Bologna, 1988. p. 206.

[6] *Z. Tóth, A. Erdelics-Dobi*: React. Kinet. Catal. Lett., *34*. 117. 1987.

[7] *Z. Tóth, J. Gulyás, M.T. Beck*: Inorg. Chim. Acta, *113*. 67. 1986.

[8] *Z. Tóth, M.T. Beck*: Inorg. Chim. Acta, *141*. 1. 1988.

[9] *I.V. Krivosej, V.M. Szkorobogatov*: Uszp. Him., *50*. 746. 1981.

[10] *Ch-S. Yoo, M. Nicol*: J. Phys. Chem., *90*. 6732. 1986.

[11] *J. Peska, M.J. Benes, O. Wichterle*: Collection Czechoslov. Chem. Commun., *31*. 243. 1966.

[12] *K-F. Tebbe, R. Fröhlich*: Z. anorg. allg. Chem., *505*. 7. 1983.

[13] *M.T. Beck. V. Gáspár, D.P. Goel*: Inorg. Chim. Acta, *33*. L147. 1979.

Debrecen, KLTE Fizikai-Kémiai Tanszék
Érkezett: 1991. XI. 29.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XII. 4.

Elektrokémiai krómleválasztás mechanizmusa kénsavas krómozófürdőben

DORGAI Csaba és TOMCSÁNYI László

Veszprémi Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 8200 Veszprém Egyetem u. 10.

Annak ellenére, hogy az elektrokémiai krómozás széles körben alkalmazott felületvédelmi eljárás és ezért sok közlemény foglalkozik paramétereinek vizsgálatával, a lejátszódó reakciók mechanizmusának és kinetikájának szabatos leírásával a mai napig nem találkozhatunk a szakirodalomban. A kidolgozott modellek közül valamennyi tartalmaz kellően nem igazolt feltevéseket.

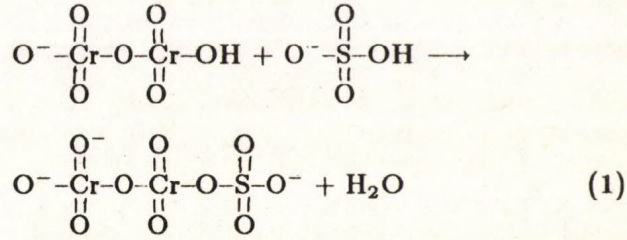
1856-ban Geuter választott le először elektrokémiai eljárással krómot káliumdikromát-oldatból kénsavkatalizátor jelenlétében[1]. 1920-ban Sargent[2] vizsgálta a kénsav szerepét, és megállapította, hogy szulfátionok jelenléte nélkül nem valósítható meg fémleválasztás. Liebreich szerint[3] a szulfátionok hatására kialakuló króm(III)-króm(II)-tartalmú katódfilm meghatározó szerepet játszik. Müller[4] szerint a szulfátion megbontja a jelenlévő oxidfilmet, és lehetővé teszi a kromátionok redukcióját. Knorr megállapította[5], hogy nemcsak a szulfátion, hanem a króm(VI)-króm(III)-tartalmú intermedier is alapvető jelentőségű a folyamatban. Saiddington és Hoey[6] amorf oxidréteget mutatott ki a katód felületén szulfátionok nélkül, "viszkózus" filmet pedig szulfátionok jelenlétében. Snavely[7] elmélete szerint a katódfilm $Cr(OH)_3Cr(OH)CrO_4$ összetételű, és a fejlődő hidrogén jelentősen hozzájárul a film anyagának redukciójához. A fenti modellekben az a közös, hogy a fémleválást csak a króm(VI)-tartalmú ionokból tartják lehetségesnek[8], mert a króm(III)-tartalmú ionok elektrokémiailag inaktív, stabil akvokomplexet képeznek vizes oldatban[9].

Hoare újabb, összefoglaló közleménye[10] szerint az iparban használt krómozófürdőben főleg $HCr_3O_{10}^-$-ionok vannak jelen. Ezek egy része a jelenlévő kénsavból származó HSO_4^--ionnal króm(VI)-tartalmú hidrogénszulfát-komplexet képez. A hidrogénszulfát blokkoló hatására a specieszben csak egy króm(VI) redukálódik egyelektronos lépésenként egészen króm(II)oxiddá. Végül a króm(II)oxid hidrogénszulfát-komplexe redukálódik, és ebben a lépésben a hidrogénszulfátion katalizátor szerepet tölt be. A katódon közben hidrogéngáz is fejlődik.

Az elektrokémiai krómleválasztás eddig közölt mechanizmusainak kérdéses pontjait a következőkben foglalhatjuk össze:

1. A rendelkezésre álló mérési adatok alapján[11] nem lehet biztosan állítani, hogy a domináns ionforma a $HCr_3O_{10}^-$.

2. Nem találunk kielégítő bizonyítékot, még a jelentős számú hivatkozás ellenére sem, arra nézve, vajon a HSO_4^- valóban képez-e stabil komplexet a polikromátionokkal. Ha ugyanis trikromátionok fordulnak elő leggyakrabban, akkor a HSO_4^--ionok kapcsolódása terminális helyzetben nem egyértelmű, mivel a trikromátion nem feltétlenül lineáris elrendezésű[12]. A HSO_4^--ionok és a polikromát-ionok reakciója esetén nemcsak a Hoare által közölt molekula, de az (1) egyenlet szerint



(1)

heteropolisav is képződhet[13].

3. Az elektrokémiai redukció köztitermékeként szereplő HSO_4^--ot, és a kisebb oxidációs fokú krómtartalmú specieszeket nem azonosították kétséget kizáróan.

Lin-Cai és Pletcher közleményeikben[14,15] a mechanizmus, különösen a Cr(VI)–Cr(III) redukció néhány kérdését megoldották, de a kénsav katalitikus szerepe és a köztitermékek összetétele felderítetlen maradt.

Közleményünk célja új mérési eredmények alapján bizonyítani, vagy cáfolni az előző modellekben szereplő feltevéseket.

Kísérleti rész

Vizsgálataink során ciklikus voltammetriás, kronoamperometriás és coulombmetriás méréstechnikákat alkalmaztunk. A krómozó elektroli-

tok elkészítéséhez a.lt. minőségű króm-trioxidot és kénsavat használtunk.

A ciklikus voltammetriás és kronoamperometriás méréseket a Tacussel Electronique elektrokémiai mérőrendszerével végeztük (PJT 120–1 potenciosztát, IMT–1 számítógép interfész, IBM PC/AT számítógép, elektrokémiai programcsomag: IMT1VOLT, IMT1CHRONO).

Munkaelektródként A38 és C40 minőségű acél, Fe-, Ni- és Cr-elektród szolgált. Az elektródokat zsírtalanítás után több fokozatban csiszoltuk, majd alumínium-oxiddal políroztuk. Az ellenelektród minden esetben platina, a referencia elektród TKE volt.

A coulombmetriás mérésekhez EF420B (Elektroflex Gmk.) típusú nagyáramú potenciosztátot használtunk, potenciosztatikus üzemmódban. Az elektrolízist 50 cm^3, 3,3 g/dm^3 H_2SO_4-at tartalmazó króm(III)-ionmentes 300 g/dm^3 koncentrációjú krómsavoldatban végeztük 7200 s-ig –800 mV-on szobahőmérsékleten. Elektrolízis után az oldat króm(III)-tartalmú ion koncentrációját jodometriás titrálással határoztuk meg.

Makrocoulombmetriás méréseinket egy, 220 cm^3 térfogatú, termosztálható, két végén párhuzamos síkcsiszolattal ellátott, középen G2 jelű üvegfrittel elválasztott cellában végeztük. A katód polírozott 17.3 cm^2 felületű vaslemez, az anód 7% Sb-tartalmú ólom/ólom-oxid volt. Felületük arányát 2:1 arányban állítottuk be. A munka- és ellenelektródot egy-egy szilikongumitömítéses PVC foglalatba tettük és ezekkel zártuk le szivárgás-mentesen a cella két végét. Az elektrolízisnél keletkező hidrogént és oxigént 2 darab egyenként 10 dm^3 térfogatú telített NaCl-oldatot tartalmazó gázfelfogó tartályba vezettük. A tartályokban a barometrikus értéknél kisebb nyomást a zárófolyadék szabad kifolyásával értük el. Ezek alapján a kifolyó folyadékmennyiséget megfeleltethettük — a légköri nyomás, a tartály belső nyomása és hőmérséklete ismeretében — a fejlődő gázmennyiségeknek. Meghatároztuk a munkaelektród tömegváltozását, az oldatminták króm(VI)- és króm(III)-tartalmát jodometriás titrálással, savtartalmát potenciometriás titrálással. A gázmennyiséget 0,2%, a króm(III)-ion tartalmat 4%, a króm(VI)-ion tartalmat 0,1%, a munkaelektród tömegváltozását 0,01%, a savtartalmat 0,1%, az átfolyt töltésmennyiséget 0,1% hibával határoztuk meg.

Eredmények

Elsőként a Hoare-féle elmélet alapjaként elfogadott $HCr_3O_{10}^-$-ionok jelenlétét vizsgáltuk. Többféle módszerrel végzett, már közölt méréseink eredményei szerint az ipari alkalmazás koncentráció-tartományában a korábbiakkal ellentétben a $Cr_2O_7^{2-}$ formát tartjuk dominánsnak[16,17]. A HSO_4^--ionok kapcsolódása a dikromát-ionok mindkét végén lehetséges.

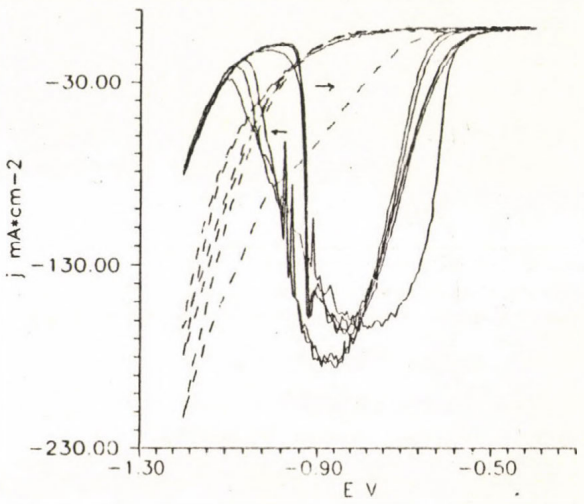
A Cr(VI)-tartalmú ionok redukciója során a konszekutív átlépési folyamatban hat elektron vesz részt. Az ipari alkalmazás feltételeivel azonos koncentrációjú oldatokban és elektródokon végzett ciklikus voltammetriás mérések alapján a részlépések csak két lépésre különíthetők el. A króm(VI)-tartalmú speciesz króm(III)-tartalmú speciesszé, és ez utóbbi fémkrómmá történő két redukciós lépésnek további felosztása a lehetőség fennállása esetén is érdektelen, mivel a közti lépések nem sebességmeghatározóak. A bruttó elektrokémiai redukció során az oxidációs számok sematikusan a következő egyenletek szerint változnak:

$$Cr^{6+} + 3e^- \longrightarrow Cr^{3+} \quad (2)$$

$$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr \quad (3)$$

$$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H^\bullet + H_2O \quad (4)$$

$$H^\bullet + H^\bullet \longrightarrow H_2 \quad (5)$$

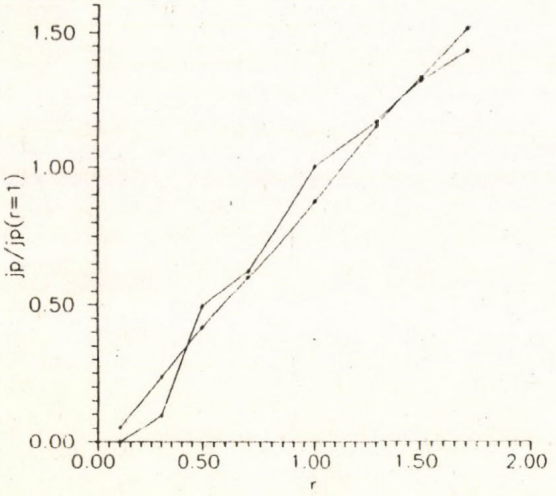


1. ábra

Ciklikus polarizációs görbe A38-acél-munkaelektródon bejáratott krómozófürdőben (—) és tiszta krómsavban (- - -). $v = 10$ mV/s

Az 1. ábrán az A38 acél munkaelektródokon tiszta krómsav-oldatban és bejáratott (üzemi körülmények között hosszabb ideig használt) krómozófürdőben kapott ciklikus voltammogramok

láthatók. A krómozásra alkalmatlan tiszta krómsavoldatban a hidrogénfejlődés katódos áramán kívül más elektródfolyamat nem érzékelhető, míg a krómozófürdőben pozitívabb elektródpotenciáloknál elektródreakció játszódik le. Vas, C40 acél, nikkel- és krómmunkaelektródokon ugyanilyen voltammogramokat kaptunk, különbség csak az áramértékek nagyságában volt. Viszonylag kis polarizáció-sebességeknél (1–10 mV/s) a polarizációs görbéken mindkét polarizációs irányban katódos áramot figyeltünk meg. Az elektronátlépési reakció irreverzibilis, mivel az anódos polarizációtartományban nincs oxidációs áram. Negatívabb elektródpotenciálon hidrogén fejlődik. A tapasztalatok alapján a hidrogénfejlődés potenciáltartományában következik be a króm leválása is. Ezt a töltésátlépést a (4) reakció miatt nem tudjuk külön vizsgálni egyik elektród esetében sem. Ugyanilyen eredményekről számolt be Lin-Cai és Pletcher is Cu, Ni, Cr és C elektródokon[14,15].



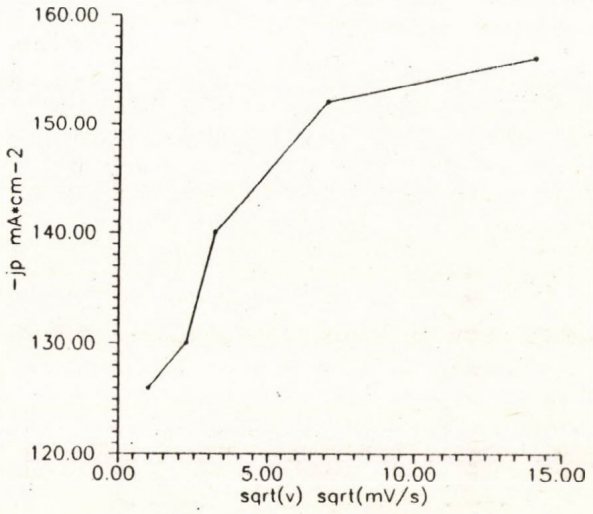
2. ábra
Az első elektródreakció csúcsárama a kénsav koncentrációjának függvényében 300 g/dm^3 CrO_3-tartalmú oldatban C40-acél-munkaelektródon, v = 10 mV/s r = 1 ≡ 1.1% H_2SO_4

Megvizsgáltuk a hidrogénszulfát-ionok (kénsavként adagolva), a Cr(III)-ion tartalom és az adalék (alkil-szulfonsav) koncentrációjának függvényében a pozitívabb elektródpotenciálú elektródreakciót. A 2. ábra szerint a kénsavkoncentrációjával az áram értéke egyenes arányban nő, ami arra utal, hogy az elektródreakcióban a kénsav koncentrációval arányos speciesz, kézenfekvően a Cr(VI)-tartalmú ion monohidrogénszulfát komplexe a kiinduló anyag. A lineáris kénsavkoncentráció függés szerint egy elektroaktív speciesz egy hidrogén-szulfát ligandumot tartalmaz. A króm(III)-ion valamint az adalék koncentrációja viszont méréseink szerint nem befolyásolja az áram nagyságát. Az adalék tehát a negatívabb túlfeszültségeknél végbemenő további redukciós lépésekben fejtheti ki hatását.

A fentieknek megfelelően az elektródreakció első részlépése a következő kémiai reakció:

$$HCr_2O_7^- + H_2SO_4^- \rightleftharpoons O^-\text{–}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{Cr}}\text{–O–}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{Cr}}\text{–OH} \quad \overset{O \quad O \cdots H\text{–}SO_4^-}{} \qquad (6)$$

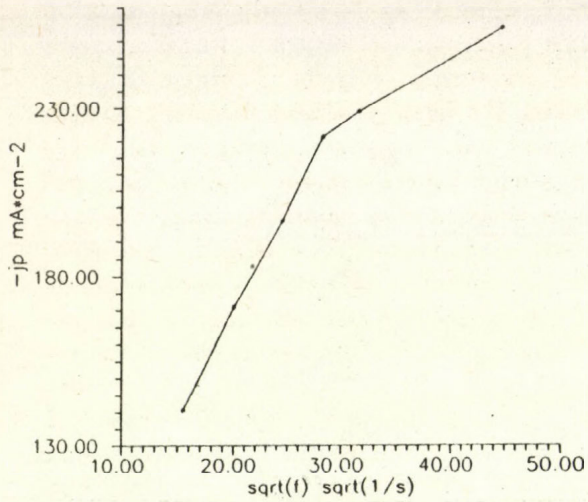
$(A\text{Cr(VI)})^*$ $(B\text{Cr(VI)})$



3. ábra
Az első elektródreakció csúcsárama a polarizációs sebesség négyzetgyökének függvényében, bejáratott krómozófürdőben, C40-acél-munkaelektródon

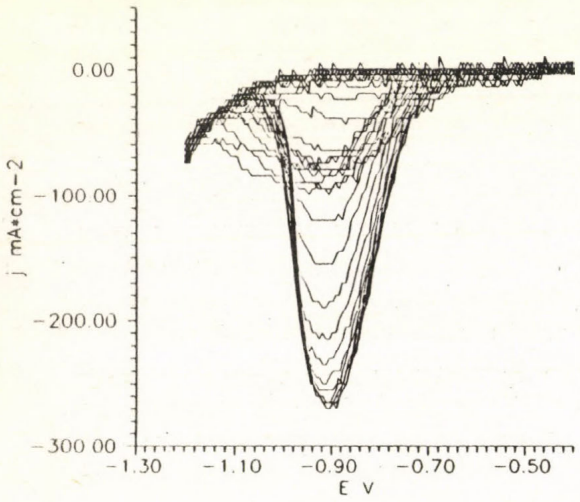
Amint az a voltammetriás görbéken látható, a csúcsáram elérése után az áram a potenciál(idő) függvényében gyorsabban csökken, mint azt a reverzibilis töltésátlépések során, homogén redoxirendszerekben a Cottrell-egyenletnek megfelelő $t^{1/2}$ szerint várnánk. A polarizációsebesség és a munkaelektród fordulatszámának függvényében végzett áramcsúcs-vizsgálatok (3. és 4. ábra) is azt bizonyítják, hogy az első redukció nem diffúzió-kontrollált folyamat. Ezzel ellentétes következtetésre jutott Lin-Cai és Pletcher[14,15], szerintük a folyamat a szulfátion diffúziója által ellenőrzött. Az eltérést nem az alapelektrolit hiánya okozza, minthogy elektroaktív specieszek a 2. ábra szerint csak a Cr(VI)-tartalmú hidrogénszulfát-komplex tekinthető és ezért a

* A, B és C a különböző oxidációsszámú specieszek különböző ligandumait jelöli, itt és a további egyenleteknél is.



4. ábra

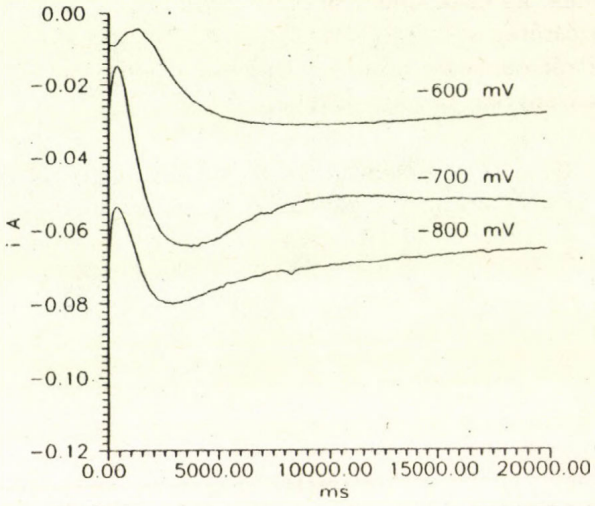
Az első elektródreakció csúcsárama az elektródfordulatszám négyzetgyökének függvényében, bejáratott krómozófürdőben, C40-acél-munkaelektródon



5. ábra

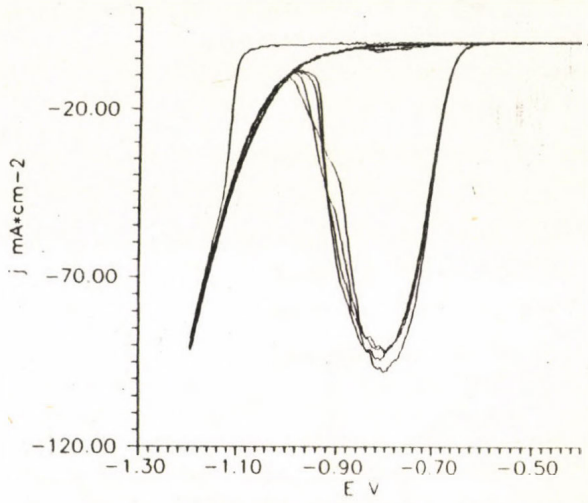
Multisweep voltammogram C40-acélon, bejáratott krómozófürdőben, $v = 1$ V/s

többi, nagy feleslegben jelenlévő dikromát-anion alapelektrolitként szolgál. Az áram növekedésének nem az anyagtranszport, hanem az elektródfelület fedettsége szab határt. A "multisweep" voltammogramok szintén nem a homogén fázisú reakciókra jellemző alakot mutatják, mivel fokozatos csökkenés helyett az áram egyre növekszik a stacionárius érték eléréséig (5. ábra). A filmképződés eredménye a kronoamperometriás görbékből is látható (6. ábra). –600, –700, –800 mV-on végzett potenciosztatikus elektrolízisek eredményei szerint az első elektródreakció — a felület növekvő fedettsége miatt — az időben egyre kevésbé növekvő, majd csökkenő sebességgel játszódik le, és stacionárius értékhez tart. Amíg –600 mV-os elektródpotenciálon az áram csaknem telítési görbe lefutású, addig a –700 és –800 mV-os görbék a nagyobb kezdeti képződési sebesség miatt egy növekvő potenciállal növekvő áramérték elérése után nagyobb meredekséggel csökkennek. A közel azonos stacionárius áramértéket a film oldódási sebessége szabja meg.



6. ábra

Az áram időbeli változása C40-acélon, bejáratott krómozófürdőben, kondicionálás nélkül, –600, –700, –800 mV-os potenciálokon

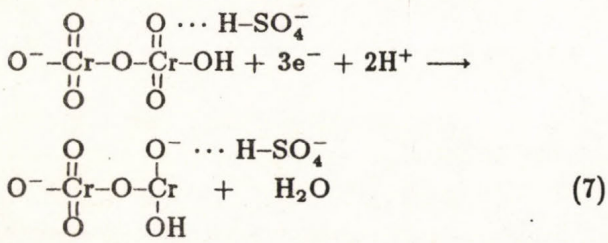


7. ábra

Ciklikus voltammogram C40-acélon, bejáratott krómozófürdőben, $v = 50$ mV/s

A filmképződést eredményező reakció elektronszámának azonosítására potenciosztatikus elektrolízist végeztünk –800 mV-on. Az elektrolit Cr(III)-iontartalmának megváltozásából, az átfolyt töltésmennyiség ismeretében, megállapítottuk, hogy ezen a potenciálon egy háromelektro-

nos töltésátlépési folyamat játszódik le. Az átlépési reakció tehát a (7) egyenlettel írható le. A (6) és (7) egyenletekkel leírt brutto folyamat CE mechanizmusú, további vizsgálatára több polarizáció-sebességnél felvettük a ciklikus voltammogrammokat. Az 1. ábrán a görbék mindkét irányban katódos áramot mutatnak, mégpedig úgy, hogy közel azonos áramértékeket tapasztalunk. Ez csak abban az esetben lehetséges, ha a kettősréteg szerkezete és az elektródfelületi koncentrációeloszlás mind anódos mind pedig katódos irányban megegyezik.



(7)

(BCr(III))

Erre akkor van mód, ha:

a) A (7) reakció végterméke (BCr(III)) adszorbeálja a kiindulási anyagot (kvázi-diszproporció), ezáltal lehetővé teszi a további redukciót.

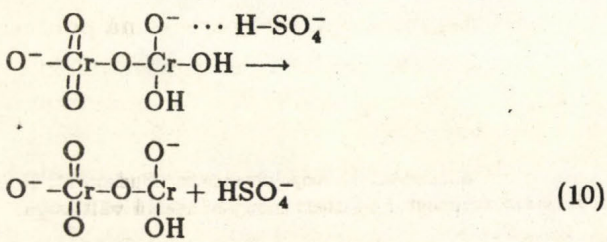
b) A végtermék (BCr(III)) kémiai reakciója (diszproporciója) révén redukálható kiindulási specieszt és kisebb oxidációsszámú Cr-tartalmú terméket kapunk, tehát:

$$n\ B\text{Cr(III)} \longrightarrow m\ B\text{Cr(VI)} + (n\text{-}m)\ C\text{Cr(?)} \quad (8)$$

c) Az oldatban feleslegben lévő Cr(VI)-tartalmú specieszek és egy közti kémiai reakció bomlásterméke reakciójának eredményeként a kiindulási elektroaktív speciesz keletkezik, vagyis:

$$A\text{Cr(VI)} + D \longrightarrow B\text{Cr(VI)} \quad (9)$$

Az a) pontban ismertetett adszorpciót a két speciesz azonos töltése és a nagy térigény akadályozná. A legvalószínűbb mód a c) majd a b) változat. A c) feltétel (9) reakcióegyenlete formailag a (6) egyenlettel azonos, ha $D = HSO_4^-$, ennek megfelelően a közti kémiai reakció:



(10)

A 7. ábrából az is kitűnik, hogy már 50 mV/s-os polarizáció-sebességnél eltűnik az áram az anódos polarizációirányban, tehát a (8) vagy (10) reakció sebességi állandója kicsi. A kénsav hatását tanulmányozva megfigyelhető, hogy a HSO_4^--ionok koncentrációja befolyásolja a polarizációs görbe anódos polarizációirányú ágában a mérhető áram nagyságát, másrészt a hidrogénleválás túlfeszültsége nő a HSO_4^--ionok koncentrációjának növelésével. Ennek éppen az ellenkezőjét várnánk, mivel a kénsavkoncentráció növekedésével együttjáró H^+-koncentráció növekedés a hidrogénleválás túlfeszültségét csökkentené. A jelenség szintén azt bizonyítja, hogy alapvetően a filmképződés — az elektródfelület egyre nagyobb fedettsége — határozza meg az áramviszonyokat.

Az 5. ábra multisweep görbéje a ciklusszám növekedtével növekvő katódos áramot mutat. Ezt a viselkedést az magyarázza, hogy a (8) reakcióban képződő speciesz, vagy a (10) reakcióban keletkező HSO_4^--ion hatására ciklusonként egyre jobban megnő az elektród felületén a redukálható termékek koncentrációja, ugyanakkor a (10) reakcióban elfogyó BCr(III) speciesz miatt csökken a felületi fedettség, miáltal ismét lehetővé válik a (7) átlépési reakció. A stacionárius áramérték elérésekor a (8) vagy (10) reakció már nem képes további redukálható BCr(VI) specieszt termelni, mert sebességi állandója — ahogy korábban említettük — a (7) reakcióhoz képest kicsi.

A mérési adatok alapján tehát megállapíthatjuk, hogy az elektrolitikus krómozás első, pozitívabb csúcspotenciálú elektródreakciója CEC mechanizmus szerint a (6), (7) és (10) egyenleteknek megfelelően megy végbe.

A reakciósebességi állandók értékének meghatározására Nicholson és Shain[18] szerint akkor nyílna mód, ha a fenti reakciók homogén fázisban játszódnának le. A filmképződés miatt azonban ez a feltétel itt nem teljesül.

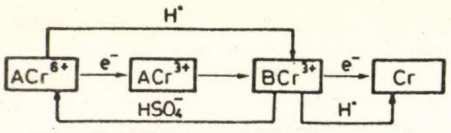
A (6), (7) és (10) egyenletekkel leírt mechanizmus alapján a (8) lassú, diszproporciós reakció nem feltétlenül szükséges az elektrokémiai reakció mérési eredményeinek modellezéséhez.

A modell szerint a hidrogén-szulfát ligandum a krómozás folyamatában valóban katalizátorként szerepel. A (7) reakciókban résztvevő molekulákon egy HSO_4^--iont tüntettünk fel. Ezt a 3. ábra alapján beláthatjuk, hiszen az i-$[HSO_4^-]$ összefüggés lineáris. Ennek megfelelően a (6) reakcióban a HSO_4^--ionok a nagy feleslegű dikromát-ionokkal képezik az ACr(VI) elektroaktív specieszt. Elektroaktív speciesz létrejöttének másik lehetséges módja, ha a heteropolisav kép-

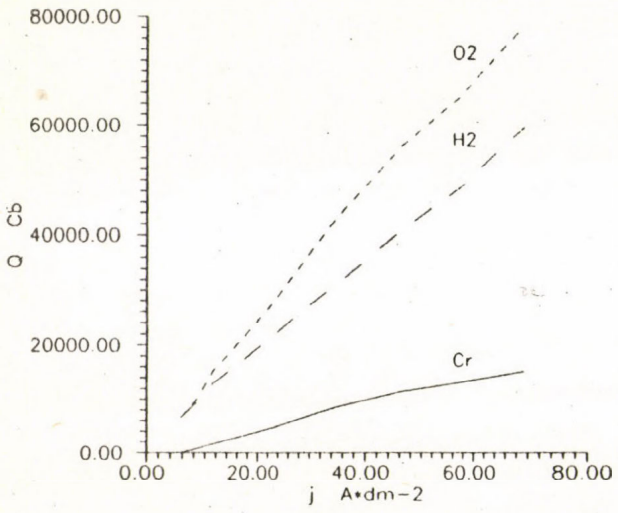
ződés (1) játszódik le. A molekulán belüli elektronsűrűség így sokkal inhomogénebb, és még ebben az esetben is elképzelhető a HSO_4^--ionok kapcsolódása hidrogénhíd kötéssel.

Ha a katódos potenciál értéke eléri a kb. –1000 mV-ot, megindul a *B*Cr(III) specieszek redukciója fémkrómmá, valamint ezzel párhuzamosan a hidrogén leválása. Ez végbemehet egyrészt újabb elektronok átlépésével, másrészt a fejlődő hidrogén segítségével. A katódfilm kialakulásakor nem kell számolnunk a hidrogén redukáló hatásával, nagyobb katódos túlfeszültségeknél azonban semmi sem zárja ki, hogy ez már a *B*Cr(III) komplex képződésében szerepet játsszon. A további lépésekben számolnunk kell a kémiai redukció lehetőségével.

Összefoglalva a következő mechanizmust tételezhetjük fel:



Az első áramcsúcsnál alkalmazott módszereket nem tudtuk használni a krómleválás–hidrogénleválás szakaszában, ezért makrocoulombmetriás méréseket végeztünk a katódos részáramok meghatározására az ipari alkalmazás áramsűrűség-tartományában.



8. ábra
A töltésmegoszlás az áramsűrűség függvényében, bejáratott krómozófürdőben

Ilyen módon elvileg megállapítható az egyes reakciókra jutó áramhányad, és igazolható az esetleges kémiai redukció is. A 8.ábrán az áramsűrűség függvényében az anód- és katódreakciókra jutó töltéshányadot tüntettük fel. Látható, hogy széles tartományban érvényes a lineáris kapcsolat sőt, az egyes áramok egymáshoz viszonyított aránya sem változik. A hidrogénfejlődés növekedésével együtt növekvő áramhatásfok utalhatott volna a kémiai redukcióra, de ezt nem tapasztaltuk.

Ez a munka a Művelődési és Közoktatási Minisztérium Felsőoktatási Műszaki Fejlesztési Alapjának támogatásával készült (FMFA 192).

Összefoglalás

Munkánkban a krómleválasztás során lejátszódó elektródreakciók mechanizmusát tanulmányoztuk ciklikus voltammetriás, kronoamperometriás és coulombmetriás módszerekkel. Korábbi méréseinkből kiindulva, melyek alapján az iparban használt keménykrómozó elektrolit domináns speciesze a dikromát-ion, megállapítottuk, hogy a redukció két fő lépésre bontható. Az első CE mechanizmusú folyamatban egy $Cr(VI)O_4Cr(III)OOHHSO_4$ komplex film képződik, amely az azt követő kémiai reakcióban elbomlik, ezért az első reakció CEC mechanizmusú. A hidrogén-szulfát ligandum az első reakcióban játszik katalizátorszerepet. A második elektrokémiai ill. kémiai reakcióban leválik a króm. A konszekutív hatelektronos folyamatban csak a Cr(VI)- és Cr(III)-tartalmú specieszeket különböztettük meg. A filmképződés részfolyamatait azonosítottuk.

Mechanism of chromium electrodeposition in sulphate-catalyzed plating bath.

Cs. Dorgai and *L. Tomcsányi*

The electrode reaction mechanism of chromium electrodeposition was investigated by cyclic voltammetric, chronoamperometric and coulombmetric methods. Based upon our earlier measurements confirming the major role of dichromate ions, the reduction can be divided into two main steps. A $Cr(VI)O_4Cr(III)OOHHSO_4^-$ complex film was formed in the first CE reaction which decomposed in a following chemical reaction, therefore, the final mechanism of the first step is CEC. The HSO_4^- ligand plays a catalytic role in the first reaction.

Metallic chromium was produced in a second electrochemical or chemical reaction. Partial reactions of the film formation are identified.

IRODALOM

1 *A. Geuter*: Liebigs Annalen, *99.* 14. 1856.
2 *G.J. Sargent*: Trans. Am. Electrochem. Soc., *37.* 479. 1920.
3 *E. Liebreich*: J. Electrochem. Soc., *27.* 94. 1921.
4 *E. Muller*: Z. Electrochem., *32.* 339. 1926.
5 *C.A. Knorr, G. Munster, H. Feigl*: Z. Elektrochem., *63.* 59. 1959.
6 *J.C. Saiddington, G.R. Hoey*: J. Electrochem. Soc., *120.* 1475. 1973.
7 *C.A. Snavely*: J. Electrochem. Soc., *92.* 537. 1947.
8 *F. Ogburn, A. Brenner*: J. Electrochem. Soc., *96.* 347. 1949.
9 *J.P. Hunt, H. Taube*: J. Chem. Phys., *19.* 602. 1951.
10 *J.P. Hoare*: J. Electrochem. Soc., *126.* 190. 1979.
11 *J.P. Hoare, M.A. LaBoda, A.H. Holden*: Plat. Surf. Finish., *69.* 101. 1982.
12 *A. Martens, G. Carpeni*: J. Chim. Phys., *60.* 534. 1963.
13 *F.A. Cotton, G. Wilkinson*: Advanced Inorganic Chemimstry Interscience Publ. 1966, 232. o.
14 *J. Lin-Cai, D. Pletcher*: J. Appl. Electrochem., *13.* 235. 1983.
15 *J. Lin-Cai, D. Pletcher*: J. Appl. Electrochem., *13.* 245. 1983.
16 *Dorgai Cs., Tomcsányi L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 538. 1990.
17 *Radnai T., Dorgai Cs.*: Electrochim. Acta, megjelenés alatt
18 *R.S. Nicholson, I. Shain*: Anal. Chem., *36.* 706. 1964.

Veszprémi Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1991. VI. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XI. 25.

A metanol szenzibilizált oxidációjának mechanizmusáról

KÚTI ZSOLT

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, H-1525 Budapest, Pf.17.

A HO_2-gyökök szerepe jelentős mind gázfázisban (atmoszférakémia, égési folyamatok), mind vizes (biológiai rendszerek), ill. nemvizes közegben (szénhidrogének nagyobb konverzióig történő oxidációja illetve alkoholok oxidációja). Nemvizes közegben azonban kevés adat található a HO_2-gyök reaktivitásáról, aminek oka főként az ilyen körülmények között alkalmas gyökforrás hiányában jelölhető meg. Irodalmi adatok alapján várható, hogy az alkoholok[1,2], így a metanol oxidációjában a láncvivő szerepét a HO_2-gyök játssza. A fenti okok miatt, a HO_2-gyök reakcióinak tanulmányozását tűzve ki távlati célként, kezdtünk a metanol oxidációjának vizsgálatához. A metanol oxidációjának (ill. az oxidáció egyes lépéseinek) vizsgálatáról fotoszenzibilizációs[2,3], termikus iniciálású[4], radiolízis[5–8], és impulzus radiolízis módszerrel[9,10] készült munkákat találhatunk. A különböző iniciálási technikákkal nyert információk részben specifikusak, az alkalmazott módszerre jellemzőek, másrészt általános ismeretekkel szolgálnak a gyökös úton történő oxidáció mechanizmusára. Ez az alábbiak szerint adható meg.

Az iniciálási lépésben keletkező hidroxi-metil-gyök

$$CH_3OH\ (+\ \text{inic}) \Rightarrow {}^{\bullet}CH_2OH \qquad (1)$$

oxigénnel reagálva hidroxi-metil-peroxid-gyököt (HMP$^{\bullet}$) ad[9]:

$$O_2 + {}^{\bullet}CH_2OH \Rightarrow {}^{\bullet}O_2CH_2OH \qquad (2)$$

A HMP$^{\bullet}$ monomolekulás bomlása formaldehid és HO_2-gyök képződésére vezet[10]:

$${}^{\bullet}O_2CH_2OH \Rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2CO. \qquad (3)$$

Mind a $HO_2^{\bullet}$, mind a HMP$^{\bullet}$ részt vehet láncfolytatási reakcióban:

$$CH_3OH + HO_2^{\bullet} \Rightarrow {}^{\bullet}CH_2OH + H_2O_2, \qquad (4)$$

$$CH_3OH + {}^{\bullet}O_2CH_2OH \Rightarrow {}^{\bullet}CH_2OH + HO_2CH_2OH. \qquad (5)$$

Az első esetben hidrogén-peroxid, a másodikban hidroxi-metil-hidroperoxid (HMHP) molekula keletkezik. A szerzők egy része mindkét gyök esetében számol e láncfolytatási reakciók meglétével[5,7]. Ezzel szemben vagy mindkét gyök[8] vagy csak a HMP$^{\bullet}$ láncfolytatásbeli szerepét kizáró munkákra[6] is találhatunk példákat az irodalomban.

Vizes közegben végzett kísérletek szerint[11] formaldehidet és hidrogén-peroxidot tartalmazó oldatokban egyensúly áll fenn:

$$CH_2O + H_2O_2 \Leftrightarrow HO_2CH_2OH \qquad (6)$$

A HO_2-gyökök részvételével végbemenő letörési lépésekben hidrogén-peroxid keletkezik[12]:

$$2HO_2^{\bullet} \Rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (7)$$

A HMP-gyökök letörésére vonatkozó kép nem tekinthető egységesnek. A szénhidrogének peroxid-gyökeinek letörésére elfogadott Russell-mechanizmus[13] (**8a**) általában szerepel a termékfelhalmozódási kinetika leírását megkísérlő munkákban[5,6], emellett a (**8b**)[14,15], valamint a (**8c**) lépés[10] lejátszódását is feltételezik. A (**8d**) út terméke a perhangyasav-metilészter, melynek *bisz*(hidroxi-metil-peroxid) instabil köztiterméken keresztül történő képződését tételezik fel[7].

$$2{}^{\bullet}O_2CH_2OH \Rightarrow CH_2O + HCOOH + H_2O + O_2 \qquad (8a)$$

$$2{}^{\bullet}O_2CH_2OH \Rightarrow 2HCOOH + H_2O_2 \qquad (8b)$$

$$2{}^{\bullet}O_2CH_2OH \Rightarrow 2CH_2O + H_2O_2 + O_2 \qquad (8c)$$

$$2{}^{\bullet}O_2CH_2OH \Rightarrow (HOCH_2OOCH_2OH) + O_2 \Rightarrow \Rightarrow HC(=O)OOCH_3 + H_2O + O_2 \qquad (8d)$$

A keresztletörés legvalószínűbbnek tartott útja HMHP[4] képződéséhez vezet (**9a**), ami egyrészt gázfázisú tapasztalatok[16,17] valamint az etil-benzollal való analógia alapján is várható[18], akárcsak a (**9b**) reakció esetében. A (**9c**) lépés lejátszódása szintén feltételezett a HMP$^{\bullet}$ és HO_2-gyökök közti letörésben[15].

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}O_2CH_2OH \Rightarrow HO_2CH_2OH + O_2 \qquad (9a)$$

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}O_2CH_2OH \Rightarrow HCOOH + H_2O + O_2 \qquad (9b)$$

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}O_2CH_2OH \Rightarrow CH_2O + H_2O_2 + O_2 \qquad (9c)$$

Az oxidáció mechanizmusára vonatkozó kísérleti eredmények és interpretációjuk nagy része ellentmondásos, ezért indokolt a metanol oxidációja során lejátszódó reakciók további vizsgálata.

Kísérleti rész

Anyagok

Metanol: Reanal gyártmány, A.R. jelzésű, további tisztítás nélkül használtuk.

Antrakinon: Fluka gyártmány, 99%-os tisztaságú, felhasználás előtt kétszer etanolból átkristályosítva sárga, hosszú tűkristályokat kaptunk.

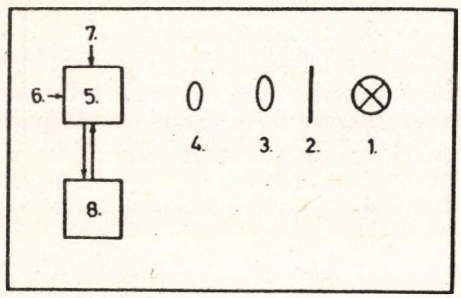
Acetonitril: Oldószerként a Chemolab spektroszkópiai tisztaságú vegyszerét használtuk: fp.: 81.6°C, $n_D^{20} = 1.344$, fs.: 0.786.

Formaldehid: „Polskie Odczynniki Chemiczne", Gliwice készítmény, 36%-os vizes oldat. Felhasználása további tisztítás nélkül történt.

Hangyasav: Az összehasonlító vizsgálatokat Merck-féle analitikai tisztaságú vegyszerrel végeztük, melynek hangyasavtartalma min. 98% volt.

Parafukszin-hidroklorid: A formaldehid analízisében használt reagens Fluka gyártmányú, tisztítás nélkül használtuk.

Hidrogén-peroxid: Kereskedelmi forgalmazású kb. 33%-os oldat.



1. ábra

Kísérleti elrendezés a metanol szenzibilizált oxidációjának vizsgálatára. 1: 125 W-os Hg-lámpa, 2: hőszűrő, 3–4: lencsék, 5: reakcióedény, 6: O_2-bevezetés, 7: hűtő, mintavétel, 8: termosztát.

Berendezés

A mérési elrendezés az 1. ábrán látható. Fényforrásként 125 W-os Tungsram gyártmányú középnyomású Hg-lámpa szolgált (1) ventillátor hűtéssel ellátott zárt lámpaházban. A fény hőszűrő üvegen (2) keresztül jutott az első üveglencsére (3), majd a másodikon (4) áthaladva közel párhuzamos nyaláb ért a reakcióedényhez (5), már nem tartalmazva a 350 nm hullámhossz alatti komponenseket. Az egyes elemek optikai sínen helyezkedtek el. A reaktor kettősfalú, henger alakú, 25 cm^3 térfogatú üvegedény, kvarcablakkal az egyik végén, a szemben lévőn szeptummal (6). Az utóbbin fecskendőtűt szúrtunk át, így téve lehetővé az oxigén folyamatos, lassú átbuborékoltatását az oldaton. Az edény tetején (7) visszafolyós hűtő akadályozta meg a párolgást, itt történt a mintavétel is a hűtő levétele után. Az egyes kivett minták okozta térfogatcsökkenés mintegy 1–1,5 %-os volt, maximum négy mintavétellel egy kísérlet során. A reaktor termosztálását keringető szivattyú (8) látta el ±0.5°C pontossággal.

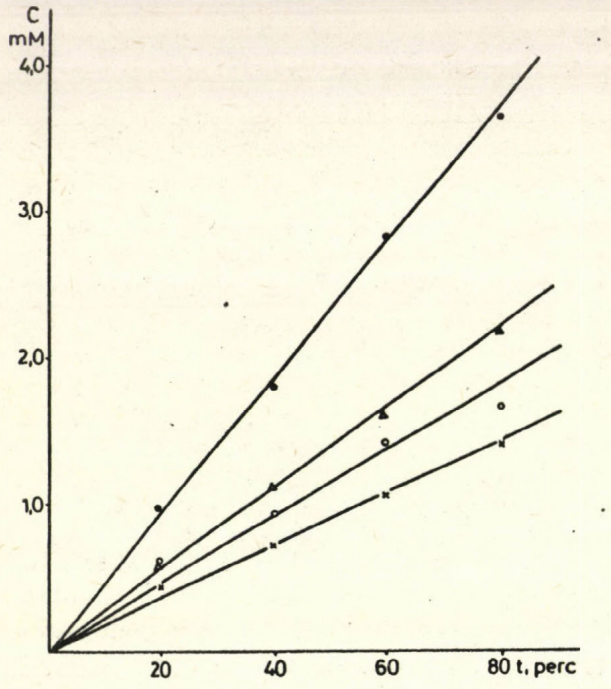
Analízis

Formaldehid meghatározásra a Miksch és munkatársai által módosított pararozanilin módszert[19] alkalmaztuk. A koncentrációt kalibrációs egyenes segítségével határoztuk meg.

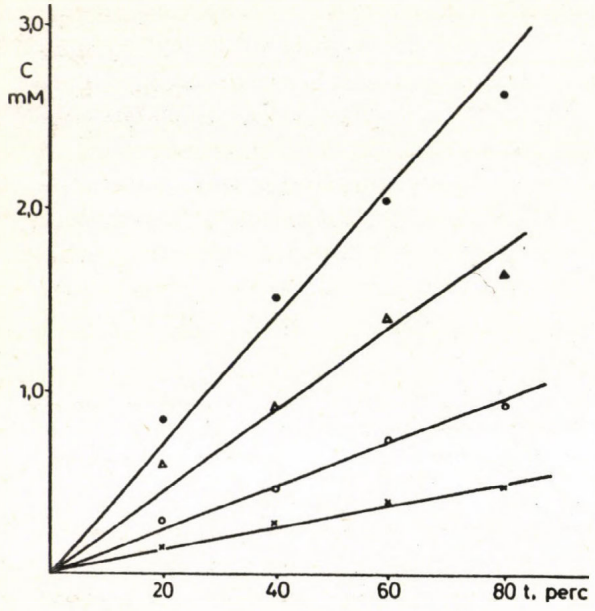
A H_2O_2 és hidroxi-metil-hidroperoxid meghatározása Ti(IV)-ionnal képzett sárga komplexük fényelnyelésének mérésén alapszik. A mérést a Marklund által közölt módosítás[11] alapján végeztük. Bár a módszer viszonylag kis érzékenységű, alkalmasan választott kísérleti körülmények között megfelelő koncentrációban képződnek a peroxidok. A módszer nagy előnye, hogy segítségével gyorsan, egy mérésen belül meghatározható mind a H_2O_2-, mind a HMHP-koncentráció.

A meghatározás menete a következő volt. A megfelelő mennyiségű vizet és Ti(IV)-törzsoldatot tartalmazó oldatot 1 cm-es küvettába öntöttük, az acetonitriles mintát fecskendőből nem túl gyorsan (elkerülendő az apró buborékok képződését) beleengedtük, majd a küvetta gyors, egy–kétszeri megfordításával összekevertük, és gyorsan a spektrofotométer küvettatartójába helyeztük (kb. 5–7 másodperc). Az időben változó abszorbanciaértékeket mindaddig feljegyeztük, amíg a változás meg nem szűnt, ez kb. 12–15 perc múlva volt megfigyelhető. A fotometrálást SPECORD és VARIAN típusú spektrofotométeren végeztük.

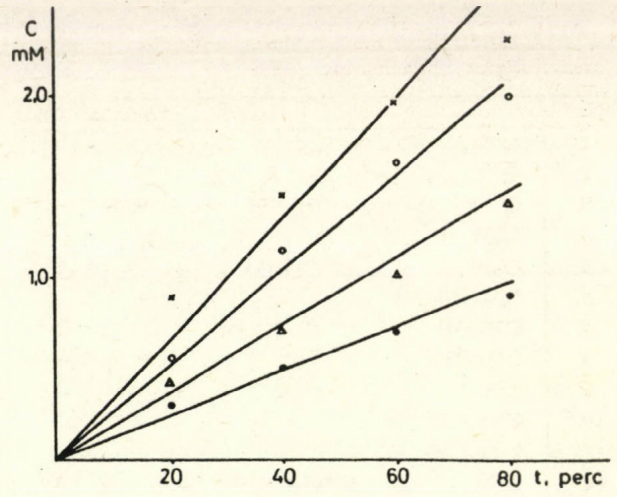
A hangyasav koncentrációjának meghatározása oxocsoportjának infravörös (1735 cm^{-1}) sávintenzitása alapján történt az egyéb jelenlévő komponensek esetleges zavarásának előzetes ellenőrzése után. A kalibráció a 10^{-4}–2×10^{-3} M tartományban egyenest adott. A méréseket SHIMADZU IR–435 és NICOLETT-típusú infravörös-spektrofotométeren végeztük.



2. ábra
Termékfelhalmozódás 50°C-on. $[CH_3OH] = 1.0$ M, $[Q] = 10^{-4}$M, acetonitril. CH_2O (o), H_2O_2 (•), HMPH (×), HCOOH (△).



3. ábra
Formaldehid-felhalmozódás 30 (×), 40 (o), 50 (△), 60 (•) °C-on. $[CH_3OH] = 1.0$ M, $[Q] = 10^{-4}$M, acetonitril.



4. ábra
Hidroxi-metil-hidroperoxid-felhalmozódás 30 (×), 40 (o), 50 (△), 60 (•) °C-on. $[CH_3OH] = 1.0$ M, $[Q] = 10^{-4}$M, acetonitril.

Eredmények és értékelés

A metanol oxidációját antrakinon szenzibilizátort tartalmazó oldatok folyamatos besugárzásával végeztük, rendszerint 80 percen keresztül, ami 0,5% körüli konverziót jelentett. Az oxidáció fő termékei a formaldehid, hidrogén-peroxid, hangyasav és hidroxi-metil-hidroperoxid. A reakció során a keletkező termékek koncentrációjának időbeli változását 30, 40, 50 és 60°C-on mértük.

A 2. ábrán tipikus termékfelhalmozódási görbéket mutatunk be. A felhalmozódások sebessége formaldehid, hidrogén-peroxid, és hangyasav esetében növekedett a hőmérséklet emelésével (3. ábra), a hidroxi-metil-hidroperoxid képződésének sebessége viszont ellentétes tendenciát mutatott (4. ábra).

A perhangyasav-metilészter képződésére vonatkozó elképzelést és tapasztalatokat[7] kísérleteink nem támasztották alá. Gázfázisú spektrumok alapján a peroxi-kötés jelenléte az oxo-csoport sávjának rövidebb hullámszámok felé történő eltolódását eredményezi[16]. A reakcióelegy 1735 cm^{-1} körüli infravörös spektruma a hangyasavstandardot tartalmazó oldatéval egyező képet mutatott.

Bár a kis konverzió ill. a formaldehid és hangyasav felhalmozódási görbék alakja miatt nem tűnt valószínűnek a hangyasavnak formaldehid-prekurzorból való képződése, erről külön kísérletekben is meggyőződtünk. Csak formaldehidet és antrakinont tartalmazó oldatot megvilágítva követtük az aldehid koncentrációját, és nem tapasztaltunk fogyást.

1. táblázat

A feltételezett mechanizmus reakciólépései és a szimulációban használt sebességi együttható-értékek a metanol szenzibilizált oxidációjában (60°C)

No.	reakció				$k_{60°C}$ [$M^{-1}s^{-1}$]	Irodalom
1.	Q	+ $h\nu$	⇒ Q^T		0.035*	*b*
2.	Q^T	+ O_2	⇒ Q	+ O_2	$1.5 \cdot 10^9$	23
3.	Q^T	+ CH_3OH	⇒ •QH	+ $•CH_2OH$	$5.6 \cdot 10^7$	25
4.	•QH	+ O_2	⇒ Q	+ $HO_2^•$	$5.0 \cdot 10^7$	*b*
5.	O_2	+ $•CH_2OH$	⇒ $•O_2CH_2OH$		$4.2 \cdot 10^9$	9
6.	$•O_2CH_2OH$		⇒ $HO_2^•$	+ H_2CO	23.4(±4.3)**	*a*
7.	CH_3OH	+ $•O_2CH_2OH$	⇒ $•CH_2OH$	+ HO_2CH_2OH	0.2	*b*
8.	CH_3OH	+ $HO_2^•$	⇒ $•CH_2OH$	+ H_2O_2	0.2	*b*
9.	$2HO_2^•$		⇒ H_2O_2	+ O_2	$2.2 \cdot 10^7$	26
10.	$2•O_2CH_2OH$		⇒ H_2O_2	+ 2HCOOH	$2.6(\pm 1.3) \cdot 10^8$	*a*
11.	$2•O_2CH_2OH$		⇒ CH_2O	+ HCOOH + H_2O + O_2	$1.8 \cdot 10^8$	*b*
12.	$HO_2^•$	+ $•O_2CH_2OH$	⇒ O_2	+ HO_2CH_2OH	$5.1(\pm 0.6) \cdot 10^7$	*a*
13.	$HO_2^•$	+ $•O_2CH_2OH$	⇒ HCOOH	+ H_2O + O_2	$6.3(\pm 2.4) \cdot 10^7$	*a*

* – $k \cdot$[fényint] ** – [s^{-1}]

$[Q]_0 = 10^{-4}$M, $[CH_3OH]_0 = 1$ M, $[O_2]_0^{60°C} = 5.5 \cdot 10^{-3}$M

a – becsült paraméter *b* – lásd szöveg

HO_2CH_2OH – hidroxi-metil-hidroperoxid, Q – antrakinon, CH_2O – formaldehid, CH_3OH – metanol, HCOOH – hangyasav

Mivel e kísérlet nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy a metanol oxidációja közben keletkező gyökök reakcióba léphetnek a formaldehid molekulákkal, antrakinont, formaldehidet és metanolt tartalmazó oldatot sugároztunk be a fenti körülmények között, követve a CH_2O felhalmozódást az idő függvényében. A kapott görbe, figyelembe véve a kísérlet kb. 15% hibáját, additívnak tűnik. Az előzőhöz hasonló feltételek mellett mértük a hangyasav képződését is, avval a különbséggel, hogy a várthoz képest kb. 5-szörös mennyiségű formaldehidet tettünk az oldatba az oxidáció jobb kimutathatósága érdekében. A formaldehidet is tartalmazó oldatban a sav képződése mindössze 15%-kal haladja meg a csak metanolt tartalmazóét, jelezve, hogy a hangyasav keletkezése nem magyarázható a formaldehid direkt oxidációjával.

A HMHP-termék képződése a hidroxi-metil-peroxid-gyökök láncfolytatási ill. letörési reakciójából várható (5), (9a). Vizes közegű vizsgálatok szerint formaldehid és hidrogén-peroxid egyensúlyi reakciója szintén ehhez a termékhez vezet[11]. Ezen egyensúly meglétét ill. hiányát ellenőrizendő formaldehid és H_2O_2 kb. 5 mM-os acetonitriles oldatait összekeverve követtük a koncentrációjukban bekövetkező változást. Nem tapasztaltunk csökkenést vagy HMHP-képződést, tehát körülményeink között e termék ilyen úton történő képződése kizárható.

Mivel magasabb hőmérsékleteken a szerves peroxidok egy része, és várhatóan a HMHP is[20], bomlik, kísérletet végeztünk annak eldöntésére, vajon milyen hatással van a hőmérséklet növelése e vegyület stabilitására. Kb. 1 órás 40°C-on történő besugárzás után a reakcióelegy hőmérsékletét, immár megvilágítás nélkül, 50°C-ra növeltük, és időnként elemeztük a HMHP koncentrációját. Kb. másfél óra alatt az analízis hibáján belül a HMHP-koncentráció állandónak bizonyult.

Az irodalmi tapasztalatok, valamint kísérleteink alapján a metanol szenzibilizált oxidációjára feltételezett mechanizmust az 1. táblázatban mutatjuk be az egyes lépések 60°C-ra vonatkozó sebességi együtthatóival együtt. A 2. táblázatban a kísérleteink alapján kizárt reakciókat tüntettük fel.

2. táblázat

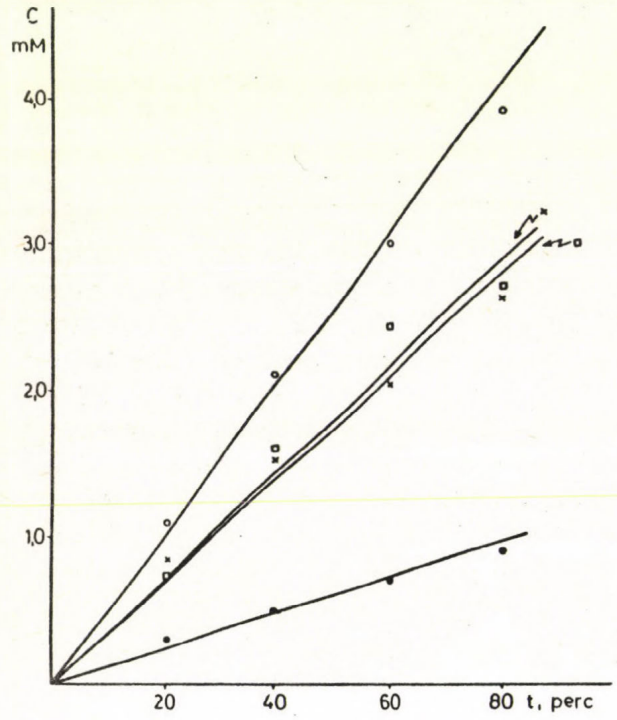
A kísérletileg kizárható reakciólépések a metanol szenzibilizált oxidációjában

$CH_2O + H_2O_2$	⇔ HO_2CH_2OH
HO_2CH_2OH	⇒ HCOOH + H_2O
$2•O_2CH_2OH$	⇒ $HC(=O)OOCH_3 + H_2O + O_2$

A görbéket az ACUCHEM[21] és PEST[32] programok segítségével számítógépes eljárással, IBM AT-kompatibilis gépen kíséreltük meg leírni. Az ACUCHEM integráló programot szubrutinként használva a paraméterbecslő program segítségével illesztettük a kiválasztott sebességi együtthatók értékét (k_6, k_{10}, k_{12}, k_{13}). A két program kommunikációját egy Turbo Pascal nyelven általunk írt eljárás biztosította.

A kísérleti adatokkal végzett becslés előtt ugyanazon mechanizmuson, mesterséges modellen ellenőriztük a becslési eljárást. Előbb hiba

nélküli, majd ±25%-os, véletlen eloszlású hibával terhelt adatokat generáltunk. Mivel a négy paraméter egyidejű becslése gyengén meghatározott feladatot jelentett, 2–2 paraméterrel felváltva végeztük az eljárást. Az első (hiba nélküli) esetben a sebességi együtthatók korrekt értékét kaptuk vissza kis bizonytalansággal, a másodikban szintén elfogadható értékeket, de jóval tágabb konfidenciatartománnyal. Az egyes hőmérsékleteken nyert kísérleti adatokkal elvégezve a fenti eljárást Arrhenius-diagrammokat vettünk fel, melyekből az Arrhenius-együtthatókat nyertük. Az ezekből számolt sebességi együtthatók segítségével szimulált és 60°C-on mért adatok egyezése az 5. ábrán látható. Hasonló eredményt kaptunk a többi hőmérsékletnél nyert adatokkal is.



5. ábra

A 60°C-on mért adatok szimulációja. CH_2O (×), H_2O_2 (○), HMPH (•), HCOOH (□) mért, (—) számolt.

A vázolt eljárást az tette szükségessé, hogy az összes adatra egyidejűleg történő illesztéskor a négy sebességi együttható helyébe lépő négy pár, azaz nyolc illesztendő Arrhenius-paraméter irreálissá teszi a becslést. A szűk hőmérséklet-intervallum miatt a fenti módon kapott Arrhenius-együtthatók egy része legfeljebb nagyságrendileg megbízható.

A továbbiakban említett reakciók sorszámai az 1. táblázatbeli számozást jelentik. Az iniciálási folyamat részletei az irodalomból ismertek. Az antrakinonmolekula fény hatására, sorozatos lépések során triplett gerjesztett állapotba jut[22,23] (*1*). A triplett, hasonlóan *i*-propanollal való reakciójához[23], α-hidrogént szakíthat le a metanolmolekuláról (*3*), vagy a jelenlévő oxigénmolekulák fizikailag kiolthatják (*2*). A metoxigyök képződése várhatóan elhanyagolható[24].

Bár k_4-re nem találtunk adatot, e reakció nem sebességmeghatározó[18], így olyan értéket választottunk, melynek legalább két nagyságrenddel való változtatása sem volt hatással a számításokra. k_3-ra kísérleti adat hiányában elméleti úton kapott értéket[25] használtunk. A k_9-re található, egymástól több nagyságrenddel különböző adatok közül a Cofré és Sawyer által acetonitriles közegben mért $1 \cdot 10^7$ $M^{-1}s^{-1}$ értéket vettük alapul, mivel az állandó értéke jelentősen függ az oldószer minőségétől. Végül ennél 20%-kal kisebb bizonyult megfelelőnek a helyes termékarányok eléréséhez. A (*10–11*) lépések összegére a vizes közegben mért érték alsó határát vettük indulásként. k_{11}-re nézve rosszul kondicionáltnak bizonyult a becslés, ezért adott hőmérsékletre a $6{,}5 \cdot 10^{11} \exp[-22700/(RT)]$ kifejezésből számoltuk ki az értékét. Az egyenletet gázfázisú kísérletek eredményéből ill. szekunder peroxid- és $HO_2^\bullet$-gyökökre vonatkozó adatokból nyertük. A keresztletörési reakciók sebességi együtthatóinak összegére a

$$k_{12} + k_{13} = \sqrt{k_9 \cdot (k_{10} + k_{11})}$$

mértani középből számoltunk induló értéket, az elágazási arányt pedig 1:1-nek vettük. A becslésből nyert $k_{12} + k_{13}$ érték kb. kétszerese a mértani közép alapján számoltnak. Hasonló eltérést tapasztaltak más peroxidgyökök esetében is[27,28]. A $HMP^\bullet$ láncfolytatásának sebességi együtthatóját valamint a lépés aktiválási energiáját a $HO_2^\bullet$-évél azonosnak vettük[29]. A láncfolytatási lépések a termékek koncentrációinak leírásában nem haladják meg a 10%-ot még 60°C-on sem, ami nem láncmechanizmus szerint lezajló oxidációra utal. Megjegyezzük, hogy az első kilenc lépéstől eltérően a letörési egyenletek nem tekinthetők elemi reakciókat reprezentálóknak, sokkal inkább egymást követő elemi történések sorozatának. A bevezető részben említett (8c), (9c) letörési lépések nem bizonyultak lényegesnek a termékkoncentrációk leírásában, ez indokolja a feltételezett mechanizmusból történő elhagyásukat.

A rendszer érzékenynek bizonyult a k_6, k_{10}, k_{12} paraméterekre. A k_6 és k_{12} paraméterek bizonyultak legjobban becsülhetőnek, az előbbi a különböző hőmérsékleteken átlagosan ±30, az utóbbi ±15%-os bizonytalansággal. k_6 becsült ér-

3. táblázat
Összehasonlítás k_6 irodalmi értékeire

$k_6^{25°C}$ [s^{-1}]	közeg	irodalom
1,5	gázfázis	16
30	gázfázis	33
20^{+20}_{-10}	gázfázis	30
126	gázfázis	31
3	acetonitril	jelen munka
≅500	vizes	10

téke lényegesen, mintegy két nagyságrenddel kisebb a vizes közegben mérthez képest[10] és közel van a gázfázisban megállapítottakhoz (lásd 3. táblázat). A vizes közegben nyert értéktől való eltérés a nagy dipólusmomemtumú vízmolekulák, ill. az erős intermolekuláris H-hidak kialakulása okozta erőteljes lazító hatással magyarázható. A szimulációból megállapítható volt továbbá, hogy a vizsgált hőmérsékleteken a (*4*) reakció jelentős $HO_2^\bullet$ forrás a (*6*) mellett még 60°C-on is. A HMP• monomolekulás bomlásának sebessége (k_6) jelentősen növekszik a hőmérséklettel, azonban még 60°C-on is viszonylag lassú a letörési lépésekhez képest, tehát a HO_2-é mellett a HMP•-gyök szerepe továbbra is jelentős marad. Így a metanol jelen körülmények között történő oxidációja nem alkalmas a $HO_2^\bullet$ gyökök folyadékfázisú reakcióinak tanulmányozására.

A szerző ezúton kívánja kifejezni hálás köszönetét *Hajdu Péter*nek, *Vidóczy Tamás*nak és *Gál Dezső*nek tanácsaikért, valamint *Lejtoviczné Egyed Orsolyá*nak, *Keresztury Gábor*nak és *Molnár Józsefné*nek az analízisben nyújtott segítségükért.

Összefoglalás

A metanol antrakinonnal szenzibilizált fotooxidációjának mechanizmusát vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az oxidáció temékei a formaldehid, a hidrogén-peroxid, a hangyasav és a hidroxi-metil-hidroperoxid. A termékek felhalmozódási kinetikáját mértük 30–60°C-os hőmérséklet-tartományban. Irodalmi tapasztalatokat véve alapul, kísérleteket végeztünk a feltételezett reakciók lejátszódásának igazolására. A mechanizmus számítógépes szimulációja, néhány sebességi állandó paraméterként való becslésével, jól leírja a kísérleti görbéket. A szimulációból nyert hidroxi-metil-peroxidgyök monomolekulás bomlásának sebességi együtthatója kb. két nagyságrenddel kisebb a vizes közegben mérthez képest ($k_6^{30°C} \cong 4$). Ez az érték a hiányzó kísérleti adat első becslésének tekinthető. E gyök, váratlan stabilitása miatt jelentős szerepet játszik a metanol oxidációjában a hidroperoxid-gyökkel együtt még 60°C-on is.

On the mechanism of methanol oxidation sensitized by anthraquinone. *Zs. Kúti*

The mechanism of the photosensitized oxidation of methanol has been investigated in the presence of anthraquinone. The main products of the oxidation were formaldehyde, hydrogenperoxide, formic acid and hydroxymethylhydroperoxide. The accumulation of the products was measured in the range of 30–60°C. Specific experiments were carried out to prove the existence or lack of the reactions supposed. The computer simulation based on literature data and on our experimental results combined with the estimation of certain rate coefficients as parameters resulted a good agreement with the experimental curves. The monomolecular rate coefficient of radical decomposition of hydroxymethylperoxide obtained this way is approximately two orders of magnitude lower than that in aqueous medium ($k_6^{30°C} \cong 4$). It can be regarded as a first estimation of the value not measured directly, so far. The important role of this radical in the oxidation of methanol is due to its unexpected stability.

IRODALOM

[1] *E.T. Denisov*: in Comprehensive Chemical Kinetics, szerk. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1980, vol. *16.*, 128.p.
[2] *Gy. Irinyi, K. Héberger, Á. Keszler, S. Holujszkaja, D. Gál*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 89. 1990.
[3] *S.M. Eremenko, M.S. Askinazi, B.I. Dain*: Ukr. Him. Zsurn., *34.* 694. 1968.
[4] *L.V. Sibajeva, D.I. Metelica, E.T. Deniszov*: Zsurn. Fiz. Him., *35.* 444. 1961.
[5] *A. Habersbergerová, I. Janovsky, J. Teply*: Collect. Czechoslov. Chem. Comm., *32.* 1861. 1967.
[6] *S.U. Choi, N.N. Lichtin*: J. Am. Chem. Soc., *86.* 3948. 1964.
[7] *B.Ja. Ladigin, V.V. Szaraeva*: Kinet. Katal., *6.* 967. 1967.
[8] *M.T. Downes, H.C. Sutton*: Trans. Faraday Soc., *69.* 263. 1973.
[9] *J. Rabani, D. Klug-Roth*: J. Phys. Chem., *78.* 2089. 1974.
[10] *Y. Ilan, J. Rabani, A. Henglein*: J. Phys. Chem., *80.* 1558. 1976.
[11] *S. Marklund*: Acta Chem. Scand., *25.* 3517. 1971.
[12] *J.A. Howard, K.U. Ingold*: Can. J. Chem., *45.* 786. 1967.
[13] *G.A. Russell*: J. Am. Chem. Soc., *79.* 3871. 1957.
[14] *V.J. Karnojitzky*: Revue de l'Inst. Francais du Petrole, *34.* 753. 1979.
[15] *J.L. Bolland, H.R. Cooper*: Nature, *172.* 413. 1953.

[16] *F. Su, J.G. Calvert, J.H. Shaw*: J. Phys. Chem., *83.* 3185. 1979.
[17] *J.P. Burrows, G.K. Moortgat, G.S. Tyndall, R.A. Cox, M.E. Jenkin, G.D. Hayman, B. Veyret*: J. Phys. Chem., *93.* 2375. 1989.
[18] *L.A. Tavadjan*: Him. Fiz., *5.* 63. 1986.
[19] *R.R. Miksch, D.W. Anthon, L.Z. Fanning, C.D. Hollowell, K. Revzan, J. Glanville*: Anal. Chem., *53.* 2118. 1981.
[20] *E. Hellpointer, S. Gab*: Nature, *337.* 632. 1989.
[21] *W. Braun, J.T. Herron, D. Kahaner* (National Bureau of Standards - Gaithersburg), ACUCHEM, 1986.
[22] *F. Wilkinson*: J. Phys. Chem., *66.* 2569. 1962.
[23] *B.E. Hulme, E.J. Land, G.O. Phillips*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, *68.* 2003. 1972.
[24] *K.A. McLauchlan, R.C. Sealy*: J. Chem. Soc. Chem. Comm., 115. 1976.
[25] *S.J. Formosinho*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, *72.* 1333. 1976.
[26] *P. Cofré, D.T. Sawyer*: Inorg. Chem., *25.* 2089. 1986.
[27] *J.A. Howard*: Adv. Free-Radical Chem., szerk. G.H. Williams, Logos Press, London, 1972, vol. 4. p. 49.
[28] *J.E. Bennett*: J. Chem. Soc. Faraday Trans., *86.* 3247. 1990.
[29] *É. Danóczy, I. Nemes, T. Vidóczy, D. Gál*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, *71.* 841. 1975.
[30] *I. Barnes, K.H. Becker, E.H. Fink, A. Reimer, F. Zabel, H. Niki*: Chem. Phys. Lett., *115.* 1. 1985.
[31] *B. Veyret, R. Lesclaux, M-T. Rayez, J-C. Rayez, R.A. Cox, G.K. Moortgat*: J. Phys. Chem., *93.* 2368. 1989.
[32] *J.G. Nagy, P. Valkó, G. Veress* (Budapest), PEST V2.0, 1990.
[33] *B. Veyret, J-C. Rayez, R. Lesclaux*: J. Phys. Chem., *86.* 3424. 1982.

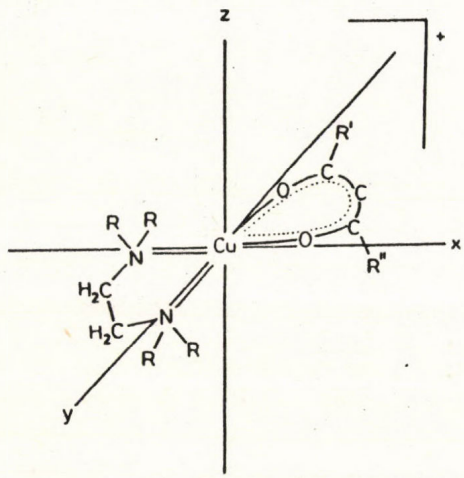
Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézete
Érkezett: 1991. X. 14.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XII. 20.

Vegyesligandumú réz(II)kelátok színképére gyakorolt oldószerhatás vizsgálata

CSÁSZÁR József és NOVÁKNÉ BIZONY Mária

József Attila Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéke, 6701 Szeged, Pf. 105, Rerrich Béla tér

Az átmenetifém-komplexek elektrongerjesztési elnyelési színképét nagymértékben befolyásolhatják az alkalmazott oldószerek sajátságai; példaként a nikkel(II)komplexek egyes csoportjait említhetjük[1–3]. Az utóbbi években japán szerzők összefüggést találtak a $K_3[Co(CN)_6]$ ultraibolya, ^{59}Co és ^{13}C színképének[4], valamint a $K[Co(edta)]\cdot 2H_2O$ CD színképének[5] változása és az oldószer akceptorszáma (AN) között.



1. szerkezet

Az ilyen irányú vizsgálatokat nehezíti, hogy a kelátkomplexek többsége vagy csak poláros, vagy csak apoláros oldószerben oldódik elfogadható mértékben, így az oldószerhatás vizsgálata csak az oldószerek viszonylag szűk csoportjára korlátozódhat. Ideálisak viszont ilyen szempontból a réz(II)ion (kisebb mértékben a nikkel(II)ion) vegyesligandumú, $[CuL_1L_2]X$ típusú, komplexei (lásd 1. szerkezet; L_1 pl. etiléndiamin, vagy alkilszármazékai, L_2 β-diketonok és származékaik). Japán szerzők számos dolgozatban[6–8] foglakoznak az ilyen komplexek színképének oldószerfüggésével, kimutatva, hogy az oldószer polaritása meghatározó tényező a látható színképterületen lévő elnyelési sáv helyzetét illetően.

Kiegészítendő említett szerzők adatait, hat réz(II)komplex* látható elnyelési színképét mértük ki 28 oldószerben. Vizsgálataink célja kettős volt: a) összefüggést találni a sáveltolódások és a különböző oldószerparaméterek között és b) a ligandum-szubsztituensek által kifejtett sztérikus gátló hatás és az oldószerhatás kapcsolatának tanulmányozása.

Kísérleti rész

A komplexet p.a. vegyszerekből az irodalomban[6,7] leírt módon állítottuk elő; a nyerstermékeket vizes etanolból (1:1) kristályosítottuk át. Az összetételt Cu-, C- és H-analízissel ellenőriztük. A látható színképeket SPECORD UV–VIS és SPECORD M-40 berendezéseken mértük ki, szobahőmérsékleten, 0,1 – 10,0 cm-es kvarcküvettákkal. Az oldószerek spektroszkópiai tisztaságúak voltak, illetve az irodalomban leírtak szerint tisztítottuk azokat. A mágneses momentumot GOUY-módszerrel határoztuk meg.

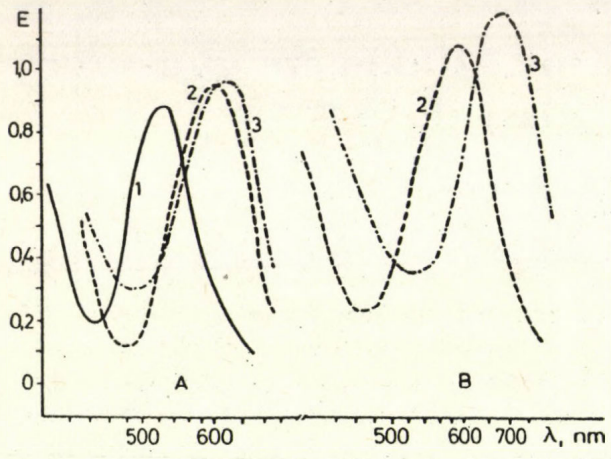
Eredmények

Azonos L_1 és L_2 ligandumpár esetén a szilárd $X = ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ vegyületek általában kékesibolya, az $X = Cl^-, Br^-, NCO^-, NCS^-, N_3^-$ komplexek zöldeskék színűek; egy–egy csoporton belül a szín és a (színkép) csak kismértékben függ X-től. Az oldatok színe jellemzően változik az oldószer polaritásával[9], annak növekedésével az ClO_4^- stb. komplexek oldata általában vörös-kékesibolya-kék, míg a Cl^- stb. vegyületeknél zöld-kékesibolya színű. A szolvatáció mechanizmusát illetően az irodalomra[8] utalunk.

Az oldatok elnyelési színképében a jellemző sáv(ok) 520 és 750 nm között jelennek meg. Néhány színképet az 1. ábrán mutatunk be, a mért színképadatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Valamennyi vegyület egy elektronnak megfelelően paramágneses (sdmen/ClO_4:1.85, asd-

* en: etiléndiamin, men: N-metil-etiléndiamin, dmen: N,N'-dimetil-etiléndiamin, tmen: N,N,N',N'-tetrametil-etiléndiamin, sdeen: N,N'-dietil-etiléndiamin, asdeen: N,N-dietil-etiléndiamin, teen: N,N,N',N'-tetraetil-etiléndiamin, acac: acetilaceton



1. ábra

A [Cu(tmen)(acac)]ClO_4 (A) és [Cu(tmen)(acac)]Cl (B) komplexek látható színképe. Oldószer = 1: CH_3NO_2, 2: H_2O, 3: DMFA.

1. táblázat

[Cu(amin)(acac)]X típusú komplexek különböző oldószerben mért színképadatai (nm)

No.	Oldószer	amin: tmen X: ClO_4^-	tmen Cl^-	sdeen ClO_4^-	asdeen ClO_4^-	teen ClO_4^-
1	CH_3NO_2	532	678	550	547	526
2	$C_6H_5NO_2$	533	–	–	–	523
3	Cl_2-etán	537	703	562	567	506
4	Cl_4-etán	555	–	–	–	–
5	C_6H_5CN	560	705	–	–	–
6	CH_2Cl_2	564	691	–	–	–
7	CH_3CN	568	688	584	585	–
8	Aceton	571	705	590	595	543
9	C_6H_5Cl	573	660	–	–	–
10	Etilacetát	577	–	–	–	–
11	THF	579	–	–	–	567
12	$CHCl_3$	580	662	–	–	–
13	H_2O	582	592	599	606	551
14	Diet.éter	584	–	–	–	–
15	n-PrOH	585	606	–	–	–
16	MeOH	586	592	600	610	585
17	EtOH	586	603	596	606	567
18	n-BuOH	586	595	–	–	–
19	i-PrOH	588	620	–	–	–
20	n-AmOH	588	633	–	–	–
21	c-Hexanol	590	–	–	–	–
22	p-Xilol	593	–	–	–	–
23	Formamid	598	740	608	615	597
24	CCl_4	601	732	–	–	–
25	DMFA	603	700	604	610	617
26	DMSO	613	690	611	623	636
27	Piridin	638	707	–	–	–
28	Piperidin	695	–	–	–	–

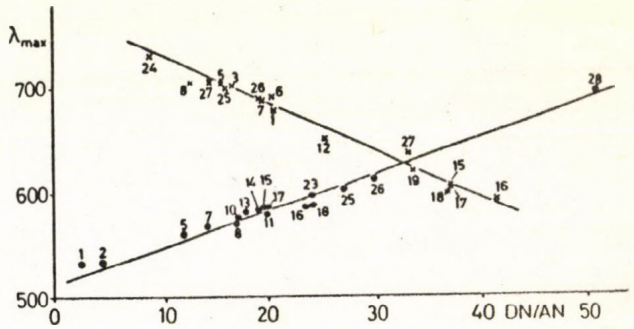
men/ClO_4: 1.83, sdeen/ClO_4: 1.83[10], asdeen/ClO_4: 1.81[10], tmen/ClO_4: 1.92[6], tmen/Cl: 1.85[11], teen/ClO_4: 1.76[12]), ennek alapján mind polimermolekula, mind fém–fém kötés kialakulását kizárhatjuk.

Az oldószerhatás és a látható sáv helyzete közötti kapcsolat tanulmányozása során 12 oldószerparamétert vettünk figyelembe. Természetesen nem várható, hogy a színképváltozás valamennyi paraméterrel kapcsolatba hozható; az áttekintés a meglévő összefüggések kiemelését célozza.

A $[CuL_1L_2]ClO_4$ komplexek oldatainak színe az oldószer polaritásával változik, ha a polaritás csökken a vörös felé, ha a polaritás nő, a kék felé tolódik. A maximumadatok, λ_{max}, jó egyezéssel lineáris összefüggést adnak a DN[13] értékekkel az alábbi korrelációs egyenlet szerint (2. ábra):

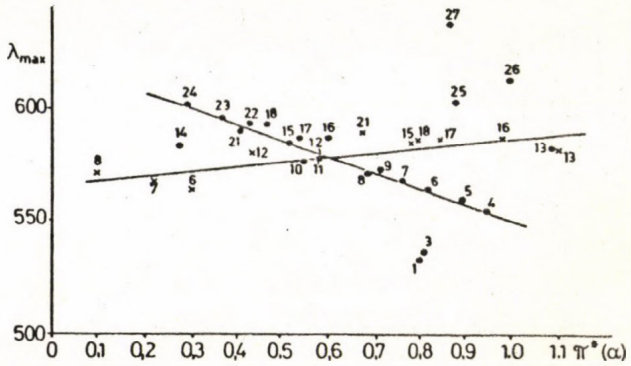
$$\lambda_{max}/\text{nm} = 518 + 3.4 \cdot \text{DN}, \qquad r = 0.994$$

azaz az oldószer növekvő donicitásával a sáv a kisebb energiák felé tolódik. Már korábban megállapították[9], hogy e vegyületek mintegy indikátormolekulaként is szolgálhatnak az oldószerek polaritásának jelzésére.



2. ábra

A λ_{max} – DN (ClO_4-komplex •) és λ_{max} – AN (Cl-komplex *) összefüggések.



3. ábra

A ClO_4-komplexnél mért λ_{max}-értékek kapcsolata a Taft–Kamlet π^* (•) és α (*) paraméterekkel.

Elfogadható összefüggés adódik a TAFT–KAMLET[14,15] π^* paraméter (az oldószer polaritásának jellemzője) és λ_{max} között (3. ábra):

$$\lambda_{max}/\text{nm} = 612.5 - 56.1 \cdot \pi^*, \qquad r = 0.905$$

azzal a megjegyzéssel, hogy az igen poláros, erősen koordinálódó oldószerekben (piridin, DMSO, DMFA, H_2O) mért értékek jelentősen szórnak. A λ_{max} és a Taft–Kamlet α paraméter (az oldószer H-donáló képessége) kapcsolata, ha szórással is, de ugyancsak lineáris összefüggést mutat (3. ábra), a változás tendenciája egyértelmű:

$$\lambda_{max}/\text{nm} = 566.9 + 20.2 \cdot \alpha. \qquad r = 0.800$$

A Taft–Kamlet β paraméter az alkoholok esetében közelítően lineárisan változik λ_{max}-al, de a többi oldószerben mért adatok nagymértékben szóródnak.

Számos egyéb paraméter kapcsolatát is vizsgáltuk λ_{max}-al. Megállapítható volt, hogy λ_{max} az AN[16], E_T[17], $f(\varepsilon) = (\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$[18], $f(\varepsilon,n) = [(\varepsilon-1)(n^2-1)]/[(2\varepsilon+1)(2n^2+1)]$[19], $f(\varepsilon,n) = 1/n^2 - 1/\varepsilon$[20], $f(\varepsilon,n) = \varepsilon - n^2 + 1$[21], $f(\varepsilon) = [(3\varepsilon\ln\varepsilon)/(\varepsilon\ln\varepsilon - \varepsilon + 1)] - 6/\ln\varepsilon - 2$[22], $f(\varepsilon,n) = [4\varepsilon n^2 - 5\varepsilon - n^2 + 1)/(4\varepsilon n^2 - 4\varepsilon + 8n^2 + 1)$[23] paraméterekkel egyértelmű összefüggést nem ad. Az alkoholok általában külön csoportot alkotva közel lineáris kapcsolatot mutatnak a fenti paraméterekkel és függvényértékekkel, de eltérő csoportot képeznek az erősen poláros, koordinálódó oldószerek, míg egy harmadik csoportot, nagy szórással, az aprotonos oldószerek alkotnak.

Alapvetően eltérő képet kapunk a [Cu(tmen)-(acac)]Cl-komplex esetében. A λ_{max} – DN értékpárok rendszert nem mutatnak, ezzel szemben jó egyezéssel lineáris az összefüggés az összetartozó λ_{max} és AN értékek között (2. ábra):

$$\lambda_{max}/\text{nm} = 793.6 - 4.5 \cdot \text{AN}. \qquad r = 0.999$$

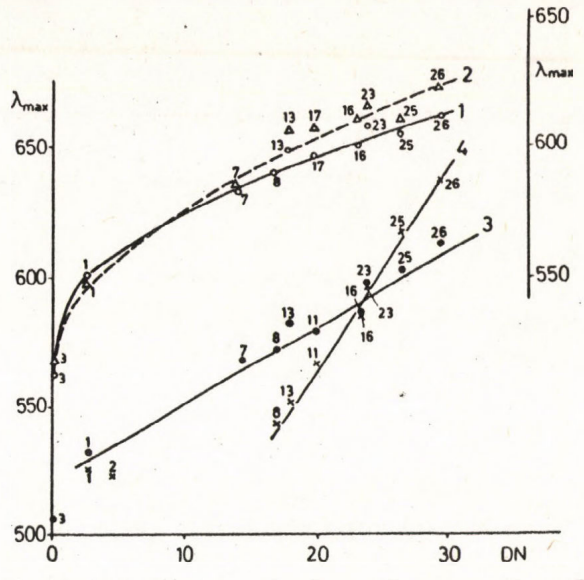
A Taft–Kamlet paraméterek közül csak a λ_{max} – α kapcsolat értékelhető:

$$\lambda_{max}/\text{nm} = 712.2 - 120.1 \cdot \alpha. \qquad r = 0.982$$

A többi, az előzőekben felsorolt, függvényértékekkel kapcsolatban a ClO_4-komplexnél leírtakat tapasztaltuk.

A szubsztituenshatást a [Cu(diamin)(acac)]-ClO_4-típusú komplexek színképében vizsgáltuk, itt a diamin, az előzőeken kívül, szimmetrikus, illetve aszimmetrikus dietil-etilén-diamin, valamint tetraetil-etiléndiamin volt. A λ_{max} – DN összefüggések a dietil-származékoknál hasonlók a dimetil-származékoknál megfigyeltekhez, de az asdeen-komplex jellemző sávjai a kisebb energiák felé tolódnak és a színkép érzékenyebb az oldószerhatásra, mint a sdeen esetében.

Jól látszik az eltérés a tetra-alkil származékok esetében. A [Cu(tmen)(acac)]ClO_4-komplexnél láttuk, hogy λ_{max} – DN lineáris összefüggést ad; hasonló adódik a teen-komplexnél is (4. ábra), de az egyenes meredeksége (DN > 10) nagyobb, az oldószerek hatása sokkal drasztikusabban jelentkezik, míg kis donorszámú oldószereknél már érvényesül a nagy térigényű etilcsoportok szolvatációt gátló hatása.



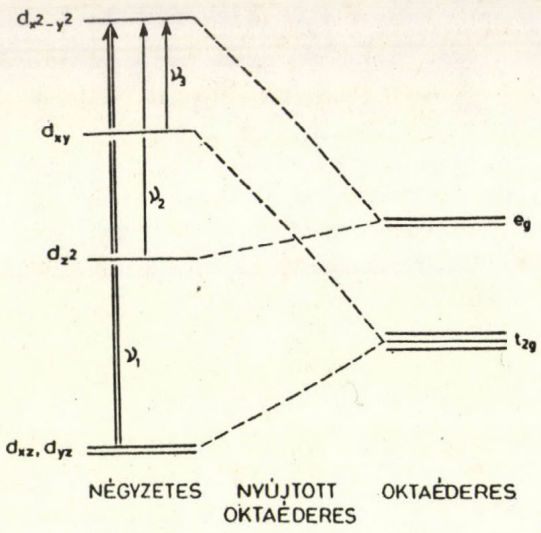
4. ábra

λ_{max} – DN összefüggések különböző térigényű aminszubsztituensek esetén. Amin = 1: sdeen, 2: asdeen, 3: tmen, 4: teen.

Az eredmények értékelése

A kiindulási kelátok síknégyzetesek, de axiálisan szolvatálódhatnak tetragonális, esetleg torzult oktaéderes elrendeződés kialakulásával. Az oktaéderes alakból kiindulva, ha a z-tengely menti ligandumok (oldószermolekulák) fokozatosan távolodnak a központi iontól, az x és y mentiek közelednek, ennek eredményeként csökken a z-komponensű pályákkal (d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}) a kölcsönhatás (ezek a pályák stabilizálódnak), a többi pálya energiája viszont növekszik (5. ábra). Az egyelektronpályák elkülönülnek és három $d - d$ átmenet lesz lehetséges. A legnagyobb energiájú, a színkép szempontjából meghatározó a $d_{xz}, d_{yz} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ (ν_1) átmenet[24]; a $d_{z^2} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ (ν_2) átmenetnek megfelelő sáv a szolvatáció mértékétől függően el is tűnhet a színképből, míg a legkisebb energiájú $d_{xy} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ (ν_3) átmenet alig érzékeny az oldószerhatásra. Mindebből nyilvánvaló, hogy a z-tengely mentén kötődő ligandumok (oldószermolekulák) hatása a színképre döntően a ν_1 átmenettel kapcsolatos.

Az ismertetett eredmények alapján nyilvánvaló, hogy az aniontól függően két, alapvetően eltérő módon viselkedő komplexről van szó; az eltérő viselkedést elsősorban az anion különböző helyzetére, kapcsolódásmódjára vezetjük vissza.



5. ábra

A $3d^9$-elektronú réz(II)-ion d-pályájának felhasadása és a lehetséges átmenetek különböző szimmetriáknál.

A $[Cu(tmen)(acac)]ClO_4$ komplexnél, az irodalomban leírtakhoz[8] hasonlóan, oldatban az

$$[Cu(tmen)(acac)]ClO_4 \rightleftharpoons [Cu(tmen)(acac)]^+ + ClO_4^-$$

egyensúly alakul ki, amely nagymértékben jobbra tolódik, tehát zömmel komplex kation és anion van jelen, mindkettő természetesen szolvatálódik; az előbbi az oldószer sajátságaitól függően egy, vagy két oldószermolekulát köthet meg. Megjegyzendő, hogy amíg a λ_{max}-értékek különböznek az egyes oldószerekben, az intenzitásértékekben jelentős, értékelhető változás, tendencia nem figyelhető meg.

Bonyolultabb a kép a $[Cu(tmen)(acac)]Cl$-komplex esetében. Vizes, vagy alkoholos oldatban a komplex 1:1 elektrolitként, míg pl. acetonban, 1,2-diklóretánban nemelektrolitként viselkedik[8]. Feltételezzük, hogy a komplex tulajdonképpen ötösen korodinált réz(II)-iont tartalmaz a $[Cu(tmen)(acac)Cl]$ formula szerint. A ClO_4-komplexnél tehát egy síknégyzetes szolvatált komplexkation van az oldatban, a Cl-vegyületnél, az oldószertől függően, hatosan koordinált szolvatált $[Cu(tmen)(acac)Cl{\cdot}S]$- és/vagy $[Cu(tmen)(acac)S_2]^+$-komplex (S az oldószermolekulát jelöli).

A vizsgált oldószereket, a látható színképre kifejtett hatásuk, illetve a színképi adatok — oldószerparaméterek kapcsolatok alapján három csoportra oszthatjuk, hasonlóan más szerzők[26,27] meggondolásaihoz.

1) Gyengén poláros, H-kötést nem képező donorok (éterek, észterek, halogénezett szénhidrogének),

2) poláros, H-kötést nem képező donorok (ketonok, nitrovegyületek, nitritek, piridin, DMFA, DMSO),

3) H-kötést kialakító donorok (víz, alifás és aromás alkoholok és származékaik).

Dutkiewicz[27] külön csoportban említi a formamidot, adataink alapján ez itt nem indokolt.

Az oldószerek, tulajdonságaik alapján, igen gyenge, gyenge, vagy erős kölcsönhatásba kerülnek a komplexkationnal, ami perturbálja a szimmetriaviszonyokat, ezen keresztül a központi ion egyelektronpályáinak elrendeződését, a lehetséges átmenetek számát és energiáját. A z-tengely menti szolvatáció egyben gyengíti az xy síkban lévő réz(II)-donoratomkötéseket; mindez együtt a jellemző sáv vöröseltolódásában nyilvánul meg. Az eltolódáson kívül változhat a sáv alakja is: inert oldószerben általában szélesebb, gyakran kettős maximumú sáv mérhető, míg poláros, korodinálódó oldószerben a sávfélszélesség kisebb és a sáv csaknem szimmetrikus.

A ligandum-szubsztituensek hatása jelentős. Pl. a tmen réz(II)-ionnal bisz-komplexet nem is képez, csak $[Cu_2(tmen)_2(OH)_2(ClO_4)_2]$-típusú dimereket[28], mások[29] szerint egyszerű $[Cu(tmen)X_2]$-molekulákat. ESR vizsgálatokkal kimutatták[30], hogy a donoratomon lévő szubsztituens(ek) térigényének növekedésével nő a molekulában a σ-kötések kovalens jellege és összefüggést találtak[30] az ultraibolya sávok λ_{max}-értéke, valamint a ligandumok szerkezete és a kötések kovalenciája között is.

Példáinknál (lásd az 1. táblázatot és a 4. ábrát) a színkép határozottan tükrözi a sztérikus hatást. Minél nagyobb a szubsztituens térigénye, annál nagyobb mértékben deformálódik a molekula, szimmetriája csökken és annál érzékenyebb lesz az oldószermolekulák hatása. Ez azonban csak azokra az oldószerekre igaz, amelyek polárosak és jelentős koordinálódó-képességgel rendelkeznek. Ha e képesség kicsi, kisebb, mint a síkban lévő donoratomok ligandum-térerőssége, a nagy térigényű etilcsoportok már megakadályozzák az oldószermolekula kapcsolódását (pl. 1,2-diklóretán, CH_3CN, $C_6H_5NO_2$ stb., lásd a 4. ábrát).

Természetesen nemcsak a diamin molekula szubsztituensei fejtenek ki sztérikus hatást, de a β-diketon liganduméi is. Ezzel kapcsolatban, a teljesség kedvéért, Fukuda et al.[7] adatait közöljük a [Cu(tmen)(β-diketon)]ClO_4-típusú vegyületekre (az oldószer metanol és DMFA).

R', R'': CH_3, CH_3: 586, 604 C_6H_5, C_6H_5: 592, 612 nm
CH_3, $C(CH_3)_3$: 582, 600 CH_3, CF_3: 602, 624 nm
CH_3, C_6H_5: 588, 607 CF_3, CF_3: 627, 655 nm

Egyértelmű, hogy a szubsztituensek térigényének növekedésével a sáv kisebb energiájú színképtartomány felé tolódik el.

Érdemes megjegyezni, hogy a réz(II)ion kölcsönhatásba lép viszonylag nagyobb távolságban lévő ligandumokkal is, sőt azokkal is, amelyek jelentősen eltérnek a z-iránytól, mivel ezen fémionnál az axiális kötések jelentős mértékben elasztikusak[31].

Az oldószerhatást a fémkelátok különböző csoportjainál vizsgálva megállapítható, hogy az ismert oldószerjellemzők közül elsősorban a DN, AN, π^*, α és β paraméterek azok, amelyekkel összefüggésbe lehet hozni a színképadatokat.

Összefoglalás

[CuL_1L_2)]X-típusú kelátkomplexek (L_1: acetilaceton, L_2: N,N-, N,N'-dimetil(dietil), N,N,-N',N'-tetrametil(tetraetil) etiléndiamin; X = ClO_4^-, Cl^-) látható színképét vizsgálták a szerzők 28 szerves oldószerben. A vizsgálatok célja *a*) összefüggést találni a sáveltolódás és az oldószerek jellemzői között és *b*) a szubsztituens- és az oldószerhatás kapcsolatának tanulmányozása volt. A ClO_4-vegyületeknél elsősorban a DN, π^* és α, a Cl^--komplexek esetében az AN és α közötti lineáris kapcsolat mutatható ki. Az oldószer polaritásának, illetve a szubsztituensek térigényének növekedésével a jellemző sáv vörös eltolódása figyelhető meg.

Solvent effect on the visible spectra of mixed chelates of copper(II). *J. Császár* and *N.M. Bizony*

The visible spectra of some copper(II) chelates of the general formula [CuL_1L_2]X were measured in 28 organic solvents (L_1: acetylacetonate, L_2: N,N-, N,N'-dimethyl(diethyl)-, N,N,N',N'-tetramethyl(tetraethyl)ethylenediamine; X = ClO_4^-, Cl^-). The aim of the work was *a*) to find correlations between the band shifts and the different solvent parameters, and *b*) to study the corelation between the effect of solvent and that of the substituents. The band shifts of the ClO_4^- and Cl^--complexes change linearly with the DN, π^*, α and AN, α parameters, respectively. The increase in the solvent polarity as well as in the steric requirements of substituents, cause considerable red-shifts of the visible band between 500 and 700 nm.

IRODALOM

1 *G. Maki*: J. Chem. Phys., *29.* 162., 1129. 1958., *28.* 651. 1958.; *M. Sumitani, S. Fujii*: Sci. Repts., Tohoku Univ., *37.* 49. 1953.
2 *G.F. Pavkovic, D.W. Meek*: Inorg. Chem., *4.* 20., 1091. 1965.; *H.C. Clark, A.L. Odell*: J. Chem. Soc., 3431. 1955.
3 *L. Sacconi, P. Nannelli, N. Nardi, U. Campigli*: Inorg. Chem., *4.* 943. 1965.; *L. Sacconi, G.Lombardo, R. Ciofalo*: J. Amer. Chem. Soc., *82.* 4182. 1960.
4 *T. Taura*: Bull. Chem. Soc. Japan, *63.* 1105. 1990.
5 *T. Taura*: Bull. Chem. Soc. Japan, *62.* 2541. 1989.
6 *Y. Fukuda, K. Sone*: Bull. Chem. Soc. Japan, *45.* 465. 1972.
7 *Y. Fukuda, A. Shimura, M. Mukaida, E. Fujita, K. Sone*: J. Inorg. Nucl. Chem., *36.* 1265. 1974.
8 *K. Sone, Y. Fukuda*: "Ions and Molecules in Solution"., Eds. N. Tanaka, H. Ohtaki, R. Tamanushi, Elsevier, Amszterdam, 1983., 251.o.
9 *R.W. Soukup, R. Schmid*: J. Chem. Educ., *62.* 459. 1985.
10 *Y. Fukuda, H. Okamura, K. Sone*: Bull. Chem. Soc. Japan, *50.* 313. 1977.
11 *Y. Fukuda, H. Kimura, K. Sone*: Bull. Chem. Soc. Japan, *55.* 3738. 1982.
12 *Y. Fukuda, Y. Miura, K. Sone*: Bull. Chem. Soc. Japan, *50.* 142. 1977.
13 *V. Gutmann*: "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solution"., Springer Vlg., Bécs, 1968.
14 *M.J.Kamlet, J.-L. Abboud, R.W. Taft*: J. Amer. Chem. Soc., *99.* 6027., 8325. 1977.; Progr. Phys. Org. Chem., *13.* 485. 1981.
15 *R.W. Taft, J.-L. Abboud, M.J. Kamlet, M.H. Abraham*: J. Soln. Chem., *14.* 153. 1985.
16 *O. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger*: Monatsh. Chem., *106.* 1238. 1975.
17 *C. Reichardt*: Angew. Chem., *91.* 119. 1979.
18 *L. Onsager*: J. Amer Chem. Soc., *58.* 1486. 1936.
19 *V. Bekárek*: J. Phys. Chem., *85.* 722. 1981.
20 *R.A. Marcus*: J. Phys. Chem., *67.* 853. 1963.
21 *J. Brady, P. Carr*: J. Phys. Chem., *86.* 3053. 1982.
22 *J.-L. Abboud, R.W. Taft*: J. Phys. Chem., *83.* 412. 1979.; *R.W. Taft, J.-L. Abboud, M. Kamlet*: J. Amer. Chem. Soc., *103.* 1080. 1981.
23 *J. Brady, P. Carr*: J. Phys. Chem., *89.* 5759. 1985.
24 *A.A.G. Tomlinson, B.J. Hathaway*: J. Chem. Soc., A, 1905. 1968.
25 *K. Sone, Y. Fukuda*: Stud. in Phys. and Theoret. Chem., *27.* 251. 1982.
26 *Y. Fukuda, K. Sone*: J. Inorg. Nucl. Chem., *34.* 2315. 1972.

[27] *M. Dutkiewicz*: J. Chem. Soc. Farad. Trans., *86*. 2237. 1990.

[28] *D.W. Meek, S.A. Erhardt*: Inorg. Chem., *4*. 584. 1965.

[29] *I. Bertini, F. Mani*: Inorg. Chem., *6*. 2032. 1967.

[30] *H. Yokoi, T. Isobe*: Bull. Chem. Soc. Japan, *42*. 2187. 1969.

[31] *B.J. Hathaway*: Struct. and Bonding, *14*. 49. 1973.

Szeged, JATE, Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1991. XI. 13.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XII. 11.

Hírek

A IUPAC által támogatott szimpóziumok az 1992 és 1993 évben.

1. Centenáriumi Genova konferencia — Szerveskémia: nyelve és helyzete. (Centenary of Genova Conference, Genova, Switzerland — 22nd/24th April 1992.)
2. 5.Nemzetközi szimpózium a biológiai és környezetvédelmi referencia-anyagokról. (5th International Symposium on Biological and Environmental Reference Materials, Aachen, FRG — 11th/14th May 1992.)
3. 14. Nemzetközi folyadékkristály-konferencia (14th International Liquid Crystal Conference, Pisa, Italy — 21st/26th June 1992.)
4. Nemzetközi szimpózium az új anyagok tervezésénél számbavehető makrociklusos ligandumokról. (International Symposium on Macrocyclic Ligands for Design of New Materials, Guilford, UK — 14th/16th September 1992.)
5. 8. Nemzetközi szimpózium a mikotoxinokról és a fikotoxinokról. (8th International Symposium on Mycotoxins and Phycotoxins, Mexico City, Mexico — 8th/12th November 1992.)
6. 33. Makromolekula-mikroszimpózium: a polimerek optikája és dinamikája. (33rd Microsymposium on Macromolecules: Optics and Dynamics of Polymers, Prague, Czechoslovakia — 19th/22nd July, 1993.)

A szimpóziumokra meghívó első körlevelek megtekinthetők szerkesztőségünkben.

A HEWLET–PACKARD & CONTROLL Kft **pályázatot** ír ki a nem profitérdekelt **felsőoktatási intézmények** számára:

UNIX MUNKAÁLLOMÁSOK ALKALMAZÁSA A FELSŐOKTATÁSBAN
címmel.

A pályázat tartalma:

Az Intézmény jelenlegi tevékenysége a UNIX oktatása, valamint alkalmazása területén.

Az 1992–93 évi tervei, elképzelései a UNIX – Nyitott rendszerek oktatása, alkalmazása területén.

Rendelkezésre álló eszközök és rendszerek a UNIX oktatás valamint alkalmazások támogatására. (Kérjük mellékelje a jelenleg meglévő rendszer részletes leírását.)

Eszközbeszerzési tervek és rendelkezésre álló források (a benyújtott pályázati kérelmek, megigényelt, de még el nem bírált központi támogatások is figyelembe vehetők). Kérjük mellékelni az elképzelt rendszerek részletes leírását.

A pályázatok benyújtásának határideje: 1992. április 3.

További felvilágosítás és jelentkezési lap kapható a következő címen:

HEWLET–PACKARD & CONTROLL Kft. 1146 Budapest, Erzsébet királyné útja 1/c.
Telefon: 142–4391, 142–4391.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813–500/15–98
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, 92/261, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 323–10157 folyószámlára, „MKE 012 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,– Ft. Egy szám ára 300,– Ft.
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 0025–0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. március

A fémek anódos oldódásának vizsgálata, VI.*

Az indium anódos oldódásának modellezése

KISS László és LÁNG Győző

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány P. sétány 2.

Előző közleményünkben[1] lehetséges reakcióutakat és az ezek által meghatározott kinetikai összefüggéseket adtunk meg az indium anódos oldódásának leírására. A reakciósor, amely véleményünk szerint leírja a párhuzamosan, egyidőben hidroxi- és anionos mechanizmussal lejátszódó indium oldódását, a következő:

$$1.\ \mathrm{In} + \mathrm{H_2O} \underset{k_{k_1}}{\overset{k_{a_1}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{InH_2O})^+_{ads} + \mathrm{e}$$

$$2.\ (\mathrm{InH_2O})^+_{ads} \underset{k_{k_2}}{\overset{k_{a_2}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{InOH})_{ads} + \mathrm{H^+}$$

$$3.\ (\mathrm{InOH})_{ads} \xrightarrow{k_{a_3}} (\mathrm{InOH})^+_{ads} + \mathrm{e}$$

$$4.\ (\mathrm{InH_2O})^+_{ads} + (\mathrm{n-1})\ \mathrm{H_2O} \underset{k_{k_4}}{\overset{k_{a_4}}{\rightleftharpoons}} [\mathrm{In(H_2O)^+_n}]_0$$

$$5.\ [\mathrm{In(H_2O)^+_n}]_0 \xrightarrow{X} [\mathrm{In(H_2O)^+_n}]$$

$$6.\ \mathrm{In} + \mathrm{A^-} \underset{k_{k_6}}{\overset{k_{a_6}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{InA})_{ads} + \mathrm{e}$$

$$7.\ (\mathrm{InA})_{ads} + \mathrm{A^-} \overset{k_{a_7}}{\rightleftharpoons} (\mathrm{InA_2})_{ads} + \mathrm{e}$$

$$8.\ (\mathrm{InA})_{ads} + (\mathrm{m-1})\mathrm{A^-} \underset{k_{k_8}}{\overset{k_{a_8}}{\rightleftharpoons}} [\mathrm{InA}_m^{(m-1)-}]_0$$

$$9.\ [\mathrm{InA}_m^{(m-1)-}]_0 \xrightarrow{X} [\mathrm{InA}_m^{(m-1)-}]$$

Az „ads" index a fémfelületen az adszorbeálódott speciesre utal, a „0" index pedig az elektródfelületnél lévő (nem adszorbeálódott) speciest jelöli. Az A^- aniont, amely a *6.–9.* reakcióegyenleteknek megfelelően részt vesz az indium anódos oldódásában, a következőkben aktív anionnak nevezzük.

A *3.* illetve a *7.* reakció során keletkező két pozitív töltésű indiumiont tartalmazó termék feltételezésünk szerint minden esetben gyorsan továbboxidálódik, így a *3.* és *7.* lépések utáni reakciók az anódos oldódás kinetikáját nem befolyásolják. Feltételezzük továbbá azt, hogy a $(\mathrm{InH_2O})^+_{ads}$ az elektródfelületnek csak elhanyagolhatóan kis hányadát fedi be, ezzel szemben az $(\mathrm{InOH})_{ads}$ és az $(\mathrm{InA})_{ads}$ által befedett felület jelentős lehet és az adszorpcióra érvényesek a Langmuir feltételek. A reakcióban résztvevő egyéb speciesek adszorpcióját elhanyagolhatónak tekintjük.

Az *1.–9.* reakcióegyenletekben feltüntettük a reakciók sebességi együtthatóit is. Az *1.*, *3.*, *6.* és *7.* elektrokémiai reakciólépések sebességi együtthatói, mint ismeretes[1,2], az ϵ elektródpotenciállal exponenciálisan változnak. A *2.*, *4.*, *8.* kémiai reakciók és az *5.*, *9.* diffúziós lépés sebességi együtthatói pedig nem változnak az elektródpotenciállal.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy az *1.–9.* reakciósor nem tekinthető az indium aktív anódos oldódása részletes mechanizmusának. Itt ugyanis csak azokat a reakciólépéseket tüntettük fel, amelyek véleményünk szerint a folyamat kinetikáját, kinetikai paramétereit befolyásolják. A reakciósorban feltüntetett egyetlen reakciólépés a valóságban több lépésben játszódhat le. Ez azonban a bruttó kinetikai paraméterek értékét nem befolyásolja.

* Előző közlemény: *Kiss L., Szalma J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 217. 1990.

Az *1.–9.* reakciósor felírásakor arra törekedtünk, hogy ennek segítségével értelmezni tudjuk az indium savanyú közegben történő anódos oldódásakor tapasztalható kísérleti tényeket. Azt már korábbi vizsgálatok bizonyították, hogy az indium oldódása savanyú perklorátos elektrolitoldatban három sorbakapcsolt egyelektronos lépésben történik[2,3]. További fontosabb, több szerző által is megerősített kísérleti tapasztalatok a következők:

1. Az indium anódos oldódásakor az elektrolitoldat savkoncentrációjának növekedésekor (ha az oldatban csupán nem aktív anion pl. ClO_4^- van) nő az elektród felületén lévő egy pozitív töltésű indiumionok koncentrációja ($c_{In^+,0}$) [2,4,5].

2. Az indium anódos oldódásakor meghatározott polarizációs görbéken különböző meredekségű szakaszok figyelhetők meg[2–4].

3. Az elektrolitoldathoz aktív aniont (pl. Cl^-, Br^-) adagolva, jelentősen megnő az indium ionizációjakor a második elektron leszakadásának a sebessége[2,4,5].

4. Anódos oldáskor az elektrolitoldathoz kevés aktív aniont adagolva csökken $c_{In^+,0}$ értéke[4,8]. Ezzel szemben az aktív ionok nagy koncentrációjakor a koncentráció növekedtekor (és az ezzel együttjáró „szabad" vízkoncentráció csökkenésekor) nő $c_{In^+,0}$ [9].

5. Az anódos indiumoldódás aktív anionra vonatkoztatott reakciórendje 1 és 3 közötti érték[4].

Az *1.–9.* reakciók alapján megadott feltételek figyelembevételével, a reakciósor lejátszódásának megfelelő polarizációs görbe egyenlete (a j-áramsűrűség és az ezt befolyásoló paraméterek közti kapcsolat) az előző közleményben[1] részletesen tárgyalt módon kiszámítható, azaz:

$$j = \frac{k_{a_1} c_{H_2O} C' (3k_{a_3} K_2 c_{H^+}^{-1} + XK_4 c_{H_2O}^{(n-1)})}{k_{a_6} c_{A^-} D + C'B} + \frac{k_{a_6} c_{A^-} D (3k_{a_7} c_{A^-} + XK_8 c_{A^-}^{(m-1)})}{k_{a_6} c_{A^-} D + C'B} \quad (1)$$

ahol

$$B = [(k_{a_1} c_{H_2O} + k_{a_3}) K_2 c_{H^+}^{-1} + k_{k_1} + XK_4 c_{H_2O}^{(n-1)}], \quad (2)$$

$$C' = [k_{k_6} + k_{a_7} c_{A^-} + XK_8 c_{A^-}^{(n-1)}], \quad (3)$$

$$D = [k_{a_3} K_2 c_{H^+}^{-1} + k_{k_1} + XK_4 c_{H_2O}^{(n-1)}]. \quad (4)$$

A további jelölések a következők:

$K_2 = \frac{k_{a_2}}{k_{k_2}}$, $K_4 = \frac{k_{a_4}}{k_{k_4}}$, $K_8 = \frac{k_{a_8}}{k_{k_8}}$; a k_{a_i} és k_{k_i} ($i = 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8$) sebességi együtthatókat az *1.–9.* reakciósorban jelöltük; X – az In^+ iont tartalmazó species diffúziójának sebességi együtthatója (forgó korongelektród esetén $X = X' f^{1/2}$, ahol f az elektród fordulatszáma, X' arányossági együttható). Az (1) egyenlet felírásakor feltételezzük, hogy a különböző In^+-iont tartalmazó kompexek diffúziós együtthatója azonos. Az egyenletben szereplő c_{H_2O}, c_{H^+} és c_{A^-} értelemszerűen az elektrolitoldat víz, hidrogénion, valamint az A^- aktív ionok koncentrációját jelenti.

Forgó gyűrűs korongelektródot használva az In-korongelektród anódos oldásakor keletkező In^+-ion továbboxidálható In^{3+}-ionná. Ezen oxidáció I_R határárama arányos $c_{In^+,0}$ értékével[2]. Az *1.–9.* reakciósor, valamint a korábbiakban meghatározott feltételek mellett I_R határáramra a következő kifejezés adódik[1]:

$$I_R = 2r_1^2 \pi N X \frac{k_{a_1} c_{H_2O}^n C' K_4 + k_{a_6} c_{A^-}^m D K_8}{k_{a_6} c_{A^-} D + C'B}. \quad (5)$$

Itt r_1 – a korongelektród sugara, N – az elektród geometriájára jellemző átviteli tényező, a többi jelölés megegyezik a korábban használtakkal.

Forgó korongelektródot, illetve forgó gyűrűs korongelektródot az (1) és (5) egyenlet alapján a polarizációs görbe, azaz a j áramsűrűség (illetve ennek logaritmusa) és az ε elektródpotenciál közötti kapcsolat, valamint I_R (vagy lg I_R) az ε korongpotenciál függvényében szimulálható. A számításokhoz az 1. táblázatban feltüntetett paraméterértékeket használtuk fel.

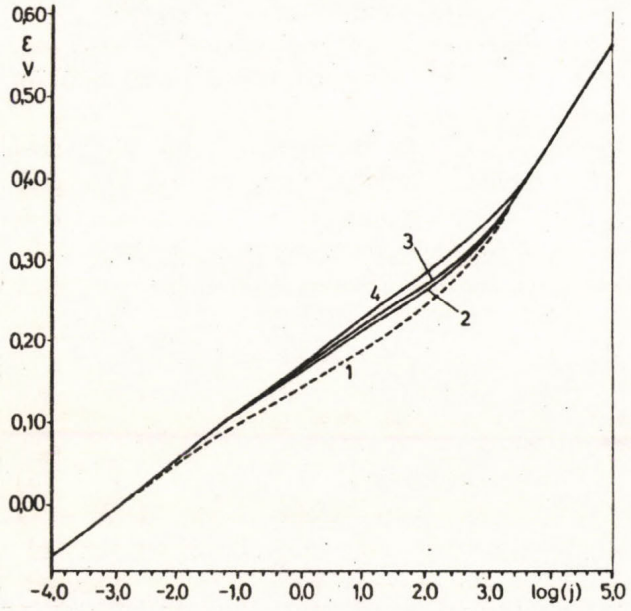
1. táblázat

$X' = 2{,}0$ A dm/mol $\text{min}^{1/2}$	$k_{a_6} = 10^6$ A dm/mol
$f = 900\ \text{min}^{-1}$	$k_{a_6} = 10^5$ A dm^{-2}
$N = 0{,}4$	$K_2 = 10$ mol dm^{-3}
$r_1 = 0{,}025$ dm	$K_4 = 10\ (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$
$k_{a_1} = 0{,}02$ A dm mol^{-1}	$K_8 = 0{,}01\ (\text{mol dm}^{-3})^{-2}$
$k_{k_1} = 10^7$ A dm^{-2}	$n = 2$
$k_{a_3} = 10$ A dm^{-2}	$m = 3$
$k_{a_7} = 10^2$ A dm mol^{-1}	$c_{H_2O} = (55 - 8\Sigma c_B)$ mol dm^{-3}*

* Egyes esetekben $8\Sigma c_B > 55$ adódik. Ilyenkor $c_{H_2O} = 0$ mol dm^{-3} értékkel számoltunk.
k'_{a_1}, k'_{k_1}, k'_{a_3}, k'_{a_7}, k'_{a_6}, k'_{k_6} a megfelelő sebességi együtthatók értéke $\varepsilon = 0$ mV-nál.

A számítások során c_B-vel az elektrolitoldatban levő egyes oldott elektrolitok koncentrációjának a mérőszámát jelöltük. Σc_B értékét, c_{H^+}, illetve $c_{A^-} \leq 3{,}0$ mol/dm^3 esetén mindig 3,0-nak vettük, ami állandó ionerősséget jelent. (Az idézett irodalmi adatok is ilyen körülmények között

végrehajtott mérések eredményei.) A számolásnál használt c_{H+} és c_{A-} nagyságát az ábraaláírásokban közöljük. Az n értéknek kettőt választottuk, mivel ennek ez a felírt séma szerinti minimális értéke. Az $m = 3$ választást hasonló meggondolás mellett az is indokolja, hogy az irodalmi adatok szerint[10] az In^+ a koordinációs szférájában három Cl^- iont köt meg.



1. ábra

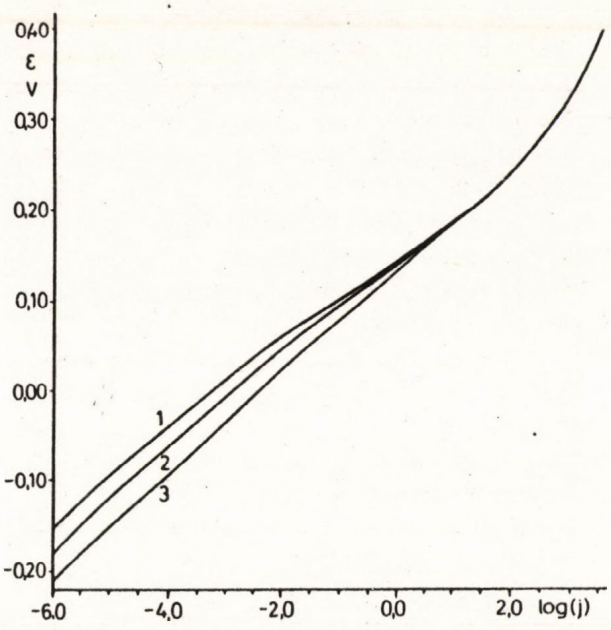
Számolt polarizációs görbék aktívaniont nem tartalmazó, különböző savasságú elektrolitoldatban. c_{H+}/mol dm^{-3}: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 3,0. Itt és a további számolt görbéken (j) az áramsűrűség mérőszáma.

Az 1. ábrán mutatjuk be az (1) egyenlet alapján számolt lg$j$ – ε polarizációs görbéket különböző savkoncentrációk esetén, ha az aktív A^--ionok nincsenek jelen. E görbék menetében a fémoldódás lépcsős mechanizmusára jellemző meredekségváltozások („törések") figyelhetők meg, amelyeket korábban kísérletileg is észleltek[2,4]. A szimulált görbe tükrözi azt a tapasztalati tényt is, hogy a savasság csökkenése egy adott potenciálintervallumban növeli az anódos oldódás sebességét.

A 2. ábrán látható a forgó korongelektród fordulatszám-változásának a polarizációs görbe lefutására gyakorolt hatása. A szimulált görbéknek kísérleti eredményekkel való kvalitatív összevetésére a 3. ábrán két különböző fordulatszámnál meghatározott polarizációs görbét mutatunk be[3]. A számolt és a kísérleti görbék hasonlósága szembeötlő.

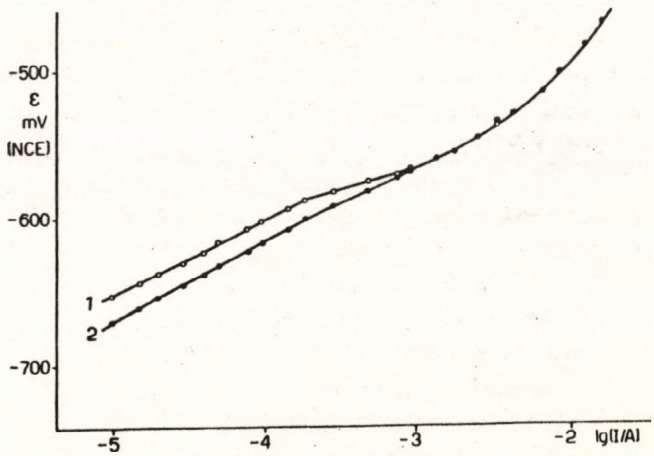
A 4. ábrán az (5) egyenlet segítségével számolt lg I_R – ε görbék láthatók, az elektrolitoldat különböző savkoncentrációjánál, $c_{A-} = 0$ esetén. A 4. ábrán levő görbék összhangban vannak a korábbiakban említett kísérleti eredményekkel, amelyek szerint az In^+-ionok koncentrációja az oldódó indium felületénél az oldat savasságának növekedtekor nő. Ezt illusztrálják az 5. ábrán bemutatott kísérleti eredmények[5].

Az aktív A^--anion hatását a polarizációs görbék lefutására a 6. ábrán feltüntetett az (1) egyenlet alapján számolt adatok mutatják. Az ábrából látható, hogy a szimuláció eredményeként kapott görbék szerint, adott elektródpo-



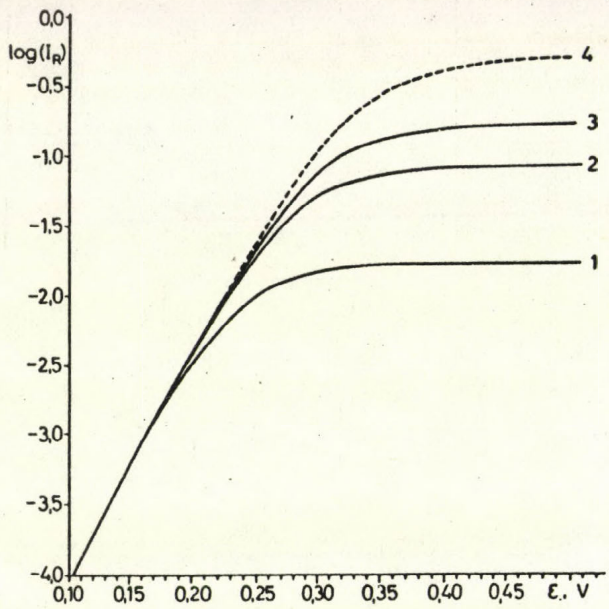
2. ábra

Az elektród fordulatszámának hatása a számolt polarizációs görbére. c_{H+} = 0,1 mol/dm^3; f/min^{-1}: *1* – 100; *2* – 900; *3* – 9000.



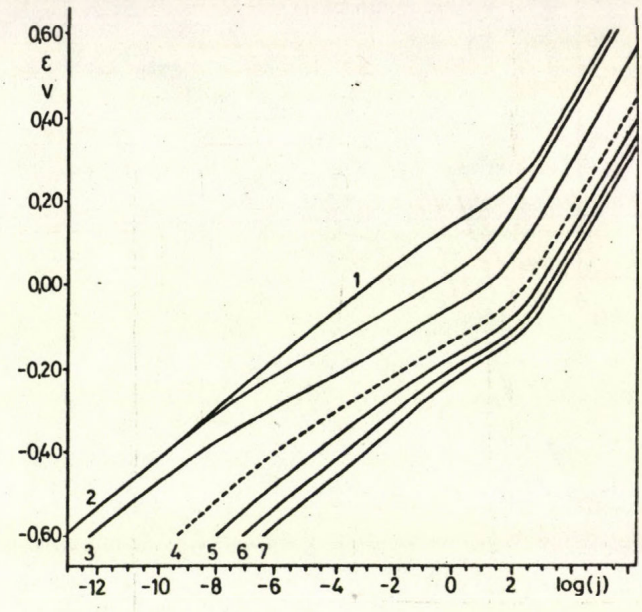
3. ábra

Az elektród fordulatszámának hatása az indium polarizációs görbéjére, 2,0 mol/dm^3 $HClO_4$ + 1,0 mol/dm^3 $NaClO_4$ összetételű oldat esetén. f/min^{-1}: *1* – 140; *2* – 1030. t = 0°C, r_1 = 0,025 dm.



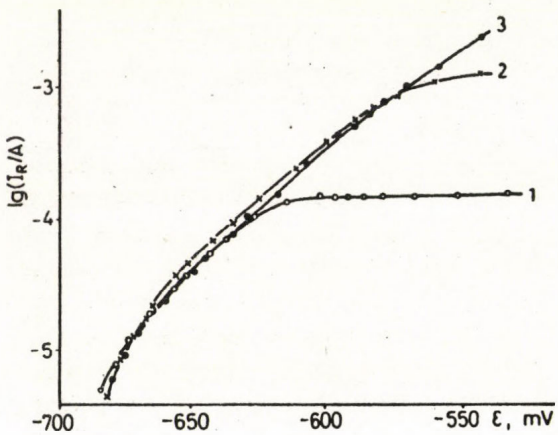
4. ábra

A szimulált $\lg(I_R) - \varepsilon$ görbék a savkoncentráció változtatásakor. c_{H+}/mol dm^{-3}: *1* – 0,1; *2* – 0,5; *3* – 10; *4* – 3,0. (I_R) a gyűrűáram mérőszámát jelenti.



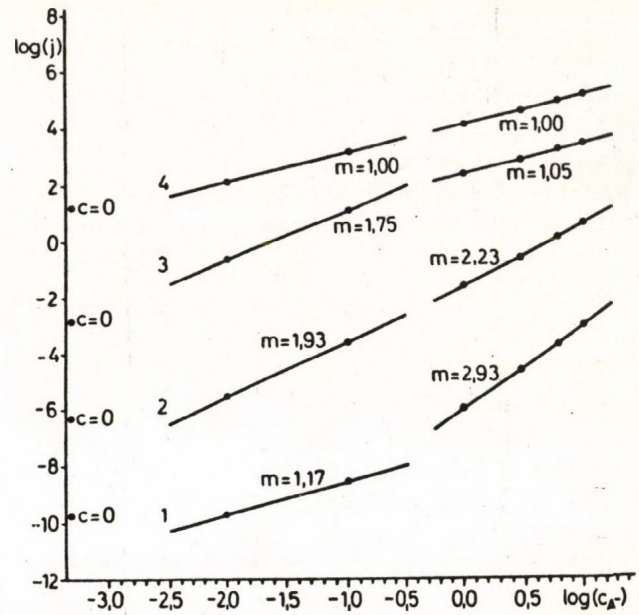
6. ábra

Számolt polarizációs görbék $c_{H+} = 0{,}1$ mol/dm^3 esetén, c_{A-} változtatásakor. c_{A-}/mol dm^{-1}: *1* – 0; *2* – 0,01; *3* – 0,1; *4* – 1,0; *5* – 2,9; *6* – 6,0; *7* – 10,0.



5. ábra

Kísérleti $\lg I_R - \varepsilon$ görbék a savkoncentráció változtatásakor, $c_B = 3$; $c_{A-} = 0$; *1* – 0,04 mol/dm^3 $HClO_4$; *2* – 0,7 mol/dm^3 $HClO_4$; *3* – 3,0 mol/dm^3 $HClO_4$.

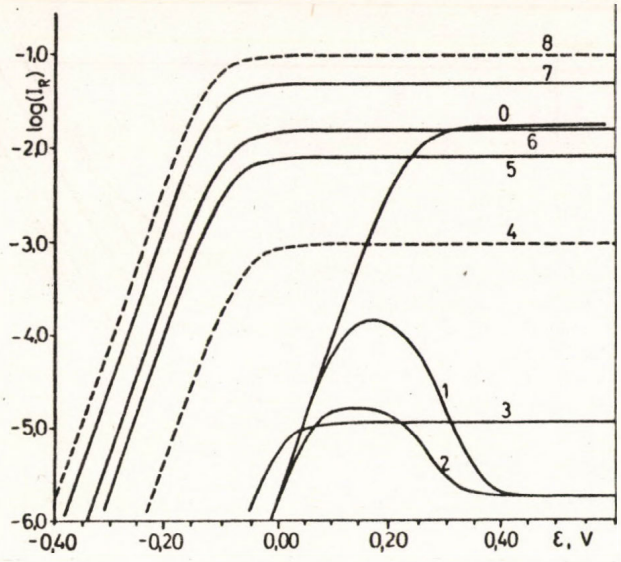


7. ábra

A számolt $\lg(j) - \lg(c_{A-})$ összefüggések különböző elektródpotenciáloknál. ε/V: *1* – –0,4; *2* – –0,2; *3* – 0; *4* – +0,2. Az egyenesnek tekinthető szakaszokon feltüntettük az A^--anionra vonatkozó reakciórendet. (c_{A-}) az A^- koncentrációjának mérőszámát jelenti.

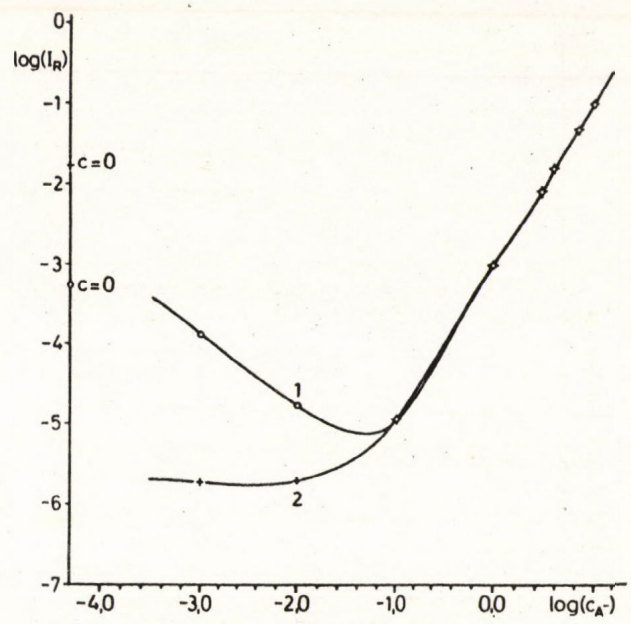
tenciálnál, megnő az anódos oldódás sebessége. A 6. ábra adataiból megszerkeszthető a különböző elektródpotenciálokhoz tartozó $\lg j - \lg c_{A-}$ összefüggés. Ezt tüntettük fel a 7. ábrán. Az így kapott egyenesek hajlásszögének tangense megadja az indium anódos oldódásának az A^--anionra vonatkoztatott reakciórendjét. Az egyenesnek tekinthető szakaszokból számított reakciórendet feltüntettük a 7. ábrán. A reakciórend e szerint az elektródpotenciáltól illetve az A^--anion koncentrációjától függően 1 és 3 között változik, azaz megegyezik az irodalomban, a vizsgált reakció esetén, a halogenidionok reakciórendjére közölt értékkel[4].

A 8. ábrán az (5) összefüggés alapján, az 1. táblázat adatainak felhasználásával számolt I_R logaritmusát ábrázoltuk a korongpotenciál függvényében, különböző c_{A-} koncentrációk mellett.



8. ábra

A szimulált $\lg(I_R) - \varepsilon$ görbék $c_{H+} = 0{,}1$ mol/dm^3 esetén, a c_{A^-} változtatásakor. c_{A^-}/mol dm^{-3}: *0* – 0,0; *1* – 0,001; *2* – 0,01; *3* – 0,1; *3* – 0,1; *4* – 1,0; *5* – 3,0; *6* – 4,0; *7* – 7,0; *8* – 10,0.



9. ábra

A számolt $\lg(I_R) - \lg(c_{A^-})$ görbék különböző elektródpotenciáloknál. ε/V: *1* – 0,15; *2* – 0,45. Az ordinátán a $c_{A^-} = 0$ mol/dm^3-hez tartozó lg (I_R)-értékeket is jelöltük.

Mint az az ábrából látható, igen kis mennyiségű anion adagolásakor, adott elektródpotenciálnál, I_R értéke igen nagymértékben lecsökken, majd az A^- koncentrációjának további növelésekor nő. Elegendően nagy aktív anionkoncentráció esetén I_R értéke elérheti, sőt meg is haladhatja a $c_{A^-} = 0$ esetén számoltat. Tehát az általunk feltételezett reakciósor alapján számolt eredmények összhangban vannak a 4. pontban leírt kísérleti eredményekkel, amelyek szerint kevés aktív anion adagolása erősen lecsökkenti $c_{In^+,0}$ értékét, nagy c_{A^-} esetén pedig $c_{In^+,0}$ nagymértékben megnövekedhet. Az elmondottakat a 9. ábra is illusztrálja, ahol lg I_R értékét tüntettük fel lg c_{A^-} függvényében, különböző potenciáloknál.

Megállapítható, hogy az *1.–9.* reakciósor alkalmas az anódos indiumoldódás kinetikájának a tárgyalására. A reakciósor alapján levezetett összefüggésekből számolt görbék jó összhangban vannak a kísérleti vizsgálatok során kapott eredményekkel.

Megállapítható továbbá, hogy a felírt reakciósor jó példa arra is, hogy miképpen lehet egységesen tárgyalni a fémek hidroxi- és anionos mechanizmussal bekövetkező oldódását.

E közlemény az *OTKA 2113. sz. pályázat* támogatásával készült.

Összefoglalás

Modellt dolgoztunk ki az indium oldódására, ha az hidroxi- és anionos mechanizmussal játszódik le. A modell alapján számolt (szimulált) görbék összhangban vannak az indium oldódásakor megállapított kísérleti tényekkel. (A polarizációs görbék lefutása, az oldat savasságának, az aktív anionok koncentrációjának, valamint az elektród fordulatszámának hatása az indiumoldódás kinetikájára.)

Anodic dissolution of metals, VI. Model of the anodic dissolution of indium. *L. Kiss* and *G. Láng*

A model of the anodic dissolution of indium has been worked out. It is valid for hydroxide and anion mechanisms of the dissolution. The curves simulated (computed) on the basis of the model are in agreement with the experimental results of indium dissolution. (The slope of polarization curves, the effect of the solution acidity, concentration of active anions, rotation speed of the electrode on the kinetics of indium dissolution are also presented.)

IRODALOM

1 *Kiss L., Szalma J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 217. 1990; Acta Chim. Hung.: *128.* 807. 1991.

2 *L. Kiss*: Electrochemical Dissolution of Metals, Elsevier, Amsterdam, 1988. p. 260.

3 *L. Kiss, J. Farkas*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *107.* 181. 1981.; *J. Szalma, J. Farkas, L. Kiss, P. Joó*: Ibid, *108.* 413. 1981.

4 *V.V. Losev, A.J. Molodov*: Itogi Nauki i Techniki, Elektrochimia, *8.* 25. 1972.

5 *J. Szalma, J. Farkas, L. Kiss, P. Joó, M. Szabó*: Acta Chim. Hung., *115.* 53. 1984.

6 *V.A. Smirnov, V.S. Dmitriev, A.N. Redkin*: Chimia odnovalentnovo india, Moskva, Nauka, 1986. p. 94.

7 *R. Percy, N.A. Hamspon*: J. of Appl. Electrochemistry, *5.* 1. 1975.

8 *G.N. Markosian, A.J. Molodov*: Elektrochimia, *14.* 1858. 1987.

9 *L.F. Kozin, S.A. Kozina, K.K. Lepesov*: Ukr. Chim. Zurn., *47.* 234. 1981.; *E.E. Kobrand, L.F. Kozin*: Ibid, *48.* 1052. 1982.

10 *L.F. Kozin, K.K. Lepesov, S.N. Nagibin, S.A. Kozina*: Coll. Czeh. Chem. Commun., *48.* 115. 1983.

Budapest, ELTE Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1991. XI. 7.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XII. 20.

Gyökös folyamatok kemilumineszcenciás spektrometriai vizsgálata, III.*

Benzil-peroxid gyökök kombinációs reakciójának kemilumineszcenciája

VASVÁRI Gábor és GÁL Dezső
MTA KKKI, 1025 Budapest, Pusztaszeri u. 59/67.

E sorozat első közleményének bevezetőjében ismertettük azt a célkitűzésünket, hogy tisztázni kívánjuk a fényemisszió eredetét a primer, szekunder és tercier szénhidrogének folyadékfázisú oxidációjánál tapasztalható gyenge kemilumineszcenciás (KL) fény vizsgálata alapján.

Az I–II. közleményben[1,2] részletesen taglaltuk a 2,2'-azobisz-2-metil-propánnitril (AIBN) oxidatív bontásakor fellépő KL fény kinetikáját, illetve az e rendszerben primeren képződő tercier peroxidgyökök lehetséges reakcióit. A szekunder szénhidrogének folyadékfázisú oxidációjának kinetikája és mechanizmusa (beleértve a KL fény vizsgálatát is) nemcsak részletesen tanulmányozott[3,4], hanem lényegében ez szolgált alapul a peroxidgyökök kombinációs reakciójában képződő KL fény eredetének felderítéséhez[5], ezért azt láttuk célszerűnek, hogy az eddig különböző okok miatt kevéssé tanulmányozott primer peroxidgyökök kombinációs reakcióit tanulmányozzuk a KL módszer segítségével. Így jelen közleményünkben a toluol folyadékfázisú iniciált oxidációjának során képződő primer benzilperoxid gyökök vizsgálata során szerzett tapasztalatainkat ismertetjük.

Kísérleti rész

Felhasznált anyagok

ω,ω'-azotoluol (AT):

Készítéséhez először benzal-azint állítottunk elő benzaldehid és hidrazin-szulfát reagáltatásával[6]. 96%-os alkoholból átkristályosítva 92–93°C-on olvad (hozam 91–94%). Ezt az aralkil-azovegyületek előállítására vonatkozó előírás[7] szerint Pd-csontszén katalizátor jelenlétében etilacetátban hidrogénnel redukáljuk, az oldószer lehajtása után kapott olajos terméket 6–7%-os vizes ammóniumhidroxidban emulgeáljuk és állandó keverés közben 3%-os hidrogén-peroxidot csepegtetünk bele. A kivált világossárga kristályokat leszűrés után metanolban 31°C-on feloldjuk, zavarodásig vizet adunk hozzá és éjjelen át hűtőszekrényben tartjuk. Olaj válik ki, mely összerázásra azonnal fehér kristályokká alakul. Op.: 31.5–32°C (hozam 65%). Az anyag tisztaságát elemanalízissel és IR-spektrum alapján ellenőriztük. Tárolása kis adagokban, N_2-atmoszférában leforrasztott ampullákban, 0°C alatt lehetséges.

A Fluka gyártmányú AIBN-t kétszer kristályosítottuk át $CHCl_3$-ból. A gondosan tisztított[8] Fluka gyártmányú klórbenzol, etil-benzol és toluol tisztaságát gázkromatográfiásan ellenőriztük. Az EGA gyártmányú 9,10-difenilantracént (DPA), 9,10-dibrómantracént (DBA) és a Merck gyártmányú 2,6-di-tert.-butil-p-krezolt (DTBC) alkoholból kétszer átkristályosítottuk. A BDH trifenilfoszfint (ϕ_3P) további tisztítás nélkül használtuk.

Analízis és mérési módszerek

Az AT bomlástermékeinek analízisét HPLC készüléken, 5 μ-os Hypersillel töltött 100×4 mm-es oszlopon végeztük, 5% CH_2Cl_2, 0.5% CH_3COOH és 0.5% i-propanol tartalmú n-hexán eluenssel. A detektálás $\lambda = 280$ nm-en történt, kivéve a benzilalkoholt, melynél $\lambda = 260$ nm-en detektáltunk. A toluol oxidációtermékeinek (benzilhidroperoxid, benzilalkohol, benzaldehid, benzoesav) HPLC analízisét Lichrosorb RP–18 (250×4 mm) oszlopon végeztük, 1:1 arányú acetonitril–víz eluenssel. Detektálás, mint fent, $\lambda = 280$ nm.

A tömegspektrometriás mérések AEI 920-típusú tömegspektrométeren történtek.

A kemilumineszcenciás kinetikai méréseket és spektrumfelvételeket a korábbi közleményünkben már leírt[1] VG–05 típusú kemilumineszcencia-spektrométerrel végeztük.

* Előző közlemény: [2]

Kísérleti eredmények és értékelésük

A dibenzil-diazén (ω,ω'-azotoluol) inert oldószerben végzett oxidatív bontása

Mivel a szekunder peroxidgyökök reakcióinak tanulmányozása során — megfelelő kísérleti körülmények betartása esetén — jól használható gyökforrásnak bizonyult az azo-bisz-1-feniletán (AFE), hasonló módon elkészítettük a toluol oxidációjában láncvivő gyök szerepét játszó benzil-peroxid gyök forrásaként használható AT-t, hogy ennek inert oldószerben, oxigénatmoszférában végzett termikus bontása során vizsgálhassuk a képződő benzil-peroxid-gyökök kombinációs reakciójában keletkező KL fényt.

Az AT oxigénatmoszférában történő bomlása várhatóan az alábbi mechanizmus szerint játszódik le:

$$\phi\text{-}CH_2N{=}N\text{-}CH_2\text{-}\phi \rightarrow$$

$$2\phi\text{-}CH_2^{\bullet} + N_2 \rightarrow \phi\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\phi + N_2 \qquad (1)$$

$$\downarrow O_2$$

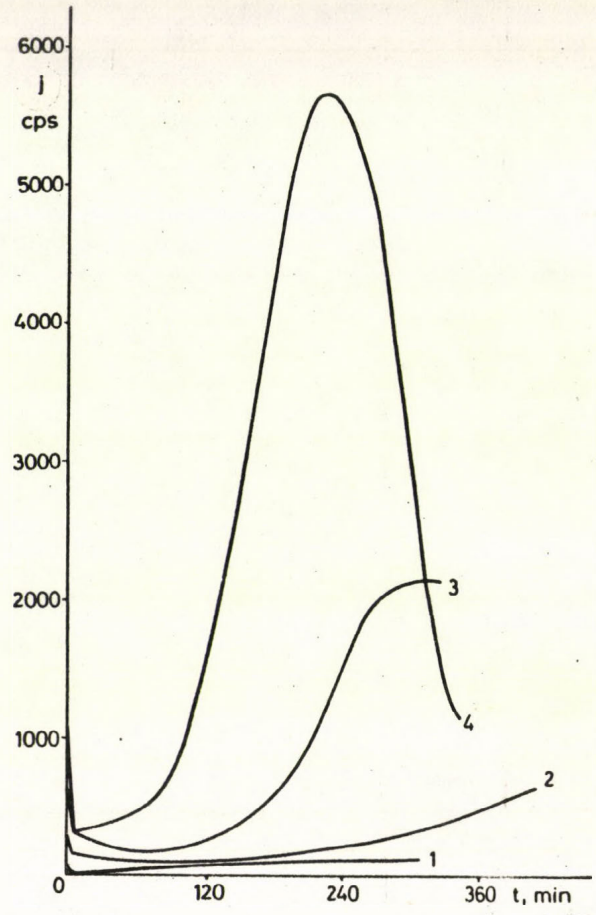
$$2\phi\text{-}CH_2O_2^{\bullet} + N_2 \rightarrow \phi\text{-}CHO^{*} + \phi\text{-}CH_2OH + O_2^{*} \qquad (2)$$

$$\phi\text{-}CHO^{*}(O_2^{*}) \rightarrow \phi\text{-}CHO(O_2) + h\nu \qquad (3)$$

(Csak az egyszerűség érdekében jelöltük *-gal mindkét gerjesztett állapotba hozható molekulát, természetesen egyszerre csak az egyik képződik gerjesztett állapotban.)

A folyamatot klórbenzolban vizsgáltuk. A bontási hőmérséklet kiválasztására csak becslést végezhettünk Williams és Lawrence közleménye[9] alapján, mivel ez utóbbi az AT gőzfázisú bontására vonatkozott oxigénmentes atmoszférában. E szerint 90–110°C hőmérséklettartományban $1\cdot10^{-7}$–$1\cdot10^{-6}$ s^{-1} bomlási sebességi együttható várható. Az AT kezdeti koncentrációja $1\cdot10^{-2}$ M volt. A KL fény intenzitása kis kezdeti ugrás után majdnem 0-ra csökkent, majd lassú növekedésnek indult. Mivel ez a kinetikai kép ellentéte volt annak, amit az AT monomolekulás bomlása alapján várni lehetett, növelni kezdtük az AT kezdeti koncentrációját, hogy a KL fény intenzitásváltozása erőteljesebb legyen. Ez valóban be is következett és, mint az az 1. ábrán látható, míg a kezdeti gyors intenzitás-ugrás arányos volt az AT kezdeti koncentrációjával, a lassú szakasz növekedése gyorsult az AT kezdeti koncentrációjának növelésével, sőt $6\cdot10^{-2}$ M-nél nagy intenzitású maximuma volt a KL fénynek.

Ebből a kinetikai viselkedésből eddigi tapasztalataink alapján arra következtettünk, hogy a kezdeti gyors intenzitásugrás a benzil-peroxidgyökök kombinációs reakciójának következménye, de e peroxidgyökök, az AFE inert oldószerben végzett bontásánál tapasztaltakhoz hasonlóan, megtámadják a két-két α-hidrogént tartalmazó AT-t, annak indukált bomlását okozva.



1. ábra

A fényintenzitás változása az AT oxidatív bontása esetén, klórbenzolban 110°C-on. $[AT]_0$: 1 = $1\cdot10^{-2}$, 2 = $2\cdot10^{-2}$, 3 = $4\cdot10^{-2}$, 4 = $6\cdot10^{-2}$ M

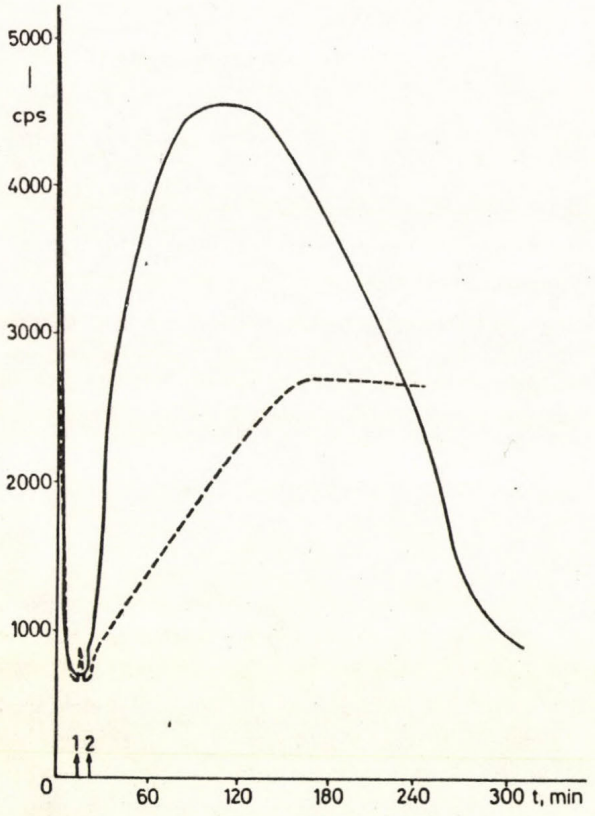
A reakcióelegy HPLC analízise azt mutatta, hogy mind a benzaldehid, mind a benzilalkohol, sőt a másodlagos terméknek számító benzoesav menyisége is monoton nő, de ez utóbbi kettő koncentrációja csak nyolcadrésze a benzaldehid koncentrációjának. Mivel az AT abszorbanciából visszaszámolt koncentrációja többszöröse kiindulási koncentrációjának, ezért az erre vonatkozó analitikai adatok értékelhetetlenek.

Ezen megállapítások alapján felvetődik a kérdés, hogy az AT bomlásakor kapott KL maximum gyökös eredetű-e. Mivel gyökfogó inhibitor 2,6-di-tert.-butil-p-cresol (DTBC) mind előzetesen, mind reakció közben adagolva teljesen hatástalan (csak a kezdeti intenzitásugrás lesz kisebb) a KL fény maximumon átmenő kinetikájára, a válasz egyértelműen nem.

Ezen megállapításunkat támasztja alá az is, hogy a KL fény spektrumában 500 nm alatt nem találtunk gerjesztett ketonra vagy aldehidre jel-

lemző csúcsot, és a KL fény intenzitása gyakorlatilag nem csökkent, ha a kinetikai görbe felvételénél az 500 nm alatti tartományt szűrővel levágtuk.

Benzaldehid- és benzoesav- adagolással végzett termékhatás-vizsgálatok egyértelműen mutatják (2. ábra), hogy lényeges szerepük van az észlelt KL kinetika létrehozásában. Az is valószínűsíthető, hogy a benzaldehid közvetve, míg a benzoesav közvetlenül idézi elő azt a reakciósorozatot, melynek következménye a maximumon átmenő kinetika. Mindezekhez járul a tömegspektrometriás analízis eredménye, mely szerint a termékek között minden kétséget kizáróan megállapítható a dibenzoil-hidrazin, a 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol, a benzoesav, a benzamid és a benzil- ill. benzaldehid-benzilhidrazon jelenléte.



2. ábra

Termékadagolás hatása az AT-bomlás kemilumineszcenciás fényének intenzitására. $[AT]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$ M, t = 100°C. - - -: $2 \cdot 10^{-2}$ M benzaldehid (1), —: $5 \cdot 10^{-3}$ M benzoesav (2)

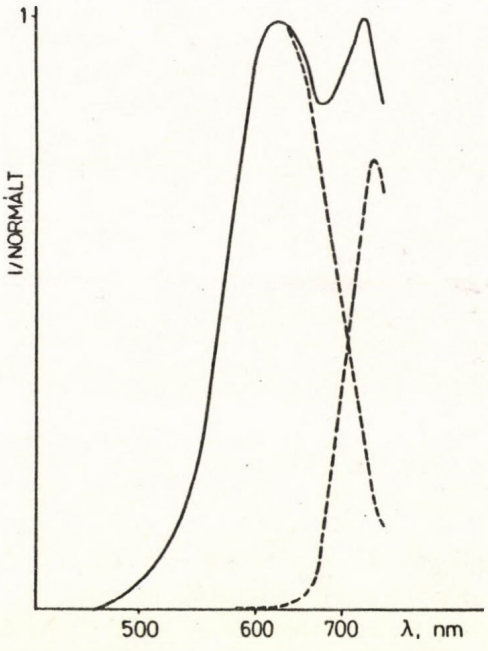
Ezek alapján az észlelt KL fény eredete vázlatosan a következő lehet:

a) A kezdeti intenzitásugrás részben az AT termikus bomlásából származó benzilperoxidgyökök letörésének következménye, részben viszont az AT-ban tárolás közben képződött α-azo-hidroperoxid termikus bomlásából származik.

b) A benzaldehid további oxidációjából származó benzoesav protonkatalízissel megindítja az irodalomból jól ismert azo → hidrazon átalakulást[10] mely oxigén jelenlétében α-azo-hidroperoxidot eredményez[11].

c) Az α-azo-hidroperoxid kis részben gyökösen, nagyrészt molekulárisan, ill. ionosan bomlik és bomlástermékei további protonkatalízis hatására szolgáltatják az oxadiazolt, valamint a hidrazinszármazékokat, azodibenzoilt, benzoesavat, stb.[12–14].

d) Az azo-dibenzoil termikus bomlásából származó benzoil gyökök kalitkán belüli rekombinációja (ΔH = 317 kJ/mol) triplett benzilt eredményez, melyet a jelenlevő oxigén kiolt[15,16] és a képződő $^1\Delta(O_2)$ a KL fényt a vörösben emittálja (633 és 705 nm).



3. ábra

KL spektrum a kinetikai görbe maximumában felvett hisztogramból Gauss-görbe illesztéssel. t = 110°C, $[AT]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$ M

E megállapítások egyértelművé tették számunkra, hogy az AT termikus bontása oxigénatmoszférában nem alkalmazható benzilperoxidgyökök kölcsönhatásának tanulmányozására.

A toluol 2,2'-azo-bisz-2-metil-propánnitrillel (AIBN) iniciált oxidációjának kemilumineszcenciás vizsgálata

A méréseket $5 \cdot 10^{-3}$–$5 \cdot 10^{-2}$ M kiindulási AIBN-koncentráció mellett, 70–90°C-os hőmér-

séklettartományban végeztük, 2 l/óra levegő átbuborékoltatása mellett.

Először a tiszta toluol/AIBN rendszert vizsgáltuk. Az irodalmi adatokkal[17,18] összhangban azt állapítottuk meg, hogy bár az AIBN beadagolásakor a KL fényintenzitás ugrásszerűen megnőtt, ez csak annyit jelentett, hogy a kb. 16 imp/s háttérhez képest 32–35 imp/s-ra emelkedett, majd hosszú órákon keresztül közel állandó szinten maradt. Ez a gyakorlatilag használhatatlan, semmitmondó kinetikai kép nem felel meg sem az AIBN jól ismert bomlásának (a mérés ideje alatt az AIBN 75%-a elbomlott), sem annak a viselkedésnek, amelyet egy olyan kémiai rendszertől várunk, melyben a primer peroxidgyökök kombinációs reakciójának sebességi együtthatója $\sim 3 \cdot 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$ [19].

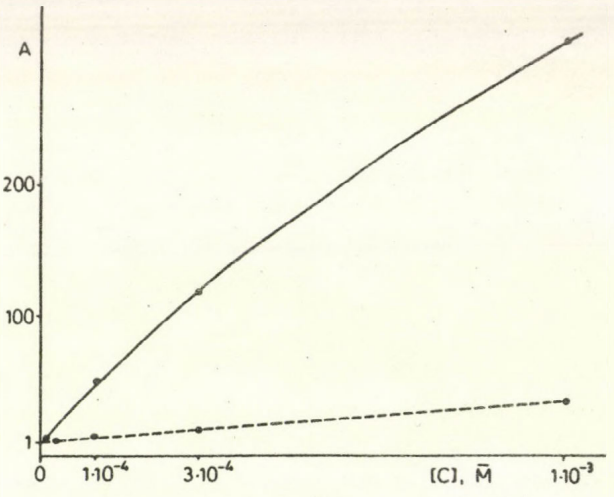
Howard és Ingold[19] előbb említett közleményükben utaltak rá, hogy a benzilperoxidgyökök letörési sebességi állandója közvetlenül nem volt mérhető, mivel a toluol csak lassan oxidálódik. Beljakov és munkatársai[18] egyenesen felteszik a kérdést, hogy egyáltalán van-e ebben a rendszerben primer peroxidgyök és ezek résztvesznek-e a kombinációs reakcióban?

E kérdések megválaszolása érdekében a KL méréseket elvégeztük szenzibilizátorok, inhibitorok, hidroperoxid-bontó ágens jelenlétében és ugyanakkor a termékek képződését HPLC analízissel, jodometriás aktív oxigéntartalom meghatározással követtük nyomon.

1. Kemilumineszcenciás mérések 9,10-dibrómantracén (DBA) és 9,10-difenilantracén (DPA) jelenlétében

E vizsgálatokat ugyanolyan módon végeztük, ahogyan azt az AIBN oxidatív bontásáról írt közleményünkben[20] már részletesen tárgyaltuk. Azt vizsgáltuk, hogy DBA illetve DPA jelenlétében van-e fényerősítés és ha igen, hogyan függ ezek koncentrációjától. A 4. ábrán az ugyanazon oldatba egymás után rövid idő alatt beadott DBA-, ill. DPA- mennyiségek hatására létrejövő fényintenzitás-erősítés értéke látható, ahol $A_{erősítés} = I/I_0$ és I_0 a fényintenzitás értéke DBA, ill. DPA távollétében.

E mérések feldolgozása során az alábbi eredményeket kaptuk: Az $1/I$ vs. $1/[C]$ ábrázolásból Merkel és Kearns[21] szerint kiszámítottuk a végtelen szenzibilizátorkoncentrációkhoz tartozó fényintenzitást (I_{lim}) és ennek felhasználásával a DPA ill. DBA fluoreszcenciahatásfokának (ϕ_F) ismeretében, Steinmetzer és munkatársai[22] egyenletének segítségével, a triplett és szingulett



4. ábra

A fényerősítés (A) függése a DBA (- - -), illetve DPA (—) koncentrációjától toluolban, 80°C-on, $[AIBN]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ M

gerjesztett állapotok arányát:

$$\frac{\phi_*^T}{\phi_*^S} = \frac{I_{lim}^{DBA}}{I_{lim}^{DPA}} \frac{\phi_F^{DPA}}{\phi_F^{DBA}} \left(1 + \frac{k_q^{TT}}{k_{ET}^{TS}}\right) \approx 10.5 \qquad \text{(I)}$$

Megjegyezzük, hogy míg ϕ_F^{DPA} értéke közel 1 és nem függ a hőmérséklettől, ϕ_F^{DBA} értéke hőmérsékletfüggő ($E = -16.7$ kJ/mol); valamint DBA esetén triplett–triplett kioltással (k_q^{TT}) is számolni kell. Berenfeld[23] adatait felhasználva $k_q^{TT}/k_{ET}^{TS} \sim 2$.

Az $1/A$–1 vs. $1/[C]$ ábrázolásból Vasziljev[4] szerint a tengelymetszet és iránytangens hányadosa megadja a $k_{ET}\tau_D$ szorzat értékét (itt τ_D a donor élettartama és k_{ET} az energiaátadás sebességi együtthatója). Ha a szingulett benzaldehid → DPA energiaátadás sebességi együtthatóját a diffúziós sebességi állandóval (toluol esetén $\sim 3.5 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$) vesszük azonosnak, akkor a szingulett benzaldehid élettartama $\sim 4 \cdot 10^{-9}$ s, ez igen jól egyezik az irodalmi[21] $5 \cdot 10^{-9}$ s értékkel.

Ugyanezt az eljárást alkalmazva, DBA esetén a tengelymetszet és iránytangens hányadosa: 395. Ebből, Berenfeld[23] $k_{ET}^{TS} = 2 \cdot 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$ adatát felhasználva, a triplett benzaldehid élettartama toluolban, oxigén jelenlétében

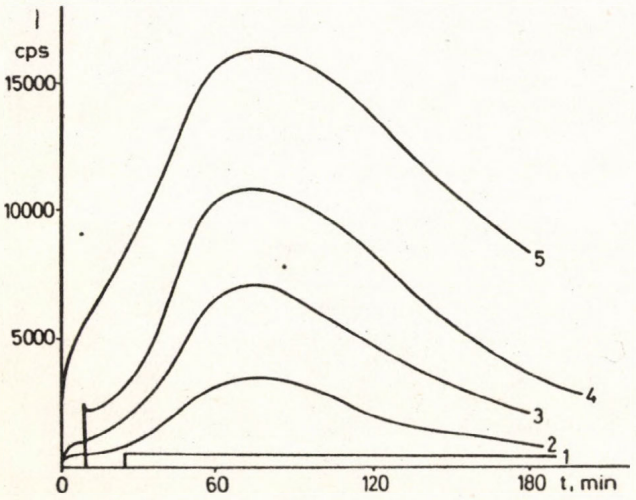
$$^3\tau_D = \frac{395}{2 \cdot 10^9} \approx 1.9 \cdot 10^{-7}\text{s} \qquad \text{(II)}$$

Ez az érték igen jó egyezést mutat a CCl_4-ben oxigénmentesen mért[21] $2.5 \cdot 10^{-5}$ s-os élettartammal, ha ez utóbbit az oxigén jelenlétéből adódó kioltási faktorral[21]

$$\left(\frac{k_{ph}}{k_q[O_2]} = 6.45 \cdot 10^{-3}\right)$$

megszorozzuk.

Míg DBA jelenlétében a kinetikai görbék teljesen szabályos lefutást mutatnak és pontosan visszaadják az AIBN bomlásának sebességi együtthatóját, addig $1 \cdot 10^{-4}$ M feletti DPA-koncentrációknál a fényintenzitás nem csökken az időben az AIBN bomlásának megfelelően, hanem növekedésnek indul. E jelenség részletesebb vizsgálatának eredményét az 5. ábra mutatja.



5. ábra

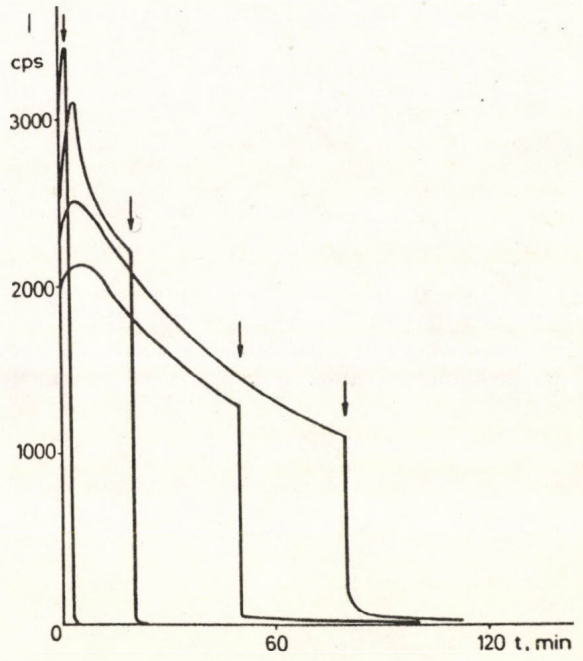
A fényintenzitás időbeli változása különböző DPA-koncentrációk esetén, 80°C-on toluolban. $[AIBN]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ M. [DPA]: 1 = $1 \cdot 10^{-4}$, 2 = $3 \cdot 10^{-4}$, 3 = $7 \cdot 10^{-4}$, 4 = $1 \cdot 10^{-3}$, 5 = $5 \cdot 10^{-3}$ M

Ebből az ábrából egyértelműen leolvasható, hogy az adott kísérleti paraméterek mellett a fényintenzitás görbének maximuma van, melynek időpontja nem függ a DPA koncentrációjától (~75 perc), intenzitása viszont $1 \cdot 10^{-4}$–$1 \cdot 10^{-3}$ M DPA-koncentráció-intervallumban egyenesen arányos ez utóbbival, míg $5 \cdot 10^{-3}$ M DPA-koncentrációnál a növekedés már kisebb. Különböző hőmérsékleteken végzett mérésekkel sikerült azt is megállapítanunk, hogy a fényintenzitás maximumhelyének időpontja nem a hőmérséklettől, hanem az iniciálási sebességtől, azaz az AIBN kezdeti koncentrációjától függ. 70°C-on, ahol e jelenség még viszonylag lassan indul, ki lehetett mérni, hogy állandó DPA-koncentráció esetén a kezdeti fényintenzitás az AIBN kezdeti koncentrációjával arányos.

E mérések alapján nagy valószínűséggel számolhatunk szingulett gerjesztett benzaldehid képződésével is a toluol AIBN-nel iniciált oxidációja folyamán, de nincs magyarázatunk az $1 \cdot 10^{-4}$ M-nél nagyobb DPA-koncentrációk esetén fellépő fényintenzitás-maximumok mibenlétére.

2. Kemilumineszcenciás mérések gyökfogó inhibitor [di-tert.-butil-p-cresol] (DTBC) jelenlétében

Gyökfogó inhibitor alkalmazásával megállapítható, hogy egy kémiai folyamat gyökös vagy molekuláris (ionos) úton megy-e végbe. Mivel már tudjuk, hogy szenzibilizátor nélkül nem kapunk mérhető fényintenzitást, viszont DBA ill. DPA alkalmazása esetén teljesen eltérő KL kinetikát kapunk, mindkét esetben megvizsgáltuk a DTBC inhibitor hatását, utóbbit különböző időpontokban, azonos koncentrációban ($1 \cdot 10^{-2}$ M) adagolva ugyanolyan összetételű, de mindig új reakcióelegyhez. A DTBC adagolásának hatását a DBA-t tartalmazó reakcióelegy KL kinetikájára a 6. ábra mutatja.

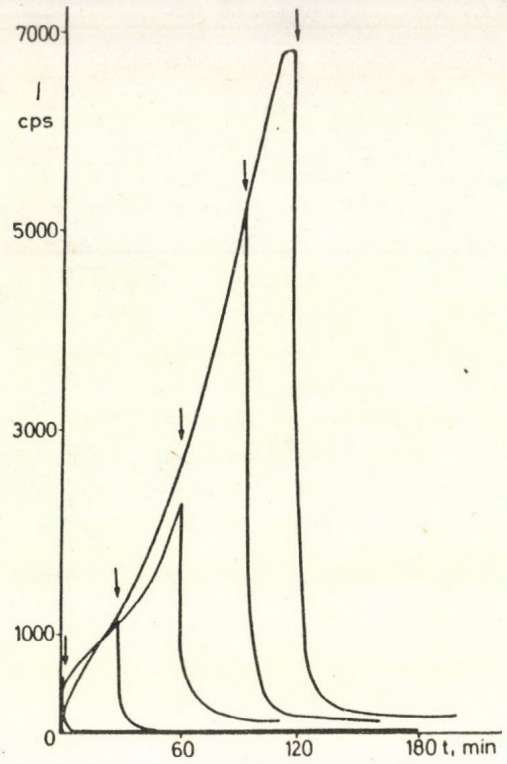


6. ábra

$1 \cdot 10^{-2}$ M DTBC adagolásának hatása a fényintenzitásra a toluol $2 \cdot 10^{-2}$ M AIBN-nel iniciált oxidációjában, 80°C-on, $1 \cdot 10^{-3}$ M DBA jelenlétében. A DTBC-adagolás időpontjait (2., 20., 50., 80. perc) nyíl jelzi

Ezen jól látható, hogy a DTBC hozzáadásakor a fényintenzitás szinte pillanatszerűen esik le egy igen alacsony, de a reakcióidő előrehaladtával kissé növekvő értékre. Ennek alapján a KL fény >90%-os gyökös folyamatból származik.

Ugyanilyen vizsgálatok eredményei DPA-t tartalmazó reakcióelegy esetén a 7. ábrán láthatók. Eltekintve az alapkinetika ellentétes jellegétől, első ránézésre a DTBC-adagolás hatása nagyon hasonló a DBA esetében tapasztaltakhoz és azt bizonyítja, hogy a KL fényintenzitás nagy része gyökös folyamatok következménye még ott is (90 és 120 perc), ahol a DPA jelen-

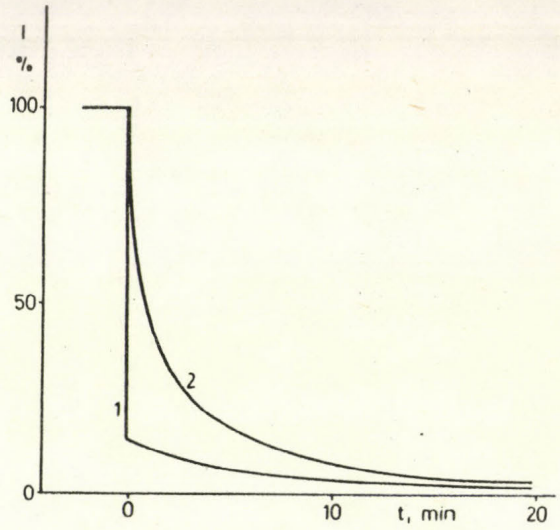


7. ábra

$1 \cdot 10^{-2}$ M DTBC adagolásának hatása a fényintenzitásra a toluol $2 \cdot 10^{-2}$ M AIBN-nel iniciált oxidációjában, 75°C-on, $1 \cdot 10^{-3}$ M DPA jelenlétében. A DTBC-adagolás időpontjait (2., 30., 60., 90., 120. perc) nyíl jelzi

léte fényintenzitás-maximumot idéz elő. Ha azonban részletesebbn összehasonlítjuk a DBA (80. perc) és DPA (90. perc) esetén észlelt lecsengési görbéket (8. ábra), akkor rögtön szembetűnik, hogy DBA esetén a lecsengési görbe „sarkos" és a primer gyökfogó folyamat által okozott fényintenzitás-csökkenés a „maradék fény" lecsengésétől jól elkülöníthető, ugyanakkor DPA esetén csak egy monoton lecsengési görbe figyelhető meg. Mindezekből a megfigyelésekből az a következtetés vonható le, hogy míg DBA esetén csak a fényerősítés tisztán fizikai folyamata (gerjesztési energia átadás) következik be, ugyanakkor DPA esetén ehhez valószínűleg még egy eddig nem tisztázott kémiai folyamat is kapcsolódik, mely a maximumon átmenő KL kinetikában és a lecsengési görbe eltérő viselkedésében is megnyilvánul. A DTBC inhibitort arra is felhasználtuk, hogy meghatározzuk az AIBN bomlás gyökhasznosítási tényezőjét (e) toluolban. Ez az érték a vizsgált hőmérséklettartományban 0.6-nek adódott.

3. Kemilumineszcenciás mérések trifenil-foszfin (ϕ_3P) peroxidbontó ágens jelenlétében



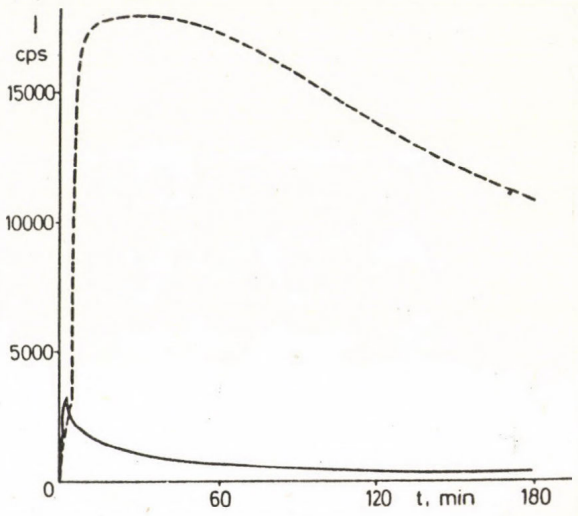
8. ábra

DTBC-adagoláskor kapott KL lecsengési görbék összehasonlítása. (1) DBA (80. perc); (2) DPA (90. perc)

Ismeretes[24,25], hogy ϕ_3P jelenlétében a hidroperoxidok gyorsan elbomlanak, miközben ϕ_3PO és a megfelelő alkohol keletkezik

$$X\text{-}OOH + \phi_3P \rightarrow X\text{-}OH + \phi_3PO \qquad (4)$$

ahol X valamilyen szerves csoport, de lehet H is.

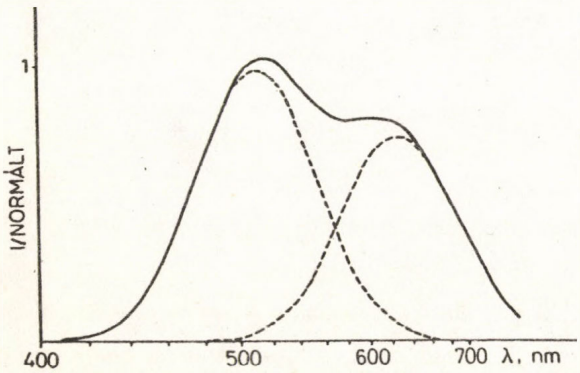


9. ábra

A KL fény időbeli változása a toluol $2 \cdot 10^{-2}$ M AIBN-nel iniciált oxidációjában $1 \cdot 10^{-2}$ M trifenilfoszfin jelenlétében. —: 80°C; - - -: 75°C, $1 \cdot 10^{-3}$ M DPA

Előző vizsgálatainkból[2] tudjuk, hogy az e reakcióban képződő ϕ_3PO szenzibilizátor tulajdonságú vegyület, ezért hatását az AIBN-toluol rendszer KL kinetikájára megvizsgáltuk nemcsak DPA jelenlétében, hanem távollétében is. Az eredményeket a 9. ábrán mutatjuk be. Mint látható, a ϕ_3P jelenléte drasztikusan megváltoztatja a KL fény kinetikáját, amennyiben DPA jelenlétében sem észlelhető maximum (lásd 7.

ábra), emellett mindkét görbe leszálló ága jól visszaadja az AIBN bomlásának sebességi állandóját ($1.34 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} 80°C-on, ill. $7.13 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} 75°C-on). A két kinetikai görbe intenzitásviszonyai közti különbséget a DPA jelenléte okozza, mely csak mint szenzibilizátor fejti ki hatását. Másszóval e mérések arra utalnak, hogy egyrészt a toluol AIBN-nel iniciált oxidációjában hidroperoxidok is képződnek, másrészt ezeknek valamilyen módon közük van ahhoz a kémiai folyamathoz, amelynek során DPA jelenlétében a KL fényintenzitás kinetikai görbéjének maximuma van.



10. ábra
A KL fény spektruma a toluol AIBN-nel iniciált oxidációjában. $t = 80°C$; $[AIBN]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ M

4. Az AIBN/toluol rendszer KL fényének spektruma

A spektrum felvételéhez az előző közleményünkben[1,2] már leírt berendezést használtuk. A spektrum a rendkívül kis fényintenzitás miatt csak igen nehezen volt mérhető. Az adatok számítógépes feldolgozása alapján kapott spektrumot a 10. ábra mutatja. Szembetűnő, hogy a spektrum nem tartalmaz sávokat a 4–500 nm-es területen (gerjesztett aldehid), csak 500 nm felett. Ez utóbbiak valószínűleg a

$$2\ ^1\Delta(O_2) \rightarrow 2\ ^3\Sigma(O_2) + h\nu \qquad (5)$$

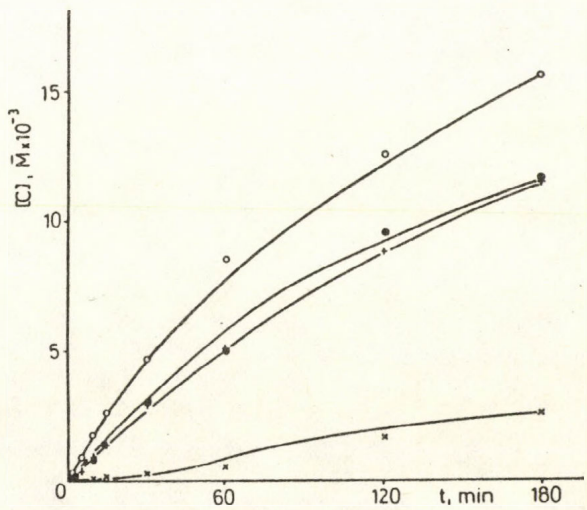
reakció különböző átmeneteihez tartozó sávok[26] és a szingulett oxigén képződhet mind primer gyök-kombinációs-, mind oxigénes kioltási reakcióban.

Irodalmi adatok alapján a gerjesztett benzaldehid sávjának hiánya nem meglepő, mivel Merkel és Kearns[21] adatai szerint a fluoreszcencia hatásfoka kisebb, mint 10^{-6} és így nem különböztethető meg a háttértől, foszforeszcencia pedig azért nem észlelhető, mert a triplett benzaldehidet mind az oxigén, mind a toluol (reverzibilis exciplex képződése útján[25]) kioltja.

5. A termékeloszlás vizsgálata

Mint azt a fejezet elején említettük, e KL méréseket komplex analitikai vizsgálatokkal kapcsoltuk össze. Ennek során az alábbi vegyületek képződését ill. eltűnését tudtuk nyomon követni: 2-cianopropil-2-hidroperoxid (rOOH), H_2O_2, benzaldehid (ϕCHO) benzilalkohol (ϕCH_2OH), benzil-hidroperoxid (ϕCH_2OOH), benzoesav (ϕCOOH).

Ismeretes,[27,28] hogy az AIBN bomlásakor képződő $rO_2^\bullet$-gyökök hidrogént szakítanak le a jelenlevő szénhidrogénből és ekkor belőlük rOOH képződik. Ez utóbbi vízoldható lévén, vízzel kirázható a benzil-hidroperoxid mellől és külön mérhető jodometriásan. E mérések eredményei azt mutatják, hogy gyakorlatilag az összes képződött $rO_2^\bullet$ a toluollal reagál és ennek következtében kölcsönös kombinációs reakciójuk első közelítésben elhanyagolható. Ugyanakkor megfigyeltük, hogy magasabb hőmérsékleteken az rOOH-ra számított aktív oxigén mennyisége a reakció előrehaladtával tendenciózusan meghaladja a 100%-ot. Mivel e többlet nem lehet rOOH, figyelembe véve a vízoldhatóságát, igen valószínű, hogy a toluol oxidációja során H_2O_2 is keletkezik kis mennyiségben. Ezt a H_2O_2-t sikerült Mo-vegyülettel alkotott komplexe alapján[29] UV-spektrofotometriával megmérnünk és megállapítottuk, hogy koncentrációja nem haladja meg a $3–4 \cdot 10^{-4}$ M-t, viszont maximumot mutat kb. abban az időintervallumban, ahol a DPA-t tartalmazó reakcióelegyek KL intenzitása is tetőzik.



11. ábra
A termékfelhalmozódási görbék a toluol AIBN-nel iniciált oxidációjában. $t = 80°C$, $[AIBN]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ M, o: benzaldehid, •: benzalkohol; +: benzilhidroperoxid, ×: benzoesav, —: számítógéppel szimulált görbék

A 11. ábrán láthatjuk a ϕ-CH_2OOH, ϕ-CHO, ϕ-CH_2OH és ϕ-COOH HPLC-vel mért felhalmozódási görbéit 80°C-on végzett kísérlet esetén. Mint látható, a primeren keletkező 3 termék görbéje extrémum nélküli, és megfelel az AIBN bomlási görbéjének, ugyanakkor a ϕ-COOH görbéjén a 90. perc táján, inflexió látható. Ez az időpont kb. azonos a DPA jelenlétében mért fényintenzitás-maximum idejével. Megfigyelhető azonban a Russell-féle letörési reakció alapján várható 1:1 aldehid/alkohol aránytól való eltérés. Ez az arány a hőmérséklettől függően változik, elsősorban azért, mert magasabb hőmérsékleten több benzaldehid oxidálódik benzoesavvá. A termékfelhalmozódás alapján számított láncchossz (75–90°C): 2±0.2.

A toluol oxidációjának mechanizmusa

Mindezen adatok alapján a toluol AIBN-nel iniciált oxidációjának mechanizmusa a folyamat kezdeti szakaszában az alábbi módon adható meg.

Az iniciátor bomlás és a láncátadás a toluolra ismert, illetve kísérletileg bizonyított[2,30].

$$AIBN \rightarrow \overline{2r^\bullet + N_2} \qquad (6)$$

$$\overline{2r^\bullet + N_2} \rightarrow \text{kalitkatermékek} + N_2 \qquad (6a)$$

$$\overline{2r^\bullet + N_2} \xrightarrow{O_2} 2rO_2^\bullet + N_2 \qquad (6b)$$

$$rO_2^\bullet + \phi CH_3 \xrightarrow{k_7} rOOH + \phi CH_2O_2^\bullet \qquad (7)$$

k_7 értékét Howard és Ingold[19] 30°C-on illetve Opeida[31] 75°C-on a kumil-peroxid-gyök és toluol közti reakcióra megadott adatai alapján a (III) egyenlet szerint számítottuk ki.

$$k_7 = 1.52 \cdot 10^9 \cdot e^{\frac{-60668\,J/mol}{RT}} \qquad (III)$$

A következő lépés a benzil-hidroperoxid képződése

$$\phi CH_2O_2^\bullet + \phi CH_3 \rightarrow \phi CH_2OOH + \phi CH_2O_2^\bullet \qquad (8)$$

valamint a benzaldehid és benzil-alkohol képződéséhez vezető reakció:

$$2\phi CH_2O_2^\bullet \rightarrow \phi CHO + \phi CH_2OH + O_2 \qquad (9)$$

A k_8 értékének meghatározásához egyrészt ismernünk kell k_9 értékét, másrészt feltételezzük, hogy a benzil-hidroperoxid termikus és indukált bomlása a reakció kezdeti szakaszában elhanyagolható[32,33]. Ebben az esetben ugyanis a (IV) egyenlet integrálható

$$\left(\frac{d[\phi CH_2OOH]}{dt}\right)_0 = k_8[\phi CH_2O_2^\bullet][\phi CH_3] \qquad (IV)$$

és lineáris összefüggés kapható a

$$[\phi CH_2OOH]_t = \frac{B}{b}(1 - e^{-bt}) \qquad (V)$$

képződött benzil-hidroperoxid koncentrációja és az AIBN elbomlott mennyisége között (V. egyenlet). Itt $B = k_8[\phi CH_3](w_i^0/2k_9)^{1/2}$, $b = k_6/2$ és w_i^0 a kezdeti iniciálási sebesség. A kapott egyenesek bizonyítják, hogy a benzil-hidroperoxid bomlása ilyen kis konverzióknál (<1%) valóban elhanyagolható). A számítógépes egyenesillesztés eredményeképpen kapott $B \equiv w_8^0$ értékek logaritmusait $1/T$ függvényében ábrázolva megkapjuk a $k_8\sqrt{\frac{k_6}{2k_9}}$ sebességi együttható komplexum aktiválási energiáját és A faktorát:

$$k_8\sqrt{\frac{k_6}{2k_9}} = (7.13 \pm 1.76) \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{(118825 \pm 2100)\,J/mol}{RT}} \qquad (VI)$$

Miután k_6 hőmérsékletfüggése az irodalomból[30] ismert, a $k_8/(2k_9)^{1/2}$ hőmérsékletfüggése is kiszámítható:

$$k_8/(2k_9)^{1/2} = (9.1 \pm 2.0) \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{(53270 \pm 2730)\,J/mol}{RT}} \qquad (VII)$$

A további számításokhoz a (9) reakció sebességi együtthatójának — vagy ezen együttható Arrhenius paramétereinek — ismerete elengedhetetlen. Az irodalomban közvetlen mérésből származó adat nem létezik, mivel a toluol oxidációja Howard és Ingold[19] szerint túl lassú a meghatározáshoz, ezért javaslata alapján a p-xilol esetén mért sebességi együtthatóval vesszük azonosnak: $2k_9$ (30°C-on) = $3 \cdot 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$. Ugyanerre Kenigsberg és társai[34] a következő Arrhenius egyenletet adják meg:

$$2k_9 = 8.9 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{16860\,J/mol}{RT}}.$$

Ebből számítva $2k_9$ (80°C-on) = $2.8 \cdot 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$. E két érték összevetése alapján arra kell következtetnünk, hogy benzilperoxid gyökök esetén a letörési reakció hőmérsékletfüggésének aktiválási energiája elhanyagolható. E meggondolás alapján (VII)-ből

$$k_8 = 1.52 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{(53270 \pm 2730)\,J/mol}{RT}} \qquad (VIII)$$

és ebből k_8 értéke különböző hőmérsékletekre:

T (K)	303	348	353	358	363
k_8 ($M^{-1}s^{-1}$)	7.10^{-2}	1.18	1.53	1.98	2.54

A 303 K-re kapott érték közel van a Howard[19] által megadott $8 \cdot 10^{-2}$ $M^{-1}s^{-1}$ értékhez és a

hidrogén-leszakítási reakcióra kapott aktiválási energia értéke jól egyezik a Gadelle és Clément[28] által találttal.

A (9) reakció nem ad magyarázatot arra, hogy az aldehid/alkohol arány miért nagyobb egynél, továbbá azt sem vettük figyelembe, hogy a másodlagos reakcióban képződő benzoesav valószínűleg a benzaldehid további oxidációjából származik és nem ismeretes a kis koncentrációban megtalált H_2O_2 képződésének mechanizmusa sem.

E kérdések megválaszolása érdekében olyan további láncfolytatási és/vagy letörési reakciókkal kell számolnunk, melyek a kívánt termékekhez vezetnek. Ami a láncfolytatási lépéseket illeti, a benzil-hidroperoxid peroxidgyökök által indukált bomlását már kizártuk, de kis sebességi állandója[35] miatt nem számolhatunk a benzilalkohol peroxidgyökök által indukált bomlásával sem.

A Nangia és Benson[36] által α-hidrogént tartalmazó peroxidgyökök letörésére javasolt ún. „Zwitter-ionos" mechanizmus, mely egyaránt tartalmaz exoterm hőszinezetű letörési és láncfolytatási lépéseket, jelen esetben nem alkalmazható, mert első lépése:

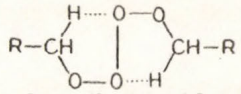
$$2\phi CH_2O_2^{\bullet} \rightarrow \phi CH_2OOH + \phi\,\overline{CHOO} \qquad (10)$$

mindössze 4–8 kJ/mol aktiválási eneriájú és ez ellentmondásban van kísérleti eredményeinkkel (VI, VII, VIII egyenlet).

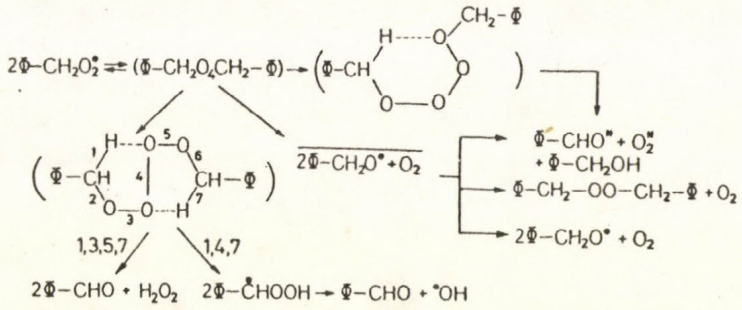
A másik lehetőség a Bennett és Summers[37] által javasolt mechanizmus, melynek felvetésére az késztette őket, hogy szekunder alkil-peroxidgyökök letörési reakciójában képződő termékekben az alkohol/keton arány csak szobahőmérséklet körül 1:1, egyébként erősen változik a hőmérséklettel mindkét irányban. Ezt a mechanizmust Beljakov[18] is felveti, de csak mint elvi lehetőséget.

A toluol AIBN-nel iniciált oxidációjában ilyen megfigyelésekre a kis vizsgált hőmérséklettartomány miatt nem volt módunk, de azt a termékanalízis egyértelműen mutatta, hogy a reakció elején az alkohol/aldehid arány ~0.55.

Bennett és Summers szerint *szek*-alkilperoxid gyökök esetén alacsony hőmérsékleten nem a Russell által javasolt 6-os gyűrűt tartalmazó átmeneti állapot, hanem a két öttagú-gyűrűs átmeneti állapot válik meghatározóvá.



Mivel a benzil-peroxid-gyökök két térbeli gátlás nélküli α-hidrogént tartalmaznak, arra gondolunk, hogy kísérleti körülményeink között mindkét típusú átmeneti állapot könnyen létrejöhet és így a következő reakciók mehetnek végbe:



Így a Russel-típusú letörés (9. reakció) mellett még az alábbi folyamatokkal számolhatunk:

$$2\phi CH_2O_2^{\bullet} \rightarrow \phi CH_2OOCH_2\phi + O_2 \qquad (11)$$

$$2\phi CH_2O^{\bullet} + O_2 \qquad (12)$$

$$2\phi^{\bullet}CHOOH \qquad (13)$$

$$2\phi CHO + H_2O_2 \qquad (14)$$

melyek mind exoterm reakciók. Tekintettel azonban arra, hogy a termékek között dibenzilperoxid nem volt kimutatható, a (11) reakcióval mégsem számolunk. Ami a (12–14) reakciók sebességi együtthatóit illeti, azt kell tekintetbe vennünk, hogy az irodalmi adatok alapján elfogadott $2k_t = 2.8 \cdot 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ érték most már a $2k_9 + 2k_{14} = \alpha 2.8 \cdot 10^8 + (1-\alpha)2.8 \cdot 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ értékek összege. Mivel a kísérleti adatok alapján w_9 és w_{14} összemérhető nagyságúak, azt mondhatjuk, hogy $2k_9$ és $2k_{14}$ értéke nagyságrendileg $\sim 1 \cdot 10^8\ M^{-1}s^{-1}$. k_{12} és k_{13} értéke termokémiai megfontolások alapján[38] ennél lényegesen kisebb ($2\text{–}4 \cdot 10^7\ M^{-1}s^{-1}$). Itt kell megjegyezzük, hogy az a következtetésünk, miszerint a letörési reakció hőmérsékletfüggése közel zérus, egyáltalán nem jelenti azt, hogy k_9 és k_{14} hőmérsékletfüggése

zérus. Mindössze arról van szó, hogy irodalmi adatok[38] alapján nem zárható ki az a feltételezés, hogy ez pozitív és negatív aktiválási energiájú részfolyamatok eredőjeként adódik.

Ha elfogadjuk, hogy primer peroxid-gyökök kombinációs reakciója mindkét típusú átmeneti állapoton keresztül lejátszódhat, akkor ezzel nemcsak a H_2O_2 képződésére kapunk magyarázatot, hanem Mendenhallnak[41] arra a megfigyelésére is, mely szerint primer peroxid-gyökök kombinációs reakciójában kb. feleannyi szingulett oxigén képződik, mint szekunder peroxidgyökök esetén.

A (12) és (13) reakciókban képződő gyökök további láncfolytatási lépésekben benzil-peroxidgyökökké konvertálódnak, miközben benzil-alkohol illetve benzaldehid képződik. k_{15} és k_{17} értékét első közelítésben a Druliner és társai[39] által

$$\phi CH_2O^\bullet + \phi CH_3 \xrightarrow{O_2} \phi CH_2OH + \phi CH_2O_2^\bullet \quad (15)$$

$$\phi^\bullet CHOOH \rightarrow \phi CHO + {}^\bullet OH \quad (16)$$

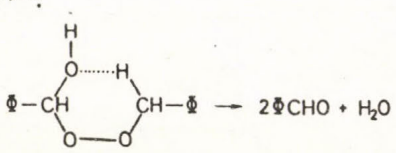
$${}^\bullet OH + \phi CH_3 \xrightarrow{O_2} \phi CH_2O_2^\bullet + H_2O \quad (17)$$

ciklohexil-oxi gyök és toluol reakciójára megadott adatok alapján számítottuk és értéke 80°C-on kb. $1 \cdot 10^6$ $M^{-1}s^{-1}$. A (16) reakció analóg az alkoxigyökök β-hasadásával, de mivel nem C–C, hanem O–O kötés hasad és a reakció exoterm, a sebességi együttható 1–2 nagyságrenddel nagyobb lehet az utóbbi esetben.

Ami a benzoesav képződését illeti, mivel kezdeti képződési sebessége zérus, valószínű, hogy másodlagos reakcióval van dolgunk, melynek során a benzaldehid oxidálódik tovább benzoesavvá.

A benzaldehid → benzoesav átalakulás mind gyökös, mind molekuláris úton lejátszódhat. A gyökös átalakulás perbenzoesavon át vezető folyamata az irodalomban[42] jól ismert, jelen esetben azonban ez az út nem lehet számottevő, mivel az oxidációs elegyekben nem találtunk az analízis során mérhető mennyiségű perbenzoesavat.

A molekuláris út az aldehidek és hidroperoxidok között lejátszódó addíciós reakción alapul[43,44]:

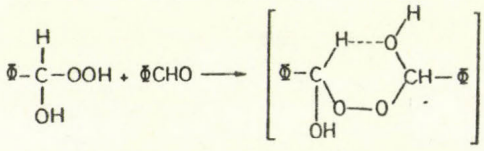


(18)

Benzoesavat csak akkor kapunk, ha a toluol oxidációja során képződött hidrogén-peroxid reagál a benzaldehiddel:

$$\phi CHO + HOOH \rightleftharpoons \phi\text{-}\underset{OH}{\overset{H}{C}}\text{-}OOH \quad (19)$$

Ez az adduktum elvben elbomolhat benzoesavvá és vízzé, de az átmeneti állapot 4-es gyűrűt tartalmazna, ezért ez az út kevéssé valószínű. Feltételezzük, hogy az adduktum még egy molekula benzaldehiddel reagál,



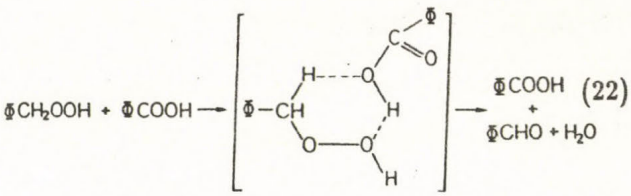
(20)

majd 3 kötés szakadásával elbomlik

$$[\phi CH(OH)OO(OH)CH\phi] \rightarrow \phi COOH + H_2O + \phi CHO \quad (21)$$

Ez a reakciósor a benzoesav által gyakorolt protonkatalízis útján — tehát ionosan is végbemehet és ebben az esetben megvan a lehetőség arra, hogy DPA jelenléte esetén CT-komplex alakuljon ki, mely gerjesztett DPA képződéséhez vezethet. Ez egy lehetséges magyarázata a DPA jelenlétében észlelt KL intenzitásmaximumoknak.

Végezetül a benzoesav jelenléte miatt a benzil-hidroperoxid katalitikus bomlásával is számolnunk kell[45].



(22)

A kísérleti eredmények és a belőlük levont következtetések alapján a toluol iniciált oxidációjának leírására kis konverziónál kísérleti körülményeink között az 1. táblázatban leírt mechanizmust javasoljuk.

A felsorolt adatokból kitűnik, hogy a mechanizmus mindegyik reakciója exoterm és a differenciálegyenlet-rendszer GEAR-módszerrel végzett számítógépes megoldása[46] a termékfelhalmozódási görbéket 5–10%-os pontossággal reprodukálta.

A szerzők köszönetüket fejezik kis *Tamás Józsefnek*, a tömegspektrometriás mérések elvégzésében és értékelésében nyújtott segítségéért, valamint a *Magyar Tudományos Akadémiának*, mely az 1005 számú OTKA kutatási szerződéssel a vizsgálatokat anyagilag támogatta.

1. táblázat

A toluol AIBN-nel iniciált oxidációjának leírására javasolt mechanizmus

Reakció sorszáma	Reakció	Reakcióhő (ΔH_0) kJ/mol	A számítógépes szimulációban használt sebességi állandók ($M^{-1}s^{-1}$) 75°C	80°C	85°C	90°C	Hivatkozás
(6,6b)*	AIBN $O_2 \rightarrow 2rO_2^{\bullet}+N_2$	-144	$4.27\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-5}$	$1.48\cdot10^{-4}$	$2.69\cdot10^{-4}$**	29
7	$rO_2^{\bullet}+\phi CH_3 \quad O_2 \rightarrow rOOH+\phi CH_2O_2^{\bullet}$	-72	$2.9\cdot10^{-1}$	$4\cdot10^{-1}$	$5.4\cdot10^{-1}$	$7.3\cdot10^{-1}$	19,31
8	$\phi CH_2O_2^{\bullet}+\phi CH_3 \quad O_2 \rightarrow \phi CH_2OOH+\phi CH_2O_2^{\bullet}$	-72	1.26	1.58	1.95	2.45	saját
9	$2\phi CH_2O_2^{\bullet} \rightarrow \phi CHO+\phi CH_2OH+O_2$	-398			$1\cdot10^{8}$		19,34
12	$2\phi CH_2O_2^{\bullet} \rightarrow 2\phi CH_2O^{\bullet}+O_2$	-20	$3.4\cdot10^{7}$	$4\cdot10^{7}$	$4.7\cdot10^{7}$	$5.5\cdot10^{7}$	38
13	$2\phi CH_2O_2^{\bullet} \rightarrow 2\phi^{\bullet}CHOOH$	-64	$4.15\cdot10^{7}$	$3.8\cdot10^{7}$	$3.55\cdot10^{7}$	$3.27\cdot10^{7}$	38
14	$2\phi CH_2O_2^{\bullet} \rightarrow 2\phi CHO+H_2O_2$	-453			$4\cdot10^{7}$		19,34
15	$\phi CH_2O^{\bullet}+\phi CH_3 \quad O_2 \rightarrow \phi CH_2OH+\phi CH_2O_2^{\bullet}$	-134	$7.6\cdot10^{5}$	$8.7\cdot10^{5}$	$1\cdot10^{6}$	$1.15\cdot10^{6}$	39
16	$\phi^{\bullet}CHOOH \rightarrow \phi CHO+{}^{\bullet}OH$	-78			$1\cdot10^{7}$**		becslés
17	${}^{\bullet}OH+\phi CH_3 \quad O_2 \rightarrow \phi CH_2O_2^{\bullet}+H_2O$	-141	$7.6\cdot10^{5}$	$8.7\cdot10^{5}$	$1\cdot10^{6}$	$1.15\cdot10^{6}$	39
(19,20,21)	$2\phi CHO+H_2O_2 \rightarrow \phi COOH+\phi CHO+H_2O$	-339			$1\cdot10^{-1}$		43,44
22	$\phi CH_2OOH+\phi COOH \rightarrow \phi CHO+H_2O+\phi COOH$	-244			$8\cdot10^{-3}$		45

* A ( ) több elemi reakció összevonását jelenti; a képződött gyökök O_2 addícióját egybevontuk a gyök képződési reakciójával.

** Az itt szereplő sebességi állandók dimenziója: s^{-1}.

Összefoglalás

Megállapítottuk, hogy a dibenzil-diazén (ω,ω'-azotoluol) inert oldószerben, oxigénatmoszférában végzett bontása nem használható a benzil-peroxid-gyökök reakcióinak kemilumineszcenciás vizsgálatára, mert protonkatalízis hatására gyorsan benzal-benzil-hidrazonná alakul.

A toluol AIBN-nel iniciált oxidációjának kemilumineszcenciás vizsgálata során kimutattuk, hogy mind szingulett, mind triplett gerjesztett állapotú benzaldehid képződik (arányuk ~1/10.5). Toluolban a szingulett benzaldehid élettartama $\sim4\cdot10^{-9}$ s, míg a tripletté $\sim1.9\cdot10^{-7}$ s.

Megállapítottuk, hogy a toluol oxidációja során H_2O_2 is keletkezik és 10^{-4} M-nél nagyobb DPA-koncentráció esetén a KL görbe maximumon megy át. A KL fény spektrumában a gerjesztett benzaldehid fénye valószínűleg az oxigén és a toluol erős kioltó hatása miatt nem észlelhető.

HPLC-analízissel benzaldehid, benzil-alkohol, benzil-hidroperoxid, ill. benzoesav képződését mutattuk ki. Feltűnő volt, hogy mindig jóval több benzaldehid képződött, mint benzil-alkohol. E tény részletesebb elemzése alapján, valamint a H_2O_2 és a benzoesav képződésének körülményeit figyelembe véve arra a következtetésre jutottunk, hogy esetünkben a benzil-peroxid-gyökök nemcsak a Russell-mechanizmus szerint kombinálódnak, hanem a Bennett és Summers által javasolt két öttagú gyűrűt tartalmazó átmeneti komplexen keresztül is. A toluolból benzil-peroxid-gyökkel történő hidrogén leszakítási reakció aktiválási energiája ~53 kJ/mol és a sebességi együttható értéke nem különbözik lényegesen az etil-benzol hasonló reakciójában mért értéktől.

Chemiluminescence spectrometry of radical reactions, III. Chemiluminescence in the combination reaction of benzylperoxy radical.

G. Vasvári and *D. Gál*

It has been established that the decomposition of dibenzyl-diazene (ω,ω'-azotoluene) in inert solvent and oxygen atmosphere is unsuitable for studying the termination of benzylperoxy radicals by chemiluminescence (CL) since it is transformed into benzal-benzylhydrazone due to proton catalysis by the benzoic acid formed.

The CL study of the oxidation of toluene initiated by AIBN has shown that both triplet and singlet benzaldehyde is formed (T/S ~10.5). The lifetimes in toluene are: $\tau^S \sim 4\cdot10^{-9}$ s and $\tau^T \sim 1.9\cdot10^{-7}$ s.

During the initiated oxidation of toluene H_2O_2 is also formed and the kinetic curve of the CL light shows a maximum at [DPA] > 10^{-4} M. The CL spectrum of the oxidation of toluene lacks both the fluorescence and phosphorescence peaks of the excited benzaldehyde. (Possibly due to the very low efficiency of photon emission and very strong quenching by O_2 and toluene.)

Analysis of product distribution by HPLC revealed the formation of benzaldehyde, benzylalcohol, benzylhydroperoxide and benzoic acid. Since the aldehyde/alcohol ratio is always higher than 1, a detailed study of all circumstances led us to the conclusion that benzylperoxy radicals terminate both by the Russell-mechanism and by the two five-membered rings containing a transition state suggested by Bennett and Summers.

The activation energy of hydrogen abstraction from toluene by benzylperoxy radicals is ~53 kJ/mol and the rate constant of this reaction does not differ essentially from that of the same reaction of ethylbenzene.

IRODALOM

1 *Vasvári G., Kuramshin, E.M., Vidóczy T., Gál D.*: Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 253. 1987.
2 *Vasvári G., Holly S., Vidóczy T., Bencsura Á., Gál D.*: Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 345. 1987.
3 *R.E. Kellogg*: J. Am. Chem. Soc., *91.* 5433. 1969.
4 *R.F. Vassiljev*: Prog. in React. Kin. Pergamon Press, Oxford-New York, 1967.
5 *V.Ya. Shlyapintokh, D.N. Karpukhin, L.M. Postnyikov, I.V. Zakharov, A.A. Vishutinskii, V.F. Tsepalov*: Chemiluminescence studies of slow chemical processes (Nauka, Moscow, 1966)
6 Org. Synth. Coll., Vol. II. p. 395, Wiley, New York, 1948.
7 *G.H. Daub, L.F. Cannizzo*: J. Org. Chem., *47.* 5034. 1982.
8 *G. Vasvári, I.P. Hajdú, D. Gál*: JCS Dalton Trans., 465. 1974.
9 *G. Williams, A.S.C. Lawrence*: Proc. Roy. Soc. (London), *A156.* 455. 1936.
10 *H.C. Yao, P. Resnick*: J. Am. Chem. Soc., *24.* 3514. 1962; J. Org. Chem., *30.* 2832. 1965.
11 *G.E. Lewis, G.L. Spencer*: Aust. J. Chem., *28.* 1733. 1975.
12 *E. Fahr, H. Lind*: Angew. Chem., *78.* 376. 1966.
13 *J.E. Leffler, W.B. Bond*: J. Am. Chem. Soc., *78.* 335. 1956.
14 *R. Stollé, W. Reichert*: J. Prakt. Chem., *123.* 82. 1929.
15 *L. Flamigni, F. Barigelletti, S. Dellente, G. Orlandi*: J. Photochem., *21.* 237. 1983.
16 *K. Miyata, K. Nakashima, M. Koyanagi*: Memoirs of the Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. C., *15.* 153. 1986.
17 *V.A. Beljakov, V.S. Rafikova*: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR. Szer. Khim., 2445, 1974.
18 *V.A. Beljakov, R.V. Vassiljev, G.F. Fedorova*: Khim. Fiz., *6.* 645. 1987.
19 *J.A. Howard, K.U. Ingold*: Can. J. Chem., *45.* 793. 1967.
20 *G. Vasvári, E.M. Kuramshin, S. Holly, T. Vidóczy, D. Gál*: J. Phys. Chem., *92.* 3810. 1988.
21 *P.B. Merkel, D.R. Kearns*: J. Chem. Phys., *58.* 398. 1973.
22 *H.Ch. Steinmetzer, P. Lechtken, N.J. Turro*: Liebigs Ann. Chem., 1984. 1973.
23 *V.M. Berenfeld, E.V. Csumajevszkij, H.P. Gringev, Jr. I. Kurjetnyikov, E.T. Artyemjev, R.V. Dzsagacpanjan*: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR. Szer. Fiz., *34.* 678. 1970.
24 *L. Horner, W. Jurgeleit*: Ann. der Chemie, *591.* 138. 1955.
25 *R. Hiatt, R.J. Smythe, Chr. McColeman*: Can. J. Chem., *49.* 1707. 1971.
26 *M. Nakano, K. Takayama, Y. Shimizu, Y. Tsuji, H. Inaba*: J. Am. Chem. Soc., *98.* 1974. 1976.
27 *W. Pritzkow, G. Thomas, L. Willecke*: J. Prakt. Chem., *327.* 945. 1985.
28 *C. Gadelle, G. Clément*: Bull. Soc. Chim. France, 44. 1968.
29 *Mády Gy., Vetéssy Zs., Csányi L.J.*: magánközlés
30 *J.P. Van Hook, A.V. Tobolsky*: J. Am. Chem. Soc., *80.* 779. 1958.
31 *I.A. Opeida, R.V. Kucser, N.P. Mitcik*: Nyeftekhimiya, *13.* 235. 1973.
32 *W.A. Pryor, W.D. Graham*: J. Org. Chem., *43.* 770. 1978.
33 *J.A. Howard, J.H.B. Chenier*: Can. J. Chem., *58.* 2808. 1980.
34 *T.P. Kenigsberg, V.G. Ariko, N.I. Mickevics*: Dokl. Akad. Nauk B SzSzR, *24.* 817. 1980.
35 *A.N. Shandrik, N.P. Mytik, I.A. Opeida*: Kinet. Katal., *18.* 1077. 1977.
36 *P.S. Nangia, S.W. Benson*: Int. J. Chem. Kinet., *12.* 29. 1980.
37 *J.E. Bennett, R. Summers*: Can. J. Chem., *52.* 1377. 1974.
38 *D.F. Bowman, T. Gillan, K.U. Ingold*: J. Am. Chem. Soc., *93.* 6555. 1971.
39 *J.P. Druliner, P.J. Krusio, G.F. Lehr, C.A. Tolman*: J. Org. Chem., *50.* 5838. 1985.
40 *J.A. Howard, J.E. Bennett*: Can. J. Chem., *50.* 2374. 1972.
41 *Qingsan Niu, G.D. Mendenhall*: J. Am. Chem. Soc., *112.* 1657. 1990.
42 *G.E. Zaikov, J.A. Howard, K.U. Ingold*: Can. J. Chem., *47.* 3017. 1969.
43 *W.J. Farrissey, Jr.*: J. Am. Chem. Soc., *84.* 1002. 1962.
44 *M. Matsumoto, H. Kobayashi, Y. Hotta*: J. Org. Chem., *49.* 4740. 1984.
45 *E.J. Lorand, E.I. Edwards*: J. Am. Chem. Soc., *77.* 4035. 1955.
46 *L. Zalotai, F. Márta, T. Bérces, D. Halász*: Oxid. Commun., *1.* 85. 1979.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézete
Érkezett: 1991. XII. 5.
Közlésre elfogadtuk: 1991. XII. 20.

A szabad ionok, ionpárok, hidroxokomplexek mennyisége különböző pH-jú és nedvességtartalmú talajok folyadékfázisában

FILEP György

Agrártudományi Egyetem, 4032 Debrecen, Böszörményi út 138.

CSILLAG Julianna

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, 1022 Budapest, Herman Ottó út 15.

A talaj folyékony fázisa sokkomponensű, térben és időben változó összetételű elektrolitoldat. Fizikai–kémiai viselkedését jelentősen módosítják az ionok közötti elektrosztatikai kölcsönhatások és a komplexképződési reakciók.

A talajnedvességben az ionok különböző formákban (ionpárok, komplexek és szabad ionok formájában) fordulnak elő.

Ionpárok (Bjerrum szerint) akkor képződnek, ha az oldatban két ellentétes töltésű ion az átlagosnál közelebb kerül egymáshoz, s a kölcsönös vonzás energiája nagyobb lesz a termikus mozgási energiájuknál[1]. Mivel ekkor az ionok között kémiai kötés nem jön létre — csupán az elektronburok deformálódik — az ionpárok állandóan bomlanak és képződnek. A párképződés valószínűsége az ionok töltésével és az oldat töménységével nő[2,3,4]. A talajokban domináns ionok közül a SO_4^{2-} elsősorban a két- és háromvegyértékű kationokkal asszociálódik, a Na- és K-ionokkal alkotott ionpárok ($NaSO_4^-$, KSO_4^-) mennyisége csak igen tömény oldatokban számottevő. A CO_3^{2-}, HCO_3^- és a két- vagy többvegyértékű kationok között a párképződés csak lúgos közegben vagy a szokásosnál nagyobb CO_2 parciális nyomású rendszerben jelentős, egyvegyértékű kationokkal azonban ekkor is csak kismennyiségű $NaHCO_3^0$, $KHCO_3^0$ jön létre. A Cl^- és NO_3^- párképző hajlama jelentéktelen.

A fémkomplexek stabilitása — a centrális fémion és a ligandum(ok) között kialakult koordinációs kötésekből adódóan — jóval nagyobb, mint az ionpároké. A talajoldatban elsősorban a fém-fulvosavkomplexeknek, az AlF^{2+} és AlF_2^+ összetételű komplexeknek, valamint a hidratált kationok protonvesztésekor keletkező hidroxokomplexeknek van kiemelkedő szerepe. A fémorganikus- és a fluoridkomplexek mennyisége általában a savanyú vagy az erősen lúgos talajokban jelentős, a hidroxokomplexek képződésére pedig (a talajokra jellemző 4–9 pH-tartományban) csak az Al^{3+} és Fe^{3+} ionoknál számíthatunk. Ha pH<5,5: $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ és $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$; pH>7,5 esetén viszont $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$ és $[Fe(H_2O)_2(OH)_4]^-$ lehet jelen nagyobb mennyiségben[3,5].

Szabad ionoknak — első közelítésben — az említett formákban le nem kötött hidratált ionokat tekintjük.

Adott rendszerben az ionformák között dinamikus egyensúly alakul ki. Bármelyik komponens koncentrációjának változása az egyensúly eltolódásával, az arányok megváltozásával jár.

Az ionpárok, s a fémkomplexek részaránya, ill. a szabad ionok aktivitása nagymértékben befolyásolja a talajoldat-szilárd fázis közötti kölcsönhatást (az ioncsere egyensúlyát, egyes anyagok oldatbajutását) és az ionok szabad töltését, ezért az ionformák ismerete elengedhetetlen a talajtani folyamatok pontosabb értelmezéséhez.

Anyagok és módszerek

A vizsgálatokhoz különböző típusú, pH-jú és sótartalmú talajokat használtunk:

a/ agyagbemosódásos barna erdőtalaj 0–20 cm-es rétege, Ragály (a továbbiakban: erdőtalaj 1.),

b/ a ragályi minta savas kezelésével készített erősen savanyú talaj (erdőtalaj 2.)

c/ meszes csernozjom talaj 0–25 cm-es rétege, Debrecen (csernozjom) és

d/ szoloncsák–szolonyec talaj B_1 szintje, Apaj (szikes).

A talajok nedvességállapota és a folyadékfázis kinyerése

A szokásosan előkészített (2 mm-es szitán átszitált, légszáraz) talajokból telítési talajpasztát[6], illetve a maximális vízkapacitásnak (VK_{max}) és a szabadföldi vízkapacitásnak (VK_{sz}) megfelelő nedvességtartalmú mintákat

készítettünk kiforralt desztillált vízzel. Az egyensúly beállta (1 heti állás) után, a telítési talajpasztából vákuumszűréssel, a VK_{maz} és VK_{sz} nedvességállapotú mintákból pedig centrifugálással elkülönítettük a folyadékfázist. A centrifugálás minden esetben a szántóföldi növények gyökérrendszerének szívóerejét reprezentáló, 15 bar szívóerőnek megfelelő fordulatszámmal (5000–5400 fordulat/perc) történt, az általunk módosított centrifugacsövek alkalmazásával[7].

Az oldatban a Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} (és a savanyú talajoknál az Al^{3+}) mennyiségét ICP spektrométerrel, a HCO_3^--, CO_3^{2-}- és a Cl^--koncentrációt titrálással, a SO_4^{2-}-tartalmat gravimetriásan, a NO_3^--ot fotometriásan határoztuk meg.

Az ionformák számítására használt modell elve

Mivel a szokásos analitikai módszerekkel csak a kationok és anionok összes koncentrációja (c_t) mérhető, bármelyik ion "szabad", ill. ionpárok vagy komplexek formájában lévő mennyiségét, a

$$c_t = c_f + c_p + c_k \qquad (1)$$

tömegmérleg-egyenletből kiindulva, számítás útján kell megállapítani. (Az egyenletben a t index a mért összes koncentrációt; a p az ionpárokat, a k a komplexeket, az f pedig az összesből az ionpárok és komplexek mennyiségének levonása után kapott "szabad" ionkoncentrációt jelöli).

A számítási modellek alkalmazásához ismerni kell az ionpárok disszociációállandóit (K_d) és az ionok aktiválási koefficienseit (γ). A fontosabb ionpárok K_d-értéke kézikönyvekben[3,4,9,10] és több közleményben megtalálható, az ionaktivitási koefficienseket pedig a Debye–Hückel egyenlet módosított formáinak alkalmazásával lehet kiszámítani. Az aktivitási koefficiensek (γ) segítségével azután lehetővé válik a c koncentrációk átszámítása aktivitásokra (a), és megfordítva,

$$a = \gamma \cdot c, \quad \text{illetve} \quad c = \frac{a}{\gamma}. \qquad (2)$$

Az ionpárképződés K^0 termodinamikai disszociációállandóját (pl. $CaSO_4^0$ esetén) a

$$K^0_{CaSO_4^0} = \frac{[Ca^{2+}]_f \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot [SO_4^{2-}]_f \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}}{[CaSO_4^0] \cdot \gamma_{CaSO_4^0}} =$$

$$= \frac{(Ca^{2+})_f \cdot (SO_4^{2-})_f}{(CaSO_4^0)} = K'_{CaSO_4^0} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \qquad (3)$$

egyenlet fejezi ki, amelyből

$$(CaSO_4^0) = \frac{(Ca^{2+})_f \cdot (SO_4^{2-})_f}{K^0_{CaSO_4^0}}. \qquad (4)$$

Hasonló megoldásokat lehet alkalmazni a komplexegyensúlyok kifejezésére is.

Jelölések: szögletes zárójelben a c ionkoncentráció, mol/l; görbült zárójelben az a ionaktivitás, mol/l; $K'_{CaSO_4^0}$ = a koncentrációk alapján számított látszólagos egyensúlyi állandó. Mivel az ionpárok aktivitási koefficiense egynek vehető[2,3,11], a $[CaSO_4^0] = (CaSO_4^0)$.

Savanyú talajokban az Al-, Mn-, Ca- és Na-ionformák koncentrációja a mértékadó. Elméleti megfontolások alapján az alumíniumionoknál a hidroxokomplexek és az $AlSO_4^+$-ionpár jelenlétét, a többi kationnál viszont csak a kation-szulfátion párképződést tételeztük fel. Így a tömegmérleg

$$[Al^{3+}]_t = [Al^{3+}]_f + [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2]^+ + [AlSO_4^+], \qquad (5a)$$

a többi kationnál pedig (a Ca^{2+}-hoz hasonlóan)

$$[Ca^{2+}]_t = [Ca^{2+}]_f + [CaSO_4^0] \qquad (5b)$$

alakban írható.

Semleges és lúgos közegben a Ca-, Mg-, Na-ionok, ill. a hidrogénkarbonát-, karbonát- és szulfátionok közötti asszociációt vettük figyelembe. Ennek megfelelően a tömegmérleg:

$$[Ca^{2+}]_t = [Ca^{2+}]_f + [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+] + [CaSO_4^0] \qquad (6a)$$

és

$$[Na^+]_t = [Na^+]_f + [NaCO_3^-] + [NaHCO_3^0] + [NaSO_4^-]. \qquad (6b)$$

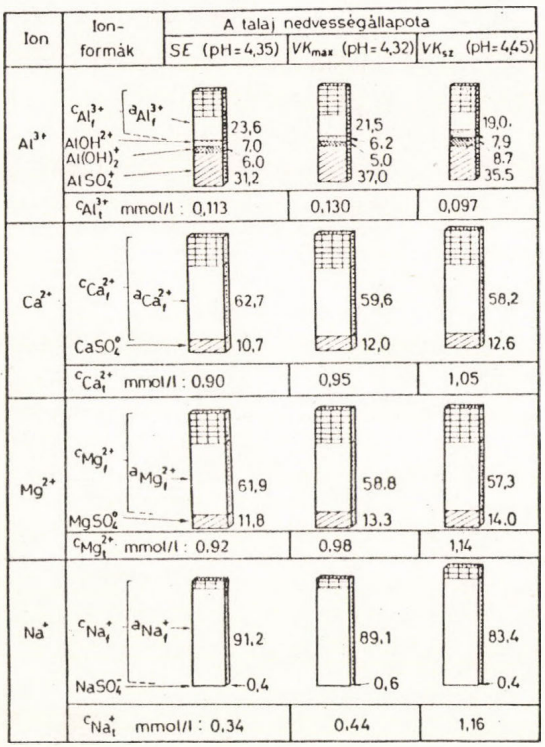
Az ionpárok mennyisége — a (4)-hez hasonló formulákkal — az (5) és (6) egyenletben is kifejezhető, mint a párképző kation- és anionkoncentráció szorzatának, s az ionpár disszociációállandójának a hányadosa. Az ionpárkoncentrációk ismeretében azután megadható a szabad ionok koncentrációja is a

$$c_f = c_t - \sum(c_p + c_k) \qquad (7)$$

összefüggésnek megfelelően.

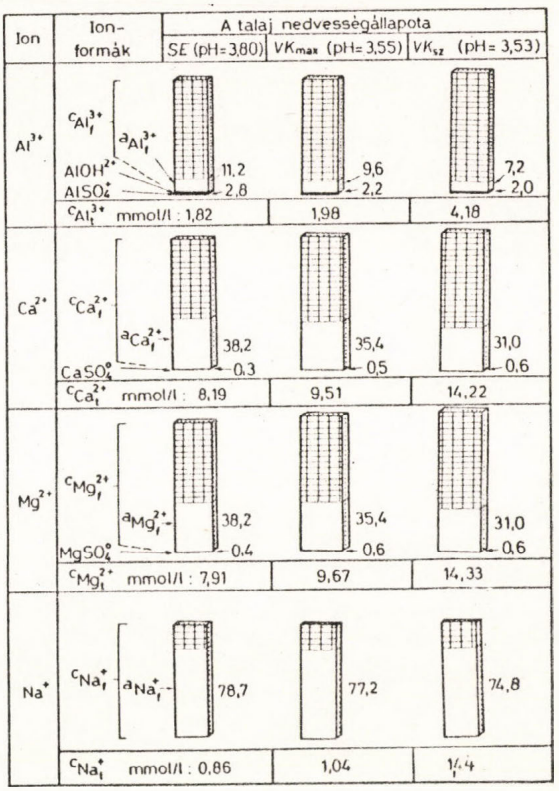
Az ionformák megoszlását azonban közvetlenül nem, csak fokozatos közelítéssel, iterációval lehet kiszámítani. Az iteráció számítógéppel viszonylag gyorsan megoldható. A számításokat a Csillag és Darab[12], ill. a Csillag, Filep és Pintér[7] által korábban használt gépi programmal végeztük.

Az első lépcsőben feltételeztük, hogy $c_t = c_f$. Ezért legelőször a mért adatokból számítjuk



1. ábra

Ionformák a ragályi talaj (erdőtalaj, 1) folyadékfázisában; a pH-értékek a folyadék kémhatását mutatják; az oszlop mellé írt számok a %-os mennyiségeket jelentik



2. ábra

Az ionformák számított mennyisége az erdőtalaj, 2 jelű mintában

az oldat ionerősségét (I), az ionok aktivitási koefficiensét (γ_1^+, γ_1^-) és az ionaktivitásokat. A kapott ionaktivitások értékét használjuk ezután az ionpárkoncentrációk — (4) egyenlet szerinti — kifejezéséhez, majd a (7) összefüggést felhasználva kiszámítjuk a korrigált ionkoncentrációkat (c_{f1}). A második ciklusban már a korrigált ionkoncentrációkból kiindulva közelítjük a fenti paraméterek (I_2, γ_2^+, γ_2^-, c_{f2}, a_{f2}) értékét. A közelítéseket mindaddig folytatjuk, míg két egymást követő számításnál, a kapott szabad ionkoncentrációk közötti eltérés elhanyagolható nem lesz.

Eredmények, következtetések

A vizsgált talajok általános jellemzőit az 1. táblázat, a különböző nedvességállapotú minták folyadékfázisának összetételét pedig a 2. táblázat mutatja.

A 2. táblázat adataiból — az eddigi ismeretekkel összhangban — kitűnik, hogy a nedvességtartalom csökkenésével a talajoldat sókoncentrációja (ionerőssége) nő, s az oldott sók mennyisége és az oldat ionösszetétele szoros kapcsolatban van a talaj kémiai sajátságaival.

A folyadékfázisban megjelenő ionformák, pH-tól és nedvességtartalomtól függő mennyisége az 1.–4. ábrán látható. Mivel a kivonatokban az ionok mmol/l koncentrációja nagyságrendekkel különbözik (2. táblázat), a mért koncentrációkat csak torzított arányban lehet egymás mellett ábrázolni. A diagramokon az 1-, 2-, 3-, 4-, 5-szörös oszlopterület 1-, 10-, 10^2-, 10^3-, 10^4-szer nagyobb koncentrációt reprezentál.

Az ábrákból az alábbi törvényszerűségeket lehet megállapítani.

1. A talajnedvesség ionösszetételének, koncentrációjának, pH-jának megváltozása, egyes ásványok oldódását vagy nem oldódó vegyületek képződését és a szilárd/folyékony fázis közötti kationcsere-egyensúly eltolódását vonja maga után. A különböző ionformák részarányát is döntően az oldat ionerőssége, kémhatása és ionössze-

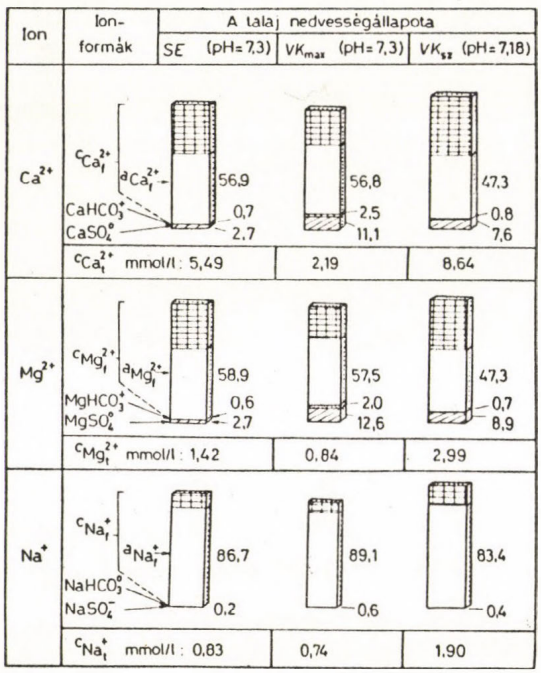
1. táblázat

A vizsgált talajok általános jellemzői

Jellemző	Erdőtalaj, 1 Ragály	Csernozjom, Debrecen	Szikes, Apaj
pH (H_2O)	4,6	6,0	10,3
* $CaCO_3$%	0	0,1	16,3
* só %	0,02	0,09	0,60
* agyag %	31,8	27,4	21,7
* szerves a. %	3,1	3,1	0,8
* T, mgeé/100 g	19,0	28,3	17,1
* V %	28,3	76,4	100,0
* y_1	50,1	6,8	–
** SP g/100 g	58,0	43,7	38,7
** VK_{max} g/100 g	38,1	41,5	27,7
** VK_{sz} g/100 g	27,1	24,8	25,3
** ϱ g/cm^3	1,39	1,22	1,59

* Légszáraz; ** 105°C-on szárított talajra vonatkoztatva.

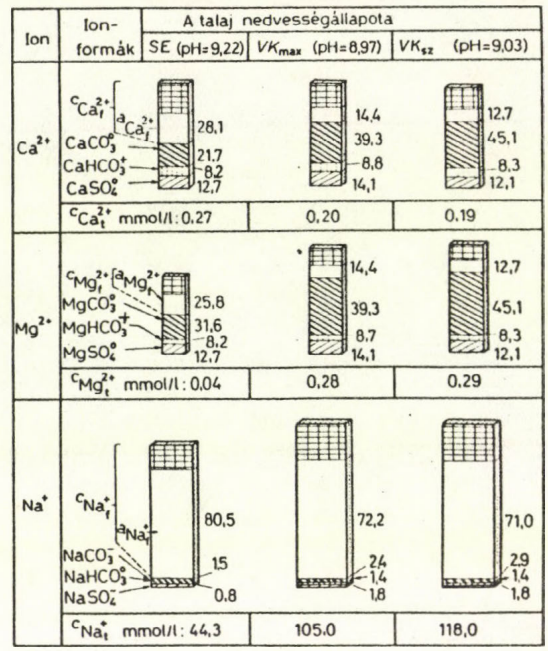
SP = a telítési talajpaszta nedvességtartalma tömeg %-ban; VK_{max} = a szerkezetes talaj vízbefogadó képessége tömeg %-ban; VK_{sz} = a gravitációs erővel szemben visszatartott nedvesség tömeg %-ban; T = kationcserekapacitás; V% = a kicserélhető Ca + Mg + K + Na ionok részaránya a T%-ában. y_1 = a kolloidok felületéhez kötött protonok mennyisége, a 8,2 pH-jú, 0,05 mólos Ca-acetáttal felszabadítható, ún. kötött savanyúság; ϱ = a talaj térfogattömege (fajlagos tömeg).



3. ábra

Az ionformák megoszlása a csernozjom talaj folyadékfázisában

tétele szabja meg. Jól látszik például az egy-, a kettő- és a háromvegyértékű kationok viselkedése



4. ábra

A szabad ionok és az ionpárok mennyisége a szikes talajban a nedvességtartalomtól függően

közötti különbség, s szembetűnő a nedvességtartalom változásának a hatása.

2. Az 1. és 2. ábrából kitűnik, hogy bár az elsavanyított barna erdőtalajból (erdőtalaj 2.) sokkal több kation került az oldatba, mint az eredeti 4,6 pH-jú mintából, az erősen savanyú talajban a kationaktivitás relatíve jelentősen csökkent, s az ionpárok és a hidrokomplexek képződése is visszaszorult.

Figyelemre méltó, hogy a savas kezelés után ugrásszerűen megnőtt az oldatban a Ca^{2+} és Mg^{2+} mennyisége. Ez főként egyes talajásványok bomlásának tulajdonítható, de szerepet játszott a kicserélhető Ca- és Mg-ionok deszorpciója is. (A folyadékfázis Mn^{2+} tartalma, s ionformáinak mennyisége a Ca- és Mg-ionéhoz hasonlóan alakult mind a két savanyú talajnál).

2. táblázat

Az ionok összes mennyisége a különböző nedvességállapotú talajok folyadékfázisában

Talaj	Ion	*SE*		VK_{max}		VK_{sz}	
		mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Erdőtalaj, 1.	Al^{3+}	3,1	0,113	3,4	0,126	2,6	0,097
	Mn^{2+}	10,6	0,192	23,2	0,423	16,4	0,299
	Ca^{2+}	36,2	0,902	38,2	0,954	42,2	1,053
	Mg^{2+}	22,3	0,918	24,0	0,986	27,8	1,142
	Na^{+}	7,8	0,340	10,3	0,449	26,7	1,160
	SO_4^{2-}	139,6	1,455	172,6	1,798	189,0	1,969
	Cl^{-}	27,0	0,760	60,4	1,700	69,2	1,950
Erdőtalaj, 2.	Al^{3+}	49,4	1,828	54,5	1,981	113,0	4,185
	Mn^{2+}	349,8	6,360	449,5	8,172	601,7	10,940
	Ca^{2+}	328,3	8,191	381,1	9,508	569,9	14,220
	Mg^{2+}	192,3	7,915	235,0	9,671	348,2	14,330
	Na^{+}	19,8	0,859	23,8	1,038	33,1	1,438
	SO_4^{2-}	20,5	0,214	32,9	0,343	53,5	0,557
	Cl^{-}	1874,0	52,80	2517,0	70,900	3470,1	97,750
Csernozjom	Ca^{2+}	220,0	5,489	87,8	2,190	346,3	8,640
	Mg^{2+}	34,5	1,418	20,5	0,845	71,8	2,955
	Na^{+}	19,0	0,826	17,0	0,740	43,7	1,900
	HCO_3^{-}	50,5	0,828	169,0	2,770	69,5	1,140
	SO_4^{2-}	49,3	0,514	176,6	1,840	246,7	2,570
	Cl^{-}	78,1	2,200	114,3	3,220	66,7	1,880
	NO_3^{-}	683,2	11,02	434,0	7,000	1276,0	20,580
Szikes	Ca^{2+}	10,9	0,272	8,02	0,200	7,4	0,185
	Mg^{2+}	0,9	0,036	6,80	0,280	6,9	0,285
	Na^{+}	1020,1	44,350	2419,60	105,20	2720,9	118,30
	CO_3^{2-}	86,9	1,448	463,2	7,720	636,6	10,610
	HCO_3^{-}	1210,8	19,850	2766,9	45,360	3002,4	49,220
	SO_4^{2-}	513,7	5,351	1607,0	16,740	1639,6	17,080
	Cl^{-}	230,8	6,500	541,7	15,260	685,9	19,320

SE = telítési kivonat (saturation extract); VK_{max} és VK_{sz} = a maximális és a szabadföldi vízkapacitásnak megfelelő nedvességállapot; *z.* mmol/l = mgeé/l (ahol *z* az ion vegyértéke).

3. A vizsgált csernozjom talaj folyadékfázisában a kationok összes koncentrációjához képest kevés az ionpár (3. ábra). A $CaSO_4^0$ és $MgSO_4^0$ ionpárok mennyisége is csak a VK_{max} és VK_{sz} nedvességtartalomnál számottevő. Ez — véleményünk szerint — főként azzal magyarázható, hogy az anionok közül ebben a talajban a NO_3^- az uralkodó, és az asszociációra hajlamos SO_4^{2-}, HCO_3^- mennyisége viszonylag kevés (2. táblázat).

4. A szikes talajnál (4. ábra) a Ca^{2+} és Mg^{2+} nagy része ionpárok formájában van az oldatban, s mind a két ion aktivitása jelentősen csökken, ha a talaj nedvességtartalma kisebb. Az oldott Na-ionok összes mennyisége egyrészt nagyságrendekkel meghaladja mind a Ca^{2+}, mind a Mg^{2+} koncentrációját, másrészt a Na-ionok aktivitása az oldat betöményedésekor sem csökken lényegesen. Ebből következik, hogy az aktív Na-ionoknak a hatékony (Ca^{2+} + Mg^{2+})-hoz viszonyított mennyisége, az oldat tényleges szikesítő hatása lényegesen nagyobb annál, mint ami a mért (összes) koncentrációk alapján számítható.

Összefoglalás

Különböző fizikai és kémiai tulajdonságú talajminták folyadékfázisának ionösszetételét, ill. az ionformák (szabad ionok, ionpárok, hidroxokomplexek) mennyiségét befolyásoló körülményeket vizsgáltuk. A kiválasztott talajokból telítési pasztát, maximális vízkapacitásig (VK_{max}) telített, és a szabadföldi víztartóképességnek (VK_{sz}) megfelelő nedvességtartalmú mintákat készítettünk, majd az egyensúly beállta után elkülönítettük a folyadékfázist. Az ionformák mennyiségét iterációs módszerrel számítottuk az

analitikai koncentrációkból kiindulva. A számításokat a korábban is használt gépi program segítségével végeztük. Bizonyítottuk, hogy az ionformák mennyiségét alapvetően a talajoldat sókoncentrációja, ionösszetétele, pH-ja, s az egyes ionok koncentrációja és vegyértéke befolyásolja.

The ratios of free ions, ion pairs and hydroxokomplexes in the liquid phase of soils having different pH and moisture content. *Gy. Filep* and *J. Csillag*

The ionic composition of the liquid phase of soil samples having different physical and chemical properties was studied. The distribution of the different species (free hydrated ions, ion-pairs, hydroxocomplexes) and the factors determining it, were examined. From the air dry soil samples soil saturation pastes and wet soils having different moisture contents (in the field moisture range) were prepared. After reaching equilibrium the liquid phase was separated. The concentrations and activities of the species were calculated from the measured (total) ion concentrations and the pH of the solutions with successive approximation applying computer programs developed earlier. It was shown that the quantity and ratios of the different species are mostly determined by the ionic strength and the pH of the soil solution, as well as by the concentration and charge of the ions.

IRODALOM

[1] *Erdey-Grúz T.*: Transzportfolyamatok vizes oldatokban. Akadémiai Kiadó. Bp. 1971.
[2] *F. Adams*: Soil. Sci. Soc. Am. Proc. *35.* 420. 1971.
[3] *Filep Gy.*: Talajkémia. Akadémiai Kiadó. Bp. 1988.
[4] *R.M. Garrels, C.L. Christ*: Solutions, Minerals and Equilibria. Harper-Row. New York. 1965.
[5] *W.L. Lindsay*: Chemical Equilibria in Soils. J. Wiley and Sons. New York. 1979.
[6] *L.A. Richards* (ed): Diagnosis and Improvement of Saline and Alkal Soils. Agric. Handbook 60. USDA. Washington. 1954.
[7] *Csillag J., Filep Gy., Pintér I.*: Agrokémia és Talajtan, *40.* 203. 1991.
[8] *Ballenegger R., di Gléria J.* (szerk.): Talaj- és trágyavizsgálati módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Bp. 1964.
[9] *C.W. Davies*: Ion Association. Butterwords. London. 1962.
[10] *G. Sposito*: Chemistry of the Soils. Oxford Univ. Press. New York, Oxford. 1989.
[11] *M.B. Minkin, A.N. Endovickij, V.M. Levcsenko*: Pocsvovedenie, *2.* 49. 1977.
[12] *Csillag J., Darab K.*: Agrokémia és Talajtan, *34.* 27. 1985.

Debrecen, Agrártudományi Egyetem
Érkezett: 1991. XI. 1.
Közlésre elfogadtuk: 1992. II. 28.

Sztereoizomer 1,3-benzoxazino-1,3- és 3,1-benzoxazinok szintézise és sztereokémiája*

LÁZÁR László, FÜLÖP Ferenc és BERNÁTH Gábor

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6701 Szeged, Pf. 121.

KÁLMÁN Alajos és ARGAY Gyula

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Az 1,2- és 1,3-difunkciós vegyületek, pl. az 1,3-aminoalkoholok, vagy β-aminokarbonsavak és származékaik jól használható kiindulási anyagok különféle többszörösen kondenzált heterociklusok[2–4], pl. heteroszteroidok[5] szintézisére.

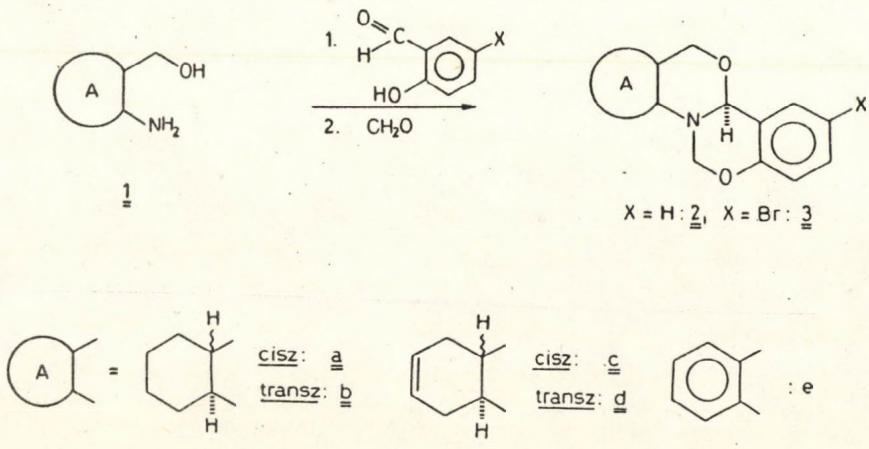
Nemrég számoltunk be arról, hogy a *transz*-2-(hidroxi-metil)-ciklohexil-amin (**1b**) és a *transz*-2-(amino-metil)-ciklohexanol (**4b**) szalicilaldehides, majd formaldehides kezelése új gyűrűrendszerekhez: részlegesen telített 6,11-dioxa-8-aza-*D*-homoszteroidhoz (**2b**), ill. 1,3-benzoxazino[3,2-*c*][1,3]benzoxazinokhoz (**5**) vezetett[6,7]. Ezen tetraciklusos vegyületek gyűrű–lánc tautomer köztitermékeken át képződtek. Amikor a reakciót az **1a** vagy **4a** *cisz*-aminoalkoholból, vagy az aromás analóg 2-amino-benzilalkoholból (**1e**) kiindulva végeztük, a megfelelő tetraciklus képződése helyett a tautomer köztitermék Schiff-bázis formájának transziminálódását tapasztaltuk[7].

A kiindulási aminoalkoholaink aldehides reakciójában képződő termékek gyűrű–lánc tautomériáját részletesen tanulmányoztuk[8–10]. Ezen vizsgálatok alapján arra következtettünk, hogy a fenti reakciók iránya független a tautomer köztitermékek gyűrű–lánc tautomer arányától; a tetraciklusok képződésének feltétele az, hogy a termék a vizes–alkoholos reakcióelegyből kikristályosodjon, ami a tautomer egyensúly folyamatos eltolódását eredményezi a második gyűrűzárásnak kedvező gyűrűs forma irányába.

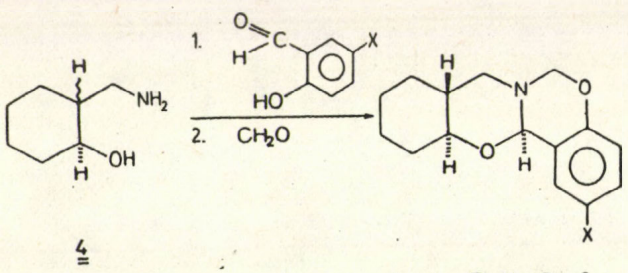
Feltételezésünk megerősítésére újabb kísérleteinkben szalicilaldehid helyett a várhatóan jobban kristályosodó végterméket adó 5-bróm-szalicilaldehidet használtuk. Korábbi feltételezésünkkel összhangban az 5-bróm-szalicilaldehides, majd formaldehides kezeléssel mind *cisz*- (**1a**), mind a *transz*-2-(hidroxi-metil)-ciklohexil-aminból (**1b**) kiindulva megkaptuk a megfelelő **3a,b** tetraciklusos terméket (1. ábra). A *transz*-tetraciklus a szalicilaldehides reakcióhoz hasonlóan viszonylag jó termeléssel képződött, míg a *cisz*-tetraciklust csak kis hozammal nyertük.

A helyzetiizomer *transz*-2-(amino-metil)-ciklohexanol (**4b**) hasonló reakciójában a **6** tetraciklus jó hozammal keletkezett (2.ábra), ám a *cisz*-izomerből (**4a**) kiindulva — akárcsak a szalicilaldehiddel végzett reakcióban — a *cisz*-tetraciklus képződése helyett transziminálódás történt és a kiindulási 5-bróm-szalicilaldehidet kaptuk vissza.

* Angol nyelven megjelent[1].



1. ábra



4

cisz: a, transz: b X = H: 5; X = Br: 6

2. ábra

1. táblázat

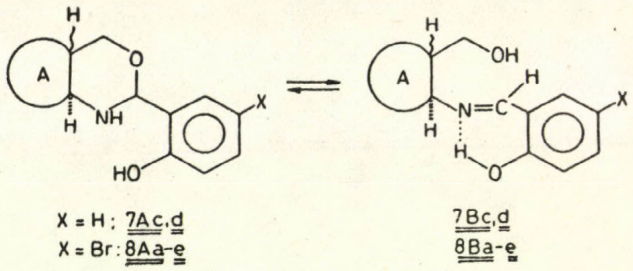
A **7**, **8** *és* **9** *vegyületek tautomer arányai és néhány kémiai eltolódása (CDCl₃-os oldat)*

Vegyület	Gyűrűs forma (%)	Kémiai eltolódás (ppm) δ H-2 (gyűrű)	δ =CH- (lánc)
7c	3,5	5,26	8,45
7d	6,0	5,29	8,37
8a	5,0	5,17	8,35
8b	20,5	5,19	8,28
8c	10,0	5,22	8,39
8d	20,5	5,25	8,35
8e	8,5	5,62	8,55
9a	5,0	5,18	8,27
9b	9,5	5,23	8,28

A *cisz*- és a *transz*-2-(hidroxi-metil)-4-ciklohexenil-amin izomerek (**1c,d**) esetén mind a szalicilaldehid/formaldehides, mind az 5-bróm-szalicilaldehid/formaldehides reakciót kipróbáltuk. Az analóg telített aminoalkoholokhoz hasonlóan, a szalicilaldehiddel végzett reakció csak a *transz*-izomerből kiindulva eredményezett tetraciklusos terméket (**2d**), a *cisz*-aminoalkohol esetén transz-iminálódást tapasztaltunk. Ezzel szemben, az **1c,d** aminoalkoholok 5-bróm-szalicilaldehides, majd formaldehides reakciója során mind a *cisz*- (**3c**), mind a *transz*-tetraciklus (**3d**) izolálható volt.

Az ^{1}H-NMR spektroszkópiás vizsgálatok szerint, valamennyi előállított tetraciklus sztereohomogén, az 1. és 2. ábrán feltüntetetteknek megfelelő relatív konfigurációkkal[11]. A **3a** és **5** vegyületek szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel is alátámasztottuk.

A **2d** és **3a-d** tetraciklusok — a tercier nitrogént tartalmazó 1,3-*O,N*-heterociklusokra jellemzően[12–15] — deuterokloroformos oldatban már szobahőmérsékleten epimerizálódtak. A **7c,d**, **8a-e** és **9a,b** tautomer köztitermékek egyensúlyi gyűrű–lánc arányait a keverékek ^{1}H NMR spektrumából, a gyűrűs forma H–2, illetve a nyitott forma metin-proton jelének integrálásával határoztuk[7,8] meg (1. táblázat). A nyílt láncú formát stabilizáló hidrogén-hidak eredményeként[16] valamennyi tautomer elegyben a nyílt, Schiff-bázis forma dominált (3. ábra).

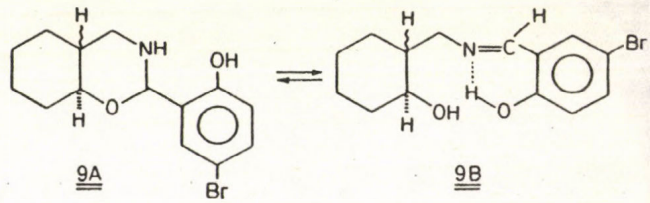


X = H: 7Ac,d
X = Br: 8Aa-e

7Bc,d
8Ba-e

3. ábra

Fenti kísérleti eredményeink, a *cisz*- (**3a,c**) és aromás (**3e**) tetraciklusok sikeres izolálása, megerősítették korábbi feltételezésünket: a szalicilaldehides reakcióban a *cisz* és aromás tetraciklusok képződésének a meghiúsulása nem a sztérikus és/vagy az elektronikus okok következménye, hanem a végtermékek rossz kristályosodási készségével magyarázható.

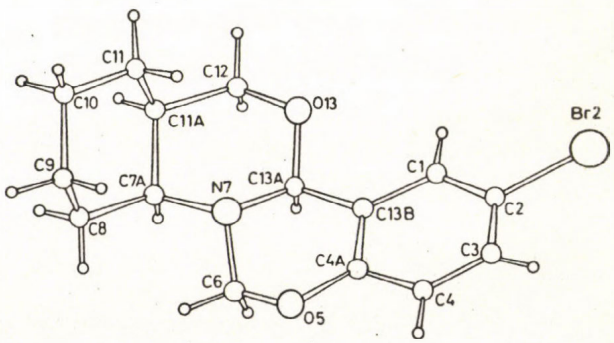


9A 9B

cisz: a; transz: b

A **3a** *és az* **5** *vegyületek szerkezetének röntgendiffrakciós meghatározása*

A **3a** és **5** molekula geometriájának perspektivikus rajza a 4., illetve 5. ábrán látható. A relatív atomi helykoordinátákat, valamint a belőlük számított kötéstávolságokat és kötésszögeket az eredeti közlemény[1] ismerteti.



4. ábra

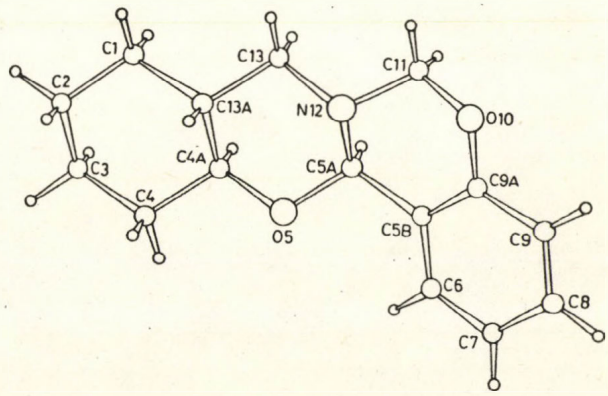
2. táblázat

Az előállított vegyületek fizikai és analitikai adatai

Vegyület	Op. (°C) Oldószer	Termelés[a] (%)	Összegképlet Móltömeg	Analízis Számított/Talált (%) C	H	N
2d	104–113	24	$C_{15}H_{17}NO_2$	74,05	7,04	5,76
	hexán		243,31	74,35	7,06	5,43
3a	160–170	22	$C_{15}H_{18}BrNO_2$	55,57	5,60	4,32
	hexán		324,22	55,69	5,70	4,60
3b	123–127	76	$C_{15}H_{18}BrNO_2$	55,57	5,60	4,32
	hexán		324,22	55,50	5,52	4,23
3d	163–167	58	$C_{15}H_{16}BrNO_2$	55,92	5,01	4,35
	hexán		322,20	56,11	5,16	4,31
3e	142–146	5	$C_{15}H_{12}BrNO_2$	56,63	3,80	4,40
	hexán		318,17	56,88	3,69	4,35
3c	140–145	15	$C_{15}H_{16}BrNO_2$	55,91	5,01	4,31
	hexán		322,20	55,82	4,93	4,47
6	133–136	65	$C_{15}H_{18}BrNO_2$	55,57	5,60	4,32
	hexán		324,22	55,80	5,68	4,25
7d	*b*	*b*	$C_{14}H_{17}NO_2$			
			231,29			
7c	*b*	*b*	$C_{14}H_{17}NO_2$			
			231,29			
8a	67–69	55	$C_{14}H_{18}BrNO_2$	53,86	5,81	4,49
	diizopropil-éter		312,21	53,59	5,79	4,63
8b	88–102	58	$C_{14}H_{18}BrNO_2$	53,86	5,81	4,49
	diizopropil-éter		312,21	54,06	5,85	4,65
8c	146–147	54	$C_{14}H_{16}BrNO_2$	54,21	5,20	4,52
	diizopropil-éter		310,19	54,47	5,37	4,53
8d	68–73	55	$C_{14}H_{16}BrNO_2$	54,21	5,20	4,52
	diizopropil-éter		310,19	53,95	5,43	4,48
8e	128–130	54	$C_{14}H_{12}BrNO_2$	54,92	3,95	4,58
	diizopropil-éter		306,16	55,08	3,72	4,79
9a	92–94	60	$C_{14}H_{18}BrNO_2$	53,86	5,81	4,49
	diizopropil-éter		312,21	54,04	6,05	4,49
9b	99–101	55	$C_{14}H_{18}BrNO_2$	53,85	5,81	4,49
	diizopropil-éter		312,21	54,01	5,96	4,53

[a] Átkristályosított termékre megadott termelési érték.
[b] Sárga, viszkózus olaj. A termelés kvantitatív, tisztítás nélkül továbbalakítottuk.

A molekulák perspektivikus rajzai megerősítik a kémiai és spektroszkópiai bizonyítékok alapján feltételezett szerkezetüket. Mindkét molekulában az 1,3-oxazingyűrűk egyike telített, ezért székkonformációjú. A másik oxazingyűrű mindkét esetben enyhén torzult félszékformájú, a C/D gyűrűanellációban elhelyezkedő kettős kötést kétosztó C_2 kétfogású tengellyel.



5. ábra

Kísérleti rész

Az olvadáspontokat Koffler mikro-olvadáspontmérő készüléken határoztuk meg. Az ^1H NMR spektrumok JEOL GX 400 FT NMR spektrométerrel deuterokloroformos oldatban,

TMS belső standardot használva, szobahőmérsékleten készültek. A spektrumok felvétele a **2d**, **3a-e** és a **6** tetraciklusok esetén közvetlenül a minták oldódása után, míg a **7c,d**, **8a-e** és **9a,b** vegyületek esetén az egyensúly beállta (24 óra) után történt.

A *cisz-* és *transz*-2-(hidroxi-metil)-ciklohexil-amin (**1a,b**), *cisz-* és *transz*-2-(amino-metil)-ciklohexanol (**4a,b**), valamint *cisz-* és *transz*-2-(hidroxi-metil-)-4-ciklohexenil-amin (**1c,d**) szintézisét korábbi eljárásaink szerint végeztük[17,18].

Általános módszer a **2d**, **3a,b,d,e** *és* **6** *tetraciklusok előállítására*

5 mmol Aminoalkoholt (**1a-d** vagy **4a,b**) vagy *o*-amino-benzilalkoholt (**1e**) és 5 mmol 5-bróm-szalicilaldehidet (a **2d** vegyület szintézise esetén szalicilaldehidet) 10 ml etanolban oldottunk és az oldatot 30 percig szobahőmérsékleten állni hagytuk. Ezután a reakcióelegyhez keverte-tés közben 10 ml 36%-os vizes formaldehid oldatot adtunk. A kivált kristályos terméket 30 perc múlva szűrtük, vízzel mostuk és kristályosítottuk. A vegyületek fizikai és analitikai adatait a 2. táblázat tartalmazza.

Az **1c** és **4a** aminoalkoholokból kiinduló reakciókban végtermékként gyakorlatilag tiszta 5-bróm-szalicilaldehidet izoláltunk.

Általános módszer a **7c,d**, **8a-e** *és* **9a,b** *vegyületek előállítására*

5 mmol Aminoalkoholt (**1a-d** vagy **4a,b**) vagy *o*-amino-benzilalkoholt (**1e**) és ekvivalens 5-bróm-szalicilaldehidet (a **7c,d** vegyületek esetén szalicilaldehidet) 10 ml etanolban oldottunk. Az oldatot 30 percig szobahőmérsékleten állni hagytuk, majd bepároltuk. A kristályos termékeket (**8a-e**, **9a,b**) átkristályosítottuk. Az olajként képződő **7c,d** vegyületek esetén a bepárlást benzol hozzáadása után megismételtük. A termékeket vákuum exszikkátorban szárítottuk és elvégeztük NMR-vizsgálatukat.

(r-7a,c-11a,c-13a)-2-Bróm-7a,8,11,11a-tetrahidro-6H,12H,13aH-3,1-benzoxazino[1,2-c][1,3]-benzoxazin (**3c**)

0,4 g (1,28 mmol) **8c** Vegyületet 10 ml 36%-os vizes formaldehidoldatban elszuszpendáltunk és az elegyet szobahőmérsékleten 8 órán át kevertettük. A kristályos terméket szűrtük, vízzel mostuk, átkristályosítottuk.

A **7c** *és* **9a** *vegyületek formaldehiddel megkísérelt ciklizációja*

5 mmol **7c** vagy **9a** Vegyületet 10 ml etanolban oldottunk és 10 ml 36%-os vizes formaldehid-oldatot hozzáadva a reakcióelegyet szobahőmérsékleten állni hagytuk. A **9a** vegyület esetén a kivált kristályokat 2 óra múlva szűrtük, vízzel mostuk. Az izolált termék 5-bróm-szalicilaldehidnek bizonyult.

A **7c** vegyület esetén a szalicilaldehid-szagú homogén reakcióelegyet 2 óra múlva vizes sósavval enyhén átsavanyítottuk és éterrel extraháltuk. Az éter bepárlása után gyakorlatilag tiszta, közel kvantitatív mennyiségű szalicilaldehid maradt vissza.

A **3a** *vegyület röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása*

Kristálytani alapadatok: összegképlet $C_{15}H_{18}BrNO_2$, molekulatömeg 324,22, kristályszimmetria: rombos tércsoport $P2_12_12_1$, a = 9,392(1), b = 11,447(1), c = 12,914(1) Å, V = 1388,4(4) Å^3, Z = 4, D_c = 1,55 gcm^{-3}, $F(000)$ = 664.

Grafit-monokromátorral ellátott Enraf–Nonius CAD–4 diffraktométeren egy 0,20×0,25×0,40 mm méretű kristályt vizsgáltunk. Az elemi cella paramétereit 25 reflexió szögparamétereinek legkisebb négyzetes finomításával nyertük. A rombos szimmetriát a $h00$: $h = 2n+1$, $0k0$: $k = 2n+1$ és $00l$: $l = 2n + 1$ szisztematikus kioltásokból határoztuk meg. CuK_α (λ = 1,54184 Å) sugárzással, 296±1 K-en, $\omega - 2\Theta$ letapogatással a $3° < 2\Theta < 150°$ tartományban valamennyi reflexió intenzitását mértük. A 1723 reflexió szokásos adatredukciója után 1653 egyedi reflexiót tekintettünk felhasználhatónak. A kristály- és a mérőberendezés stabilitás ellenőrzéseként három megfelelően kiválasztott reflexiót (611, 074 és 445) óránként mértünk. Ezen standard reflexiók intenzitása a kísérleti hibán belül az adatgyűjtés folyamán állandó maradt.

A szerkezetet direkt módszerrel (SHELXS–86)[19] oldottuk meg. A 447 $E \geq 1{,}20$ értékű normalizált szerkezeti tényező felhasználásával számított E-térkép 17 nem hidrogénatom helyzetét adta meg. A hiányzó 2 atom helyét Fourier számítással határoztuk meg. A helykoordináták legkisebb négyzetes finomítása során a DIFABS programmal[20] empirikus abszorpciós (μ = 40,4 cm^{-1}) korrekciót végeztünk. A relatív transzmissziós koefficiensek 0,507 és 1,759

között voltak, átlaguk 1,037. A hidrogénatomok helyzetét geometriai módszerrel állapítottuk meg. A szerkezetitényező-számításokban csak átlagos izotróp hőmérsékleti tényezőt (a szomszédos atom B_{eq}-értéke + 1 Å^2) használtunk. A 173 változót, beleértve a szekunder extinkciós koefficienst is, a $\Sigma w(\Delta F)^2$ összeg minimumának teljes mátrixos keresésével finomítottuk. Ehhez 1523 $||F||^2 \geq 3{,}0\sigma(F^2)$ kritériummal kiválasztott reflexiót használtuk fel. Az atomi szórástényezőket standard táblázatokból vettük[21]. Az anomális diszperzió hatását az F_c értékekben vettük figyelembe, a Cromer által megadott[21] $\Delta f'$ és $\Delta f''$ értékeket használva. Végső jósági tényezők: $R = 0{,}047$, $wR = 0{,}054$, $F_{tot} = 0{,}055$, $S = 1{,}33$. A végső differenciatérkép legmagasabb csúcsa 0,41(8) e/Å^3, míg a legnagyobb eltolódási hiba $(\Delta/\sigma) = 0{,}104$ volt. A számításokat PDP-11/34 miniszámítógépen, a részben módosított „Enraf–Nonius szerkezetmeghatározó programcsomag"-gal[22] végeztük.

Az 5 vegyület röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása

Kristálytani alapadatok: összegképlet $C_{15}H_{19}NO_2$, molekulatömeg 245,31, kristályszimmetria: triklin, tércsoport: $\overline{P1}$, $a = 5{,}262(1)$, $b = 10{,}216(1)$, $c = 12{,}149(1)$ Å, $\alpha = 80{,}82(1)$, $\beta = 83{,}88(1)$, $\gamma = 82{,}61(1)°$, $V = 639{,}9(2)$ Å^3, $Z = 2$, $D_c = 1{,}28$ gcm^{-3}, $F(000) = 264$. Kristályméretek: 0,40×0,20×0,50 mm.

Az adatgyűjtés, szerkezetmeghatározás és finomítás a 3a vegyületnél leírtakkal megegyezik. 2625 egyedi reflexióból $||F||^2 \rightarrow 3{,}0\sigma(F^2)$ kritérium mellett 2184-et tekintettünk értékelhetőnek. A szerkezetet direkt módszerrel oldottuk meg (MULTAN–80)[23]. Minimális és maximális relatív transzmissziós koefficiensek: 0,759, ill. 1,453 (átlag: 1,010). A hidrogénatomok helyzetét izotróp módon finomítottuk. Teljes mátrix finomítás. Végső jósági tényezők: $R = 0{,}056$, $wR = 0{,}087$, $R_{tot} = 0{,}067$, $S = 2{,}79$. A végső differenciatérkép legmagasabb csúcsa 0,21(6) e/Å^3, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0{,}008$.

Összefoglalás

Különböző ciklusos 1,3-aminoalkoholok szalicilaldehides, vagy 5-bróm-szalicilaldehides kezelését követő formaldehides gyűrűzárásával, egylombikos szintézisúton részlegesen telített 3,1-benzoxazino[1,2-*c*][1,3]benzoxazinokat és 1,3-benzoxazino[3,2-*c*][1,3]benzoxazinokat állítottunk elő. A **3a** és **5** tetraciklusok térszerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel határoztuk meg.

Synthesis and stereochemistry of stereoisomeric 1,3-benzoxazino-1,3- and 3,1-benzoxazines. *L. Lázár, F. Fülöp, G. Bernáth, A. Kálmán* and *Gy. Argay*

Partially saturated 3,1-benzoxazino[1,2-*c*]-[1,3]benzoxazines and 1,3-benzoxazino[3,2-*c*][1,3]-benzoxazines were prepared in one-pot syntheses from different cyclic 1,3-aminoalcohols by treatment with salicylaldehyde or 5-bromosalicylaldehyde, followed by formaldehyde. The structures of tetracycles **3a** and **5** were determined by means of X-ray diffraction.

IRODALOM

[1] A közlemény, mely a „Sztereokémiai tanulmányok" sorozat 157. és a „Telített heterociklusok" sorozat 178. része, angol nyelven is megjelent: J. Heterocyclic Chem., *28.* 1213. 1991. A 156/177 közlemény: *P. Sohár, G. Stájer, A.E. Szabó, G. Bernáth*: Magn. Reson. Chem., *29.* 706. 1991.

[2] *M.C. Aversa, P. Bonnacorsi, P. Gianetto*: J. Heterocyclic Chem., *26.* 237. 1989.

[3] *T.A. Crabb, J.S. Mitchell, C.H. Turner*: Org. Magn. Reson. *16.* 141. 1981.

[4] *H. Takahata, A. Tomoguchi, T. Yamazaki*: Chem. Pharm. Bull., *29.* 2526. 1981.

[5] *J.R. Brooks, C. Berman, R.L. Primka, G.F. Reynolds, G.H.R. Asmusson*: Steroids, *47.* 1. 1986; *J. Barluenga, M. Tomás, A. Suarez-Sobrino, E. Rubio*: Tetrahedron Letters, *31.* 2189. 1990; *J.H. Rigby, N. Balasubramanian*: J. Org. Chem., *54.* 224. 1989.

[6] *F. Fülöp, G. Bernáth, I. Pelczer*: Tetrahedron Letters, *27.* 2517. 1986.

[7] *F. Fülöp, L. Lázár, G. Bernáth, I. Pelczer*: Tetrahedron, *44.* 2993. 1988.

[8] *F. Fülöp, K. Pihlaja, J. Mattinen, G. Bernáth*: J. Org. Chem., *52.* 3821. 1987.

[9] *F. Fülöp, K. Pihlaja, J. Mattinen, G. Bernáth*: Tetrahedron, *43.* 1863. 1987.

[10] *F. Fülöp, G. Bernáth, J. Mattinen, K. Pihlaja*: Tetrahedron, *45.* 4317. 1989.

[11] *I. Pelczer, L. Lázár, F. Fülöp, G. Bernáth*: Később közlendő eredmények. Részben előadva: 9th European Experimental NMR Conference, Bad Aussee, Austria, 1988, Abstracts p. 155.

[12] *G. Bernáth, F. Fülöp, A. Kálmán, Gy. Argay, P. Sohár, I. Pelczer*: Tetrahedron, *40.* 3587. 1984.

[13] *Y. Kurono, Y. Jinno, T. Kuwayama, N. Sato, T. Yashiro, K. Ikeda*: Chem. Pharm. Bull., *37.* 1044. 1989.

[14] *F. Fülöp, G. Bernáth, M.S. El-Gharib, J. Kóbor, P. Sohár, I. Pelczer, Gy. Argay, A. Kálmán*: Chem. Ber., *123.* 803. 1990.

[15] *M. Gál, I. Pallagi, P. Sohár, V. Fülöp, A. Kálmán*: Tetrahedron, *45.* 3513. 1989.

[16] *A.A.H. Saeed, E.K. Ebraheem*: Can. J. Spectrosc., *28*. 169. 1983.

[17] *G. Bernáth, K. Kovács, K.L. Láng*: Acta Chim. Hung., *64*. 183. 1970.

[18] *G. Bernáth, G. Stájer, A.E. Szabó, F. Fülöp, P. Sohár*: Tetrahedron, *41*. 1353. 1985.

[19] *G.M. Sheldrick*: SHELXS 86. Program for crystal structure solution. Univ. of Göttingen, Germany, 1986.

[20] *N. Walker, D. Stuart*: Acta Crystallogr. Sect. A., *39*. 158. 1983.

[21] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham, 1962.

[22] *B.A. Frenz*: The Enraf-Nonius CAD-4 - a Real Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld and G. C. Bassi (Eds): Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft, The Netherlands, 1978, pp. 64-71.

[23] *P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M.M. Woolfson*: MULTAN 80. A System of Computer Programs for Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Universities of York, Great Britain and Louvain, Belgium, 1980.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudomámyi Egyetem
Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1992. I. 8.
Közlésre elfogadtuk: 1992. I. 10.

Tartraldehid-merkaptálok: új szintetikus építőkövek*

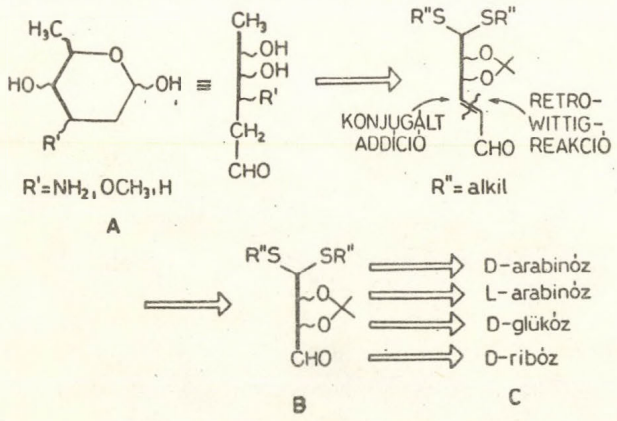
KOVÁCS Imre, HERCZEGH Pál, ZSÉLY Martina, BATTA Gyula, LÁSZLÓ Attila és SZTARICSKAI Ferenc

MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport, Kossuth Lajos Tudományegyetem, 4010 Debrecen, Pf. 70.

Az elmúlt másfél évtizedben az olcsó, több aszimmetriacentrummal rendelkező monoszacharidokat igen nagy előszeretettel használták fel multikirális természetes vegyületek szintézisére. Ugyanakkor bonyolultabb szerkezetű természetes szacharidok molekuláinak felépítésére gyakran használnak nem cukortípusú királis prekurzorokat. A lényeg mindkét esetben a szintetikus kiralitástranszfer alkalmazása, melyet a szintézistervezésben a Hanessian[1] által bevezetett kironok közvetítenek.

Jelen munkánkban egy olyan esetről számolunk be, melyben egy egyszerű, nem cukorjellegű két aszimmetriacentrumot tartalmazó építőkő szolgál monoszacharidok prekurzoraként. Ez a kiron ugyanakkor más cukormolekulák lebontásával nyerhető. Ezáltal az említett két elvet egyszerre érvényesítettük.

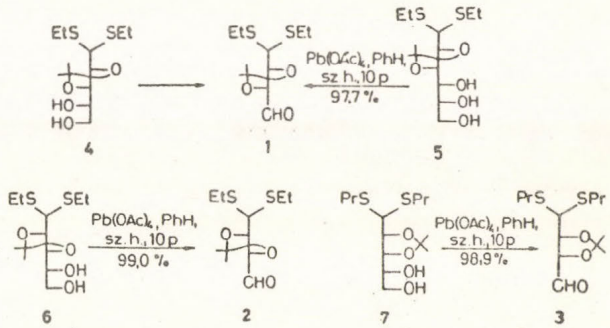
Az **A**-típusú dezoxihexózok antibiotikumok és más, biológiailag aktív vegyületek szacharidkomponensei. Új szintézisük kidolgozására irányuló munkánk során egyszerű retroszintetikus sémát találtunk (1. ábra): az említett **A** vegyületek szénvázának C4–C6 fragmensei a **B**-típusú tartraldehidek alakjában megtalálhatók egyszerű monoszacharidok (**C**) C1–C4 szerkezeti egységeként.



1. ábra

A tartraldehidek (2,3-dihidroxi-bután-1,4-dialok) és származékaik viszonylag régóta ismert vegyületek[2–8]. Céljaink megvalósításához természetesen megfelelően védett tartraldehid-származékokra volt szükség. Ugyanakkor az **A**-vegyületek 4-es és 5-ös kiralitáscentruma már adott, csak az *R'*-t hordozó centrumot kell kialakítani.

Az **1**, **2**, és **3** tartraldehid-merkaptálok könnyen előállíthatók a megfelelő aldóz-merkaptálok 2,3-O-izopropilidén-származékaiból (2. ábra). Így az **1** (2*R*,3*R*) izomért a **4** L-arabinóz származék[9] ólom-(IV)-acetátos glikolhasításával nyertük, avagy a D-glükóz-merkaptálból[10] (**5**).



2. ábra

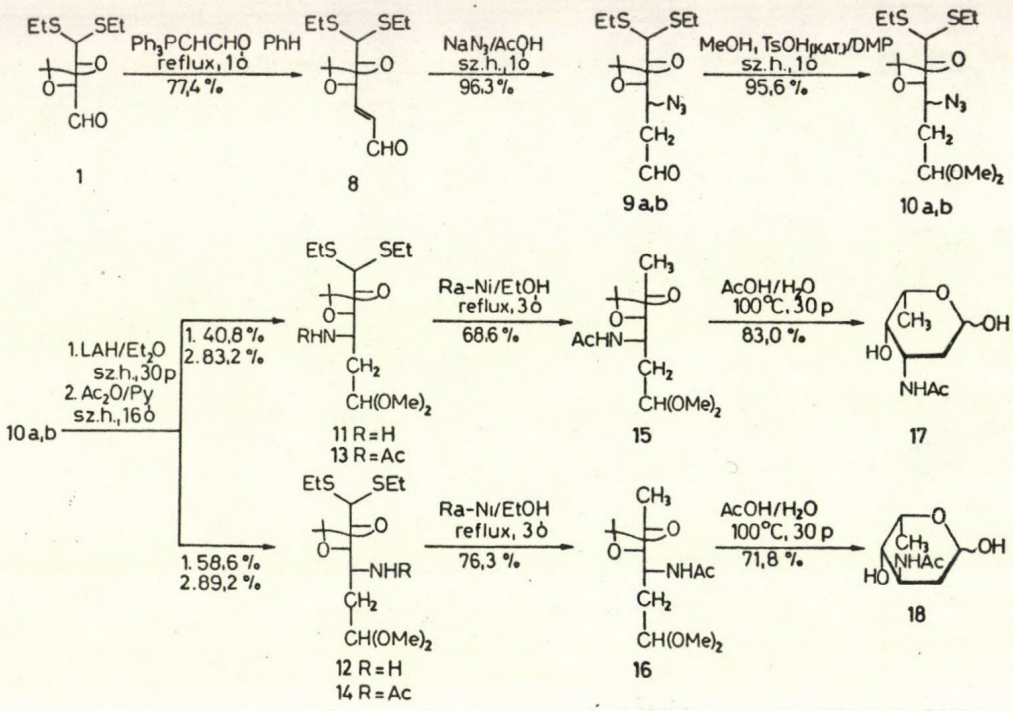
A **2** (2*S*,3*S*) izomér a **6**-ból állítható elő, az előzőhöz hasonló módszerrel. A **3** (2*R*,3*S*) származékot D-ribóz di-*n*-propil-ditioacetálból[11,12] (**7**) nyertük. A di-*n*-propil-merkaptált annak könnyebb preparálhatósága miatt választottuk.

Az **1**, **2**, és **3** viszonylag stabil vegyület. Azonosításuk 4-nitrofenil-hidrazonjaik alakjában történt.

E prekurzorok birtokában mindenekelőtt a 3-amino-2,3,6-tridezoxihexózok szintézisét valósítottuk meg. E vegyületcsoport tagjai különböző antibiotikumok szénhidrátkomponenseiként fordulnak elő[13,14], s ezért az elmúlt évtizedben számos szintézist dolgoztak ki előállításukra[15].

Az L-*lixo* izomer (L-daunózamin, **17**) a daunomicin[16], adriamicin[17], karminomicin[18] és

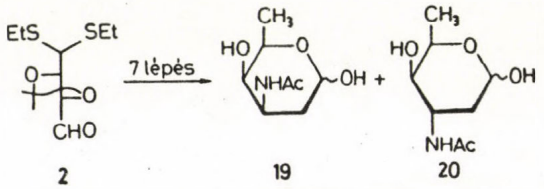
* Angol nyelven megjelent: Tetrahedron Lett., *31*. 1195. 1990.; Tetrahedron, *47*. 1541. 1991.; Tetrahedron, *47*. 7837. 1991.; Liebigs Ann. Chem. 599. 1991.



3. ábra

más antraciklintípusú antibiotikumok szénhidrátkomponense. Az L-*xilo* származékot (**18**) az A–35512B jelzésű antibiotikumban találták meg[19]. Az L-*ribo* epimer (**31**) L-risztózamin néven a risztomicin[20,21] (risztocetin), helvecardin[51], avoparcin[52], kloropoliszporin[53] és farmorubicin[54] antibiotikum alkotórészeként ismeretes. Az L-*arabino* származék az aktinoidinben fordul elő (L-akózamin, **32**)[22], míg D-enantiomerje a szporaviridinben[23]. Mivel az antibiotikumok biológiai hatása gyakran erősen függ szénhidrátkomponenseik konfigurációjától, ezért — félszintetikus származékok előállítása céljából — a 3-amino-2,3,6-tridezoxihexózok D-enantiomerjeinek szintézise sem érdektelen.

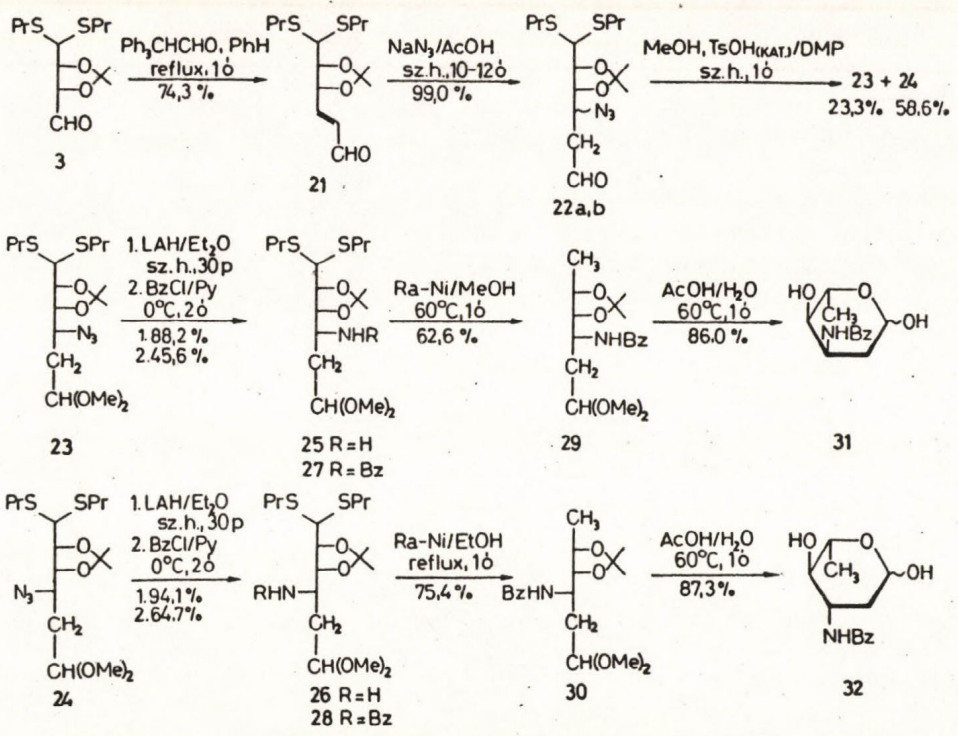
A **17** és **18** szintézise céljából **1**-et formilmetilén-foszforánnal[24] Wittig-reakcióban reagáltatva **8**-at állítottunk elő (3. ábra). Azoimiddel a **8** α,β-telítetlen aldehid konjugált addícióban a **9a,b** diasztereomer elegyet szolgáltatta. Az izomerarány 2:3 volt. A **9a,b** meglehetősen instabilnak bizonyult, mivel megkísérelt oszlopkromatográfiás izolálása során teljes mértékben visszaalakult **8**-cá. Ezért, s a további redukciós lépések miatt is, **9ab** aldehidcsoportját metanol/2,2-dimetoxi-propán elegy segítségével, savas katalízist alkalmazva dimetil-acetállá alakítottuk. A dimetoxi-propán a dioxolángyűrű metanolízisét volt hivatva megelőzni. A **10a,b** diasztereomérek azidcsoportját lítium-tetrahidrido-alumináttal redukáltuk és a **11** és **12** aminovegyületeket oszlopkromatográfiásan elkülönítettük. Ez utóbbiakat a következő átalakításoknak vetettük alá: az aminocsoportot acetilezéssel megvédtük (**13** illetve **14**), majd Raney-nikkeles reduktív deszulfurálással kialakítottuk a 6-os metilcsoportot (**15** és **16**). Az acetál-védőcsoportok eltávolításával végül *N*-acetil-L-daunózamint (**17**), illetve annak *xilo*-izomérjét (**18**) kaptuk.



4. ábra

Az előzőekben ismertetettek szerint a **2** tartraldehid-származékból a **19** és **20** D-*lixo*, illetve D-*xilo* izomerekhez jutottunk (4. ábra).

Ezen szintézis-stratégia lehetőséget adott az *N*-benzoil-L-risztózamin (**31**) és az *N*-benzoil-L-akózamin (**32**) új szintézisének kidolgozására is (5. ábra). **3**-ból lánchosszabbítással ebben az esetben is *transz*-alkénált (**21**) nyertünk, melynek azoimidaddíciója a **22a,b** diasztereomérelegyhez vezetett. Itt meglehetősen jó diasztereoszelekciót észleltünk, az izomerarány 2:5 volt a 3,4-*transz*-termék javára. A dimetil-acetál funkció kialakítása után a **23** és **24** diasztereoméreket



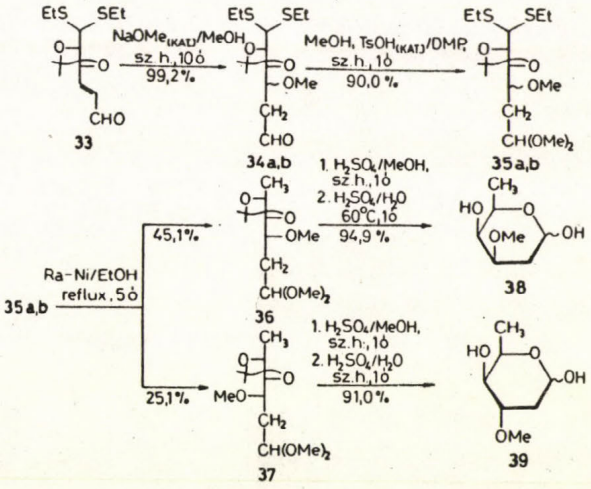
5. ábra

oszlopkromatográfiásan izolálni tudtuk. Mindkét vegyületnél az előzőekhez hasonlatos transzformációsort alkalmaztunk: (*i*) az azid redukciója (**25**, illetve **26**), (*ii*) *N*-benzoilezés (**27** illetve **28**), (*iii*) deszulfurálás (**29** illetve **30**), (*iv*) savas hidrolízis (**31** és **32**).

A **17** és **18** szintézisének összhozama 34,2%, míg a **31** és **32** vegyületeké 21,0% volt a megfelelő kiindulási tartraldehid-származékokra számolva. Úgy véljük, hogy e módszer versenyképes lehet a legtöbb ismert eljárással összevetve. Szintézisünk előnye az is, hogy általánosítható, hiszen gyakorlatilag azonos átalakításokkal a lehetséges nyolc diasztereomer 3-amino-2,3,6-tridezoxihexózból hatot sikerült alkalmazásával előállítani.

A tartraldehid-merkaptálokat sikeresen felhasználtuk a 2,6-didezoxi-hexóz-3-O-metiléterek új szintézisére is. E hexózok több természetes vegyületben előfordulnak[25]. Így a *lixo*-konfigurációjú D- és L-diginóz (**38** és **40**) szívre ható glikozidok komponensei[26,27], s az utóbbi megtalálható az arugomicin nevű antibiotikumban is[28]. A *xilo*-izomér, a D-származentóz (**39**) ugyancsak szívre ható glikozidok komponense[29]. Mindezideig a **38**-nak[27], **39**-nek[30] és a **40**-nek[29,31] csak néhány szintézise volt ismeretes.

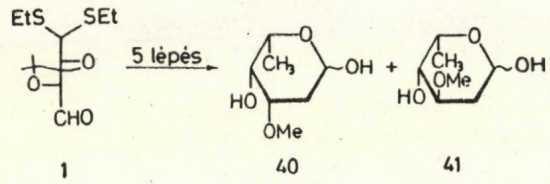
A diginózt és a származentózt a 3-amino-2,3,6-tridezoxi-hexózokéhoz igen hasonló módszerrel állítottuk elő. A D-sorba tartozó cuk-



6. ábra

rok előállításához a **33** telítetlen aldehidet választottuk prekurzorként (6. ábra). Ennek kettőskötésére metoxid-aniont addicionáltattunk, s így a **34a** *arabino* és a **34b** *xilo* izomer elegyét nyertük 9:5 arányban. A **34a,b** formilcsoportjait szokásos módon dimetil-acetál formájában megvédtük (**35a,b**), majd a merkaptálcsoport Raney-nikkeles reduktív deszulfurálásával, s az azt követő oszlopkromatográfiás szeparálással a **36**-ot és **37**-et kaptuk. A védőcsoportokat

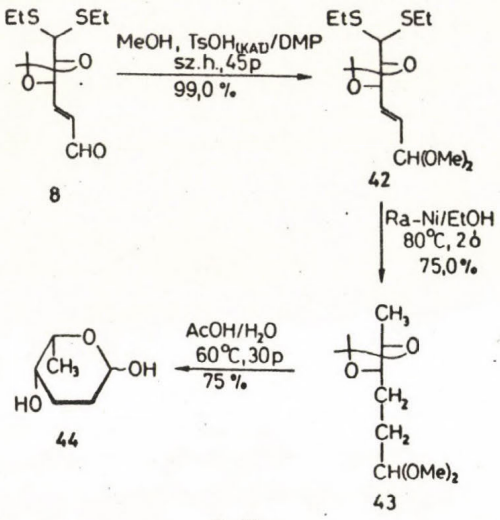
metanolízissel, majd hidrolízissel távolítottuk el, mivel így jobb hozamot értünk el, mint a közvetlen savas hidrolízissel. Így D-diginózt (**38**) és D-származtózt (**39**) nyertünk, a **2**-re számított 29,6%-os, illetve 15,8%-os összhozamokkal.



7. ábra

Az előzőekkel teljesen megegyező módon az **1**-ből L-diginózt (**40**) és L-származtózt (**41**) állítottunk elő (7.ábra).

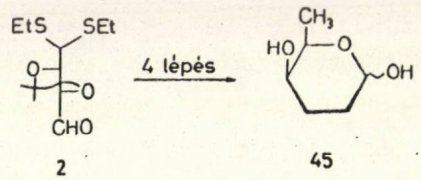
Végül felhasználtuk a tartraldehid-merkaptálokat 2,3,6-tridezoxi-hexózok szintézisére is. Az L-rodinóz (**44**) több antibiotikum, így a rodomicin[32], a sztreptolidigin[33], a szakiomicin[34], a kerriamicin[35], valamint a galtamicin[36] szénhidrátkomponense. Több szintézise ismeretes, melyek kiindulási anyaga szénhidrátszármazék[37–40], vagy nem-szénhidrát típusú prekurzor[41–45].



8. ábra

A **44** új szintézisének kiinduló anyaga a **8**-énál volt (8. ábra). Ennek formilcsoportját dimetil-acetál formájában megvédtük (**42**), majd Raney-nikkel katalizátor jelenlétében telítettük a kettőskötést és reduktíven deszulfuráltuk a ditioacetál-csoportot. Így **43**-at nyertünk. Az azt követő savas hidrolízis az L-rodinózt (**44**) eredményezte 43%-os összhozammal.

Ugyanígy állítottuk elő a **2**-ből a rodinóz D-enantiomerjét (**45**) (9. ábra).



9. ábra

Kísérleti rész

Általános módszerek

Az oldószereket felhasználás előtt desztilláltuk. A szerves fázisok szárítását vízmentes magnézium-szulfáton végeztük. Az oldatokat 40°C-os vízfürdőn, vízsugárszivattyú segítségével előállított vákuumban (kb. 17 Hgmm) pároltuk be.

Az olvadáspontokat Kofler-féle készülékkel határoztuk meg, s nincsenek korrigálva.

A vékonyréteg-kromatográfiához Merck Alurolle Kieselgel 60 F_{254} lemezt (rétegvastagság 0,2 mm) használtunk. A vegyületek detektálása UV-abszorpciójuk (254 nm) alapján, illetve a következő reagensek alkalmazásával történt: *a*, 5%-os kénsavas etanol (120°C-on); *b*, (2,4-dinitro-fenil)-hidrazin; *c*, 3%-os hexános anilinoldat + Br_2 gőz; *d*, 5%-os alkoholos ninhidrin (100–105°C). Az oszlopkromatográfiás elválasztásokat Kieselgel 60 (szemcseméret: 0,063–0,2 illetve 0,2–0,5 mm, Reanal) szilikagélen kiviteleztük. Munkánk során a következő eluenseket alkalmaztuk: *n*-hexán/etilacetát (A elegy), *n*-hexán/aceton (B elegy), $CHCl_3$/MeOH (C elegy), *n*-hexán/éter/etil-acetát (D elegy), CH_2Cl_2/MeOH (E elegy).

A fajlagos optikai forgatóképesség értékeket Perkin–Elmer 141 MC polariméterrel szobahőmérsékleten (20–23°C) mérték.

Az infravörös színképek Perkin–Elmer 16 PC spektrométer segítségével készültek.

A ^{1}H-NMR és ^{13}C-NMR spektrumok fölvétele Bruker WP–200 SY típusú műszeren, 200 illetve 50,3 MHz-en, tetrametilszilán belső standard jelenlétében történt. A tömegspektrumok elkészítése során VG–7035 GC/MS/DS (elektronionizáció, 70 eV), illetve VG TRIO–2 (VG Masslab, England) (plazma-spray módszer, Waters 501 HPLC pumpa, 0,1 M NH_4OAc/MeOH (1:1) puffer, 1 ml/perc áramlási sebesség, 210°C PSP interface tip hőmérséklet) készülékeket alkalmaztak.

2,3-O-Izopropilidén-L-treo-tetrodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál (1)

2,3-O-Izopropilidén-D-glükóz dietil-merkaptál[10] (**5**) (9,00 g 27,6 mmol) benzollal (290 ml) készült oldatához ólom-tetraacetátot (26,87 g, 60,6 mmol) adtunk. Tíz perc elteltével a reakcióelegyet celitrétegen szűrtük és benzollal (200 ml) mostuk. A szerves fázist telített $NaHCO_3$-oldattal (2×180 ml) kezeltük, majd az egyesített vizes fázist benzollal (2×100 ml) visszaextraháltuk. A benzolos oldatot újból mostuk $NaHCO_3$-oldattal (50 ml). A szárított benzolos extraktum bepárlása után **1**-et kaptunk (7,12 g, 97,7%). Sárga szirup. (*p*-Nitro-fenil)-hidrazonja: O.p. 109–110°C; $[\alpha]_D = +8{,}4$ ($c = 1{,}30$; $CHCl_3$). – Analízis: talált: N, 10,67.

1 és **2**-re leírt módszer szerint 2,3-O-izopropilidén-L-arabinóz dietil-ditioacetálból[9] is előállítható.

2,3-O-Izopropilidén-D-treo-tetrodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál (2)

2,3-O-Izopropilidén-D-arabinóz dietil-merkaptál[9] (**6**) (10,53 g, 35,5 mmol) száraz benzolos (300 ml) oldatához erőteljes kevertetés mellett ólom-tetraacetátot (17,30 g, 39,0 mmol) adtunk. A reakció és a feldolgozás során az **1**-re megadott módszer szerint jártunk el, s ily módon világossárga szirup formájában **2**-t (9,30g, 99,0%) [A elegy (7:3), $R_f = 0{,}23$] kaptunk, melyet tisztítás nélkül használtunk fel a következő lépéshez. **2**-t (*p*-nitro-fenil)-hidrazonja formájában karakterizáltuk: O.p. 110–111°C; [A elegy (7:3), $R_f = 0{,}22$]; $[\alpha]_D = -8{,}3$ ($c = 1{,}32$; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): $\delta = 1{,}17$–$1{,}36$ (m, 6H, SCH_2CH_3), 1,46 és 1,55 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 2,64–2,92 (m, 4H, SCH_2CH_3), 3,97 (d, 1H, 1-H), 4,44 (dd, 1H, 2-H), 4,79 (dd, 1H, 3-H), 7,00–7,13 és 8,12–8,24 (m, 4H, aromás H), 7,19 (dd, 1H, 4-H), 8,05 (br, 1H, NH). – Analízis ($C_{17}H_{25}N_3O_4S_2$, 399,5): számított: N, 10,52. Talált: N, 10,58.

2,3-O-Izopropilidén-D-eritro-tetrodialdóz 1,1-di(n-propil)-ditioacetál (3)

2,3-O-Izopropilidén-D-ribóz di(*n*-propil)-merkaptált[11,12] (**7**) (5,06 g, 15,6 mmol) az **1**-re megadottak szerint kezelve **3**-hoz (4,51 g, 98,9%) [B elegy (8:2), $R_f = 0{,}71$] jutottunk. A világossárga szirupszerű nyersterméket tisztítás nélkül alakítottuk tovább. **3** Karakterizálása szintén (*p*-nitro-fenil)-hidrazonja alakjában történt: O.p. 101°C; [B elegy (8:2), $R_f = 0{,}17$]; $[\alpha]_D = -70{,}5$ ($c = 1{,}63$; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): $\delta = 0{,}90$–1,05 (m, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,44 és 1,59 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,40–1,70 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 2,58–2,81 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 3,81 (d, 1H, 1-H), 4,58 (dd, 1H, 2-H), 4,89 (dd, 1H, 3-H), 6,99–7,10 és 8,12–8,22 (m, 4H, aromás H), 7,33 (dd, 1H, 4-H), 7,95 (br, 1H, NH). – Analízis ($C_{19}H_{29}N_3O_4S_2$, 427,6): számított: C, 53,37; H, 6,84; N, 9,83. Talált: C, 53,51; H, 7,01; N, 9,65.

4,5-Didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L-treo-hex-4(E)-enodialdóz 1,1-dietil-ditio-acetál (8)

Az **1** (5,89 g, 22,3 mmol) és formil-metilén-trifenil-foszforán[24] (7,12 g, 23,4 mmol) száraz benzolos (170 ml) oldatát 50–60 percen át refluxoltattuk. Az oldószert vákuumban eltávolítottuk, a párlási maradékot oszlopkromatográfiás úton [A elegy (10:1)] tisztítottuk, amely **8**-hoz vezetett (5,01 g, 77,4%): olaj; [A elegy (7:3), $R_f = 0{,}44$]; $[\alpha]_D = -38{,}8$ ($c = 0{,}60$; $CHCl_3$). – IR(KBr): $\nu = 1695$ cm^{-1} (CHO). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): $\delta = 1{,}20$–$1{,}35$ (2t, 6H, SCH_2CH_3), 1,43 és 1,52 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 2,65–2,87 (m, 4H, SCH_2CH_3), 3,97 (d, 1H, 1-H), 4,10 (dd, 1H, 2-H), 4,79 (m, 1H, 3-H), 6,45 (ddd, $J_{4,5} = 15$ Hz, $J_{5,6} = 7{,}5$ Hz, $J_{3,5} = 1{,}5$ Hz, 1H, 5-H), 6,96 (dd, $J_{3,4} = 4{,}5$ Hz, 1H, 4-H), 9,63 (d, 1H, CHO). – Tömegspektrum (*m/z*) (%): 290 (13) [M^+]. – Analízis ($C_{13}H_{22}O_3S_2$), 290,4): számított: C, 53,76; H, 7,64. Talált: C, 53,49; H, 7,48.

8 Enantiomer párja (**33**): $[\alpha]_D = +36{,}1$ ($c = 1{,}94$; $CHCl_3$). – Analízis: talált: C, 53,50; H, 7,51.

4-Azido-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L--arabino- és -D-xilo-hexodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál (9a,b)

A **8**-at (3,48 g, 12,0 mmol) ecetsavban (22,5 ml) oldottuk, majd nátrium-azidot (3,58 g, 55,1 mmol) adtunk hozzá. A szuszpenziót egy órán át kevertettük szobahőmérsékleten, diklórmetánra (350 ml) öntöttük és telített $NaHCO_3$-oldattal (2×100 ml) mostuk. A szárított szerves fázist bepároltuk, s ily módon olaj formájában **9a,b**-hez (3,85 g, 96,3%) jutottunk, melyet további tisztítás nélkül használtunk fel a következő lépéshez. (Analitikai minta készítése céljából megkíséreltük a nyerstermék kis részletének oszlopkromatográfiás tisztítását, de a fellépő hidrogénazid elimináció miatt majdnem kvantitatíve a **8**-at kaptuk vissza). [A elegy (9:1), $R_f = 0{,}21$]. – IR(KBr): $\nu = 2100$ cm^{-1} ($-N_3$); 1720 és 1690 cm^{-1} (CHO). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): $\delta = 1{,}20$–1,37 (m, 6H, SCH_2CH_3), 1,37–1,54 [mindkettő 2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 2,65–2,92 (m, 4H, SCH_2CH_3),

2,92–3,15 (m, 2H, 5-H), 3,88–4,00 (mindkettő d, 1H, 1-H), 4,05–4,40 (m, 3H, 2-H, 3-H, 4-H), 9,86 (s, 1H, CHO). – Tömegspektrum (*m/z*) (%): 333 (5) [m^+], 290 (4) [$M^+ - HN_3$]. – Analízis ($C_{13}H_{23}N_3O_3S_2$, 333,4): számított: N, 12,60. Talált: 12,55.

9a,b Enantiomer párja: – Analízis: talált: N, 12,41.

*4-Azido-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L-arabino- és -D-xilo-hexodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál 6,6-dimetil-acetál (**10a,b**)*

A **9a,b** aldehid (4,00 g, 12,1 mmol) 2,2-dimetoxi-propános (16,5 ml) oldatához abszolút metanolt (2,00 ml) és katalitikus mennyiségű *p*-toluolszulfonsav monohidrátot adván, egy óra elteltével a reakcióelegyet diklórmetánban (500 ml) oldottuk és telített $NaHCO_3$ oldattal (30 ml) mostuk. Az organikus fázis párlási maradékának oszlopkromatográfiás [A elegy (9:1)] tisztításával a **10a,b** dimetil-acetálokat nyertük (4,39 g, 95,6%). Olaj; [A elegy (7:3), R_f = 0,67]. – IR(KBr): ν = 2125 cm^{-1} ($-N_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,18–1,33 (m, 6H, SCH_2CH_3), 1,35–1,52 [mindkettő 2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,70–2,20 (m, 2H, 5-H), 2,60–2,90 (m, 4H, SCH_2CH_3), 3,38 és 3,39 (mindkettő s, 6H, OCH_3), 3,50–3,75 (m, 1H, 4-H), 3,85–3,94 (mindkettő d, 1H, 1-H), 4,07–4,36 (m, 2H, 2-H, 3-H), 4,54–4,66 (m, 1H, 6-H). Tömegspektrum (*m/z*) (%): 379 (2) [M^+], 336 (38) [$M^+ - HN_3$]. – Analízis ($C_{15}H_{29}N_3O_4S_2$, 379,5): számított: N, 11,07; S, 16,89. Talált: N, 10,83; S, 16,67.

10a,b Enantiomer párjai: – Analízis: talált: N, 10,91; S, 16,65.

*4-Amino-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L-arabino-hexodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál 6,6-dimetil-acetál (**11**) és 4-amino-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-D-xilo-hexodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál 6,6-dimetil-acetál (**12**)*

A **10a,b** (4,07 g, 10,7 mmol) száraz éterrel (200 ml) készült oldatához lítium-tetrahidroaluminátot (2,03 g, 53,4 mmol) adtunk és a reakcióelegyet fél órán át kevertettük szobahőmérsékleten: Szokásos feldolgozást (etil-acetát, 5%-os NaOH oldat) követően a két diasztereomert oszlopkromatográfiásan [B elegy (9:1)] frakcionáltuk, mely kissé szennyezett olaj formájában **11**-et (1,55 g, 40,8%) és **12**-t (2,21 g, 58,6%) adott. **11**: [B elegy (8:2), R_f = 0,28]. – Analízis ($C_{15}H_{31}NO_4S_2$, 353,5): számított: N, 3,96. Talált: N, 3,75. **12**: [B elegy (8:2), R_f = 0,21]. – Analízis ($C_{15}H_{31}NO_4S_2$, 353,5): számított: N, 3,96. Talált: N, 3,71.

11 Enantiomerje: – Analízis: talált: N, 3,65.

12 Enantiomerje: – Analízis: talált: N, 3,68.

*4-Acetamido-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L-arabino-hexodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál 6,6-dimetil-acetál (**13**)*

A **11**-et (1,44 g, 4,1 mmol) ecetsavanhidrid (1,93 ml, 20,5 mmol) és piridin (14,4 ml) elegyével acetileztük (szobahőmérséklet, 16 óra). A szokványos feldolgozás során nyert nyerstermékét adszorpciós kromatográfiával tisztítottuk. Hozam: 1,34 g (83,2%). Olaj; [B elegy (6:4), R_f = 0,54]; $[\alpha]_D$ = –51,2 (c = 0,65; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,20–1,33 (2t, 6H, SCH_2CH_3), 1,42 és 1,45 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,70–2,10 (m, 2H, 5-H), 1,97 (s, 3H, $-COCH_3$), 2,56–2,84 (m, 2H, 4H, SCH_2CH_3), 3,44 és 3,48 (2s, 6H, OCH_3), 3,80 (d, 1H, 1-H), 4,03–4,27 (m, 2H, 2-H, 3-H), 4,26–4,42 (m, 1H, 4-H), 4,50–4,59 (q, 1H, 6-H), 5,95 (d, 1H, NH). – Tömegspektrum (*m/z*) (%): 396 (5) [$M^+ + 1$], 364 (100) [$M^+ - OCH_3$], 334 (98) [$M^+ - SC_2H_5$]. – Analízis ($C_{17}H_{33}NO_5S_2$, 395,6): számított: S, 16,21. Talált: S, 16,37.

13 Tükörképi párja: $[\alpha]_D$ = +49,8 (c = 0,78; $CHCl_3$). – Analízis: számított: C, 51,62; H, 8,41. Talált: C, 54,04; H, 8,37.

*4-Acetamido-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-D-xilo-hexodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál 6,6-dimetil-acetál (**14**)*

A **12** (2,05 g, 5,8 mmol) acetilezését a fentivel analóg módon elvégezve, fehér kristályos anyag formájában **14**-et (2,05 g, 89,2%) kaptunk. O.p. 74–75°C; [B elegy (6:4), R_f = 0,53]; $[\alpha]_D$ = –38,0 (c = 0,58; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,20–1,32 (2t, 6H, SCH_2CH_3), 1,42 és 1,44 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,81–1,96 (m, 2H, 5-H), 2,01 (s, 3H, $COCH_3$), 2,60–2,83 (m, 4H, SCH_2CH_3), 3,33 és 3,36 (2s, 6H, OCH_3), 3,85 (d, 1H, 1-H), 3,90–4,22 (m, 2H, 2-H, 3-H), 4,34–4,49 (m, 1H, 4-H), 4,47–4,56 (q, 1H, 6-H), 5,81 (d, 1H, NH). – Tömegspektrum (*m/z*) (%): 396 (6) [$M^+ + 1$], 364(100) [$M^+ - OCH_3$], 334 (95) [$M^+ - SC_2H_5$]. – Analízis ($C_{17}H_{33}NO_5S_2$, 395,6): számított: S, 16,21. Talált: S, 16,40.

14 Enantiomerje: $[\alpha]_D$ = 39,2 (c = 0,65; $CHCl_3$). – Analízis: számított: C, 51,62; H, 8,41. Talált: C, 51,55; H, 8,48.

3-Acetamido-4,5-o-izopropilidién-2,3,6-tridezoxi-L-xilo-hexóz dimetilacetál (15)

A **13** (1,220 g, 4,4 mmol), etanol (61 ml) és Raney-nikkel (18,3 g) elegyét 3 órán át refluxoltattuk. Celitrétegen történő szűrés és alapos mosás után, a szűrlet párlási maradékát oszlopkromatográfiás úton [B elegy (7:3)] tisztítottuk. Szirup; [B elegy (6:4), R_f = 0,34]; $[\alpha]_D$ = -33,2 (c = 0,81; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ 1,27 (d, 3H, 6-H), 1,38 és 1,39 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,78–1,98 (m, 2H, 2-H), 1,99 (s, 3H, $COCH_3$), 3,34 és 3,38 (2s, 6H, OCH_3), 3,46–4,28 (m, 3H, 3-H, 4-H, 5-H), 4,48–4,59 (q, 1H, 1-H), 6,02 (d, 1H, NH). – Analízis ($C_{13}H_{25}NO_5$, 275,3): számított: N, 5,09. talált: N, 5,16.

15 Enantiomerje: $[\alpha]_D$ = +31,8 (c = 0,77; $CHCl_3$). – Analízis: talált: N, 5,20.

3-Acetamido-4,5-O-izopropilidén-2,3,6-tridezoxi-L-xilo-hexóz dimetil-acetál (16)

A **14** (1,932 g, 7,0 mmol) reduktív deszulfurálását az előzőekben leírtak szerint hajtottuk végre, s így fehér kristályként **16**-ot kaptunk (1,026 g, 76,3%). O.p. 66–67°C; [B elegy (6:4), R_f = 0,37]; $[\alpha]_D$ = +21,0 (c = 0,74; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,29 (d, 3H, 6-H), 1,37 és 1,40 [2s, 6H, $-C(CH_3)_2$], 1,82–1,93 (m, 2H, 2-H), 2,02 (s, 3H, $COCH_3$), 3,32 és 3,36 (2s, 6H, $-OCH_3$), 3,50–4,28 (m, 3H, 3-H, 4-H, 5-H), 6,00 (d, 1H, NH). – Analízis ($C_{13}H_{25}NO_5$, 275,3): számított: N, 5,09. talált: N, 5,06.

16 Tükörképi párja: $[\alpha]_D$ = -21,7 (c = 0,87; $CHCl_3$). – Analízis: talált: N, 5,14.

3-Acetamido-2,3,6-tridezoxi-L-lixo-hexóz (N-acetil-L-daunózamin) (17)

A **15** (275,3 mg, 1,0 mmol) vizes (3,0 ml) ecetsavas (6,0 ml) oldatát 30 percen át vízfürdőn melegítettük. Az oldószerek csökkentett nyomáson történő eltávolítását követően a párlási maradékot oszlopkromatográfia segítségével [C elegy (10:1)] tisztítottuk. Hozam: 157,1 mg, (83,0%). O.p. 155–156°C (irod.[46] 162°C); [C elegy (8:2); R_f = 0,38]; $[\alpha]_D$ = -121,4 → -93,1 (egyensúlyi, c = 0,38; H_2O), <irod.[46] $[\alpha]_D$ = -100 (egyensúlyi, c = 0,55; H_2O)>. – ^{1}H-NMR(D_2O, egyensúlyi): δ (α-piranozid) = 1,19 (d, $J_{5,6}$ = 6 Hz, 3H, 6-H), 1,75 (m, $J_{1,2eq}$ = 0,5 Hz, $J_{2eq,3}$ = 5 Hz, 1H, 2_{eq}-H), 1,95 (m, $J_{1,2ax}$ = 3 Hz, $J_{2ax,3}$ = 13 Hz, 1H, 2_{ax}-H), 3,66 (dd, $J_{3,4}$ = 3 Hz, $J_{4,5}$ = 0,7 Hz, 1H, 4-H), 4,20 (m, 1H,3-H), 4,22 (m, 1H, 5-H), 5,32 (dd, 1H, 1-H); (β-piranozid): 1,22 (d, $J_{5,6}$ = 6,2 Hz, 3H, 6-H), 1,60 (m, $J_{1,2eq}$ = 2,3 Hz, $J_{2eq,3}$ = 4,5 Hz, 1H, 2_{eq}-H), 1,85 (m, $J_{1,2ax}$ = 9,5 Hz, $J_{2ax,3}$ = 12,7 Hz, 1H, 2_{ax}-H), 3,58 (dd, $J_{3,4}$ = 3 Hz, $J_{4,5}$ = 1 Hz, 1H, 4-H), 3,75 (m, 1H, 5-H), 4,00 (ddd, 1H, 3-H), 4,88 (dd, 1H, 1-H). – Analízis ($C_8H_{15}NO_4$, 189,2): számított: N, 7,40. Talált: N, 7,36.

17 Enantiomerje (**19**): $[\alpha]_D$ = +125,0 → +95,7 (egyensúly, c = 0,52; H_2O). – Analízis: Talált: N, 7,43.

3-Acetamido-2,3,6-tridezoxi-L-xilo-hexóz (18)

Az előző recepttel megegyező módon **16** (275,3 mg, 1,0 mmol) hidrolízisével **18**-at (135,9 mg, 71,8%) nyertük. O.p. 120–122°C (irod.[47] 119–121°C); [C elegy (8:2), R_f = 0,48]; $[\alpha]_D$ = -37,3 → -12,4 (egyensúlyi, c = 0,86; MeOH), <irod.[47] $[\alpha]_D$ = -11,5 (egyensúlyi, c = 0,7; MeOH)>. – ^{1}H-NMR(D_2O, egyensúlyi): δ (α-piranozid) = 1,19 (d, $J_{5,6}$ = 6 Hz, 3H, 6-H), 1,62 (m, $J_{1,2eq}$ = 3 Hz, 1H, 2_{eq}-H), 2,20 (m, $J_{1,2ax}$ = 3 Hz, 1H, 2_{ax}-H), 3,54 (dd, $J_{3,4}$ = 4,5 Hz, $J_{4,5}$ = 2,3 Hz, 1H, 4-H), 4,00 (m, 1H, 3-H), 4,35 (m, 1H, 5-H), 5,30 (dd, 1H, 1-H); (β-piranozid): 1,22 (d, $J_{5,6}$ = 6 Hz, 3H, 6-H), 1,83 (m, $J_{1,2eq}$ = 3,3 Hz, 1H, 2_{eq}-H), 2,15 (m, $J_{1,2ax}$ = 9,5 Hz, 1H, 2_{ax}-H), 3,43 (dd, $J_{3,4}$ = 3 Hz, $J_{4,5}$ = 1,2 Hz, 1H, 4-H), 3,94 (m, 1H, 5-H), 4,05 (m, 1H, 3-H), 5,04 (dd, 1H, 1-H). – Analízis ($C_8H_{15}NO_4$, 189,2): számított: N, 7,40. Talált: N, 7,32.

18 Tükörképi párja (**20**): O.p. 120–121°C; $[\alpha]_D$ = +38,3 → +12,9 (egyensúlyi, c = 0,75; MeOH). – Analízis: talált: N, 7,35.

4,5-Didezoxi-2,3-O-izopropilidén-D-eritro-hex-4(E)-enodialdóz 1,1-di(n-propil)-ditioacetál (21)

A **3** (3,89 g, 13,3 mmol) a **8** vegyületre leírtak alapján történő formil-metilén-trifenil-foszforános[24] (4,25 g, 14,0 mmol) kezelése **21**-et (3,15 g, 74,3%) eredményezett. Olaj; [A elegy (8:2); R_f = 0,52]; $[\alpha]_D$ = +9,0 (c = 0,86; $CHCl_3$). – IR(KBr): ν = 1685 cm^{-1} (CHO). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,00 (t, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,43 és 1,57 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,50–1,70 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 2,50–2,85 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 3,63 (d, $J_{1,2}$ = 9,5 Hz, 1H, 1-H), 4,39 (dd, $J_{2,3}$ = 6,5 Hz, 1H, 2-H), 4,91 (ddd, $J_{3,4}$ = 5,5 Hz, $J_{3,5}$ = 1,5 Hz, 1H, 3-H), 6,42 (ddd, $J_{4,5}$ = 15,5 Hz, $J_{5,6}$ = 8 Hz, 1H, 5-H), 7,08 (dd, 1H, 4-H), 9,63 (d, 1H, CHO). – Tömegspektrum (m/z) (%): 318 (6) [M^+]. – Analízis ($C_{15}H_{26}O_3S_2$, 318,5): számított: C, 56,57; H, 8,23. Talált: C, 56,53; H, 7,95.

*4-Azido-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L-lizo és D-ribohexodialdóz 1,1-di(n-propil)-ditioacetál (**22a,b**)*

A **21** (2,75 g, 8,6 mmol) ecetsavval (25 ml) készült oldatához nátrium-azidot (5,61 g, 86 mmol) adtunk, és a sűrű szuszpenziót szobahőmérsékleten kevertettük egy éjen át. A **9a,b** esetében ismertetett feldolgozást követően olaj formájában **22a,b**-t (3,09 g, 99,0%) kaptunk, mely elégséges tisztaságú volt a következő lépéshez. [A elegy (8:2), R_f = 0,57 illetve 0,49]. – IR(KBr): ν = 2100 cm^{-1} ($-N_3$), 1725 és 1690 cm^{-1} (CHO). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0,94–1,10 (m, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,37; 1,58 és 1,35; 1,49 [mindkettő 2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,50–1,80 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 2,50–2,85 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 2,60–3,15 (m, 2H, 5-H), 3,90–4,65 (m, 4H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H), 9,87 (s, 1H, CHO). – Tömegspektrum (*m/z*) (%): 319 (7) [$M^+ - N_3$], 243 (8) [$M^+ - HN_3 - SC_3H_7$].

*4-Azido-4,5-didezoxi-2,3,-O-izopropilidén-D-ribo-hexodialdóz 6,6-dimetil-acetál 1,1-di(n-propil)-ditioacetál (**23**) és 4-azido-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L-lizo-hexodialdóz 6,6-dimetil-acetál 1,1-di(n-propil)-ditioacetál (**24**)*

A **22a,b**-t (2,774 g, 7,7 mmol) a **10a,b**-re megadottak szerint alakítottuk tovább. Feldolgozás után a két diasztereomert oszlopkromatográfia [D elegy (40:2:1)] segítségével különítettük el tiszta formában. **23** (730 mg, 23,3%); olaj; [A elegy (9:1), R_f = 0,34]; $[\alpha]_D$ = –5,6 (c = 0,66; $CHCl_3$). – IR(KBr): ν = 2095 cm^{-1} ($-N_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,02(t, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,36 és 1,50 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,55–1,76 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,77–2,22 (m, 2H, 5-H), 2,56–2,85 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 3,37 és 3,39 (2s, 6H, OCH_3), 3,89–4,03 (m, 1H, 4-H), 4,04 (d, 1H, 1-H), 4,10–4,45 (m, 2H, 2-H, 3-H), 4,60 (dd, 1H, 6-H). – Analízis ($C_{17}H_{33}N_3O_4S_2$, 407,6): számított: C, 50,09; H, 8,16; N, 10,30. Talált: C, 50,02; H, 8,02; N, 10,33.

24: (1,834 g, 58,6%); Olaj; [A elegy (9:1), R_f = 0,28]; $[\alpha]_D$ = +84,2 (c = 0,77; $CHCl_3$). – IR(KBr): ν = 2100 cm^{-1} ($-N_3$). ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,02 (t, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,38 és 1,59 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,50–1,78 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,84–2,24 (m, 2H, 5-H), 2,53–2,93 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 3,37 és 3,39 (2s, 6H, OCH_3), 3,83–3,95 (m, 1H, 4-H), 4,05–4,30 (m, 3H, 1-H, 2-H, 3-H), 4,55 (dd, 1H, 6-H). – Analízis: talált: C, 50,28; H, 8,18; N, 10,12.

*4-Amino-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-D-ribo-hexodialdóz 6,6-dimetil-acetál 1,1-di(n-propil)-ditioacetál (**25**)*

A **23** (688 mg, 1,69 mmol) redukcióját a **11**-re megadott módszer szerint végeztük. A nyerstermék tisztítása adszorpciós kromatográfia alkalmazásával történt [B elegy (8:2)]. Hozam: 568 mg, 88,2%. Olaj; [B elgy (8:2), R_f = 0,23]; $[\alpha]_D$ = –22,6 (c = 0,71; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,01 (t, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,34 és 1,48 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,49–1,76 (m, 7H, $SCH_2CH_2CH_3$, NH_2, 5-H), 2,02–2,18 (m, 1H, 5'-H), 2,52–2,83 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 3,35 és 3,36 (2s, 6H, OCH_3), 3,28–3,42 (m, 1H, 4-H), 3,90–4,42 (m, 3H, 1-H, 2-H, 3-H), 4,62 (dd, 1H, 6-H). – Analízis ($C_{17}H_{35}NO_4S_2$, 381,6): számított: C, 53,51; H, 9,25; N, 3,67. Talált: C, 53,25; H, 9,18; N, 3,62.

*4-Amino-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L-lizo-hexodialdóz 6,6-dimetil-acetál 1,1-di(n-propil)-ditioacetál (**26**)*

A fentivel megegyező módon **24**-ből (1,700 g, 4,2 mmol) **26**-ot (1,497 g, 94,1%) nyertük. Olaj; [B elegy (8:2), R_f = 0,15]; $[\alpha]_D$ = –41,9 (c = 0,70; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0,93–1,07 (2t, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,40–1,52 (br, 2H, NH_2), 1,38 és 1,54 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,55–1,76 (m, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$, H-5), 2,56–2,87 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 3,34 és 3,35 (2s, 6H, OCH_3), 3,27–3,49 (m, 1H, 4-H), 3,95–4,40 (m, 3H, 1-H, 2-H, 3-H), 4,59 (dd, 1H, 6-H). – Tömegspektrum (*m/z*) (%): 382 (2) [M^+ + 1], 306 (10) [$M^+ - SC_3H_7$]. – Analízis ($C_{17}H_{35}NO_4S_2$, 381,5): számított: C, 53,51; H, 9,25; N, 3,67. Talált: C, 53,89; H, 9,12; N, 3,81.

*4-Benzamido-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-D-ribo-hexodialdóz 6,6-dimetil-acetál 1,1-di(n-propil)-ditioacetál (**27**)*

A **25**-öt (450 mg, 1,18 mmol) piridinben (3,0 ml) benzoil-kloriddal (182 mg, 1,3 mmol) acileztük (0°C, 2 óra). Szokványos feldolgozást és oszlopkromatográfiát [A elegy (85:15)] követően **27**-hez (261 mg, 45,6%) jutottunk. O.p. 90–92°C; [A elegy (7:3), R_f = 0,31]; $[\alpha]_D$ = –6,5 (c = 0,72; $CHCl_3$). – IR(KBr): ν = 1639 cm^{-1} (amid-I), 1538 cm^{-1} (amid-II). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0,85–1,09 (2t, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,38 és 1,55 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,43–1,73 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,73–2,19 (m, 2H, 5-H), 2,52–2,84 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 3,31 és 3,44 (2s, 6H, OCH_3), 4,15–4,93 (m, 5H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H, 6-H), 6,64 (d, 1H, NH), 7,35–7,86 (m, 5H,

aromás H). – Tömegspektrum (*m/z*) (%): 470 (3) [$M^+ - CH_3$], 410 (12) [$M^+ - SC_3H_7$]. – Analízis ($C_{24}H_{39}NO_5S_2$, 485,7): számított: C, 59,35; H, 8,09; N, 2,88. Talált: C, 59,78; H, 7,96; N, 2,85.

4-Benzamido-4,5-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L-lizo-hexodialdóz 6,6-dimetil-acetál 1,1-di-(n-propil)-ditioacetál (**28**)

A **26** (1,094 g, 2,9 mmol) hasonló transzformációja **28**-at (900 mg, 64,7%) adott. Olaj; [A elegy (7:3), $R_f = 0{,}45$]; $[\alpha]_D = +63{,}3$ ($c = 0{,}71$; $CHCl_3$). – IR(KBr): $\nu = 1662$ cm^{-1} (amid-I), 1508 cm^{-1} (amid-II). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): $\delta = 0{,}78$ és 1,06 (2t, 6H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,43 és 1,56 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,21–1,84 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 1,88–1,99 (m, 2H, 5-H), 2,40–3,08 (m, 4H, $SCH_2CH_2CH_3$), 3,30 és 3,39 (2s, 6H, OCH_3), 4,01 (d, 1H-1-H), 4,06–4,88 (m, 4H, 2-H, 3-H, 4-H, 6-H), 6,53 (d, 1H, NH), 7,35–7,82 (m, 5H, aromás H). – Analízis ($C_{24}H_{39}NO_5S_2$, 485,7): számított: C, 59,35; H, 8,09; N, 2,88. Talált: C, 59,71; H, 8,07; N, 2,81.

3-Benzamido-4,5-O-izopropilidén-2,3,6-tridezoxi-L-ribo-hexóz dimetil-acetál (**29**)

A **27** (260 mg, 0,53 mmol) metanolos (15 ml) oldatát Raney-nikkellel (3,9 g) kevertettük 60°C-on (fürdő) 1 órán át. A katalizátort celitrétegen kiszűrtük, alaposan mostuk, a szűrletet vákuumban bepároltuk, a párlási maradékot oszlopkromatográfiás úton tisztítottuk [A elegy (65:35)], miután **29**-et (113 mg, 62,6%) kaptunk. O.p. 36–38°C; [A elegy (6:4), $R_f = 0{,}15$]; $[\alpha]_D = +39{,}1$ ($c = 0{,}90$; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): $\delta = 1{,}34$ (d, 3H, 6-H), 1,35 és 1,47 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,82–2,16 (m, 2H, 2-H), 3,30 és 3,39 (2s, 6H, OCH_3), 4,10–4,48 (m, 3H, 3-H, 4-H, 5-H), 4,60 (dd, 1H, 1-H), 6,56 (d, 1H, NH), 7,37–7,80 (m, 5H, aromás H). – Analízis ($C_{18}H_{27}NO_5$, 337,4): számított: C, 64,07; H, 8,07; N, 4,15. Talált: C, 63,95; H, 8,01; N, 3,98.

3-Benzamido-4,5-O-izopropilidén-2,3,6-tridezoxi-L-arabino-hexóz dimetil-acetál (**30**)

A **28** (846 mg, 1,7 mmol) a **15**-re leírtak szerint történő reduktív deszulfurálása **30**-at (443 mg, 75,4%) eredményezett. O.p. 92–93°C; [A elegy (7:3), $R_f = 0{,}15$]; $[\alpha]_D = 0{,}0$ ($c = 0{,}71$; $CHCl_3$). – IR(KBr): $\nu = 1640$ cm^{-1} (amid-I), 1538 cm^{-1} (amid-II). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): $\delta = 1{,}29$ (d, 3H, 6-H), 1,40 és 1,57 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,91–2,02 (m, 2H, 2-H), 3,31 és 3,41 (2s, 6H, OCH_3), 4,19–4,52 (m, 3H, 3-H, 4-H, 5-H), 4,53–4,64 (dd, 1H, 1-H), 6,57 (d, 1H, NH), 7,38–7,83 (m, 5H, aromás H). – Tömegspektrum (*m/z*) (%): 322 (29) [$M^+ - CH_3$]. Analízis ($C_{18}H_{27}NO_5$, 337,4): számított: C, 64,07; H, 8,07; N, 4,15. Talált: C, 63,83; H, 7,97; N, 4,02.

3-Benzamido-2,3,6-tridezoxi-L-ribo-hexóz (N-benzoil-L-risztózamin) (**31**)

A **29** (83,4 mg, 0,25 mmol) ecetsavas (2,0 ml) vizes (1,0 ml) oldatát 1 órán át 60°C-on (fürdő) tartottuk. Az oldószereket eltávolítva, kromatográfiás tisztítás [E elegy (93:7)] után **31**-et (53,4 mg, 86,0%) izoláltuk fehér kristályok formájában. O.p. 125°C (irod.[48] 126–128°C); [E elegy (9:1), $R_f = 0{,}30$]; $[\alpha]_D = -13{,}1$ ($c = 0{,}75$; EtOH, 10 perc <irod.[48] $[\alpha]_D = -10$ ($c = 0{,}7$; EtOH, 10 perc)>. – ^{1}H-NMR: az adatok az irodalmi[49] értékekkel azonosnak bizonyultak. – Analízis ($C_{13}H_{17}NO_4$, 251,3): számított: C, 62,13; H, 6,82; N, 5,57. Talált: C, 61,65; H, 6,89; N, 5,59.

3-Benzamido-2,3,6-tridezoxi-L-arabino-hexóz (N-benzoil-L-akózamin) (**32**)

A **30** (389 mg, 1,15 mmol) **32**-vé (253 mg, 87,3%) történő hidrolízisét a fentivel azonos módon végeztük. O.p. 214–216°C (irod.[50] 218–220°C); [C elegy (9:1), $R_f = 0{,}28$]; $[\alpha]_D = -44{,}7 \rightarrow -17{,}9$ (egyensúlyi, $c = 0{,}40$; EtOH), <irod.[50] $[\alpha]_D = -18{,}6$ ($c = 0{,}30$; EtOH, 3 óra)>. A ^{1}H-NMR és ^{13}C-NMR spektroszkópiai adatok megegyeztek az irodalmi[50] értékekkel. – Tömegspektroszkópia (*m/z*) (%): 252 (5) [$M^+ + 1$], 233 (26) [$M^+ - H_2O$], 215 (4) [$M^+ - 2H_2O$]. – Analízis ($C_{13}H_{17}NO_4$, 251,3): számított: C, 62,13; H, 6,82; N, 5,57. Talált: C, 62,45; H, 6,57; N, 5,46.

5-Dezoxi-2,3-O-izopropilidén-4-O-metil-D-arabino- és -L-xilo-hexodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál (**34a,b**)

A **33** (3,55 g, 12,2 mmol) és katalitikus mennyiségű nátrium-metilát (3,3 mg, 0,06 mmol) vízmentes metanolos (72 ml) oldatát egy éjen át állni hagytuk szobahőmérsékleten. Másnap néhány csepp vizet adtunk hozzá, a metanolt csökkentett nyomáson eltávolítottuk, a maradékot diklórmetánban (300 ml) oldottuk, telített $NaHCO_3$-oldattal mostuk. Szárítás és szerves fázis bepárlása után olaj formájában **34a,b**-t (3,91 g, 99,2%) kaptunk, mely a D-*arabino* és L-*xilo* izomereket 9:5 arányban tartalmazta. [A elegy (8:2), $R_f = 0{,}40$]. – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): $\delta = 1{,}20$–1,35 (m, 6H, SCH_2CH_3), 1,35–1,50 [mindkettő 2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 2,62–2,83 (m, 6H, SCH_2CH_3, 5-H), 3,42 és 3,45 (mindkettő s, 3H, OCH_3), 3,80–4,40 (m, 4H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H), 9,84–9,89 (q,

1H, CHO). – Analízis ($C_{14}H_{26}O_4S_2$, 322,5): számított: S, 19,53. Talált: S, 19,88.

34a,b Enantiomerjei: Analízis: számított: C, 52,14; H, 8,13. Talált: C, 51,88; H, 7,99.

*5-Dezoxi-2,3-O-izopropilidén-4-O-metil-D-arabino- és L-xilohexodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál 6,6-dimetil-acetál (**35a,b**)*

A **34a,b** (3,80 g, 11,8 mmol) 2,2-dimetoxi-propánnal (17,0 ml) készült oldatához száraz metanolt (2,00 ml) és katalitikus mennyiségű *p*-toluolszulfonsav-monohidrátot adtunk. Egy óra elteltével a reakcióelegyet diklórmetánban (100 ml) oldottuk, majd telített $NaHCO_3$-oldattal mostuk. A szerves fázis bepárlását és oszlopkromatográfiás [B elegy (15:1)] tisztítást követően **35a,b**-hez (3,90 g, 90,0%) jutottunk: olaj; [B elegy (15:2, R_f = 0,58]. – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,21–1,33 (m, 6H, SCH_2CH_3), 1,38–1,49 [mindkettő 2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,85–1,95 (m, 2H, 5-H), 2,65–2,85 (m, 4H, SCH_2CH_3), 3,35 és 3,36 [mindkettő s, 6H, $CH(OCH_3)_2$], 3,43 és 3,45 (mindkettő s, 3H, OCH_3), 3,5–4,7 (m, 5H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H, 6-H). – Analízis ($C_{16}H_{32}S_2O_5$, 368,5): számított: C, 52,14; H, 8,75. Talált: C, 51,81; H, 8,56.

35a,b Tükörképi párja: – Analízis: talált: C, 51,85; H, 8,60.

*2,6-Didezoxi-4,5-O-izopropilidén-3-O-metil-D-lixo-hexóz dimetil-acetál (**36**) és 2,6-didezoxi-4,5-O-izopropilidén-3-O-metil-D-xilo-hexóz dimetil-acetál (**37**)*

A **35a,b** (3,83 g, 10,4 mmol) reduktív deszulfurálását a **15**-re leírtak szerint végeztük. A képződő két diasztereoizomert oszlopkromatográfia segítségével [D elegy (30:3:1)] különítettük el. **36**: (1,16 g, 45,1%); olaj; [D elegy (8:2:1), R_f = 0,45 (háromszor futtatva)]; $[\alpha]_D$ = +12,2 (*c* = 0,66; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,33 (d, 3H, 6-H), 1,39 és 1,40 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,76–1,87 (m, 2H, 2-H), 3,35 [s, 6H, $CH(OCH_3)_2$], 3,44 (s, 3H, OCH_3), 3,2–4,7 (m, 4H, 1-H, 3-H, 4-H, 5-H). – Analízis ($C_{12}H_{24}O_5$, 248,3): számított: C, 58,04; H, 9,74. Talált: C 57,92; H, 9,76.

37: (0,65 g, 25,1%); olaj; [D elegy (8:2:1), R_f = 0,39 (háromszor futtatva)]; $[\alpha]_D$ = –9,2 (*c* = 0,62; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,32 (d, 3H, 6-H), 1,40 és 1,41 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,73–1,89 (m, 2H, 2-H), 3,36 [s, 6H, $CH(OCH_3)_2$], 3,46 (s, 3H, OCH_3), 3,3–4,7 (m, 4H, 1-H, 3-H, 4-H, 5-H). – Analízis: talált: C, 57,95; H, 9,68.

36 Enantiomerje: $[\alpha]_D$ = –10,9 (*c* = 0,77; $CHCl_3$). – Analízis: talált: C, 57,97; H, 9,81.

37 Tükörképi párja: $[\alpha]_D$ = +8,9 (*c* = 0,68; $CHCl_3$). – Analízis: talált: C, 58,25; H, 9,83.

*2,6-Didezoxi-3-O-metil-D-lixo-hexóz (D-diginóz) (**38**)*

A **36**-ot (510 mg, 2,1 mmol) 0,05 M-os kénsavas metanolban (14,5 ml) oldottuk. Egy óra elteltével vizet (15 ml) adtunk a reakcióelegyhez, s az oldatot csökkentett nyomáson felére pároltuk. Ezt néhányszor megismételve a metanolt teljesen eltávolítottuk. A kapott opálos oldatot egy órán át 60°C-on kevertettük, mire az teljesen kitisztult. Az elegyet ezután erősen bázisos anioncserélő gyantával (DOWEX-1, OH^- forma) semlegesítettük, bepároltuk és adszorpciós kromatográfia [E elegy (9:1)] felhasználásával tisztítottuk: 316 mg (94,9%). O.p. 84–86°C; [E elegy (9:1), R_f = 0,29]; $[\alpha]_D$ = +70,1 → +55,8 (egyensúlyi, *c* = 1,00; H_2O) <irod.[27] $[\alpha]_D$ = +56,2 (*c* = 0,68; H_2O)>. – ^{1}H-NMR(D_2O), egyensúlyi): δ = 1,1–1,3 (m, 3H, 6-H), 1,4–2,2 (m, 2H, 2-H), 3,4 (s, 3H, OCH_3). – Analízis ($C_7H_{14}O_4$, 162,2): számított: C, 51,84; H, 8,70. Talált: C, 52,10; H, 8,33.

*L-Diginóz (**40**)*

O.p. 63–65°C; $[\alpha]_D$ = –68,3 → –57,1 (egyensúlyi, *c* = 1,15; H_2O), <irod.[30] $[\alpha]_D$ = –60 (*c* = 0,70; H_2O)>. – Analízis: talált: C, 52,02; H, 8,41.

*2,6-Didezoxi-3-O-metil-D-xilo-hexóz (D-származentóz) (**39**)*

A **37**-ből (170 mg, 0,68 mmol) kiindulva a fentivel azonos módon **16**-ot (101 mg, 91,0%) nyertük. O.p. 62–64°C; [E elegy (9:1), R_f = 0,27]; $[\alpha]_D$ = +5,6 → +14,4) egyensúlyi, *c* = 0,88; H_2O), <irod.[29] $[\alpha]_D$ = +16,6 (*c* = 2,01; H_2O)>. – ^{1}H-NMR(D_2O), egyensúlyi: δ = 1,05–1,15 (m, 3H, 6-H), 1,45–2,25 (m, 2H, 2-H), 3,4 (s, 3H, OCH_3). – Analízis: talált: C, 52,28; H, 8,42.

*L-Származentóz (**41**)*

O.p. 63–64°C; $[\alpha]_D$ = –13,8 (egyensúlyi, *c* = 1,32; H_2O). – Analízis: talált: C, 51,75; H, 8,63.

*4,5-Didezoxi-2,3-O-izopropilidén-L-treo-hex-4(E)-enodialdóz 1,1-dietil-ditioacetál 6,6-dimetil-acetál (**42**)*

8 (2,51 g, 8,64 mmol) 2,2-dimetoxi-propános (15 ml) oldatához vízmentes metanolt (1,95 ml) és katalitikus mnnyiségű *p*-toluolszulfonsav-monohidrátot adtunk. 45 Perc kevertetés után a reakcióelegyet diklórmetánban (120 ml) oldottuk és telített $NaHCO_3$-oldattal (20 ml) kiráztuk. A szerves fázis bepárlását és oszlopkromatográfiás tisztítást [B elegy (15:1)] követően 2,87 g (99,0%)

olajos termékhez jutottunk. [B elegy (15:2), R_f = 0,42]; $[\alpha]_D$ = −44,0 (c = 3,20; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,26 és 1,28 (2t, 6H, SCH_2CH_3), 1,43 és 1,49 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 2,58–2,87 (m, 4H, SCH_2CH_3), 3,31 (s, 6H, OCH_3), 3,87 (d, $J_{1,2}$ = 5 Hz, 1H, 1-H), 4,05 (dd, $J_{2,3}$ = 8 Hz, 1H, 2-H), 4,58 (dd, $J_{3,4}$ = 6 Hz, 1H, 3-H), 4,84 (d, $J_{5,6}$ = 4 Hz, 1H, 6-H), 5,82 (dd, $J_{4,5}$ = 15 Hz, 1H, 5-H), 5,97 (dd, 1H, 4-H). – Analízis ($C_{15}H_{28}O_4S_2$, 336,5): számított: C, 53,54; H, 8,39. Talált: C, 53,05; H, 8,40.

42 Enantiomerje: $[\alpha]_D$ = +44,5 (c = 2,80; $CHCl_3$). – Analízis: talált: C, 53,42; H, 8,45.

*2,3,6-Tridezoxi-4,5-O-izopropilidén-L-treo-hexóz dimetil-acetál (**43**)*

42 (1,54 g 4,58 mmol) etanollal (70 ml) készült oldatához Raney-nikkelt adtunk és a reakcióelegyet 80°C-on kevertettük 2 órán át. Celitágyon történő szűrés, alapos mosás (6×40 ml forró etanol) után a szűrletet vákuumban bepároltuk, majd kromatográfiásan tisztítottuk [B elegy (10:1)]. Ily módon 753 mg (75,0%) **43**-at kaptunk. Olaj; [B elegy (15:2), R_f = 0,40]; $[\alpha]_D$ = −4,4 (c = 1,00; $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,25 (d, 3H, 6-H), 1,38 és 1,39 [2s, 6H, $C(CH_3)_2$], 1,45–1,92 (m, 4H, 2-H, 3-H), 3,33 és 3,34 (2s, 6H, OCH_3), 3,45–3,80 (m, 2H, 4-H, 5-H), 4,39 (t, 1H, 1-H). – Analízis ($C_{11}H_{22}O_4$, 218,3): számított: C, 60,52; H, 10,16. Talált: C, 60,11; H, 10,08.

43 Tükörképi párja: $[\alpha]_D$ = +3,4 (c = 1,03; $CHCl_3$). – Analízis: talált: C, 60,90; H, 10,62.

*2,3,6-Tridezoxi-L-treo-hexóz (L-rodinóz) (**44**)*

43 (615 mg, 2,82 mmol) vizes (6 ml) ecetsavas (12 ml) oldatát a hidrolízis teljessé válásáig (kb. 30 perc) 60°C-on tartottuk. Az oldószereket csökkentett nyomáson eltávolítottuk, a párlási maradékot adszorpciós kromatográfia segítségével [B elegy (2:1)] tisztítottuk, ami 278 mg (75,0%) szabad cukrot (**44**) eredményezett. Szirup; [B elegy (1:1), R_f = 0,24]; $[\alpha]_D$ = −6,9 (c = 1,70; aceton); <irod.[41] $[\alpha]_D$ = −8 (c = 1,0; aceton), irod.[38] $[\alpha]_D$ = −6,7 (c = 1,1; aceton), irod.[43] $[\alpha]_D$ = −11,0 (c = 0,5; aceton)>. A ^{1}H-NMR adatok jó egyezést mutattak az irodalmi[44] értékekkel. – Tömegspektrum (m/z) (%): 132 (28) [M^+], 116 (94) [M^+ + 1 − OH], 115 (100) [M^+ − OH], 97 (14) [M^+ − H_2O − OH]. – Analízis ($C_6H_{12}O_3$, 132,3): számított: C, 54,52; H, 9,16. Talált: C, 54,18; H, 9,36.

*D-Rodinóz (**45**)*

$[\alpha]_D$ = +6,8 (c = 1,7; aceton), <irod.[37] $[\alpha]_D$ = +10,2 (c = 1,1; aceton)>. – Analízis: talált: C, 54,63; H, 9,29.

E munka a *Magyar Tudományos Akadémia* pénzügyi támogatásával (OTKA 1181) készült, melyért a szerzők ezúton is hálás köszönetüket fejezik ki. E dolgozat *Kovács Imre* egyetemi doktori értekezésének részét képezi. Egyikünk (K.I.) köszönetet mond a *Magyar Kereskedelmi és Hitelbank* által életre hívott *Universitas Alapítványnak* egy ösztöndíj adományozásáért. Köszönet illeti *Dinya Zoltánt* a tömegspektrometrumok felvételéért. Hálával tartozunk *Kupás Zoltán* vegyésztechnikusnak a szakavatott segítségért.

Összefoglalás

Monoszacharidokból három diasztereomér 2,3-O-izopropilidén-tartraldehid ditioacetált állítottunk elő. E vegyületek sokoldalúan felhasználható királis prekurzoroknak bizonyultak 12 természetben előforduló dezoxicukor új szintézisénél. Segítségükkel a következő monoszacharidokat szintetizáltuk: N-acetil-D és L-daunózamin és D- és L-*xilo* izomérje, N-benzoil-L-risztózamin, N-benzoil-L-akózamin, D- és L-diginóz, D- és L-származtóz, D- és L-rodinóz.

Tartraldehyde mercaptals: new synthetic building blocks. *I. Kovács, P. Herczegh, M. Zsély, Gy. Batta, A. László* and *F. Sztaricskai*

Three diastereoisomeric 2,3-O-isopropylidene tartraldehyde dithioacetals have been prepared from monosaccharides. These compounds proved to be versatile chiral precursors in new syntheses of 12 naturally occurring deoxy sugars. With the help of tartraldehyde mercaptals the following monosaccharides have been synthesized: N-acetyl-D- and L-daunosamine and their *xylo* isomers, N-benzoyl-L-ristosamine, N-benzoyl-L-acosamine, D- and L-diginose, D- and L-sarmentose, D- and L-rhodinose.

IRODALOM

[1] *S. Hanessian*: Total Synthesis of Natural Products. The Chiron Approach. Pergamon Press, Oxford (1983).

[2] *J.C. Sheehan, B.M. Bloom*: J. Am. Chem. Soc., *74*. 3825. 1952.

[3] *A. Wohl, B. Mylo*: Ber. deutsch. chem. Ges., *45*. 322. 1912.

[4] *S.J. Angyal*: Austr. J. Chem., *18*. 1973. 1965.

5 *M. Bergmann*:Ber. deutsch. chem. Ges., *54.* 2651. 1921.

6 *D.D. Dhavale, E. Tagliarini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi*: Tetrahedron Lett., *29.* 6163. 1988.

7 *D.D. Dhavale, E. Tagliarini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi*: J. Org. Chem., *54.* 4100. 1989.

8 *H. Zinner, H. Kristen*: Chem. Ber., *97.* 1654. 1964.

9 *H. Zinner, G. Rembarz, H.P. Klöcking*: Chem. Ber., *90.* 2688. 1957.

10 *P.A.J. Gorin*: Can. J. Chem., *48.* 2078. 1965.

11 *K. Blumberg, A. Ficcello, T. van Es*: Carbohydr. Res., *70.* 217. 1979.

12 *T. van Es*: Carbohydr. Res., *92.* 370. 1974.

13 *F. Arcamone*: Doxorubicin, in Medicinal Chemistry, Vol. 17., Academic Press, New York, 1981.

14 *F. Sztaricskai, R. Bognár*: The Chemistry of the Vancomycin Group of Antibiotics, in Recent Developments of Natural Carbon Compounds (szerk. Cs. Szántay), Vol. 10, 91.o., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1984.

15 *I.F. Pelyvás, C. Monneret, P. Herczegh*: Synthetic Aspects of Aminodeoxy Sugars of Antibiotics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988.

16 *F. Arcamone, G. Cassinelli, P. Orezzi, G. Francesci, R. Mondelli*: J. Am. Chem. Soc., *86.* 5335. 1964.

17 *F. Arcamone, G. Francheshi, S. Penco, A. Selva*: Tetrahedron Lett., 1007. 1969.

18 *M.G. Brazhnikova, V.B. Zbarsky, V.I. Ponomarenko, N.P. Potapova*: J. Antibiotics, *27.* 254. 1974.

19 *M. Debono, M. Molloy*: J. Org. Chem., *45.* 4685. 1980.

20 *R. Bognár, F. Sztaricskai, M.E. Munk, J.Tamás*: J. Org. Chem., *39.* 2971. 1974.

21 *F. Sztaricskai, C.M. Harris, A. Neszmélyi, T.M. Harris*: J. Am. Chem. Soc., *102.* 7093. 1980.

22 *F. Sztaricskai, C.M. Harris, T.M. Harris*: Tetrahedron Lett., 2861. 1979.

23 *K.I. Harada, S. Ito, M. Suzuki*: Carbohydr. Res., *75.* C-17. 1979.

24 *S. Trippett, D.M. Walker*: J. Chem. Soc., 1266. 1961.

25 *W. Pigman, D. Horton*: The Carbohydrates - Chemistry and Biochemistry, Vol.I.b., Academic Press, 1980.

26 *S. Rangaswami, T. Reichstein*: Helv. Chim. Acta, *32.* 939. 1949.

27 *C. Tamm, T. Reichstein*: Helv. Chim. Acta, *31.* 1630. 1948.

28 *H. Kawai, Y. Hayakawa, M. Nakagawa, K. Furihata, H. Seto, N. Otake*: Tetrahedron Lett., *25.* 1937. 1984.

29 *H. Hauenstein, T. Reichstein*: Helv. Chim. Acta, *33.* 446. 1950.

30 *T. Mukaiyama, T. Yamada, K. Suzuki*: Chem. Lett., 5. 1983.

31 *A. Banaszek, A. Zamojski*: Rocz. Chem., *45.* 391. 1971.

32 *H. Brockmann, T. Waehneldt*: Naturwissenschafte, *50.* 43. 1963.

33 *K.L. Rinehart, Jr., D.B. Borders*: J. Am. Chem. Soc., *85.* 4037. 1963.

34 *H. Irie, Y. Mizuno, I. Kuono, T. Nagasawa, Y. Tani, H. Yamada, T. Taga, K. Osaki*: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 174. 1983.

35 *Y. Hayakawa, K. Furihata, H. Seto, N. Otake*: Tetrahedron Lett., *26.* 3475. 1985.

36 *N.V. Murenets, M.K. Kudinova, N.A. Klynev, N.A. Shashkov, I.V. Yartseva*: Antibiot. Khimiother., *33.* 257. 1988.

37 *C.L. Stevens, P. Blumbergs, D.L. Wood*: J. Am. Chem. Soc., *86.* 3592. 1964.

38 *A.H. Haines*: Carbohydr. Res., *21.* 99. 1972.

39 *R. Knollmann, I. Dyong*: Chem. Ber., *108.* 2021. 1975.

40 *G. Cardillo, M. Orena, S. Sandri, C. Tomasini*: Gazz. Chim. Ital., *114.* 325. 1984.

41 *G. Berti, P. Caroti, G. Catelani, L. Monti*: Carbohydr. Res., *124.* 35. 1983.

42 *T.R. Kelly, P.N. Kaul*: J. Org. Chem., *48.* 2775. 1983.

43 *T. Itoh, A. Yoshinaka, T. Sato, T. Fujisawa*: Chem. Lett., 1679. 1985.

44 *S. Servi*: J. Org. Chem., *50.* 5865. 1985.

45 *S. Hatakeyama, K. Sakurai, S. Takano*: Heterocycles, *24.* 633. 1986.

46 *D. Horton, W. Weckerle*: Carbohydr. Res., *44.* 227. 1975.

47 *T.M. Cheung, D.Horton, W. Weckerle*: Carbohydr. Res., *74.* 93. 1979.

48 *F. Sztaricskai, I. Pelyvás, R. Bognár, Gy. Bujtás*: Tetrahedron Lett., 1111. 1975.

49 *G. Fronza, C. Fuganti, P. Grasselli*: Tetrahedron Lett., *21.* 2999. 1980.

50 *T. Hiyama, K. Kobayashi, K. Nishide*: Bull. Chem. Soc. Japan, *60.* 2127. 1987.

51 *M. Takeuchi, S. Takahashi, M. Inukai, T. Nakamura, T. Kinoshita*: J. Antibiot., *44.* 271. 1991.

52 *G.A. Ellestad, R.A. Reese, G.O. Morton, F. Barbatschi, W.E. Gore, W.J. McGahren, I.M. Armitage*: J. Am. Chem. Soc., *103.* 6522. 1981.

53 *T. Takatsu, S. Takahashi, M. Nakajima, T. Haneishi, T. Nakamura, M. Kuwano, T. Kinoshita*: J. Antibiot., *40.* 933. 1987.

54 *F. Arcamone, S. Penco, A. Vigevani, S. Redaelli, G. Franchi, A. DiMarco, A.M. Casazza, T. Dasdia, F. Fornelli, A. Necco, C. Soranzo*: J. Med. Chem., *18.* 703. 1975.

Debrecen, KLTE, MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport

Érkezett: 1992. I. 20.
Közlésre elfogadtuk: 1992. I. 24.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő — Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
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, 92/333, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 323-10157 folyószámlára, „MKE 012 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,- Ft. Egy szám ára 300,- Ft.
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 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. április

Új típusú, szilárd hordozó felületén kialakított MnO_2 adszorbens felületi tulajdonságai, I.

POLYÁK Klára, MAIXNER Julianna és HLAVAY József

Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158.

A természetes vizek öntisztulási folyamataiban jelentős szerepe van a kolloid állapotú mangán-oxidok adszorpciós képességének[1,2,3]. A mangán-oxid csapadékok kémiai összetételét, kristályszerkezetét, a felületi csoportok tulajdonságait, a vegyületek szorpciós képességét és alkalmazási területét számos szerző vizsgálta[4,5]. A víztisztítási technológiákban a frissen leválasztott fém-oxidokat/hidroxidokat gyakran alkalmazzák, mert kedvező adszorpciós tulajdonságaik miatt nyomnyi mennyiségű ionok eltávolítására is alkalmasak. Nehézkessé válik azonban a technológia kolloid állapotú csapadékok használata esetén, mert a finomszemcséjű csapadékok nehezen szűrhetők és a keletkező hulladékok elhelyezése költséges eljárás. Folyamatos és könnyen kezelhető tisztítási folyamat alakítható ki az új típusú, szilárd hordozó felületén kialakított adszorbens alkalmazásával. A tisztítási technológia tervezéséhez azonban a hordozó felületén lévő MnO_2-réteg fizikai és kémiai tulajdonságait meg kell ismerni.

Az irodalmi adatok arra utalnak, hogy a kutatók[4] a mangán-(IV)-oxidot leggyakrabban a természetben lejátszódó folyamatokkal összhangban állították elő és a frissen előállított kolloid fizikai-kémiai tulajdonságait tanulmányozták. Morgan és Stumm[6] lúgos és semleges közegben alakított ki MnO_x-kolloidot. A $MnO_{1,90-1,95}$ összetételű vegyület többségében δ-MnO_2-t és mangano-manganitet tartalmazott. A kolloid 1 hónapig volt stabilis. Rao Gadde és Laitinen[7] a kolloid állapotú mangán(IV)-oxid felületi tulajdonságainak vizsgálatánál megállapította, hogy a felületi nullatöltéshez tartozó pH értéke (pH_{zpc}) 1,5–1,8 között volt. Az Pb^{2+}-, Cd^{2+}-, Zn^{2+}- és Tl^{+}-ionok megkötődésének mértékét az oldat pH-ja határozta meg. Ha az oldat pH-ja nagyobb volt, mint a pH_{zpc}, akkor az egyensúlyi folyamat a kationok szorpciójának kedvezett. A Tl^{+}- és Pb^{2+}-ionok esetén a MnO_2 felületén a vízben lévő oldott oxigén hatására redoxireakciók is lejátszódtak.

Logathan és Buran[8] a Co^{2+}-, Ca^{2+}-, Zn^{2+}- és Na^{+}-ionok szorpcióját tanulmányozták δ-MnO_2 kolloidon. Az eredményeik alapján megállapították, hogy a Ca^{2+}-ionok az adszorbens felületén lévő H^{+}-ionokkal ioncsere-reakció szerint cserélődtek, míg a Zn^{2+}-ionok nemcsak a H^{+}-ionokkal, hanem a rétegben lévő Mn^{2+}-ionokkal is cserélődtek. A Co^{2+}-ionok az adszorbens rétegét alkotó Mn^{2+}- és Mn^{3+}-ionokat helyettesítették. A Zn^{2+}- és Co^{2+}-ionok megkötődésekor 2-2 H^{+}-ion került az oldatba.

Az irodalomban található adatok és vizsgálati módszerek kolloid állapotú oxidokra/hidroxidokra vonatkoznak. Szilárd hordozó felületén kialakított MnO_2-adszorbens szorpciós tulajdonságainak, felületi jellemzőinek vizsgálatára vonatkozó adatokat nem találtunk. Kutatásaink során meghatároztuk a természetes zeolit tufa felületén létrehozott MnO_2-adszorbens összetételét, felületi csoportjainak mennyiségét és minőségét, valamint az oxid/víz határfelületen lejátszódó jelenségeket a kémiai, adszorpciós és elektromos kettős réteg elméletek együttes alkalmazásával vizsgáltuk.

Felhasznált anyagok, vizsgálati módszerek

Adszorbens készítése: a MnO_2-réteget 45–50 m/m % klinoptilolitot tartalmazó természetes zeolit tufán alakítottuk ki. A zeolit tufa 0,5–1 mm-

es szemcsefrakciójú részéből 80 cm^3-t egy kb. 100 cm^3 térfogatú, 3 cm átmérőjű ioncserélő oszlopba töltöttük. A zeoliton 10 ágytérfogatnyi (ÁT) 20 g NaCl/dm^3 koncentrációjú oldatot áramoltattunk keresztül 10 ÁT/h sebességgel, majd az ioncserélőt desztillált vízzel kloridmentesre mostuk. Az eljárással a klinoptilolitot Na-formára alakítottuk. Ezután a Na-forma klinoptilolitot részlegesen Mn-formává alakítottuk át 10 ÁT, 0,1 M $MnCl_2$ oldat átáramoltatásával, majd 5 ÁT 10 g $KMnO_4$/dm^3-oldattal frissen kialakítottuk a MnO_x-réteget (jele a továbbiakban MnO_2/CLI) a következő reakcióegyenlet alapján:

$$3[Mn^{2+}] + 2(MnO_4^-) + 2H_2O = 5\{MnO_2\} + 4(H^+) \quad (1)$$

ahol

$[Mn^{2+}]$: az ioncserélt Mn^{2+}- és a zeolit felületén adszorpcióval megkötött Mn^{2+}-ionok

$\{MnO_2\}$: a klinoptilolit csatornáiban és felületén kialakult MnO_2

Az adszorbenst desztillált vízzel $KMnO_4$-mentesre mostuk, légszáraz állapotban, mindig frissen készítve használtuk fel.

A MnO_2/CLI adszorbens felületi tulajdonságainak meghatározása során 0,1 mólos HCl és NaOH mérőoldatokat, valamint 1 mólos $NaClO_4$ oldatot használtunk. A felületi MnO_2-réteg összetételének vizsgálatához 0,1 mólos $(NH_4)_2SO_4$ és $NaClO_4$ oldatokat alkalmaztunk. A kinetikai vizsgálatok és az izoelektromos pont meghatározása során alt. minőségű vegyszerekből, 0,1 mol/dm^3 töménységű $MnCl_2$; $Cd(NO_3)_2$; $Cu(NO_3)_2$; $Zn(NO_3)_2$ és $Pb(NO_3)_2$ oldatokat készítettünk.

Alkalmazott módszerek

Az egyensúlyi vizsgálatok során (20±0,5°C-on) KUTESZ gyártmányú Shaker–Bath rázógépet használtunk. A potenciometriás titrálásokhoz és a pH-méréshez RADELKIS pH-mérőt és kombinált üvegelektródot alkalmaztunk. Az oldatok fémtartalmát atomabszorpciós módszerrel Zeiss AAS 1N készüléken acetilén/levegő lángban határoztuk meg.

A MnO_2/CLI szorpciós folyamatainak vizsgálata során először az adszorbens és a fémionok közötti egyensúly beállásához szükséges időt határoztuk meg. A kísérletekhez 24 × 1,00 g adszorbenst mértünk be és a mintákhoz 100 cm^3 1 mmol M^{2+}/dm^3 (M^{2+} = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) koncentrációjú oldatot adtunk. Az egyensúlyi vizsgálatoknál a szuszpenzióból 2 óránként mintát vettünk és meghatároztuk az egyensúlyi és a kiindulási oldat fémtartalmát.

Az adszorbens mechanikai stabilitásának vizsgálata során 1,00–1,00 g MnO_2/CLI-t mértünk be analitikai pontossággal és a mintákhoz 100 cm^3 2–7 pH-jú oldatot adtunk. A pH beállítását salétromsavval és nátriumhidroxid-oldatokkal végeztük. A szuszpenziót 48 órán át 20±0,5°C-on ráztuk, majd meghatároztuk a kiindulási és egyensúlyi oldatok mangánion-koncentrációját és pH-ját. Az adszorbenseket megszárítottuk, tömegüket megmértük.

A MnO_2/CLI Mn^{2+}-ion tartalmának meghatározása során az analitikai pontossággal bemért 1,00; 2,50 és 5,00 g adszorbenshez 100 cm^3 0,1 mólos $NaClO_4$ vagy 0,1 mólos $(NH_4)_2SO_4$ oldatot adtunk. A teljes elúció után (48 h) mértük az oldatok Mn^{2+}-ionkoncentrációját[12].

Az adszorbens teljes kapacitásának meghatározása során a MnO_2/CLI felületén lévő maximálisan cserélhető csoportok számát Stumm és Schindler[9,10] módszere szerint határoztuk meg. Analitikai pontossággal lemért 0,50; 1,00 és 2,50 g mintához 10,00 cm^3 0,1 mol/dm^3 töménységű NaOH mérőoldatot adtunk (B). 48 óra rázás után a szuszpenziót leszűrtük, mostuk és a szűrletben a NaOH-mérőoldat feleslegét 0,1 mólos HCl-mérőoldattal visszatitráltuk (A). Egy másik adszorbens sorozathoz ismét 10,00 cm^3 NaOH-oldatot adtunk és 48 óra rázás után a szűrletet 100 cm^3-es mérőlombikban fogtuk fel, 10 cm^3 1 mólos HCl oldat hozzáadása után jelre töltöttük és meghatároztuk a lúg által feloldott mangánionok mennyiségét (Mn).

Az adszorbens felületi csoportjainak vizsgálata során a MnO_2/CLI felületi nullatöltéshez tartozó pH értékét fémionok jelenlétében (izoelektromos pont, pH_{iep}) és anélkül (pH_{zpc}) határoztuk meg Stumm[10,11] módszere szerint. Az adszorbensből 0,5; 1,0; 2,5 és 5,0 g-ot mértünk be és a mintákhoz 100 cm^3 különböző ionerősségű (I = 0,001 mol/dm^3 és 0,1 mol/dm^3) oldatokat adtunk, amelyekben 0,5–50 mmol/dm^3 tartományban változtattuk a perklórsav koncentrációját. Az egyensúly beállása után (48 h) meghatároztuk az oldatok pH-ját és mangánion-koncentrációját. A pH_{iep} meghatározása során az oldatok 1 mmol/dm^3 koncentrációban fémionokat is tartalmaztak (M^{2+} = Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} ill. Pb^{2+} = 0,5 mmol/dm^3).

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

98. évfolyam, 4. szám, 1992. április

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztőbizottság:

Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Hargittai István, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kőrös Endre, Leisztner László, Lipták András, Mázor László, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Sohár Pál, Szabó Zoltán, Szepesi Gábor, Tüdős Ferenc, Vértes Attila és Zrínyi Miklós

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

A szerkesztőbizottság külföldi tagjai:

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

Magyar Kémikusok Egyesülete
tudományos folyóirata
Megjelenik havonta

TARTALOM

Polyák Klára, Maizner Julianna és Hlavay József: Új típusú, szilárd hordozó felületén kialakított MnO_2 adszorbens felületi tulajdonságai, I. 127

Polyák Klára, Maizner Julianna és Hlavay József: Új típusú, szilárd hordozó felületén kialakított MnO_2 adszorbens felületi tulajdonságai, II. 133

Nagy Pál és Herzfeld Rozália: A Schiff-bázisok oldószerhatásként tapasztalható benzoid-kinoid tautomeriájának spektroszkópiai vizsgálata 140

Bakos István és Horányi György: Platinázott platinaelektródok ciklikus voltammetriás viselkedésében tapasztalható látszólag rendhagyó jelenségek, I. 146

Császár József: Reineckátok látható színképének oldószerfüggéséről 153

Marja Himottu, Kalevi Pihlaja, Stájer Géza, Bernáth Gábor és Pirjo Vainiotalo: Ciklohexán- és ciklohexén-kondenzált 2-tioxo-2,3,5,6-tetrahidropirimidin-4-(1*H*)-onok és 1,3-tiazino[3,2,-*a*]dihidropirimidinonok elektronütközéses tömegspektrometriás tanulmányozása 159

Kalevi Pihlaja, Sirpa Liukko-Sipi, Fülöp Ferenc, Bernáth Gábor és Pirjo Vainiotalo: Néhány *N*-szubsztituált 2-(*N*-metil-imino)-perhidro-3,1-benzoxazin és analóg tiazin elektronütközéses fragmentációja 164

CONTENTS

K. Polyák, J. Maizner and *J. Hlavay:* Surface properties of a new-type MnO_2 adsorbent prepared on a solid support, I. 127

K. Polyák, J. Maizner and *J. Hlavay:* Surface properties of a new-type MnO_2 adsorbent prepared on a solid support, II. 133

P. Nagy and *R. Herzfeld:* A spectroscopic study of the benzenoid-quinonoid tautomerization of Schiff bases appearing as solvent effect 140

I. Bakos and *Gy. Horányi:* "Anomalies" in the voltammetric behaviour of platinized platinum electrodes, I. 146

J. Császár: Solvent effects on the visible spectra of Reineckats 153

M. Himottu, K. Pihlaja, G. Stájer, G. Bernáth and *P. Vainiotalo:* Mass spectrometric study of some cycloalkane/ene-condensed 2-thioxo-2,3,5,6-tetrahydropyrimidin-4(1*H*)-ones and 1,3-thiazino[3,2-*a*] dihydropyrimidinones under electron impact 159

K. Pihlaja, S. Liukko-Sipi, F. Fülöp, G. Bernáth and *P. Vainiotalo:* Electron ionization fragmentations of some *N*-substituted 2-(*N*-methylimino)perhydro-3,1-benzoxazines and related thiazines 164

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. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

3. 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.

4. A közleményekben csak az SI és más törvényes mértékegységek használata megengedett. Munkatársaink figyelmébe ajánljuk az e tárgykörben a Folyóirat 1979 novemberi számában megjelent közleményt (*85*. 523. 1979).

5. 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 közvetlen a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

6. 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*.

7. 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 hat gépelt oldalnál.

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

9. A kéziratokat gépelve a lapnak csak egyik oldalára írva kérjük beküldeni.

A szerzők keresztnevét is kérjük feltüntetni, továbbá minden szerző munkahelyének levélcímét.

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. Kérjük, hogy ezeket az adatokat a folyóirat szokásainak megfelelő sorrendben, módon és az irodalmi hivatkozásokat külön lapon összegyűjtve küldjék be munkatársaink.

A *táblázatok* szerkesztésére nagy gondot kell fordítani, hogy az olvasó könnyen megállapíthassa az eredményekből kitűnő fő összefüggéseket, lényeges vonásokat.

Minden táblázatnak 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. A táblázatokat külön lapokon kérjük beküldeni, a szövegben pedig megjelölni a táblázat helyét.

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.

Az ábraszövegeket külön lapon (is) kérjük összegyűjtve közölni.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák *tervezett végleges mérete* ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fénykép felesleges felületét vágjuk le. Az ábrák ceruzarajza — a közlésre tervezett nagyság legalább kétszeres méretében (akár A4-es méretben) — olyan részletes és pontos legyen, hogy a klisékészítéshez szükséges tusrajz közvetlen másolással készülhessen.

10. Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni a dolgozat címének fordításával együtt, továbbá meg kell adni az intézményt, amelyben a munka készült.

11. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

12. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani*, és postafordultával a szerkesztőség címére (1521 Budapest, Gellért tér 4.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézbevételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy a *kefelevonatban javítani való nem volt*, s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattól eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségei a szerzőkre hárulnak.

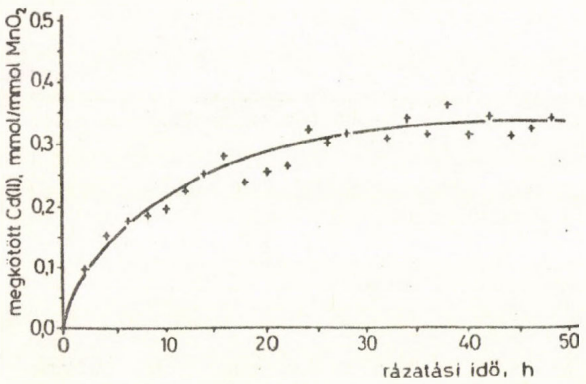
13. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

14. *Folyóiratunk számítógépes szedéssel készül.* Kérjük a Tisztelt szerzőket, hogy amennyiben közleményüket szövegszerkesztő programmal írják, úgy a kézirattal együtt küldjék be szerkesztőségünkbe a szöveget tartalmazó mágneslemezt is. Így gyorsabban és kevesebb hibával készül el a kefelevonat. Ajánljuk szövegszerkesztésre az ÉKSZER programot: forgalmazza a CheMicro Kft, 1105 Budapest, Salamon utca 13/a, megrendelhető a 131-3847-es telefonszámon. Más szövegszerkesztők használata esetén ASCII, vagy CWI szabvány szerinti szöveget kérünk. A beküldött lemezt a szerzőnek visszaküldjük, vagy azonnal adunk helyette másikat.

Eredmények és az eredmények értékelése

A MnO_2/CLI adszorbens szorpciós tulajdonságainak tanulmányozása során elsőként azt vizsgáltuk, hogy a szilárd- és folyadékfázis között mennyi idő szükséges az egyensúly beállásához. Posselt és Weber[13] Cd^{2+}-ionokkal végzett kísérleteik alapján megállapították, hogy a frissen leválasztott kolloidokra általában jellemző a gyors reakció, különösen akkor, ha igen kis koncentrációjú oldatokból (10^{-5} mol/dm^3) adszorbeálódnak a fémionok. Ilyen esetekben 10 perc, vagy még annál is kevesebb idő szükséges az egyensúly beállásához. A rendezett, kristályos állapotú γ-MnO_2-on pH = 7-nél I = 2 mol/dm^3 ionerősségű oldatban 15 óra volt az egyensúly beállásához szükséges idő.

A természetes zeolit tufa felületén kialakított MnO_2-adszorbens kinetikai vizsgálatát 1 mmol/dm^3 Cd^{2+}-, Zn^{2+}-, Cu^{2+}-, Mn^{2+}- és Pb^{2+}-ionokat tartalmazó, pH = 3,6–5,8 oldatokban végeztük. Az egyensúlyi görbék hasonló lefutásúak a vizsgált fémionok esetében, ezért példaként Cd^{2+}-ionok megkötődésekor kapott eredményeket mutatjuk be (1. ábra).



1. ábra
A Cd^{2+}-ionok szorpciójának kinetikai vizsgálata

Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy a Cd^{2+}-ionok adszorpciója során a szilárd- és folyadékfázis közötti egyensúly eléréséhez 34–36 óra szükséges. A vizsgált ionok esetében ez az idő 24–48 órának adódott, így gyakorlati szempontok miatt 48 óra érintkeztetési időt választottunk. A viszonylag hosszú reakcióidő feltehetően nem a zeolit felületén lévő MnO_2 kristályos rendezettségére utal, mint ahogyan Posselt és Weber[13] tapasztalták. A MnO_2 nemcsak a zeolit felületén, hanem a klinoptilolit csatornáiban is képződött, és ezek az adszorpciós helyek a fémionok számára nehezebben hozzáférhetőek. Az adszorpció reakciósebességét így elsősorban a diffúziós folyamatok határozzák meg, ezért szükséges az egyensúly eléréséhez hosszabb idő.

A zeolit tufa felületén kialakított MnO_2-adszorbens összes mangántartalmát (Mn_T) 6 párhuzamos méréssel határoztuk meg és Mn_T = 0,174±0,021 mmol/g zeolit értéket találtunk. A Mn^{2+}-ionok oxidációjával előállított MnO_2-kolloidok mindig tartalmaznak Mn^{2+}- és Mn^{3+}-ionokat is[5]. A Mn^{2+}-ionok mennyisége jelentős lehet, mivel a $KMnO_4$-al történő oxidáció során rosszul oldódó mangano-manganit is keletkezhet. A Mn^{3+}-ionok vegyületei átmeneti termékek és redox körülmények között képződhetnek. A MnO_2-csapadékból a Mn^{2+}-ionok Na^+- vagy NH_4^+-ionokkal eluálhatók, az adszorbens Mn^{2+}-iontartalma meghatározható. Parida[12] kísérleteihez hasonlóan megállapítottuk, hogy a zeoliton lévő összes mangánnak (Mn_T) 3,3%-a eluálható Na^+-ionokkal és 3,5%-a NH_4^+-ionokkal. Ennek alapján a zeolit felületén kialakított mangán-oxid (MnO_x) összetételét $MnO_{1,93}$-nak találtuk.

1. táblázat
A MnO_2/CLI stabilitása különböző pH-jú oldatokban

Kiindulási oldat pH	Egyensúlyi oldat pH	Δ pH^x	Kioldott $\frac{mmol\ Mn}{mmol\ MnO_2} \times 10^3$	Tömegvált. m/m %
2,00	1,89	–0,10	92	–0,86
2,84	2,83	–0,01	22	–0,08
3,82	4,33	0,51	1,5	–0,13
5,38	5,89	1,51	1,0	–0,14
6,30	6,03	–0,27	< 0,5	–0,16
6,83	6,06	–0,77	< 0,5	–0,22
6,88	6,04	–0,84	1,0	–0,16

Az ionmentes víz pH-ja 5,38 volt.
Δ pH^x = egyensúlyi pH – kiindulási oldat pH-ja.

A MnO_2/CLI adszorbens felületi tulajdonságait és gyakorlati felhasználását részben az adszorbens kémiai ellenállóképessége és mechanikai stabilitása határozza meg. A különböző pH-jú oldatokkal végzett kísérletek eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az eredményekből megállapítható, hogy az adszorbens tömegcsökkenése 0,2–0,9 m/m % között volt, a veszteség a szemcsék felületén lévő MnO_2-réteg töredezésének, mechanikai kopásának és a zeolit hordozó porlódásának tulajdonítható. Az adszorbensből pH = 2–3 között jelentős a mangánionok oldódása, míg pH > 3 oldatban a MnO_2-réteg oldódása elhanyagolható.

A kiindulási oldat pH-jának változtatása során azt tapasztaltuk, hogy a 3,0–5,4 pH-jú kiindulási oldatokban semleges töltésű hidratált felület alakult ki az egyensúlyi folyamatban[14,15].

$$\{\equiv MnO^-\} + H^+ \rightleftharpoons \{\equiv MnOH\} \quad (2)$$

Ha a $pH_{ki} < 5{,}4$ volt, akkor az egyensúlyi oldatok pH-ja csökkent és a (2) egyenlettel leírt reakció a $\{\equiv MnOH\}$ képződésének kedvezett. Ha a $pH_{ki} > 5{,}4$ volt, akkor a protonvándorlás[16] a hidratált mangán-dioxid negatív töltésű felületének kialakulását eredményezte és H^+-ionok kerültek az oldatba.

A MnO_2/CLI adszorbens felületén, az oldat pH-jától függően, a MnO_2 amfoter tulajdonsága miatt, pozitív, negatív és semleges töltésű csoportok alakulnak ki, melyek együttes mennyisége az adszorbens teljes kapacitását ($\{\equiv MnO\}_T$) adja meg:

$$\{\equiv MnO\}_T = \{\equiv MnOH_2^+\} + \{\equiv MnO^-\} + \{\equiv MnOH\} \quad (3)$$

A hidratált oxidok/hidroxidok felületén lévő maximálisan cserélhető funkciós csoportok számának, a teljes kapacitásnak meghatározására Stumm és Schindler[9,10] dolgozott ki módszert, amelyet Al_2O_3 és FeOOH csapadékok vizsgálatánál alkalmaztak.

A $\{\equiv MnO\}_T$ meghatározását az alábbi egyenlet szerint végeztük:

$$\{\equiv MnO\}_T = (B - A - Mn)/a \quad (4)$$

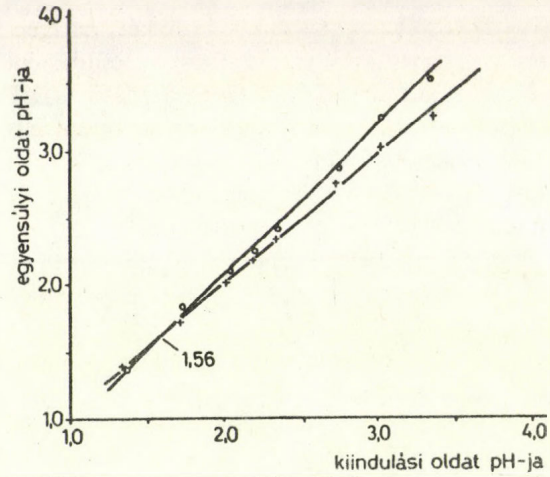
ahol:

B a hozzáadott NaOH, mol
A a NaOH feleslegére fogyott HCl, mol
Mn a NaOH által feloldott mangánionok mennyisége, mol
a a bemért adszorbens MnO_2 tartalma, kg

A természetes zeolit tufa felületén kialakított MnO_2-adszorbens teljes kapacitására $\{\equiv MnO\}_T = 19{,}64 \pm 0{,}26$ mol/kg MnO_2. ($n = 10$) érték adódott.

A hidratált oxidok/hidroxidok felületi csoportjainak jellemzésére a felületi nullatöltéshez tartozó pH értékét (pH_{zpc}) Stumm[11] módszere szerint sav–bázis titrálással határoztuk meg. A 0,1 mol/dm^3 és 0,001 mol/dm^3 ionerősségű $NaClO_4$-t tartalmazó oldatokban és különböző adszorbensmennyiségekkel elvégzett potenciometriás titrálási görbék (2. ábra) metszéspontja alapján megállapított pH_{zpc}-értékek 1,54–1,57 tartományban voltak, az átlagérték 1,56.

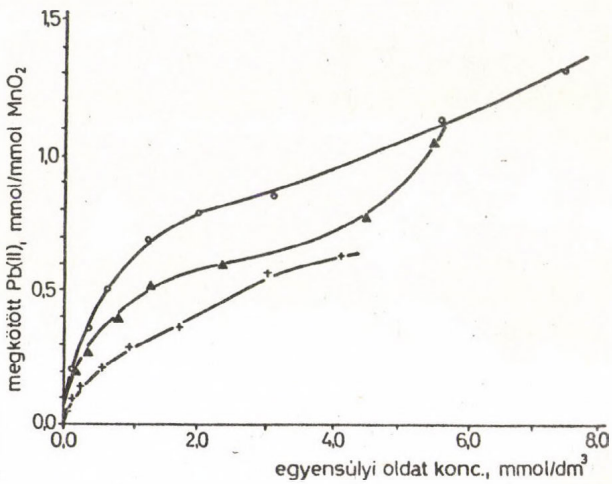
A MnO_2/CLI adszorbensre meghatározott $pH_{zpc} = 1{,}56$ érték jó egyezést mutat Rao Gadde és Laitenen[7] eredményével, akik a kolloid állapotú mangán(IV)-oxid pH_{zpc}-jét 1,5–1,8-nak találták. Posselt és Weber[13] "in situ" leválasztott mangán-dioxid kolloiddal végzett hasoló kísérletek eredményeiről számoltak be és a δ-MnO_2



2. ábra
A MnO_2/CLI adszorbens titrálási görbéi különböző ionerősségű (0,1 mólos (+) és 0,001 mólos (o) $NaClO_4$) és 0,174 mmol MnO_2-adszorbenst tartalmazó oldatban

pH_{zpc} értékét 1,5-nek találták, míg a manganomanganit csapadéknál $pH_{zpc} = 1{,}8$ volt.

A zeolit tufa felületén kialakított mangándioxid $pH_{zpc} = 1{,}56$ értéke arra utal — hasonlóan a kolloid MnO_2-csapadékhoz —, hogy > 3 pH-tartományban (pH = 1,56 és 3 között a MnO_2 oldódik) a MnO_2 felülete negatív töltésű és a kationok adszorpciója a kedvezményezett folyamat.



3. ábra
A Pb^{2+}-ionok adszorpciós izotermái különböző mennyiségű MnO_2/CLI adszorbens jelenlétében
$c_{ki,Pb^{2+}} = 0{,}5$–10 mmol/dm^3
o 0,174 mmol MnO_2: $pH_{ki} = 3{,}66$ $pH_e = 3{,}17$
▲ 0,434 mmol MnO : $pH_{ki} = 3{,}65$ $pH_e = 2{,}95$
× 0,866 mmol MnO_2: $pH_{ki} = 3{,}63$ $pH_e = 2{,}94$

A MnO_2/CLI felületi tulajdonságait Mn^{2+}-, Zn^{2+}-, Cu^{2+}-, Cd^{2+}- és Pb^{2+}-ionok megkötése során is vizsgáltuk. 1,00 g MnO_2/CLI adszorbenst mértünk be, 0,001 mol/dm^3 és 0,1 mol/dm^3 ionerősségű, 0,5–1 mmol/dm^3 fémionkoncentrációjú oldatokkal határoztuk meg a fe-

lületi nullatöltéshez tartozó pH értékét, az izoelektromos pontot (pH_{iep}). A 3. ábrán példaként bemutatott adszorpciós izoterma kezdeti — közel lineáris — szakaszán végeztük vizsgálatainkat, ahol a MnO_2/CLI felületi csoportjainak csak egy része lépett kölcsönhatásba a fémionokkal, ez a fémionokra nézve részleges borítottságot jelent.

A potenciometriás titrálási görbék egyenesekkel közelíthetők ($r \geq 0{,}99$) és metszéspontjaikból megállapítható a felületi izoelektromos ponthoz tartozó pH értéke (pH_{iep}). A pH_{iep} értékeit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

A MnO_2/CLI adszorbens felületi nullatöltéséhez tartozó pH értéke fémionok jelenlétében (pH_{iep}) (pH_{zpc} = 1,56)

Fémion	pH_{iep}	$pH_{iep}-pH_{zpc}$
Zn^{2+}	0,76	−0,80
Cd^{2+}	1,12	−0,44
Pb^{2+}	1,33	−0,23
Mn^{2+}	1,59	+0,03
Cu^{2+}	2,89	+1,33

A pH_{iep} és pH_{zpc} értékek különbségéből következtetni lehet a fémionok adszorpciója során az adszorbens felületén végbemenő folyamatokra: az adatokból megállapítható, hogy a pH_{iep} értéke a Zn^{2+}-, Cd^{2+}- és Pb^{2+}-ionok esetében kisebb, mint a pH_{zpc}; a felületén a negatív csoportok száma megnőtt. A kationok adszorpciója során protonok kerültek az oldatba. A Mn^{2+}-ionok adszorpciójakor nem változott meg a felületi töltés. A Cu^{2+}-ionok megkötődésekor a pH_{zpc}-hez képest a pH_{iep} nagyobb volt, ami a felületi negatív csoportok számának csökkenését jelenti. Stumm[17] kutatási eredményei arra utalnak, hogy a Cu^{2+}-ionok komplexei semleges töltésűek és ez magyarázza a pH_{iep} 2,9 értékét.

Összefoglalás

Új típusú adszorbenst állítottunk elő természetes klinoptilolitot tartalmazó zeolit tufa felületén MnO_2-csapadék "in situ" előállításával. Megállapítottuk, hogy a szilárd hordozó felületén képződött MnO_2 (Mn_T = 0,174 mmol/g) réteg megfelelő mechanikai stabilitással rendelkezik és oldódása csak pH < 3 oldatokban számottevő. Kinetikai szempontból jelentős szerepe van a klinoptilolit csatornáiban elhelyezkedő MnO_2-nak, melyekhez diffúzióval jutnak el fémionok az adszorpciós folyamat során.

A MnO_x-réteg összetétele $MnO_{1,93}$-nak adódott, a teljes kapacitást 19,64±0,26 mol/kg MnO_2-nak találtuk. A felületi nullatöltéshez tartozó pH értéke (pH_{zpc} = 1,56) alapján megállapítható, hogy a MnO_2/CLI adszorbens felületi csoportjai pH > 3 oldatban negatív töltésűek és kationok megkötésére alkalmasak. A Zn^{2+}-, Cd^{2+}- és Pb^{2+}-ionok jelenlétében a felületi nullatöltéshez tartozó pH értéke (pH_{iep}) a pH_{zpc}-hez képest csökken, a felületi negatív töltésű csoportok száma nő a negatív töltésű felületi komplexek képződése miatt és protonok kerülnek az oldatba. A Mn^{2+}-ionok nem változtatják meg a felületi töltést. A Cu^{2+}-ionok adszorpciójakor a pH_{iep} a pH_{zpc}-hez képest nő, mivel a felületen kialakuló semleges töltésű felületi komplexek csökkentik a negatív csoportok számát.

Surface properties of a new-type MnO_2 adsorbent prepared on a solid support, I.

K. Polyák, J. Maizner and *J. Hlavay*

A novel-type adsorbent has been prepared by in-situ precipitation of MnO_2 on the surface of zeolite tufa containing natural clinoptilolite.

It has been stated that the MnO_2 (Mn_T = 0.174 mmol/g) layer formed on the surface of the solid support is of appropriate mechanical stability and its solubility becomes appreciable only below pH 3. From the kinetic point of view, MnO_2 in the channels of clinoptilolite plays an important role, as metal ions reach it by diffusion during the adsorption process.

The composition of MnO_x was found to be $MnO_{1.93}$, and the total capacity 19.64±0.26 mol/kg MnO_2. Considering the pH at zero surface charge (pH_{zpc} = 1.56) it follows that the groups at the surface of the MnO_2/CLI adsorbent have a negative charge at pH > 3 and tend to bind metal ions. In the presence of Zn^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} the pH belonging to zero surface charge (pH_{iep}) becomes lower than pH_{zpc}, the number of negatively charged groups increases due to the formation of negatively charged surface complexes and protons are released. Mn^{2+} ions do not alter the surface charge. On adsorption of Cu^{2+} ions pH_{iep} increases compared to pH_{zpc} since uncharged surface complexes are formed and the number of negatively charged groups decreases.

IRODALOM

[1] *B. Müller*: Über die Adsorption von Metallionen an Oberflächen aquatischer Partikel. Diss. ETH Nr. 8988, Zürich, (1989).

[2] *M.M. Benjamin, J.O. Leckie*: J. Colloid Interf. Sci., *79.* 209. 1981.

[3] *S.H.R. Davies, J. Morgan*: J. Colloid Interf. Sci., *129.* 63. 1989.

[4] *R. Giovanoli*: Chimia., *30.* 102. 1976.

[5] *S.B. Kanungo, D.M. Mahapatra*: J. Colloid Interf. Sci., *131.* 103. 1989.

[6] *J.J. Morgan, W. Stumm*: J. Colloid Interf. Sci., *19.* 347. 1964.

[7] *R. Rao Gadde, H.A. Laitinen*: Anal. Chem., *46.* 2022. 1974.

[8] *P. Loganathan, R.G. Buran*: Geochim. Acta, *37.* 1277. 1973.

[9] *H. Hohl, W. Stumm*: J. Colloid Interf. Sci., *55.* 281. 1976.

[10] *P.W. Schindler, B. Fürst, R. Dick, P. Wolf*: J. Colloid Interf. Sci., *55.* 469. 1976.

[11] *W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg*: Croat. Chem. Acta., *53.* 291. 1980.

[12] *K.M. Parida, S.B. Kanungo, B.K. Sant*: Electrochim. Acta, *26.* 435. 1981.

[13] *H.S. Posselt, W.J. Weber*: Removal of Cadmium from Wastewaters and Wastee by Sorption on Hydrous Metal Oxides for Water Treatment. Rubin, A.J. (Ed.): Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution. Ann Arbor, Michigan, p. 89-108, 1975.

[14] *W. Stumm*: Aquatic Surface Chemistry (Chemical Processes at the Particle-Water Interface). John Wiley and Sons, New York, p.3-32, 33-47, 86-110, 1987.

[15] *W. Stumm, J.J. Morgan*: Aquatic Chemistry (An Introduction Emphasising Chemical Equilibria in Natural Waters) John Wileyand Sons, NewYork, p. 625-631, 1981.

[16] *H.S. Posselt, F.J. Anderson, W.J.Jr. Weber*: Environ Sci. Techn., *2.* 1087. 1968.

[17] *W. Stumm, B. Sulzberger, J. Sinniger*: Croat. Chem. Acta, *63.* 277. 1990.

Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1991. XII. 11.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 6.

Új típusú, szilárd hordozó felületén kialakított MnO_2 adszorbens felületi tulajdonságai, II.*

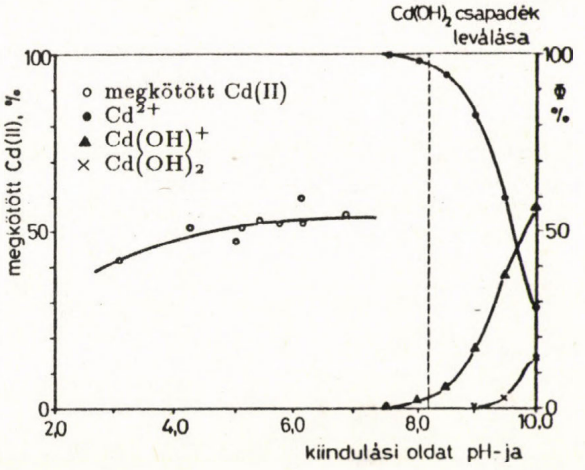
POLYÁK Klára, MAIXNER Julianna és HLAVAY József
Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158.

Közleményünk első részében[1] a zeolit tufa felületén kialakított MnO_2-adszorbens összetételét, felületi csoportjainak mennyiségét és minőségét határoztuk meg, valamint az oxid/víz határfelületén lejátszódó jelenségek vizsgálatával foglalkoztunk. Az eredményekből megállapítottuk, hogy az új típusú, szilárd hordozó felületén lévő MnO_2 hasonló tulajdonságokkal rendelkezik, mint a kolloid állapotú MnO_2. Alkalmazása a víztisztításban azért előnyösebb, mivel könnyen kezelhető, oszlopba tölthető, folyamatos technológia megvalósítását teszi lehetővé, kiküszöbölve ezzel a finom eloszlású MnO_2 kolloid csapadék szűrésének nehézségeit és a keletkező hulladékok elhelyezésének költségeit.

Az oxid/víz határfelületén a szorpciós folyamat során a felület és az oldatban lévő molekulák, ionok között elektrosztatikus vonzóerők, Van der Waals féle kölcsönhatások, hidrogénhíd és koordinatív kötések alakulhatnak ki. A kutatók a hidratált oxidok felületén az ionok adszorpcióját többféle, egymástól nem független elméletekkel közelítették meg. A kémiai és elektrosztatikus modellek között nem húzható éles határ; a modellek egy része az adszorpció kémiai folyamatait emeli ki és az elektrosztatikus kölcsönhatásokat egy korrekciós faktorral veszi figyelembe[2–11], míg a modellek másik csoportja az elektrosztatikus kölcsönhatásokat hangsúlyozza és a kémiai reakciókat veszi korrekcióba[12–17].

Kísérleti munkánkban természetes zeolit tufa felületén[18] kialakított MnO_2-adszorbens (MnO_2/CLI) szorpciós tulajdonságait vizsgáltuk a kiindulási oldatok pH-jának és fémionkoncentrációjának függvényében. Adszorbeátumként Mn^{2+}-, Zn^{2+}-, Pb^{2+}-, Cd^{2+}- és Cu^{2+}-ionok oldatait vizsgáltuk. A mérési eredmények értékelését a kémiai modellek és az adszorpciós izotermák segítségével végeztük.

* Előző közlemény: [1]



1. ábra

A Cd^{2+}-ionok adszorpciójának és móltörteloszlásának (Φ) függése a kiindulási oldat pH-jától 0,174 mmol MnO_2 jelenlétében

$c_{ki,Cd} = 0{,}94$ mmol/dm³

Felhasznált anyagok, vizsgálati módszerek

A kísérleti munkánkban felhasznált anyagokat és analitikai módszereket korábbi közleményünkben ismertettük[1].

A pH hatását az egyes fémionok megkötődésére úgy vizsgáltuk, hogy analitikai pontossággal bemért 1,0–1,0 g adszorbensre 100 cm³ 0,5–1,0 mmol M^{2+}/dm³ ($M^{2+} = Mn^{2+}$, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} = 0,5 mmol/dm³) oldatot mértünk be és a pH-t NaOH és/vagy HNO_3 oldattal állítottuk be a kívánt értékre. Az egyensúly beállása után meghatároztuk a kiindulási és az egyensúlyi oldatok fémion-koncentrációját és pH-ját.

A fémionok koncentrációjának a megkötődésre gyakorolt hatását az adszorpciós izotermák segítségével vizsgáltuk. Az adszorbensből 1,0; 2,5 és 5,0 g-ot (ezek a mennyiségek 0,174; 0,434 és 0,868 mmol MnO_2-nek felelnek meg) mértünk be és 0,5–10 mmol M^{2+}/dm³ koncentrációjú oldatot adtunk hozzá. Az oldatok pH-ját a korábban optimálisnak adódott pH-értékre állítottuk be. A szuszpenziót 48 órán át ráztuk és meghatároztuk a kiindulási és egyensúlyi oldatok fémiontartalmát, valamint a pH-t. Néhány esetben az adszor-

bensből kioldódott mangánionok mennyiségét is meghatároztuk.

Eredmények és az eredmények értékelése

Számos irodalmi adat[19–22] utal arra, hogy a fémionok megkötődését elsősorban az oldat pH-ja befolyásolja, mivel a pH-nak az ionformák és az adszorbens felületi csoportjainak kialakításában döntő szerepe van. Ez határozza meg az adszorpciós kapacitást is.

A kiindulási oldatok pH-jának hatását pH = 2–7 tartományban vizsgáltuk. A kiindulási és egyensúlyi oldatok fémion-koncentrációjának ismeretében meghatároztuk a megkötött fémionok %-os mennyiségét. Az alkalmazott pH-tartományban kiszámítottuk az egyes fémionok móltörteloszlását[23] és a 0,5–1,0 mmol M^{2+}/dm^3 oldatokban azt a pH-értéket, ahol a fémhidroxid-csapadék leválása megkezdődik.

1. táblázat

Az optimális pH-tartomány és az adszorpció mértéke a fémionok megkötődésekor

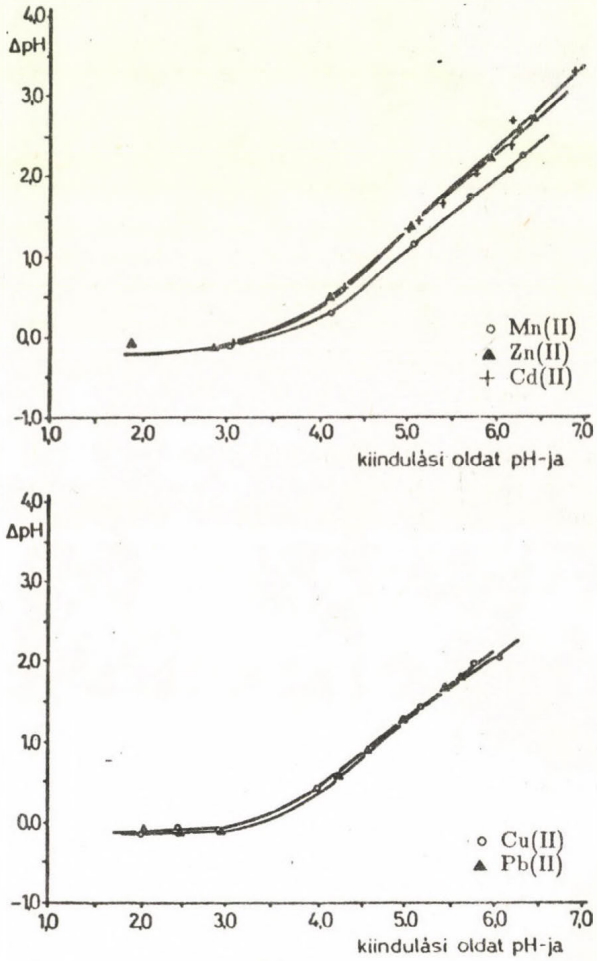
Fémion	$c_{M^{2+}_{ki}}$ mmol/dm³	Optimális pH	Megkötött M^{2+} %
Mn^{2+}	1,02	4,0–6,5	32
Zn^{2+}	1,03	3,5–6,5	51
Cd^{2+}	0,94	4,0–6,5	54
Cu^{2+}	1,03	4,0–6,0	53
Pb^{2+}	0,48	2,5–6,0	71

A görbék lefutása hasonló volt a vizsgált fémionokra, ezért az eredményeket csak a Cd^{2+}-ionokra mutatjuk be az 1. ábrán. A Mn^{2+}-, Cu^{2+}-, Zn^{2+}-, Cd^{2+}- és Pb^{2+}-ionok adszorpciójához szükséges optimális pH-tartományt az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az eredmények azt mutatják, hogy a szorpciós folyamatok számára kedvező pH-tartományok minden esetben nagyobbak, mint a MnO_2 felületi nullatöltéshez tartozó pH-értéke (pH_{zpc} = 1,56, [1]); vagyis a fémionok adszorpciója a kedvezményezett folyamat a MnO_2 felületi csoportjain. A fémionok gyakorlatilag hidratált formában vannak jelen az oldatban, a megkötés mértéke (pH = 5–6-nál) alapján felírható közelítő sorrend: $Pb^{2+} > Cd^{2+} = Cu^{2+} = Zn^{2+} > Mn^{2+}$. A legkisebb adszorpciós kapacitás a MnO_2/CLI-on a Mn^{2+}-ionokra találtuk. Posselt[24] azt állapította meg, hogy a MnO_2-kolloidon az Ag^+-, Ba^{2+}-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-, Sr^{2+}-, Nd^{3+}-ionok mellett a Mn^{2+}-ionok 0,28 mol Mn^{2+}/mol MnO_2 mennyiségben adszorbeálódtak. A nagy affinitást a

$$Mn^{2+} + \{MnO_2\} + 2\,H_2O = 2\,MnOOH + 2\,H^+ \quad (1)$$

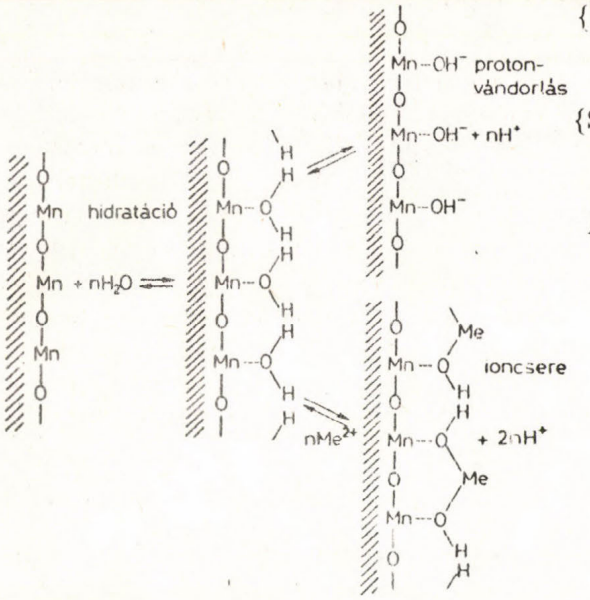
reakcióegyenlet alapján indokolta. A természetes zeolithordozón kialakított MnO_2-on valószínűleg ez a folyamat játszódik le, ugyanis az adszorbensen lévő 0,174 mmol MnO_2 (1 g adszorbens) 0,19 mmol Mn^{2+}-iont kötött meg. Az 1:1 mólarányt a kísérleti hibán belül visszakaptuk. A kísérleti eredmény alátámasztja a Na^+- és NH_4^+-ionokkal végzett ioncserés vizsgálatok eredményei alapján tett megállapításunkat[1], miszerint a zeoliton lévő Mn^{2+}-ionok csaknem teljes egészében ($MnO_{1,93}$) mangán-dioxiddá alakultak át a MnO_4^--ionokkal történő oxidáció során.



2. ábra

A fémionok adszorpciójakor bekövetkező pH-változás a kiindulási oldat pH-jának függvényében
(Δ pH = pH_{ki}–pH_e)

Az adszorpció mértékének pH-függéséhez meghatároztuk a kiindulási és az egyensúlyi oldatok pH-ját. A pH-változásból (ΔpH = kiindulási oldat pH-egyensúlyi oldat pH) a MnO_2/CLI felületén lejátszódó folyamatokra utalhatunk. A ΔpH-értékeket a kiindulási oldat pH-jának (pH_{ki}) függvényében a 2. ábrán mutatjuk be.



3. ábra
A mangán-dioxid felületének szerkezete és reakciói[24]

A fémionok minőségétől függetlenül a görbék kezdeti szakasza alig változik. $pH_{ki} > 4$-nél a ΔpH lineárisan nő az oldatok pH-jának növekedésével. A $pH_{ki} = 4$–7 tartományban a mérési eredményekre illeszthető egyenes meredeksége 0,82–1,04 között változott ($r = 0{,}99$). Az egyensúlyi oldatok pH-ja csökken a kiindulási oldatok pH-jához képest, ami arra utal, hogy a MnO_2 hidratációja, a protonvándorlás és a fémionok adszorpciója következtében protonok kerülnek az oldatba (3. ábra)[24].

A MnO_2/CLI adszorbens és a fémionok között lejátszódó egyensúlyi folyamatok leírásának egyik lehetséges módja a Kurbatov[25] által javasolt komplexképződési reakciók bruttó stabilitási állandójának számítása a következő egyenletek alapján:

$$n\{S\text{–}OH\} + M^{z+} = \{M(SO)_n^{z-n+}\} + n\ H^+ \quad (2)$$

A bruttó egyensúlyi állandó:

$$\lg \beta = \frac{\{M(SO)_n^{z-n+}\}[H^+]^n}{\{S\text{–}OH\}^n[M^{z+}]} \quad (3)$$

Az egyenlet átrendezésével lineáris összefüggéshez jutunk, melyet Kurbatov-egyenesnek neveznek[25]:

$$\lg D_{M^{z+}} = \lg \frac{\{M^{z+}\}}{[M^{z+}]} = Z + n\ pH \quad (4)$$

ahol $Z = \lg \beta + n \lg\{SOH\}$

$[M^{z+}]$ a fémion koncentrációja az egyensúlyi oldatban, mol/dm³

$\{M^{z+}\}$ a megkötött fémion koncentrációja a szilárd fázisban, mol/kg MnO_2

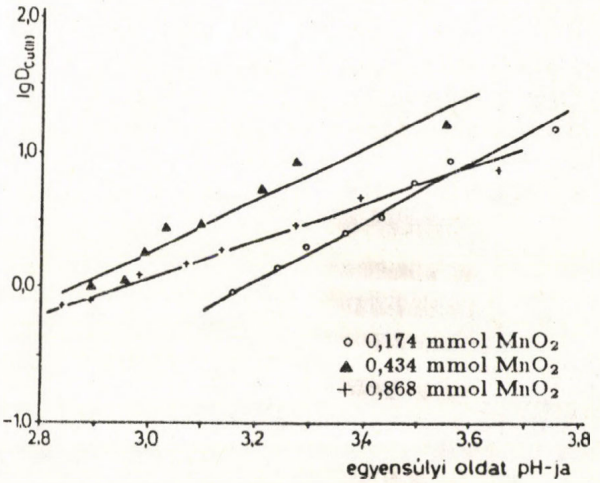
pH az egyensúlyi oldat pH-ja

$\{SOH\}$ a szilárd fázis mennyisége, kg MnO_2/dm³

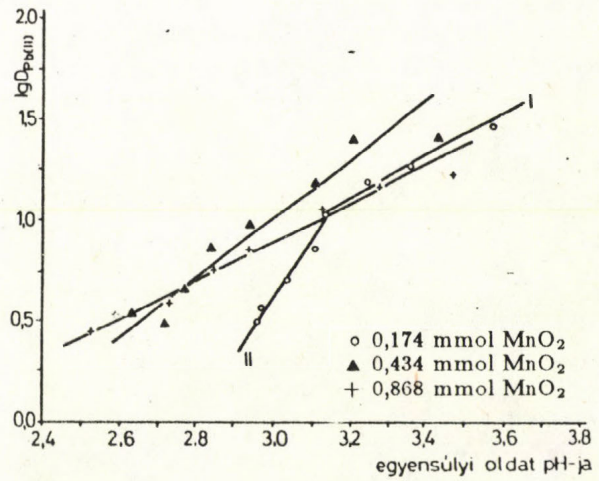
n az adszorpció során felszabaduló protonok száma,

$D_{M^{z+}} = \{M^{z+}\}/[M^{z+}]$ a fémion megoszlási hányadosa.

A $\lg D_{M^{z+}}$–pH összefüggés lineáris, az egyenes meredeksége arányos a komplexképződési folyamat során felszabaduló protonok számával (n), tengelymetszete a bruttó egyensúlyi állandóval (β).



4. ábra
Az Cu^{2+}-ionok megoszlási hányadosa ($D_{Cu^{2+}}$) az egyensúlyi oldatok pH-jának függvényében, különböző mennyiségű adszorbens jelenlétében



5. ábra
Az Pb^{2+}-ionok megoszlási hányadosa ($D_{Pb^{2+}}$) az egyensúlyi oldatok pH-jának függvényében, különböző mennyiségű adszorbens jelenlétében

2. táblázat

A fémionok adszorpciójakor felszabaduló protonok száma (n), a reakció egyensúlyi állandói (β_1; β_2; β) és a Kurbatov-egyenes határozottsági foka (r) 0,174 mmol MnO_2/100 cm^3 adszorbens jelenlétében

Fémion	Protonok száma Határozottsági fok						Egyensúlyi állandó		
	n_I	r	n_{II}	r	n	r	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta$
Mn^{2+}	–	–	–	–	1,71	0,993	–	–	0,94
Cu^{2+}	–	–	–	–	2,13	0,992	–	–	1,40
Pb^{2+}	0,82	0,998	2,78	0,998	–	–	1,65	2,91	–
Cd^{2+}	1,83	0,995	4,67	0,999	–	–	1,32	2,88	–
Zn^{2+}	2,63	0,998	6,03	0,995	–	–	1,46	2,77	–

3. táblázat

A fémionok adszorpciójakor felszabaduló protonok száma (n), a reakció egyensúlyi állandója (β) és a Kurbatov-egyenes határozottsági foka (r) 0,434 mmol MnO_2/100 cm^3 adszorbens jelenlétében

Fémion	n	r	$\lg\beta$
Mn^{2+}	1,85	0,978	0,25
Cu^{2+}	1,90	0,971	1,08
Pb^{2+}	1,29	0,958	1,55
Cd^{2+}	1,39	0,981	0,67
Zn^{2+}	2,27	0,989	0,48

A komplexképződési folyamatok jellemzőinek számításához az adszorpciós izotermák elkészítésekor kapott adatokat használtuk fel. A Mn^{2+}-és Cu^{2+}-ionok $\lg D_{M^{2+}}$–pH görbéi hasonlóak egymáshoz, ezért csak a Cu^{2+}-ionokra kapott eredményeket mutatjuk be a 4. ábrán.

4. táblázat

A fémionok adszorpciójakor felszabaduló protonok száma (n), a reakció egyensúlyi állandója (β) és a Kurbatov-egyenes határozottsági foka (r) 0,868 mmol MnO_2/100 cm^3 adszorbens jelenlétében

Fémion	n	r	$\lg\beta$
Mn^{2+}	1,56	0,991	–0,15
Cu^{2+}	1,29	0,992	0,24
Pb^{2+}	0,88	0,987	0,99
Cd^{2+}	1,31	0,985	0,21
Zn^{2+}	1,74	0,999	–0,11

Az eredményekből megállapítható, hogy a Mn^{2+}- és Cu^{2+}-ionok adszorpciójakor a MnO_2/CLI mennyiségétől függetlenül, a vizsgált fémionkoncentráció- és pH-tartományban egy egyensúlyi folyamat játszódik le. A Cd^{2+}-, Zn^{2+}-ionok esetén 0,174 mmol MnO_2/100 cm^3 adszorbens jelenlétében két jól elkülöníthető reakciót különböztethetünk meg (az ólomionok példája az 5. ábrán), amelyekhez két egyensúlyi állandó rendelhető (β_1 és β_2). Ezzel szemben a 0,434 és a 0,868 mmol MnO_2/100 cm^3 adszorbensen lejátszódó szorpció egy bruttó reakcióval és a hozzátartozó egyensúlyi állandóval jellemezhető. A Kurbatov-egyenes meredeksége alapján meghatározott protonok számát (n) és a szorpció során lejátszódó folyamatok egyensúlyi állandóit a 2–4. táblázatokban foglaltuk össze.

A folyamat során felszabaduló protonok száma az adszorbens vagyis az aktív centrumok mennyiségétől függően jelentősen eltér az elméleti értékektől. Kétértékű fémionok adszorpciójánál a felületről felszabadult protonok száma 1 vagy 2, attól függően, hogy protonvándorlás vagy ioncsere játszódik-e le (3. ábra)[24]. Az adszorbens tömegegységére eső aktív adszorpciós helyek számától függetlenül a Mn^{2+}- és Cu^{2+}-ionok esetén az *n* értéke közel 2, ami azt mutatja, hogy a felületen elsősorban ioncsere játszódik le, azonban a Mn^{2+}-ionok esetén a mangano-manganit keletkezését kísérő $2H^+$-ion felszabadulását sem lehet kizárni[24]. Az ólomionok adszorpciójakor a protonvándorlás a meghatározó folyamat, mert $n < 1$. Kevés MnO_2– (0,174 mmol/100 cm^3) és nagy fémion-koncentrációjú oldatokban ($5 \cdot 10^{-3}$ M) az *n* értéke nagyobb 2-nél, ami azt mutatja, hogy növekvő fémion/adszorbens arány esetén nemcsak protonvándorlás és M^{2+}/H^+ ioncsere játszódik le, hanem az adszorbens felületi reakcióképessége is megváltozik. A kisebb fémion/adszorbens arány esetén a protonok száma arra utal (3. és 4. táblázat), hogy a protonvándorlás és az M^{2+}/H^+ ioncsere-folyamat egyformán lejátszódhat, a két folyamat nem választható szét.

A hidratált oxidokon/hidroxidokon lejátszódó adszorpció során a fémionok beépülhetnek a MnO_2-csapadékba[26]. A folyamat vizsgálatához a MnO_2/CLI adszorbensből felszabadult mangánionok mennyiségét határoztuk meg az egyensúlyi oldatban. A mérési eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze. Ha az oldatba kerülő mangánionok mennyiségét összehasonlítjuk a megkötött fémionok mennyiségével, látható, hogy a hidratált ionméretek növekedésével egyre

5. táblázat

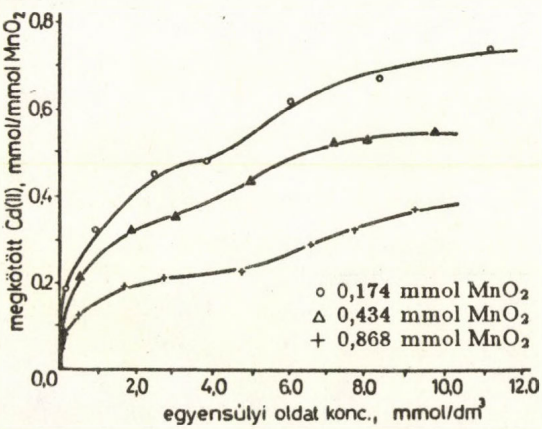
A fémionok adszorpciójakor oldatba kerülő mangánionok mennyisége

Fémion	Ionméret* nm	Megkötött fémion, M^{2+} mmol/mmol MnO_2	Oldatba került Mn^{2+} mmol/mmol MnO_2	M^{2+}/Mn^{2+} ioncsere részaránya
Cu^{2+}	0,072	0,648	0,080	12,2
Zn^{2+}	0,074	0,369	0,060	16,3
Cd^{2+}	0,097	0,674	0,093	13,8
Pb^{2+}	0,120	1,728	0,107	6,2

* a nemhidratált ionok sugara[32]

kisebb mértékű a M^{2+}/H^+ ioncsere részaránya a folyamatban. Ennek oka az, hogy a Cd^{2+}-, Zn^{2+}-, Cu^{2+}- és Pb^{2+} hidratált ionjai olyan nagy méretűek, hogy a klinoptilolit csatornáiban — melynek pórusmérete 0,3–1 nm — lévő MnO_2-hoz nehezen férnek hozzá[27], ezért csak részleges ioncsere játszódik le. A Zn^{2+}- és Cd^{2+}-ionok 14–16 %-os ioncsere-részaránya azzal magyarázható, hogy a megkötött ionok nemcsak a H^+-ionokat, hanem a vázban lévő mangánionokat is helyettesítik. Loganathan és Buran[26] is hasonló eredményekről számolt be a δ-MnO_2 szorpciós viselkedésének tanulmányozásakor.

A MnO_2/CLI adszorbensen a fémionok adszorpcióját Kurbatov[25] komplexképződési modelljével egyértelműen leírni nem lehet, mivel olyan összetett folyamatról van szó, amelyben a protonvándorlás, a M^{2+}/H^+ és M^{2+}/Mn^{2+} ioncsere, a fémionok beépülése az adszorbens rétegeibe, valamint az $-O^-$ és OH^- csoportok kémiai reakciói vesznek részt. Ezért az adszorbens felületén lejátszódó jelenségek vizsgálatára más egyensúlyi modelleket is felhasználtunk.



6. ábra

A Cd^{2+}-ionok adszorpciós izotermái különböző mennyiségű adszorbens jelenlétében

0,174 mmol MnO_2, $pH_{ki} = 5,52$, $pH_e = 3,38$
0,343 mmol MnO_2, $pH_{ki} = 5,53$, $pH_e = 3,25$
0,868 mmol MnO_2, $pH_{ki} = 5,51$, $pH_e = 3,14$

Az irodalmi adatok szerint[28–30] a hidratált oxidok/hidroxidok felületén a fémionok megkötődése adszorpciós izotermákkal (Langmuir-izoterma egyenlet) jellemezhető. Az egyensúlyi folyamatok vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy különböző mennyiségű adszorbens bemérése (0,174; 0,434 és 0,868 mmol MnO_2 vagyis 1; 2,5 és 5 g MnO_2/CLI) esetén az izotermák hasonló lefutásúak, így csak a Cd^{2+}-ionok eredményeit mutatjuk be a 6. ábrán. Az izotermák kezdeti szakaszára (0,1–2 mmol M^{2+}/dm^3 egyensúlyi oldatkoncentráció-tartományban) a Langmuir-egyenlet linearizált alakját illesztettük:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{\Gamma} + \frac{1}{\Gamma b}\frac{1}{c}$$

ahol

- y az adszorbeált anyagmennyiség, mol M^{2+}/mmol MnO_2
- c az egyensúlyi oldat koncentrációja, mol/dm^3
- Γ az adszorbeált anyagmennyiség monomolekuláris borítottság esetén (telítési érték), mol M^{2+}/mmol MnO_2
- b az anyagi minőségre és az energiaviszonyokra jellemző állandó.

6. táblázat

A Langmuir-izoterma egyenlet paraméterei, határozottságai foka (r), a monomolekuláris rétegben megkötött adszorbeátum (Γ) és az anyagi minőségre jellemző állandó (b)

Fémion	Adszorbens mennyisége mmol MnO_2	r	Γ mmol Mn^{2+}/ /mmol MnO_2	b
Mn^{2+}	0,174	0,998	0,508	0,042
	0,434	0,993	0,212	0,022
	0,868	0,987	0,178	0,011
Cd^{2+}	0,174	0,984	0,462	0,170
	0,434	0,999	0,375	0,077
	0,868	0,999	0,218	0,031
Zn^{2+}	0,174	0,985	0,355	0,230
	0,434	0,962	0,236	0,068
	0,868	0,999	0,131	0,031
Cu^{2+}	0,174	0,999	0,409	0,101
	0,434	0,998	0,243	0,060
	0,868	0,999	0,144	0,015
Pb^{2+}	0,174	0,995	0,851	0,298
	0,434	0,995	0,652	0,192
	0,868	0,998	0,301	0,058

A Langmuir-izoterma egyenletből számított telítési értékeket (Γ) és az anyagi minőségre és az adszorpció energiaviszonyaira jellemző b értékeket a 6. táblázatban foglaltuk össze.

Az eredményekből megállapítható, hogy az Pb^{2+}-, Mn^{2+}-, Zn^{2+}-, Cd^{2+}- és Cu^{2+}-ionok adszorpciójára MnO_2/CLI-on — néhány esettől el-

tekintve — jól illeszthető a Langmuir-izoterma egyenlet linearizált alakja, a b és a Γ értéke függ a MnO_2/CLI mennyiségétől. Giles[31] vizsgálatai alapján a Langmuir-izoterma egyenlettel leírható adszorpciónál az adszorbeált molekulák a felület síkjában helyezkednek el, ritkább esetben a felületre merőlegesen. Az adszorbeátum erős intermolekuláris kölcsönhatásban van a felülettel és az oldószermolekulákkal versenyeznek az adszorpcióra alkalmas aktív helyekért. Az oldószer és az adszorbeátum versengése a hidratált oxidokon/hidroxidokon lejátszódó folyamatok alapvető jellemzője, mivel a felületi viszonyokat az oldat pH-ja határozza meg.

A fémionok adszorpciós izotermái a kezdeti Langmuir-típusú szakasz után (6. ábra) hosszabb-rövidebb platóval, majd egy újabb emelkedő szakasszal jellemezhetők, jelezvén ezzel a monomolekuláris réteg kialakulásának befejeződését. A MnO_2/CLI adszorbensen az adszorpció O^- és OH^- aktív csoportokon keresztül kémiai reakcióval jön létre. A monomolekuláris réteg az egyensúlyi oldat koncentrációjának növekedésével átrendeződik és új réteg kialakulására van lehetőség.

Összefoglalás

A szilárd hordozó felületén kialakított adszorbensen (MnO_2/CLI) a szorpciós folyamatok számára kedvező pH-tartományok minden esetben nagyobbak, mint a pH_{zpc}, így a fémionok megkötődése a kedvezményezett folyamat. A fémionok szabad, hidratált ionok formájában adszorbeálódnak a hidratált MnO_2 felületén.

A fémionok adszorpciója során H^+-ionok kerülnek az oldatba. A protonok számát a protonvándorlás és a M^{2+}/H^+ ioncsere-folyamatok határozzák meg. A hidratált MnO_2/CLI adszorbens felületi csoportjai és a fémionok komplexképződési reakcióban vesznek részt, melyek leírására Kurbatov egyenlete[25] alkalmazható. Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy a protonvándorlás, az ioncsere, az adszorbens rétegébe való beépülés és a komplexképződési reakciók nem különíthetők el egymástól, a folyamatok egymás mellett játszódnak le.

A fémionok adszorpciója során felszabaduló protonok száma és az egyensúlyi állandó az adszorbens mennyiségétől, vagyis az aktív csoportok számától függ.

A híg oldatokból (0,1–2 mmol/dm^3) történő adszorpció leírására a Langmuir-izoterma egyenletet alkalmaztuk. Az eredmények azt mutatták, hogy a telítési értékek (Γ) és az anyagi minőségre és energiaviszonyokra jellemző b értékek az aktív csoportok mennyiségétől függnek.

Surface properties of a new-type MnO_2 adsorbent prepared on a solid support, II.

K. Polyák, J. Maizner and *J. Hlavay*

On the adsorbent formed on the surface of a solid support (MnO_2/CLI) the pH range in which sorption processes are favoured is always higher than pH_{zpc}, so the binding of metal ions is a favoured process. Metal ions are adsorbed on the hydrated MnO_2 surface as free hydrated ions and protons are released. The number of protons is determined by the proton migration and the M^{2+}/H^+ ion-exchange process. The metal ions are complexed by the surface groups of the sorbent MnO_2/CLI. The process can be described by Kurbatov's equation[25].

It has been stated on the basis of the results that the proton migration, ion exchange, and the incorporation of ions into the adsorber layer and the complex formation reaction cannot be separated as they proceed simultaneously.

The number of protons released during the adsorption of metal ions and the equilibrium constant depend on the amount of adsorbent, i.e. on the number of active groups.

The adsorption from dilute solutions (0.1–2 mmol/dm^3) has been described by the Langmuir isotherm equation. The results show that the saturation values (Γ) and the b values characteristic of the nature of the substance and the energetic relations depend on the number of active groups.

IRODALOM

1 *Polyák K., Maizner J., Hlavay J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *98.* 127. 1992.
2 *R.O. James, T.W. Healy*: J. Colloid Interf. Sci., *40.* 42. 1972.
3 *F.J. Hingston, A.M. Posner, J.P. Quirk*: Adv. Chem. Series, *79.* 82. 1968.
4 *F.J. Hingston, A.M. Posner, J.P. Quirk*: J. Soil Sci., *23.* 177. 1972.
5 *J.W. Bowden, M.D.A. Bolland, A.M. Posner, J.P. Quirk*: Nature, *245.* 81. 1973.
6 *F.J. Hingston, R.J. Atkinson, A.M. Posner, J.P. Quirk*: Nature, *215.* 1459. 1967.
7 *J.W. Bowden, A.M. Posner, J.P. Quirk*: Austr. J. Soil Res., *15.* 121. 1977.
8 *D.T. Malotky, M.A. Anderson*: Colloid and Interface Science, Kerker, M. Ed., Bd. 4, Acad. Press inc, New York, 1976.
9 *M.A. Anderson, J.F. Ferguson, J. Gavis*: J. Colloid Interf. Sci., *54.* 391. 1976.

10 *J. Lyklema*: Croat. Chem. Acta, *43*. 249. 1971.

11 *J. Lyklema*: Electroanal. Chem., *18*. 341. 1968.

12 *J.A. Davis, J.O. Leckie*: Chemical Modeling-Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics in Aqueous Systems ACS Symposium Series, *93*. E.A. Jenne, Ed., Chap. 15, 1979.

13 *J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie*: J. Colloid Interf.Sci., *63*. 480. 1978.

14 *H. Hohl, W. Stumm*: J. Colloid Interf. Sci., *55*. 281. 1976.

15 *P.W. Schindler, B. Fürst, R. Dick, P. Wolf*: J. Colloid Interf. Sci., *55*. 469. 1976.

16 *S.K. Gupta*: Über die Phosphatelimination den Systemen H_3PO_4-γFeO(OH) und H_3PO_4-$FeCl_3$ und die Eigenschaften von Klarschlamman-Phosphat. Diss. Univ. Bern, 1976.

17 *P.W. Schindler*: Adsorption of Inorganics at the Solid/Liquid Interface. Anderson, M.A. and Rubin, A. eds., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1980.

18 *Földi-Polyák K., Hlavay J., Varga I-né, Vígh Gy.*: Szabadalom (Patent) Hung. Teljes Hu 34, 369 (CI B01 J20/31) 20. Marz. 1985, Appl. 82/761, 12. Marz. 1982, p. 9.

19 *W.Stumm*: Aquatic Surface Chemistry (Chemical Process at the Particle-Water Interface). John Wiley and Sons, New York, 1987. p.3-47; 86-110.

20 *W. Stumm, R. Kummer, L. Sigg*: Croat. Chem. Acta, *59*. 291. 1980.

21 *W. Stumm, J.J. Morgan*: Aquatic Chemistry (An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Naturel Waters). John Wiley and Sons, New York, 1981 p. 625-631.

22 *W. Stumm*: Environ Sci. Techn., *11*. 1066. 1977.

23 *Inczédy J.*: Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970.

24 *H.S. Posselt, F.J. Anderson, Jr. W.J. Weber*: Environ Sci. Techn., *2*. 1087. 1968.

25 *M.H. Kurbatov, W.B. Gwendolyn, J.D. Kurbatov*: J. Phys. Chem., *55*. 1170. 1951.

26 *P. Loganathan, R.G. Buran*: Geochim. Cosmochim. Acta, *37*. 1277. 1973.

27 *Polyák K., Hlavay J.*: Klinoptilolit szelektivitása néhány nehézfémionra. Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása, II. Szerk.: Hlavay J., Pataki K., MTA VEAB Veszprém, 1987. p. 73-87.

28 *D.A. Dzombak, F.M.M. Morel*: J. Colloid Interf. Sci., *112*. 588. 1986.

29 *B. Venkataramani, K.S. Venkateswarlu, J. Shankar*: J. Colloid Interf. Sci., *67*. 187. 1978.

30 *W.F. Bleam, M.B. Mcbride*: J. Colloid Interf. Sci., *103*. 124. 1985.

31 *C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith*: J. Chem. Society, 3973-3993. 1960.

32 *D Ans Lax*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band.I., Spinger Verlag, Berlin, 1967.

Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1991. XII. 11.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 6.

A Schiff-bázisok oldószerhatásként tapasztalható benzoid-kinoid tautomériájának spektroszkópiai vizsgálata

NAGY Pál és HERZFELD Rozália

Juhász Gyula Tanárképző Főiskola Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, pf. 396.

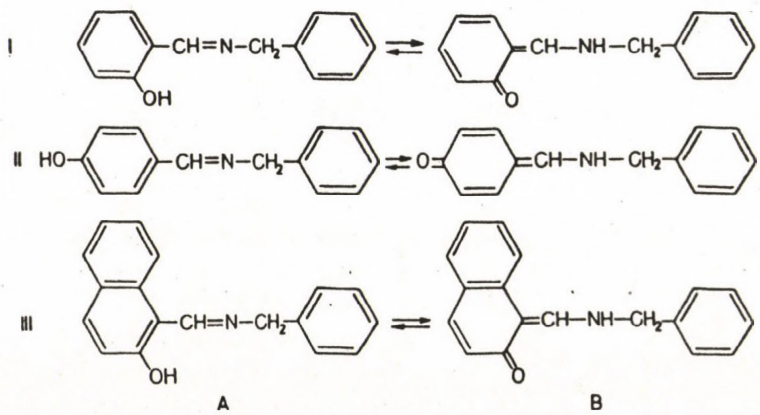
Régóta ismeretes, hogy az o- vagy p- helyzetben OH-csoportot tartalmazó aromás aldehidekből és aromás, illetve alifás aminokból képződő Schiff-bázisok elnyelési színképében jellegzetes oldószerhatás tapasztalható, melyet protikus oldószerek idéznek elő[1–4]. A jelenséget értelmező feltevések közül ma már elfogadottnak tekinthető az, hogy az oldószer hatására kinoidális átrendeződés történik az azometinmolekulában és az oldószertől függő benzoid⇌kinoid (enol⇌keto) tautomer egyensúly áll be[5–15]. A különböző oldószerekben felvett elnyelési görbék így a két forma elegyét jellemzik és nem ismerjük külön-külön sem az enol-, sem a ketoforma moláris abszorpcióját. Az egyensúlyi elegyek elnyeléséből a két komponens moláris abszorpciójának meghatározásához viszont — csak az összkoncentráció ismeretében — speciális feltételek teljesülése szükséges[16]. Dolgozatunkban e kérdéssel foglalkozunk a nevezett típusú Schiff-bázisoknál, módszert javasolva az enol-, illetve ketoforma elnyelésének meghatározására a látható és ultraibolya tartományban.

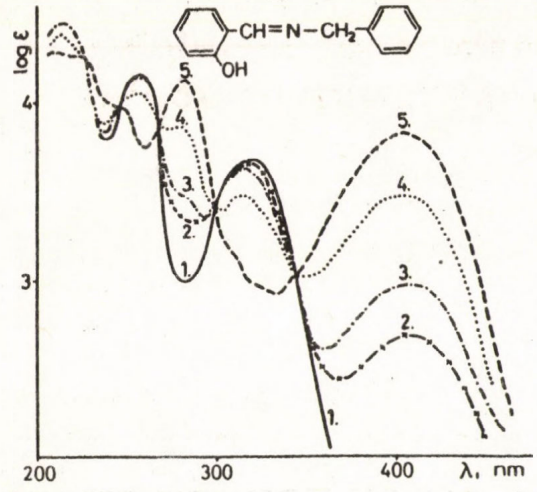
Kísérleti rész

2- és 4-hidroxi-benzaldehid, valamint 2-hidroxi-1-naftaldehid benzil-aminnal képződő Schiff-bázisainak látható és ultraibolya fényelnyelését vizsgáltuk különböző oldószerekben. E vegyületeket a megfelelő komponensek etanolos oldatának összeöntésével állítottuk elő. Átkristályosítás után op-méréssel ellenőriztük tisztaságukat. A vizsgálatoknál spektroszkópiailag tiszta szerves oldószereket és bidesztillált vizet használtunk. A spektrofotometriás méréseket 25°C-on végeztük.

Eredmények és értékelésük

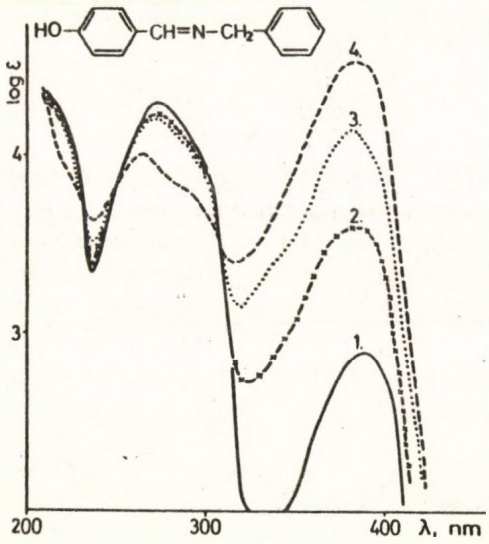
Az 1–3. ábrákon látható, hogy a vizsgált Schiff-bázisok különböző oldószerekben mért elnyelési görbéi, egy A⇌B típusú egyensúlynak megfelelően, jól definiált izobesztikus pontokkal rendelkeznek. Saját vizsgálataink[9,11,14,15] és irodalmi adatok[5,7,8] alapján feltételezhető, hogy adott esetben az alábbi egyensúlyokkal jellemezhetők a folyamatok:





1. ábra

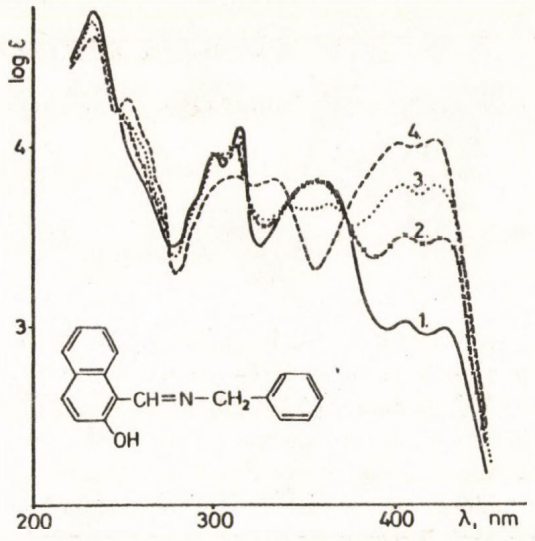
Az I vegyület színképe 5 tf% etanolt tartalmazó hexánban(1), abs. etanolban(2), abs. metanolban(3), 40 tf% vizet tartalmazó metanolban(4), 1,5 mol/dm³ $CaCl_2$-ot tartalmazó etanolban(5).



2. ábra

A II vegyület színképe abs. etanolban(1), 40 tf% vizet tartalmazó etanolban(2), 0,3 mol/dm³ $CaCl_2$-ot tartalmazó etanolban(3), 1,5 mol/dm³ $CaCl_2$-ot tartalmazó etanolban(4).

A görbék egyes sávjai döntően az A formához, mások a B formához rendelhetők, miután intenzitásuk az egyensúly helyzetének megfelelően párhuzamosan, de ellentétesen változik az oldószer összetételével. A 400 nm körüli sáv pl. — melynek intenzitása alkohol, víz, illetve etanolban oldott sók[11] hatására nő — a kinoidformához (B) rendelhető és az ábrák alapján várható, hogy ezen a területen a benzoidformának (A) nincs számottevő elnyelése. A 4. ábrán szemléltetett módszerrel[16] ezt bizonyítottuk is. Az ábra példaként az I vegyületre vonatkozó adatokat mutatja be. Különböző oldószerekben a legnagyobb hullámhosszú sáv területén mért elnyeléseket a benzoidformára jellemző — 320 nm-nél mért — elnyelés függvényében ábrázoltuk, s mint látható, az egyenesek igen jó közelítéssel egy pontban metszik az y-tengelyt (a legkisebb négyzetek módszerével számolva a tengelymetszetek: 0,235, 0,230, 0,236). Könnyen belátható, hogy a tengelymetszet (b_y) nagysága akkor nem függ attól, hogy a 400 nm körüli sáv mely hullámhossznál mért értékét ábrázoljuk, ha e sáv területén a benzid(enol)-formának nincs elnyelése ($b_y = \varepsilon_{320} c_0 d$).



3. ábra

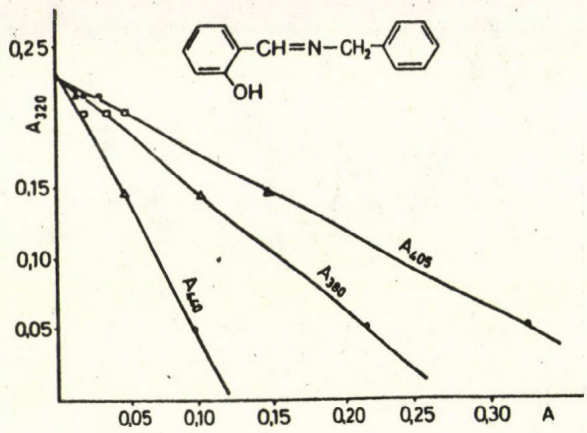
A III vegyület színképe ciklohexánban(1), 2 tf% etanolt tartalmazó ciklohexánban(2), 10 tf% etanolt tartalmazó ciklohexánban(3), 0,9 mol/dm³ $CaCl_2$-ot tartalmazó etanolban(4).

Az 1–3. ábrák jól definiált izobesztikus pontjai alapján feltételezhető, hogy a benzoid- és kinoidforma moláris elnyelése (ε_b, ε_k) az alkalmazott oldószerekben jó közelítéssel oldószerfüggetlen. Ennek megfelelő az a tapasztalat is, hogy az OH-csoport helyett OCH_3-csoportot tartalmazó Schiff-bázisok — melyek csak benzoidformában lehetnek — elnyelési színképe lényegében független az oldószertől[4]. Dudek[5] az N-(2-hidroxi-1-naftiliden)anilin 440 nm körüli sávjának — amely a kinonformához tartozik — ε_{max} értékére tett hasonló megállapítást.

Így a fentiek figyelembevételével két különböző oldószerben a legnagyobb hullámhosszú sáv maximumánál mért abszorpció ha $d = 1$cm:

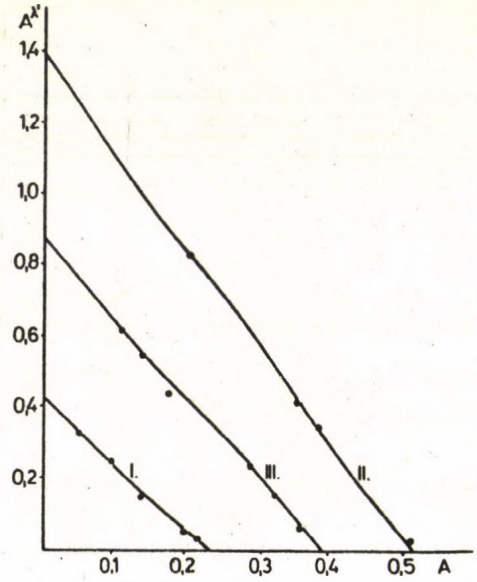
$$A_1^{\lambda'} = c_1 \varepsilon_k^{\lambda'} \qquad (1)$$

$$A_2^{\lambda'} = c_2 \varepsilon_k^{\lambda'} \qquad (2)$$



4. ábra

A_{320} ábrázolása a 400 nm körüli sáv területén mért abszorpció függvényében. $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3, d = 1 cm. Oldószerek: etanol(·), metanol (□), 40 tf% vizet tartalmazó etanol (△), 1,5 mol/dm^3 $CaCl_2$-ot tartalmazó etanol (○).



5. ábra

Különböző oldószerekben mért abszorpciók ábrázolása.

I vegyületnél: $A_{405} = f(A_{320})$, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3, $d = 1$ cm,

II vegyületnél: $A_{385} = f(A_{272})$, $c = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3, $d = 1$ cm,

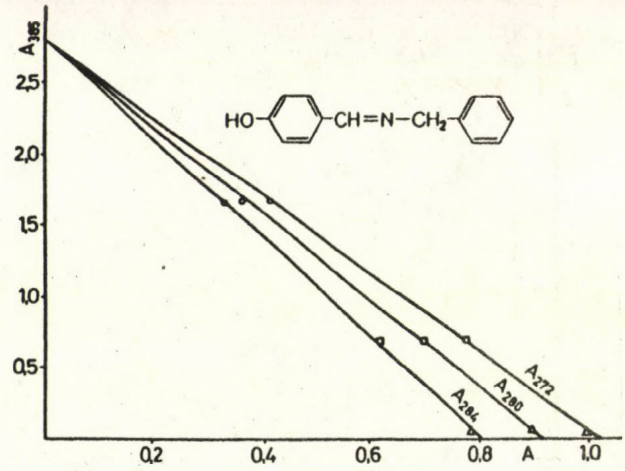
III vegyületnél: $A_{420} = f(A_{356})$, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3, $d = 1$ cm.

és a többi sáv területén bármely hullámhossznál:

$$A_1 = c_1\varepsilon_k + (c_0 - c_1)\varepsilon_b \qquad (3)$$

$$A_2 = c_2\varepsilon_k + (c_0 - c_2)\varepsilon_b \qquad (4)$$

ahol c_0 az összkoncentráció, c_1, c_2 a kinoidforma koncentrációja, $\varepsilon_k^{\lambda'}$, ε_k a kinoidforma és ε_b a benzoidforma moláris abszorpciós koefficiense.



6. ábra

A_{385} ábrázolása A_{272}, A_{280}, A_{284} függvényében. Oldószerek: etanol(△), 0,3 mol/dm^3 $CaCl_2$-ot tartalmazó etanol(□), 1,5 mol/dm^3 $CaCl_2$-ot tartalmazó etanol (○). $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3, $d = 1$ cm.

(1)–(4)-ből a benzoidformára:

$$\varepsilon_b = \frac{A_2 A_1^{\lambda'} - A_1 A_2^{\lambda'}}{c_0 (A_1^{\lambda'} - A_2^{\lambda'})} \qquad (5)$$

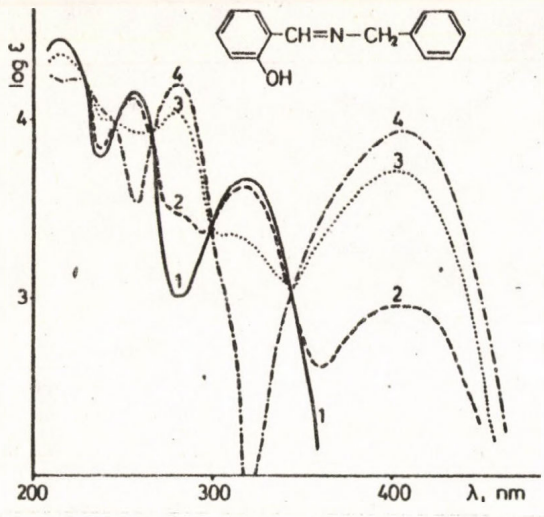
mellyel két különböző oldószerben mért abszorpcióból ε_b értéke kiszámítható a vizsgált hullámhossz-tartományban. Elvégeztük a számítást több oldószerpárban mért adattal, s a kapott eredmények jól egyeznek. Ezt szemlélteti az 1. táblázat, melyben a különböző oldószerekben mért adatokból számított $\log\varepsilon_b$ értékeket tüntettük fel a sávmaximumoknál (a teljes elnyelési görbék a 7., 8., 9. ábrán láthatók).

1. táblázat

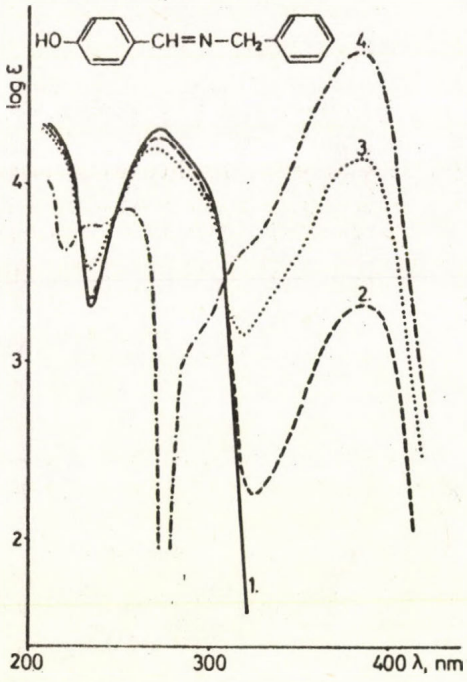
A benzoidforma $\log\varepsilon_b$ értékei a sávmaximumoknál, az (5) egyenlettel számítva a különböző oldószerekben mért adatokból

Vegyület	oldószerpár	λ és $\log\varepsilon_b$		
		216 nm	256 nm	316 nm
I	1	4,46	4,16	3,67
	2	4,48	4,17	3,66
		212 nm	273 nm	
II	1	4,33	4,31	
	3	4,33	4,31	
		232 nm	312 nm	360 nm
III	4	4,78	4,10	3,82
	5	4,69	4,11	3,80

1: etanol és 1,5 mol/dm^3 $CaCl_2$ etanolban,
2: metanol és 40 tf % víz metanolban,
3: etanol és 0,3 mol/dm^3 $CaCl_2$ etanolban,
4: 30 tf % etanol ciklohexánban és 10 tf % etanol ciklohexánban,
5: 30 tf % etanol ciklohexánban és 50 tf % etanol ciklohexánban

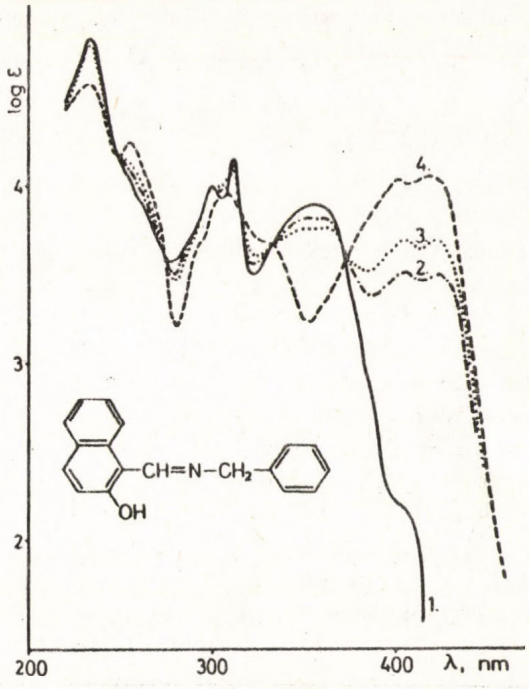


7. ábra
Az I vegyület színképe
1: benzoidforma (számított),
2: metanolban mért (a számításnál nem használt),
3: 2 mol/dm³ $CaCl_2$-ot tartalmazó etanolban mért (a számításnál nem használt),
4: kinoidforma (számított).



8. ábra
A II vegyület színképe
1: benzoidforma (számított),
2: 20 tf% vizet tartalmazó etanolban mért (a számításnál nem használt),
3: 0,3 mol/dm³ $CaCl_2$-ot tartalmazó etanolban mért (a számításnál nem használt),
4: kinoidforma (számított).

A vizsgált Schiff-bázisoknál tehát két különböző oldószerben mért fényelnyelésből a benzoidforma moláris abszorpciója (ε_b) bármely hullámhossznál kiszámítható. A kinoidforma elnyelési görbéjét azonban ε_b ismeretében is csak további adat birtokában, illetve bizonyos feltételek teljesülése esetén tudtuk meghatározni.



9. ábra
A III vegyület színképe
1: benzoidforma (számított),
2: 2 tf% etanolt tartalmazó ciklohexánban mért (a számításnál nem használt),
3: 5 tf% etanolt tartalmazó ciklohexánban mért (a számításnál nem használt),
4: kinoidforma (számított).

a/ Az 1–3. ábrákon látható, hogy a $CaCl_2$ etanolos oldatában a sókoncentráció függvényében nő a 400 nm körüli sáv intenzitása, illetve úgy változnak az elnyelési görbék, hogy feltételezhető: az etanolban oldott $CaCl_2$ hatására a benzoid-kinoid egyensúly tovább tolódik a kinoidforma felé. Korábbi dolgozatunkban[11] bemutattuk, hogy növelve a só koncentrációját, a 400 nm körüli sáv intenzitása határértékhez tart, amiből a sávmaximumhoz tartozó $\varepsilon_k^{\lambda'}$ értéke kiszámítható. A vizsgált vegyületekre az így meghatározott abszorpciós koefficienseket a 2. táblázatban tüntettük fel.

2. táblázat
A vizsgált Schiff-bázisok $\varepsilon_k^{\lambda'}$ értéke

Vegyület	λ/nm	$\varepsilon_k^{\lambda'}$
I	405	8180
II	385	55930
III	420	10860

$\varepsilon_k^{\lambda'}$ és ε_b ismeretében az (1), (3) összefüggéssel a kinonforma elnyelési görbéje is kiszámítható a mért abszorpciókból.

b/ Kisegítő adat nélkül is meghatározható a kinoidforma moláris elnyelése, ha van olyan hullámhossz, melynél lényegében csak a benzoidformának van elnyelése (illetve a kinoidforma abszorpciója elhanyagolható az adott hullámhossznál). A vizsgált vegyületek közül elsősorban az N-(2-hidroxi-benziliden)benzil-amin esetében várható, hogy teljesül a feltétel. Az 1. ábra alapján ugyanis következtetni lehet: 320 nm környezetében a nevezett Schiff-bázis ketoformájának igen kicsi a moláris abszorpciója. A probléma tisztázása céljából az 5. ábrán a három vegyület különböző oldószerben mért fényelnyelési adataiból, a legnagyobb hullámhosszú sáv maximumánál mért értékeket ábrázoltuk, az I vegyületnél A_{320}, a II vegyületnél A_{272}, a III vegyületnél A_{356} függvényében. Az y tengely metszeteiből — melyeket a legkisebb négyzetek módszerével határoztunk meg — az összkoncentrációval moláris abszorpciós koefficienseket számoltunk, s azokat a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

Az y-tengely metszeteiből (5. ábra) számított értékek

Vegyület	λ/nm	ε
I	405	8320
II	385	54480
III	420	17280

Látható, a 3. táblázatból, hogy az I, II vegyületnél az így számított ε érték jó közelítéssel megegyezik a 2. táblázat $\varepsilon_k^{\lambda'}$ értékével. Az 5. ábra alapján ez csak akkor lehetséges, ha az I vegyület esetében 320 nm-nél és a II vegyület esetében 272 nm-nél a kinoidformának nincs számottevő elnyelése. A 6. ábra a II vegyületnél szintén ezt bizonyítja. A három egyenes közel azonos ordinátametszetéből (2,78, 2,72, 2,83) középértékként $\varepsilon_{385} = 55530$ számítható.

Így az I, II vegyület 320, illetve 272 nm-nél mért abszorpciója jó közelítéssel

$$A^{\lambda''} = (c_0 - c)\varepsilon_b^{\lambda''} \qquad (6)$$

ha $d = 1$ cm, amiből a (3)-nak megfelelő egyenlet $[A = c\varepsilon_k + (c_0 - c)\varepsilon_b]$ figyelembevételével

$$\varepsilon_k = \frac{A\varepsilon_b^{\lambda''} - A^{\lambda''}\varepsilon_b}{c_0\varepsilon_b^{\lambda''} - A^{\lambda''}} \qquad (7)$$

összefüggés adódik. A benzoidforma moláris elnyelésének meghatározása után tehát a (7) egyenlettel ε_k is számítható.

c/ Az I, II vegyületnél két különböző oldószerben mért abszorpciókból (A_1, A_2, $A_1^{\lambda''}$, $A_2^{\lambda''}$) ε_b ismerete nélkül is kiszámítható ε_k az (5) egyenlettel analóg összefüggéssel:

$$\varepsilon_k = \frac{A_1A_2^{\lambda''} - A_2A_1^{\lambda''}}{c_0(A_2^{\lambda''} - A_1^{\lambda''})} \qquad (8)$$

A b/ és c/ pontban leírtak a III vegyületre nem érvényesek, miután a 2. és 3. táblázat jelentősen eltérő adatai arra utalnak, hogy e vegyületnél nincs olyan hullámhossz, melynél lényegében csak a benzoidformának van elnyelése. ε_k kiszámítását így csak az a/ pont szerint tudtuk elvégezni.

A leírt módszerekkel több kísérletileg mért fényelnyelési adatból meghatároztuk a vizsgált Schiff-bázisok feltételezett benzoid(enol)-, illetve kinoid(keto)-formájának elnyelési görbéjét (7., 8., 9. ábra). A különböző mérési adatokból számított ε_b értékek — mint az 1. táblázatból is látható — jól egyeznek. Általában a ketoformánál is megfelelő a különböző mérésekből számított ε_k-értékek egyezése, de itt 10–15%-os eltérés is adódott egy-egy hullámhossztartományban. Az ábrákon feltüntetett ketogörbék több mérésből számított középértékek. Az enol-, illetve ketoforma moláris elnyelésének ismeretében a két forma koncentrációja is számítható.

Az aromás aldehidkomponensen o- vagy p-helyzetben OH-csoportot tartalmazó nagyszámú Schiff-bázisnál általában alkalmazható a tárgyalt módszer valamelyike az oldószerhatásként jelentkező benzoid-kinoid tautoméria vizsgálatára. A széleskörűen tanulmányozott 2- és 4-hidroxi-benzaldehid aromás aminnal képződő származékai (pl. szalicilidén-anilin) viszont tapasztalatunk szerint kivételt képeznek. Ezeknél a vegyületeknél ugyanis minden oldószerben viszonylag kis koncentrációban van jelen a kinonforma[9], ezért az a/, b/, c/ pontban leírt módszerek egyike sem használható kielégítő pontossággal.

Összefoglalás

2- és 4-hidroxi-benzaldehid, illetve 2-hidroxi-1-naftaldehid benzil-aminnal képződő Schiff-bázisának oldószerhatásként jelentkező benzoid⇌kinoid (enol⇌keto) tautomeriáját vizsgálták a szerzők. Különböző oldószerekben meghatározták a vegyületek elektrongerjesztési színképét, amely a két tautomer forma egyensúlyi elegyét jellemzi. Az így nyert adatokat használva módszert javasolnak a benzoid- és kinoidforma eddig

nem ismert moláris abszorpciós koefficiensének kiszámítására.

A spectroscopic study of the benzenoid-quinonoid tautomerization of Schiff bases appearing as solvent effect. *P. Nagy* and *R. Herzfeld*

The benzenoid⇌quinonoid (enol⇌keto) tautomerization of the Schiff bases formed from 2- and 4-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and benzylamine was studied. The tautomerization was the result of a solvent effect. The electronic absorption spectra of these compounds were determined in different solvents. These electronic spectra characterize the equilibrium mixture of the two tautomers. Using the data obtained, a method was suggested to calculate the unknown molar absorption coefficients of the benzenoid- and the quinonoid-form.

IRODALOM

[1] *R. Tsuchida, T. Tsumaki*: Bull. Chem. Soc. Japan, *13.* 537. 1938.
[2] *A. Kiss, G. Auer*: Phys. Chem., A, *189.* 344. 1941.
[3] *A. Kiss, R. Pauncz*: Acta Chem. et Phys., *3.* 83. 1948.
[4] *Hires J.*: Kandidátusi dissz., Szeged, 1959.
[5] *G.O. Dudek, E.P. Dudek*: J. Amer. Chem. Soc., *86.* 4283. 1964.; *88.* 2407. 1966.
[6] *K.K. Chatterjea, B.E. Douglas*: Spectrochim. Acta, *21.* 1625. 1965.
[7] *G.O. Dudek*: J. Org. Chem., *32.* 2016. 1967.
[8] *J.W. Ledbetter*: J. Phys. Chem., *70.* 2245. 1966.; *71.* 2351. 1967.; *72.* 4111. 1968.; *86.* 2449. 1982.
[9] *Nagy P.*: Magy. Kém. Folyóirat, *72.* 108. 1966.
[10] *Nagy P.*: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 209. 1970.
[11] *Nagy P., Kövér E.*: Magy. Kém. Folyóirat, *77.* 100. 1971.
[12] *J. Császár, J. Balogh*: Acta Chim. Hung., *86.* 101. 1975.
[13] *H. Ranganathan, T. Ramasimi, D. Ramaswamy, M. Santappa*: Chem. Lett., 1201. 1979., Indian J. Chem., *25 A.* 127. 1986.
[14] *P. Nagy, R. Herzfeld*: Acta Phys. et Chem. Szeged, *33.* 53. 1987.
[15] *P. Nagy, R. Herzfeld*: Acta Phys. et Chem. Szeged, *35.* 55. 1989.
[16] *Ja. J. Berstein, Ju. L. Kaminszkij*: Opt. Spekt., *15.* 705. 1963.

Szeged, Juhász Gyula Tanárképző Főiskola,
Kémiai Tanszék
Érkezett: 1992. I. 24.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 20.

Platinázott platinaelektródok ciklikus voltammetriás viselkedésében tapasztalható látszólag rendhagyó jelenségek, I.

BAKOS István és HORÁNYI György

Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 17.

A platinázott platinaelektród a klasszikus elektrokémia egyik legtöbbet szereplő, a mai napig is rendkívül sokat használt rendszere. Az egyensúlyi hidrogénelektród révén az elektrokémia legfontosabb referenciaelektródjának részeként vonult be mindazok tudatába, akik az elektrokémiával érintkezésbe kerültek.

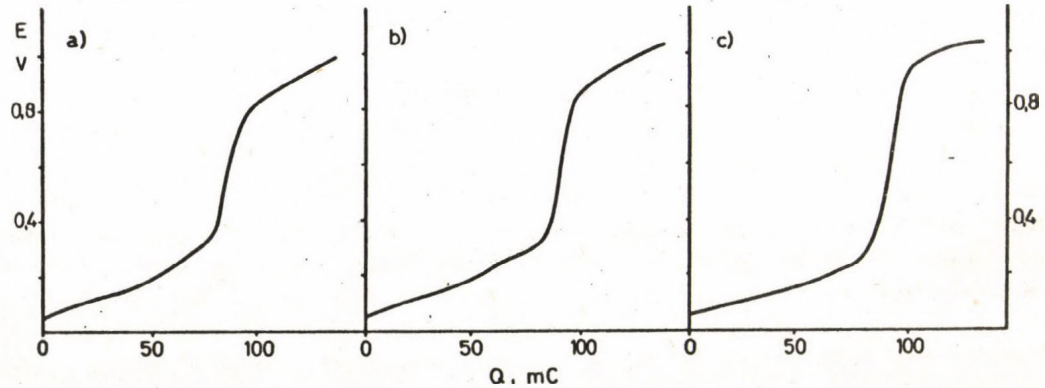
Ilyen előzmények után feltételezhetnénk, hogy a platinázott platinaelektródok viselkedéséről, különösen az olyan egyszerű savas alapelektrolitokban, mint a $HClO_4$, H_2SO_4, HCl vagy H_3PO_4 oldatai, úgyszólván mindent tudunk. Sajnos korántsem ez a helyzet.

Hosszú időn keresztül, a hatvanas évekig, a platinázott platinaelektródok hidrogénadszorpciós kapacitásának és ezen keresztül felületük nagyságának meghatározása úgyszólván kizárólagosan a galvanosztatikus töltési görbék felvételével történt[1]. E módszer, bár a hidrogénkapacitás, tehát a valódi felület nagyságára vonatkozóan megbízható adatokat szolgáltatott, nem volt alkalmas arra, hogy a platinán széles potenciálintervallumban bekövetkező hidrogénadszorpció potenciálfüggéséről pontos felvilágosítással szolgáljon. Ennek tulajdonítható, hogy hosszú időn keresztül az a felfogás uralkodott, hogy az adszorbeált hidrogénre vonatkozó borítottság és a potenciál között a hidrogénadszorpció teljes potenciáltartományában lineáris összefüggés áll fenn és a

$$H^+ + e \rightleftharpoons H_{adsz} \qquad (1)$$

egyenlettel leírható egyensúly logaritmikus — Tyomkin-izotermával jellemezhető, ha az elektródpotenciálhoz a Nernst törvény alapján az egyensúlyi hidrogénnyomás logaritmusát ($\lg P_{H_2}$) rendeljük[2]. Az is ismert volt, hogy az alapelektrolit minőségétől függ a hidrogénadszorpció potenciálintervallumának nagysága. Így különböző savas alapelektrolitok esetén, mint például $HClO_4$, H_2SO_4 és HCl, jelentős eltérés tapasztalható a töltési görbék hidrogénszakaszának lefutásában, mint ezt az 1. ábra is mutatja. Nagyon fontos megállapítás volt az is, hogy a sima és kormozott platinaelektródok hidrogénadszorpciós viselkedése között minőségi különbség nincs, azaz a töltési görbék alakja nem függ az elektród durvasági tényezőjétől.

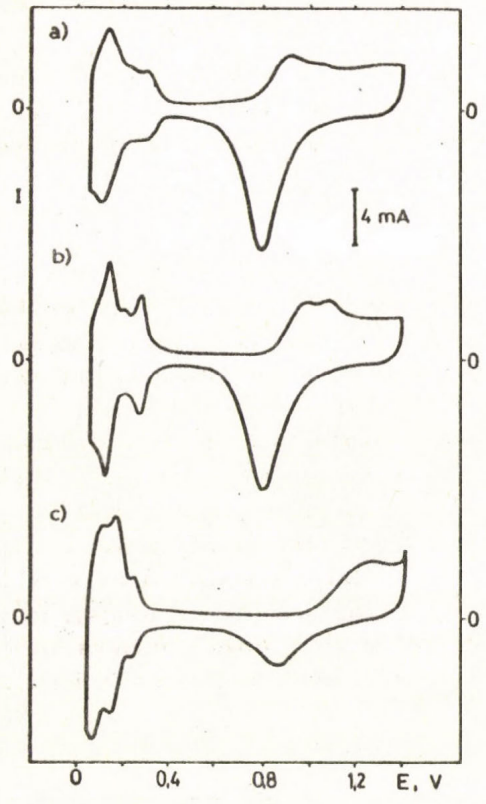
Az elektrokémiai méréstechnika fejlődése az ötvenes évek végére megnyitotta az utat a ciklikus voltammetria e területen történő alkalmazása felé[2].



1. ábra

Platinázott platinaelektród töltésgörbéi. 0,5 mol/dm³ $HClO_4$-ban (a), 0,5 mol/dm³ H_2SO_4-ban (b), 0,2 mol/dm³ HCl-ban (c). I = 0,24 mA

Míg a töltési görbékből a Γ_H vs. E (lg P_{H_2}) illetve a Θ_H vs. E (lg P_{H_2}) összefüggést, vagyis a hidrogén adszorpciós izotermáját vélték közvetlenül meghatározni, addig a ciklikus voltammetriás mérések az előbbi függvények derivált függvényét, azaz a $d\Gamma_H/dE$ vs. E illetve a $d\Theta_H/dE$ vs. E görbét szolgáltatják. (Γ_H: a hidrogén adszorpciós többlete, Θ_H: a hidrogénborítottság)



2. ábra

Platinázott platinaelektród ciklikus voltammogramja 0,5 mol/dm^3 $HClO_4$-ban (a), 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban (b), 0,2 mol/dm^3 HCl-ban (c).
A polarizáció sebessége: 20 mV/s.

A derivált függvényen, vagyis a voltammogramon megjelenő csúcsok (2. ábra) egyértelműen arról tanúskodnak, hogy a hidrogénadszorpció és az elektródpotenciál között lineáris összefüggést feltételező elképzelés csak első, durva közelítésnek tekinthető. Ahogy a töltési görbék esetén sem, úgy a ciklikus voltammogramok között sem volt tapasztalható számottevő különbség, ha kormozott és sima elektródokat hasonlítottak össze.

Mivel a tükörsimára polírozott polikristályos elektródok esetén is az alapelektrolit (anion) minőségétől függően 2–3 csúcs jelent meg a voltammogramokon, kézenfekvő volt az a feltevés, hogy a csúcsok a platina szerkezetével függnek össze, nevezetesen a különböző kristálylapokon más és más a hidrogénadszorpció jellege.

Ennek az elképzelésnek megfelelően már a hatvanas évek elején vizsgálták a hidrogénadszorpciót különböző kristálylapokon[3], de megnyugtató eredmények, amelyek alapján egyértelműen állást lehetett volna foglalni a voltammetriás csúcsok és a kristályszerkezet közötti összefüggés mellett, nem születtek[4].

Csak az elmúlt évtizedben — a szilárdtestfizikai módszerek fejlődése nyomán — terelődött újra a figyelem a jól definiált fémfelületeken, elektródfelületeken lejátszódó adszorpciós folyamatokra, és dolgoztak ki olyan módszereket, amelyek segítségével egy-egy jól definiált kristálylapon ciklikus voltammetriás mérésekkel a hidrogénadszorpció jól vizsgálható[5].

Ezekből a vizsgálatokból egyértelműen kitűnt, hogy a hidrogénadszorpció jellege, tehát a voltammetriás viselkedés, azaz a csúcsok helyzete, alakja és nagysága, jelentős mértékben függ a vizsgált felület kristálytani paramétereitől, orientációjától. Mindebből persze az is következik, hogy a sima polikristályos vagy kormozott felületek esetében tapasztalható voltammetriás viselkedés a lehetséges sokféle elrendeződésű kristálylap sajátságainak eredőjeként alakul ki.

Ha ez valóban így van, akkor felmerül a kérdés, hogy mi szabja meg polikristályos felületek esetén a különböző kristálylapok eloszlását, és lehetséges-e valamilyen módon, valamilyen kezeléssel elérni, hogy a felületen átrendeződések, átalakulások következtében a különböző kristályorientációjú lapok mennyiségi arányai megváltozzanak, esetleg egyetlen orientáció váljon dominánssá.

Az elmúlt tíz évben Arvia és munkatársai több dolgozatot szenteltek e kérdés megválaszolására[6–9]. Kimutatták, hogy megfelelően gyors potenciálciklizálás (~10^3 ciklus/s) kitartó alkalmazása esetén polikristályos sima felületből adott kristályorientációnak megfelelő voltammetriás viselkedést megközelítő elektródot lehet előállítani (faceting).

Az átalakulást a ciklusok anódos ágán kialakuló oxidréteg átrendeződésével és redukciójával magyarázták. Ha el is fogadjuk ezt a magyarázatot, nem hagyhatjuk figyelmen kívül annak a lehetőségét, hogy a potenciálciklusok közben a platina anódos oldódása és a feloldott ionok leválása is bekövetkezhet, és ennek a jelenségnek is lehet szerepe a preferált kristálytani orientációnak megfelelő viselkedés kialakításában.

Ezt a feltevést viszont akkor tudnánk — legalábbis kvalitatíve — megerősíteni, ha igazolni tudnánk, hogy megfelelő módon végrehajtott pla-

tinázással is ki tudunk alakítani olyan felületeket, amelyeknek voltammetriás viselkedése egy-egy orientált felület sajátosságaira emlékeztet.

E kérdés vizsgálata előtt azonban, az irodalom tanulmányozása alapján, néhány más probléma megoldását is napirendre kell tűznünk.

Mindenekelőtt tisztázni kell, hogy platinázott rendszerek esetén mennyire tekinthetjük egy-egy anionra nézve valóban karakterisztikusnak a voltammetriás görbék alakját, a görbéken jelentkező csúcsok számát.

Számításba kell venni azt is, hogy sem a H_2SO_4, sem a $HClO_4$ termodinamikai értelemben nem tekinthető stabil vegyületnek a hidrogénadszorpciónak megfelelő potenciálokon, tehát átalakulásuk lehetőségét elvileg nem zárhatjuk ki. Bizonyos kísérleti eredmények amellett szólnak, hogy például a ClO_4^--ionok redukciója nem minden esetben hanyagolható el.

E szempontok figyelembevételével alakítottuk ki a platinázott platinaelektródok vizsgálatával kapcsolatos programunk legfontosabb elemeit. Ezek a következők:

1. Milyen feltételek érvényesülése esetén beszélhetünk karakterisztikus, egy-egy anion jelenlétére jellemző voltammetriás görbékről?
2. Torzul-e a voltammetriás görbék alakja az oxi-anionok esetleges redukciója miatt?
3. Milyen hatása van a platinázás körülményeinek a platinázott platinaelektród voltammetriás viselkedésére?

Jelen dolgozatban az első kérdéskört vesszük szemügyre.

Kisérleti rész

A kísérleteket szobahőmérsékleten, egy hagyományos, három elektródtérre osztott elektrokémiai cellában végeztük.

Tisztított nitrogén folyamatos átbuborékoltatásával biztosítottuk a munkaelektród terében lévő oldat oxigénmentesítését és keverését.

Az oldatok készítéséhez Merck p.a. minőségű tömény savakat és háromszor desztillált vizet használtunk.

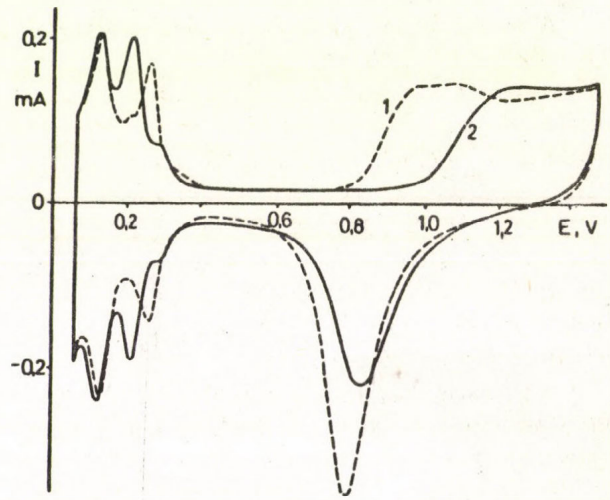
Referenciaelektród a munkaelektród terében lévő alapelektrolittal megegyező összetételű oldatba merülő hidrogénelektród, a segédelektród nagy felületű platinalemez volt.

A munkaelektródot hagyományos, ún. szürke platinázással (Pb^{2+}-iont nem tartalmazó platinázó oldat felhasználásával) állítottuk elő. Egy 2 cm^2 geometriai felületű platinalemezből készült elektródot marattunk királyvízben, mostuk háromszor desztillált vízben, és platináztuk 0.07 mol/dm^3 $PtCl_4$-ot tartalmazó 2 mol/dm^3 HCl-oldatban.

Eredmények és tárgyalásuk

Adszorbeálódó anionok hatása

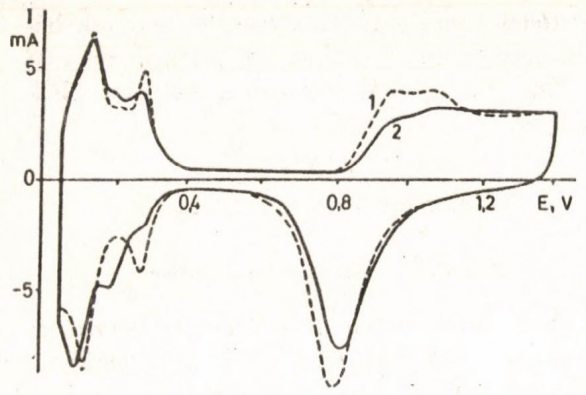
Mint a bevezetőben említettük, a sima és platinázott platinaelektródok voltammetriás viselkedése között (azonos kristályszerkezetet feltételezve) általában nincs különbség. Bizonyos körülmények között azonban a voltammogramok alakját befolyásolja az elektródok durvasági tényezője.



3. ábra

Sima Pt-elektród ciklikus voltammogramja 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban (1) és 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 + 2 × 10^{-4} mol/dm^3 HCl-ban (2).
A polarizáció sebessége: 50 mV/s.

Ismeretes, hogy az alapelektrolit anionjánál erősebben adszorbeálódó anionok kis koncentrációban is jelentős változást okoznak a Pt-elektródok voltammogramjának lefutásában[10–14]. A 3. ábrán egy sima Pt-elektród 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban és 2 × 10^{-4} mol/dm^3 Cl^--ion tartalmú 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban készült voltammogramja látható. 2 × 10^{-4} mol/dm^3 Cl^- hatására a sima elektród kénsavban felvett voltammogramja lényegében a tiszta sósavas oldatban készült voltammogrammal válik azonossá. A kettősréteg szakasz hosszabb lesz, a hidrogénadszorpció negatívabb, az oxigénadszorpció pozitívabb potenciálon kezdődik, a hidrogénszakaszban a HCl alapoldatra jellemző három szimmetrikus hidrogéncsúcs jelenik meg.



4. ábra

Platinázott platinaelektród ciklikus voltammogramja 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban (1), és 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 + 5 × 10^{-4} mol/dm^3 HCl-ban (2).

A polarizáció sebessége: 20 mV/s.

A 4. ábrán egy platinázott platinaelektród 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban és 5 × 10^{-4} mol/dm^3 Cl^--tartalmú 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban készült voltammogramjai szerepelnek. A 3. és 4. ábrát összehasonlítva látható, hogy a Cl^--ionok hatása Pt/Pt-elektród esetében eltér a sima elektródnál tapasztalttól. Lényeges eltérés, hogy a hidrogéncsúcsok nem szimmetrikusak, a görbe katódos ága kloridos közegre jellemző, míg az anódos ág hidrogénszakasza inkább a kénsavban felvett voltammogramokra hasonlít.

A jelenség oka, hogy a nagy felületű elektródon, kis kloridkoncentrációnál a kloridadszorpció egyensúlyi állapota lassan áll be.

A ciklikus voltammetriás mérések során a potenciálciklizálás által folyamatosan tisztított, felújított elektródfelületeket tanulmányozhatunk.

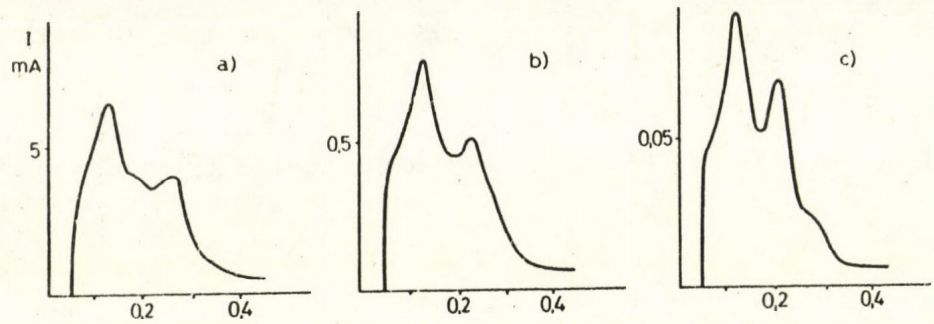
A platinaelektród voltammetriás vizsgálatakor, a potenciálváltoztatás sebességének megfelelő megválasztásával elérhető, hogy a fémfelület és az elektrolit számunkra fontos komponensei között minden potenciálon egyensúlyi állapot jöjjön létre, miközben az elektrolit nemkívánatos (de minden esetben jelen lévő) szennyeződéseire ne alakuljon ki az adszorpciós egyensúly, sőt ezek adszorpciója ne érjen el olyan mértéket, amely a voltammogram alakját bármilyen módon megváltoztatná. Az oldat összetevőinek a fentiek szerinti felosztása optimális esetben megoldható.

Diffúzióval időegység alatt a felülethez jutó anyag mennyisége a geometriai felülettel arányos, ezért a durvasági tényező növelésével (pl. platinázással) az elektród egyre kevésbé lesz érzékeny a kis koncentrációban jelenlévő szennyezőkre, ezek egyre kevésbé okoznak torzulást az elektród voltammogramján. Az adszorpciós egyensúly azonban ilyenkor a vizsgálni kívánt összetevőkre is lassabban alakul ki, és ezt figyelembe kell venni.

A különböző durvasági tényezőjű platinaelektródokon csak abban az esetben kaphatunk azonos alakú voltammogramot, ha a valódi felület nagyságának változása nem változtatja meg az adszorpciós egyensúlyi viszonyokat, azaz az oldat összetevőinek a fent említett felosztás szerinti két csoportja ugyanaz marad. Megváltoztatja a voltammogram alakját, ha az egyik csoportból a másikba kerül egy alkotórész, de az is, ha bármelyik csoportból kikerülve egy köztes állapot áll elő) az illető komponens adszorpciója jelentős mértéket ér el, noha az egyensúlyi borítottság nem tud kialakulni. Ez utóbbi esetben a voltammogram alakja változhat a futtatási sebesség, a keverés, vagy a cella geometriájának megváltozásával is.

A 3. ábrához tartozó kísérletben a sima elektródon, az alkalmazott potenciálváltoztatási sebesség mellett a kloridadszorpció egyensúlyi, vagy közel egyensúlyi állapota ki tudott alakulni minden potenciálon. Ezzel szemben a platinázott platinaelektródon (4. ábra) ez a kváziegyensúlyi állapot nem jött létre, de egyes potenciálokon akkora Cl^--borítottság alakult ki, amelynek hatása a voltammogramon már észlelhető. A kloridadszorpció potenciálfüggésének megfelelően[15] az elektród pozitív irányban történő polarizációjakor a felületi kloridkoncentráció nő. Mivel az elektród 0,4 V-tól 1,4 V-ig, majd 1,4 V-tól vissza 0,4 V-ig történő polarizációja viszonylag hosszú időt vesz igénybe, a felületen számottevő Cl^--borítottság alakulhat ki. Így a katódos ágban a hidrogénszakaszt elérve az elektród voltammogramja a Cl^--os közegnek megfelelő képet mutat. Az elektródpotenciál csökkentésével a Cl^--borítottság csökken. (A 0,05 V-os katódos potenciálhatáron az egyensúlyi érték közel 0 lenne.) A 0,05 V-os fordulás után a felületi Cl^--koncentráció egy ideig még csökken, hisz az egyensúlyi értékhez képest valamennyivel mindig lemaradva követi a potenciált. Ezért 0,05 V-tól pozitív irányban haladva a Cl^--borítottság az egyes potenciálokon kisebb lesz mint a katódos ágban ugyanezen potenciálokon. Ez az eltérés okozza a hidrogéncsúcsok aszimmetriáját.

A korábban leírtaknak megfelelően a Pt/Pt-elektród 5 × 10^{-4} mol/dm^3 Cl^--tartalmú kénsavas közegben felvett voltammogramjának alakja függ a potenciálváltoztatás sebességétől. Ez látható az 5. ábrán szereplő ciklikus voltammogram részleteken.



5. ábra

Platinázott platinaelektród 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 + 5 × 10^{-4} mol/dm^3 HCl oldatban készült voltammogramjának részlete.

A polarizáció sebessége: 20 mV/s (a), 2mV/s (b), 0,2 mV/s (c).

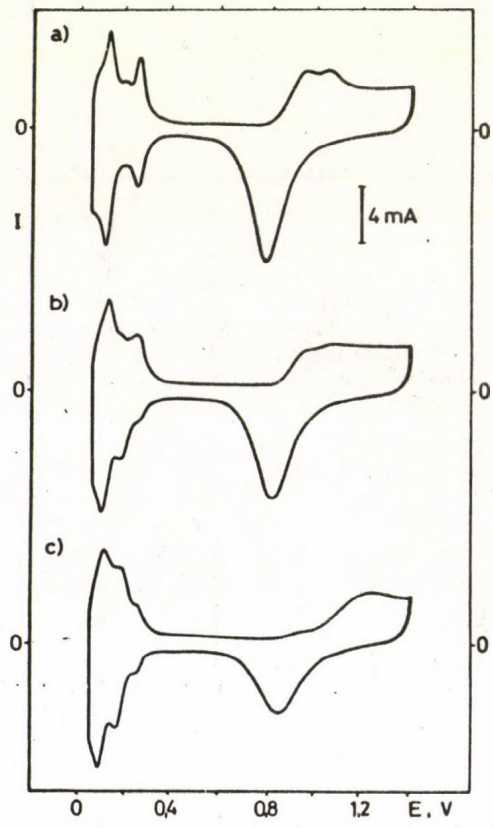
A kénsavas alapoldatban jelenlévő kloridionok példáján bemutatott jelenség más alapelektrolit — idegenanion-páros esetén is fennáll. A Cl^--ionok szerepét különösen indokolt figyelembe venni, mert:

- Erősen adszorbeálódnak a Pt felületén.
- A platinázó oldatok legtöbbje kloridot tartalmaz, és az elektród megfelelő kloridmentesítése nélkül a platinázást követő mérésekben ez zavart okozhat.
- $HClO_4$ alapoldatok esetén felmerül a ClO_4^--redukció, és az ennek során keletkező Cl^--ion-szennyeződés lehetősége[16]. Ezen folyamat hatása a voltammogramokra Rh-elektródok vizsgálatakor már ismert[17–19].

A leválasztott platinaréteg szerkezetének hatása a voltammogramokra

Az előző részben azt mutattuk be, hogy különböző durvasági tényezőjű elektródok esetében csak akkor kaphatunk azonos voltammogramokat, ha a potenciálfuttatás során a felület és az oldat között ugyanazokra a komponensekre alakul ki egyensúlyi állapot. Ez a feltétel azonban gyakran nem teljesül, ha a futtatás sebességét egyszerűen a durvasági tényezők arányában megváltoztatjuk. A platinázott elektród szerkezete, pórusossága, a pórusok mérete és eloszlása ugyancsak befolyásolja az egyensúlyok kialakulását[20–23].

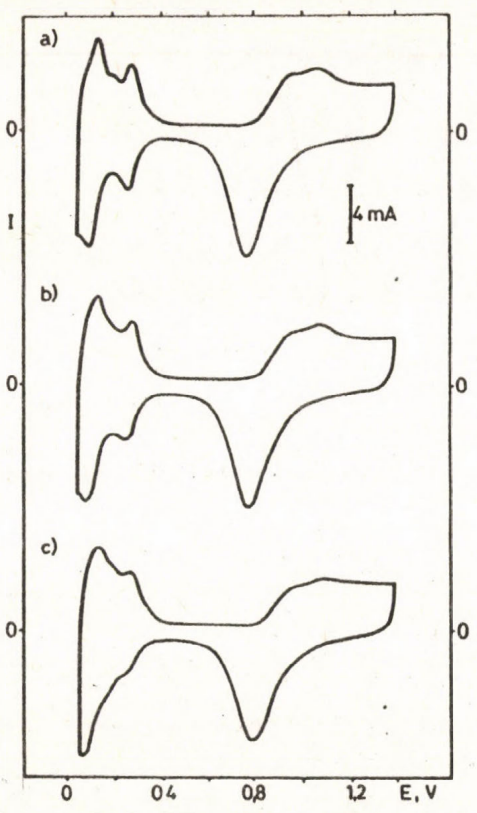
A 6. és 7. ábrán két azonos durvasági tényezőjű elektród (A és B) ugyanazon oldatokban készült voltammogramjai láthatók. A 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban (*a* görbék), 5 × 10^{-4} mol/dm^3 Cl^--tartalmú 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban (*b* görbék) és 5 × 10^{-3} mol/dm^3 Cl^--tartalmú 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban (*c* görbék) felvett voltammogramokat összehasonlítva megállapítható, hogy a B-vel jelölt elektród (7. ábra) kevésbé érzékeny a Cl^- jelenlétére, nyilvánvaló, hogy ezen az elektródon lassabb a Cl^--adszorpció. Mivel a két elektród geometriai és valódi felülete is megegyezett, a kloridadszorpció sebességében tapasztalt eltérés



6. ábra

Az „A" jelű Pt/Pt-elektród ciklikus voltammogramja 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban (a), 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 + 5 × 10^{-4} mol/dm^3 HCl-ban (b) és 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 + 5 × 10^{-3} mol/dm^3 HCl-ban (c).

A polarizáció sebessége: 20 mV/s.



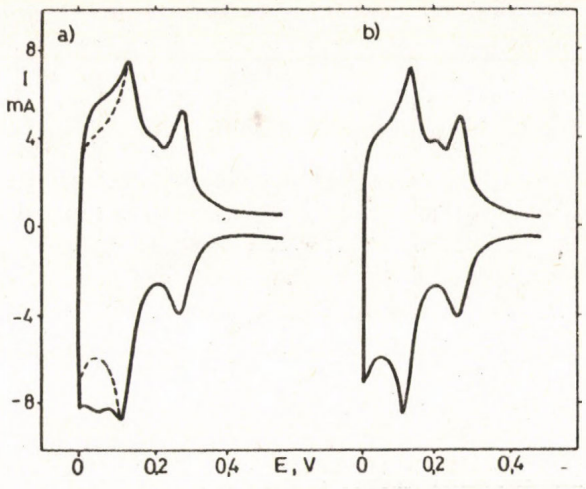
7. ábra

A „B" jelű Pt/Pt-elektród ciklikus voltammogramja 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban (a), 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 + 5 × 10^{-4} mol/dm^3 HCl-ban (b) és 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 + 5 × 10^{-3} mol/dm^3 HCl-ban (c).
A polarizáció sebessége: 20 mV/s.

csak a platinabevonat eltérő szerkezetével magyarázható.

A geometriai felület több százszorosát kitevő valódi felület csak úgy jöhet létre, ha a platinázás során rendkívül tagolt, szivacsos szerkezetű bevonat válik le. Ezen belül azonban eltérések lehetnek a pórusok, üregek méretében, eloszlásában. Ha a bevonatban nagy számban vannak belső üregek, amelyek csak szűk nyilásokon át érintkeznek az oldattal, az adszorpciós egyensúlyok csak lassan alakulhatnak ki. A potenciálfuttatás közben ezekben az üregekben az oldat belsejétől lényegesen eltérő koncentrációviszonyok jöhetnek létre.

Egy, a voltammetriás vizsgálatok szempontjából rendkívül kedvezőtlen, feltehetően kis átmérőjű pórusokból álló szerkezettel jellemezhető platinázott elektród 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban készült voltammogramjának hidrogénszakasza látható a 8/a ábrán. A voltammogram felvétele után az elektródot 0,5 mol/dm^3 HCl-ban 10 percig 100 mA árammal váltakozva anódosan–katódosan polarizáltuk. Kloridmentesítés céljából ugyanezt folytattuk 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban



8. ábra

Pórusos szerkezetű Pt/Pt-elektród 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban készült ciklikus voltammogramjának hidrogénszakasza (a), és ugyanezen elektród voltammogramja 0,5 mol/dm^3 HCl oldatban történt aktiválás után (b).
A polarizáció sebessége: 20 mV/s.

további 2 percig, majd katódos polarizációval befejezve az eljárást, ismét voltammogramot készítettünk az elektródról (8/b ábra).

Látható, hogy a HCl-ban történt polarizáció hatására, a nyilvánvaló Pt-oldódás ellenére, az elektród felülete lényegesen nem csökkent. Eltűnt viszont a voltammogramról a katódos ágban ~0,05 V-nál lévő szokatlan csúcs, illetve az anódos ágban lévő váll. Ugyancsak csökkent mindkettő, ha a HCl-as aktiválás helyett a voltammogram készítésekor a polarizáció sebességét jelentősen csökkentettük.

Értelmezésünk szerint a 8/a ábrán 0.1 V alatt megjelenő katódos hullám és anódos váll azt jelzi, hogy ezen az elektródon a hidrogénadszorpció illetve hidrogénfejlődés egyensúlyi állapotának beállását is gátolja a szűk pórusok és az oldat közötti lassú diffuzió. A sósavban történt anódos–katódos polarizáció hatására a pórusok felnyíltak és ennek eredménye a voltammogramon bekövetkezett változás (8/b ábra).

Összefoglalás

Jelen munkánkban azt mutattuk be, hogy platinázott platinaelektródok kloridionokat tartalmazó 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 alapoldatban felvett voltammogramjainak alakját befolyásolja a potenciálváltoztatás sebessége és a leválasztott platinaréteg szerkezete.

"Anomalies" in the voltammetric behaviour of platinized platinum electrodes, I. *I. Bakos* and *Gy. Horányi*

It has been demonstrated that the shape of voltammetric curves obtained at Pt/Pt electrodes in 0.5 mol/dm^3 H_2SO_4 supporting electrolytes containing small amounts of chloride are influenced by the sweep rate and by the structure of the deposited platinum layer.

IRODALOM

[1] *K.J. Vetter*: Elektrochemische Kinetic, Springer Verlag, Berlin, 1961. 470.old.
[2] *O. Delahay*: Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1965. 243.old
[3] *F.G. Will*: J. Electrochem. Soc., *112.* 451. 1965.
[4] *R. Parsons*: J. Electroanal. Chem., *118.* 3. 1981.
[5] *J.C. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand*: J. Electroanal. Chem., *107.* 205. 1980.
[6] *A.C. Chialvo, W.E. Triaca, A.J. Arvia*: J. Electroanal. Chem., *146.* 93. 1983.
[7] *A.J. Arvia, J.C. Canullo, E. Custidiano, C.L. Pedriel, W.E. Triaca*: Electrochim. Acta, *31.* 1359. 1986.
[8] *A. Visintin, J.C. Canullo, W.E. Triaca, A.J. Arvia*: J. Electroanal. Chem., *239.* 67. 1988.
[9] *A.J. Arvia, R.C. Salvarezza, W.E. Triaca*: Electrochim. Acta, *34.* 1057. 1989.
[10] *M.W. Breiter*: Electrochim. Acta, *8.* 925. 1963.
[11] *S. Gilman*: J. Phys. Chem., *68.* 2098. 1964.
[12] *V.S. Bagotzky, Yu.B. Vassilyev, J.N. Pirtskhalova*: J. Electroanal. Chem., *27.* 31. 1970.
[13] *J.C. Huang, W.E. O'Grady, E. Yeager*: J. Electroanal. Soc., *124.* 1732. 1977.
[14] *P.N. Ross*: J. Electroanal. Chem., *76.* 139. 1977.
[15] *G. Horányi, J. Solt, F. Nagy*: J. Electroanal. Chem., *31.* 95. 1971.
[16] *S. Ju. Vaszina, O.A. Petri*: Elektrohimija, *6.* 242. 1970.
[17] *C.K. Rhee, M. Wasberg, G. Horányi, A. Wieckowski*: J. Electroanal. Chem., *291.* 281. 1990.
[18] *P. Zelenay, G. Horányi, C.K. Rhee, A. Wieckowski*: J. Electroanal. Chem., *300.* 499. 1991.
[19] *C.K. Rhee, M. Wasberg, P. Zelenay, A. Wieckowski*: Catalysis Letters, *10.* 149. 1991.
[20] *R.P. Petuhova, I.I. Asztahov, B.I. Podlovcsenko*: Elektrohimija, 7. 1548. 1971.
[21] *B.I. Podlovcsenko, R.P. Petuhova*: Elektrohimija, *8.* 899. 1972.
[22] *Ju.D. Gamburg, R.P. Petuhova, B.I. Podlovcsenko, Ju.M. Polukarov*: Elektrohimija, *10.* 751. 1974.
[23] *T.D. Gladiseva, E.I. Skolnyikov, Ju.M. Volfkovics, B.I. Podlovcsenko*: Elektrohimija, *18.* 435. 1982.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. II. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 13.

Reineckátok látható színképének oldószerfüggéséről

CSÁSZÁR József

József Attila Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 6700 Szeged, Rerrich Béla tér, Pf. 105.

Ismert, hogy az átmenetifém-komplexek színképében megjelenő fém → ligandum, ligandum → fém töltésátviteli sávok oldószerérzékenyek[1–3], a látható színképtartományban fekvő d–d sávok viszont nem, vagy csak igen kismértékben[4–7]. Az utóbbi években, elsősorban japán szerzők[8–14], vizsgálták Co(III) és Cr(III) komplexek ultraibolya, látható, CD és ^{13}C NMR színképének oldószerfüggését és összefüggést találtak a színképi adatok, valamint az oldószerre jellemző akceptorszám, *AN*, között.

Korábban több dolgozatban[15–17] foglalkoztunk a Reinecke-só, $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (a továbbiakban $NH_4[R]$), származékainak előállításával és azok látható színképével. E vegyületcsoport vizsgálatát folytatva előállítottuk, majd vízben és 15 nemvizes oldószerben kimértük öt Reineckát-komplex {$NH_4[R]$, K[R], Py[R] (Py: piridin), Dip[R] (Dip:2,2'-dipiridil) és $Et_4N[R]$} látható és ultraibolya színképét. Célunk volt kapcsolatot keresni az oldószerhatás következtében, a látható színképterületen, jelentkező sáveltolódások és az irodalomban ismert számos oldószerparaméter között.

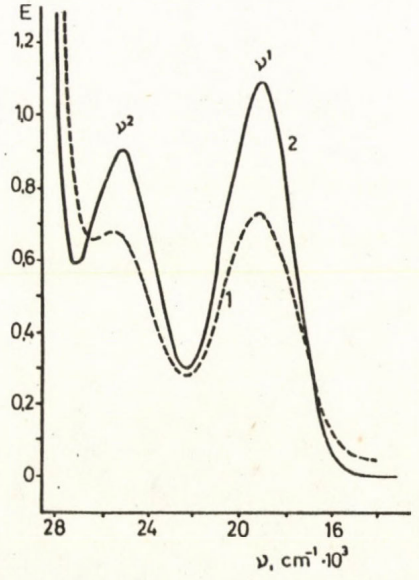
Kísérleti rész

A K[R]-t $NH_4[R]$ KNO_3-os vizes oldatból történő ismételt átkristályosításával kaptuk. A további három komplexet a komponensek 1:1 arányú, gyengén ecetsavas vizes oldatainak elegyítésével állítottuk elő; az elemanalízis a közölt összetételt igazolta. Az oldószerek spektroszkópiai tisztaságúak voltak, illetve irodalmi leírások szerint tisztítottuk azokat. A színképeket SPECORD M–40 berendezésen mértük ki 50000–14000 cm^{-1} tartományban, 1,0–10,0 cm-es kvarcküvettákban, szobahőmérsékleten. A maximumok hullámhosszadatait cm^{-1}-ben adjuk meg, így a kis különbségek jobban kezelhetők. A közölt adatok három mérés középértékei, pontosságuk ± 20 cm^{-1}.

Eredmények

Vegyületeink alkalmasak az oldószerhatás vizsgálatára, mert a nemvizes oldószerek viszonylag széles csoportjában oldódnak elfogadható mértékben[18,19]. Ezt az oldékonyságot egyes szerzők az izotiocianát ligandum polarizálhatóságával hozzák kapcsolatba és feltételezik, hogy a környezet változásával változik a *N* atomon lévő formális töltés is. A komplexmolekula szerkezetének alakulásában a kationoknak is szerepük van; pld. az $NH_4[R]$ és Py[R] esetében a Cr–N–C szög 180,0° (a $N{\equiv}C{-}S^-$ szerkezet dominál), míg a kolin[R] komplexnél csak 155,5° (a $N^-{=}C{=}S$ alak a valószínű[20].

A központi Cr(III) ion D_{4h} szimmetriájú koordinációját véve figyelembe, a látható színképtartományban, a ligandumtérelmélet[21,22] alapján, négy d–d átmenet lehetséges: $^4E_g^1 \leftarrow {}^4B_{1g}\{\nu^1(I)\}$, $^4B_{2g} \leftarrow \{\nu^1(II)\}$, $^4E_g^2 \leftarrow \{\nu^2(I)\}$, $^4A_{2g} \leftarrow \{\nu^2(II)\}$, növekvő hullámhosszal. Ezzel szemben a mért színképekben csak két, teljesen szimmetrikus sáv jelenik meg 26000 és 19000 cm^{-1} körül, ezek felhasadása nem mutatható ki. A továbbiakban elsősorban e két d–d sáv változásával foglalkozunk, de néhány adatot közlünk a 32000 cm^{-1} táján megjelenő töltésátviteli sávval kapcsolatban is.



1. ábra

Az $NH_4[R]$ látható színképe. 1: vízben, $c = 7{,}75 \cdot 10^{-3}$; 2: acetonitrilben, $c = 1{,}03 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, $d = 1{,}0$ cm.

1. táblázat

A K[R], NH_4[R], Py[R], Et_4N[R] és $Dip[R]_2$ komplexek különböző oldószerekben mért színképadatai

No.	Oldószer*	AN^{24}	Z^{26}		ν^1/cm^{-1} (ε)	ν^2/cm^{-1} (ε)
1	EtAc	9,3		NH_4	18800(74,5)	24900(82,9)
				K	18850(78,5)	25050(84,0)
				Py**	18890	24980
				Dip	18860	24900
2	Aceton	12,5	62,8	NH_4	19180(94,2)	25290(80,3)
				K	19200(98,0)	25380(85,0)
				Py	18940	25200
				Et_4N	18940	25120
				Dip	18940	25120
3	Piridin	14,2	64,0	NH_4	18900(82,9)	24850(50,9)
				K	18900(81,2)	25100(56,9)
				Py	18900	25030
				Et_4N	18760	24800
				Dip	18890	24960
4	DMFA	16,0	68,5	NH_4	19220(89,7)	25290(77,9)
				K	19160(91,5)	25380(75,6)
				Py	19090	25100
				Et_4N	18990	25120
				Dip	19010	25170
5	CH_3CN	19,3	71,3	NH_4	18950(104,1)	25100(89,2)
				K	18900(103,0)	24200(95,0)
				Py	18860	25020
				Et_4N	18770	24960
				Dip	18960	25050
6	DMSO	19,3	71,1	NH_4	19190(82,9)	25330(70,3)
				K	19230(89,0)	25510(74,0)
				Py	19100	25280
				Et_4N	18960	25090
				Dip	19250	25440
7	CH_3NO_2	20,5	71,2	NH_4	18900(108,4)	25000(92,7)
				K	18940(114,0)	25190(104,0)
				Py	18900	25040
				Et_4N	18740	24830
				Dip	18910	25060
8	i-PrOH	33,6	76,3	NH_4	19000(95,8)	25200(84,6)
				K	19100(99,5)	25350(88,0)
				Py	18950	25150
				Dip	18950	25150
9	n-BuOH	36,8		NH_4	19000(95,8)	25150(83,6)
				K	19150(99,5)	25400(91,5)
				Py	19020	25140
				Dip	18980	25250
10	EtOH	37,1	79,6	NH_4	19050(103,6)	25200(95,9)
				K	19100(108,5)	25350(101,0)
				Py	19050	25150
				Dip	19010	25150
11	n-PrOH	37,3		NH_4	19100(103,3)	25300(91,2)
				K	19200(108,5)	25450(99,0)
				Py	19010	25100
				Dip	19040	25150
12	MeOH	41,3	83,6	NH_4	19100(103,0)	25300(89,1)
				K	19160(103,0)	25320(83,0)
				Py	18940	25120
				Dip	19020	25230

1. táblázat folytatása

No.	Oldószer*	AN^{24}	Z^{26}		ν^1/cm^{-1} (ε)	ν^2/cm^{-1} (ε)
13	H_2O	54,8	94,6	NH_4	19150(97,5)	25500(86,9)
				K	19300(102,0)	25650(88,0)
				Py	19070	25250
				Dip	19090	25310
14	DEGl			NH_4	18990(108,7)	25100(85,0)
				K	19050(100,5)	25100(86,5)
				Py	18940	25120
				Et_4N	18960	25120
				Dip	18890	25090
15	BenzOH			NH_4	18860(61,4)	25040(50,2)
				Py	18990	25140
				Dip	18770	25110
16	c-HexOH			NH_4	18990(108,7)	25060(89,7)
				Dip	18900	25190

* EtAc: etilacetát; DEGl: dietilénglikol; BenzOH: benzilalkohol; c-HexOH: ciklo-hexanol
** a komplex kis oldékonysága miatt sok esetben a telített oldat színképét mértük, így intenzitásadatokat nem adhatunk meg.

2. táblázat
Számított sávhelyzetek és ligandumtér-paraméterek

Komplex	Oldószer	$\nu_{ox.}^{0,**}$	$\nu_{ox.}^{1,***}$	$\nu_{ox.}^{2,***}$	$\nu_{TÁS}$	Dt^{5*}	Ds^{5*}	B^{5*}	β^{6*}
K[R]	EtAc	18740	18840	25050	32960	608	127	591	0,64
	H_2O		19320	25600		500	104	585	0,64
NH_4[R]	EtAc	18770	18840	24860	32880	617	128	583	0,64
	H_2O		19170	25470		533	111	589	0,64
Et_4N[R]*	Py		18760	24800	32980	626	130	598	0,65
	MeOH		19020	25230		567	118	586	0,64
Py[R]	EtAc	18820	18850	24950	33020	606	126	582	0,65
	H_2O		19030	25230		565	117	585	0,64
Dip[R]	EtAc	18830	18870	25030	30000[4*]	601	125	586	0,64
	H_2O		19090	25430		551	115	595	0,65

* oldékonysági problémák miatt más oldószerben mért adatot közlünk;
** AN = 0-ra extrapolált érték;
*** a korrelációs egyenlet szerint számítva;
4* a sáv csak inflexióként jelentkezik a Dip intenzív sávjának fedése miatt;
5* cm^{-1}-ben;
6* $B_{ion} = 918\ cm^{-1}$ [21] 82.o.

A különböző oldószerekben mért maximumadatokat az 1. táblázat tartalmazza. A sáveltolódások kicsik; a legnagyobb, a vizes oldathoz viszonyított, eltolódás kb. 600 cm^{-1}, ennek ellenére a sávhelyzetek változásában egyértelmű tendenciák figyelhetők meg. Úgy találtuk, hogy számos oldószerparaméter (pld. ε, μ, DN^{23}, AN^{24}, π^*, α, β^{25}, Z-faktor[26], stb.) közül elsősorban az AN és Z, valamint a maximumok hullámszáma (ν^1 és ν^2, $\nu^{1,2}$) között mutatható ki egyértelmű kapcsolat. Az AN-$\nu^{1,2}$ ábrázolás valamennyi vizsgált vegyületnél lineáris összefüggést ad (pld. 2A és 2B ábrák); a korrelációs egyenletek az alábbiak:

NH_4[R]

$\nu^1/cm^{-1} = 7{,}37 \cdot AN + 18770$ $\quad r = 0{,}951$

$\nu^2/cm^{-1} = 13{,}37 \cdot AN + 24740$ $\quad r = 0{,}955$

K[R]

$\nu^1/cm^{-1} = 10{,}56 \cdot AN + 18740$ $\quad r = 0{,}978$

$\nu^2/cm^{-1} = 12{,}11 \cdot AN + 24940$ $\quad r = 0{,}960$

Py[R]

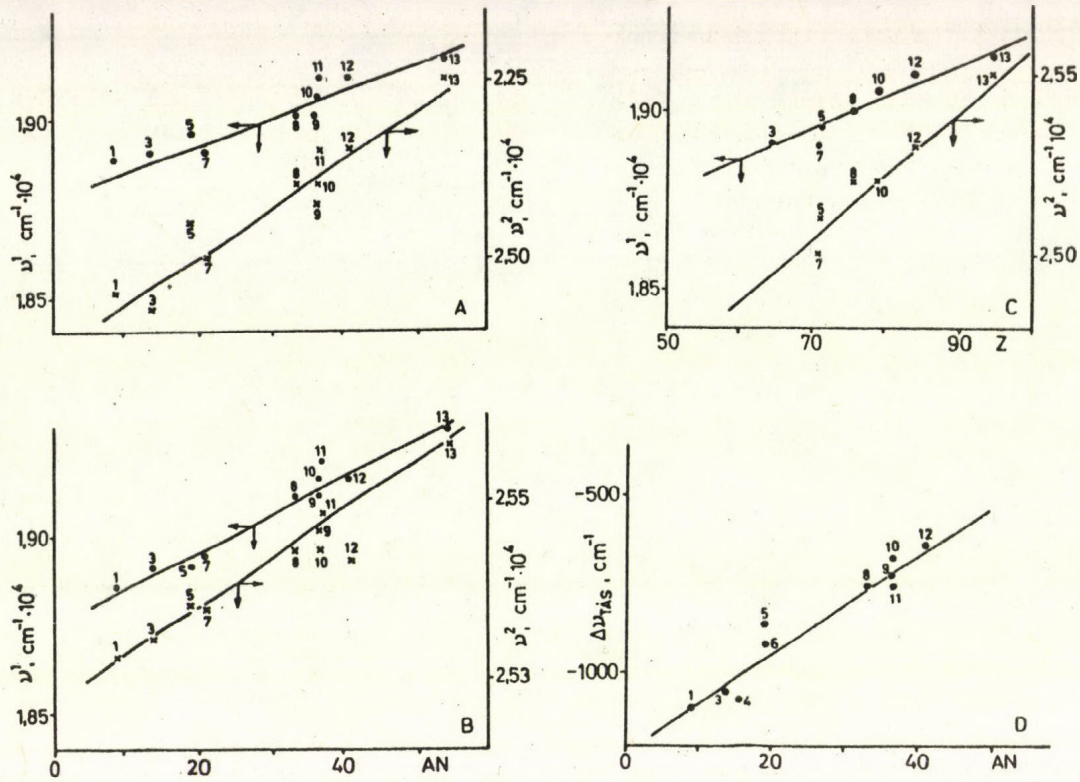
$\nu^1/cm^{-1} = 4{,}43 \cdot AN + 18820$ $\quad r = 0{,}850$

$\nu^2/cm^{-1} = 5{,}47 \cdot AN + 24930$ $\quad r = 0{,}954$

Dip[R]

$\nu^1/cm^{-1} = 4{,}78 \cdot AN + 18830$ $\quad r = 0{,}942$

$\nu^2/cm^{-1} = 8{,}83 \cdot AN + 24950$ $\quad r = 0{,}936$



2. ábra

$\nu^{1,2}$–*AN* összefüggések, A: $NH_4[R]$, B: K[R], C: $\nu^{1,2}$–*Z* és D: $\Delta\nu_{TÁS}$–*AN* összefüggések az NH_4[R] adatai alapján. Az egyenesek a legkisebb hibanégyzetek módszerével számítottak.

Az ábrákból és a táblázatból látható, hogy az *AN* növekedésével a sávok a nagyobb energiájú színképtartomány felé tolódnak. A ν^2-sáv helyzete nagyobb mértékben változik, következésképpen, az *AN* növekedésével a két sáv kismértékben közeledik egymáshoz. Hasonló változást írnak le a Co(III) és Cr(III) ionok etiléndiamintetraacetát komplexeinek színképével kapcsolatban is[6,7,14]. A $\nu^{1,2}$–*Z* ábrázolás ugyancsak lineáris összefüggést ad, (pld. 2C ábra); az NH_4[R] esetében

$$\nu^1/cm^{-1} = 9{,}38 \cdot Z + 18280 \qquad r = 0{,}916$$
$$\nu^2/cm^{-1} = 18{,}99 \cdot Z + 23740 \qquad r = 0{,}975$$

A két törzsvegyület, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ és $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ 10Dq ligandumtérparaméter értékeivel[27] (21500 és 17700 cm^{-1}) a közepes környezet szabálya alapján 10Dq = 18970 cm^{-1} számítható, amely jól egyezik a ν^1 sáv mért értékével (lásd az 1. táblázatot). Az *AN* változásával a *B* Racah paraméter, azaz a központi fémion d-elektronfelhőjének kiterjedése és ezzel a komplexben a kovalens jelleg, alig különbözik (2. táblázat). Noha a láthatóban lévő két sáv felhasadása nem észlelhető, a tényleges szimmetria nyilvánvalóan D_{4h} {megnyúlt tetragonális bipiramis, Cr–$N(H_3)$: 2,15Å, Cr–N(CS): 1,97Å[20]}. A szimmetriacsökkenés mértékét, a $\nu^{1,2}$ sávok felhasadását, tükröző *Dt* és *Ds* paraméterek számított értékei kicsik (2. táblázat), így érthető, hogy a sávkomponensek nem különülnek el. Megjegyzendő, hogy nagyobb mértékű sávfelhasadás azért sem várható, mert a két ligandum igen közel van egymáshoz a spektrokémiai sorban. Sajnos, sávkomponensek hiányában a *B*, *Dt*, *Ds* paramétereket csak egyszerűsített formulákkal[22] tudjuk számítani.

A ν^1(X[R])–ν^1(Y[R]) típusú összefüggések lineárisak ($tg\alpha \approx 0{,}88$–$0{,}94$). A sávok intenzitása az oldószerrel alig változik (ε_{ν^1}: 70–120 és ε_{ν^2}: 60–110) és nem mutatható ki összefüggés egyetlen oldószerparaméterrel sem. A számított oszcillátorerősségek $f = 5{,}8 \cdot 10^{-4} - 7{,}5 \cdot 10^{-4}$ között változnak; ez a nagyságrend megfelel az átmenetifém-komplexek d–d sávjainál általában számított értékeknek, pld.[21].

Az adatokból és az ábrákból kitűnik, hogy az oldószerhatás valamennyi vegyületnél azonos módon és hasonló mértékben jelentkezik: növekvő *AN*-mal a sávok a nagyobb energiák felé tolódnak. A ν^2 sáv esetében a változás mindig nagyobb; a két sáv esetében a megfelelő diagramból számított meredekségek különbsége ($tg\alpha^1$–$tg\alpha^2$)

a $NH_4[R] > Dip[R] > K[R] > Py[R]$ sorban csökken. Az $AN = 0$ értéknek megfelelő sávhelyzetek a számított adatok átlaga alapján: $\nu^{0,1} = 18790$ és $\nu^{0,2} = 24890$ cm^{-1}. Az aprotonos oldószerek (kis AN, gyenge elektronakceptorok) gyenge szolvatáló hatást fejtenek ki a komplex anionra. A protonos oldószerek ezzel szemben hidrogénkötéssel külsőszfératípusú ligandumokként szerepelhetnek; e hatás természetesen nagyobb sáveltolódást okoz. Az utóbbi hatás jelentőségét látszik alátámasztani az a tény, hogy a ν^1-sáv hullámhossza lineárisan változik a Taft–Kamlet féle α faktorral, azaz az oldószermolekula H-donáló képességével; az $NH_4[R]$ esetében

$$\nu^1/\text{cm}^{-1} = 277{,}8 \cdot \alpha + 18820 \qquad r = 0{,}955.$$

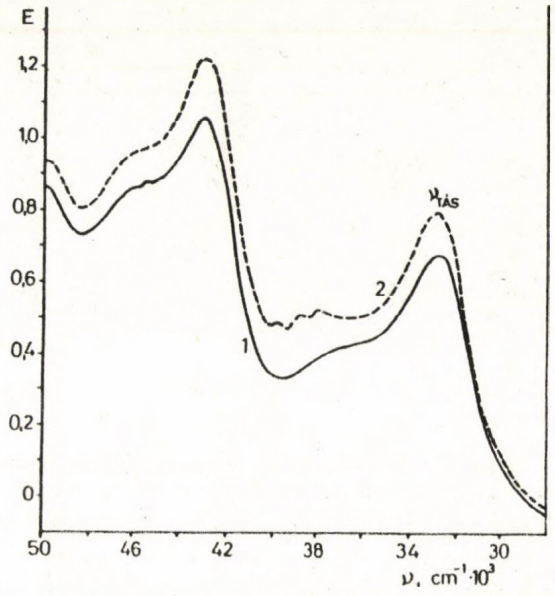
Aceton, DMSO- és DMFA-oldatok esetében minden komplexnél lényegesen kiugró értékeket, sáveltolódásokat mértünk. Ismert, hogy a Cr(III)-komplexek közönséges hőmérsékleten általában kinetikailag inertek. Protontartalmú oldószerekben (alkoholokban) 333 K körüli hőmérsékleten azonban szolvolitikus reakciók játszódnak le[28,29]; az első-renddel számított sebességi állandók 0,01 min^{-1} nagyságrendűek, az aktivitási energia kis szénatomszámú alkoholoknál gyakorlatilag azonos, ≈117 KJ/mol. A reakció(k) során NCS^- ligandum(ok) cserélődhet(nek) ki oldószermolekulával (S), az első lépés

$$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^- + S \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [Cr(NH_3)_2(NCS)_3(S)] + NCS^-$$

a sebességmeghatározó. Tekintettel az említett három oldószer reakcióképességére, igen nagy polarizálhatóságára, ill. polarizáló képességére, feltételezzük, hogy a mért kiugró értékek, más hatások mellett, ilyen szolvolízises reakciókkal is összefügghetnek.

A reflexiós színképek[16] alig különböznek az oldatszínképektől; az $NH_4[R]$ komplexnél $\nu^1 = 18300$, $\nu^2 = 24400$, Dt = 731, Ds = 152, B = 597 cm^{-1} és a nefelauxetikus hányados, $\beta = 0{,}65$. Megjegyzendő, hogy a reflexiós színképekben a sávok kisfokú asszimetriája figyelhető meg.

A komplexek színképében 30000–33000 cm^{-1} között éles, nagyintenzitású ($f \approx 10^{-1}$ nagyságrendű) sáv található (3. ábra), amelyet a NCS^--ligandum és a központi fémion közötti töltésátviteli folyamatokhoz rendelünk ($\nu_{TÁS}$ sáv). Az oldószerhatás ezen a színképterületen is megfigyelhető; növekvő AN-mal a $\nu_{TÁS}$ a nagyobb energiák felé tolódik. A változások nagyobbak ($\Delta\nu \approx$ 600–1200 cm^{-1}), mint voltak a d–d sávoknál. A 2. táblázatban közölt 10Dq és B átlagértékeivel



3. ábra
Az $NH_4[R]$ és Py[R] komplexek vizes oldatainak ultraibolya színképe, $c = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3, $d = 1{,}0$ cm.

számított $\nu_{TÁS} \approx 34000$ cm^{-1}, magasabb a kísérleti ≈ 32800 cm^{-1} értéknél. Az eltérést mindenekelőtt annak tulajdonítjuk, hogy a szimmetriacsökkenés miatt a B és C Racah paramétereket csak jelentős elhanyagolással tudjuk számítani, márpedig e tényezők alapvetően meghatározzák a spin-párosodési energia, ezen keresztül a $\nu_{TÁS}$ számított értékét is.

A vizes oldatban mért maximumhelyzethez ($\nu_{TÁS} = 32880$ cm^{-1}) viszonyított sáveltolódás az AN függvényében lineáris kapcsolatot jelez (2D ábra); az $NH_4[R]$ adataival:

$$\nu_{TÁS}/\text{cm}^{-1} = 13{,}8 \cdot AN - 1225 \qquad r = 0{,}825$$

A Py[R] színképében jól felismerhető a Py rezgési szerkezetű sávja (maximumok: 39930, 38780, 37810, 37090 cm^{-1}). Ez a színképterület csak igen kismértékben érzékeny az oldószer változására, hasonlóan a szabad Py színképéhez[30].

A kationok hatása mind a d–d, mind a $\nu_{TÁS}$-sávok területén csekély; kis AN-mú oldószereknél általában $Et_4N[R] \rightarrow Dip[R]$, nagy AM-mú oldószereknél általában $Dip[R] \rightarrow K[R]$ irányú a ν^1-sáv energiájának változása. Sokkal kifejezettebb ez a hatás a komplexek reflexiós színképeinél[16]; pld. Py[R]: 19600, 2-pikolin[R]: 19150 és 2,6-lutidin[R]: 19000 cm^{-1}. A nagy térigényű metilcsoportok tehát hatással (elsősorban sztérikussal) lehetnek az egész molekula térbeli elrendeződésére, az $[R]^-$-anion elektronrendszerére, így a gerjesztési energiákra is.

Eddigi adataink ismeretében úgy látjuk, hogy amíg szerves vegyületek[31,32], töltésátviteli

komplexek[31,33] esetében a színképváltozás jól leírható az oldószerek számos jellemző paraméterével, ill. függvényértékével, addig a fémkomplexek d–d sávjainak változása elsősorban az *AN*-mal, ritkábban a *DN*-mal és a *Z*-paraméterrel mutat kapcsolatot.

Köszönetet mondok *Bartók Mihályné*nak (JATE Szerves Kémiai Tanszék) az elemanalízisekért.

Összefoglalás

Öt Reineckát-komplex, $NH_4[R]$, K[R], Py[R], Dip[R], $Et_4N[R]$ (R= $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$), ultraibolya és látható színképét mérte a szerző vízben és 15 nemvizes oldószerben. Lineáris kapcsolat mutatható ki a d–d sávok eltolódása és az oldószerekre jellemző akceptorszám között. Javaslat található a dolgozatban az oldószerhatás mechanizmusát illetően.

Solvent effects on the visible spectra of Reineckats. *J. Császár*

The ultraviolet and visible spectra of five Reineckates, $NH_4[R]$, K[R], Py[R], Dip[R], $Et_4N[R]$ (R= $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$, were measured in water and 15 non-aqueous solvents. It was found that d–d band positions were influenced by solvent molecules; the peak-positions were linearly correlated to the acceptor numbers of solvents. A mechanism of the solvent effect was proposed.

IRODALOM

1 *J.C. Curtis, B.P. Sullivan, T.J. Meyer*: Inorg. Chem., *22.* 224. 1983.
2 *R.E. Sheperd, M.F. Hoq, N. Noblack, C.R. Johnson*: Inorg. Chem., *23.* 3249. 1984.
3 *E.M. Kober, B.P. Sullivan, T.J. Meyer*: Inorg. Chem., *23.* 2098. 1984.
4 *J. Bjerrum, A.W. Adamson, O. Bostrup*: Acta Chem. Scand., *10.* 329. 1956.
5 *K. Niahimura, H. Kuribayashi, A. Yamamoto, S. Ikeda*: J. Organomet. Chem., *37.* 317. 1972.
6 *T. Taura*: Chem. Lett., 2011. 1984.
7 *M. Fujiwara, M. Yoshitake, Y. Fukuda, K. Sone*: Bull. Chem. Soc. Japan, *61.* 2967. 1988.
8 *T. Taura*: Bull. Chem. Soc. Japan, *62.* 2541. 1989.
9 *T. Taura*: Bull. Chem. Soc. Japan, *63.* 1105. 1990.
10 *T. Taura*: Bull. Chem. Soc. Japan, *64.* 2362. 1991.
11 *A.W. Adamson*: J. Inorg. Nucl. Chem., *28.* 1955. 1966.
12 *T. Taura*: Bull. Chem. Soc. Japan, *64.* 2362. 1991.
13 *S. Kaizaki, N. Koine, N. Sakagami*: Bull. Chem. Soc. Japan, *64.* 2058. 1991.
14 *N. Miura, M. Shimura, H. Ogino*: Bull. Chem. Soc. Japan, *60.* 1349. 1987.
15 *Császár J., Morvay J.*: Acta Pharm. Hung., *39.* 241. 1969.
16 *J. Császár, E. Horváth*: Acta Chim. Hung., *71.* 291. 1972.
17 *Császár J., Morvay J.*: Acta Pharm. Hung., *42.* 1. 1972.
18 *A.W. Adamson*: J. Amer. Chem. Soc. *80.* 3183. 1958.
19 *H.L. Friedman*: J. Amer. Chem. Soc., *76.* 2060. 1954.
20 *Y. Takeuchi, Y. Saito*: Bull. Chem. Soc. Japan, *30.* 319. 1957.
21 *H.L. Schläfer, G. Glieman*: Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akad. Vlg., Frankfurt an Main, 1967.
22 *M. Bán, J. Császár*: Acta Chim. Hung., *57.* 153. 1968. és az ott közölt irodalom
23 *V. Gutmann*: Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solution, Springer Vlg., Bécs, 1968.
24 *U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger*: Monatsh. Chem., *106.* 1235. 1975.
25 *M.J. Kamlet, J.-L. Abboud, R.W. Taft*: J. Amer. Chem. Soc., *99.* 6027. 8325. 1977.; *R.W. Taft, J.-L. Abboud, M.J. Kamlet, M.H. Abraham*: J. Soln. Chem., *14.* 153. 1985.
26 *E.M. Kosower*: J. Amer. Chem. Soc., *80.* 3253. 1958.
27 *W.A. Baker, Jr., M.G. Phillips*: Inorg. Chem., *5.* 1042. 1966.
28 *A.W. Adamson*: J. Amer. Chem. Soc., *80.* 3183. 1958.
29 *A.W. Adamson, R.G. Wilkins*: J. Amer. Chem. Soc., *76.* 3379. 1954.
30 *H.H. Jaffé, M. Orchin*: Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy., Wiley and Sons, N.Y., 1962., 363.o.
31 *G. Briegleb*: Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe., Springer Vlg., Berlin, 1961.
32 Pld.*M.H. Abraham, P.L. Gretlier, J.-L.M. Abboud, R.M. Doherty, R.W. Taft*: Canad. J. Chem., *66.* 3673. 1988.; *E.M. Kosower*: J. Amer. Chem. Soc., *75.* 3253. 1958. és az ezekben közölt irodalom.
33 *Császár J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *97.* 329. 1991.; *J. Császár, N.M. Bizony*: Acta Phys. et Chem., *36.* 56. 66. 1990.

Szeged, JATE, Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1992. II. 25.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 20.

Ciklohexán- és ciklohexén-kondenzált 2-tioxo-2,3,5,6-tetrahidro-pirimidin-4-(1*H*)-onok és 1,3-tiazino[3,2,-*a*]dihidropirimidinonok elektronütközéses tömegspektrometriás tanulmányozása*

Marja HIMOTTU és Kalevi PIHLAJA

Turkui Egyetem Kémiai Intézete, SF-20500 Turku/Finnország

STÁJER Géza és BERNÁTH Gábor

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem Gyógyszerészi Vegytani Intézet, H-6720 Szeged, Pf. 121.

Pirjo VAINIOTALO

Joensuu-i Egyetem Kémiai Intézet, SF-80101 Joensuu/Finnország

Korábban néhány kondenzált biciklusos azetidinon[2] és pirimidindion[3] tömegspektrometriás viselkedését tanulmányoztuk. A biológiailag aktív kondenzáltvázas telített hiterociklusos vegyületek körében végzett kutatásaink folytatásaként, most néhány cikloalkánnal, ill. cikloalkénnel kondenzált *cisz-* és *transz*-2-tioxo-2,3,5,6-tetrahidropirimidin-4(1*H*)-on (**1–4**) és anguláris kondenzált 1,3-tiazino[3,2-*a*]dihidropirimidinon (**5–8**) elektronütközéses fragmentációjáról számolunk be.

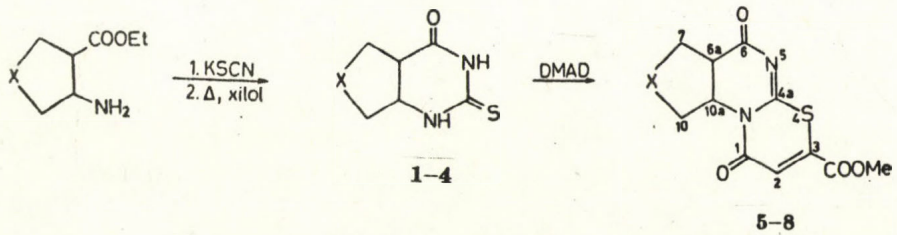
Vizsgálataink célja a szerkezetfelderítésben felhasználható fragmentációs folyamatok megismerése volt, különös tekintettel a fenti vegyületek térszerkezetének, a kondenzált gyűrűk tagszámának és a kettőskötés jelenlétének hatására e fragmentálódásokban. A bemutatott bomlási utakat metastabilis átmenetek vizsgálatával támasztottuk alá. A főbb fragmensek elemi összetételét pontos tömegmérésekkel igazoltuk.

Vegyületek és kísérleti körülmények

A nemszubsztituált cikloalkánnal és cikloalkénnel kondenzált *cisz-* és *transz*-2-tioxo-2,3,5,6-tetrahidropirimidin-4(1*H*)-onokat (**1–4**) a megfelelő 2-amino-cikloalkán/én-karbonsav észterekből kálium-izotiocianáttal állítottuk elő[4]. Az **1–4** vegyületekből dimetil-acetiléndikarboxilát (DMAD) addícióval a cikloalkán/én-kondenzált *cisz-* és *transz*-1,3-tiazino[3,2-*a*]dihidropirimidinonok (**5–8**) képződnek (1. ábra).

A 70 és 12–20 eV-os elektronütközéses tömegspektrumokat a VG Analytical LTD 7070E típusú tömegspektrométeren, VG 11-250 adatfeldolgozó rendszert használva vettük fel. Gyorsítófeszültség: 6 kV, ionforrás-hőmérséklet: 453 K, ionizáló elektronáram: 100 μA. A mintabevitel direkt adagoló rendszeren keresztül történt, 430 K hőmérséklet alatt, mind a kis- (R = 1000) és nagyfelbontású (R = 6000–10000) mérések, mind a metastabilis (B/E) spektrumok rögzítésével.

* Angol nyelven megjelent: [1]



X	CH_3	CH_2CH_2	CH=CH
cisz	**1, 5**	**2, 6**	–
transz	–	**3, 7**	**4, 8**

1. ábra

1. táblázat

A **2–4** *és* **6–8** *vegyületek 70 eV-os tömegspektruma*[a]

Ion	m/z	Relatív intenzitás (%)					
		2	**3**	**4**	**6**	**7**	**8**
$C_{13}H_{14}N_2O_4S$	294	–	–	–	8	8	–
$C_{13}H_{12}N_2O_4S$	292	–	–	–	–	–	48
$C_{12}H_9N_2O_3S$	261	–	–	–	–	–	5
$C_7H_6N_2O_4S$	214	–	–	–	9	9	30
$C_7H_5N_2O_4S$	213	–	–	–	100	100	80
$C_6H_3N_2O_4S$	199	–	–	–	–	–	11
$C_6H_6N_2O_3S$	186	–	–	–	7	6	9
$C_8H_{12}N_2OS$	184	100	100	–	–	–	–
$C_8H_{10}N_2OS$	182	–	–	100	–	–	–
$C_6H_2N_2O_3S$	182	–	–	–	3	3	40
$C_6HN_2O_3S$	181	–	–	–	3	3	5
$C_6H_7N_2OS/C_7H_{11}N_2S$	155	10	5	–	–	–	–
$C_5H_3N_2O_2S$	155	–	–	–	–	–	17
$C_5H_2N_2O_2S$	154	–	–	–	–	–	8
$C_8H_{11}N_2O$	151	–	3	–	–	–	–
$C_5H_6N_2OS$	142	21	6	–	–	–	–
$C_5H_5N_2OS$	141	15	4	–	–	–	–
$C_4H_6N_2OS$	130	5	–	–	–	–	–
$C_4H_5N_2OS$	129	15	4	–	–	–	–
$C_4H_4N_2OS$	128	4	3	26	–	–	–
$C_4H_3N_2OS$	127	–	6	–	–	–	–
$C_4H_2N_2OS$	126	–	–	–	–	–	4
C_7H_8NO	122	–	–	3	–	–	–
$C_4H_5O_2S$	117	–	–	–	5	3	5
$C_4H_4O_2S$	116	–	–	–	–	–	3
$C_4H_6N_2S$	114	–	4	–	–	–	–
C_7H_9O	109	8	27	–	–	–	–
C_7H_8O	108	–	4	–	–	–	–
C_7H_7O	107	–	–	11	–	–	–
C_7H_6O	106	–	–	3	–	–	–
C_7H_5O	105	–	–	4	–	–	–
$C_6H_{10}N/C_5H_6NO$	96	5	5	–	–	–	–
C_6H_9N	95	–	–	3	–	–	–
C_6H_8N	94	–	–	6	–	–	–
C_3H_2OS	86	–	–	–	4	3	7
C_3HOS	85	–	–	–	14	9	20
C_6H_9/C_4H_4NO	82	15	9	–	3	3	–
C_6H_9/C_5H_5O	81	15	28	–	–	–	–
C_6H_9	81	–	–	–	19	18	–
C_6H_8	80	–	–	+	–	–	31
C_6H_8/C_5H_6N	80	–	–	10	–	–	–
C_6H_7	79	4	5	29	7	5	100
C_6H_6	78	–	–	7	–	–	8
C_6H_5	77	–	3	13	–	–	26
C_3H_4NO	70	5	–	10	–	–	–
C_4H_7N	69	9	10	6	–	–	–
C_2HN_2O	69	–	–	–	4	4	6
C_4H_6N	68	3	3	3	–	–	–
C_5H_7	67	10	10	8	19	15	–
C_5H_5	65	–	–	–	–	–	4
CH_2NS	60	5	4	4	–	–	–
$C_2H_3O_2$	59	–	–	–	4	3	–
$CHNS/C_2H_3O_2/C_2H_3S$	59	–	–	–	–	–	+

1. táblázat folytatása

Ion	m/z	Relatív intenzitás (%)					
		2	**3**	**4**	**6**	**7**	**8**
CNS/C_2H_2S	58	–	–	–	–	–	3
C_2HS	57	–	–	–	3	–	5
C_3H_6N	56	8	8	–	–	–	–
C_3H_3O/C_4H_7	55	11	11	3	–	–	–
C_3H_4N/C_4H_6	54	11	9	6	15	10	3
C_4H_5	53	6	7	5	8	6	–
C_4H_5/C_3HO	53	–	–	–	–	–	8
C_3H_2N/C_4H_4	52	–	–	–	–	–	5
C_4H_3	51	–	–	4	–	–	5
C_2H_5N	43	12	10	5	–	–	3
C_2H_4N	42	4	4	–	–	–	–
C_3H_5/C_2H_3N	41	18	19	9	–	–	–
C_3H_5	41	–	–	–	13	9	6
C_3H_3	39	11	11	10	9	5	11
C_2H_5	29	4	4	–	–	–	–
C_2H_3	27	11	11	8	5	3	7

* Az izotóp-korrigált spektrumok 3%-nál nagyobb relatív intenzitású csúcsait tüntettük fel fel. Azonos tömegszám esetén az elsőként feltüntetett ion a domináns.

Eredmények és tárgyalásuk

Az **1**–**4** *vegyület tömegspektrometriás viselkedése*

A biciklusos *cisz*- és *transz*-kondenzált **2** és **3** vegyületpár főbb fragmentációs útjai hasonlóak, mert mindkét izomer főleg a kondenzált ciklohexán gyűrű hasadásával fragmentálódik. Az egyes fragmensek intenzitásarányainak eltérése mégis lehetőséget ad a megkülönböztetésre (1. táblázat). Bár a spektrumok báziscsúcsát a molekulaion adja, a **2** és **3** vegyületek fragmentációját valószínűleg sztérikus effektusok és a nitrogénatom izoelektronikus hatása irányítja. Ez a két vegyület eltérő sztereokémiájának tulajdonítható. Mivel a *cisz*-izomer (**2**) sokkal feszültebb mint a *transz* (**3**) analóg, a **2** *cisz*-vegyületből könnyebben képződik az m/z 142 és 141 ion, mint a *transz*-származékból. Mindkét esetben a 142, páratlan elektronú $[M-C_3H_6]^{+\bullet}$ ion a gyakoribb.

Mint ismeretes, a páros elektront tartalmazó fragmensek általában gyakoribbak mint a páratlan elektronszámú töredékek. Ezzel összhangban, korábban megfigyeltük, hogy a 2-*N*-(metilimino)-4,5-tetrametilén-tetrahidro-1,3-oxazinok[5] molekulaionjai gyakorlatilag csak $C_3H_7^\bullet$ gyököt veszítenek. Ennek alapján az m/z 141 ion stabilitását várnánk nagyobbnak. Azonban a fenti 4,5-tetrametilén-tetrahidro-1,3-oxazinok $C_3H_7^\bullet$ vesztését a heterogyűrű metiléncsoportjáról történő hidrogénvándorlás kíséri, amit a nitrogénatom izoelektronikus hatása elősegít. A jelen munkában tanulmányozott vegyületek esetében ez nem lehetséges. Ezért ezekben a primer C_3H_6 vesztés kedvezményezettebb mint a $C_3H_7^\bullet$ kilépés. A *cisz*-izomer (**2**) intenzívebb $[C_6H_{10}]^{+\bullet}$ (m/z 82) fragmenst, de kevesebb $[C_6H_9]^+$ (m/z 81) és $[C_7H_9O]^{+\bullet}$ (m/z 109) töredéket ad, mint a *transz*-izomer (**3**) (1. táblázat). Továbbá, a *cisz*-izomerből nagyobb gyakorisággal képződik az $[M-C_4H_7]^+$ (m/z 129) ion, mint *transz* (**3**) párjából, ami a nitrogénatom izoelektronikus hatásának és a feszült térszerkezetnek a következménye, melyek a megfelelő kötések hasadását elősegítik.

A ciklopentánnal *cisz*-kondenzált 2-tioxo-2,3,5,6-tetrahidropirimidin-4(1*H*)-on (**1**) fragmentációja nagyon hasonló a megfelelő ciklohexánhomológéhoz (**2**) (1. ábra, 1. táblázat). A molekulaion adja a spektrum báziscsúcsát: ez **1** esetén az összionáram 28,1 %-a, **2** esetén pedig 22,5 %-a. A $[C_5H_5N_2OS]^{+\bullet}$ (m/z 141) és a $[C_5H_6N_2OS]^{+\bullet}$ (m/z 142) ionok intenzitásaránya azonban közel 3:1 az **1** vegyület spektrumában, de csupán 0,7 a **2** esetében. Ez szerkezeti okokra vezethető vissza, melyek a **2** vegyületnél a termodinamikailag kevésbé stabil ion képződését segítik elő, de nem jelentkeznek az öttagú gyűrűvel kondenzált **1** származékoknál. A **2** intenzív $[C_4H_5N_2OS]^+$ (m/z 129) fragmenst ad, míg az **1** vegyület nem, amit a nitrogénatom izoelektronikus hatásának hiánya magyaráz.

A ciklohexénnel *transz*-kondenzált 2-tioxo-2,3,5,6-tetrahidropirimidin-4(1*H*)-onnak (**4**) és telített analógjának (**3**) tömegspektruma egymáshoz hasonló. A **4** vegyület a ciklohexéngyűrű kettős kötése által irányított retro-Diels–Alder

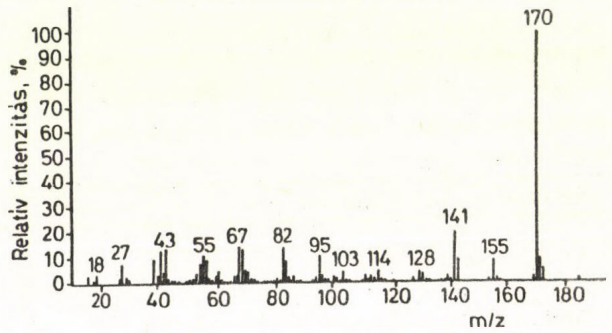
reakcióval fragmentálódik[6] és az $[M-C_4H_6]^{+\bullet}$ (m/z 128) iont eredményezi. Ez tovább bomlik a viszonylag intenzív $[C_3H_4NO]^+$ (m/z 70) ionra. Mindazonáltal a **4** vegyület stabilitása eléggé nagy, ezért a fragmensek relatív intenzitása kicsi és a ciklohexángyűrűre jellemző szénhidrogéntöredékek nem jelennek meg a spektrumban. Az m/z 79 ion intenzitása azonos a **3** vegyület m/z 81 fragmensének intenzitásával. Mind a **3**, mind a **4** vegyületből az $[M-C_2H_2NOS]^+$ (m/z 96 és 94) és az $[M-CH_3N_2S]^+$ (m/z 109 és 107) ion képződik. Ez utóbbi ionok relatív intenzitásának eltérése a két spektrumban a **4** vegyület RDA reakciójával magyarázható, hiszen az m/z 107 ion az RDA-val kompetitív folyamatban keletkezik.

Az 1,3-tiazino[3,2-a]dihidropirimidonok (5-8) tömegspektrometriás viselkedése

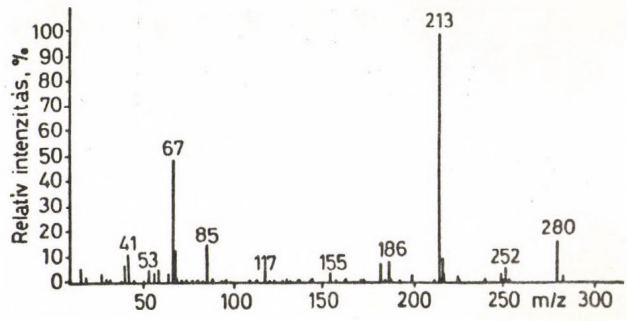
A *cisz*- és *transz*-kondenzált **5** és **7** triciklusos vegyületek tömegspektrumai annyira hasonlók egymáshoz, hogy e származékokat tömegspektrumuk alapján nem lehet teljes biztonsággal megkülönböztetni. E vegyületek fragmentációja a merev és a *cisz*-izomer esetében méginkább feszített szerkezet következtében viszonylag stabilis termékekhez vezet. Az **5–7** vegyületek spektrumainak báziscsúcsát adó $[M-C_6H_9]^+$ (m/z 213) ion hidrogénvándorlással kísért reakcióval (RDA + H) keletkezik (1. táblázat). A többi fragmens főleg ennek az ionnak a továbbbomlásából származik. Mindegyik vizsgált triciklusos vegyület esetében egy RDA + 2H folyamatban képződő m/z 214 ion is megfigyelhető, melynek intenzitása arányos a molekulaion intenzitásával, azaz intenzívebb molekulacsúcs mellett intenzívebb az m/z 214 csúcs is. A hasonló intenzitású $[C_6H_9]^+$ (m/z 81) és $[M-C_7H_8O]^{+\bullet}$ (m/z 186) ionok szintén elsődleges termékek.

A szerkezetek feszülésének megfelelően, a molekulaion a *transz*-izomer (**7**) esetében az összionáramnak nagyobb hányada, mint a *cisz*-izomernél (**6**) (*cisz*: 2 ΣI %, *transz*: 3 ΣI %). Hasonló a helyzet az m/z 213 esetében is (*cisz*: 29 ΣI %, *transz*: 31 ΣI %). A *cisz*-izomerből képződő m/z 213 ion tehát gyorsabban bomlik tovább a $[C_4H_6O_2S]^+$ (m/z 117) ionná, majd ez az m/z 85-té, mint a *transz*-vegyületből keletkező ion. Hasonló különbség figyelhető meg az m/z 67 és 54 ionoknál: mindkét esetben a **6** vegyületből képződő ion az intenzívebb (1. táblázat). Az m/z 213 ion egy másik fragmentációs útja az észtercsoport hasadásával kapcsolatos és az m/z 182, 181 és 59 ionokhoz vezet.

Az **5** ciklopentán *cisz*-kondenzált vegyület bomlási útjai a **6** származékával párhuzamba állíthatók (2. ábra, 1. táblázat). Itt is az m/z 213 ion a báziscsúcs, de a molekulaion intenzívebb, mint a **6** spektrumában (4,2 ΣI % és 2,2 ΣI %). Ezért az RDA + 2H folyamatban képződő $[M-C_5H_6]^{+\bullet}$ (m/z 214) ion is meglehetősen intenzív, és az $[M-C_5H_6\text{-}CH_3COO]^+$ ion (m/z 155) szintén megfigyelhető. Az $[M-C_5H_6CH_3OH]^+$ (m/z 182) ion sokkal intenzívebb, mint a **6** vegyületnél. Hasonlóan a **6** származékhoz, a ciklopentánnal kondenzált **5** vegyületből is képződik a $[C_5H_7]^+$ (m/z 67, és $[M-C_6H_6O]^{+\bullet}$ fragmens, de az előbbi jelentősebb, mint a **6** vegyület estében észlelt m/z 81. Az **5** származékból az $[M-C_2H_4]^{+\bullet}$ (m/z 252) is képződik.



2. ábra
A *cisz*-2-tioxo-5,6-trimetilén-2,3,5,6-tetrahidropirimidin-4(1*H*)-on (**1**) tömegspektruma



3. ábra
A 3-metoxikarbonil-7,8-trimetilén-1*H*,6*H*,-r-7,*c*-8,-dihidro-1,3-tiazino[3,2-*a*]pirimidin-1,6-dion (**5**) tömegspektruma

A ciklohexénnel *transz*-kondenzált triciklusos **8** vegyület tömegspektruma lényegesen különbözik a többi vizsgált háromgyűrűs vegyületétől (1. táblázat). A **8** vegyület molekulaionja sokkal intenzívebb, mint telített (**7**) analógjáé (7,1

ΣI %, ill. 2,6 ΣI %), annak ellenére, hogy erősen fragmentálódik. Emellett még az észtercsoport $[M-OCH_3]^+$ (m/z 261) ionhoz vezető primer α-hasadása is megfigyelhető.

Ellentétben a biciklusos **4** analóggal, a **8** vegyületnél RDA reakciót nem észleltünk, mert itt a pozitív töltés inkább a molekula heterociklusos részén marad és ezért a molekula feszülése jobban csökken, ha a kötéshasadások a heterogyűrűs részen következnek be. Itt az egyik fő fragmentációs út, az RDA + H reakció, azaz az $[M-C_6H_7]^+$ (m/z 213) ionhoz vezető folyamat. A molekulaion nagy intenzitásának megfelelően az RDA + 2H folyamatban képződő m/z 214 ion is jellemző. Emellett a **7** és **8** vegyületből összemérhető mennyiségű $[M-C_7H_8O]^{+\bullet}$ (m/z 186) ion keletkezik, viszont $[C_6H_9]^+$ (m/z 81) és $[C_6H_7]^+$ (m/z 79) ion (18 % és 100 %) a szerkezeti megkülönböztetés szempontjából fontos. Hasonlóan a **7** vegyülethez, az m/z 214 és 213 ionok az észtercsoport hasadásával tovább fragmentálódnak. Az m/z 214 nagyobb intenzitásának megfelelően, a **8** molekulából nagyobb gyakorisággal képződik az m/z 182, mint a **7** vegyületből, és az m/z 155 ion is megjelenik. Az m/z 214 ion $CH_3^\bullet$ gyökvesztéssel a jelentős mennyiségű m/z 199 fragmenssé alakul. Az m/z 117 az m/z 213 ionból képződik, mint a **7** esetében, de az m/z 85 ion igen intenzív, mert nemcsak az m/z 117-ből, hanem m/z 199 fragmensből is keletkezik.

Összefoglalás

Cikloalkánnal és cikloalkénnel *cisz-* és *transz*-kondenzált 2-tioxo-2,3,5,6-tetrahidropirimidin-4(1*H*)-onok (**1**–**4**) és az analóg 1,3-tiazino[3,2-*a*]dihidropirimidinonok (**5**–**8**) tömegspektrometriás viselkedését tanulmányoztuk. A bomlási sémákat metastabilis átmenetek megfigyelésével és pontos tömegmérésekkel támasztottuk alá. A biciklusos sztereoizomer vegyületek tömegspektrumuk alapján könnyen megkülönböztethetők. Ezzel szemben a megfelelő háromgyűrűs térizomerek egy vagy két hidrogénvándorlással kísért retro-Diels–Alder reakció következtében egymáshoz hasonló spektrumot adnak, ezért a háromgyűrűs izomerek között MS módszerrel nem lehet különbséget tenni.

Mass spectrometric study of some cycloalkane/ene-condensed 2-thioxo-2,3,5,6-tetrahydropyrimidin-4(1*H*)-ones and 1,3-thiazino[3,2-*a*]dihydropyrimidinones under electron impact.

M. Himottu, K. Pihlaja, G. Stájer, G. Bernáth and *P. Vainiotalo*

Mass spectra of cycloalkane/ene *cis-* and *trans*-condensed 2-thioxo-2,3,5,6-tetrahydropyrimidin-4(1*H*)-ones (**1**–**4**) and the corresponding 1,3-thiazino[3,2-*a*]dihydropyrimidinones (**5**–**8**) were measured. Fragmentation pathways were confirmed by metastable ion analyses and exact mass measurements. The bicyclic isomers can easily be distinguished, whereas the isomeric tricyclic adducts gave fairly similar mass spectra, owing to their favoured retro Diels–Alder fragmentation accompanied by the migration of one or two hydrogen atoms, hence they cannot be differentiated by MS methods.

IRODALOM

[1] A közlemény angol nyelven megjelent: *M. Himottu, K. Pihlaja, G. Bernáth, P. Vainiotalo*: Organic Mass Spectrom. *26*. 493. 1991.

[2] *M. Himottu, G. Stájer, P. Vainiotalo, K. Pihlaja*: Finn. Chem. Lett. *16*. 1. 1989.

[3] *M. Himottu, K. Pihlaja, G. Bernáth, G. Stájer, P. Vainiotalo*: Org. Mass Spectrom. *25*. 277. 1990.

[4] *P. Sohár, Zs. Szőke-Molnár, G. Stájer, G. Bernáth*: Magn. Reson. Chem. *27*. 959. 1989.

[5] *K. Pihlaja, S. Liukko-Sipi, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Vainiotalo*: később közlendő eredmények

[6] *F. Turecek, V. Hanus*: Mass Spectrom. Rev., *3*. 85. 1984.

[7] *A. Weisz, A. Mandelbaum*: Org. Mass Spectrom., *24*. 37. 1989.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1992. II. 14.
Közlésre elfogadtuk: 1992. II. 19.

Néhány *N*-szubsztituált 2-(*N*-metil-imino)-perhidro-3,1-benzoxazin és analóg tiazin elektronütközéses fragmentációja*

Kalevi PIHLAJA és Sirpa LIUKKO-SIPI

Department of Chemistry, University of Turku, 20500 Turku, Finland

FÜLÖP Ferenc és BERNÁTH Gábor

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, H-6720 Szeged, Eötvös u. 6.

Pirjo VAINIOTALO

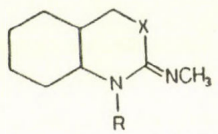
Department of Chemistry, University of Joensuu, 80101 Joensuu, Finland

A kondenzáltvázas tetrahidro-1,3-oxazinok elektronütközéses fragmentációját számos paraméter befolyásolja, így például a gyűrűrendszeren lévő szubsztituensek minősége és helyzete, valamint a gyűrűilleszkedés helye és sztereokémiája[1–8]. A ciklohexánnal kondenzált 2-(*N*-fenil-imino)-tetrahidro-1,3-oxazinok, valamint az analóg tiazinok számos átrendeződési folyamata ismert[2,5,7,8]. A megfigyelt egyik legérdekesebb átrendeződési folyamat valamely heteroatomra történő intramolekuláris gyűrűzáródással magyarázható, melyet a benzolgyűrűn *orto* helyzetben levő hidrogénatom, vagy szubsztituens vesztése kísér. A fenti átrendeződések nem mennek végbe, ha az imino nitrogén fenil szubsztituensét metilcsoportra cseréljük.

A jelen közlemény tárgyát képező, ciklohexánnal kondenzált 2-(*N*-metil-imino)-perhidro-3,1-benzoxazinokat és a rokon tiazinokat az 1. táblázat tartalmazza. Az elektronütközéses spektrumok létrejöttéhez vezető fragmentációs folyamatok felderítése során ütközésindukált metastabilis átmenetek megfigyelésére és pontos tömegmérésekre is támaszkodtunk.

1. táblázat

A vizsgált vegyületek szerkezete



Vegyület	Konfiguráció	X	R
1	*cisz*	O	H
2	*transz*	O	H
3	*cisz*	S	H
4	*transz*	S	H
5	*cisz*	O	Me
6	*transz*	O	Me
7	*cisz*	S	Me
8	*transz*	S	Me
9	*cisz*	O	CH_2Ph
10	*transz*	O	CH_2Ph
11	*cisz*	S	CH_2Ph
12	*transz*	S	CH_2Ph

Eredmények

A vizsgált vegyületek 70 eV-os tömegspektrumait a 2. táblázatban közöljük. Minden vegyület esetében intenzív molekulaion-csúcs figyelhető meg, mely gyakran a spektrum báziscsúcsa is.

A kondenzáltvázas perhidroxazinok esetén rendszerint a *transz* izomer stabilabb mint a *cisz* izomer, s ez a *transz* izomer molekulaionjának nagyobb intenzitásában is megnyilvánul[6–8]. E tekintetben az **1–12** vegyületek szokatlan viselkedést mutattak, ami arra utal, hogy — legalábbis néhány fragmentációs folyamatban — a kinetikai kontroll a termodinamikai kontrollnál erősebben érvényesül.

Az alapvegyület — a 2-(*N*-metil-imino)-perhidro-1,3-oxazin[5] — főként egyszerű gyűrűhasadással fragmentálódik, melynek során a molekulaionból $C_3H_6N^{\bullet}$ lép ki $C_2H_4NO^{+\bullet}$ iont (m/z 58) eredményezve. Ez a termékion formálisan egy protonált metilizocianát-molekulaion. Az **1** és **2** szubsztituálatlan oxazinszármazék esetében szintén a molekulaionból közvetlenül képződő $C_2H_4NO^{+\bullet}$-ion a legintenzívebb fragmens.

* A közlemény angol nyelven is megjelent, *K. Pihlaja, S. Liukko-Sipi, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Vainiotalo*: Rapid Commun. Mass Spectrom. *5.* 230. 1991.

2. táblázat

A vizsgált **1**–**4** *és* **9**–**12** *vegyületek tömegspektrumadatai (m/z, relatív intenzitás* $\geq 4\%$*)*

1: 168($M^{+\bullet}$, 100), 167(13), 153(6), 125(46), 114(8), 113(9), 112(5), 111(20), 110(14), 100(7), 96(28), 83(16), 82(21), 81(4), 79(6), 75(10), 70(12), 69(12), 68(18), 67(8), 58(64), 57(22), 56(52), 55(20), 54(11).

2: 168($M^{+\bullet}$, 100), 167(17), 153(11), 140(6), 139(5), 138(5), 127(6), 126(7), 125(54), 114(11), 113(12), 112(12), 111(34), 110(28), 100(16), 96(50), 95(10), 84(7), 83(32), 82(42), 81(11), 79(11), 75(13), 70(24), 69(29), 68(33), 67(26), 59(6), 58(78), 57(36), 56(62), 55(37), 54(24).

3: 184($M^{+\bullet}$, 100), 183(6), 169(6), 155(8), 151(35), 143(11), 142(9), 141(23), 137(4), 129(11), 128(7), 127(6), 116(14), 110(9), 100(7), 96(4), 95(13), 94(6), 91(8), 82(4), 81(12), 75(54), 74(24), 70(9), 67(12), 57(27), 56(28), 55(7).

4: 184($M^{+\bullet}$, 100), 183(5), 169(6), 155(11), 151(23), 143(7), 142(9), 141(19), 129(9), 128(5), 127(5), 116(13), 110(9), 100(5), 96(4), 95(13), 94(5), 91(6), 84(5), 82(4), 81(13), 75(45), 74(19), 70(7), 68(4), 67(13), 57(24), 56(23), 55(6).

9: 258($M^{+\bullet}$, 85), 257(12), 165(10), 163(50), 158(5), 106(100), 105(14), 104(12), 95(6), 91(59), 81(14), 67(15), 65(11), 58(27), 55(10).

10: 258($M^{+\bullet}$, 85), 257(15), 200(6), 167(4), 165(4), 164(5), 163(41), 158(6), 146(6), 132(6), 131(5), 119(5), 118(4), 106(100), 105(16), 104(14), 95(7), 91(52), 81(13), 67(16), 65(8), 59(14), 58(13), 55(14).

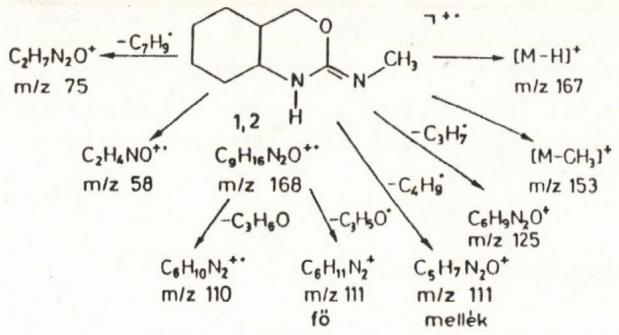
11: 274($M^{+\bullet}$, 100), 273(5), 241(19), 227(19), 191(4), 183(5), 181(5), 180(19), 178(13), 170(11), 147(8), 146(24), 145(7), 131(21), 117(4), 106(22), 105(4), 104(9), 95(6), 91(98), 89(8), 81(6), 75(65), 74(10), 67(7), 65(12), 55(7).

12: 274($M^{+\bullet}$, 100) 273(8), 241(13), 227(17), 191(4), 183(6), 180(5), 178(12), 170(14), 169(8), 147(4), 146(21), 145(7), 131(17), 106(18), 105(5), 104(9), 95(6), 91(81), 89(8), 81(6), 75(55), 74(9), 67(8), 65(11), 55(7).

Az általunk vizsgált vegyületek — az alapvegyületeknél megfigyeltekkel ellentétben — számos más jelentős fragmentációs út is megfigyelhető. Gyakorlatilag minden fontos fragmens (pl. a $C_nH_{2n-2}N^+$-típusúak) nitrogénatomot tartalmaz, és néhány, oxigéntartalmú kilépő résztől eltekintve, a legtöbb kilépő semleges rész szénhidrogén (1. ábra).

A legtöbb fragmentációs folyamat kezdő lépése a nitrogénhez képesti egyszerű α-hasadással értelmezhető. Ennek során a C(8)–C(8a) kötés hasadása a leggyakoribb, amelyet különböző szénhidrogéngyökök vesztése követ, valószínűleg a C(4a)-ra történő hidrogénvándorlás következtében. A fenti lépések közül a C_3H_7-vesztés a legkedvezőbb, mivel így egy konjugáció által stabilizált ion jön létre.

Ezek a fragmentációs folyamatok jellemzőnek bizonyultak az olyan vegyületek esetében, melyekben szubsztituálatlan nitrogénatom közvetlenül kapcsolódik a szénhidrogéngyűrűhöz,



1. ábra
Az **1** és **2** vegyületek bomlási útja

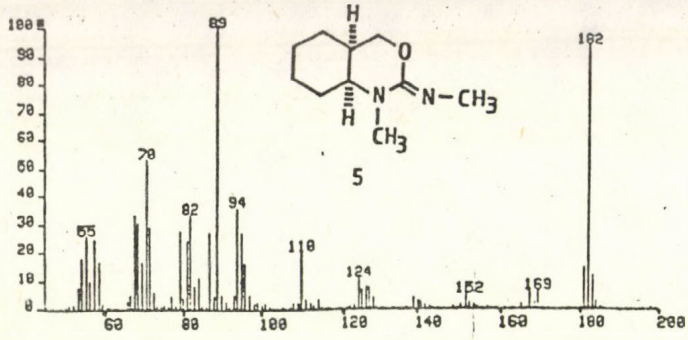
mint pl. a dekahidrokinolinban[9–11]. A megfelelő fragmenscsúcsok a ciklohexánnal kondenzált *cisz-* és *transz*-2-(*N*-fenil-imino)-perhidro-1,3-oxazinok spektrumában is megfigyelhetők, bár jóval kisebb intenzitásúak, mivel ez utóbbiak tömegspektrometriás viselkedését főleg az intramolekuláris gyűrűzáródási folyamat határozza meg.

Habár nem túl kedvezményezett folyamat, mégis jelentős hidrogénvándorlás figyelhető meg az **1** és **2** vegyületeknél, melynek során a molekulaionból az *m/z* 75-ös ion képződik. Ez a folyamat három hidrogén átvándorlását feltételezi a molekula karbociklusos részéről a heterociklusos részre.

A **3** és **4** szubsztituálatlan tiazinok alapvető fragmentációs viselkedése nagymértékben hasonló az **1** és **2** vegyületekéhez, habár a tiazinok spektrumában kisebb a fragmensionok intenzitása (2. táblázat). A számos kénvegyületre jellemző[2,7,8,12] SH-vesztés is megfigyelhető volt. Az analóg oxazinoktól való legnagyobb eltérés a kedvezményezettebb diprotonált izocianát képződésben nyilvánul meg a monoprotonált termékkel szemben.

Az **1** és **2** szubsztituálatlan oxazinok és a **3** és **4** tiazinok esetén a *cisz* és *transz* izomerek spektruma nagyon hasonló, így az izomerek megkülönböztetése igen nehéz.

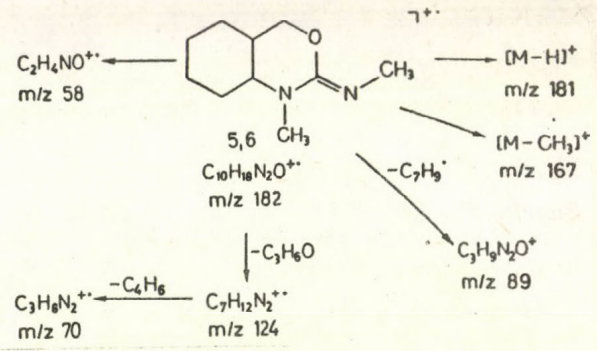
A gyűrű nitrogénjén lévő szubsztituens jelentősen befolyásolja e vegyületek tömegspektrometriás viselkedését, függetlenül attól, hogy a szubsztituens elektronküldő (metilcsoport) vagy elektronszívó (benzilcsoport). Amint az korábban megállapítottuk[7,8,14], az *N*-metil szubsztitúció növeli a nitrogén bázicitását, ugyanakkor csökkenti a molekula heterociklusos részén az elektronsűrűséget. Következésképpen, a közvetlen α-hasadásos reakciók gyakorisága lecsökken az egyéb bomlási folyamatokéhoz képest, s ez je-



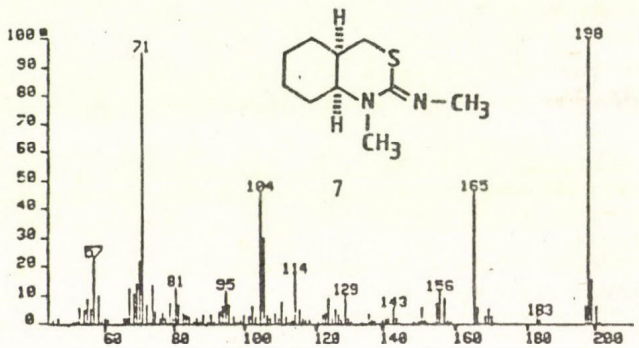
2. ábra
Az **5** és **6** oxazin származékok 70 eV-os tömegspektruma

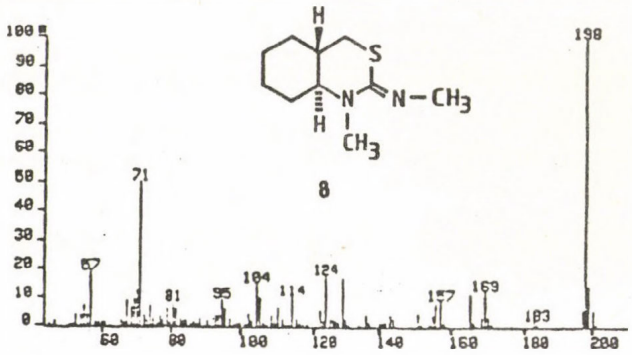
lentős sztereokémiai hatáshoz vezet. Különösen az oxazinok esetében erős ez a hatás, így a sztereoizomerek igen könnyen megkülönböztethetők. Az **5** vegyület *cisz* izomerje spektrumának (2. ábra) a báziscsúcsa a $C_3H_9N_2O^+$ ion (m/z 89), mely a molekulaionból $C_7H_9^\bullet$ vesztéssel képződik. E folyamat során három hidrogén vándorol át a heterogyűrűre. Ellenben a *transz* izomer (2. ábra) csak közepes intenzitású csúcsot ad ebben a reakcióban. Ezt a különbséget legvalószínűbben a gyűrű nitrogénjére való könnyebb hidrogénvándorlás magyarázza, különösen az *„N-in"* térállású *cisz* izomerben. A gyűrű nitrogénje még a gyakrabban előforduló *„N-out"* térállású, *axiális* metilcsoportot tartalmazó formában is könnyebben elérhető a kompaktabb gyűrűrendszernek köszönhetően, mint a *transz* izomerek esetében. Ráadásul itt, a kompaktabb *„N-out"* gyűrűrendszerben, az imino nitrogénatom közelebb van a szénhidrogéngyűrűhöz, így a hidrogéntranszfer is egyszerűbb a nitrogénatomra.

A **6** *transz* izomer fő fragmentációs útja során a molekulaionból C_3H_6O, majd ezt követően C_4H_6 lép ki, s a $C_3H_6N_2^{+\bullet}$ ion (m/z 70) képződik (3. ábra). Megjegyezzük, hogy a fentinek megfelelő ion teljesen hiányzik a szubsztituálatlan vegyületek spektrumából.



3. ábra
Az **5** és **6** vegyületek bomlási útjai



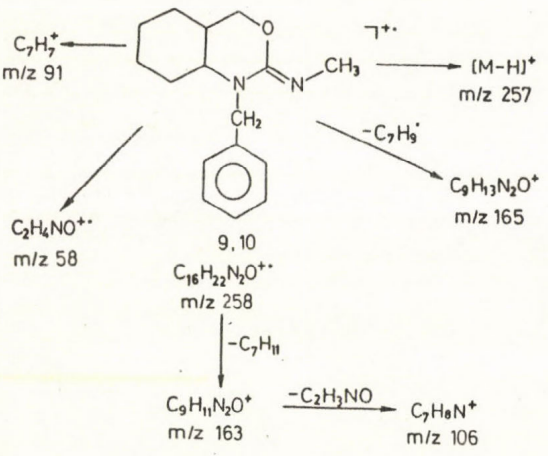


4. ábra
A **7** és **8** tiazin származékok 70 eV-os tömegspektruma

A **7** és **8** vegyületek spektrumának különbözősége nem annyira szembetűnő, mint az **5** és **6** vegyületeké, de az izomerek itt is elég könnyen megkülönböztethetők (4. ábra). A *cisz* izomer viselkedése leginkább az analóg *cisz* oxazinéhoz hasonló, azonban itt a molekulaion legjelentősebb elsődleges fragmentációs folyamata — a C_7H_{10} vesztés — nem három, hanem csak két hidrogén vándorlását igényli. Továbbá, az így képződő m/z 104-es ion nem olyan stabil, mint az analóg oxazin molekula esetében, de HS vesztéssel ez is tovább bomlik, a legintenzívebb fragmensionra,

m/z 71-re. A *transz* izomer esetében szintén ez a legintenzívebb fragmens, de képződése sokkal kevésbé kedvező, mint a *cisz* izomernél.

A **9–12** *N*-benzil szubsztituált vegyületek esetében a benzilcsoport jelenléte határozza meg a fragmentációt (2. táblázat). Az *N*-metil szubsztituált vegyületekhez hasonlóan, itt sem tapasztalható gyakori α-hasadás, amint azt a kistömegű szénhidrogénvesztések hiánya mutatja. A **9** és **10** oxazinok töredezése során csak néhány jelentős fragmension képződik. A legjelentősebb fragmentációs folyamat $C_7H_{11}^{\bullet}$ vesztéssel indul, amelyhez két hidrogén vándorlása szükséges a molekula heterociklusos része felé. Az így képződött ion C_2H_3NO-vesztéssel tovább bomlik $C_7H_8N^+$ (m/z 106) ionná, amely a spektrum báziscsúcsát adja (5. ábra). Az egyetlen további jelentős fragmens a $C_7H_7^+$ (m/z 91) ion, amely közvetlenül a molekulaionból és néhány fragmensionból is képződik.



5. ábra
A **9** és **10** vegyületek bomlási útjai

Az **9** és **10** oxazinoknál észlelt fragmentációs folyamatokon kívül a **11** és **12** tiazinok a molekulaionból $SH^{\bullet}$, $CH_3S^{\bullet}$ és $C_7H_{10}^{\bullet}$ vesztésre is képesek. Mind a C_7H_{10}, mind a $C_7H_{11}^{\bullet}$ vesztéssel induló fragmentációs út elvezet az m/z 106-os ionhoz, de ennek képződése nem túl gyakori, helyette az m/z 91-es ion megjelenése kedvezményezett a **11** és **12** vegyületek esetén.

A **9–12** vegyületek esetében a *cisz* és *transz* izomer párok spektruma annyira hasonló, hogy ennek az alapján megkülönböztetésük nem lehetséges.

Kísérleti rész

A 70, ill. 12–20 eV-os tömegspektrumok felvétele VG–7070E (VG Analytical, Manchester, UK) tömegspektrométerrel és VG 11–250 adatfeldolgozó rendszerrel történt. Gyorsítófeszültség: 6 kV, ionforrás hőmérséklet kb. 453 K, ionizáló elektronáram: 100 μA. A mintabevitel a szilárd mintaadagoló rendszeren keresztül történő 325 K hőmérséklet alatt, mind a kis- (R = 1000) és nagyfelbontású (R = 6000–10000), mind a metastabilis (B/E) spektrumok rögzítésénél.

Összefoglalás

Tanulmányoztuk hat különböző, ciklohexángyűrűvel kondenzált 2-(*N*-metil-imino)-perhidro-3,1-benzoxazin és hat analóg tiazin tömegspektrometriás viselkedését a 70 eV-os tömegspektrumok rögzítése, valamint a metastabilis ionok megfigyelése, és pontos tömegmérések segítségével. Megállapítottuk, hogy a szubsztituálatlan vegyületek jellemző hasadási folyamatai a gyűrű nitrogénatomjához képest α-helyzetű hasadással indulnak, s ezek közül számosat a kilépő semleges részre történő hidrogénvándorlás kísér. Az *N*-szubsztituált vegyületek esetében intenzív hidrogénvándorlás figyelhető meg a molekula heterociklusos része felé. A *cisz* és *transz* izomerek megkülönböztetésére alkalmas, jelentős hatás csak a metilszubsztituált vegyületek esetén volt észlelhető.

Electron ionization fragmentations of some *N*-substituted 2-(*N*-methylimino)perhydro-3,1-benzoxazines and related thiazines. *K. Pihlaja, S. Liukko-Sipi, F. Fülöp, G. Bernáth* and *P. Vainiotalo*

The 70 eV electron ionization mass spectra of six cyclohexane-fused 2-(*N*-methylimino)perhydro-3,1-benzoxazin and six related thiazines were recorded and their fragmentation behaviour was studied by means of metastable-ion analysis and exact mass measurement. For the unsubstituted compounds, decompositions which can be rationalized as starting with simple α-cleavage with respect to the ring nitrogen atom predominated. Many of these reactions were accompanied by hydrogen-atom transfer to the neutral

fragment lost. *N*-Substitution promoted a more extensive migration of hydrogen atoms to the heterocyclic part of the molecule. Only the methyl-substituted compounds exhibited a marked stereochemical specificity, allowing differentiation of the *cis* and *trans* isomers.

IRODALOM

[1] *P. Vainiotalo, T. Romppanen, P.J. Mälkönen*: Rapid Commun. Mass Spectrom., *4*. 77. 1990.

[2] *Gy. Bujtás, J. Tamás*: Org. Mass Spectrom., *11*. 726. 1976.

[3] *S. Kankaanpää, K. Pihlaja, G. Bernáth, F. Fülöp*: Adv. Mass Spectrom. 1413. 1986.

[4] *K. Pihlaja, P. Vainiotalo, F. Fülöp, G. Bernáth*: Rapid Commmun. Mass Spectrom., *2*. 229. 1988.

[5] *P. Vainiotalo, F. Fülöp, G. Bernáth, K. Pihlaja*: J. Heterocyclic Chem., *26*. 1453. 1989.

[6] *P. Vainiotalo, F. Fülöp, G. Stájer, G. Bernáth, K. Pihlaja*: Acta Chem. Scand., *44*. 165. 1990.

[7] *K. Pihlaja, L. Lötjönen, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Vainiotalo*: Rapid Commun. Mass Spectrom. *4*. 279. 1990.

[8] *P. Vainiotalo, T. Partanen, F. Fülöp, G. Bernáth, K. Pihlaja*: J. Am. Soc. Mass Spectrom., 125. 1991.

[9] *V.G. Zaikin, N.S. Wulfson, V.I. Zaretskii, A.A. Akhrem, L.I. Ukhova, N.F. Uskova*: Org. Mass Spectrom., *2*. 1257. 1969.

[10] *C.K.Yu.D. Oldfield, D.B. MacLean*: Org. Mass Spectrom., *4*. 147. 1970.

[11] *N.S. Wulfson, A.A. Bakaev, V.G. Zaikin„ A.A. Akrem, L.I. Ukhova, A.P. Marochkin, G.V. Bludova*: Org. Mass Spectrom., *6*. 533. 1972.

[12] *D.G.I. Kingston, B.W. Hobrock, M.M. Busey, J.T. Bursey*: Chem. Rev., *75*. 693. 1975.

[13] *K. Vékey, J. Tamás, F. Fülöp, G. Bernáth*: J. Heterocyclic Chem., *22*. 523. 1985.

[14] *F.G. Riddell, J.M. Lehn*: J. Chem. Soc. (B), 1224. 1968.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem
Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1992. II. 14.
Közlésre elfogadtuk: 1992. II. 19.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
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, 92/420, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 323-10157 folyószámlára, „MKE 012 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,- Ft. Egy szám ára 300,- Ft.
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 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

98. évfolyam, 5. szám, 1992. május

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztőbizottság:

Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Hargittai István, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kőrös Endre, Leisztner László, Lipták András, Mázor László, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Sohár Pál, Szabó Zoltán, Szepesi Gábor, Tüdős Ferenc, Vértes Attila és Zrínyi Miklós

A szerkesztőbizottság külföldi tagjai:

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

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

Magyar Kémikusok Egyesülete
tudományos folyóirata
Megjelenik havonta

TARTALOM

Gyöngyhalmi Ida, Földes-Berezsnich Tamara és Tüdős Ferenc: A gyökös polimerizáció kinetikája, LIV. 169

Nagy Miklós: Tapasztalatok a Zimm–Crothers féle rotációs viszkoziméter módosított változatával ... 177

Stájer Géza, Samuel Frimpong-Manso, Bernáth Gábor és Sohár Pál: 5,8-Metano-benzoxazino[2,1-*b*] és [2,3-*b*]-1,3-benzoxazin-4-on diasztereomerek előállítása norbornán/én-kondenzált dihidro-1,3-oxazinokból szalicilsav-kloriddal 184

Fülöp Ferenc, Martti Dahlqvist és Kalevi Pihlaja: Elektrofil aromás reaktivitás meghatározása tetrahidro-1,3-oxazinok és oxazolidinek gyűrű–lánc tautomériájával 190

Ludányi Béla és Rácz György: Habgátlás 193

Gresits Iván, Tölgyesi Sándor, Nagy Lajos György és Solymosi József: Izotópgerjesztéses röntgenfluoreszcencia alkalmazása véralkotó nyomelemek analízisére 197

Műszaki újdonságok

Tarcali József, Nagy Géza és Pungor Ernő: Biokatalitikus szelektív mérőcella injektációs mérésekhez 201

Hírek 206

CONTENTS

I. Gyöngyhalmi, T. Földes-Berezsnich and *F. Tüdős:* Kinetics of radical polymerization, LIV. 169

M. Nagy: Experience with the modified Zimm–Crothers rotation viscometer 177

G. Stájer, S. Frimpong-Manso, G. Bernáth and *P. Sohár:* Preparation of diastereomeric 5,8-methanobenzoxazino[2,1-*b*] and [2,3-*b*]-1,3-benzoxazin-4-ones by reaction of norbornane/ene-condensed dihydro-1,3-oxazines with salicyl chloride 184

F. Fülöp, M. Dahlqvist and *K. Pihlaja:* Electrophilic aromatic reactivities via ring-chain tautomerism of tetrahydro-1,3-oxazines and oxazolidines 190

B. Ludányi and *G. Rácz:* Antifoam effect 193

I. Gresits, S. Tölgyesi, L.Gy. Nagy and *J. Solymosi:* Application of radioisotope-excited x-ray fluorescence to the determination of trace elements in blood 197

Technical novelties

J. Tarcali, G. Nagy and *E. Pungor:* Selective biocatalytic measuring cell for FIA measurements 201

News 206

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. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

3. 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.

4. A közleményekben csak az SI és más törvényes mértékegységek használata megengedett. Munkatársaink figyelmébe ajánljuk az e tárgykörben a Folyóirat 1979 novemberi számában megjelent közleményt (*85*. 523. 1979).

5. 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 közvetlen a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

6. 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*.

7. 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 hat gépelt oldalnál.

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

9. A kéziratokat gépelve a lapnak csak egyik oldalára írva kérjük beküldeni.

A szerzők keresztnevét is kérjük feltüntetni, továbbá minden szerző munkahelyének levélcímét.

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. Kérjük, hogy ezeket az adatokat a folyóirat szokásainak megfelelő sorrendben, módon és az irodalmi hivatkozásokat külön lapon összegyűjtve küldjék be munkatársaink.

A *táblázatok* szerkesztésére nagy gondot kell fordítani, hogy az olvasó könnyen megállapíthassa az eredményekből kitűnő fő összefüggéseket, lényeges vonásokat.

Minden táblázatnak 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. A táblázatokat külön lapokon kérjük beküldeni, a szövegben pedig megjelölni a táblázat helyét.

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.

Az ábraszövegeket külön lapon (is) kérjük összegyűjtve közölni.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák *tervezett végleges mérete* ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fénykép felesleges felületét vágjuk le. Az ábrák ceruzarajza — a közlésre tervezett nagyság legalább kétszeres méretében (akár A4-es méretben) — olyan részletes és pontos legyen, hogy a klisékészítéshez szükséges tusrajz közvetlen másolással készülhessen.

10. Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni a dolgozat címének fordításával együtt, továbbá meg kell adni az intézményt, amelyben a munka készült.

11. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

12. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani*, és postafordultával a szerkesztőség címére (1521 Budapest, Gellért tér 4.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézbevételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy a *kefelevonatban javítani való nem volt*, s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattól eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségei a szerzőkre hárulnak.

13. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

14. *Folyóiratunk számítógépes szedéssel készül.* Kérjük a Tisztelt szerzőket, hogy amennyiben közleményüket szövegszerkesztő programmal írják, úgy a kézirattal együtt küldjék be szerkesztőségünkbe a szöveget tartalmazó mágneslemezt is. Így gyorsabban és kevesebb hibával készül el a kefelevonat. Ajánljuk szövegszerkesztésre az ÉKSZER programot: forgalmazza a CheMicro Kft, 1105 Budapest, Salamon utca 13/a, megrendelhető a 131-3847-es telefonszámon. Más szövegszerkesztők használata esetén ASCII, vagy CWI szabvány szerinti szöveget kérünk. A beküldött lemezt a szerzőnek visszaküldjük, vagy azonnal adunk helyette másikat.

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. május

A gyökös polimerizáció kinetikája, LIV.*

A p-metil-sztirol (pMS) tömbpolimerizációjának vizsgálata

GYÖNGYHALMI Ida és FÖLDES-BEREZSNICH Tamara

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

TÜDŐS Ferenc

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet és ELTE Kémiai Technológia Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32.

A 80-as évek elején jelentek meg közlemények a Mobil Oil Corp. által előállított új vinil-aromás monomerről, a vinil-toluol (VT) komponenseként már ismert, de szeparáltan addig gazdaságosan elő nem állítható p-metil-sztirolról (pMS)[1–5]. (Az ipari gyakorlatban a p-metil-sztirol/m-metil-sztirol 1:2 összetételű monomer elegyét nevezik konvencionálisan viniltoluolnak.) A Mobil cég munkatársai módosított zeolit katalizátorral *toluolból* és etilénből szelektíven p-etil-toluolt, s ennek katalitikus dehidrogénezésével p-metil-sztirolt állítanak elő, amely árban és a belőle nyerhető polimerek tulajdonságait illetően is versenytársa ill. helyettesítője lehet a sztirolnak. A sztirolgyártás kiindulási anyaga a vegyiparban széles körben használt benzol, amelynek nagy hányadát toluol demetilezésével állítják elő, ezért a benzol ára magasabb, mint a toluolé, s az árkülönbség az elmúlt évtizedben nőtt.

A poli-p-metil-sztirol kisebb sűrűségű, termikus tulajdonságai (T_g, Vicat lágyuláspont, hőalaktartósság) jobbak, mechanikai tulajdonságai pedig megközelítik a poli-sztirol analóg tulajdonságait[2,5]. A Mobil Oil Corp. munkatársai >99 % pMS-t tartalmazó elegyet is előállítottak, de az ipari fejlesztésre a 97 % p-, 3 % m-metil-sztirol összetételű monomerelegyet választották, mert ennek előállítása megfelelően hatékony, és a belőle előállítható polimerek műszaki tulajdonságai már kedvezőbbek a poli-sztiroléinál. A pMS (és a vinil-toluol) monomerként is kedvezőbb viselkedést mutat, magasabb forráspontjuk és alacsonyabb gőznyomásuk miatt kevesebb monomergőz kerül az üzem és a tárolóhelyiség légterébe, mint azonos körülmények között sztirolból.

A [2] közlemény szerint a pMS polimerizációs hője, a kopolimerizációs adatokból meghatározott Q és e értékei hasonlóak a sztiroléhoz, várható tehát, hogy polimerizációs tulajdonságaikban sincs nagy különbség. A Mobil Oil Corp. vizsgálatai megerősítették ezt a feltevést. Termikusan és peroxid iniciátorral iniciált polimerizációban tömbben és 10 % etil-benzol ill. p-etil-toluol oldószert használva gyakorlatilag a sztirolt tartalmazó, analóg rendszerekkel azonos polimerizáció-sebességet tapasztaltak[3,5]. A polimerizáció részletes kientikai analíziséről azonban nem közöltek adatokat.

Mobil gyártmányú pMS-lal végzett homo- és kopolimerizációs vizsgálatokról számolnak be Hamielec és munkatársai[6–11], a reakció elemi lépéseit azonban nem vizsgálták. Homopolimerizációs vizsgálataikat ciklohexánban 50, 60 és 70°C-on, 2–3 különböző monomerkoncentrációnál és egy hőmérsékleten három különböző iniciátorkoncentrációnál ampullás technikával végezték. Az adatok kis száma és az azonos körülmények között, de különböző iniciátorkoncentrációval kapott bruttó sebességi állandók nagy szórása miatt megállapításaik nem kinetikai pontosságúak.

Munkánk célja a pMS gyökös homopolimerizációjának részletes tanulmányozása, valamint a sztirollal és a vinil-toluollal való összehasonlítása volt. Jelen közleményünkben a tömbpolimerizációs vizsgálatok eredményeit ismertetjük.

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *97*. 67. 1991.

Kísérleti rész

A Fluka gyártmányú monomerek 50 ill. 10 ppm terc-butil-katechol (sztirol és vinil-toluol) ill. 0,1 % hidrokinon (p-metil-sztirol) inhibitort tartalmaztak. A kinetikai vizsgálatok előtt a monomereket a szokásos módon tisztítottuk: 10 %-os NaOH oldattal kiráztuk, desztillált vízzel semlegesre mostuk és vízmentes $CaCl_2$-on szárítottuk, majd csökkentett nyomáson ledesztilláltuk. A tisztított monomerek törésmutatója és sűrűsége:

	n_D^{20}	$\varrho^{50°C}$ [g/cm^3]
Sztirol	1,5461	0,879 [12]
Vinil-toluol	1,5423	0,875
p-Metil-sztirol	1,5420	0,8705

A vinil-toluol elegy kapilláris gázkromatográfiás mérés szerint 67,8 % m-, és 32,2 % p-metil-sztirolt tartalmazott.

Iniciátorként azo-bisz-izobutiro-nitrilt (AIBN) alkalmaztunk. A purum minőségű, Fluka gyártmányú terméket kloroformból kristályosítottuk át. A kapott kristályos terméket, amelynek olvadáspontja 103,5–104,5°C, felhasználásig –18°C-on tároltuk.

A polimerizáció iniciálási sebességét inhibíciós módszerrel határoztuk meg. Inhibitorként trifenil-verdazil (TPV) stabilis szabad gyököt használtunk, amelyet az irodalomban leírt módon állítottuk elő[13], és aceton-metanol elegyből való kétszeri átkristályosítással tisztítottunk. A termék olvadáspontja: 142–143°C.

A polimerizációt 50°C-on végeztük. A polimerizáció előrehaladását dilatometriás módszerrel követtük. Kisméretű, ~6 ml térfogatú dilatométereket használtunk. A kapilláris térfogata 0,5 ml, beosztása 0,01 ml, belső átmérője ~1,5 mm volt.

A kísérlethez felhasznált iniciátort és inhibitort szobahőmérsékleten oldottuk a monomerben, s az elegyet a dilatométerbe töltöttük. A reakcióelegyet kifagyasztással több ciklusban oxigénmentesítettük és a dilatométereket nitrogénatmoszférában leforrasztottuk.

A polimerizációt kb. 10 % konverzió eléréséig folytattuk. Termosztátunk ±0,05°C pontossággal tartotta az előírt hőmérsékletet.

A dilatometriás mérések során térfogatváltozás–idő összefüggésekhez jutunk. A százalékban mért konverzióértékek a monomer egységnyi tömegére eső térfogati kontrakcióval arányos mennyiségek:

$$\xi = \phi_D \Delta V \qquad (1)$$

ahol ξ a konverzió, ΔV a térfogatváltozás ml-ben, ϕ_D pedig az ún. dilatometriás koefficiens, amely a monomer és a polimer sűrűségétől függ. Vinil-toluol és p-metil-sztirol esetén a ϕ_D értékeket gravimetriásan, a polimer kicsapásával határoztuk meg. A meghatározott értékek:

Monomer:	$\phi_D^{50°C}$
Vinil-toluol	$620{,}96/g_m$
p-Metil-sztirol	$595{,}59/g_m$

ahol g_m a monomer tömege a dilatométerben a reakció kezdetén ($t = 0$).

Sztirolnál kutatócsoportunk korábbi[14] méréseiből ismert $\phi_D = 538{,}12/g_m$ értékkel számoltunk.

A kísérletek értékelése során a vinil-toluol elegyet első közelítésben úgy tekintettük, mintha egyetlen monomer homopolimerizációjáról lenne szó, bár ebben az esetben tulajdonképpen a két metil-sztirol izomer kopolimerizációja játszódik le.

Kísérleti eredmények és értékelésük

A polimerizáció sebessége

A gyökös homopolimerizáció stacionárius szakaszában a reakció sebessége a következő egyenlettel adható meg:

$$W_{stac} = -\frac{dm}{dt} = K \cdot \sqrt{x} \cdot m \qquad (2)$$

ahol m a monomer, x az iniciátor koncentrációja t időpontban, K pedig az ún. bruttó sebességi állandó:

$$K = \tilde{k}_2 \sqrt{\frac{2k_1 f}{k_4}} \qquad (3)$$

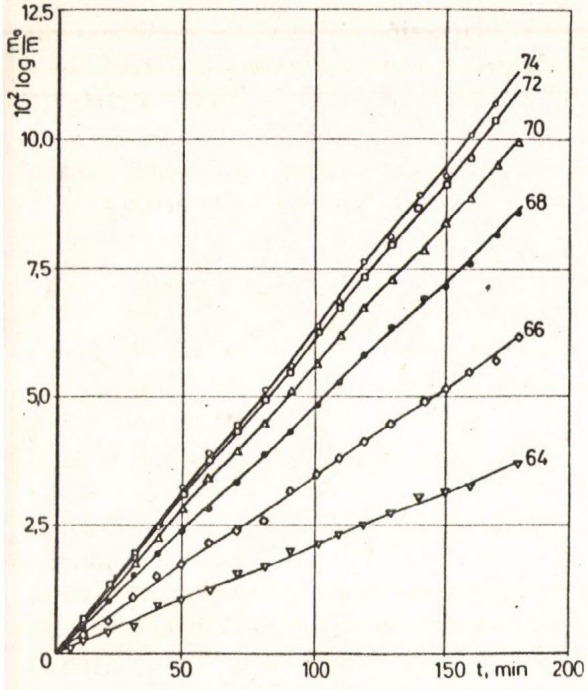
A bruttó sebességi állandó a gyökös polimerizáció elemi reakcióinak sebességi állandóit és az f gyökhasznosítási tényezőt tartalmazza (k_1 az iniciálás, $\tilde{k}_2$ a láncnövekedés, k_4 a lánczáródás sebességi állandója).

A (2) sebességi egyenletet integrálva, ($t = 0$, $m = m_0$ kezdeti feltételek mellett) a következő kifejezést kapjuk:

$$\log \frac{m_0}{m} = K \cdot \sqrt{x} \cdot t \qquad (4)$$

ahol m_0 a monomer kezdeti koncentrációja.

Az 1. ábrán a p-metil-sztirol polimerizációját jellemző kinetikai görbéket mutatjuk be, különböző kezdeti iniciátorkoncentrációk esetén. A feltüntetett (64–74. számú) és a párhuzamos (65–75. számú) mintákon mért eredményekből



1. ábra

A pMS/AIBN/50°C rendszer kinetikai görbéi különböző kezdeti iniciátorkoncentrációk esetén.

N°	$x_0 \cdot 10^2$ [mol·l^{-1}]
64	0,88
66	2,63
68	5,87
70	7,81
72	9,74
74	11,70

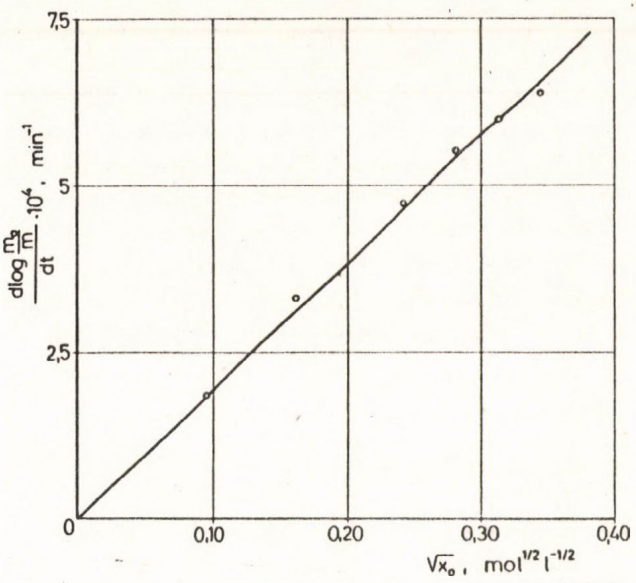
1. táblázat

A pMS/AIBN/50°C rendszer kinetikai adatai

Minta száma	$x_0 \cdot 10^2$ [mol·l^{-1}]	$\sqrt{x_0}$ [mol$^{1/2}$l$^{-1/2}$]	$K \cdot 10^3$ [mol$^{-1/2}$l$^{1/2}$min^{-1}]
64	0,880	0,093	1,85
65	0,880	0,093	1,97
66	2,63	0,162	2,04
67	2,63	0,162	2,06
68	5,87	0,242	1,96
69	5,87	0,242	1,98
70	7,81	0,279	1,98
71	7,81	0,279	1,96
72	9,74	0,312	1,92
73	9,74	0,312	1,91
74	11,70	0,342	1,82
75	11,70	0,342	1,86
			$\overline{K}$ = 1,94±0,070

a legkisebb négyzetek módszerével meghatároztuk a stacionárius sebességgel arányos $\frac{d(\log m_0/m)}{dt}$ mennyiséget, és ebből a bruttó sebességi állandó értékét. Az adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

A 2. ábrán feltüntettük a stacionárius sebességnek az iniciátorkoncentráció négyzetgyökétől



2. ábra

A stacionárius sebesség és az iniciátorkoncentráció négyzetgyöke közötti összefüggés a pMS/AIBN/50°C rendszerben.

való függését. Jól látható, hogy az összefüggés lineáris, ami azt jelenti, hogy a pMS/AIBN/50°C rendszerre a sebességi egyenletben szereplő iniciátorkoncentráció rendje az elméleti 0,5-es értékkel jól egyezik. (Részletesebb számításaink szerint e reakciórendre 0,49 adódott.)

Az 1. táblázatból látható, hogy a p-metil-sztirol polimerizációjában a bruttó sebességi állandó átlagos értéke $\overline{K}_{pMS} = 1{,}94 \pm 0{,}070 \cdot 10^{-3}$ mol$^{-1/2}$l$^{1/2}$min^{-1}. Ugyanakkor ez az érték sztirol esetében $\overline{K}_{St} = 1{,}94 \cdot 10^{-3}$ [15] ill. $1{,}93 \cdot 10^{-3}$ [16]. A nagyfokú numerikus egyezés azt jelenti, hogy a p-metil-sztirol a sztirollal gyakorlatilag azonos sebességgel polimerizálható.

A vinil-toluol elegy polimerizációját hasonló módon vizsgálva, a bruttó sebességi állandó értékére közel 20 %-kal nagyobb értéket kaptunk: $\overline{K}_{VT} = 2{,}34 \pm 0{,}03 \cdot 10^{-3}$ mol$^{-1/2}$l$^{1/2}$min^{-1} (lásd 2. táblázat).

A későbbiekben a p-metil-sztirolos méréseket megismételtük az Intézetünk Szénhidrogénkatalízis Osztályán előállított monomerrel is, amelynek összetétele gázkromatográfiás mérések szerint a következő:

Viniltartalom: 99,95 %, ebből
p-Metil-sztirol: 96,61 %
m-Metil-sztirol: 3,39 %

Tapasztalataink szerint a $W_{stac} - \sqrt{x_0}$ függvény a két különböző származási helyű monomerre gyakorlatilag egybeesik. A bruttó sebességi állandó értéke $K = 1{,}95 \pm 0{,}068 \cdot 10^{-3}$ mol$^{-1/2}$l$^{1/2}$min^{-1}, jó egyezésben a Fluka mono-

2. táblázat
A VT/AIBN/50°C rendszer kinetikai adatai

Minta száma	$z_0 \cdot 10^2$ [mol·l^{-1}]	$K \cdot 10^3$ [mol$^{-1/2}$l$^{1/2}$min^{-1}]
21	9,81	2,39
22	9,81	2,36
23	9,81	2,32
33	9,92	2,29
34	9,92	2,33
37	9,92	2,38
60	9,92	2,40
61	9,68	2,34
43	5,57	2,32
44	5,87	2,32
45	5,87	2,34
		$\overline{K}$ = 2,34±0,033

merrel mért értékkel (3. táblázat). Ez a tény arra enged következtetni, hogy az Intézetben előállított monomer nem tartalmaz olyan szennyezést, amely a polimerizáció kinetikáját módosítaná.

3. táblázat
A pMS/AIBN/50°C rendszer kinetikai adatai (pMS: KKKI minta)

Minta száma	$z_0 \cdot 10^2$ [mol·l^{-1}]	$K \cdot 10^3$ [mol$^{-1/2}$l$^{1/2}$min^{-1}]
260	0,962	(2,29)
261	2,99	2,07
262	5,70	2,02
263	8,79	1,95
264	11,55	1,92
265	17,69	1,92
266	20,66	1,86
		$\overline{K}$ = 1,95±0,068

Az iniciálás sebességének vizsgálata

Adott monomer polimerizációjának teljes megismeréséhez a bruttó sebességi állandó értékén kívül szükség van az elemi reakciók sebességének meghatározására, ezek, s ezáltal a K érték közegfüggésének vizsgálatára, valamint a láncátviteli reakciók felderítésére. A komplex kinetikai analízis első lépéseként az iniciálás sebességét mértük pMS és vinil-toluol elegy esetében, és összehasonlítás céljából sztirollal is elvégeztük a kísérleteket.

Az iniciálás sebességi állandója, $2k_1f$, inhibeált polimerizáció esetén a következő egyenletből határozható meg:

$$t_i = \frac{\mu}{2k_1 f}\frac{z_0}{\bar{x}} \qquad (5)$$

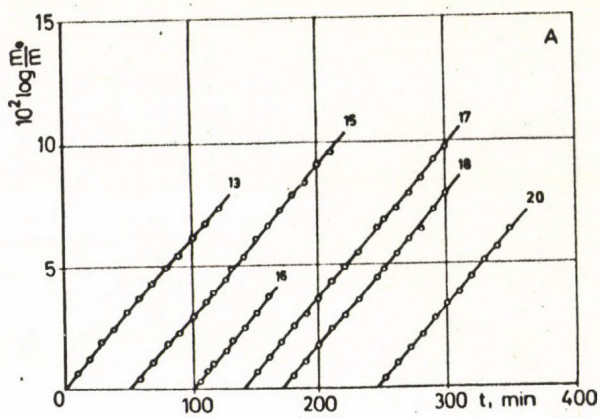
ahol t_i az inhibiciós periódus hossza, μ az inhibitor sztöchiometrikus koefficiense, z_0 az inhibitor kezdeti koncentrációja, $\bar{x}$ az iniciátor átlagos koncentrációja az inhibiciós periódus alatt. Stabilis szabad gyök esetén $\mu = 1$, azaz

$$t_i = \frac{1}{2k_1 f}\frac{z_0}{\bar{x}} \qquad (6)$$

Nagyobb reakcióképességű monomerek esetén korábban kimutattuk, hogy a stabilis szabad gyökök nemcsak az iniciátorból képződő gyökkel, hanem a monomerrel is reagálhatnak bizonyos sebességgel[16]. Ez az esetleges mellékreakció is inhibitort fogyaszt, ezért ilyen esetben a $t_i = f(z_0/\bar{x})$ függvény nem lineáris. Az iniciálás sebességi állandója egy linearizált közelítő formula segítségével azonban így is meghatározható[17]:

$$\left(\frac{z_0}{x_0 t_i}\right)^{3/2} = (2k_1 f)^{3/2} \cdot \left[1 + 0{,}740\left(\frac{2k'm - k_1}{2k_1 f}\right)\frac{z_0}{x_0}\right] \qquad (7)$$

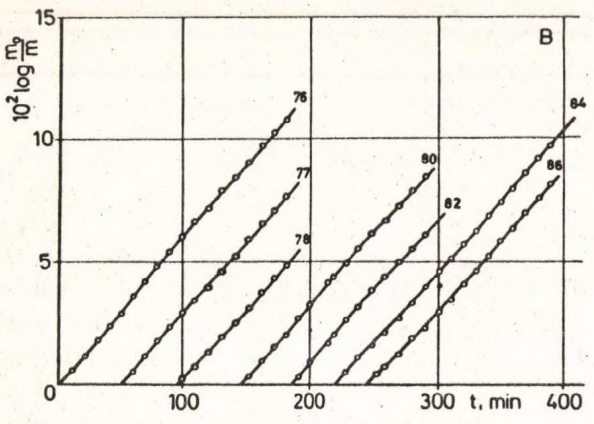
ahol k' a mellékreakció sebességi állandója.



3. ábra
Sztirol iniciált polimerizációjának inhibeálása TPV-lal, 50°C-on (z_0 = 0,100 mol·dm^{-3}).

N°	z_0 [mol·l^{-1}]
13	0
15	0,993·10^{-3}
16	2,01 ·10^{-3}
17	3,09 ·10^{-3}
18	3,99 ·10^{-3}
20	6,20 ·10^{-3}

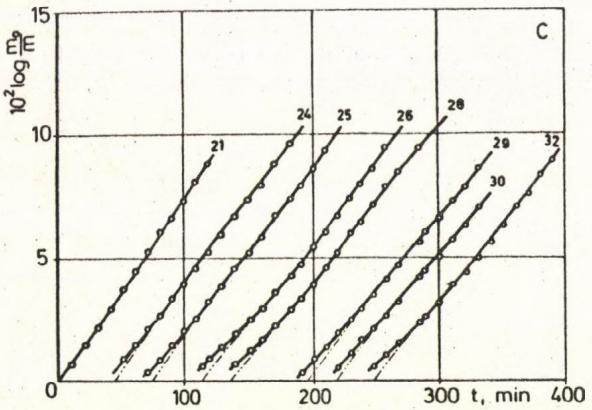
A 3., 4. és 5. ábrán bemutatjuk a trifenilverdazil stabilis szabad gyökkel inhibeált polimerizáció konverzió–idő összefüggéseit sztirol, pMS és vinil-toluol esetében. Látható, hogy sztirolnál és pMS-nél az inhibitor elfogyása után a polimerizáció az inhibitort nem tartalmazó (13. sz. ill. 76. sz.) mintával azonos sebességgel indul meg,



4. ábra

p-Metil-sztirol (pMS) polimerizációjának inhibeálása TPV-lal, 50°C-on ($z_0 = 0{,}094$ mol·dm^{-3}).

N°	z_0 [mol·l^{-1}]
76	0
77	$0{,}95 \cdot 10^{-3}$
78	$1{,}87 \cdot 10^{-3}$
80	$2{,}91 \cdot 10^{-3}$
82	$3{,}92 \cdot 10^{-3}$
84	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$
86	$5{,}84 \cdot 10^{-3}$



5. ábra

Vinil-toluol iniciált polimerizációjának inhibeálása TPV-lal, 50°C-on ($z_0 = 0{,}098$ mol·dm^{-3}).

N°	z_0 [mol·l^{-1}]
21	0
24	$1{,}27 \cdot 10^{-3}$
25	$1{,}94 \cdot 10^{-3}$
26	$3{,}03 \cdot 10^{-3}$
28	$3{,}55 \cdot 10^{-3}$
29	$5{,}24 \cdot 10^{-3}$
30	$6{,}09 \cdot 10^{-3}$
32	$7{,}03 \cdot 10^{-3}$

a $\log m_0/m = f(t)$ görbék gyakorlatilag párhuzamosak. Ugyanakkor vinil-toluol elegy esetén TPV inhibitor jelenlétében enyhe retardációs effektust tapasztaltunk az inhibíciós periódus után.

Az inhibíciós periódus hossza (t_i) a $\log m_0/m = f(t)$ függvény aszimptótájának az abszcisszával való metszéspontja. Az ilyen módon meghatározott t_i értékeket és a (6) és (7) egyenletek szerint számított egyéb kinetikai adatokat a 4., 5., 6. táblázatban adjuk meg.

4. táblázat

A St/AIBN/TPV/50°C rendszer inhibíciókinetikai adatai ($z_0 = 0{,}100$ mol·l^{-1})

Minta száma	$z_0 \cdot 10^3$ [mol·l^{-1}]	$\frac{z_0}{z_0} \cdot 10^2$	t_i [min]	$\left(\frac{z_0}{z_0 t_i}\right)^{3/2} \cdot 10^6$ [min$^{-3/2}$]
15	0,993	0,993	53	2,55
52	1,08	1,10	57	2,68
16	2,01	2,01	100	2,83
17	3,09	3,09	140	3,30
53	3,13	3,19	142	3,37
18	3,99	3,99	170	3,60
19	3,87	3,87	170	3,43
20	6,20	6,20	244	4,05

5. táblázat

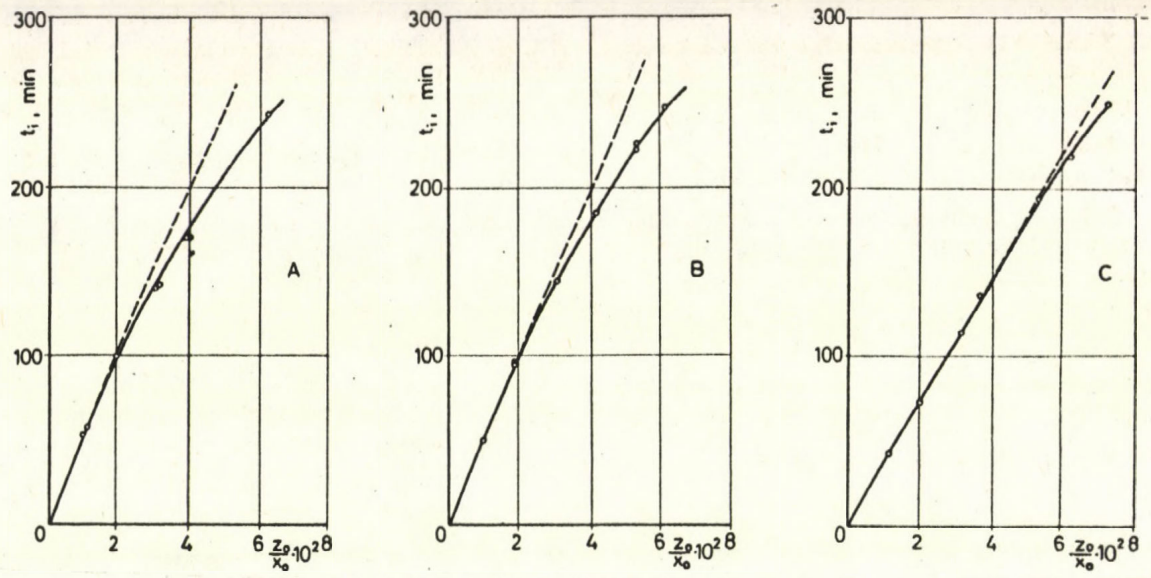
A pMS/AIBN/TPV/50°C rendszer inhibíciókinetikai adatai ($z_0 = 0{,}0944$ mol·l^{-1})

Minta száma	$z_0 \cdot 10^3$ [mol·l^{-1}]	$\frac{z_0}{z_0} \cdot 10^2$	t_i [min]	$\left(\frac{z_0}{z_0 t_i}\right)^{3/2} \cdot 10^6$ [min$^{-3/2}$]
77	0,950	1,006	50	2,856
78	1,87	1,981	97	2,918
79	1,87	1,981	98	2,874
80	2,91	3,083	144	3,132
81	2,91	3,083	144	3,132
82	3,92	4,153	184	3,390
83	3,92	4,153	184	3,390
84	5,02	5,318	222	3,707
85	5,02	5,318	225	3,633
86	5,84	6,184	247	3,961
87	5,84	6,184	248	3,938

6. táblázat

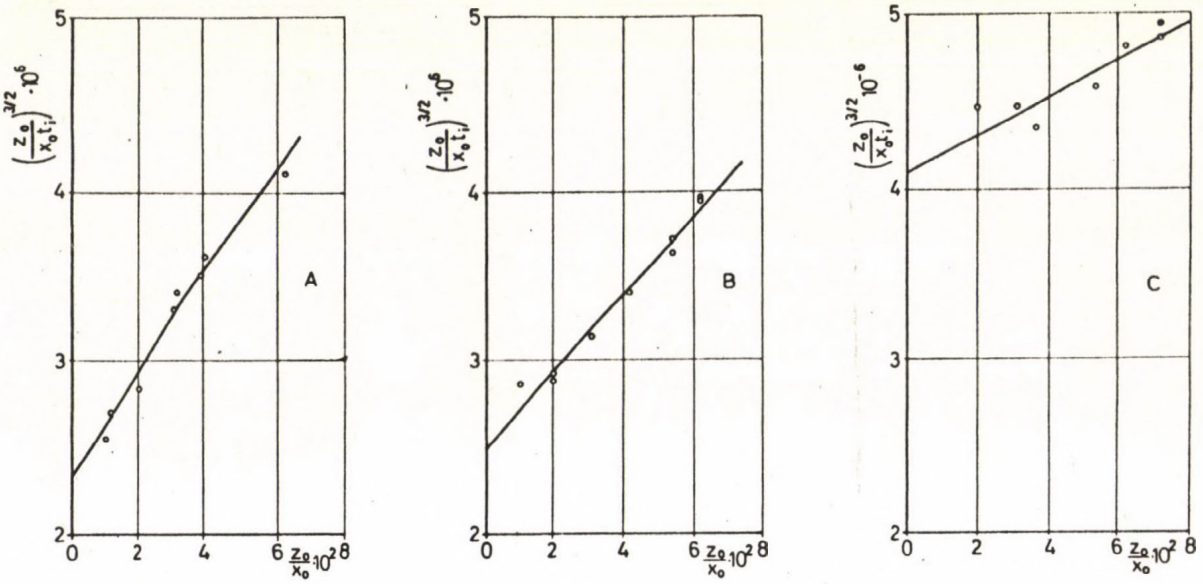
A VT/AIBN/TPV/50°C rendszer inhibíciókinetikai adatai ($z_0 = 0{,}0981$ mol·l^{-1})

Minta száma	$z_0 \cdot 10^3$ [mol·l^{-1}]	$\frac{z_0}{z_0} \cdot 10^2$	t_i [min]	$\left(\frac{z_0}{z_0 t_i}\right)^{3/2} \cdot 10^6$ [min$^{-3/2}$]
24	1,27	1,30	42	(5,43)
25	1,94	1,98	73	4,47
26	3,03	3,09	114	4,47
27	3,55	3,62	136	4,35
28	3,55	3,62	136	4,35
29	5,24	5,35	194	4,58
30	6,09	6,21	218	4,81
31	7,03	7,17	247	4,95
32	7,03	7,17	250	4,86



6. ábra

Az inhibiciós idő (t_i) és a $10^2 \cdot \frac{z_0}{x_0}$ mennyiség közötti összefüggés sztirol (A), pMS (B) és vinil-toluol (C) esetében 50°C-on.



7. ábra

A $\left(\frac{z_0}{x_0 t_i}\right)^{3/2} = f(z_0/x_0)$ összefüggés sztirol (A), pMS (B) és vinil-toluol (C) esetén, 50°C-on.

$(2k_1f)^{3/2} = 2{,}33\cdot 10^{-6}$
$2k_1f = 1{,}757\cdot 10^{-4}[\text{min}^{-1}]$

$(2k_1f)^{3/2} = 2{,}48\cdot 10^{-6}$
$2k_1f = 1{,}832\cdot 10^{-4}[\text{min}^{-1}]$

$(2k_1f)^{3/2} = 4{,}09\cdot 10^{-6}$
$2k_1f = 2{,}56\cdot 10^{-4}[\text{min}^{-1}]$

A 6. ábrán mutatjuk be a $t_i = f(z_0/x_0)$ függvényeket. Látható, hogy a vizsgált z_0/x_0 tartományban a függvényeknek enyhe, mellékreakcióra utaló görbülete van, mind a három monomer esetében.

Valamennyi rendszer adatait a mellékreakciót figyelembe vevő (7) egyenlet szerint értékeltük. A 7. ábrán a $(z_0/(x_0t_i))^{3/2} = f(z_0/x_0)$ függvények láthatók. A kapott pontokat a legkisebb négyzetek módszerével, egyenessel közelítettük, s a tengelymetszetből számoltuk az iniciálási sebességi állandó értékét.

A sztirolra általunk mért iniciálási sebességi állandó érték, $2k_1f_{(St)} = 1{,}757\cdot 10^{-4}$ min^{-1}, jó

egyezést mutat az irodalomból ismert $1{,}78 \cdot 10^{-4}$ [16] ill. $1{,}75 \cdot 10^{-4}$ [15] értékkel, ami méréseink megbízhatóságára utal.

p-Metil-sztirolon az iniciálási sebességi állandó értéke: $2k_1 f_{(pMS)} = 1{,}832 \cdot 10^{-4}$ min^{-1}. Méréseinket megismételtük az Intézetünkben előállított p-metil-sztirollal, szélesebb z_0/x_0 méréstartományban. A mellékreakciót figyelembe vevő kiértékelés eredményeképpen a fentí adattal jól egyező, $2k_1 f = 1{,}830 \cdot 10^{-4}$ min^{-1} értéket kaptunk.

Vinil-toluol elegy esetén tapasztaltuk a $t_i - f(z_0/x_0)$ függvény legkisebb görbületét (6. ábra). Az iniciálási sebességi állandó értéke:

$$2k_1 f_{(VT)} = 2{,}559 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Ez az érték több, mint 40 %-kal nagyobb a sztirolra és pMS-ra kapott értéknél. Az eredmény meglepő, de az iniciálási sebesség közegfüggése nem ismeretlen a szakirodalomban. Kutatócsoportunk korábbi közleményei is foglalkoznak a kérdéssel a St/dietil-maleát[18] kopolimerizációs rendszer és az etil-akrilát oldószeres polimerizációja[19] kapcsán. A jelenség értelmezéséhez további vizsgálatokat kellett volna végezni a p- és m-metil-sztirol kopolimerizációs rendszer teljes összetételtartományában, erre azonban — a monomerek magas ára miatt, és mert elsődleges feladatunk az ipari jelentőségű pMS homopolimerizációjának vizsgálata volt — nem került sor.

7. táblázat

A vizsgált monomerek kinetikai adatainak összefoglalása

Monomer	$K \cdot 10^{3a}$	$2k_1 f \cdot 10^{4b}$	$k_2/\sqrt{k_4}^c$
Sztirol	1,93	1,757	0,146
Vinil-toluol	2,34	2,559	0,146
p-Metil-sztirol	1,94	1,832	0,143

[a] $[\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \text{min}^{-1}]$
[b] $[\text{min}^{-1}]$
[c] $[\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \text{min}^{-1/2}]$

Az iniciálási sebességi állandó és a bruttó sebességi állandó ismeretében a (3) összefüggés alapján a homopolimerizációra jellemző $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ arány számolható. A kapott értékek a 7. táblázatban találhatók. Látható, hogy a $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ érték mindhárom rendszerre megegyezik, a vinil-toluol elegy nagyobb polimerizációs sebességét tehát kizárólag a nagyobb iniciálási sebesség okozza.

Az *Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság* a 215/87, 7-07-0336 sz. kutatási-fejlesztési szerződés keretében finanszírozta a poli-p-metil-sztirol előállításával kapcsolatos kutatásainkat, amiért köszönetünket fejezzük ki

Megköszönjük *Tóth Tibor* kapilláris gázkromatográfiás elemzéseit.

Köszönettel tartozunk *Szuhay Zsuzsanna* és *Páldi Attila* vegyésztechnikusoknak a kísérleti munkában nyújtott segítségükért.

Összefoglalás

p-Metil-sztirol (pMS) gyökös tömbpolimerizációját vizsgáltuk 50°C-on, AIBN iniciátor alkalmazásával, összehasonlítva mérési eredményeinket a sztirolra általunk mért és az irodalomból ismert adatokkal, valamint a konvencionálisan vinil-toluolnak nevezett p-metil-sztirol/m-metil-sztirol elegy polimerizációs adataival. Megállapítottuk, hogy a pMS bruttó sebességi állandója gyakorlatilag megegyezik a sztiroléval, míg a vinil-toluol ~20 %-kal nagyobb sebességgel polimerizálható. Inhibíciós módszerrel meghatároztuk az iniciálási elemi reakció sebességi állandóját, amely p-metil-sztirol esetén $1{,}832 \cdot 10^{-4}$ min^{-1}-nek adódott. Ez az érték a mérési hibán belül megegyezik a sztirolra mért iniciálási sebességi állandó értékkel, míg a vinil-toluol esetében ezeknél közel 40 %-kal nagyobb értéket kaptunk. A nagyobb iniciálási sebességi állandó okozza a vinil-toluol elegy nagyobb polimerizációs sebességét.

Kinetics of radical polymerization, LIV. Investigation of the bulk polymerization of p-methyl styrene. *I. Gyöngyhalmi, T. Földes-Berezsnich* and *F. Tüdős*

Radical bulk polymerization of p-methyl styrene (pMS) was investigated at 50°C, with AIBN initiator. The results of measurements were compared to the relevant data obtained by us for styrene and to those known from the literature, as well as to the polymerization data of the mixture of p- and m-methyl styrene conventionally known as vinyl toluene. The overall rate constant of pMS was practically equal to that of styrene, but vinyl toluene polymerizes at a rate about 20 per cent higher. The rate constant of the elementary initiation reaction was determined by the inhibition method, it was found $1.832 \cdot 10^{-4}$ min^{-1} for pMS. This value is, within the limits of error equal to the initiation rate constant measured for styrene, while an almost 40 per cent higher value was obtained for vinyl toluene. The higher rate of the vinyl toluene polymerization is due to the higher rate constant of initiation.

IRODALOM

1 Chem. Week., *130*, 7. 42. 1982.

2 *W.W. Kaeding, L.B. Young, A.G. Prapas*: CHEMTECH. *12*. 556. 1982.

3 *W.W. Kaeding, A.G. Prapas, F.P. Ragonese*: Pol. Preprints, ACS. *23*. 2. 93. 1982.

4 *G.L. Myers*: Org. Coating & Applied Pol. Sci. Proceed., ACS., *46*. 302. 1981.

5 *W.W. Kaeding, G.C. Barile*: Polym. Sci. Tech. Plenum, *25*. 223. 1984.

6 *H. Mutschler, U. Schröder, E. Fahner, K.H. Ebert, A.E. Hamielec*: Polymer, *26*. 935. 1985.

7 *O. Chiantore, A.E. Hamielec*: Polymer. *26*. 608. 1985.

8 *D. Bhattacharya, A.E. Hamielec*: Polymer, *27*. 611. 1986.

9 *D. Bhattacharya, A.E. Hamielec*: Pol. Proc. Eng. *3*. 219. 1985.

10 *K.M. Jones, D. Bhattacharya, J.L. Brash*: Polymer, *27*. 602. 1986.

11 *I.M. Yaraskavitch, J.L. Brash, A.E. Hamielec*: Polymer, *28*. 486. 1987.

12 Encycl. of Polymer Science and Technology, Intersci. Publ., New York, London, Sydney, *13*. 136. 1970.

13 *F. Kuhn, H. Trischmann*: Monatshefte für Chemie, *95*. 457. 1964.

14 *Tüdős F.*: Kandidátusi értekezés, Leningrád. 1956.

15 *T. Földes-Berezsnich, M. Szesztay, E. Boros-Gyevi, F. Tüdős*: Magy. Kém. Folyóirat, *86*. 49. 1980.; J. Pol. Sci. Polymer Chem. Ed., *18*. 1223. 1980.

16 *F. Tüdős, T. Földes-Berezsnich, M. Azori*: Acta Chim. Hung. *24*. 91. 1960.

17 *Tüdős F.*: Doktori értekezés, Leningrád-Budapest. 1964.

18 *Zs. László-Hedvig, L. Sümegi, F. Tüdős*: Magy. Kém. Folyóirat, *76*. 252. 1970.; Kinetics and Mechanism of Polyreactions, *3*. 97. 1969.

19 *Á. Fehérvári, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdős*: Magy. Kém. Folyóirat, *85*. 180. 1979.; J. Macromol. Sci.-Chem., *A14*. 1071. 1980.

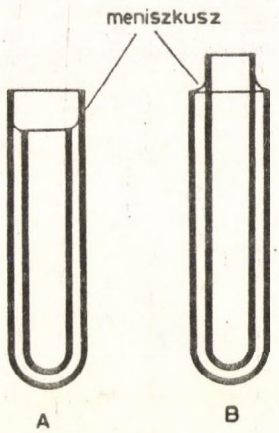
Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. II. 11.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 8.

Tapasztalatok a Zimm–Crothers féle rotációs viszkoziméter módosított változatával

NAGY Miklós

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32.

1963-ben Zimm és Crothers[1] olyan rotációs viszkozimétert ismertetett, amely számos vonatkozásban eltért a szokásos, széles körben alkalmazott készüléktípusoktól. Felépítését tekintve szokatlan volt az üvegből készült álló és forgó henger, a meghajtást illetően pedig a forgó mágneses tér alkalmazása. Tapasztalataik szerint a viszkoziméter különösen alkalmasnak mutatkozott a viszkozitás relatív értékének nagy pontosságú meghatározására nem túlságosan nagy viszkozitású folyadékok esetében az igen kicsiny (10^{-5} Pa nagyságrendű) nyírófeszültségtartományban. Közleményükben a szerzők kétféle elrendezésű és méretű rotor–sztátor rendszert adtak meg, melyekhez 3–10 cm^3 folyadék volt szükséges a mérés kivitelezéséhez (lásd 1. ábra A és B modell).



1. ábra

Az eredeti Zimm–Crothers viszkoziméter hengerpárjának kétféle elrendezése. Az A-modell esetén könnyebben valósítható meg a temperálás és a légmentes zárás.

A Zimm–Crothers viszkoziméter a következőképpen működik. A forgó (belső) henger úszik a vizsgálandó folyadékban, a két henger koncentrikus elhelyezkedését a folyadék felületi feszültségéből és a henger súlyából adódó erők egyensúlya biztosítja, amennyiben — amint az az 1. ábrán látható — megfelelő nagyságú folyadékmeniszkuszt hozunk létre. (A hengerek alsó részének kiképzése az ún. véghatást minimális értéken tartja.) A fentiekből az is következik, hogy egy adott henger átlagos sűrűségét a folyadékoknak megfelelően pontosan be kell állítani. A forgó henger (rotor) belsejében acélrugóból levágott korongot rögzítettek, a rotor felső szélét pedig a henger tengelyére merőlegesen lecsiszolták. Az álló hengert (sztátort) termosztáló köpennyel vették körül. A homogén forgó mágneses teret laboratóriumi keverőmotor tengelyére erősített permanens mágnessel hozták létre. A forgó mágneses tér és a belső hengerben lévő acélkorong közötti kölcsönhatás forgatónyomatékot hoz létre, amelynek hatására az úszó henger a folyadék viszkozitásától függő állandó szögsebességgel forog. Egy adott henger és mágnes esetében a relatív viszkozitás úgy határozható meg, hogy mérjük a két folyadékra vonatkozó, egy körülforduláshoz szükséges időket és ezek viszonyát képezzük. A szerzők megállapították, hogy a rotor fordulatszáma (vagy az egy teljes fordulathoz tartozó idő) jól kiegyensúlyozott rotor esetében néhány tized % pontossággal reprodukálható, továbbá azt, hogy a folyadék felületi feszültségének nincs semmiféle hatása. Mivel ebben a viszkoziméter-konstrukcióban homogén erőterű permanens mágnest alkalmaztak, a forgatónyomatékot a forgó (belső) henger alsó részére rögzített acélkorong méretével változtatták, tehát pl. folyásgörbe felvétele csak hengersorozattal volt lehetséges, azaz a nyírófeszültség ebben a felépítésben folyamatosan nem volt változtatható. Tapasztalataik szerint az úszó rotor fordulatideje a mágneses keverő motorjának egy bizonyos (3–7 fordulat/sec) fordulatszáma felett független volt annak fordulatszámától, s adott geometriai jellemzők mellett a fordulatidőt a kísérleti hibán belül csupán a mérendő folyadék viszkozitása szabta meg. A szerzők a fentiekben említett módszerrel olyan rotorsorozatot készítettek, amellyel 10^{-5}–$3 \cdot 10^{-1}$ Pa nyírófeszültség-tartományban meg tudták határozni a közel rúdalakú, T2 bakteriofágból származó DNS-fragmentumok igen híg (33 $\mu g/cm^3$ koncentrációjú) oldatának fajlagos viszkozitását, mint a nyírófeszültség függvényét. Ahogyan az az ilyen részecskéket tartalmazó rendszerre várható volt, a fajlagos viszkozitás (rögzített koncentráció és hőmérséklet mellett) igen je-

lentősen csökkent a nyírófeszültség növelésével, a legkisebb nyírófeszültségeknél azonban sikerült elérni az ún. platótartományt, amely lehetővé tette, hogy extrapolációval meghatározhassák a fajlagos viszkozitás zéró nyírófeszültségre (deformáció-sebességre) vonatkozó értékét. Ebből viszont a megfelelő elméleti összefüggések segítségével fontos molekuláris jellemzők számíthatók.

Igen nagy (10^6 Dalton nagyságrendű) átlagos molekulatömegű, flexibilis láncú makromolekulák hidrodinamikai viselkedését leíró elméletek kísérleti ellenőrzésére Kotaka és munkatársai[2] technikai módosítások nélkül, sikeresen alkalmazták a Zimm–Crothers-féle rotációs viszkoziméter.

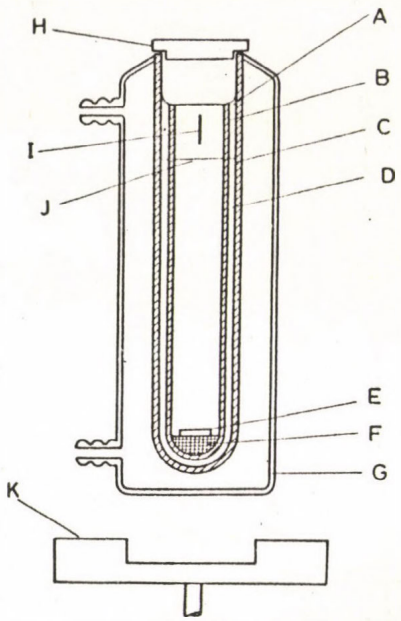
Az eredeti közlemény megjelenését követően gyorsan megindultak azok a kutatások, amelyek elsősorban arra irányultak, hogy a kissé nehézkes, henger-sorozatokkal való mérés helyett a nyírófeszültség folyamatosan változtatható legyen. Kézenfekvő megoldást választottak Cvetkov és munkatársai[3], valamint Quadrat és Munk[4], akik a permanens mágnest egyenárammal kontrollálhatóan táplált elektromágnessel helyettesítették. Az utóbbi szerzőpáros a fordulatidő mérésére elektro-optikai módszert alkalmazott. A műszer mérési tartománya azonban mindkét esetben jelentősen csökkent és a nagyobb nyírófeszültségek irányában tolódott el. Szellemes megoldást talált a nyírófeszültség folytonos változtatására Williams[5], aki a forgó permanens mágnes helyett a sztátor–rotor rendszert egy olyan árnyékolt tekercselésű, két- ill. hárompólusú indukciós motor belsejébe helyezte, amelyből a forgórészt eltávolították. A hálózati (50 Hz-es) váltóárammal táplált egységen átfolyó áram erősségével szabályozta a viszkoziméter rotorjára ható forgatónyomatékot. Ezzel a konstrukcióval jól megközelíthető volt az eredeti készülék mérési tartománya, a mérés pontosságára, reprodukálhatóságára vonatkozóan azonban a szerző nem közölt adatokat.

A fent tárgyalt érdekes és hasznos módosítási lehetőségek mellett már az eredeti konstrukció szerzői felvetették annak a lehetőségét, hogy a forgatónyomaték nem lenne-e reprodukálhatóan változtatható a rotorba rögzített acélkorong és a forgó mágneses tér közötti távolság változtatásával. Az erre irányuló kísérleteik azonban nem hoztak reprodukálható eredményt, mivel nézetük szerint a nagyobb térerőnél jobban polarizálódó, majd a gyengébb térben ezt a tulajdonságát fokozatosan elvesztő acélkorong kölcsönhatása a forgó mágneses térrel időben változott.

E legegyszerűbb lehetőség a nyírófeszültség változtatására indított bennünket annak tanulmányozására, hogy miként valósítható meg a térerő változtatása a rotor és a forgó mágneses tér egymáshoz viszonyított helyzete alapján, elkerülendő így a bonyolultabb elektromos vagy elektro-mechanikus megoldásokat.

A módosított Zimm–Crothers rotációs viszkoziméter

Első lépésként — lényegében az eredeti A-modell (lásd 1. ábra) elrendezése és méretezése alapján termosztáló köpennyel ellátott rotor–sztátor párral végeztünk tájékozódó méréseket. A rotor hossza 9,0 cm, átmérője 1,5 cm, a réstávolság pedig 0,15 cm volt (2. ábra). Az álló és a forgó henger egymáshoz viszonyított helyzetének pontos beállítására az ábrán látható módon felvitt igen vékony (≈0,002 cm-es) körkörös jelek szolgáltak, míg a fordulatidő meghatározását a mindkét hengerre maratott vékony függőleges jelek tették lehetővé.



2. ábra

Temperáló köpennyel ellátott rotor–sztátor pár inhomogén mágneses térben.

A: a vizsgálandó folyadékból kialakuló meniszkusz, B: rotor, C: sztátor, D: a vizsgálandó folyadék a hengerek közötti résben, E: lágyvas korong, F: plasztilin, G: termosztáló köpeny, H: légmentes zárást biztosító fedél, I: vékony függőleges jel az álló és forgó hengeren, J: vékony körkörös jel az álló és forgó hengeren, K: a keverőmotor tengelyére szerelt mágnespatkó.

1. táblázat

A körülfordulási idő reprodukálhatóságának vizsgálata különböző folyadékokra, változó mágneses térerő mellett, 25°C-on

VÍZ

sec/5 ford.	sec/3 ford.	sec/1 ford.	sec/1 ford.	sec/1 ford.	sec/1 ford.	sec/1 ford.	sec/1 ford.
90,0	96,9	99,4	166,9	197,5	374,9	745,7	1088,3
89,7	96,9	98,9	166,5	197,5	375,6	744,3	1085,5
89,7	96,8	99,1	167,8	198,3	377,3	743,4	1102,5
89,7	97,0	99,3	166,4	198,0	377,2	742,4	1092,4
89,7	97,1	99,0	167,3	199,5	374,5	748,8	1105,0
89,6	97,1	99,1		199,4	377,1	746,7	1110,7
		99,3		198,7		744,5	
89,7/5±0,1 %	97,0/3±0,1 %	99,2±0,2 %	167,0±0,2 %	198,4±0,3 %	376,1±0,2 %	745,1±0,2 %	1097,4±0,8 %

METILALKOHOL

sec/10 ford.	sec/5 ford.	sec/1 ford.	sec/1 ford.
36,0	52,9	83,4	214,1
36,0	52,6	83,1	214,3
36,1	52,6	83,1	212,4
36,0	52,6	83,0	213,1
35,9	52,7	82,9	214,3
36,0	52,6	82,9	213,4
36,0	52,7	82,9	211,9
36,0/10±0,1 %	52,7/5±0,2 %	83,0±0,1 %	213,6±0,4 %

BENZOL	*ETILÉNGLIKOL*	*ORSÓOLAJ*
sec/5 ford.	sec/1 ford.	sec/1 ford.
96,7	209,0	375,0
96,9	209,3	376,0
96,7	209,4	374,6
96,7	209,7	374,9
96,5	209,7	375,5
	209,7	
96,7/5±0,1 %	209,5±0,1 %	375,2±0,1 %

E mérőfejet 25°C-on ±0,01°C pontossággal lehetett temperálni. Az egyik alapvető módosítást az eredeti Zimm–Crothers készülékhez képest az jelentette, hogy a rotor alsó részén acélkorong helyett — az átmágneseződésből adódó problémák elkerülésére — transzformátor vasmagját képező lemezből kivágott, közelítőleg 0,35 cm átmérőjű és 0,04 cm vastagságú korongot rögzítettünk.

A másik lényeges eltérés az volt, hogy ezt a rendszert nem homogén, hanem a 2. ábrán vázlatosan bemutatott elrendezés szerinti *inhomogén* forgó mágneses térbe helyeztük. A vizsgálandó folyadék betöltéséhez, valamint a henger megfelelő — a meniszkusz kialakításához szükséges — átlagsűrűségének beállításához (ekkor a mérendő folyadék egy kis részletét a rotor belsejébe töltöttük) 10 cm^3-es fecskendőt alkalmaztunk. A 2. ábra szerinti készüléket hűtőfogó segítségével Bunsen-állványra rögzítettük, majd aláhelyeztük a Labor MIM gyártmányú mágneses keverőt. Ezzel a legegyszerűbb mérési elrendezéssel az alábbi kísérleteket végeztük el:

a) meghatároztuk a körülfordulási idő reprodukálhatóságát különböző folyadékokra változó, de az adott kísérlet alatt rögzített helyzetben,

b) meghatároztuk a körülfordulási idő közelítő változását a mágnespatkó felső síkjától számított távolság függvényében.

Az a) kísérletsorozattal lényegében egyfelől a Zimm–Crothers féle elrendezés alkalmazhatóságát kívántuk ellenőrizni, másrészt azt, hogy a rotort centrikusan a forgó mágneses tér különböző pontjaira helyezve egyáltalán milyen fordulatidőtartomány várható ezzel a konstrukcióval. A fordulatidő reprodukálhatóságára vonatkozó adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze, s megállapítható, hogy — egyezésben az eredeti készülék szerzőinek tapasztalataival — az egy fordulat megtételéhez szükséges idő igen széles tartományban kitűnően (±0,1–0,2 % relatív eltéréssel)

volt reprodukálható. Itt szeretnénk megjegyezni azt, hogy mind az 1. táblázatban, mind pedig a későbbiekben bemutatandó adatok esetében a reprodukálhatóságot a számtani középértéktől való átlagos eltérés %-ban kifejezett relatív értékével jellemeztük. Az 1. táblázatból megállapítható az is, hogy a fordulatidő néhány sec/1 fordulat értékétől a 10^3 sec/1 fordulat nagyságrendig változtatható. Érdekességként megemlítjük, hogy egy esetben elértük a közel háromnegyed órás fordulatidőt, s itt a rotoron lévő függőleges jel igen lassú mozgása már csupán egy 25-szörös nagyítású Brinnel-mikroszkóppal volt jól követhető.

A b) típusú kísérletsorozattal elsősorban az volt a célunk, hogy közelítő képet kapjunk arról, hogy miként változik a körülfordulási idő a távolsággal, s hogy ez lehetővé teszi-e azt, hogy egy pontosabban megépített készülék esetében a konstrukciós hibák (pl. a magasság beállításának az egyes elemek megmunkálásának pontatlanságából eredő nem kielégítő reprodukálhatósága, a nem pontosan centrikus elhelyezésből származó rotorlengések stb.) ne rontsák jelentős mértékben az alapkészüléknek az 1. táblázatban bemutatott kitűnő tulajdonságait. Mivel ebben a kísérletsorozatban a távolságot durván (mm-es beosztású vonalzóval) mértük, a 2. táblázatban található adatok inkább csupán a távolságfüggés jellegére adnak felvilágosítást. A táblázat adataiból kitűnik, hogy a fordulatidő a távolsággal jó közelítéssel parabolikus függvény szerint változik, s a részletesebb analízis azt mutatta, hogy amennyiben a magasság legalább ±0,001 cm pontossággal állítható be, akkor ez ±0,1–0,2 % relatív eltérést okoz a fordulatidőben.

2. táblázat

A fordulatidő közelítő változása a magasság függvényében

Víz

magasság (cm)	4	5	6	7	8	9
idő (sec)	4	7	22	50	115	260

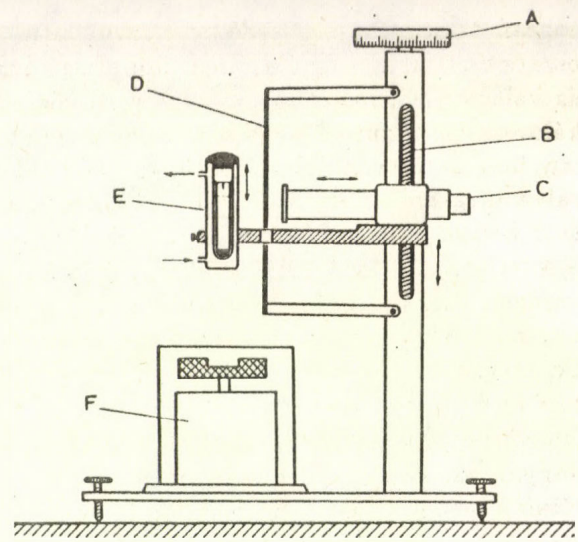
Metilalkohol

magasság (cm)	4	5	6	7	8	9
idő (sec)	3	5	14	37	85	190

Butilalkohol

magasság (cm)	4	5	6	7
idő (sec)	9	23	60	175

Mindezen vizsgálataink elegendőnek bizonyultak ahhoz, hogy prototípusként megépítsük a 3. ábrán vázlatosan látható készüléket. E készülék tervezésekor két fontos szempontot tartottunk szem előtt. Egyrészt azt, hogy a mérőfej helyzete a forgó mágneses térben valóban ±0,001



3. ábra

A magasság változtatására alkalmas készülék vázlatos rajza.

A: az emelőcsavart mozgató tárcsa, B: emelőcsavar az állványként szolgáló tokkal, C: Brinell-mikroszkóp, D: üveglap skálával a magasság beállítására, E: a mikroszkóppal együttmozgó mérőrész, F: mágneses keverőmotor.

cm pontossággal legyen *folyamatosan* változtatható, másrészt azt, hogy egy adott helyzet beállíthatóságához ne legyen szükséges egy újabb mérőműszert, pl. egy pontosabb katetométert alkalmazni. Ahogyan az a 3. ábrából kivehető, a "C" Brinnel-mikroszkóp közös tartón mozog az "E" mérőfejjel. Az "E" mérőfejnek a mikroszkóp tengelyéhez viszonyított helyzete ugyancsak változtatható. A mérőrendszer függőleges mozgását az "A" tárcsával forgatható, az állványként szolgáló rézcsőben forgó, kis menetemelkedésű csavarorsó biztosítja. A függőlegesen mozgatható tartón a mérőfej közelében nyílás van, amelyen a "D" jelű, igen vékony (0,001 cm vastagságú), vízszintesen bemart, cm-es osztású, üveglapra felvitt skála halad át, amely a rézcső állványhoz van erősítve. A mérőrendszer le-fel mozgatásakor tehát ez rögzített marad. A mérés megkezdésekor először beviszünk a külső hengerbe a mérendő folyadékból adott mennyiséget (esetünkben 9–10 cm^3-t), behelyezzük a rotort, majd a korábban leírt módon fecskendővel úgy adagoljuk a folyadékot a hengerek közötti résbe, ill. a rotorba, hogy kialakuljon a 2. ábrán bemutatott meniszkusz. Ezután úgy szabályozzuk a résben lévő folyadék mennyiségét, hogy a rotoron ill. sztátoron lévő vékony körkörös jelek egybeessenek. Ezáltal biztosítjuk a rotor és sztátor *egymáshoz viszonyított* helyzetének állandóságát. Ezek a műveletek jól ellenőrizhetők a Brinnel-mikroszkóp segítségével. Ezután a mikroszkópot kissé hátrahúzva az üveglapra maratott skálára fókuszálunk, s ennek adott szá-

mozású vízszintes jelét fedésbe hozzuk a mikroszkópban található, 50 μm-es finomságú osztás valamelyik (megállapodástól függő) középső skálarészével. Ezután a mikroszkópot vízszintes irányban a rotoron lévő függőleges jelre fókuszálva megkezdhetjük a mérést. Amennyiben a rotor helyzete (párolgás vagy egyéb okok miatt) nem változik, a fordulatidőknek egy adott magasságon való meghatározása után a mérőrendszer magasságát az "A" tárcsával megváltoztatjuk, megkeresve az üvegskálán a szükséges jelet, majd az új helyzetben meghatározzuk ismét a körülfordulási időket. Készülékünk üvegskáláján — ahogyan azt korábban említettük — cm-enként voltak a bemaratott vékony vonalak 0–12 cm között s ebben az esetben 12 eltérő helyzetben (12 nyírófeszültség értéknél) volt meghatározható a körülfordulási idő. Természetesen finomabb (pl. mm-es) osztás alkalmazásával nagyságrendekkel növelhető a mérési pontok száma. Fontos megjegyeznünk, hogy a 0–12 intervallumban megadott számozás nem jelenti a vaskorongnak a mágnespatkó síkjától számított távolságát. Tapasztalataink szerint a rotorban lévő vaskorongnak a forgó mágneses térbeli helyzetét két, a mindennapi mérések során mindig jelentkező tényező befolyásolta. Az egyik hibaforrás a rotornak a kiemeléséből (pl. új folyadék betöltése a résbe, rögzített magasságon), majd újbóli visszahelyezéséből, a másik pedig a "magasság" beállítás fentiekben tárgyalt módszeréből adódott. Szükségesnek éreztük, hogy tanulmányozzuk mindkét tényező hatását a mérés reprodukálhatóságára. A 3. táblázatban foglaltuk össze azokat az adatokat, amelyeket a rotor visszahelyezésének reprodukálhatóságára kaptunk különböző fordulatidőkre és eltérő tulajdonságú folyadékokra.

3. táblázat

A rotor visszahelyezésének reprodukálhatósága különböző magasságok esetén, vízre és egyéb folyadékokra

Víz

idő/ford., sec:	89,6/5	97,0/3	197,0/1	994/1	68,8/1
mérések száma:	2	2	5	3	5
relatív eltérés, %:	±0,1	±0,0	±0,4	±0,2	±0,6

	Metanol	*n-Propanol*	*Benzol*
idő/ford., sec:	103,2/1	117,1/1	96,5/1
mérések száma:	3	3	3
relatív eltérés, %:	±0,4	±0,1	±0,2

	Toluol	*Orsóolaj*	*Paraffinolaj*
idő/ford., sec:	104,0/1	374,3/1	236,3/1
mérések száma:	3	3	3
relatív eltérés, %:	±0,3	±0,6	±1,2

Ha eltekintünk a relatív eltérés paraffinolajra vonatkozó erősen kiugró értékétől, akkor megállapíthatjuk, hogy a körülfordulási idő önmagában igen jó (±0,1–0,2 %-os) reprodukálhatósága a fenti tényező hatására átlagosan mintegy 0,1 %-kal növekszik, azaz a relatív eltérés értéke a 0,2–0,3 %-os tartományba emelkedik. A magasságváltoztatás hatását a fordulatidőre az alábbi módon vizsgáltuk. Adott rotor-helyzetben beállítottunk az üvegskálán egy adott számot (valójában vízszintes jelet), majd meghatároztuk 3–5 mérésből a körülfordulási idő átlagát. Ezután az "A" tárcsa segítségével jelentősen megváltoztattuk a mérőfej helyzetét, majd ezt visszaállítva az eredeti értékre 3–5 mérésből ismét meghatároztuk a fordulatidő átlagot. A fenti eljárást 3–5 alkalommal megismételve kiszámítottuk a fordulatidő átlagokat, ill. a relatív eltérést.

4. táblázat

A magasság változtatásának hatása a fordulatidő reprodukálhatóságára

Víz

magasság	idő/1 ford. átlaga, sec	eltérés, %
9	4,69	±0,2
8	12,36	±0,7
7	32,7	±0,3
6	80,5	±0,1

n-Propanol (más rotor és eltérő skálabeállítás)

magasság	idő/1 ford. átlaga, sec	eltérés, %
12	363,6	±0,6
11	133,9	±0,4
10	51,3	±0,6
9	18,85	±0,6
8	6,94	±1,9

A 4. táblázatban összefoglalt adatokból kitűnik, hogy míg víz esetén a reprodukálhatóság átlagosan ±0,3 % relatív eltéréssel jellemezhető, tiszta n-propanolra (a kiugró értéktől ismét eltekintve) ez valamivel nagyobbnak ±0,5–0,6 %-nak adódott. Erre az eltérésre azonban kutatásaink jelen stádiumában nem tudunk magyarázatot adni.

Végezetül e fejezet lezárásaként megjegyezzük, hogy a 3. ábrán látható egyszerű konstrukció megszületése után még többféle "gyermekbetegségben" szenvedett. Az üveg alkatrészek (rotor és sztátor) nem precíziós üvegcsövekből készültek, a magasság beállítását szolgáló mechanikai rész sem volt minden tekintetben kifogástalanul megtervezve és kivitelezve. Mindezek azt jelentik, hogy pontosabb kivitel esetén a különböző műveletekből származó hibák még jelentősen csök-

kenthetők, s nagy valószínűséggel elérhető olyan pontosság ezzel a típussal, amely igen kényes kutatási igényeket is kielégíthet.

Egy fontos dologról azonban semmiképpen sem szabad megfeledkeznünk, ti. arról, hogy ezzel a készülékkel kis viszkozitású (~0,50–200 mPa·s) folyadékokra, oldatokra olyan kicsiny (10^{-5}–10^{-1} Pa) nyírófeszültség- (vagy sebességgradiens)-tartomány valósítható meg viszonylag egyszerűen, amelyet más, vagy hasonló elven működő viszkoziméterekkel általában nem lehet elérni.

A módosított Zimm–Crothers viszkoziméter néhány alkalmazásáról

Az alábbiakban két méréssorozatot mutatunk be, abból a célból, hogy egyfelől más oldalról is alátámasszuk a viszkoziméter pontosságával, a vele végzett mérések reprodukálhatóságával kapcsolatosan korábban már ismertetett tapasztalatainkat, másfelől érzékeltessük az általa elérhető mérési tartomány előnyeit bizonyos rendszerek reológiai tulajdonságainak tanulmányozásában.

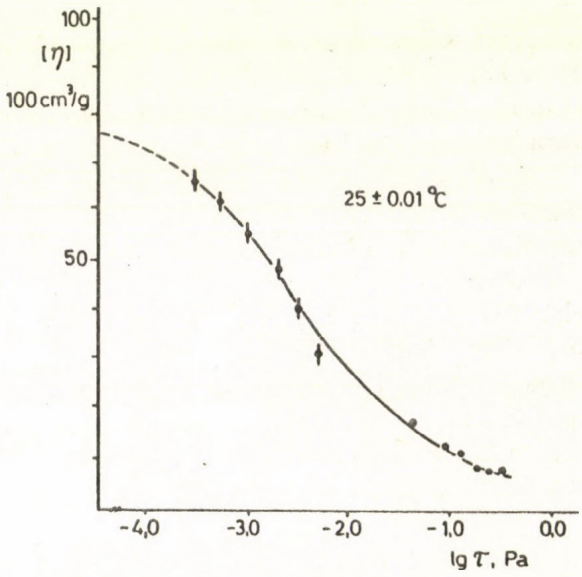
5. táblázat

Különböző folyadékok relatív viszkozitásának összehasonlító vizsgálata kapilláris és rotációs viszkoziméterrel

Anyagpárok	η_{rel} (kapilláris)	η_{rel} (rotációs)
metanol/víz	0,669	0,657
n-propanol/víz	2,239	2,239
n-butanol/víz	2,825	2,876
benzol/víz	0,677	0,682
toluol/víz	0,619	0,613
paraffinolaj/etilénglikol	1,147	1,156
orsóolaj/paraffinolaj	1,571	1,584
orsóolaj/etilénglikol	1,801	1,830

Az első esetben különböző folyadékokra meghatároztuk a viszkozitás relatív értékeit mind a rotációs, mind pedig precíziós Ubbelohde viszkoziméterekkel. Ez utóbbi mérésnél a kinematikus viszkozitás kiszámításához — piknométeres módszerrel — megmértük a folyadékok sűrűségét is. A különböző folyadékpárokra vonatkozó vizsgálataink eredményeit az 5. táblázatban foglaltuk össze. Adataink alapján megállapítható, hogy a két módszerrel meghatározott relatív viszkozitások átlagosan közelítőleg 1 % pontossággal egyeznek, ami — ha tekintetbe vesszük a sűrűségmérésekből adódó mérési hibát, valamint azt, hogy a feltüntetett adatok egy meglehetősen komplex mérési folyamat eredményei — igen jónak mondható.

A makromolekuláris rendszerek fizikai kémiájából ismeretes, hogy a fajlagos redukált viszkozitás, az $\eta_{sp/c}$, különösen az igen nagy (10^6 Dalton nagyságrendű) molekulatömegű, hajlékony láncú makromolekulákra, vagy az igen hosszú, viszonylag merev (tehát rudakkal modellezhető) részecskékre nem csak a koncentrációnak, hanem a sebességgradiensnek (nyírófeszültségnek) *is* a függvénye. Emiatt a határviszkozitás-szám (vagy jellemző viszkozitás) meghatározásakor nem csupán zérus koncentrációra, hanem zérus sebességgradiens (vagy zérus nyírófeszültség) értékre is szükséges extrapolálni. A zérus nyírófeszültségre extrapolált határviszkozitás-számból — a megfelelő részecskemodellek felhasználásával — fontos molekuláris jellemzők számíthatók[7].



4. ábra

A határviszkozitásszám függése az átlagos nyírófeszültségtől F.Aktin molekulára[6]

♦: rotációs viszkoziméterrel nyert adatok,

•: kapilláris viszkoziméterrel kapott adatok.

Egyik korábbi munkánkban[6] részben speciális kapilláris viszkoziméterrel, részben pedig — a kis nyírófeszültségek tartományában — a módosított Zimm–Crothers viszkoziméterrel tanulmányoztuk az igen nagy tengelyarányú F-Aktin részecskék hidrodinamikai viselkedését híg oldatokban. A két viszkoziméterrel közel négy nagyságrendnyi tartományban mértük a határviszkozitás-szám függését a nyírófeszültségtől s az egyik mintára sikerült megközelíteni az ún. plató-tartományt (lásd 4. ábra). A 4. ábrából kivehető az is, hogy ilyen rendszereknél a határviszkozitás-szám akár egy nagyságrendet is változhat a nyírófeszültség függvényében, s ez azt jelenti, hogy vagy el kell végezni az emlí-

tett extrapolációt, vagy pedig meg kell adni azt a nyírófeszültség-értéket, amelyen a mérés történt.

Végezetül megemlítjük, hogy az ismertetett mérési elv alapján több olyan érdekes problémakör (aggregáció, tixotrópia híg kolloid rendszerekben, felületi viszkozitás mérése stb.) is tanulmányozhatóvá válik, amelyeket ezideig elsősorban technikai okok miatt nem sikerült kellő mélységben a kutatás tárgyává tenni.

A szerző köszönettel tartozik *Bucsek Henrik* üvegtechnikusnak s tanszékünk néhai műszerészének, *Kántor Istvánnak* a készülék üveg alkatrészeinek ill. mechanikai részének elkészítéséért. Köszönetét fejezi ki *Jaksity Lászlóné* vegyésztechnikusnak a kísérleti munkában való aktív részvételért, valamint *Csákány Juditnak* a kézirat elkészítésében nyújtott segítségéért.

Összefoglalás

Közleményünkben a kis nyírási sebességeknél működő Zimm–Crothers rotációs viszkoziméter módosításával és a módosított készülék alkalmazhatóságával foglalkozunk.

A módosítás lényege az, hogy ebben a forgó mágneses térrel meghajtott készülékben a hajtóerőt ill. ezáltal a nyírófeszültséget a rotor–sztátor együttesnek a forgó mágneses térben elfoglalt helyzetével változtattuk, s így viszonylag széles (10^{-5}–10^{-1} Pa) nyírófeszültség-tartomány volt elérhető. A készülék pontossága a mérési módtól függően 0,2–0,8 % között változik, amely érték jobb, mint amelyet a kereskedelemben kapható rotációs viszkoziméterekkel elérhetünk.

Budapest, ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék
Érkezett: 1992. II. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 6.

Experience with the modified Zimm–Crothers rotation viscometer. *M. Nagy*

A detailed description of a modified low shear Zimm–Crothers viscometer is given with some applications in the investigation of the rheological properties of both Newtonian and non-Newtonian liquids. The essential feature of the modification of this rotating magnetic field driven rotational viscometer is that the driving force (shear stress) can be changed by altering the position of the bob-cup ensemble in an inhomogeneous magnetic field thus allowing measurements to be performed in a relatively wide range of shear stresses (10^{-5}–10^{-1} Pa). The accuracy of the instruments depending on the mode of measurements amounts to 0,2–0,8 per cent which is considerably better than that of the available commercial instruments.

IRODALOM

[1] *B.H. Zimm, D.M. Crothers*: Proc. Nat. Acad. Sci., U.S., *48.* 905. 1962.

[2] *T. Kotaka, H. Suzuki, H. Inagaki*: J. Chem. Phys., *45.* 2770. 1966.

[3] *V.N. Cvetkov, E.V. Kornyejeva*: Vestn. Leningrad Univ., *20.* 75. 1965.

[4] *O. Quadrat, P. Munk*: Coll. Czech. Chem. Commun., *30.* 3631. 1965.

[5] *A.R. Williams*: Journal of Scientific Instruments, Vol. *2.* 279. 1969.

[6] *S. Fazekas, M. Nagy, V. Székessy-Hermann, E. Wolfram*: Acta Biochim. et Biophys. Acad. Sci. Hung., *5.* 121. 1970.

[7] *V.N. Cvetkov, B.J. Eszkin, Sz.Ja Frenkel*: Sztruktura makromolekul b rasztovah, Nauka, Moszkva, 1964. II. fejezet

5,8-Metano-benzoxazino[2,1-*b*] és [2,3-*b*]-1,3-benzoxazin-4-on diasztereomerek előállítása norbornán/én-kondenzált dihidro-1,3-oxazinokból szalicilsav-kloriddal*

STÁJER Géza, Samuel FRIMPONG-MANSO és BERNÁTH Gábor

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6701 Szeged, Pf. 121.

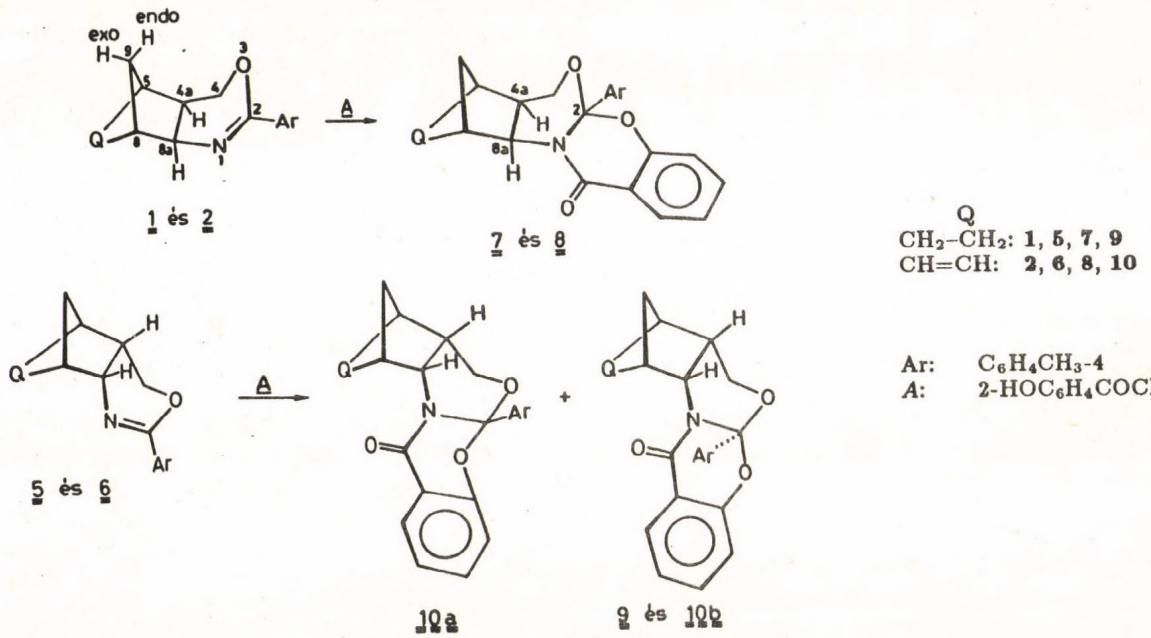
SOHÁR Pál

EGIS Gyógyszergyár, Szerkezetkutató Osztály, 1475 Budapest, Pf. 100.

Korábban a norbornán- és nornornén-kondenzált dihidro-1,3-oxazinok [3+2] cikloaddícióit tanulmányoztuk, melyek során telített négygyűrűs heterociklusok képződtek[2]. A C=C és C=N kötést is tartalmazó norbornénszármazékok olefinkötésére történő nitriloxid (benzonitril- és acetonitril-oxid) addíció meglepő módon izoxazolinokat eredményezett[3,4]. A C=C kötés C=N kötéshez viszonyított fokozott reaktivitását a biciklus feszülésén kívül az áthidaló metilénhidrogének és a π-elektronok hiperkonjugatív kölcsönhatásával magyaráztuk[5]. A nemvárt reakciók lejátszódásában, az előbbieken kívül a képződő új heterogyűrű térigényének is szerepe van, amit az azetidinon-norbornén-kondenzált dihidro-1,3-oxazinok cikloaddíciója is megerősít[6]. Az azetidinongyűrűt klór-acetil-kloridokkal alakítottuk ki[7,8], melyek a heterodipoláris C=N kötés nitrogénjét acilezik, majd trietil-amin (TEA) jelenlétében β-laktámmá ciklizálják.

A jelen munkában a norbornán/én-kondenzált dihidro-1,3-oxazinok (**1**–**6**) továbbépítéséhez szalicilsav-kloridot alkalmaztunk.

* A közlemény angolul is megjelent [1].



Q
CH_2–CH_2: **1**, **5**, **7**, **9**
CH=CH: **2**, **6**, **8**, **10**

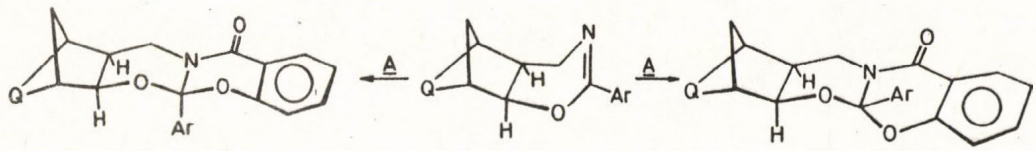
Ar: $C_6H_4CH_3$-4
A: 2-HOC_6H_4COCl

1. ábra

Eredmények

Az **1–6** vegyületekből szacilsav-kloriddal (*A*) metiléndihidalt 3,1-benzoxazino[2,1-*b*]- (**7–10**) és 1,3-benzoxazino[2,3-*b*]benzoxazin-4-onok (**11** és **12**; 1. és 2. ábra) keletkeznek. Feltételezhető, hogy az *A* a nukleofil nitrogént acilezi és az így képződött, oxazin-oxigén által stabilizált iminium-köztitermék *orto*-hidroxicsoportja a második lépésben, sósav-elimináció közben az arilszubsztituált szénatomra ciklizál.

A reakcióban az oxigén két irányból támadhat, ezért az **a** és **b** izomerek elegye keletkezik. Ezeket két esetben (**10** és **11**) sikerült elválasztanunk. Tudomásunk szerint ez az első példa, hogy hasonló szalicilsav-klorid reakcióban sikerült diasztereomereket izolálni.



11a **3** és **4** **11b** és **12**

3 és **11**: Q = CH_2CH_2; **4** és **12**: Q = CH=CH; Ar = $C_6H_4CH_3$-4; *A*: 2-HOC_6H_4COCl

2. ábra

A **10a,b** és **11a,b** izomerpárok a heterogyűrűk kölcsönös helyzetében, ill. az arilcsoport térállásában különböznek. A **10a** vegyületben a *p*-tolilcsoport az oxazingyűrű anellációs hidrogénjéhez relatíve közel van, míg a **10b** esetén az *endo*-arilcsoport és a norbornénváz kerül egymáshoz közel. Hasonlóan, a **11a** vegyületben az arilcsoport *endo*-, míg a **11b**-ben *exo*-helyzetű.

Az **1–6** vegyületek klór-acetil-klorid/TEA reakciótermékéből korábban már izoláltunk azetidinon izomereket, melyek a két heterogyűrű kölcsönös helyzetében különböznek[7,8].

Hasonló szalicilsav-klorid reakciót alkalmaztak már C=N kötést tartalmazó heterogyűrűs rendszereknél, így pl. benztriazolok, benzoxazolok és 3,4-dihidroizokinolinok esetében[10] és e reagenst használták karbonilok, izokinolinok[9,11] és benztiazinok[12] továbbépítésére is. Esetünkben azonban a dihidro-1,3-oxazinok (**1,2,5,6**) részben telített szerkezete kondenzált izomer vegyületek képződését teszi lehetővé.

Kametani és mtsai szerint[11] nem lehet kizárni, hogy a szalicilsav-klorid intramolekuláris hidrogén-klorid eliminációval először oxoketénné alakul, ami cikloaddícióval tovább reagál.

Mivel az általunk javasolt fenti mechanizmus és a [3+2] cikloaddíciók mechanizmusa lényegesen különbözik, a C=C kötésen nem várható reakció.

Szerkezet

Az új vegyületek spektrumadatai az 1. és 2. táblázatban találhatók.

A C-2 konfiguráció meghatározása a két izomer nmr adatainak összehasonlításán alapul. A *diexo*-sorozatban a **11a–11b** izomerpár esetén a legfeltűnőbb eltérés a H-8a kémiai eltolódásban van: a H-8a atom a **11a** izomerben 1,1 ppm-mel árnyékoltabb. Szintén diamágneses, de kisebb mértékű eltolódást észleltünk a **11a** vegyület H-4a és H-4(*eq*) jeleinél is ($\Delta\delta$: 0,25, ill. 0,16 ppm). A **11a** esetén a H-8a és H-4a jelek diamágneses eltolódását a párhuzamos helyzetű arilcsoport anizotróp hatása magyarázza[13a], míg a **11b** vegyületben a H-4(*eq*) jel paramágneses eltolódását a koplanáris karbonilcsoport analóg, de ellentétes előjelű hatása[13b] indokolja.

A **11b** izomer sztérikusan zsúfoltabb szerkezetét jelzi, hogy a C-4,5,7,8a és C-2',6' (aril) vonalak nagyobb térerőknél jelentkeznek (steric compression shift[14]). A C-4a,6 vonalak ellentétes eltolódáskülönbsége a 2-arilcsoport és H-4a között a **11a** esetén fellépő térgátlás következménye.

A fentiek csak a flexibilis heterogyűrűk egy adott konformációját feltételezve érvényesek. A 4-helyzetű metilénhidrogének és a szomszédos H-4a atom közötti kölcsönhatási állandók nagysága (~12,5 és ~7,5 Hz) azonban meghatározza a lehetséges konformációt[15]:

1. táblázat

A **7–12** *vegyületek ir és* ^{1}*H-nmr adatai*[a,b]

Vegyület	CH_3	H-4		H-4a	H-5	H-8	H-8a	H-6H-7		H-9	
	s(3H)	*d*(1H)[c]	*dd*(1H)[d]	*m*(1H)	*s*(1H)	*s*(1H)	*d*/*dd*(1H)[e]	2×*dd*/*m*(2/4H)[f]		2×*d*(2×1H)[g]	
7	2,22[h]	4,00	4,39	1,98	2,22[h]	2,60	4,65	1,1–1,7		0,92	
8	2,23	4,08	4,48	1,98	2,75	3,20	4,62	6,28	6,35	1,25	1,81
9	2,21	4,00	4,48	2,35[h]		2,70	4,85	1,2–1,8[i]		1,37[i]	1,6[i]
10a	2,23	3,78	4,00	2,70	2,84	4,30[h]	4,27[h]	6,04	6,15	1,40	1,62
10b	2,22	3,92	4,39	2,74	2,91	3,38	5,21	5,48	5,98	1,50	
11a	2,28	3,12	4,66	1,90	2,05	2,44	3,22	0,8–2,1			
11b	2,26	2,68	4,82	2,15	2,06	2,45	4,31	1,5–1,9			
12	2,25	2,70	4,92	2,12	2,65	3,02	4,26	5,98	6,27	1,52	1,92

További jelek: ArH (2×2H): 7,05±0,05 és 7,33±0,09 (AA'BB' típusú multiplett, J = 8,2±0,2). Kondenzált gyűrű, H-3: 7,82±0,03 *dd* (1H), H-4: 6,93±0,03 *dt* (1H), H-5: 7,26±0,06[j] *dt* (1H), H-6: 6,82±0,08 *dd* (1H).

[a] Kémiai eltolódások, ppm: δ_{TMS} = 0 ppm; csatolási állandók, Hz; oldószer: $CDCl_3$, 250 MHz-en.

[b] IR (KBr, cm^{-1}), νC=O: 1660-1675.

[c] J = 12,0±0,2 (**7–9**), 11,0 (**10a**), *dd*, J = 13,3, 11,3 (**11a**) és *t*, J = 12,2 Hz (**11b**, **12**).

[d] J = 11,8 és 4,2 (**7**), (12,0 és 4,4 (**8**), 12,2 és 5,2 (**9**), 10,9 és 6,8 (**10a**), 12,3 és 5,1 (**10b**), 13,3 és 8,3 (**11a**), 12,6 és 7,6 (**11b**), 12,6 és 7,6 (**11b**), 12,6 és 7,3 (**12**).

[e] *d* (**7**,**11a**,**b** és **12**), J = 9,6, 6,6, 6,3 és 6,3, *dd*, J = 9,4 és 1,0 (**8**), 12,6 és 2,5 (**9**), 12,1 és 3,5 (**10a**), 10,6 és 3,6 (**10b**).

[f] 2×*dd* (2×1H) (**8**, **10a**,**b** és **12**), J = 5,7 és 3,0±0,2. Négy multiplett (4H), amely a 9-metilénprotonok AB-spektrumával kismértékben átlapol (**7**,**9** és **11a**,**b**).

[g] Egyik (**7**) vagy mindkét *d* (**11a**,**b**) átlapol a H-6,7 jelekkel, **10b** esetén *s* (2H), J = 10,4 (**7**), 9,2 (**8**), 10,0 (**9**, **12**) és 9,0 Hz (**10a**).

[h,i] Átlapoló jelek.

[j] Átlapoló jelek a **10a**,**b** esetében.

2. táblázat

A **7–12** *vegyületek* ^{13}*C-nmr adatai*[a]

	7	**8**	**9**	**10a**	**10b**	**11a**	**11b**	**12**
C-2	108,3	108,2	108,3	108,3	107,8	106,6		107,8
C-4	64,0	63,8	61,7	64,5	61,9	40,2	37,7	39,8
C-4a	41,5	35,6	38,7	40,6	36,4	42,0	45,6	41,0
C-5	41,6	47,0	41,5	47,9	48,2	40,8	38,4	43,0
C-6	29,6	140,6	24,5	135,9[b]	135,5[b]	27,8	29,0	141,1
C-7	27,0	136,9	23,2	135,4[b]	134,6[b]	25,2	23,9	132,6
C-8	42,1	47,2	42,7	43,8	50,0	41,2	41,6	47,4
C-8a	56,0	52,5	54,0	55,5	54,4	78,4	77,0	73,6
C-9	35,3	44,6	35,5	46,7	46,6	33,5	33,3	43,1
CH_3	20,9	21,0	21,0	21,1	21,1	21,2	21,2	21,1
C=O	163,7	164,1	165,0	164,9	164,9	161,5	161,3	161,1

Aromás szénvonalak, Ar-csoport: C-1': 136±0,8, C-2'-6': 126,8±0,8, C-3,5: 128,8±0,4, C-4: 139,5±0,4, kondenzált gyűrű: C-1: 154,7±0,3, C-2: 119,0±0,6, C-3: 128,0±0,2, C-4: 122,3±0,5, C-5: 134,2±0,1, C-6: 116,8±0,2 ppm.

[a] $CDCl_3$ oldatban 62,89 MHz-en; δ_{TMS} = 0 ppm, mérési frekvencia 20,14 MHz (**9** és **12**). Az asszignációkat DEPT mérésekkel bizonyítottuk (**10a**, **11a**,**b** és **12**).

[b] Fordított hozzárendelés is lehetséges.

az oxazingyűrű kádszerű szerkezetű, melyben a H-4'(*ax*) és H-4a közelítőleg *transz-diaxiális* állásúak (a megfelelő diéderes szög kb. 180°).

A **7** és **8** anellációs izomerek konformációja a **11** vegyületekétől eltérő. Ezt a jóval kisebb H-4(*eq*),H-4a és a H-4'(*ax*),H-4a csatolások (<1 és ~4 Hz) jelzik. Ebből kiindulva, mindkét (*exo*- és *endo*-aril) C-2 konfiguráció esetén kiválasztható a molekulamodell szerint relatíve stabil két-két konformer közül a csatolási állandók értékével összeegyeztethető forma. Ezekben a C-H-4a és C-H-4*eq*, vagy C-H-4'*ax* kötések diéderes szöge egymáshoz és 60°-hoz közeli nagyságú (a csatolási állandó értékek alapján kizárható konfigurációkban az egyik konfigurációhoz tartozó diéderes szög 180° körüli nagyságú volna). Az *exo*-aril (2*R**) konfiguráció esetén ez olyan *twist*-konformációjú oxazingyűrűt jelent, amelyben e gyűrű atomjai az 1. ábrán látható helyzetűek. E konformációban a H-8a és a karbonilcsoport koplanáris és a H-9(*endo*) atom a 2-arilcsoport anizotróp árnyékoló hatása alá kerül. A 2-*endo*-aril konfiguráció és a 60°-os HC_4–$C_{4a}H$ diéderes szögeknek megfelelő konformáció esetén a H-8a-(C_8) és C=O kötések nem koplanárisak, az arilcsoport anizotróp hatása pedig elsősorban a

H-4'(*ax*) atom jelén (kisebb mértékben a H-4a és H-8a jeleknél) várható.

Mind a H-9(*endo*) dublett diamágneses eltolódása, mind a H-8a jel ellenkező irányú erős eltolódása — ami az aril-, ill. karbonilcsoportok anizotróp hatásának következménye — az *exo*-aril konfigurációt bizonyítja. A **7** és **8** spektrumában az előbbi jel 0,92, ill. 1,25 ppm-nél, utóbbi 4,65, ill. 4,62 ppm-nél van, míg az **1** és **2** kiindulóvegyületben ezek az eltolódásértékek ~1,4, ill. ~3,4 ppm nagyságúak.

A **9** és **10a–10b** *diendo*-anellált vegyületek közül az utóbbi izomerpár adatainak összehasonlítása lehetővé teszi a C-2 konfiguráció meghatározását. A 4-helyzetű metilénhidrogének és a H-4a atom egyik vicinális csatolási állandója nagy (~11,5 Hz), ami 180° körüli diéderes szöget valószínűsít. Az oxazingyűrű ebből adódó *szófa* szerkezetű konformációjában (amelyben az oxigénatom foglalja el az *out-of-plane* helyzetet) *endo*-2-aril konfiguráció ($2S^*$) esetén a H-6,7,8 jelek az arilgyűrű árnyékoló hatása miatt nagyobb térerőknél jelennek meg. A váz feszült, a biciklus és az oxazingyűrű között jelentős a térgátlás.

Az *exo*-2-aril izomer ($2R^*$) sztérikusan kedvezőbb szerkezetű, ahol az arilcsoport árnyékoló hatása elsősorban H-8a környezetében érvényesülhet. A karbonilcsoport a H-8 atomhoz közel kerül és vele közelítőleg koplanáris. Az oxazingyűrű ez esetben is az 1. ábrán láthatóhoz hasonló konformációjú.

Fentiek alapján a H-8a szingulett és a H-6,7 kettős dublettek jelentős (0,92, 0,56 és 0,17 ppm) diamágneses eltolódása a **10b** izomernél és a **10a** vegyület H-8a dublettjének azonos irányú nagy (0,94 ppm) eltolódása az izomerpárra mért értékekhez képest, a **10a** 2-arilcsoportjának *exo*-($2R^*$) konfigurációját, ill. a **10b** esetén az arilcsoport *endo*-állását bizonyítja. E térszerkezeteket a **10b** izomer C-4,4a,8a vonalainak diamágneses eltolódása (a vázfeszülés következtében fellépő téreffektus) is alátámasztja. A karbonilcsoport és H-8 közötti kölcsönhatás a **10a** vegyület C-8 vonalának jelentős diamágneses (6,2 ppm) eltolódását eredményezi.

Az analóg spektrumparaméterek (pl. a H-8a jel nagy, ill. a C-4 jel kis eltolódásértéke) a **9** és **10b** azonos C-2 ($2S^*$) konfigurációját valószínűsíti. A heterogyűrűk konformációja azonos, ami a 4-helyzetű metiléncsoport kémiai eltolódásaiból és csatolási állandóiból egyértelműen következik. A H-8 eltolódás — mely ugyanúgy, mint a **10b** esetén — hasonló a **2** kiindulóvegyületéhez[16], míg a **10a** típusú konfigurációban a közeli karbonilcsoport nagy paramágneses eltolódást okoz (v.ö. a **10a** 4,30 ppm eltolódását az **1** vegyület 3,25 ppm jelével), szintén a feltételezett szerkezeteket támasztja alá.

Kísérleti rész

Az ^{1}H- és ^{13}C-nmr spektrumokat szobahőmérsékleten, $CDCl_3$-oldatban vettük fel 5 (^{1}H) és 5 vagy 10 mm-es (^{13}C) nmr csőben, Bruker WM–250 (^{1}H, ^{13}C) vagy WP–80SY (^{13}C) Aspect 2000 számítógéppel vezérelt FT-spektrométerrel, 250,13 (^{1}H) és 63,89 vagy 20,14 (^{13}C) MHz-en, az oldószer deutériumjelére lock-olva, TMS belső standard mellett.

2r-(p-Tolil)-5,8-metano-4at,5t,6,7,8t,8at-hexahidro-3,1-benzoxazino[2,1-b]-1,3-benzoxazin-4-on (**7**), *2r-p-(tolil)-5,8-metano-4at,5t,8t,8at-tetrahidro-3,1-benzoxazino[2,1-b]-1,3-benzoxazin-4-on* (**8**), *2r-(p-tolil)-5,8-metano-4ac,5t,6,7,8t,8ac-hexahidro-3,1-benzoxazino[2,1-b]-1,3-benzoxazin-4-on* (**9**) *és 2r-(p-tolil)-5,8-metano-4at,5t,8t,8at-tetrahidro-1,3-benzoxazino[2,3-b]-1,3-benzoxazin-4-on* (**12**)

0,5 g (2 mmol) Dihidro-1,3-oxazin (**1**,**2**,**4** vagy **5**) és 0,35 g (2,2 mmol) szalicilsav-klorid[9] 20 ml száraz benzolos oldatát szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az elegyet 20 perc múlva (sósavgáz-fejlődés) 2 órán át visszfolyáson forraljuk. Bepárlás után a nyert maradékot alumínium(III)-oxid-oszlopra visszük (Alumina Woelm B, neutral), benzollal eluáljuk és az eluátum bepárlási maradékát kristályosítjuk. Az új vegyületek fizikai és analitikai adatai a 3. táblázatban találhatók.

2r-p-(Tolil)-5,8-metano-4ac,5t,8t,8ac-tetrahidro-3,1-benzoxazino[2,1-b]-1,3-benzoxazin-4-on (**10a**) *és 2r-(p-tolil)-5,8-metano-4at,5t,6,7,8t,8at-hexahidro-1,3-benzoxazino[2,3-b]-1,3-benzoxazin-4-on* (**11b**)

0,5 g (2 mmol) Dihidro-1,3-oxazin (**3** vagy **6**) és 0,35 g (2,2 mmol) szalicilsav-klorid 20 ml száraz benzolos oldatát szobahőmérsékleten, egy éjszakán át állni hagyjuk. Szűrés után az oldószert ledesztilláljuk és a maradékot az előbbiek szerint kromatografáljuk.

2r-(p-Tolil)-5,8-metano-4at,5c,8c,8at-tetrahidro-3,1-benzoxazino[2,1-b]-1,3-benzoxazin-4-on (**10b**) *és 2r-(p-tolil)-5,8-metano-4ac,5c,6,7,8c,8ac-hexahidro-1,3-benzoxazino[2,3-b]-1,3-benzoxazin-4-on* (**11a**)

3. táblázat
A 7–12 vegyületek fizikai és analitikai adatai

Vegyület	Op. °C	Termelés %	Összegképlet	Analízis Számított % C	H	N	Talált % C	H	N
7[a]	198–200	31	$C_{23}H_{23}NO_3$	76,43	6,41	3,88	76,56	6,60	4,11
8[b]	178–180	30	$C_{23}H_{21}NO_3$	76,86	5,89	3,90	77,03	6,08	3,76
9[a]	219–221	40	$C_{23}H_{23}NO_3$	76,43	6,41	3,88	76,39	6,48	3,94
10a[b]	163–165	33	$C_{23}H_{21}NO_3$	75,86	5,89	3,90	77,09	5,97	3,97
10b[b]	202–204	27	$C_{23}H_{21}NO_3$	76,86	5,89	3,90	76,89	5,76	3,63
11a[b]	192–194	26	$C_{23}H_{23}NO_3$	76,43	6,41	3,88	76,19	6,32	4,03
11b[b]	178–180	33	$C_{23}H_{23}NO_3$	76,43	6,41	3,88	76,20	6,26	4,01
12[c]	204–206	39	$C_{23}H_{21}NO_3$	76,86	5,89	3,90	76,83	5,82	4,05

[a] Etanol–petroléterből.
[b] Etanolból.
[c] Benzol-petroléterből.

0,5 g (2 mmol) Dihidro-1,3-oxazint (**3** vagy **6**) a fentiek szerint 50 ml benzolos oldatban 3 napon át, szobahőmérsékleten állni hagyunk. Oszlopkromatográfiás tisztítás után a nyert vegyületeket kristályosítjuk.

Összefoglalás

Norbornán- és norbornén-kondenzált dihidro-1,3-oxazinokat (**1–6**) szalicilsav-kloriddal 5,8-metano-benzoxazino[2,1-*b*] és [2,3-*b*]-1,3-benzoxazin-4-onokká (**7–12**) alakítottunk. Az addíció a C=N kötésen megy végbe, acilezés után a köztitermék sósav eliminálással az arilszubsztituált szénatomra ciklizál. Két ízben izoláltunk eltérő anellációjú heterogyűrűket tartalmazó diasztereomereket. Ez az első eset, hogy hasonló szalicilsav-klorid reakcióban képződő diasztereomereket elkülönítettek. Analóg vegyületek korábban tanulmányozott reakcióitól eltérően, a jelen esetben a C=C kötésen nem megy végbe addíció. A vegyületek térszerkezetét ir, ^{1}H- és ^{13}C-nmr vizsgálatokkal tisztáztuk.

Preparation of diastereomeric 5,8-methanobenzoxazino[2,1-*b*] and [2,3-*b*]-1,3-benzoxazin-4-ones by reaction of norbornane/ene-condensed dihydro-1,3-oxazines with salicyl chloride. *G. Stájer, S. Frimpong-Manso, G. Bernáth* and *P. Sohár*

Norbornane- and norbornene-condensed dihydro-1,3-oxazines **1–6** were converted with salicyl chloride to 5,8-methanobenzoxazino[2,1-*b*]- and [2,3-*b*]-1,3-benzoxazin-4-ones **7–12**. The addition takes place to the C=N bond: after acylation, the intermediate is stabilized via cyclization to the aryl-substituted carbon by hydrogen chloride elimination. Diastereomers containing differently anellated hetero rings could be isolated in two cases. This is the first example of the isolation of diastereomers in a reaction with salicyl chloride. In contrast with earlier findings with reactions of related systems, no addition to the C=C bond could be observed. The steric structures of the compounds were elucidated by IR, ^{1}H- and ^{13}C-NMR spectroscopy.

IRODALOM

[1] A közlemény, mely angol nyelven megjelent: J. Heterocyclic Chem., *28.* 753. 1991., a *Sztereokémiai tanulmányok* sorozat 151. és a *Telített heterociklusok* sorozat 165. része. A 150. rész: *P. Sohár, G. Bernáth, S. Frimpong-Manso, A.E. Szabó, G. Stájer*: Magn. Reson. Chem. *28.* 1045. 1990. A 164. rész: *K. Pihlaja, P. Vainiotalo, F. Fülöp, G. Bernáth*: Rapid Commun. Mass Spectrom. *2.* 229. 1988.

[2] *G. Stájer, A.E. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár*: J. Heterocyclic Chem. *20.* 1181. 1983; *ibid. 21.* 1373. 1984.

[3] *G. Stájer, A.E. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár*: Tetrahedron *43.* 1931. 1987.

[4] *P. Sohár, G. Stájer, A.E. Szabó, G. Bernáth*: Magn. Reson. Chem. *29.* 706. 1991.

[5] *R. Huisgen*: Pure Appl. Chem. *53.* 171. 1981.

[6] *P. Sohár, G. Bernáth, G. Stájer, A.E. Szabó*: Magn. Reson. Chem. *27.* 872. 1989.

[7] *P. Sohár, G. Stájer, G. Bernáth*: Org. Magn. Reson. *21.* 512. 1983.

[8] *P. Sohár, G. Stájer, I. Pelczer, A.E. Szabó, J. Szúnyog, G. Bernáth*: Tetrahedron *41.* 172. 1985.

[9] *T. Kametani, C.V. Loc, M. Ihara, K. Fukumoto*: Heterocycles *9.* 673. 1978.

[10] *E. Ziegler, T. Kappe, G. Kollenz*: Monatshefte Chem. *99.* 2024. 1968.

[11] *T. Kametani, T. Higa, C.V. Loc, M. Ihara, K. Fukumoto*: Heterocyles *6.* 255. 1977.

[12] *L. Fodor, J. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár*: Tetrahedron Lett., *25.* 2013. 1984.

[13] *P. Sohár*: Nuclear Magnetic Resonance Spectrocopy, a) 1. köt. 38-41. old., b) 1. köt. 33. old. és 2. köt. 30. old., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
[14] *D.M. Grant, B.V. Cheney*: J. Am. Chem. Soc., *89.* 5315. 1967.
[15] *M.J. Karplus*: Chem. Phys., *30.* 11. 1959; *ibid. 33.* 1842. 1960.
[16] *P. Sohár, I. Pelczer, G. Stájer, G. Bernáth*: Magn. Reson. Chem., *25.* 584. 1987.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet és
Budapest, EGIS Gyógyszergyár, Spektroszkópiai Osztály
Érkezett: 1992. III. 17.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 20.

Elektrofil aromás reaktivitás meghatározása tetrahidro-1,3-oxazinok és oxazolidinek gyűrű–lánc tautomériájával*

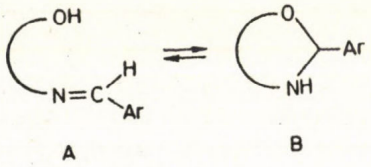
FÜLÖP Ferenc

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

Martti DAHLQVIST és Kalevi PIHLAJA

Department of Chemistry, University of Turku, SF 20500 Finland

A különböző heteroaromás vegyületek Hammett–Brown elektrofil szubsztituens konstansának[1] (σ^+) meghatározása napjainkban is az érdeklődés homlokterében áll[2]. A korábbi meghatározási módszerek[3] a megfelelő szubsztituenst hordozó származékok brómozásának, hidrogéncseréjének, nitrálásának, pirolízisének vagy szolvolízisének kinetikai mérésén alapultak.



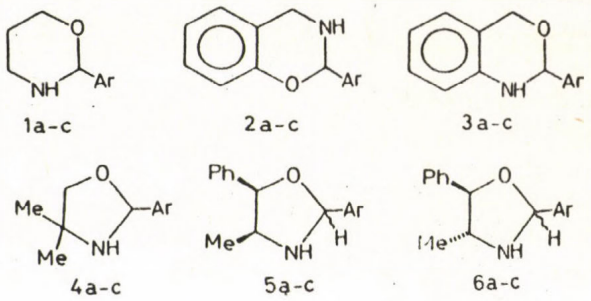
1. ábra

Az 1,3-*O,N*-heterociklusok **A**⇌**B** típusú gyűrű–lánc tautomériája (1. ábra) jól ismert. Az első, ^{1}H NMR módszerrel meghatározott kvantitatív adatokat McDonagh és Smith publikálta[4] és lineáris összefüggést találtak a log K és a Hammett σ értékek között. Röviddel közleményük megjelenése után Paukstelis[5] jobb korrelációt talált, ha a σ értékek helyett a Hammett–Brown σ^+ értékeket alkalmazta. Nemrégiben nagyszámú különbözőképp helyettesített 2-aril-tetrahidro-1,3-oxazin[6] és 1,3-oxazolidin[7–9] vizsgálata során azt találtuk, hogy gyűrű–lánc tautoméria általánosan leírható a

$$\log K_X = \varrho\sigma^+ + c \qquad (1)$$

(1) egyenlettel, ahol a K_X = [gyűrű]/[lánc] és a ϱ konstans értéke az adott gyűrűrendszerre jellemző állandó. A ϱ konstans csak kismértékben függ az alkalmazott oldószertől, ugyanakkor a c (= log $K_{X=H}$) értékének jelentős az oldószerfüggése.

Deuterokloroformban, szobahőmérsékleten a ϱ érték 0,76(4) az 1,3-oxazinoknál[6] és 0,57(4) az oxazolidinek[8] esetén. Előbbiek figyelembevételével az (1) egyenlet alkalmasnak tűnt a σ^+ érték meghatározására. Ezért 2,3- és 4-piridinkarbaldehiddel 3-amino-propanolból, 2-hidroxi-benzil-aminból és 2-amino-benzilalkoholból 1,3-oxazinokat (**1–3**), 2-amino-2-metil-propanolból, (±)-norefedrinből és L-(–)-norpszeudoefedrinből oxazolidineket (**4–6**) állítottunk elő. Valamennyi kondenzáció szobahőmérsékleten 2 óra alatt kvantitatíven lejátszódott.



2. ábra

Az előállított **1–6** vegyületek mindegyike deuterokloroformos oldatban **A**⇌**B** típusú gyűrű–lánc tautomer elegyet képez, bár a 2. ábrán csak a gyűrűs formákat tüntettük fel. A gyűrű–lánc tautomer arányok meghatározása a 400 MHz-es spektrumok megfelelő jeleinek integrálja segítségével történt. Korábban[6] legtöbbször a 2-H (gyűrűs forma, kb. 5,5 ppm) és a megfelelő CH=N (lánc forma, kb. 8,3 ppm) jelek integráljait használtuk a tautomer arány meghatározására. Jelen vegyületeknél a 8,3 ppm-es tartományban a piridil protonok gyakran átfednek. Ilyen esetekben egyéb jól elkülönülő jeleket, néhány esetben az aromás, néhány esetben az alifás tartomány meg-

* A munka *Fülöp Ferenc* turkui tanulmányútján (1990) készült. A közlemény angol nyelven is megjelent: *F. Fülöp, M. Dahlqvist, K. Pihlaja*: Acta Chem. Scand., *45*. 273. 1991.

1. táblázat

Az **1a-c–6a-c** *vegyületek gyűrű–lánc tautomerarányai és az ezekből számított* σ^+ *értékek*

Vegyület	Gyűrűs forma (%)	$\log K$	σ^+ értékek
1a	89	0,908	1,43
2a	71	0,389	1,28
3a[a]			
4a	92	1,061	1,29
5a	76[b]	0,501	1,59
6a	95[b]	1,279	1,77
			átlag 1,5±0,2
1b	62,5	0,222	0,50
2b	36	–0,250	0,50
3b[a]			
4b	79	0,575	0,41
5b	44[b]	–0,105	0,47
6b	81,5[b]	0,644	0,57
			átlag: 0,49±0,05
1c	86	0,788	1,27
2c	71	0,389	1,28
3c[a]			
4c	91	1,005	1,19
5c	70[b]	0,368	1,35
6c	92[b]	1,061	1,36
			átlag: 1,29±0,06

[a] Az átfedő jelek miatt a tautomer arányok nem határozhatók meg pontosan.
[b] A C-2 epimerek összege.

felelő jeleit integráltuk. Az 1. táblázatban bemutatott százalékértékek pontossága kb. ±0,5%.

A piridil szubsztituensek σ^+ értékének számolásához az (1) egyenletet és az **1–6** vegyületekre korábban mért ϱ és c értékeket[6,8,9] használtuk, amelyek a következők: **1** ϱ = 0,74, c = –0,15; **2** 0,82, –0,66; **3** 0,78, 1,11; **4** 0,55, 0,35; **5** 0,54, –0,36; **6** 0,53, 0,34. Az ily módon kapott σ^+ értékek és átlagaik az 1. táblázatban találhatók.

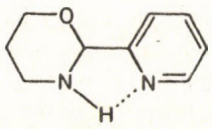
A 2. táblázatban 2-, 3- és 4-piridilszubsztituensekre meghatározott irodalmi értékeket és a jelen módszerrel kapott értékeket foglaltuk össze. Mint az kitűnik, a gyűrű–lánc tautomer arány meghatározáson alapuló σ^+ értékek a 3- és a 4-piridilszubsztituens esetén gyakorlatilag azonosak a legpontosabbnak tekinthető szolvolízismódszerrel meghatározott értékekkel.

Ugyanakkor a 2-piridilszubsztituensre kapott σ^+ értékeink átlaga kb. duplája az irodalmi értékeknek. Az eltérést a következőképp magyarázzuk. A 2-piridilszármazékoknál a gyűrűs forma esetén intramolekuláris hidrogénhíd alakul ki, amely kb. 2–3 kJ mol^{-1} extrastabilizációt eredményez (3. ábra). A 2-piridilszármazékoknál a 3- és 4-piridil vegyületekhez képest talált nagyobb szórást (1. táblázat) az **1–6** vegyületekben a különböző erősségű intramolekuláris hidrogénhidak eredményezik. A nyitott forma intermolekuláris hidrogénhidas szerkezete esetén kilenc tagú gyűrűt kellene feltételeznünk, melynek kialakulása kedvezőtlen.

2. táblázat

A piridil szubsztituensek Hammett–Brown σ^+ *konstansai*

Módszer	Irodalom	2-piridil	3-piridil	4-piridil
Pirolízis	10	0,80	0,30	0,87
Deuterálási sebesség	11	–	–	0,67
Nitrálás	12	–	0,60–0,71	–
Szolvolízis	13	0,72–0,73	0,45–0,57	1,13–1,20
Szolvolízis	14	0,75	0,54	1,16
Pirolízis	15	0,76–0,89	0,28–0,30	0,85–0,87
Gyűrű–lánc tautoméria	Jelen munka	1,5±0,2	0,49±0,05	1,29±0,06



1a

3. ábra

A fentiek alátámasztására az **1a** és a **6a** vegyületek koncentrációfüggő (0,1–0,004 mol dm^{-3} FT–IR spektrumait tanulmányoztuk deuterokloroformos oldatban. Mindkét esetben intramolekuláris hidrogénhidas szerkezethez rendelhető erős abszorpciót tapasztaltunk 3220, illetve 3277 cm^{-1}-nél. Az FT–IR spektrumok szerint az **1a** vegyület sokkal erősebb intramolekuláris hidrogénhidas szerkezetű mint a **6** (mindkét esetben az ilyen kötés csökken a csökkenő koncentrációval) ily módon kompenzálva az intramolekuláris hidrogénhídnak a gyűrűs forma irányában történő stabilizáló hatását. Mindezeket figyelembe véve a **6a** vegyületnél a gyűrűs forma valamivel jobban stabilizált mint az **1a** vegyület esetén. Ez a **6a** esetén szignifikánsan nagyobb σ^+ értékből is egyértelműen kitűnik.

Jelen eredményeink alátámasztják, hogy a gyűrű–lánc tautomer elegy vizsgálata egyszerű és gyors módszer a Hammett–Brown σ^+ konstansok meghatározására. Ugyanakkor azt is megállapíthatjuk, hogy az 1,3-oxazinok és oxazolidinek különböző ϱ értékei egyéb területeken is alkalmazható reális fizikai jelentéssel bírnak.

Kísérleti rész

Valamennyi felhasznált kiindulási anyag kereskedelmi termék volt, kivéve a 2-hidroxi-benzilamint, amelyet irodalmi[16] úton nyertünk.

Az ^1H NMR mérések szobahőmérsékleten, $CDCl_3$-oldatban (3–5 mg/2 cm^3) TMS belső standardot alkalmazva készültek JEOL GX–40 FT NMR spektrométeren. Az adatpontok száma 32K, a söprések szokásos száma 40 (néhány esetben 80) volt. A gyűrű–lánc tautomer arányokat a megfelelő metilén- és metinprotonok integráljai alapján határoztuk meg. Ha ezek a jelen nem voltak megfelelően elkülönülve, úgy más jól elváló jeleket integráltunk.

Az **1a** és **6a** vegyületek IR spektruma Mattson Galaxy 6020 FT–IR spektrométeren $CDCl_3$-oldatban készültek 0,1, 0,05, 0,0025 és 0,004 mol/dm^3 koncentrációban. Annak biztosítására, hogy valamennyi mérésnél azonos számú abszorbeáló molekula legyen jelen, változtatható szélességű KBr-cellát alkalmaztunk.

Általános módszer az aminoalkoholok és piridinkarbaldehidek reakciójára

A megfelelő aminoalkoholt (1 mmol) 10 ml etanolban oldjuk és 107 mg (1 mmol) frissen desztillált piridinkarbaldehidet adunk hozzá. A reakcióelegyet 2 óra szobahőn történő állás után 60°C-os vízfürdőn, csökkentett nyomáson szárazra pároljuk. A termékek többségét olajként kaptuk, ezeket 24 órát vákuumexszikkátorban szárítottuk. A kristályos termékeket egyszer átkristályosítottuk. A hozamok 80% fölöttiek. **2b**: op: 124–126°C (EtOAc); **2c**: op: 161–163°C (EtOH); **3b**: op: 97–99°C (*n*-hexán); **3c**: op: 94–95°C (*n*-hexán); **6c**: op: 126–130°C (*n*-hexán/aceton). Az ^1H NMR spektrumok alapján valamennyi így nyert vegyület tisztasága 97 % fölötti. Valamennyi előállított vegyület mikroanalízise (C, H, N) a számítottnak megfelelő.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a *Finn Tudományos Akadémia Természettudományi Kutató Tanácsának* munkájuk anyagi támogatásáért.

Összefoglalás

A 2-, 3- és 4-piridil szubsztituensek Hammett–Brown elektrofil σ^+ konstansát határoztuk meg néhány arilszubsztituált tetrahidro-1,3-oxazin és oxazolidin $CDCl_3$ oldatban mért gyűrű–lánc tautomerarányaiból. Az ilyen módon nyert σ^+ értékek a korábban szolvolízissel meghatározott adatokkal jó egyezést mutattak a 2-piridilszubsztituens kivételével, mely a korábbi adatok kb. kétszeresének adódott. Ezt az eltérést a gyűrűs forma intramolekuláris hidrogénhidas szerkezetéből adódó extra stabilizáció (kb. 2–3 kJ mol^{-1}) okozza, amelyet FT–IR mérésekkel igazoltunk.

Electrophilic aromatic reactivities via ring-chain tautomerism of tetrahydro-1,3-oxazines and oxazolidines. *F. Fülöp, M. Dahlqvist* and *K. Pihlaja*

Brown's electrophilic σ^+ constants have been determined for 2-, 3- and 4-pyridyl substituents with the aid of the ring-chain tautomeric equilibria of several sets of 2-aryl substituted 1,3-oxazines and oxazolidines at ambient temperature. The σ^+ values so obtained were best comparable to those determined earlier by solvolytic methods except that for 2-pyridyl which was approximately double. This deviation is due to the extra stabilization of the ring form (by ca. 2–3 kJ mol^{-1}) caused by intramolecular hydrogen bonding as indicated by FT–IR measurements.

IRODALOM

1 *H.C. Brown, Y. Okamoto*: J. Am. Chem. Soc., *80.* 4979. 1958.
2 (a)*H. Tanida, T. Irie, Y. Hayashi*: J. Org. Chem., *50.* 821. 1985; (b) *R. August, C. Davis, R. Taylor*: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. *1986.* 1265.
3 *C.D. Johnson*: The Hammett Equation, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1973.
4 *A.F. McDonagh, H.E. Smith*: J. Org. Chem., *33.* 1. 1968.
5 (a)*J.V. Paukstelis, R.M. Hammaker*: Tetrahedron Lett., *1968*, 3557; (b) *J.V. Paukstelis, L.L. Lambing*: Tetrahedron Lett., *1970.* 299.
6 *F. Fülöp, K. Pihlaja, J. Mattinen, G. Bernáth*: J. Org. Chem., *52.* 3821. 1987.
7 *M.A. Alva-Astudillo, N.C.J. Chokotho, T.C. Jarvis, C.D. Johnson, C.C. Lewis, P.D. McDonnell*: Tetrahedron, *41.* 5919. 1985.
8 *F. Fülöp, G. Bernáth, Gy. Argay, A. Kálmán, K. Neuvonen, K. Pihlaja*: közlés alatt.
9 *F. Fülöp, G. Bernáth, J. Mattinen, K. Pihlaja*: Tetrahedron, *45.* 4317. 1989.
10 (a)*R.J. Taylor*: J. Chem. Soc. B, *1962.* 4881; (b) J. Chem. Soc. B, *1971.* 2382.
11 *A.R. Katritzky, I. Pojarlieff*: J. Chem. Soc. B, *1968.* 873.
12 (a)*P.J. Brignell, P.E. Jones, A.R. Katritzky*: J. Chem. Soc. B, *1970.* 117; (b) *C.D. Johnson, A.R. Katritzky, B.J. Ridgewell, M. Viney*: J. Chem. Soc. B, *1967.* 1204.
13 *T.J. Broxton, G.L. Butt, L.W. Deady, S.H. Toh, R.D. Topson, A. Fischer, M.W. Morgan*: Can. J. Chem., *51.* 1620. 1973.
14 *D.S. Noyce, J.A. Virgilio, B. Bartman*: J. Org. Chem., *38.* 2657. 1973.
15 *H.B. Amin, R. Taylor*: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, *1979.* 228.
16 *H.E. Zaugg, A.D. Shafer*: J. Org. Chem., *28.* 2925. 1963.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem
Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1992. IV. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 6.

Habgátlás

LUDÁNYI Béla és RÁCZ György

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1111 Budapest, Egry József u. 20–22.

A habokat felületaktív anyagok stabilizálják, a stabilizált habokat más felületaktív anyagok tönkretehetik. Eredetileg habzó oldatokat felületaktív anyagok a habzásban meggátolhatnak. A hatás minden esetben az eredeti és a hozzáadott anyagok felületrejutásának (adszorpció) és egymásrahatásának eredőjeként jelentkezik.

A habgátlás lehetőségét termodinamikai elvek alapján megítélhetjük, a habgátlás tényleges bekövetkezése azonban nagymértékben függ a mikroszkópikus folyamatok sebességétől és a habverés sebességétől. A mikroszkópikus folyamatokról a cikksorozat harmadik részében fogunk írni, ebben a dolgozatban a habverés sebességének hatását kívánjuk bemutatni.

A habzó oldat rendszerint sokkomponensű elegy, amelyben a felületaktív anyagok egy része esetleg ismeretlen összetételű, továbbá a habgátló ipari termék, amelynek adatai ugyancsak ismeretlenek. Ilyen valóságos esetben tapasztalati úton, a haboztatás körülményeit méretheleyesen modellező laboratóriumi készülékben lehet a habgátlás körülményeit, a gátló anyag optimális koncentrációját megállapítani. A habzás körülményeinek leírásánál a szokásos fizikai kémiai paramétereken túlmenően a buborékoltatás és/vagy a keverés sebességét kell megadnunk. Az [1] alatt ismertetett buborékoltatós-keverős habgenerátor segítségével a gyakorlatban használható eredményeket kaptunk, amikor permetlevek habzását és különféle habgátló adalékok hatását vizsgáltuk[2]. Folyamatos habkeltéssel nem növelhető minden határon túl a hab térfogata (sem a fajlagos felülete), ugyanis a habkeltés előrehaladtával a habhártyák vékonyodnak (a fajlagos felület egyre nagyobb lesz) és ezzel együtt növekszik a hab megszűnésének sebessége. A folyamatos habkeltés eredményeképpen állandósult állapot alakul ki, amelyben a habkeltés és a megszűnés sebessége egyenlővé válnak. Érvényes ez a gátolt habokra is. Természetesen a gátlás kifejeződhet a habkeltés sebességének csökkenésében és/vagy a habmegszűnés sebességének növekedésében. Az alábbiakban olyan modellrendszerek viselkedését mutatjuk be, amelyek vizes oldatban két tiszta felületaktív anyagot, vagy egy tiszta felületaktív anyagot és egy kereskedelmi habgátlót tartalmaznak. Következtetéseinket főleg az állandósult állapotú habok térfogatának és a keverési sebességnek összefüggéséből vonjuk le.

A habkeltés (a keverés és a buborékoltatás) leállítása után a habpusztulást okozó folyamatok ellenhatás nélkül érvényesülnek. A habpusztulás legszembetűnőbb következménye a habfolyadék kicsorgása. Jól habzó oldatok maradéktalanul felhabosodnak, „száraz" hab keletkezik, amelyből a folyadék csak bizonyos idő után kezd kicsorogni. a habverés leállítása és a folyadékkicsorgás kezdete között eltelt idővel (τ_0) is jellemeztük a habokat.

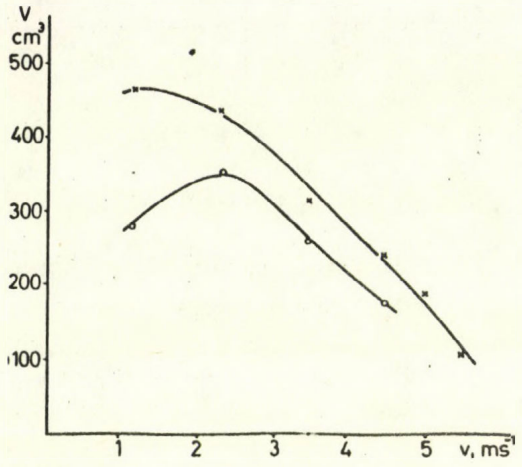
Vegyszerek

Nátrium-dodecil-szulfát, Fluka gyártmány, a hatóanyag több mint 99 %-os. Cetil-piridiniumbromid-monohidrát: technikai minőségű anyagot vízből háromszor átkristályosítottunk. Dodekán, Fluka gyártmány, 99 %-nál nagyobb tisztaságú. Dow–DB 1500 habgátló. Dodecil-alkohol, technikai minőségű minta az Egyesült Vegyiművektől, amely a HPLC analízis szerint 4 %-nyi nagyobb és 9 %-nyi kisebb szénatomszámú homológ alkoholt tartalmazott.

Kísérleti módszer

A kísérleteket 25°C-ra termosztált készülékben végeztük. Az üstbe 20 cm^3 oldatot mértünk be, az oldatba 200 $cm^3 \cdot min^{-1}$ sebességgel levegőt vezettünk, a habot 1,5 mm átmérőjű huzalból készült, függőleges tengely körül forgó keverővel vertük. A keverő fordulatszámát a motor változtatható feszültségével állítottuk be. A diagramokon a keverő kerületi sebességének függvényében adtuk meg a habtérfogatokat. Az oldat, amelynek a habzást a modellkísérletekben gátoltuk, 1 $mmol \cdot dm^{-3}$ koncentrációjú nátriumdodecil-szulfát (a továbbiakban NaDS) volt. Ez a vizsgált sebességtartományban a teljes felhabosíthatóság alsó határának közelében van, ha 0,5 $mmol \cdot dm^{-3}$ koncentrációjú oldatból 1,2 $m \cdot s^{-1}$ keverési sebességgel készítünk habot, akkor az edény alján már állandósult állapotban is marad

folyadék. A keverési sebességet megnövelve a maradék folyadék is felhabosítható, ennek következtében a 0,5 mmol·dm^{-3} koncentrációjú oldatból készült habok térfogata a kerületi sebesség függvényében maximumos görbe szerint változik (1. ábra).



1. ábra

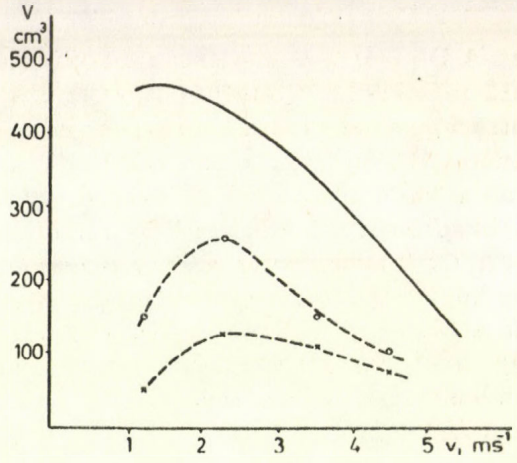
20 cm^3 NaDS-oldatból nyerhető habtérfogat a keverési sebesség függvényében, ×, az NaDS koncentrációja 1 mmol·dm^{-3}, ○, az NaDS koncentrációja 0,5 mmol·dm^{-3}

Kísérleti eredmények

A tiszta, 1 mmol·dm^{-3}-es NaDS oldatból készített habok térfogata a keverési sebesség függvényében monoton csökkent (1. ábra). A habgátló adalékok hatását az 1 mmol·dm^{-3} NaDS-oldat habtérfogatához viszonyítva értékeltük.

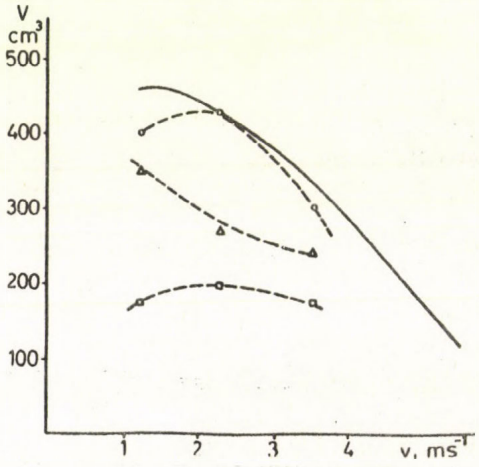
A cetil-piridin-bromid (rövidítve CPB) hatása: Az NaDS anionos, a CPB kationos felületaktív anyag, közös oldatuk felületi feszültsége és kritikus micellakoncentrációja sokkal kisebb, mint a komponenseké külön külön[3], tehát statikus körülmények között egymás felületi aktivitását fokozzák. A közös oldat habzását vizsgálva erős habgátlás mutatkozik (2. ábra).

Az oldatok 1 mmol·dm^{-3} NaDS mellett 0,25 mmol·dm^{-3} CPB-t, illetve 0,5 mmol·dm^{-3} CPB-t tartalmaztak. Ezek az oldatok sokkal rosszabbul habzottak, mint a 0,5 mmol·dm^{-3} koncentrációjú NaDS-oldat, tehát a hatás nem egyszerű „közömbösítés", amelyben a CPB egyenértéknyi NaDS-t kivon a forgalomból. Sokkal inkább gyanakodhatunk arra, hogy a kritikus micellakoncentráció nagymértékű csökkenése miatt a szabad molekulák száma a közös oldatban rendkívül kicsi lett és ezért a felületrejutás sebessége lecsökkent. A keverő által újonnan kifeszített folyadékhártyák nagy része elpattan, mielőtt a lassú adszorpció stabilizálná őket.



2. ábra

A CPB-adalék hatása 20 cm^3 NaDS-oldatból nyerhető hab térfogatára. Az adalék koncentrációja: folytonos vonal: 0, ○: 0,25 mmol·dm^{-3}, ×: 0,5 mmol·dm^{-3}



3. ábra

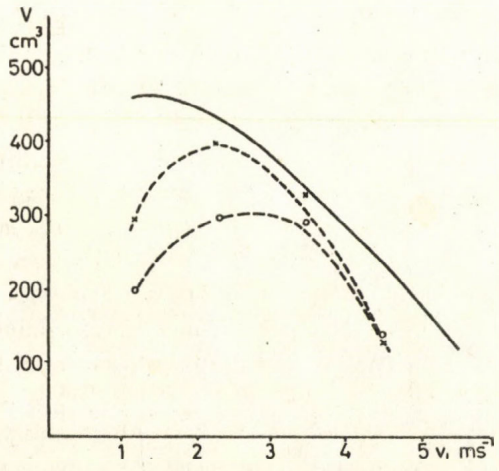
DA-adalék hatása 20 cm^3 NaDS-oldatból nyerhető hab térfogatára. A DA koncentrációja: ○: 0,067 mmol·dm^{-3}, △: 0,133 mmol·dm^{-3}, □: 0,322 mmol·dm^{-3}

A dodecilalkohol (rövidítve DA) hatása: Az 1 mmol·dm^{-3} koncentrációjú NaDS-törzsoldatban DA-ra nézve 0,067; 0,133 és 0,322 mmol·dm^{-3} oldatokat állítottunk elő. Az oldatokból készített habok térfogatát a keverési sebesség függvényében a 3. ábrán mutatjuk be. A leghígabb oldat habzóképessége gyakorlatilag megegyezett a törzsoldatéval, a töményebbeké viszont lényegesen kisebb lett. Amikor a DA habzásra gyakorolt hatását akarjuk megítélni, figyelembe kell venni, hogy a DA képes a NaDS adszorpciós rétegébe beépülni és ezáltal a DA a NaDS habzására kedvezően hat[4], másrészt lényeges az is, hogy habkészítésnél a felületaktív anyagok jelentős százaléka az adszorpciós rétegben helyezkedik el. Mindez előidézheti azt, hogy a híg DA-oldatból az alkohol nagy része adszorbeálódik és így a folyadékfázisban maradó NaDS molekuláris állapota nem változik meg a törzsoldathoz ké-

pest. A DA oldhatósága vízben rendkívül kicsiny, 0,012 mmol·dm^{-3} [5], ezért a nagyobb DA koncentrációjú oldatokban a habzás és az adszorpció ellenére a DA új fázist képez. A DA–víz fázishatáron a NaDS adszorbeálódik és ezzel elvonódik a habképzéstől. A DA habgátló hatása összemérhető a CPB hatásával és ezért valószínűnek látszik, hogy a DA tenzidlekötő hatása is összemérhető a CPB-éval. Ebből arra következtethetünk, hogy az új fázis felülete igen nagy, talán helyesebb lenne az új fázist micellának nevezni, amelyben a DA szolubilizálódott.

A dodekán hatása: 20 cm^3 oldatból készíthető hab térfogatát 100 μl dodekán hozzáadása gyakorlatilag nem változtatta meg. A dodekán aránylag nagy cseppekben diszpergálódik: a hab megtörése után zavaros, gyorsan fölöződő oldatot kapunk. A habzóképesség változatlansága azt sejteti, hogy a durva diszperzió készítéséhez kevés NaDS használódik el, továbbá, hogy a dodekándiszperzió nem habtörő hatású[1]. A diszperziók habtörő tulajdonságait a harmadik részben elemezzük.

A Dow-DB 1500 hatása (rövidítve DOW): A szóbanforgó anyag az ajánlat szerint széles körben alkalmazható, tapasztalatunk szerint a növényvédőszerek habzását a felületaktív anyagtartalomra számítva már 100 ppm (tömeg szerint) DOW észrevehetően gátolja. Ez a mennyiség a NaDS-törzsoldat habzását nem gátolta. Nagyobb DOW-adagokkal is főleg a kis sebességgel keltett habok térfogatát lehetett csökkenteni, a nagy sebességgel kevert habokban a hatás kevésbé kifejezett.



4. ábra

DOW habzásgátló hatása 20 cm^3 NaDS-oldatból készíthető hab térfogatára. +: 0,05 %, o: 0,1 % DOW az NaDS tartalomra vonatkoztatva, folytonos vonal: 0 %

1. táblázat

Folyadékvisszatartási idők, s

Keverési sebesség	Törzsoldat	Adalékok				
		CPB	CPB	DA	Dodekán	DOW
	1,0	0,25	0,50	0,133	100	0,1
m·s^{-1}	mmol·dm^{-3}				μl	%
1,2	0	0	0	0	30	0
2,3	20	25	0	20	35	14
3,5	55	28	0	–	50	30
4,5	80	0	0	–	77	60
5,5	20	–	–	–	–	–

Habfolyadék-visszatartási idő (τ_0)

A felsorolt habtérfogatméréseket követően megmértük a habfolyadék visszatartási idejét. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Említettük, hogy a keverés befejezése után a hab megszűnését okozó folyamatok akadálytalanul működhetnek, tehát ekkor mutatkozhat meg az adalék habtörő hatása. A dodekán- és a DOW-adalékok jelenlétében nemcsak a habtérfogat változása volt jelentéktelen, hanem a τ_0-é is, tehát ezek az első folyadékcsepp megjelenéséig észrevehetően nem befolyásolták a habmegszűnés sebességét. A CPB és a DA jelenlétében mért kis τ_0-ák az imént tárgyalt tenzidelvonó hatással magyarázhatók: a keletkezett hab egyszerűen rossz minőségű és ezért ereszti ki hamar a folyadékot.

Következtetések

A DA- és CPB-adalékok habgátló hatását azzal magyaráztuk, hogy a NaDS az adalékkal a vizes oldatban micellát, vagy ahhoz hasonló asszociátumot képez és ezáltal elvonódik a habképzéstől. Az ilyesfajta habgátlásnak hátrányos vonása, hogy az adaléknak a habképzővel összemérhető mennyiségűnek kell lennie. Sokkal előnyösebb, ha a habgátlóból a habot stabilizáló felületaktív anyaghoz viszonyítva keveset kell adagolni. Ennek a kívánalomnak elvben megfelelnek a heterogén habzásgátlók, mert ezek nem kötődnek sem a felülethez, sem a micellákhoz: a cseppecskék egy-egy hártya tönkretétele után visszakerülnek az oldatba, ahonnan újra „támadhatnak". A DOW-val (amely egy vízben oldhatatlan szilikonvegyület) és a dodekánnal elvégzett kísérletek azt mutatják, hogy a heterogén rendszer létrehozása önmagában még nem elegendő ahhoz, hogy a habot megtörjük. Amennyiben a körülmények nem megfelelőek, akkor egy habtörésre ajánlott anyag is hatástalan maradhat. Megkíséreltük a DOW hatását fokozni azáltal, hogy nem a tiszta NaDS-oldatból készült habba

adagoltuk, hanem a dodekánnal együtt felvert habba. 20 cm^3 törzsoldat, 100 μl dodekán és a NaDS-re számítva 0,05 % DOW elegyéből ugyan sikerült habot verni, de a hab térfogatát már nem tudtuk lemérni, mert a fedő érintése alatt a hab összetört. Ez a jelenség kifejezetten habtörő hatásra vallott.

Ezúton nyilvánítjuk ki köszönetünket az *OTKA*-tól kapott és 359. szám alatt nyilvántartott támogatásért, amely lehetővé tette ennek a munkának elvégzését.

Összefoglalás

Nátrium-dodecil-szulfát oldatok habzását vizsgáltuk cetil-piridin-bromid (CPB), dodecilalkohol (DA), dodekán és DOW–DB 1500 jelenlétében. A CPB és a DA habgátló hatású, a dodekán hatástalan, míg a dodekán és a DOW együtt erősen habtörő hatású.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1992. III. 23.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 30.

Antifoam effect. *B. Ludányi* and *G. Rácz*

The foamability of sodium-dodecylsulfate solutions was measured in the presence of cetyl pyridinium bromide (CPB), dodecyl alcohol (DA), dodecane and Dow-DB 1500. The CPB and DA showed antifoam effect, dodecane was ineffective, but dodecane and DOW together displayed strong defoaming effect.

IRODALOM

[1] *Rácz Gy., Koczó K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 460. 1990.

[2] *B. Ludányi, Zs. Dombay, Mrs G. Szabó*: 20th Hungarochem Conference, 6. July, 1990, Keszthely *Ludányi B., Dombay Zs.*: Növényvédőszeranként, 1991. szeptember 23., Boglárlelle

[3] *M.J. Schwuger*: Interfacial Aspects of Surfactant/Pollutant Interactions in the Environment, előadás a Magyar Kémikusok Egyesületében, 1992. március 2.

[4] *J.J. Bikerman*: Foams, Springer Verlag

[5] *J.M. Sörensen, W. Arlt*: Liquid-liquid Equilibrium, Data Collection Dechema, Frankfurt/Main, 1979

Izotópgerjesztéses röntgenfluoreszcencia alkalmazása véralkotó nyomelemek analízisére

GRESITS Iván, TÖLGYESI Sándor, NAGY Lajos György és SOLYMOSI József

BME Fizikai Kémiai Tanszék, 1111 Budapest, Egry József u. 20–22.

A biológiai rendszerekben található nyomelemek anyagcseréjének megismerésére irányuló új műszeres analitikai eljárások megnövelték annak lehetőségét, hogy a biológiai anyagok nyomokban levő elemei is meghatározásra kerüljenek.

A röntgenfluoreszcencia — mint korszerű műszeres analitikai módszer — jól alkalmazható a biológiai rendszerek nyomelem analízisében, elsősorban kvalitatív meghatározások gyors és pontos eszköze lehet.

A módszer a különböző analitikai eljárások közül kitűnik a rendkívüli mátrixfüggőségével, ennek következtében a konkrét elemzési metodikát minden egyes mátrixfajtára egyedileg kell kidolgozni[1,2].

Az izotópgerjesztéses, energiadiszperzív röntgenfluoreszcenciás mérőrendszert biológiai mátrixokban levő nyomelemek analízisére alkalmaztuk. Az analitikában általában szokásos hosszú előkészület nélkül, adott mérési idő alatt roncsolásmentes eljárással nyomelemek széles skáláját mutattuk ki.

A röntgenfluoreszcenciás módszer hátrányos tulajdonsága az, hogy főképp a mátrixhatás miatt, a mennyiségi kiértékelés nehéz és bonyolult[3]. A klasszikus mennyiségi meghatározási modellek mellé jól illeszthető, egyszerű, rutinszerűen alkalmazható, kevés hibalehetőséget tartalmazó, referenciaanyagokkal történő összehasonlításon alapuló meghatározási módszert dolgoztunk ki.

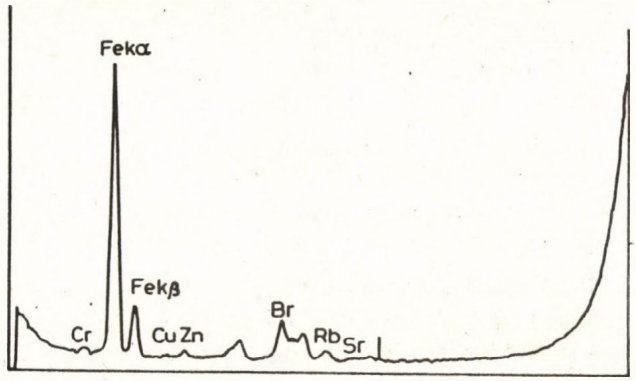
Kísérleti rész

Standardok és minták

A standardok az IAEA (International Atomic Energy Agency) által kibocsátott, hiteles műbizonylattal ellátott, liofilizált humán és állati vérminták. Az összetételre vonatkozó adatok különböző laboratóriumok több egymástól független módszerrel történt elemzési adatainak átlagértékei[6,7].

Két referenciaanyaggal dolgoztunk:

A-13 jelű humán vérliofilizátum (1. ábra), A-2 jelű, amely állati vérliofilizátum.



1. ábra

Elemzett minták: humán vér: 5 db (liofilizált)

humán vérfrakciók: Chon féle eljárással szeparált, gyógyászati célra alkalmazott nagytisztaságú vérfrakciók (szérum, hemolizált albumin, nem hemolizált gamma-globulin).

állati vér: nyúlvér, szarvasmarhavér és szarvastehénvér.

A referenciaanyagok, valamint a minták poralakú liofilizátumok, szemcsenagyságuk kisebb, mint 0,005 mm. 0.3 g súlyú, 10 mm átmérőjű, 3 mm vastag tablettában formáztuk, majd 5 percig tartó 200 MPa nyomáson préseltük őket.

A geometriai és mérési paraméterek minden vizsgált minta esetében azonosak voltak.

Készülék

NZ–88 röntgenfluoreszcenciás mérőfej;

NV–809 hűtött, kiszajú előerősítő;

NZ–870 röntgen analóg jelprocesszor (analóg erősítő és jelformáló);

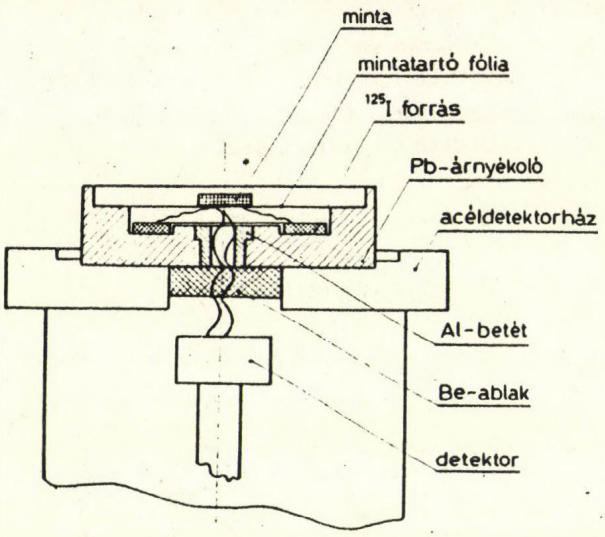
Canberra S–100 sokcsatornás amplitúdóanalizátor;

IBM AT kompatibilis számítógép perifériákkal.

Az NZ–88 röntgenfluoreszcenciás mérőfej egy egységben tartalmazza a sugárforrást és a félvezető detektort.

A gerjesztőegység ólomárnyékolásában a radioizotópos sugárforrás ^{125}I rövid felezési idejű,

gyűrű alakú izotóp. A félvezető detektor hűtött térben elhelyezett 20 mm² felületű, 3 mm vastag, lítiummal driftelt kristály (2. ábra).



2. ábra

A töltésérzékeny előerősítő két fokozatú, amelynek első fokozata egy FET tranzisztor, a második lépcső ötszörös erősítést ad. Az analóg előerősítő és a jelformáló MTA ATOMKI gyártmány, amelyen időfüggő jelformálást alkalmaztak. Az analóg jelátalakító kimenetén az analizátor számára pontosabban feldolgozható négyszögimpulzusok jelennek meg. Az analóg jelfeldolgozó lánc kimenetén megjelenő impulzussorozat amlitúdó-eloszlásának és -intenzitásának meghatározására sokcsatornás analizátort használunk. Az analizátorkártya 2 × 8192 csatornás analizátor, amely kezelőszervet nem tartalmaz, minden kezelés a szoftverből történik. Az adatfeldolgozást IBM AT számítógéppel, ON LINE üzemmódban végezzük. A spektrum kiértékelésére használt szoftver megkeresi a valószínűsíthető csúcsok helyét, energiaértéket rendel hozzá, és meghatározza a csúcsintegrálokból az elem vonalának intenzitását. Csúcshatárok és csúcsmaximum kijelölése után a program összegzéses csúcsterületet számol.

Módszer

A véranalízis mennyiségi meghatározásának alapját az adott összetételű stabil, homogén összehasonlító referenciaanyagok használata képezte. A referenciaanyagokkal a mérőrendszer adott feladatra történő alkalmazhatóságát, kalibrálását és a mérési adatok megbízhatóságát teszteltük.

1. táblázat
Mérési adataink összesítése

Standard referenciaanyagok

Kimutatott elemek	A-13 jelű IAEA minta Koncentráció μg/g Közölt	Mért	A-2 jelű IAEA minta Koncentráció μg/g Közölt	Mért
Fe	2400,0	2415,0	3410,0	3049,0
Cu	4,3	4,8	45,0	41,3
Zn	13,0	13,4	89,0	112,0
Br	22,0	22,0	–	10,7
Se	0,24	0,40	0,59	–
Rb	2,3	1,85	–	2,1
Sr	0,59	0,5	–	2,07

Liofilizált emberi vérminták[4]

Kimutatott elemek	Koncentráció μg/g 1	2	3	4	5
Fe	2135,0	3570,0	2870,0	3633,0	2660,0
Cu	6,8	8,4	7,7	16,8	6,3
Zn	34,3	55,3	35,7	18,8	20,3
Br	31,5	44,1	50,4	25,2	35,8
Se	–	3,5	4,2	7,7	5,6
Rb	18,2	40,0	20,3	15,4	35,7
Sr	–	0,32	0,63	2,1	4,9

Humán vérfrakciók[5]

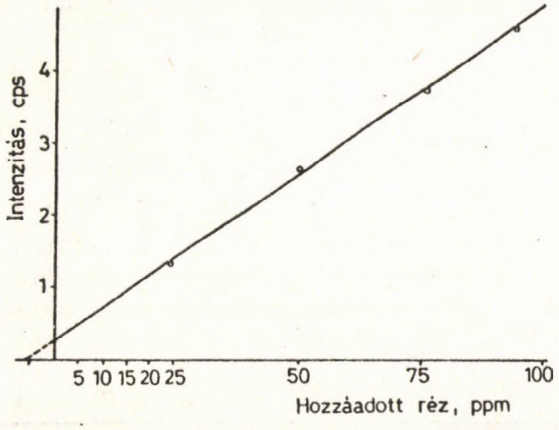
Elem	Koncentráció μg/g Szérum	Hemolizált albumin	Nem hemolizált albumin	Nem hemolizált gamma-globulin
Fe	16,72	49,0	34,8	8,1
Cu	18,54	1,65	3,03	–
Zn	6,7	5,8	12,2	23,8
Br	39,7	3,96	6,64	4,56
Rb	4,15	0,36	–	–
Sr	1,28	0,44	0,88	0,71

Állati vér

Elem	Koncentráció μg/g Nyúlvér	Szarvasmarhavér	Szarvastehénvér
Fe	2980,0	2926,0	4256,0
Cu	29,1	21,0	48,3
Zn	40,1	14,9	71,6
Br	28,7	39,6	28,8
Rb	7,3	9,3	12,2
Sr	–	0,3	3,3

Az A-13 és A-2 jelű IAEA (Nemzetközi Atomenergia Ügynökség) által garantált referenciaanyag műbizonylatában felsorolt elemek mennyiségi adatait belső standard meghatározási módszer alkalmazásával kontrolláltuk. Kalibráló sorozatot készítettünk: 25, 50, 75 és 100 ppm-et adagoltunk minden meghatározandó elemből homogénen. Tablettaalakban formáztuk és 36.000 sec mérési idővel mértük az általunk kiépített XRF mérőrendszeren a sorozat tagjainak elemösszetételét (1. táblázat). A számítógépes kiértékelés eredményei azt mutatták, hogy a meghatá-

rozott elemek és azok koncentrációja hibahatáron belül megegyezik az IAEA mérési adataival. Ez a tény képezte a mérőrendszer véranalitikai feladatra történő alkalmazhatóságának bizonyítását, valamint a véralkotó elemek mennyiségi meghatározásának referenciaanyagokkal történő összehasonlításán alapuló módszer adaptálási lehetőségét.



3. ábra

Addíciós adagolással meghatároztuk az analizált elemekre (Fe, Cu, stb.) vonatkozó analitikai érzékenységet az adott vérmátrixban, azaz az egységnyi koncentrációra eső jelszámnövekedést (3. ábra). Hasonlóan a nemzetközi standardokhoz a mintákat is addíciósan adalékoltuk. Az analizálandó és az etalonként használt nemzetközi standard referencia-vérmátrixokkal röntgenfluoreszcenciás szempontból kísérletileg összehasonlítottuk a koherens és inkoherens reflexiót az adszorpciós koefficiensek adott energiáival. Megállapítottuk, hogy a minták és az etalonok közötti eltérés a nukleáris szórás által determinált hibahatárokon belül volt. Így a minták standard addíciós módszerrel számított, valamint az etalon összehasonlító méréséből adódott elemkoncentráció értékeinek különbségét elhanyagolhatónak találtuk (1. táblázat).

Eredmények és értékelésük

A mérési adatok alapján levonható az a következtetés, hogy a mérőrendszer jelenlegi kiépítettségében alkalmas a vérmintákban levő nyomelemek minőségi — és IAEA standard mintákkal történő összehasonlítás alapján — mennyiségi meghatározására.

Összességében megállapítható, hogy a röntgenfluoreszcencia, mint sokelemes analitikai módszer — a maga korlátaival — eredményesen felhasználható a biológiai rendszerek nyomelemtartalmának vizsgálatára. A mennyiségi kiértékelés nehézsége áthidalható nemzetközi standard mintákkal történő összehasonlítással, és ez gyors, pontos és roncsolásmentes analízist tesz lehetővé. Ezen közleményben kitértünk a nemzetközi gyakorlatban ritkán használt ^{125}I gerjesztőforrás biológiai rendszerekben történő alkalmazhatóságára, és bemutattuk a vérminták esetében Fe, Cu, Zn és egyéb nyomelemek meghatározásának lehetőségét röntgenfluoreszcenciás analízissel.

Összefoglalás

A publikációban ismertetésre került az izotópgerjesztéses energiadiszperzív röntgenfluoreszcenciás berendezéssel biológiai minták nyomelemtartalmának mennyiségi és minőségi analízise.

Bemutattuk a mennyiségi meghatározás alapját képező IAEA standard minták röntgenfluoreszcenciás analitikában való alkalmazásának elvi lehetőségét és annak gyakorlati megvalósítási módszerét.

A biológiai minták analízisére bemutatott alkalmazási terület a véranalízis, ahol véralkotó nyomelemek roncsolásmentes eljárással határozhatók meg.

Application of radioisotope-excited x-ray fluorescence to the determination of trace elements in blood. *I. Gresits, S. Tölgyesi, L.Gy. Nagy* and *J. Solymosi*

A radioisotope-excited energy-dispersive x-ray fluorescence system has been constructed and used for the analysis of blood samples for trace elements.

The possibility of the determination of trace elements in blood by x-ray fluorescence based on comparison with standard reference materials has been outlined and the applicability of the method demonstrated by the analysis of blood samples. The method enables fast, non-destructive direct analyses to be carried out without lengthy sample pretreatment on the routine basis.

IRODALOM

[1] *K. Siegbahn*: Alfa-, Beta-, Gamma-ray Spectroscopy, North Holland Publishing Comp. Amsterdam, 1965.

[2] *V. Delgavo, L. Gonzales, A. Lopez, P. Moram*: X-ray Spectrom, *16*. 143. 1987.

[3] *I.M.F. Don Santos, C.A.N. Conde*: X-ray Spectrom, *16.* 217. 1987.

[4] *Gresits I.*: Kandidátusi értekezés, 1985.

[5] *Tölgyesi S.*: Szakdolgozat, 1990.

[6] International Atomic Agency Report on Intercomparison IAEA/V-10, 1985. July Vienna.

[7] International Atomic Agency: Intercomparison runs reference materials, 1988 Vienna.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1992. I. 24.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 31.

Műszaki újdonságok

Biokatalitikus szelektív mérőcella injektációs mérésekhez

TARCALI József, NAGY Géza és PUNGOR Ernő

Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Analitikai Kémiai Tanszéki Kutató Csoportja; Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, 1111 Budapest, Gellért tér 4.

Féligáteresztő falú mikrokapillárisok több évtizede kaphatók a kereskedelemben. Segítségükkel gyakran speciális feladatok újszerű megoldására kínálkozik lehetőség. Gyakran alkalmazzák ezeket a kétszáz μm külső átmérőnél alig vastagabb flexibilis, üreges szálakat — legtöbbször kötegbe fogva — dialízises elválasztásokban, pl. művese kezeléseknél, ipari sótalanítási műveleteknél.

A dialízisszálak érdekes alkalmazást nyernek különböző élettani vizsgálatokban. Segítségükkel olyan mikroméretű mintavevők készíthetők, amelyek élő kísérleti állatok szervezetének kivánt részébe juttatva alkalmasak dialízis és perfúzió segítségével az illető terület extracelluláris teréből mintát venni további feldolgozás ill. analízis céljára[1–3]. Érdemes itt megjegyezni, hogy ilyen mintavevő már a kereskedelemben is beszerezhető.

A biokatalitikus elektrokémiai érzékelők kutatása rendkívül intenzív napjainkban[4,5]. Az érzékelők kialakításakor a biokatalizátort az alapérzékelő mérőfelületén immobilizálják. A különböző immobilizálási módszerek között talán legegyszerűbben alkalmazható az oldatfilmszerkezetű reakcióréteg távozásának dialízisfilmmel történő meggátlása.

Kézenfekvő volt megvizsgálni, hogy a dializáló szál belsejébe vezetett biokatalitikus sajátságú oldat és megfelelő alapelektród segítségével készíthető e megfelelő szelektív mikroérzékelő. A közlemény a vizsgálattal kapcsolatos kísérleti eredményeinkről ad áttekintést.

A biokatalitikus érzékelők tanulmányozása, alkalmazása során mind inkább népszerűvé válik az injektációs méréstechnika (FIA)[6–9]. Ezért az elektród készítésre irányuló munkánkban az injektációs mérésekben jól használható mérőcella kialakítását tűztük ki célul.

Kísérleti rész

Felhasznált anyagok: A mérésekhez analitikai tisztaságú vegyszerekből készítettünk oldatokat. A reakciófilm készítésére használt enzimek a Sigma cég termékei voltak. A glükóz-oxidáz (EC 1.1.3.4) aspergillus nieger-ből (type II–S), az alkohol-oxidáz (EC 1.1.3.13.) candida boidiniiből készült.

A glükóz modellanyaggal történő vizsgálatoknál 0.1 mol/dm^3 koncentrációban nátriumkloridot tartalmazó pH=6.0 acetát-puffer alapoldatot, míg az alkohol modellanyag esetében azonos nátriumklorid-koncentrációjú, pH=7.5 foszfát puffert használtunk.

Spectapore HF (SPECTRUM med. ind., USA ; falvastagság 11 μm, külső átmérő 200 μm, kizárási molekulatömeg 5000) dializáló szálat használtunk a cella készítéséhez.

Mérőműszerek: Az amperometriás mérésekhez Princeton Applied Research gyártmányú, 174A típusú polarográfot kapcsoltunk a mérőcellához. A polarográf rekorderkimenetéhez Radelkis OH–850 típusú regisztráló csatlakozott. Az oldatok mozgatásáról LKB 12000 Varioperpex perisztaltikus szivattyú, illetőleg egy, a laboratóriumunkban elkészített kétcsatornás perisztaltikus szivattyú gondoskodott.

Vonatkozási elektródként belső részén kloridozott ezüst csődarabot iktattunk az analíziscsatorna végső szakaszába. Az állandó elektródpotenciál biztosítása érdekében az áramló oldatokban 0.1 mol/dm^3 koncentrációban nátriumkloridot alkalmaztunk. Segédelektródként a mérőcellába épített rozsdamentes acél csődarabok közül az áramló oldat elvezetésére szolgálót kapcsoltuk.

A kialakított mérőcella működése, felépítése

A mérőcella működése az alábbi biokatalitikus folyamaton alapul:

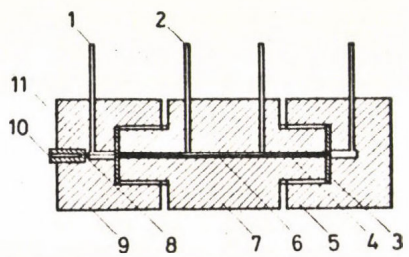
$$\text{Szubsztrát} + O_2 + H_2O \xrightarrow[\text{enzim}]{\text{oxidáz}} \text{Termék} + H_2O_2$$

A reakció hatására keletkező hidrogén-peroxid detektálásán keresztül van lehetőség a szubsztrátkoncentráció mérésére. Az atmoszférikus levegővel érintkező oldatokban rendszerint viszonylag nagy az oldott oxigén koncentrációja. Így a reakció sebessége kicsiny szubsztrátkoncentrációk esetén független az oxigénkoncentrációtól.

Számos analitikai eljárás, enzimelektród működik a fentiek alapján. A leggyakrabban ezek amperometriás detektálást alkalmaznak. Konstans elektródpotenciál mellett mérik a hidrogénperoxid elektrokémiai reakciója során kapott áram intenzitását. A mérőcella készítésekor hasonló megoldást választottunk. Azaz az analitikai jelet az alapelektródként használt platinaszál felületén lejátszódó alábbi elektrokémiai reakció szolgáltatja:

$$H_2O_2 - 2e = H_2O + 1/2\ O_2$$

Napjainkban az oxigén és különböző szubsztrátok közötti hidrogén-peroxid terméket eredményező oxidációs folyamat szelektív katalízisét végző ismert enzimek száma jóval meghaladja a harmincat. Így a mérőcella elvileg, az enzim katalizátor változtatásával viszonylag nagyszámú különböző anyag mérésére tehető alkalmassá.



1. ábra

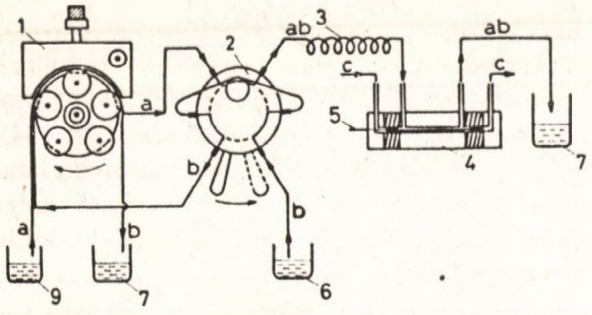
A dializálószálas átfolyó mérőcella vázlatos rajza.
1 – enzimoldat-vezető cső, 2 – áramló alapoldatot bevezető cső, 3 – teflontömítés, 4 – dializáló szál, 5 – és 9 – záró sapka, 6 – alapoldat vezető csatorna, benne az enzimoldatfilmet és a munkaelektród huzalt tartalmazó dializáló szál (cső a csőben), 7 – hengeres középső cellarész, 8 – ragasztó, 10 – réz érintkező, 11 – Pt-szál munkaelektród.

A munkánkban kialakított mérőcella felépítése az 1. ábrán látható. A cella egy 20 mm átmérőjű, összesen 40 mm hosszú hengeres plexitömb. A cellatest maga három részből áll. A középső rész tengelyén át 1.5 mm átmérőjű furat halad. Ehhez a központi oldatvezető csatornához a plexihenger palástján át készített furatokba ragasztott rozsdamentes acélcsövek csatlakoznak. A csövek segítségével a középső rész csatornáján át folyamatosan áramoltatható az analizálandó mintaoldat. Az oldatot kivezető acélcső szolgált — mint azt már említettük — segédelektródként. A középső részhez sapkaszerűen csavarmenettel, tömítő koronggal illeszkedő záró korongok csatlakoznak. A központi oldatvezető csatorna a zárókorongokban csak 5 mm-en keresztül folytatódik, vakon végződik. A furat vége előtt a palástón keresztül menő egy-egy furat, az abba ragasztott rozsdamentes acélcső biztosít kapcsolatot a zárókorongok furata és a külvilág között. A középső rész központi oldatvezető csatornájában helyezkedik el a 200 μm átmérőjű dializáló szál. Ezt a csatornába úgy ragasztottuk be, hogy a központi csatorna végeit a ragasztó tömege lezárja. Az oldalról bevezetett oldat így a dializáló szálat körülvéve áramlik és kénytelen a kivezető csövön távozni. Nem kerülhet a zárókorongok furataiba. Az egyik zárókorong véglapjának centrumában vékony furatot készítettünk. Ezen át a dializáló szál belsejébe 80 μm átmérőjű platinahuzalt vezettünk amelynek egyik végét megfelelő, rézből készült elektromosan csatlakozó tüskéhez forrasztottuk. A tüskét és a platinahuzalt a zárókorong furatába ragasztottuk. A platinahuzalt kapcsoltuk a mérőműszerhez amperometriás munkaelektródként.

Beépítés előtt a platinahuzalt kloroform–ciklohexanon 1:1 oldószereleggyel készített 5%-os cellulóz-acetát-oldatba mártottuk és megszárítottuk. Így felületén vékony mechanikus védőréteget alakítottunk ki. Ezen a hidrogén-peroxid képes átdiffundálni, nagyobb molekulák átjutása azonban erősen gátolt.

Az összeállított cella dializáló szálának belsejébe a zárókorongok oldatvezető csövein át Hamilton fecskendővel juttathatunk enzimkatalizátor-oldatot.

A biokatalitikus mérőcellát injektációs mérőrendszerbe építve vizsgáltuk. Az összeállított mérőrendszer vázlatos rajza a 2. ábrán látható. Perisztaltikus szivattyú (1) egyik csatornája biztosítja az alapoldat áramlását. Másik csatornája az injektor (2) mintahurkának feltöltését végzi. Az injektort elhagyó alapoldatáram diszperziós csőspirálon (3) át jut az előzőekben leírt dializálószálas biokatalitikus átfolyó cella (4) oldatvezető csatornájába, onnan a lefolyóba (7). A diszperziós szakaszt 100 cm hosszú 0.5 mm belső átmérőjű tefloncsőből készítettük feltekercselve azt



2. ábra

Az alkalmazott áramló oldatos mérőrendszer vázlatos rajza.

1 – perisztaltikus szivattyú, 2 – injektor, 3 – diszperziós csőkígyó, 4 – dializálószálas mérőcella, 5 – munkaelektród elektromos kivezetése, 6 – mintaoldat.

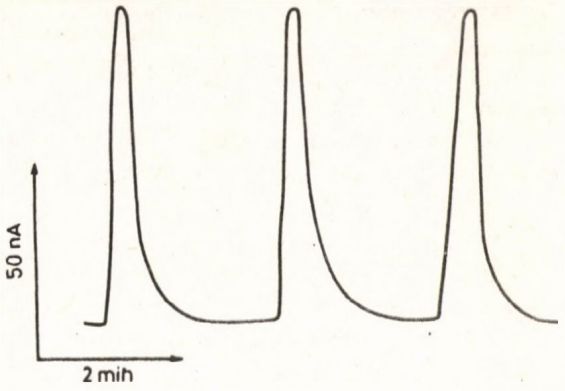
a – az alapoldat, b – a mintaoldat, c – az enzimoldat útját jelöli.

egy 4 mm átmérőjű üvegcsőre. A cella és a lefolyó közötti csőszakaszba olyan rövid, ezüstkapillárist (10) iktattunk vonatkozási elektródként, amelynek belső felületét elektrolitikusan ezüstkloridréteggel vontuk be.

A mérőcella működésének vizsgálata

A cella működését három különböző modellanyaggal, az egyes anyagok oxidációját katalizáló megfelelő három különböző enzimkatalizátor felhasználásával vizsgáltuk. A mérések során a mérőrendszeren át 0.5 ml/perc térfogatárammal alapoldatot áramoltattunk. 20, 50 és 250 μl térfogatú, ismert koncentrációjú modellanyagdózisokat injektáltunk. A mérések megkezdése előtt 10 μl térfogatú enzimoldatot készítettünk és ezzel lehetőleg buborékmentesen megtöltöttük a dializáló szál belsejét. A platinaszál-munkaelektródra +0.6V polarizációs potenciált kapcsolva, a stabil alapvonal kialakulása után, folyamatosan regisztráltuk a voltammetriás áram intenzitását.

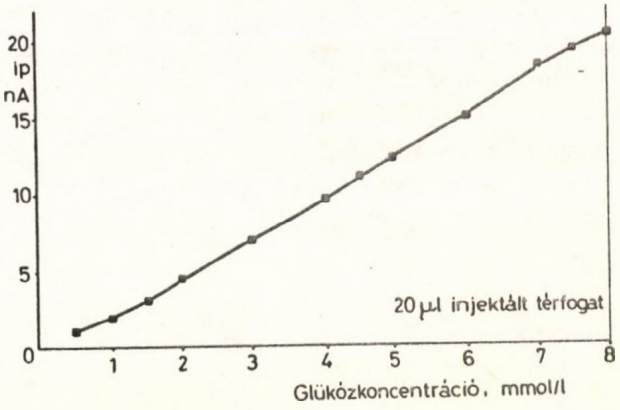
Mindkét vizsgált modellanyag (glükóz és etanol) esetében megfelelő koncentrációjú szubsztrátot tartalmazó oldat injektálása után, jól mérhető csúcsok jelentkeztek a regisztrátumon. A 3. ábra 10 mmol/dm^3 koncentrációjú etanololdat injektálása után nyert regisztrátumot mutat. Látható, hogy egy méréshez az adott áramlási viszonyok mellett kb. 150–180 s időre van szükség. Ez kedvezőtlennek tűnik az injektációs (FIA) mérések nagy analízissebességéhez viszonyítva. Azonban, ha meggondoljuk, hogy a munkaelektródot álló oldat veszi körül ez a mérési idő nem tekinthető hosszúnak. A kis méretekből adódó viszonylag nagy diffúziós sebességnek köszönhető valószínűleg, hogy nem következik be a csúcs nagyobb méretű „elfarkosodása".



3. ábra

250 μl térfogatú, 10 mmol/dm^3 koncentrációjú etanololdatok injektálásakor kapott áramerősség–idő regisztrátum.

Megvizsgáltuk mindkét anyag esetében a csúcsáram-intenzitás–koncentráció függvényt. A kapott kalibrációs görbék glükóz esetében 30–80 mmol/dm^3 koncentrációkig lineárisak. Etanol esetében 0.1–20 mmol/dm^3 tartományban kaptunk lineáris kalibrációs görbét.



4. ábra

A mérőcellával készített glükóz kalibrációs görbe. Injektált dózis: 20 μl, alapoldat áramlási sebesség: 1.0 ml/min, enzimoldat-koncentráció: 2 mg/10 μl.

A 4. ábra egy, a dializálószálas mérőcellával kapott glükóz kalibrációs görbét mutat be. Hét egymásutáni injektálás után kapott csúcsok relatív szórása 1 mmol/dm^3, koncentrációjú standardok injektálásakor ±0.8–2% közötti értéknek adódott a különböző mérések során.

Az alsó méréshatár becslésekor az alapvonal szórásának kétszeresét (2σ) vetítettük a kis koncentrációjú oldatoknál kapott kalibrációs görbe nulla koncentráció irányában meghosszabbított szakaszára. Glükóz esetében 1.8–4 μmol/dm^3

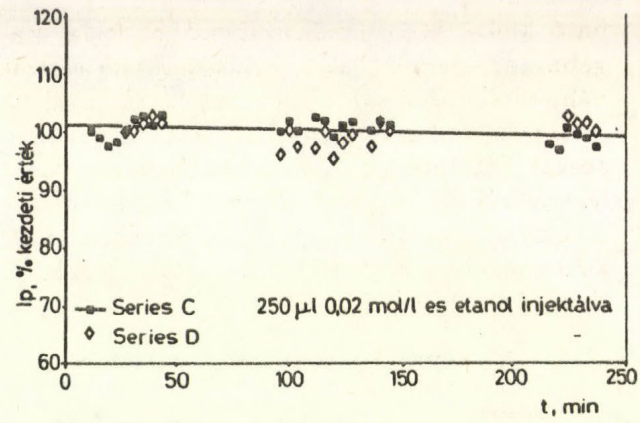
méréshatárértéket észleltünk különböző mérések során.

Etanol mérésekor az alkalmazott enzimkészítmény esetében az alsó méréshatárt 0.1–0.5 mmol/dm^3-nek találtuk. A jelentősen kedvezőtlenebb méréshatár arra utal, hogy az alkalmazott enzimkészítmény aktivitása erősen lecsökkent.

Enzimelektródok esetében mindig fontos kérdés a stabilitás. A dializálószálas mérőcella esetében használat után célszerű az enzimoldatfilmet a dializáló szál belsejéből gondosan kimosni. Ellenkező esetben a viszkózus oldat beszáradásával könnyen eltömődhet a szál belseje. A cella előnye nem az immobilizált enzimfilm hosszú életében rejlik. Sajátos tulajdonsága gyors és egyszerű üzembehelyezhetősége, ami olyankor lehet különösen előnyös, ha viszonylag ritkán szükséges nem túl nagyszámú mintát elemeznünk.

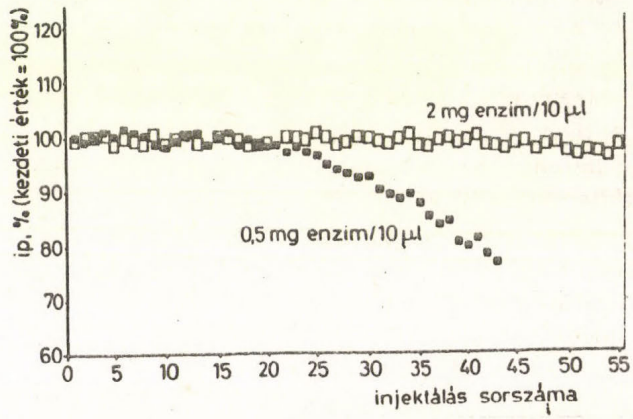
A fentiek alapján nyilvánvaló, hogy csak a rövid idejű működési stabilitás vizsgálatának van jelentősége. A vizsgálat során úgy jártunk el, hogy azonos, glükóznál 1 mmol/dm^3, etanol modellanyagnál 20 mmol/dm^3 koncentrációjú oldattérfogatokat (50, ill 250 μl) injektáltunk egymásután rendszerint 3 percenként és megfigyeltük az egymásutáni csúcsok magasságának változását. A kezdeti három érték átlagától való százalékos eltérést vizsgálva hosszabb rövidebb idő után csökkenést észleltünk. Az elektródot addig tekintettük stabilnak míg az első olyan csúcs nem jelentkezett amelynek magassága az eredeti magasság 95%-ánál kisebb ($(i_0 - i_n) > 0.05 \cdot i_0$). A frissen készített enzimoldatok esetében a fenti csökkenés gyakran 20–40 injektálás után sem jelentkezett. A cellából visszanyert, egy két napot fecskendőben, hűtőszekrényben tartott „visszacirkuláltatott" oldatok esetében az elektród kevésbé mutatkozott stabilnak, 9–11 injektálás után a jel a kritikusnak választott határ alá csökkent. Ennek megfelelően használat közben célszerű 10–11 elemzendő minta közé egy egy kalibráló standard injektációját beiktatni. Ilyen „visszacirkuláltatásnak" a jelentősen drágább és egyben kevésé stabilnak ismert alkoholoxidáz és más, itt mem vizsgált enzimek (pl. koleszteroloxidáz) oldatok esetében van nagyobb jelentősége. Egymás után injektált alkoholtérfogatok hatására kapott csúcsok relatív csúcsmagassága és az enzimoldat bejuttatása óta eltelt idő közötti függvénykapcsolatot mutat az 5. ábra.

Glükózoxidáz esetén megvizsgáltuk, hogy az alkalmazott enzimoldat koncentrációja hogyan befolyásolja a cella munkastabilitását. A 6. ábra különböző enzimkoncentrációk mellett készített



5. ábra

A mérőcella stabilitásának vizsgálata etanol mérésekor. Injektált dózis: 250 μl 20 mmol/dm^3 etanol oldat, áramlási sebesség: 1.0 ml/min.



6. ábra

Az injektáláskor kapott csúcsok relatív magassága és az injektálás sorszáma közötti függvénykapcsolat két különböző enzimkoncentráció esetében. Injektált dózis 50 μl, 1 mmol/dm^3 koncentrációjú glükózoldat. Áramlási sebesség 1.0 ml/min.

relatív csúcsmagasság–injektáció sorszám görbét mutat. Látható, hogy a 0.5 mg/10 μl-es oldat esetében a stabilitás kisebb, mint a nagyobb koncentrációjú (2 mg/10 μl) oldatnál. Nagy enzimkoncentráció alkalmazása egyrészt az analízis fajlagos költségét növeli, másrészt a nagy viszkozitású oldat könnyen eltömheti a dializáló szál belső csatornáját. 1–2 mg/10 μl enzimkoncentráció alkalmazása látszik célszerűnek.

A munka az *OTKA* anyagi támogatásával készült. (459/87)

Összefoglalás

Injektálásos mérésekhez (FIA) használható átfolyó mérőcella kifejlesztéséről számol be a közlemény. A cella amperometriás elven működik. Egyszerűen megújítható, sokoldalúan alkalmaz-

ható biokatalitikus munkaelektródot foglal magába. Az elektród az átfolyó analizáló csatornába merülő dializáló szálból, az annak belsejébe juttatott oxidáz enzim-oldatfilmből és cellulózacetát védőréteggel bevont platinahuzal alapelektródból áll. A mérőcella két különböző modellanyag — glükóz és etanol — esetében jól alkalmazhatónak bizonyult kis oldattérfogatokban történő koncentrációmérésre.

Selective biocatalytic measuring cell for FIA measurements. *J. Tarcali, G. Nagy* and *E. Pungor*

A flow through measuring cell developed for FIA measurements is described. The cell works by detecting amperometrically the hydrogen peroxide formed in enzyme catalyzed oxidation reactions of different substrates. The cell contains an easy to renew biocatalytic working electrode. The electrode consists of a thin, hollow dialysis fiber introduced into the flow analysis channel, enzyme solution film pumped inside the fiber, and a thin platinium wire coated with a cellulose acetate protective layer — base sensor — housed inside the hollow fiber. The measuring cell was found in case of two different model compounds — glucose and ethanol — well suited for concentration determinations in small volume solution doses.

IRODALOM

[1] *S.A. Wages, W.H. Church, Jr. J.B. Justice*: Anal. Chem., *58.* 1649. 1986.

[2] *V. Tossman, U. Ungerstedt*: Neurosci Lett. Suppl., *7.* S479. 1981.

[3] *J. Tarcali, G. Juhász, G. Nagy, E. Pungor*: in 1st Bioelectroanal Symp. Mátrafüred 1986, E. Pungor Ed. Akadémiai Kiadó, Budapest, p. 389-405. 1987.

[4] *M.A. Arnold, M.E. Meyerhoff*: CRC. Crit. Rev. Anal. Chem., *20.* 149. 1988.

[5] *F. Scheller, F. Schubert*: Biosensoren, Akademic Verlag, Berlin, 1989.

[6] *G. Nagy, Zs. Fehér, E. Pungor*: Anal. Chim. Acta, *52.* 47. 1970.

[7] *J. Ruzicka, E. Hansen*: Flow injection Analysis, 2nd ed. Wiley. New York, 1988.

[8] *E. Pungor, G. Nagy, Zs. Fehér*: J. Electroanal Chem., *75.* 241. 1977.

[9] *E. Dominguez, B. Hahn Hägerdal, G. Marko-Varga, L. Gorton*: Anal. Chim. Acta, *213.* 139. 1988.

Budapesti Műszaki Egyetem,
Általános és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1992. II. 25.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 6.

Hírek

Az IUPAC által támogatott néhány nemzetközi szimpózium 1992-ben.

17. Nemzetközi szimpózium a makrociklusos kémiáról. (17th International Symposium on Macrocyclic Chemistry). Provo/Utah, USA. 1992. augusztus 9–14.

9. Nemzetközi biotechnológiai szimpózium. (9th International Biotechnology Symposium: Harnessing Biotechnology for the 21st Century). Crystal City, Virginia, USA. 1992. augusztus 16–21.

18. IUPAC-szimpózium a természetes anyagok kémiájáról. (18th IUPAC Symposium on Chemistry of Natural Products). Strasbourg, France. 1992. augusztus 30–szeptember 4.

5. Nemzetközi konferencia a nikkel biokémiájáról. (5th International Conference on Nickel Biochemistry, Toxicology and Ecologic Issues). Sudburg/Ontario, Canada. 1992. szeptember 7–11.

12. Nemzetközi orvosi kémiai szimpózium. (12th International Symposium on Medicinal Chemistry). Basel, Switzerland. 1992. szeptember 13–17.

Nemzetközi szimpózium a gerjesztett állapotú elektronátvitelről. (International Symposium on Experimental and Theoretical Aspects of Excited State Electron Transfer and Related Phenomena). Pultusk, Poland. 1992. szeptember 27–október 27.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
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, 92/460, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 323-10157 folyószámlára, „MKE 012 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,– Ft. Egy szám ára 300,– Ft.
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 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. június

Szabadgyökök szerepe neutrális és monokation formában levő hematoporfirin (Hp) és telítetlen zsírsav között végbemenő fotokémiai reakcióban

MÓGER Galina, KORECZ László és GÁL Dezső

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59–67.

Általánosan elterjedt nézet, hogy a geresztett porfirin molekulák kulcsreakciói, mint az elektrontranszfer és komplexképzés[1], valanint a látható tartományba eső Q sávjai $\pi\pi^*$ eredetűek, melyekhez hozzájárulhatnak az $n\pi^*$ átmenetek[1,2].

Korábbi munkáinkban már beszámoltunk róla, hogy α-fenil-etil-hidroperoxid (HROOH) és porfirinek benzolban lejátszódó fotokémiai reakciójában α-hidrogén leszakításával járó gyökképződést nem tapasztaltunk[3].

Azt találtuk, hogy bár a benzofenon (BF) gyökszerű $n\pi^*$ triplettje nem reagál a HROOH α–CH kötésével, a kinonok $\pi - \pi^*$ triplettjei nagy elektronaffinitással szakítanak le hidrogént kizárólag ugyanannak a hidroperoxidnak az α–CH kötéséről[4]. Az oldószer mindkét esetben benzol volt. Kimutattuk továbbá, hogy a porfirinek neutrális formája fotokémiailag nem reagál sem 2-propanollal, sem metanollal[3,5]. Ugyanakkor közismert, hogy BF $n\pi^*$ triplettje aktív az alkoholokkal való reakciókban[3,5], a protonált formában levő Hp gerjesztett állapota szintén nagyobb kémiai aktivitást mutat, mint a neutrális forma[6].

A protonált formát úgy hoztuk létre, hogy hidrogénhídkötéseket képző zsírsavat adtunk a Hp neutrális oldatához.

Jelen munkánkban megmutatjuk, hogy szabadgyökök keletkezhetnek a Hp és telítetlen savmolekulák fotokémiai reakciójában, melyek mint ismeretes, könnyen reagálnak BF $n\pi^*$ triplettjével és származékaival[7,8].

Kísérleti rész

A spincsapdázás módszerét és a kísérleti technikát korábbi közleményeinkben már részletesen leírtuk[3,4,6]. Spincsapdaként 2,6-diklórnitrozobenzolt használtunk (DCB). A felhasznált oldószerek és kiindulási anyagok mind nagy tisztaságúak voltak (Fluka és Merck). A kísérletekhez neutrális szabad *Hp*-bázist (free base (neutral)-t) (Hp), valamint a Hp-dihidrokloridjét (HpdiCl) alkalmaztuk.

Kísérleti eredmények

A levegővel telített metanol–benzol elegyben oldott neutrális Hp-hoz kis mennyiségű zsírsavat adva, egyrészt monokation formájú Hp keletkezik, másrészt a Hp oxidatív degradációjának sebessége (W_{bl}) a Q sávban mérve a 30–40-szeresére nő (1. táblázat).

A degradáció sebesség (W_{bl}):

$$W_{bl} = \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{\tau \to 0} \cdot \frac{1}{\tau} \qquad (1)$$

ahol: c a Hp-nek a Q-sáv mérése alapján meghatározott koncentrációja

A zsírsavat tartalmazó rendszerhez antioxidánst (β-naftol) is adva, azt tapasztaltuk, hogy Hp fotodegradációja leáll (1. táblázat).

Előző munkánk[6] bizonyította, hogy a β-naftol az alkalmazott koncentrációban gyakorlatilag nem reagált $^1O_2$-vel és azt nem is oltja ki, ezért kézenfekvő az a feltevés, hogy a zsírsav jelenlétében metanol–benzol elegyben oldott neutrális és monokation formájú Hp fotokémiai degradációja során szabadgyökök keletkeznek.

1. táblázat

Neutrális Hp (szabad bázis) fotodegradációjának relatív sebessége metanol–benzol elegyben (W_{bl}). Propionsav (PA) és β-naftol (PhOH) hatása a levegővel telített oldatokra.

T = 298 K $\lambda \geq 520$ nm [Hp] = $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M $I_0 - I = 2 \cdot 10^{-4}$ molfoton $l^{-1}s^{-1}$

CH_3OH %	C_6H_6 %	[PA] M	[PhOH] M	% free base	% mono kat.	$(W_{bl})_Q\ s^{-1} \cdot 10^{-4}$ * $Q_y(0\text{–}1)$ λ nm 496	$Q_y(0\text{–}0)$ 532	$Q_x(0\text{–}1)$ 569	$Q_x(0\text{–}0)$ 625
100	–	–	–	100	–	0,8	0,8	0,7	0,8
100	–	0,01	–	80	20	21	20	15	20
100	–	0,01	0,003**	80	20	1,3	1,3	0,67	1,7
100	–	3	–	62	38	0,8	0,8	0,75	0,8
25	75	–	–	100	–	1,8	0,95	0,8	0,95
25	75	0,01	–	65	35	40	18	9,8	40
25	75	0,01	0,003	65	35	1,5	1,8	0,8	1,3

* $(W_{bl})_Q \equiv (\Delta c/c)_{\tau \to 0} \cdot 1/\tau$ a fogyás sebessége az optikai sűrűség mérései alapján
** $\lambda = (\lambda)_{Q\text{–sáv}}$ sávban mérve

2. táblázat

Hp protonált formájának -CH csoportot tartalmazó vegyületekkel való fotokémiai reakciójában csapdázott szabadgyökök, λ_i = 334, oldószer-összetétel: 25 % CHOH, 75 % C_6H_6

[DCB] = $3 \cdot 10^{-3}$ M T = 298 K $I_0 = 10^{-4}$ molfoton $l^{-1}s^{-1}$

Szenzibilizátor	Szubsztrátum (S)	[S] M	Csapdázott gyök	Hfs[a] „csapdázott állandó" (mT) a_N	a_H
Dikation (HpdiCl)	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	0,5	$R_1\dot{C}\text{–}HR_2$[c]	1,37	0,58
Dikation (HpdiCl)	diprotonált Hp[b]	10^{-3}	$R_3\text{–}\dot{C}\text{–}HCOOH$[d]	1,37	0,70
Dikation + monokation[e] (HpdiCl)	$CH_3(CH_2)_2OH$	0,5	$C_2H_5\dot{C}HOH$	1,31	0,68
Monokation + free base	$CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH$ + Hp	0,25 / $2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$CH_2{=}CH\text{–}\dot{C}H\text{–}R_4$[e] / $R_5\text{–}\dot{C}H_2$[e]	1,31 / 1,33	0,59 / 1,05

[a] Hiperfinom szerkezet,
[b] 15% CH_3OH, 85% C_6H_6,
[c] $R_1 \equiv -CH_3$; $R_2 \equiv -(CH_2)_7CH_3$;
[d] $R_3 \equiv$ Hp dikation-maradék;
[e] párhuzamosan keletkeznek; $R_4 \equiv -(CH_2)_7COOH$; $R_5 \equiv$ –Hp maradék;
[f] Hp-dihidroklorid
„Csapdázott állandó": A gyökfogóval képződött köztitermék-gyökök hiperfinom állandói.

Az 1. táblázat adatai azt mutatják, hogy a fotodegradáció a $Q_y(0\text{–}0)$, $Q_y(0\text{–}1)$ és $Q_x(0\text{–}0)$ λ = 532, 496 ill. 569 nm-es sávban jelentősebb, mint $Q_x(0\text{–}1)$ sávban λ = 569 nm-nél.

Petke és munkatársai[9] szerint a porfirinek néhány $n\pi^*$ átmenete megjelenik a Q_y sáv tartományában. Corwin és munkatársai[10] feltételezték, hogy Hp $Q_x(0\text{–}0)$ sávja $n\pi^*$ vagy $(1 - \pi^*)$ átmenetekből ered.

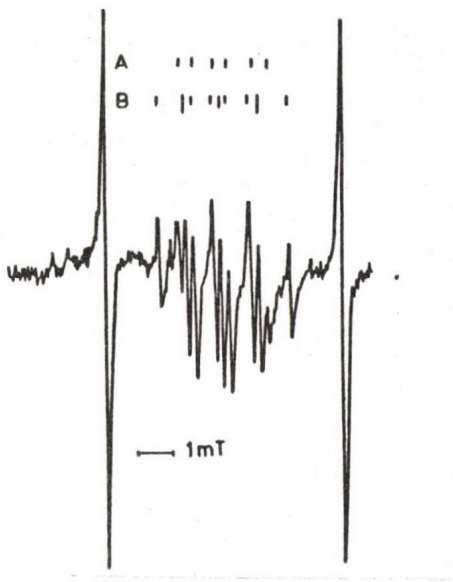
Scaiano és munkatársai[7], továbbá Markovic és munkatársai[8] azt találták, hogy benzolban a gyökszerű $n\pi^*$ triplett legkönnyebben azt a hidrogént szakítja le, amely szomszédos a zsír illetve a zsírsav telítetlen csoportjaival. Ezért feltételeztük, hogy ^{3}Hp képes zsírsavval is reagálni.

Spincsapdázásra azt az oldószer-összetételt választottuk, ahol a protonálódás a legjelentősebb. 25 % metanol, 75 % benzolelegyben DCB spincsapda és a telítetlen 10-hendecensav ($CH_2{=}CH\text{–}(CH_2)_8COOH$ jelenlétében, Hp neutrális és monokation formájának légtelenített oldatát sugároztuk be (1. táblázat, [6], 1. ábra).

A Hp-bázis, monokation, valamint dikation, mint szenzibilizátorok jelenlétében végbement spincsapdázási kísérleteket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Ugyanakkor ezeket a gyököket levegő jelenlétében is sikerült kimutatni.

A 2. táblázat adatai szerint protonált Hp-t tartalmazó más fotokémiai rendszerekben (metanol–benzol elegyben) szintén megfigyeltünk szabad gyököket (2. táblázat), tehát a gyökök keletkezésében $1 - \pi^*$ triplett reakciói is szerepet játszanak.

A hidrogénkötések nagyon jelentősek mind az $n\pi^*$, mind az $1 - \pi^*$ triplettek fotokémiai viselkedése szmepontjából[11]. Fentiek miatt meg-



1. ábra

Nitroxilgyökök szuperponált ESR-spektruma. (A telítetlen 10-hendecensav, valamint Hp fotokémiai reakciójában DCB-vel csapdázott köztitermékgyökök)

Oldószerelegy: 75% C_6H_6 + 25% CH_3OH, Spinfogó: DCB

[HA] = 0,25 M, [Hp] = $3 \cdot 10^{-5}$ M, [monokation]/[szabad bázis] = 0,8

[DCB] = $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M, T = 298 K, $I_0 = 10^{-4}$ molfoton $l^{-1}s^{-1}$

Csapdázott szabadgyökök:

A: $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H(CH_2)_7COOH$

B: $\dot{C}H_2R_5$ (Hp-ből)

határoztuk a W_{bl} értékeket Hp tiszta monokationos formájára különböző poláros, apoláros, aprotikus, valamint hidrogénhídkötéseket létrehozó oldatelegyekben és azt találtuk, hogy ezek az értékek nem függenek az oldószer természetétől. Másrészt a Hp monokation hidrogénhídkötéseket tartalmazó metanolos oldatához adott zsírsav (a 0.01–0.1 M koncentrációtartományban) a W_{bl} 2–5-szörös növekedését idézi elő[6].

β-naftolnak tiszta monokation esetén[6] nincs hatása W_{bl} értékére, továbbá (az 1. táblázat eredményeinek megfelelően) ugyanaz az antioxidáns leállította a Hp fokozott optikai kifehéredését, ha hidrogénhíd-kötéseket létrehozó zsírsav is jelen volt a metanolban, hasonlóan ahhoz ahogy 3 M koncentráció esetén a zsírsav maga is tette (1. táblázat).

Feltételezhető, hogy a triplett állapotú Hp exciplexeket képez zsírsavakkal és ez a forma felelős a Hp-nak az ilyen rendszerekben tapasztalható megnövekedett fotokémiai aktivitásáért, valamint a szabadgyökök keletkezéséért.

Nagy (3 M) koncentráció esetén a zsírsavak egymás között képeznek hidrogénhídkötéseket, így Hp-re nincsenek hatással. A Hp fotokémiai viselkedése HROOH-val való reakcióiban azt mutatja, hogy az $n\pi^*$ (vagy $1 - \pi^*$) triplett felelős a protonált Hp aktivitásáért telítetlen zsírsavakkal lejátszódó reakcióiban. Meg kell jegyeznünk, hogy Vever–Bizet és munkatársai[12] legújabb mérései $^1O_2$ telített és telítetlen zsírsavval történő kioltásának sebességi állandójára feltűnően kis (10^3–10^5 $M^{-1}s^{-1}$) értékeket szolgáltattak a Markovic és munkatársai[8] által mért ($k_{3_{BP}}$–10^7 $M^{-1}s^{-1}$) értékekhez képest.

Tanillian és munkatársai[13] $^1O_2$ és alapállapotú Hp-molekula kölcsönhatására nagy (10^8–10^9 $M^{-1}s^{-1}$) sebességi állandó értéket találtak. Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy $^1O_2$ elsősorban Hp-molekulával reagál a telítetlen zsírsav helyett és a sebesség-meghatározó szerepet a ^{3}Hp-telítetlen zsírsav exciplexen belüli kölcsönhatás játssza.

Összefoglalás

Hematoporfirin (Hp) és telítetlen 10-hendecensav (HA) fotokémiai reakcióját vizsgáltuk metanol–benzol oldószerelegyben, ahol Hp mind neutrális, mind monokationos formában jelen van. Gyökcsapdázással

$CH{=}CH{-}\dot{C}H(CH_2)_7COOH$

szabadgyök-köztitermék jelenlétét mutattuk ki.

On the role of free radials in the photochemical interactions of free base and monocationic forms of haematoporphyrin with an unsaturated fatty acid. *G. Móger, L. Korecz* and *D. Gál*

Free radical intermediates

$CH{=}CH{-}\dot{C}H(CH_2)_7COOH$

produced in the photochemical interaction of haematoporphyrin (Hp) with unsaturated 10-*hende*cenoic acid (HA) have been trapped in CH_3OH-C_6H_6 solvent mixtures where Hp exists in its monocationic and neutral forms.

IRODALOM

1 *Y. Harel, J. Manassen*: Photochem. Photobiol., *31.* 451. 1980.

2 *R. Pottier, T.G. Truscott*: Int. J. Radiation Biol., *50.* 421. 1986.

3 *G. Móger, M. Győr, T. Vidóczy, D. Gál*: J. Photochem. Photobiol. B. Biol., *8.* 97. 1990.

4 *G. Móger, M. Győr*: J. Photochem. Photobiol. A. Chemistry *59.* 37. 1991.

5 *Y. Harel, J. Manassen*: J. Am. Chem. Soc., *100.* 8228. 1978.

[6] *G. Móger, T. Szitó, M. Győr, A. Darmanyan, G. Irinyi, D. Gál*: J. Photochem. Photobiol. B. Biol., *10.* 147. 1991.

[7] *M.V. Encinas, J.C. Scaiano*: J. Am. Chem. Soc., *103.* 6393. 1981.

[8] *D.Z. Markovic, T. Durand, L.K. Patterson*: Photochem. Photobiol., *51.* 389. 1990.

[9] *J.D. Petke, G.M. Maggiora, L.L. Shipman, R.E. Christoffersen*: J. Mol. Spectr., *73.* 311. 1978.

[10] *A.H. Corwin, A.B. Chivris, R.W. Poor, D.G. Whitten, E.W. Backer*: J . Am. Chem. Soc., *90.* 6577. 1968.

[11] *A. Terenin*: Photochemistry of Dyes, Nauka, Moscow, 1967. pp. 220

[12] *C. Vever-Bizet, M. Dellinger, D. Brault, M. Rougee, R.V. Bensasson*: Photochem. Photobiol., *50.* 321. 1989.

[13] *Ch. Tanielian, G. Heinrich, A. Entezani*: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1197. 1988.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. I. 15.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 10.

A fizikai adszorpció egységes tárgyalása, I.

Fizikai és matematikai alapok

TÓTH József

MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratórium, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Postafiók 2.

E cikksorozat bevezetéseként hangsúlyozzuk, hogy a választott címmel nem tényt, csupán egy olyan törekvést akartunk érzékeltetni, amely a természetre figyelő kutatókat — a tudományok története során folyamatosan — jellemezte. Gondolkodásunk szerkezeti adottsága ugyanis, hogy a jelenségek egyedi vonásaiban keressük az általánost, azt a valamit, amelyből az egyedi tulajdonságok következnek, illetve azok a formális logika alapján levezethetők. Az általánosítás lehetőségét és mélységét maga a természet határozza meg, képességeink viszont azt szabják meg, hogy ezzel a lehetőséggel élve milyen mélységig és milyen objektivitással tudjuk a természet összefüggéseit megismerni.

Az egységes tárgyalás fizikai alapjai

Ismeretes, hogy a szilárd/gáz adszorpcióra érvényes Gibbs-egyenlet az alábbi formában írható fel

$$\pi = \frac{RT}{\varphi_m} \int_0^{p_r} \frac{\Theta}{p_r} dp_r. \qquad (1)$$

Az (1) egyenletben p_r az egyensúlyi relatív nyomás, Θ a borítottság, amelyre definíciószerűen felírható

$$\Theta = n^s / n^s_m. \qquad (2)$$

A (2) egyenletben n^s az adszorbeált mennyiség, n^s_m a teljes adszorpciós kapacitás, mindkettő azonos dimenzióban kifejezve. φ_m az a szilárd felület, amelyet $\Theta = 1$ feltételnél egy mol adszorptívum borít ($m^2 mol^{-1}$). A π függvényt két módon lehet értelmezni. Lokalizált adszorpciós rétegnél π azonos a felület szabadenergia-változásával (J m^{-2}), míg mobil rétegeknél ezt a változást a kétdimenziós réteg tangenciális nyomásának foghatjuk fel (J m^{-2} = N m^{-1}). Az egyenlet dimenzionális helyességét az $[RT]$ = J mol^{-1} összefüggés adja meg.

Vezessük be az alábbi új változót:

$$\psi(\Theta) = \frac{\Theta}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta}. \qquad (3)$$

(3) összefüggést (1)-be téve kapjuk:

$$\pi = \frac{RT}{\varphi_m} \int_0^{\Theta} \psi(\Theta) d\Theta. \qquad (4)$$

Tekintsük a teljes adszorbeált réteget kétdimenziós ideális gáznak, így

$$\pi_d = \frac{RT}{\varphi_m}. \qquad (5)$$

(5) összefüggést (4)-be téve, majd azt differenciálva kapjuk:

$$\psi(\Theta) = \frac{d\pi_r}{d\Theta}, \qquad (6)$$

ahol

$$\pi_r = \pi / \pi_d. \qquad (7)$$

A (6) egyenlet tehát konkrét fizikai értelmet ad a (3)-mal definiált új változónak. Ezek szerint a (7) egyenlettel meghatározott relatív tangenciális nyomás (relatív felületi szabadenergia) differenciális változásai szolgáltatják a $\psi(\Theta)$ függvényt. Ennek az értelmezésnek az alkalmazhatóságán nem változtat az a tény, hogy az (5), ill. (7) egyenletek alapján a π függvény viszonyítása egy olyan állapothoz történik, amelyik a valóságban nem, vagy csak nagyon ritkán fordul elő. Az (5) egyenlet szerint számított π_d érték csupán számítási alap, amelynek segítségével azonban a (6) szerinti változásokról pontos információkat kapunk.

A $\psi(\Theta)$ függvény (6) egyenlettel történő értelmezése a mobil és lokalizált rétegekre egyaránt alkalmazható. Ha meggondolásainkat kizárólag kétdimenziós reális gázokra korlátozzuk, az értelmezés másképpen is megfogalmazható. Kétdimenziós reális gázokra az általános állapotegyenlet az alábbi formában írható fel:

$$\pi\varphi = ZRT, \qquad (8)$$

ahol Z a kétdimenziós eltérési (kompresszibilitási) tényező, továbbá $\varphi = A/n^s$, ahol A a felület nagysága. A (8) összefüggést (4)-gyel összevetve kapjuk:

$$Z = 1/\Theta \int_0^{\Theta} \psi(\Theta) d\Theta. \qquad (9)$$

(9)-et differenciálva, a $\psi(\Theta)$ függvény új értelmezéséhez jutunk:

$$\psi(\Theta) = \frac{d(Z\Theta)}{d\Theta}. \tag{10}$$

A (10) szerinti értelmezésből rögtön adódik, hogy kétdimenziós ideális gázra ($Z = 1$):

$$\psi(\Theta) = 1, \tag{11}$$

illetve a $\psi(\Theta) > 1$ és $\psi(\Theta) < 1$ értékek a kétdimenziós ideális gáztól való eltérés irányát és mértékét jelzik.

Az egységes tárgyalás matematikai alapja

Ennek a tárgyalásnak két előfeltétele van, melyek teljesülése könnyen bizonyítható. Az első feltétel az, hogy a (3) összefüggés mind Θ, mind p_r függvényében kifejezhető, és a két reláció egymással egyenlő legyen, vagyis

$$\psi(\Theta) = \psi(p_r). \tag{12}$$

E kívánalom teljesülése az alábbiak szerint látható be:

Bármilyen izotermaegyenlet implicit alakja a következő:

$$\Theta = f(p_r). \tag{13}$$

Ugyanez az egyenlet legyen felírható inverz alakban is:

$$p_r = \varphi(\Theta). \tag{14}$$

Így (13) és (14) figyelembevételével (3)-ból kapjuk a $\psi(\Theta)$ és $\psi(p_r)$ függvényeket:

$$\psi(\Theta) = \Theta\frac{\varphi'(\Theta)}{\varphi(\Theta)}, \tag{15}$$

és

$$\psi(p_r) = \frac{f(p_r)}{p_r f'(p_r)}. \tag{16}$$

(15) és (16) egyenlősége az inverzitás feltételéből közvetlenül adódik. Ha valamelyik inverz alak explicit formában nem írható fel, a (12) egyenlőség változatlanul igaz, azzal a természetes megszorítással, hogy Θ és p_r az izoterma által meghatározott összetartozó értékpárokat jelenti.

A másik előfeltétel az, hogy a (3) szerinti ψ függvény a *mért* izotermából is meghatározható legyen. Ez mindenkor lehetséges, amikor elegendő mérési adat áll rendelkezésre ahhoz, hogy megfelelő számítási eljárással az izoterma $d\Theta/dp_r$ differenciálhányadosai pontosan meghatározhatók legyenek.

A fentiek ismeretében a (3) differenciális kifejezés alapján két differenciálegyenlet írható fel:

$$\frac{dp_r}{p_r} = \psi(\Theta)\frac{d\Theta}{\Theta}, \tag{17}$$

és

$$\frac{d\Theta}{\Theta} = \frac{1}{\psi(p_r)}\frac{dp_r}{p_r}. \tag{18}$$

A (17)–(18) egyenleteket $p_r - 1$ és $\Theta - 1$ határok között integrálva, az izotermaegyenletek általános összefüggéseit kapjuk:

$$p_r = \exp\left\{\int_1^{\Theta} \frac{\psi(\Theta)}{\Theta} d\Theta\right\}, \tag{19}$$

és

$$\Theta = \exp\left\{\int_1^{p_r} \frac{dp_r}{\psi(p_r)p_r}\right\}. \tag{20}$$

A (19)–(20) összefüggések annyiban általánosak, hogy azokból bármilyen, eddig is ismert vagy ezután alkalmazásra javasolható izotermaegyenlet levezethető. Ez az állítás fizikai és matematikai értelemben egyaránt igaz, mert a $\psi(\Theta)$ és $\psi(p_r)$ függvények, a nekik tulajdonított fizikai értelmezéseknek megfelelően, integrálható alakban mindig felírhatók.

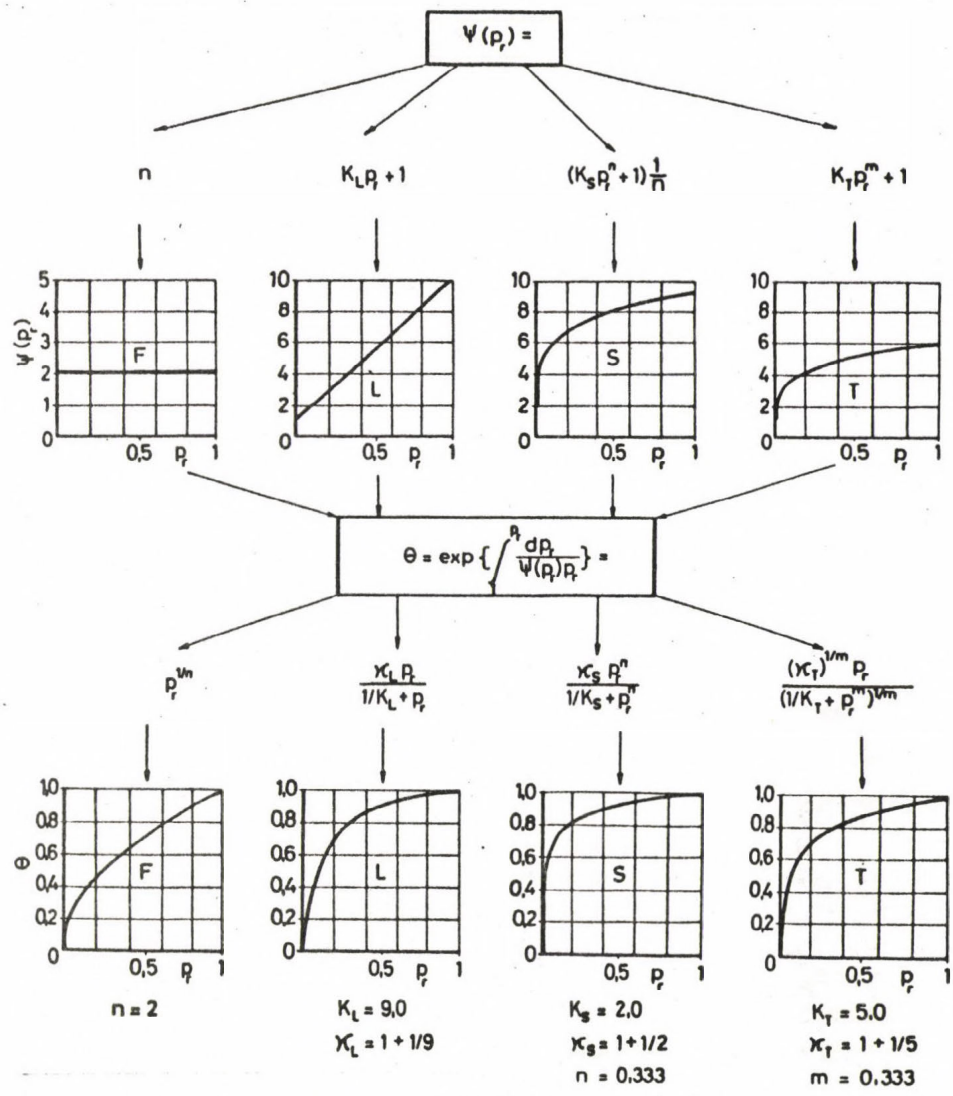
Azt is hangsúlyozni kell, hogy a (19)–(20) összefüggésekben az integrálási határok megválasztása alapvetően fontos. A feltüntetett (19)–(20) egyenletek feltételezik, hogy a teljes adszorpciós kapacitás ($\Theta = 1$) p_r = 1-nél alakul ki. Ez olykor közelítően, máskor (pl. a kritikus hőmérséklet felett) még távolról sem lehet igaz. Ezért ajánlatos olyan integrálási határokat választani, amelyek az izoterma mérési tartományának felelnek meg. Az is gyakori, hogy nem ismeretes a teljes adszorpciós kapacitás, s így a $\Theta = n^s/n^s_m$ borítottság nem számítható, vagyis csak az izoterma mért $p - n^s$ adatpárai ismertek. Ennek megfelelően egy kritikus hőmérséklet felett meghatározott izoterma egyenletei így írhatók fel:

$$p = p_{max} \exp\left\{\int_{n^s_{max}}^{n^s} \frac{\psi(n^s)}{n^s} dn^s\right\}, \tag{21}$$

vagy

$$n^s = n^s_{max} \exp\left\{\int_{p_{max}}^{p} \frac{dp}{\psi(p)p}\right\}, \tag{22}$$

ahol $n^s_{max} - p_{max}$ a legnagyobb mért egyensúlyi nyomáshoz tartozó értékpárt jelenti.



1. ábra

A Freundlich, Langmuir, Sips és Tóth egyenletek egységes levezetése a $\psi(p_r)$ függvény, vagyis a relatív szabadenergia-változás alapján

Ha valamilyen okból megbízhatóan becsülhető vagy extrapolálható az a p_m egyensúlyi nyomás, amelynél a teljes adszorpciós kapacitás kialakul, úgy az $n_m^s - p_m$ integrálási felső határok alkalmazhatók. Ekkor természetesen a borítottság $\Theta = n^s/n_m^s$ alakban számítható.

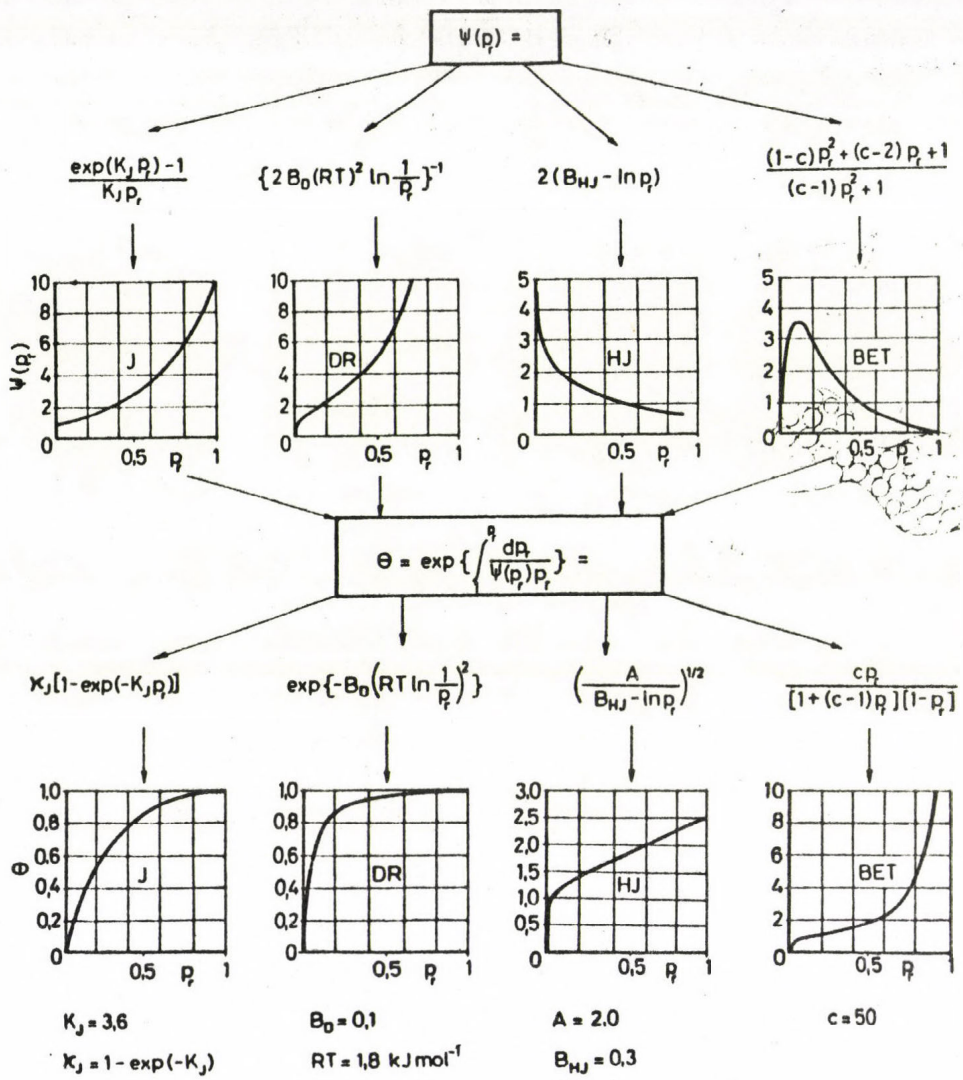
Az említettekből és a (3) egyenletből az is következik, hogy a ψ függvények bármely formája és értéke független a vonatkozó izoterma dimenzióitól, hiszen a függvény a (3) definícióból következően dimenziómentes, vagyis

$$\psi(\Theta) = (\Theta/p_r)(dp_r/d\Theta) = \psi(n^s) =$$

$$= (n^s/p_r)(dp_r/dn^s). \qquad (23)$$

Az egységes tárgyalás bemutatása és gyakorlati jelentősége

Az egyeséges tárgyalás lehetőségét az 1. és 2. ábrán mutatjuk be, amelyeken önkényesen kiragadott példaként, nyolc fontosnak vélt izotermaegyenletet vezetünk le. Ezek a Freundlich (*F*), Langumuir (*L*), Sips (*S*), Tóth (*T*), Jovanovic (*J*), Dubinyin–Raduskevics (*DR*), Horkins–Jura (*HJ*) és Brunauer–Emmett–Teller (*BET*) egyenletek, amelyek eredeti levezetései természetesen gyökeresen eltérő fizikai elképzelések alapján történtek[1–7]. Itt a tárgyalás egységes, a könnyebb érthetőség kedvéért azonban a *L* egyenlet példáján a módszert közvetlenül is bemutatjuk.



2. ábra

A Jovanovic, Dubinyin-Raduskevics, Horkins-Jura és a Brunauer-Emmett-Teller egyenletek egységes levezetése a $\psi(p_r)$ függvény, vagyis a relatív szabadenergia-változás alapján

Mivel az említett nyolc összefüggést a gyakorlatban $\Theta = f(p_r)$ alakban használják, a levezetéseknél célszerűbb a $\psi(p_r)$ függvényből kiindulni. (E függvény használatának más jelentősége is van, melyre alább még visszatérünk.)

A kiinduló $\psi(p_r)$ függvények explicit alakjait tüntettük fel az 1. és 2. ábra első soraiban, alattuk e függvények grafikus ábrázolásban is láthatók. A $\psi(p_r)$ összefüggés meghatározása előzetes feltevés alapján lehetséges, vagy a fentebb említett módon a mért izotermából számítható. Az egyik legegyszerűbb és fizikailag is közvetlenül indokolható $\psi(p_r)$ függvény a lineáris összefüggés:

$$\psi_L(p_r) = K_L p_r + 1, \qquad (24)$$

amely, mint az 1. ábrán látható, az L egyenlethez tartozik.

A levezetés 1.–2. ábrákon is vázolt következő lépése a $\psi(p_r)$ függvény (20) egyenletbe történő helyettesítése, majd az integrálás elvégzése. Az L egyenlet esetében ez így alakul:

$$\Theta = \exp\left\{\int_1^{p_r} \frac{dp_r}{(K_L p_r + 1)p_r}\right\} =$$

$$= \exp\left\{\ln\frac{p_r}{1/K_L + p_r} + \ln(1 + 1/K_L)\right\}. \qquad (25)$$

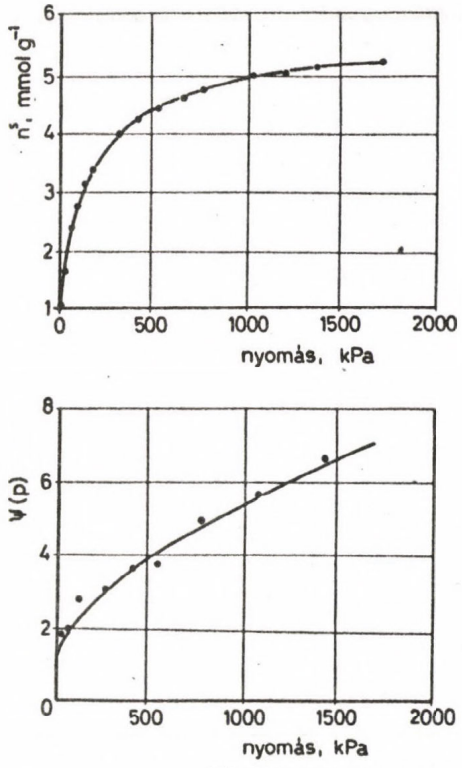
Vagy röviden

$$\Theta = \frac{\chi_L p_r}{1/K_L + p_r}, \qquad (26)$$

ahol

$$\chi_L = 1 + 1/K_L. \qquad (27)$$

Az 1. és 2. ábrán az integrálással nyert izotermaegyenleteket grafikusan is ábrázoltuk, s



3. ábra

Az etán BPL aktívszénen, 301 K-en mért adszorpciós izotermája[8] és a hozzátartozó számított $\psi(p_r)$ függvény

feltüntettük a paraméterek számszerű értékeit, amelyek fizikai értelmezése a hivatkozott irodalmakban megtalálható. Természetesen a $\psi(p_r)$ függvényekhez az a fizikai értelmezés is kapcsolható, amelyeket fentebb definiáltunk. Így pl. az *L* egyenletnél a (15) összefüggés alapján

$$\psi_L(\Theta) = \frac{\chi_L}{\chi_L - \Theta}. \tag{28}$$

Így a relatív felületi szabadenergia-változás (6) összefüggés szerint

$$\pi_r = \int_0^{\Theta} \frac{\chi_L}{\chi_L - \Theta} d\Theta = \chi_L \ln\left(\frac{\chi_L}{\chi_L - \Theta}\right). \tag{29}$$

Az is látható, hogy

$$\psi_L(\Theta) = \psi_L(p_r), \tag{30}$$

mert (28) és (24) egyenletek egybevetéséből (26) *L* egyenlet adódik.

Az adszorpciós izotermák és egyenletek egységes tárgyalási módjának s ezen belül a $\psi(p_r)$ függvényeknek több oldalú gyakorlati hasznuk van, az alábbiakban ezekre hívjuk fel a figyelmet.

Az 1. és 2. ábra alsó sorában pl. megfigyelhető, hogy amíg az *F, L, S, T, J* és *DR* egyenletek által leírt I. típusú izotermák alig, vagy nehezen különböztethetők meg egymástól (valamennyien alulról konkáv, növekvő függvények), addig a vonatkozó $\psi(p_r)$ függvények formái lényegesen eltérőek és így jól azonosíthatók.

Némi hasonlóság csupán a $\psi_S(p_r)$ és $\psi_T(p_r)$ függvények között van, de ez utóbbinál a

$$\lim \psi_T(p_r) = 1 \tag{31}$$

$$p_r = 0$$

határérték, míg az előbbinél a

$$\lim \psi_S(p_r) = \frac{1}{n} \tag{32}$$

$$p_r = 1$$

határérték érvényes, s így az kisebb egyensúlyi nyomásokon mért adatok alapján a két egyenlet biztosan megkülönböztethető egymástól.

E megállapítások tehát azt a javaslatot és gyakorlati lehetőséget tartalmazzák, hogy egy mért I. típusú izotermához a fizikailag és matematikailag helyes egyenletet úgy válasszuk meg, hogy *először a $\psi(p_r)$ függvényt számítjuk ki s ehhez rendeljük a megfelelő izotermaegyenletet.* Ez a módszer pontosabb és megbízhatóbb, mint a szóba jöhető izotermaegyenletek közvetlen illesztése a mérési adatokhoz. Ebben az esetben előfordulhat, hogy két-három egyenlet is a mérési hibahatárokon belül illeszkedik a mért adatokhoz, ugyanakkor — ugyancsak a mérési hibahatárokon belül meghatározott $\psi(p_r)$ függvény — egyértelműen csak egyetlen izotermaegyenlet használatára jogosít fel. Ezt a tényt érzékeltetjük a 3. ábrán és az 1. táblázatban ismertetett adatokkal. A 3. ábrán az etán BPL aktívszénen 301 K-en mért izotermáját[8] és a hozzá tartozó számított $\psi(p)$ függvényt tüntettük fel. Ez utóbbi szerint egyértelműen a *T* izotermaegyenletet kell alkalmazni, az 1. táblázat adataiból viszont látható, hogy az *S, GF* és *DR* egyenletek is a mérési hibahatárt ($\sigma \approx 0,1$) megközelítően illeszthetők az etánizotermához.

Az illesztés pontosságát a

$$\sigma = \left\{\sum (\Delta n^s)^2\right\}^{1/2}$$

összefüggés minimum értékével jellemeztük, ahol Δn^s a mért és számított n^s adatok különbségét jelenti. Az 1. táblázatból az is kitűnik, hogy a (22) szerint integrálást $p - \infty$ határok között végeztük, vagyis $\chi = 1$.

1. táblázat

A DR, GF, S és T egyenletek illesztése az után BPL aktívszénen 301 K-en mért izotermához[8]

Az egyenlet neve	Paraméterek és értékeik						Illesztés pontossága (σ)
	m	n	$K \cdot 10^2$	$B_D \cdot 10^2$ (mol^2kJ^{-2})	χ	n_m^s ($mmol\ g^{-1}$)	
DR	–	–	–	4,278	–	5,338	0,117
GF	–	1,967	0,325 kPa^{-1}	–	1,00	5,612	0,178
S	–	0,684	3,591 kPa^{-n}	–	1,00	6,099	0,087
T	0,537	–	14,69 kPa^{-m}	–	1,00	6,513	0,075

Ez a tény az illesztés pontosságát természetesen nem befolyásolja, az n_m^s értékek χ függéséről pedig alább adunk tájékoztatást.

A $\psi(p_r)$ függvények jellegéből az is következik, hogy a helyesen alkalmazható izotermaegyenlet csak akkor választható ki, ha az izotermát széles borítottság-tartományban mérjük meg. Ez különösen vonatkozik a kis borítottságokra is kiterjedő mérésekre, amelyekből a $\psi(p_r)$ függvények $p_r \to 0$ határértéke már megbízható extrapolációval becsülhető. Erre vonatkozóan a már említett példát olyan értelemben ismételjük meg, hogy a fizikailag gyökeresen különböző T és S egyenletek matematikailag csaknem azonos pontossággal használhatók olyan izotermákra, amelyeknek $\psi(p_r)$ függvényei alulról konkáv növekvő függvények, de az izotermákon $p_r =$ 0,15–0,2-nél kisebb egyensúlyi nyomásokon nincs elegendő mérési adat, s így itt a $\psi(p_r)$ függvény nem számítható. Következésképpen a részlegesen (hiányosan) megmért izotermaadatok — az adszorpció fizikai jellegének megítélése szempontjából — félrevezetők lehetnek.

Az izotermaegyenletek (19)–(20) ill. (21)–(22) összefüggésekkel történő értelmezésének másik gyakorlatilag is jelentős következménye, hogy az izotermaegyenletekben megjelennek a χ paraméterek (χ_L, χ_S, χ_T, χ_J), amelyek, mint integrációs állandók, biztosítják, hogy a $p_r = p_{r,m}$ feltételnél a $\Theta = 1$ kívánalom teljesüljön. (Az 1. és 2. ábrán természetesen $p_{r,m} = 1$.) Gyakorlati szempontból azonban még fontosabb követelmény, hogy a χ paraméterek alapvetően befolyásolják az I. típusú izotermákból számítható adszorpciós kapacitást és fajlagos felületet. Ezt a tényt ismét egy konkrét példával hangsúlyozzuk. A 3. ábrán feltüntetett izotermára a T egyenlet alkalmazható, amelynek lineáris alakja a következő:

$$\left(\frac{p_r}{n^s}\right)^m = \frac{1}{(n_m^s)^m \chi_T} p_r^m + \frac{1}{(n_m^s)^m \chi_T K_T}. \quad (33)$$

Legyen a (33) szerinti egyenes iránytangense M, ekkor az adszorpciós kapacitás:

$$n_m^s = (M\chi_T)^{-1/m}. \quad (34)$$

2. táblázat

Az után BPL aktívszénen, 301 K-en mért izotermához illesztett T egyenletből számított adszorpciós kapacitás és fajlagos felület (a^s) változása a χ paraméter függvényében

Integrálási felső határ (kPa)	χ_T	n_m^s ($mmol\ g^{-1}$)	a^s ($m^2\ g^{-1}$)	A gyártó cég által megadott fajlagos felület ($m^2\ g^{-1}$)
∞	1,00	6,513	1177	
4484 (p_0)	1,0747	5,695	1029	988
3000	1,0926	5,522	998	
2000	1,1151	5,313	961	

Mivel M és m függetlenek az integrálási határoktól, χ_T viszont azoktól függ, n_m^s ilyen értelmű függése is nyilvánvaló. A 2. táblázatban azt tüntettük fel, hogy n_m^s és az abból számítható fajlagos felület hogyan változik χ, vagyis az integrálási határok függvényében. Mindebből következik, hgoy az I. típusú izotermákból történő fajlagos felületszámítás egy külön problémakör, amellyel egy másik közleménysorozatban szeretnénk foglalkozni.

Az adszorpciós izotermák $\psi(p_r)$ függvényeken alapuló értelmezésének harmadik fontos gyakorlati eredménye, hogy kitűnő lehetőséget ad az egy- és többrétegű adszorpció megkülönböztetésére. Ismert tény, hogy a *HJ* és *BET* egyenletek a többrétegű adszorpciót értelmezik és írják le, s ez a $\psi(p_r)$ függvények *csökkenő* jellegében mutatkozik meg (lásd 2. ábrát). A (4) szerinti értelmezésben és fizikai képpel összhangban mindez azt jelenti, hogy a felület relatív szabadenergia-*változása* csökken, mert az adszorptívum egy része már nem közvetlenül a szilárd felületen kötődik meg.

A kétféle adszorpció $\psi(p_r)$ függvényen alapuló megkülönböztetése különösen akkor kaphat szerepet, amikor a második és a többi rétegben adszorbeált mennyiség még nem elég nagy ahhoz, hogy a többrétegűség az izoterma S alakjában is kifejezésre jusson. A 2. ábrán látható, hogy a *HJ* izoterma kb. $p_r = 0{,}4$-ig kifejezetten I. típusú (alulról konkáv) összefüggés, mégis a $\psi(p_r)$ függvény csökken. A *BET* egyenletnél pedig csak

az ismert B ponttól (amíg gyakorlatilag egyrétegű az adszorpció) csökken a $\psi(p_r)$ függvény. Az egy- és többrétegű adszorpció egy izotermán belül történő ilyen elkülönítése különösen fontos a fajlagos felület számításánál, mint arra már korábban rámutattunk[9].

Végül az izotermák (19)–(20) ill. (21)–(22) egyenletekkel történő értelmezése lehetővé teszi, hogy — egy mért izotermából meghatározott $\psi(p_r)$ vagy $\psi(\Theta)$ függvény alapján — bármilyen új és jól használható izotermaegyenletet levezessünk. Az már más probléma, hogy egy így nyert egyenlethez — a már megfogalmazott általános fizikai értelmezésen kívül — konkrét fizikai kép kapcsolható-e vagy sem, vagyis az egyenlet megmarad-e félempirikus jellegénél vagy annál tovább lép. E kérdéssel részletesen cikksorozatunk második részében kívánunk foglalkozni.

Összefoglalás

A dolgozat címében megjelölt törekvés fizikai alapja az, hogy az ismert Gibbs egyenletbe bevezetett $\psi = (\Theta/p_r)(dp_r/d\Theta)$ alakú új változónak konkrét fizikai értelmet lehet tulajdonítani, attól függően, hogy az adszorbeált réteg mobilnak tekinthető-e vagy sem. Az egységes tárgyalás matematikai alapja pedig az, hogy a ψ differenciális kifejezés differenciálegyenletekké alakítható át, amelyek megoldásával bármilyen eddig ismert vagy ezután használható izotermaegyenlet felírható. Ezen túlmenően az egységes tárgyalás gyakorlati haszna több vonatkozásban is megjelenik. Így (i) egy mért adszorpciós izotermához a $\psi(p_r)$ függvény alapján a fizikailag és matematikailag helyes izoterma-összefüggés kiválasztható, (ii) az izotermaegyenletekben egy új paraméter (χ) jelenik meg, amely lényegesen befolyásolja az I. típusú izotermákból számítható fajlagos felületet, végül (iii) lehetővé vált, hogy egy izotermán belül az egy- és többrétegű adszorpciót megkülönböztessük egymástól.

A unified interpretation of physical adsorption, I. Physical and mathematical bases. *J. Tóth*

The physical basis of the intention indicated in the title of this paper is that a physical meaning can be attributed to the variable $\psi(\Theta/p_r)(dp_r/d\Theta)$, introduced in the Gibbs equation. The mathematical basis of the interpretation lies in the fact that the differential relation ψ may be written in forms of two differential equations and the solutions of those lead to all isotherm equations which are already known or can be derived in the future. This interpretation has further advantages as follows: (i) Based on the function $\psi(p_r)$ belonging to a measured isotherm the physically and mathematically appropriate isotherm equation can be selected. (ii) A new parameter appears in the isotherm equations which essentially influences the values of specific surfaces calculated from isotherms Type I. (iii) The mono- and multilayer parts of a measured isotherm can be distinguished.

IRODALOM

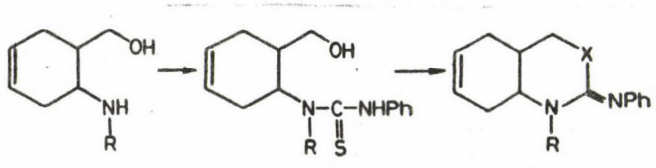
[1] *I. Langmuir*: J. Amer. Chem. Soc., *40.* 1361. 1918.
[2] *R. Sips*: J. Chem. Phys., *16.* 490. 1948.
[3] *J. Tóth*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *69.* 311. 1971.
[4] *D.S. Jovanovic*: Colloid Polymer Sci., *42.* 552. 1974.
[5] *W.D. Harkins, G.J. Jura*: J. Amer. Chem. Soc., *66.* 1362. 1944.
[6] *M.M. Dubinyin, L.V. Raduskevics*: Dokl. Akad. Nauk SSSR. Ser. Chim., *55.* 331. 1947.
[7] *S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Taller*: J. Amer. Chem. Soc., *60.* 309. 1938.
[8] *D.P. Valenzuela, A.L. Myers*: Adsorption Equilibrium Data Handbook, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Yersey, 1989. p. 79.
[9] *Tóth J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 158. 1989.

Miskolc, MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriuma
Érkezett: 1992. IV. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 24.

Az *N*-szubsztitúció hatása a ciklohexénnel kondenzált 2-(*N*-fenil-imino)-tetrahidro-1,3-oxazinok és analóg tiazinok fragmentációjára*

Pirjo VAINIOTALO és Tuula PARTANEN
Department of Chemistry, University of Joensuu, Joensuu, Finland
FÜLÖP Ferenc és BERNÁTH Gábor
Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem Gyógyszerészi Vegytani Intézete, H-6720 Szeged
Kalevi PIHLAJA
Department of Chemistry, University of Turku, Turku, Finland

A tetrahidro-1,3-oxazinok tömegspektrometriás viselkedése nagymértékben függ a gyűrűrendszerhez kapcsolódó szubsztituensek minőségétől és helyzetétől[1–6]. Kondenzáltvázas származékok esetében legtöbbször a gyűrűillesztés sztereokémiája is fontos szerepet játszik a fragmentációban. A 2- és 3-helyzetű szubsztituensek minősége különösen fontos. A 2-(*N*-fenil-imino)-perhidro-1,3- és -3,1-benzoxazinok számos átrendeződési reakciója ismert, melyek leginkább intramolekuláris gyűrűzáródással értelmezhetők[2,5,7]. Ezen reakciók milyensége és gyakorisága a nitrogén szubsztituensétől és a gyűrűkapcsolódás sztereokémiájától függ.

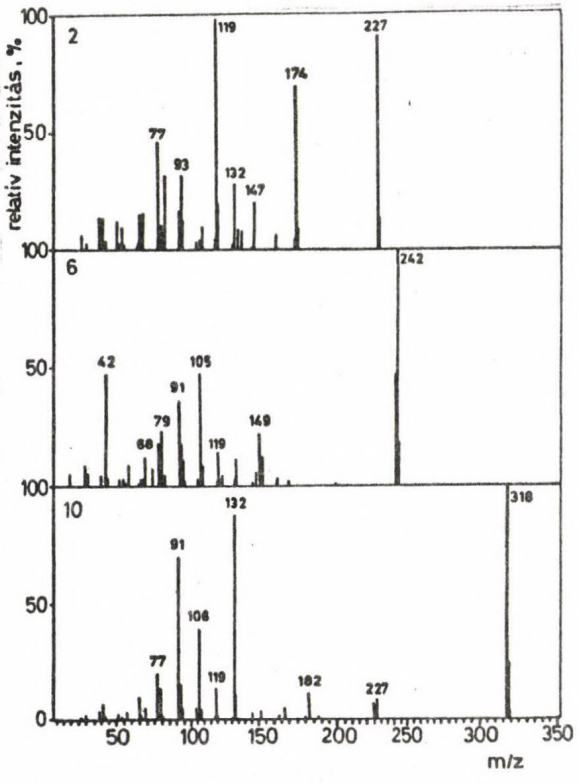


		X = O	X = S
cisz, R = H:	**1A**	**1B**	**1**	**3**
transz, R = H:	**2A**	**2B**	**2**	**4**
cisz, R = Me:	**5A**	**5B**	**5**	**7**
transz, R = Me:	**6A**	**6B**	**6**	**8**
cisz, R = CH_2Ph:	**9A**	**9B**	**9**	
transz, R = CH_2Ph:	**10A**	**10B**	**10**	

1. ábra

Jelen munkánkban ciklohexénnel kondenzált 2-(*N*-fenil-imino)-tetrahidro-1,3-oxazinok és -1,3-tiazinok szintézisét ismertetjük. A vizsgált **1–10** vegyületek szintézisét az 1. ábrán mutatjuk be. Tanulmányoztuk a különböző szerkezeti paramétereknek, különösen a karbociklusos rész kettős kötésének, ill. a nitrogénatom szubsztituensének hatását a vegyületek tömegspektrometriás viselkedésére. Eredményeinket összevetettük a ciklohexánnal kondenzált hasonló vegyületek esetén tapasztaltakkal.

A bomlási sémákat metastabilis átmenetek, valamint ütközés-aktivált bomlások (CID) megfigyelésével és pontos tömegmérésekkel támasztottuk alá. Megjegyezzük, hogy a közleményben feltüntetett ionszerkezetek csak egy-egy lehetséges szerkezetet jelölnek, s inkább csak a fragmentációs utak szemléletesebb leírását segítik.



2. ábra
A **2**, **6** és **10** vegyületek 70 eV-os tömegspektruma

* A közlemény angol nyelven is megjelent: J. Am. Soc. Mass Spectrom., 125. 1991.

1. táblázat

A vizsgált vegyületek 70 eV-os tömegspektrumai (rel. intenzitás ≥5%) izotópkorrekció nélkül

1: 229(8) 228($M^{+\bullet}$, 50), 227(36), 175(12), 174(100), 173(5), 147(6), 132(33), 120(14), 119(96), 94(5), 93(14), 92(11), 91(11), 82(38), 79(7), 77(29), 67(5), 65(10), 54(8), 51(8), 41(8), 39(9).

3: 246(6), 245(21), 244($M^{+\bullet}$, 100), 243(88), 211(10), 192(5), 191(13), 190(90), 189(30), 158(10), 157(64), 151(7), 137(5), 136(23), 135(45), 132(7), 119(23), 118(24), 110(5), 109(6), 108(6), 104(9), 98(14), 94(10), 93(32), 92(16), 91(28), 87(7), 80(8), 79(39), 78(18), 77(27), 72(6), 68(13), 67(7), 66(6), 65(15), 53(7), 51(16), 45(5), 41(13), 27(6).

4: 246(6), 245(21), 244($M^{+\bullet}$, 100), 243(73), 211(9), 191(6), 190(46), 189(4), 177(7), 158(6), 157(32), 151(7), 150(6), 136(15), 135(19), 119(22), 118(20), 108(8), 104(7), 98(8), 94(12), 93(32), 92(15), 91(24), 80(10), 79(45), 78(16), 77(50), 72(5), 68(20), 67(6), 66(6), 65(12), 53(6), 51(12), 41(11), 39(12), 27(5).

5: 243(18), 242($M^{+\bullet}$, 100), 241(33), 151(23), 150(6), 149(19), 133(7), 132(10), 120(11), 119(47), 108(6), 107(14), 106(31), 94(18), 93(33), 92(23), 91(38), 81(5), 79(19), 77(25), 73(6), 70(6), 69(49), 68(39), 67(5), 65(6), 53(5), 51(6), 42(46), 41(12), 39(8), 30(8).

7: 260(6), 259(20), 258($M^{+\bullet}$, 100), 257(21), 243(16), 225(5), 204(9), 180(7), 167(11), 136(8), 135(40), 134(6), 133(62), 132(45), 131(13), 106(19), 104(8), 101(31), 100(7), 94(6), 93(20), 92(13), 91(55), 79(20), 78(9), 77(39), 69(6), 68(11), 65(7), 51(9), 42(26), 41(9), 39(7), 29(15).

8: 260(7), 259(21), 258($M^{+\bullet}$, 100), 257(23), 225(6), 168(6), 167(30), 165(6), 136(5), 135(13), 133(34), 132(47), 131(12), 122(6), 108(6), 106(15), 104(7), 101(10), 94(7), 93(18), 92(13), 91(62), 79(20), 78(7), 77(32), 68(7), 65(6), 61(6), 51(7), 42(21), 41(7), 39(6).

9: 319(25), 318($M^{+\bullet}$, 100), 317(13), 227(23), 226(9), 225(8), 224(10), 182(11), 145(6), 133(10), 132(88), 119(15), 107(11), 106(49), 104(7), 94(13), 93(37), 92(20), 91(100), 79(14), 77(25), 65(14), 41(6), 39(5), 30(7).

m/z (relatív intenzitás)

2. táblázat

Az $M^{+\bullet}$ és $[M\text{-}H]^+$ ionok intenzitása (% Σ_{10})

Vegyület	$M^{+\bullet}$	$[M\text{-}H]^+$	$M^{+\bullet}/[M\text{-}H]^+$
1	8,0	5,8	1,37
2	10,1	11,2	0,90
3	9,0	7,9	1,14
4	11,3	8,3	1,36
5	12,0	4,0	3,04
6	14,5	7,1	2,06
7	11,3	2,3	4,84
8	13,7	3,1	4,39
9	13,7	1,8	7,75
10	14,7	4,7	3,15

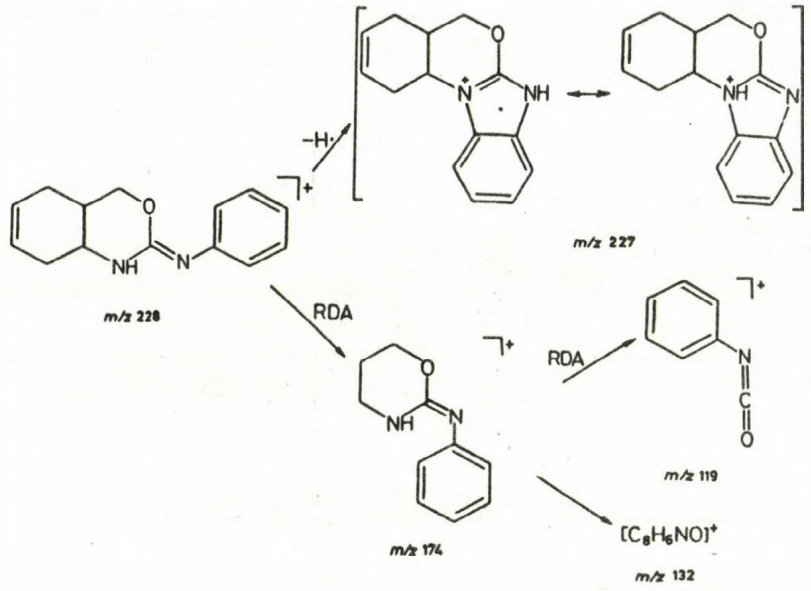
Eredmények

Már a vizsgált vegyületek normál 70 eV-os tömegspektrumai (2. ábra és 1. táblázat) alapján is levonhatunk néhány általános következtetést. Mindegyik anyag intenzív molekulacsúcsot ad, mely legtöbbször egyben a spektrum báziscsúcsa is. A *transz* izomer molekulacsúcsának nagyobb intenzitása mutatja (2. táblázat), hogy a *transz* izomer minden esetben stabilabb, mint a megfelelő *cisz* izomer. Ez összhangban van azzal, hogy e vegyületek *cisz* izomerje feszítettebb szerkezetű, mint a megfelelő *transz* izomer[6–8]. Bár az egyes vegyületek *cisz* és *transz* izomerjeinek fragmentációja azonos töredékionokhoz vezet, ezek intenzitásarányai a két izomerben annyira eltérőek, hogy ezen az alapon lehetséges a sztereoizomerek megkülönböztetése.

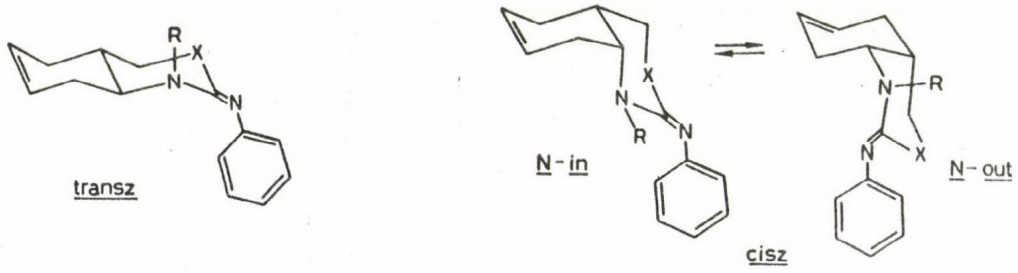
A vizsgált vegyületek tömegspektrometriás viselkedésére a legszembetűnőbb hatást a nitrogénatom szubsztituense gyakorolja (2. ábra). A szubsztituálatlan anyagok (**1**–**4**) legfőbb bomlási folyamata a molekulaion retro-Diels–Alder (RDA) reakciója, melyben a töltés a molekula heterociklusos részén marad. Ez a reakció mind a *cisz*, mind a *transz* izomerben végbemegy, ami a folyamat többlépéses jellegére utal. A sztereoizoméria szerepe azonban mégis jelentős, mert az RDA reakció a *cisz* izomerek esetén mindig kedvezményezettebb, mint a *transz* izomernél. Az **1** és **2** vegyületekből RDA rakcióban képződött $C_{10}H_{10}N_2O^{+\bullet}$ (*m/z* 174) ionnak két főbb továbbbomlási útja figyelhető meg. A gyakoribb folyamat egy további RDA reakció, amely C_3H_5N vesztéssel a $C_7H_5NO^{+\bullet}$ (*m/z* 119) ionhoz vezet, míg a másik $C_2H_4N^{\bullet}$ kilépéssel a $C_8H_6NO^+$ (*m/z* 132) iont eredményezi (3. ábra).

A **3** és **4** tiazinoknál a primer RDA reakcióban képződött termék tovább-bomlási útjai másképpen alakulnak mint az **1** és **2** oxazinok esetében. Nevezetesen, itt a $C_{10}H_{10}N_2S^{+\bullet}$ (*m/z* 190) ionból a $HS^{\bullet}$ vesztés az energetikailag legkedvezőbb folyamat, míg az oxazinoknál az ezzel analóg $HO^{\bullet}$ vesztés egyáltalán nem megy végbe. Viszont az *m/z* 190 ion tovább-bomlása elvezet az **1** és **2** oxazinoknál is megfigyelt *m/z* 119 ionnak formálisan megfelelő $C_7H_5NS^{+\bullet}$ (*m/z* 135) termékionhoz.

Az **1**–**4** vegyületek spektrumának másik érdekessége az $[M\text{-}H]^+$ ion nagy intenzitása (2. táblázat). Nagy a valószínűsége, hogy ez az ion egy intramolekuláris gyűrűzáródás során keletkezik, melyben a benzilcsoport *orto* helyzetben lévő hidrogénje lép ki (3. ábra), hasonlóan a megfelelő 2-(*N*-fenil-imino)-perhidro-3,1-benzoxazinok esetén megfigyelt folyamathoz[5]. Ez utóbbi vegyületeknél az említett gyűrűzáródás volt a leggyakoribb folyamat, s ezt követte az RDA reakció.



3. ábra
Az 1 és 2 vegyületek főbb bomlási útjai

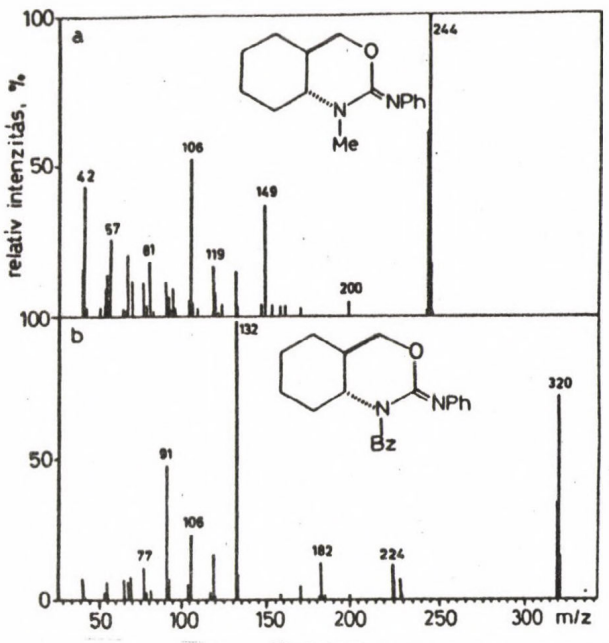


4. ábra

Jelen esetben azonban az analóg RDA reakció az újonnan kialakuló kettős kötés helyzete miatt az anyaionnal azonos tömegszámú termékionhoz vezetne. Ennek következtében nem figyelhető meg számottevő intenzitású fragmens ion.

Az $[M-H]^+$ ion képződése a *transz* izomerből minden esetben kedvezményezettebb, mint a megfelelő *cisz* izomerből. Az oxigén-, ill. kénatomra történő gyűrűzáródás sem zárható ki teljesen, azonban a nitrogénatomra történő gyűrűzáródás inkább összhangban van a megfigyelt sztereokémiai hatással. A *cisz* izomereknél a kedvezményezett „*N-in*" konformációban[9] (4. ábra) a gyűrű nitrogénjének szubsztituense, a „*szin axiális*" kölcsönhatás elkerülésére, nagy valószínűséggel *ekvatoriális* állású. Ez a konformáció ugyanakkor a gyűrűzáródás valószínűségét is csökkenti.

Az **5–8** *N*-metil szubsztituált vegyületek tömegspektrometriás viselkedése alapvetően különbözik a szubsztituálatlan vegyületekétől. A legfontosabb eltérés az, hogy itt az RDA reakció elveszti meghatározó szerepét. A primer RDA reakciótermék (az $[M-C_4H_6]^{+\bullet}$ intenzitása minden esetben igen kicsi, gyakorlatilag csak továbbbomlásának termékei figyelhetők meg, *m/z* 119 az oxazinoknál és *m/z* 135 a tiazinoknál). Ez a jelenség arra utal, hogy a pozitív töltés itt kisebb valószínűséggel lokalizálódik a kettős kötésben, mint az **1–4** vegyületek esetében. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a metilcsoport — mint elektronküldő szubsztituens — hatására az ionizáció során a nitrogén nagyobb valószínűséggel adja le a nemkötő elektronját s ezáltal a pozitív töltés nagyobb valószínűséggel jelenik meg a nitrogénatomon, mint a kettős kötésen. Ezért az **5–8** vegyületek spektruma meglepő mértékben hasonlít az analóg telítetlen vegyületekéhez (lásd pl. 5a. ábra)[7], de jelen esetben a sztereoizomer párok spektruma eléggé eltérő ahhoz, hogy az izomerek megkülönböztetését lehetővé tegye.



5. ábra

Az 1-metil-2-(*N*-fenil-imino)-*transz*-perhidro-3,1-benzoxazin (a) és az 1-benzil-2-(*N*-fenil-imino)-*transz*-perhidro-3,1-benzoxazin (b) 70 eV-os tömegspektruma

Az **5–8** vegyületek $[M-H]^+$ fragmensének $M^{+\bullet}$-hez viszonyított intenzitása lényegesen kisebb, mint az **1–4** vegyületek esetén (2. táblázat). Hasonló különbség volt tapasztalható a korábban vizsgált 2-(*N*-fenil-imino)-perhidro-3,1-benzoxazinoknál is, ahol a metilszubsztituens lecsökkentette a gyűrűs nitrogén aromás gyűrű iránti elektrofil támadóképességét.

Az **5** és **6** oxazinok főbb fragmentációs útjait a 6. ábra mutatja. A sztereoizomer pár spektrumai főként abban különböznek, hogy a *cisz* izomer esetén nagyobb az RDA reakció gyakorisága, mint a *transz* izomernél, amint ezt a *cisz* izomer spektrumában az *m/z* 119 ion nagyobb intenzitása mutatja. Az analóg **7** és **8** 1,3-tiazinok esetében a 6. ábrán bemutatott reakciók mellett különösen érdekes folyamat az $M^{+\bullet}$, ill. $[M-H]^+$ ionokból történő $C_7H_9S^\bullet$ vesztés, mivel ezek a folyamatok nagymértékben sztereoszelektívek (1. táblázat). Az utóbbi reakcióút a *transz* izomer esetén kedvezményezettebb, mint a *cisz* izomer esetében tapasztalt.

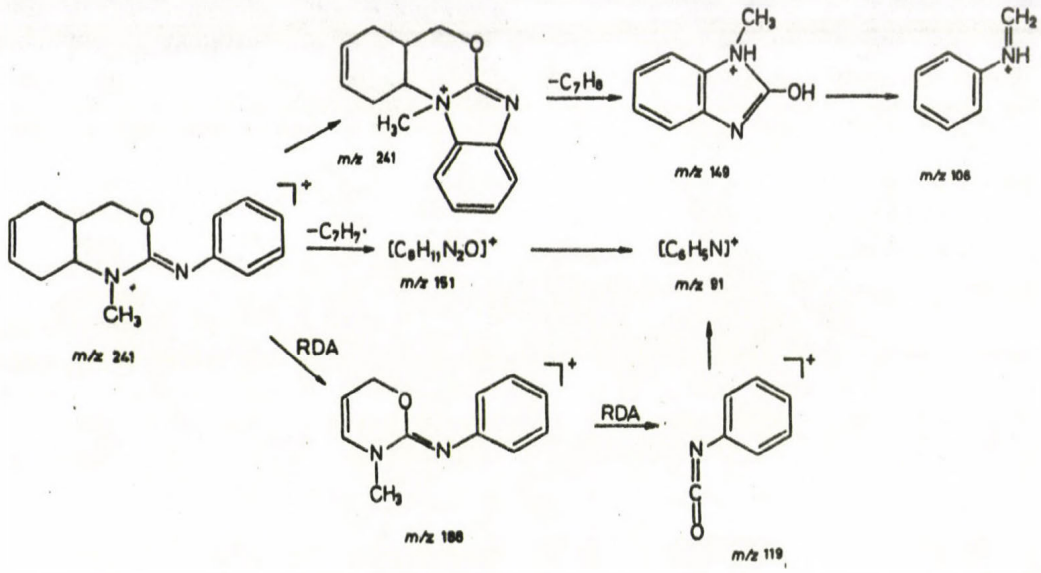
A fenti vegyületek (**5–8**) gyűrűzáródásához szükséges feltételek: az *N*-szubsztituens *axiális* térállása, valamint a gyűrűs nitrogén és a fenilcsoport egymáshoz való „*szin*" elhelyezkedése. A *cisz* izomer az „*N-in*" és „*N-out*" konformációjú vegyületek elegye (4. ábra); ezek közül az „*N-out*" forma az *N*-szubsztituens méretének növelésével[9] kedvezőbbé válik. A gyűrűzáródás azonban mindkét *cisz* konformáció esetén nehézségekbe ütközik, mivel az „*N-in*" formában, a számos „*szin*"-*axiális* kölcsönhatás miatt, az *N*-metil szubsztituens nem kerülhet *axiális* helyzetbe, az „*N-out*" formában pedig, a térközelség miatt, a gyűrűs nitrogén és a fenilcsoport „*szin*" helyzete válik nagyon kedvezőtlenné. Viszont a *transz* izomer esetén ezek a gátló tényezők nem jelentkeznek.

A **9** és **10** vegyületek fragmentációját a gyűrűs nitrogénhez kapcsolódó benzilcsoport határozza meg (7. ábra). Spektrumaik a metilszubsztituált **7–8** vegyületeknél is jobban hasonlítanak az analóg telített származékok spektrumaihoz (lásd pl. 5b. ábra)[7]. Bizonyos gyűrűzáródási reakciók a benzilcsoport nagy térigénye ellenére is végbemennek: az $[M-H]^+$-ból képződő $C_{14}H_{14}N_2O^{+\bullet}$ (*m/z* 226) és $C_{14}H_{12}N_2^{+\bullet}$ (*m/z* 224) ionok az analóg *N*-(metil-imino)-perhidro-3,1-benzoxazinok spektrumából teljesen hiányoznak, mivel ott a fenti típusú gyűrűzáródás nem lehetséges[11]. Ez a benzilcsoport elektronszívó hatásának köszönhető, amelynek következtében a gyűrűs nitrogénatom gyűrűzárási készsége megnövekszik az *N*-metil származékéhoz képest. A szubsztituens nagy térigénye miatt érthető az $[M-H]^+$ termékion kis intenzitása (lásd: 2. táblázat).

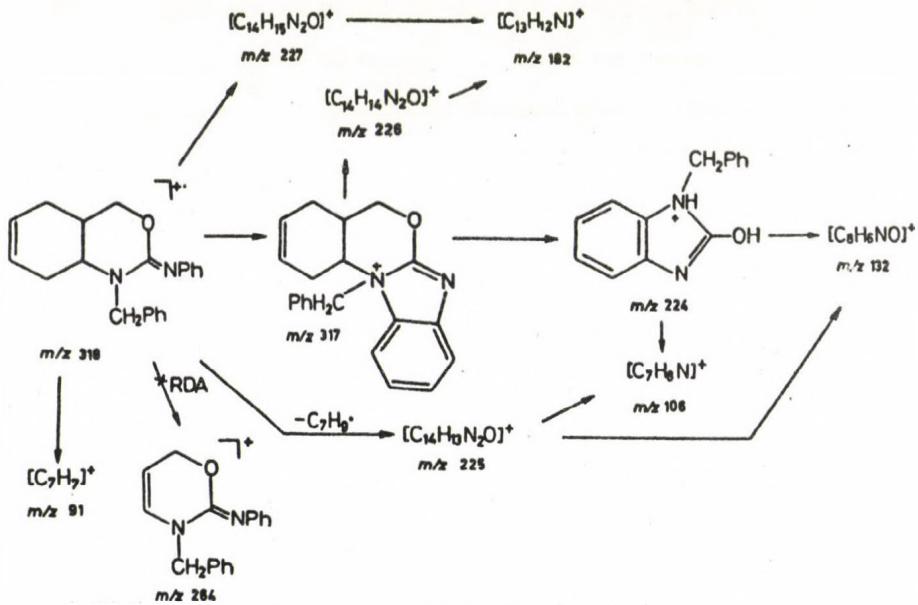
Következtetések

A vizsgált vegyületek fragmentációs viselkedését a gyűrűs nitrogénen lévő szubsztituens minősége döntően befolyásolja. A szubsztituálatlan vegyületeknél az RDA reakció a legfontosabb primer reakcióút. Az *N*-szubsztituált vegyületek esetén a szubsztituens elektronikus hatásának következtében ez a folyamat háttérbe szorul, így a benzilszármazékok esetében csak a szubsztituens irányító hatása érvényesül.

Az intramolekuláris gyűrűzárási folyamatban, minden vizsgált vegyületnél képződik $[M-H]^+$ ion, miközben a 2-(*N*-fenil-imino)-csoport *orto* hidrogénje távozik. Ezek ionok relatív intenzitását mind a szubsztituens természete, mind a gyűrű térbeli illeszkedése befolyásolja. A sztereokémiai hatás más fragmentációs folyamatoknál is megfigyelhető volt. Következésképpen, bár a *cisz* és *transz* izomerek fragmentációja közös fragmensekhez vezet, a jelentős és jellemző csúcsintenzitás-különbségek alapján ezek könnyen megkülönböztethetők.



6. ábra
Az 5 és 6 vegyületek főbb bomlási útjai



7. ábra
A 9 és 10 vegyületek főbb bomlási útjai

Kísérleti rész

Tiokarbamid-származékok

Szintézis

A kiindulási aminoalkoholokat (**1A**, **2A** és **9A**) a már korábban leírtaknak megfelelően állítottuk elő[12,13]. Az **5A**, **6A** és **10A** aminoalkoholokat a ciklohexán-származékoknál leírtak szerint szintetizáltuk[14], etil-(*cisz*- és etil-(*transz*-2-amino-4-ciklohexén-1-karboxilát)-ból kiindulva[14]. A vékonyréteg-kromatográfiásan tisztának talált olajos termékeket további tisztítás nélkül reagáltattuk.

5 mmol Aminoalkoholt 20 ml éterben oldottunk és 0,6 ml (5 mmol) fenilizotiocianátot adtunk hozzá. A 3 órán át szobahőmérsékleten való állás után kivált kristályos terméket leszűrtük és átkristályosítással tisztítottuk. Az előállított vegyületek: **1B**: 149–154°C (EtOH); **2B**: 120–123°C (EtOH); **5B**: 133–136°C (MeOH); **6B**: 195–196°C (MeOH); **9B**: 130–132°C (EtOAc); (irod. [13] op.: 129–131°C); **10B**: 149–151°C (EtOAc).

Ciklohexén-kondenzált 2-(fenil-imino)-tetrahidro-1,3-oxazinok

A 10 ml metanolban oldott 0,3 mmol tiokarbamidhoz 1 ml metil-jodidot adtunk és az oldatot 2 órán át kevertük. Bepárlás után a maradékot 20 ml 3 mólos metanolos kálium-hidroxiddal kevertük 3–4 órán át. Bepárlás után a maradékot vízben oldottuk és kloroformmal extraháltuk (3 x 30 ml). Szárítás és bepárlás után a várt oxazinokat kaptuk. **1**: 137–138°C (hexán); **2**: 170–173°C (diizopropil-éter); **5**: olaj, (a hidroklorid-só op. 163–166°C); **6**: 95–98°C (hexán); **9**: 95–96°C (hexán, irod. [13] op. 89–91°C); **10**: 129–130°C (hexán).

Ciklohexén-kondenzált 2-(N-fenil-imino)-tetrahidro-1,3-tiazinok

A megfelelő tiokarbamid-származékot (3 mmol) 1 órán át reflux alatt forraltuk 10 % sósavat tartalmazó etanolban. Szárazrapárlás után 10 ml nátrium-karbonát telített vizes oldatát adtuk hozzá és a várt tiazint kloroformmal extraháltuk (30 ml). A nyert termékek: **3**: 170–173°C (EtOAc); **4**: 192–194°C (EtOAc); **7**: 107–109°C (hexán); **8**: 152–155°C (EtOAc).

Tömegspektrometria

A méréseket EI/CI forrással felszerelt JEOL JMS D300 spektrométerrel végeztük (JEOL, USA, Peabody, MA), JEOL JMA 2000H adatfeldolgozórendszer segítségével. A mintát direkt mintaadagoló segítségével adagoltuk, 40 és 170°C közötti hőmérsékleten.

Tipikus vizsgálati körülmények: hőmérséklet 170°C, elektronenergia 70 eV, gyorsítófeszültség 3 kV, elektronáram 300 μA. A pontos tömegméréseket 5000-es felbontással végeztük, adatgyűjtő rendszer segítségével. A fragmentációs utakat metastabilis átmenetek és/vagy ütközésindukált leányionspektrum segítségével (csatolt pásztázás, B/E = konst.) tisztáztuk.

Összefoglalás

Hat ciklohexénnel kondenzált 2-(*N*-fenil-imino)-tetrahidro-1,3-oxazint és négy analóg tiazinszármazékot szintetizáltunk és tanulmányoztuk tömegspektrometriás viselkedésüket metastabilis átmenetek vizsgálata és pontos tömegmérések segítségével. A fragmentációs folyamatok többsége átrendeződéses folyamat. A szubsztituálatlan vegyületek fragmentációjában a kettős kötés által irányított retro-Diels–Alder reakció dominál. Ugyanakkor a kettős kötés hatása sokkal jelentősebb a nitrogén szubsztituáltságának hatásánál. A szubsztituálatlan vegyületekhez képest, mind az elektronküldő (metil), mind az elektronszívó (benzil) szubsztituens növeli a molekula heterociklusos részében bekövetkező, gyűrűhasadással járó reakciók gyakoriságát. A benzilszármazékoknál a szubsztituensvesztés is lényeges folyamat. A relatív csúcsintenzitások alapján *cisz* és *transz* izomerek könnyen megkülönböztethetők.

Effects of *N*-substitution on the fragmentations of some cyclohexene-fused 2-(*N*-phenylimino)tetrahydro-1,3-oxazines. *P. Vainiotalo, T. Partanen, F. Fülöp, G. Bernáth* and *K. Pihlaja*

Six cyclohexene-fused 2-(*N*-phenylimino)tetrahydro-1,3-oxazines and four related thiazines were prepared and their mass spectrometric behaviour was studied by means of metastable ion analysis and exact mass measurement. In most of the fragmentations, extensive rearrangements took place. The decompositions through the retro-Diels–Alder reaction initiated by the double bond dominated in the case of the unsubstituted compounds. The effect of the double bond, however, was greatly outweighed by the effect of the substituent on the ring nitrogen atom. In comparison with the unsubstituted compounds, both electron-releasing (methyl) and electronwithdrawing (benzyl) substituents increased the contribution of the ring cleavage reactions in the heterocyclic part of the molecule; in the case of the benzyl group, the loss of the substituent also became important. For *cis* and *trans* isomers, the relative peak intensities were so different that such compounds were easy to differentiate.

IRODALOM

[1] *P. Vainiotalo, T. Romppanen, P.J. Mälkönen*: Rapid Commun. Mass Spectrom., *4*. 77. 1990.

[2] *Gy. Bujtás, J. Tamás*: Org. Mass Spectrom., *11*. 726. 1976.

[3] *S. Kankaanpää, K. Pihlaja, G. Bernáth, F. Fülöp*: Adv. Mass Spectrom., 1413. 1986.

[4] *K. Pihlaja, P. Vainiotalo, F. Fülöp, G. Bernáth*: Rapid Commun. Mass Spectrom., *2*. 229. 1988.

[5] *P. Vainiotalo, F. Fülöp, G. Bernáth, K. Pihlaja*: J. Heterocyclic Chem., *26*. 1453. 1989.

[6] *P. Vainiotalo, F. Fülöp, G. Stájer, G. Bernáth, K. Pihlaja*: Acta Chem. Scand., *44*. 165. 1990.

[7] *K. Pihlaja, L.Lötjönen, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Vainiotalo*: Rapid Commun. Mass Spectrom., *4*. 279. 1990.
[8] *F. Fülöp, K. Pihlaja, J. Mattinen, G. Bernáth*: J. Org. Chem., *52*. 3821. 1987.
[9] *K. Pihlaja, J. Mattinen, F. Fülöp*: Később közlendő eredmények.
[10] *F.G. Riddell, J.M. Lehn*: J. Chem. Soc. (B), 1224. 1968.
[11] *K. Pihlaja, S. Kankaanpää, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Vainiotalo*: Előkészületben.
[12] *G. Bernáth, G. Stájer, A.E. Szabó, F. Fülöp, P. Sohár*: Tetrahedron, *41*. 1353. 1985.
[13] *F. Fülöp, G. Bernáth, Gy. Csirinyi*: Org. Prep. Proc. Int., *20*. 73. 1988.
[14] *F. Fülöp, G. Bernáth, G. Argay, A. Kálmán, P. Sohár*: Tetrahedron, *40*. 2053. 1984.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1992. III. 30.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 3.

Elektrokémiai germániumadszorpció tanulmányozása polikristályos palládiumfelületen

BAKOS István és SZABÓ Sándor

Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 17.

MALĽÁT Tamás és BODNÁR Zsolt

Budapesti Műszaki Egyetem, Szerves Kémiai Technológia Tanszék, 1521 Budapest, Pf. 91.

Palládium- és platinakatalizátorok katalitikus sajátosságainak germániumionok jelenlétében tapasztalt módosulását[1,2] a katalizátorok felületén lejátszódó germániumadszorpció magyarázhatja. A germánium elektrokémiai adszorpciója platinafelületeken részleteiben ismert jelenség[3], az adszorbeált germániummal módosított platinaelektródok elektrokatalitikus tulajdonságait is vizsgálták már[4–6]. A palládiumon végbemenő hasonló adszorpcióról azonban nem találhatók adatok, célunk ezen folyamat tanulmányozása volt.

Kísérleti rész

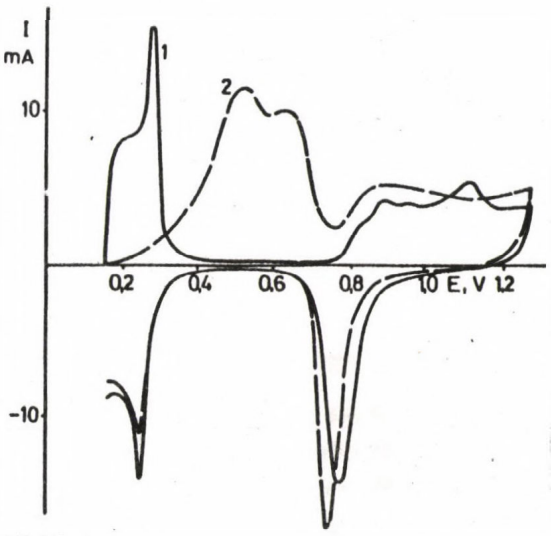
A kísérleteket szobahőmérsékleten, egy három elektródtérre osztott elektrokémiai cellában végeztük. A használt cella legfontosabb sajátossága, hogy a munkaelektród terében levő elektrolitot oxigénmentes körülmények közt le lehet cserélni előzetesen oxigénmentesített oldatra[7].

A munkaelektród 2 cm^2 geometriai felületű palládiumozott platinalemez volt. A palládiumozás és az elektród ezt követő Cl^--ionmentesítése a korábban leírtak szerint történt[8].

A referenciaelektród a munkaelektród terében levő alapoldattal megegyező összetételű oldatba merülő hidrogénelektród, a segédelektród pedig platinalemez volt.

A munkaelektród terén folyamatosan átbuborékoló tisztított nitrogén biztosította az oldat keverését és oxigénmentesítését.

A 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 alapelektrolitot Merck p.a. minőségű tömény savból és háromszor desztillált vízből készítettük. Germánium-törzsoldatot 0,5 g GeO_2 (Fluka) 500 cm^3 0.5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban történő feloldásával állítottunk elő. A germánium-leválasztások során ebből adtunk 2 ill. 5 cm^3-t a munkaelektród terében levő 50 cm^3 alapelektrolithoz.



1. ábra

Palládiumozott platinaelektród (1) és ugyanezen elektród 1 óra, 0.150 V-on történt germániumleválasztás utáni (2) ciklikus voltammogramja 0.5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban. A polarizáció sebessége: 10 mV/s.

Eredmények és értékelésük

Potenciosztatikus germániumleválasztások

Az 1. ábrán egy palládiumozott platinaelektród 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban készült ciklikus voltammogramja látható (1. görbe). Ennek felvétele után az elektródot 0,1 V-nál negatívabb potenciálra polarizáltuk, és oldatot cseréltünk, hogy az alap voltammogram készítése közben keletkezett Pd^{2+}-ionok zavaró hatását elkerüljük a germániumleválás vizsgálatakor. Ezután az új alapoldatban 0,150 V-ra polarizáltuk az elektródot és 5 cm^3 germánium-oldatot juttattunk a munkaelektród terébe. A germániumleválasztás 1 óráig tartott 0,150 V-on, majd oldatcsere után 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban, 0,150 V potenciálról indulva ismét voltammogramot készítettünk (1. ábra 2. görbe).

A 0,150 V-os kezdő és leválasztási potenciált azért választottuk, hogy a hidrogénabszorpció zavaró hatását elkerüljük.

A vizes közegben germániumra jellemző egyensúlyi reakciók adatai szerint[9] savas közegben a GeO_2 germániumsav (H_2GeO_3) formában oldódik, és a

$$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Ge + 3H_2O \qquad (1)$$

reakció egyensúlyi potenciálja:

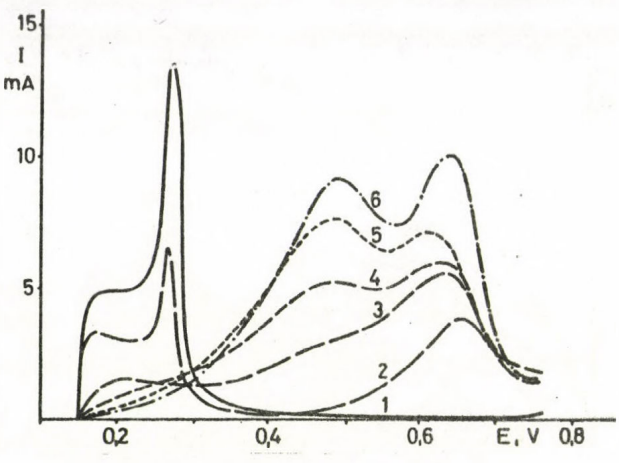
$$E_{rev} = -0,182 - 0,059pH + 0,0148 \lg a_{H_2GeO_3} \qquad (2)$$

Az általunk vizsgált, 0 V-nál pozitívabb potenciáltartományban tehát tömbfázisú germánium leválása nem lehetséges, a germániumatomok csak adszorbeált atomként válhatnak le.

Az 1. ábrán látható, hogy ez a leválás bekövetkezett:

- A voltammogramról eltűnt a hidrogéndeszorpció csúcsa, tehát az adszorbeált germániumatomok gátolják a hidrogén adszorpcióját a palládium felületén.
- A germániumatomok deszorpciója kettős csúcsot eredményezett, azaz a felületen kétféle — erősebben és gyengébben kötött — atomok voltak.
- A germániumatomok deszorpciója után (~0,750 V-nál pozitívabb potenciálon) a palládiumelektród oxigénadszorpciója ill. deszorpciója eltér a kiinduláskor tapasztaltól. A voltammogram alapján úgy tűnik, hogy a germániumatomok leoldódását követően a Pd elektród felülete valamivel nagyobb, mint a germániumleválasztás előtt volt. A jelenség magyarázható, ha feltételezzük, hogy a germániumadszorpcióval egyidejűleg Pd–Ge ötvözet képződése is lejátszódik. A képződött ötvözetből a germánium kioldódik, és a visszamaradó felület nagyobb mint az eredeti palládiumé volt. Az ötvözetképződés vizsgálatával a későbbiekben részletesebben foglalkozunk.

A 0,150 V-on, potenciosztatikus körülmények között végrehajtott Ge-leválasztást többször megismételtük, változtatva a leválasztás idejét. A 2. ábrán láthatók az eredmények. Az 1. görbe a palládiumozott platinaelektród 0,150 és 0,750 V között, 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban felvett alap voltammogramja. A többi görbe a különböző ideig tartó germániumleválasztások után végzett polarizációk eredményeit mutatja. A 2. görbén, amelyet 0,150 V-on,5 percig tartó polarizáció után mértünk, látható, hogy az erősebb adszorpciós kötést eredményező helyekre kezdődik meg a leválás, a második csúcs (~0,470 V potenciálnál) csak a 3. görbén (15 perc leválasztás után) jelenik meg.



2. ábra

Palládiumozott platinaelektród (1) és ugyanezen elektród 0.150 V-on történt, 5 percig (2), 15 percig (3), 25 percig (4), 60 percig (5), 900 percig (6) tartó germániumleválasztás után készült voltammogramja. A polarizáció sebessége: 5 mV/s.

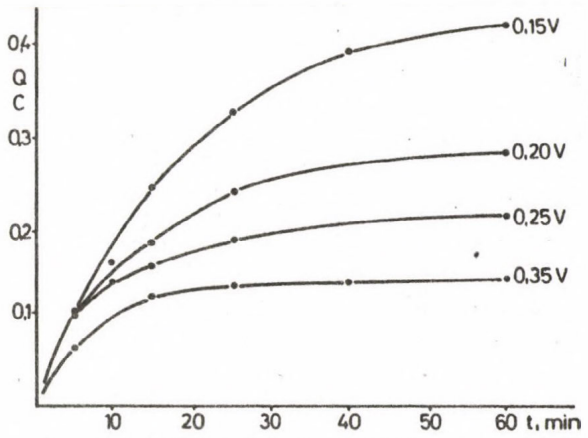
A legrövidebb ideig (5 perc — 2. görbe) tartó leválasztás alapján kiszámoltuk az adszorbeált germániumatomok helyigényét (S):

$$S = \frac{\Delta Q_H}{Q_{Ge}} \cdot 4 \simeq 3,4 \qquad (3)$$

ΔQ_H a tiszta és az adszorbeált germániumatomokkal borított palládiumon adszorbeált hidrogén ionizációjához szükséges töltés különbsége, Q_{Ge} a levált germánium oxidációjához szükséges töltés. A 4-es szorzó azért szerepel, mert egy germániumatom oxidációjakor 4 elektront vonunk el.

A hosszabb ideig tartó germániumleválasztások után felvett görbékből számolva a helyigényt, kisebb értéket kapunk. A 60-perces leválasztás esetén (5. görbe) $S \simeq 1,5$. adódik. Ezt a csökkenést az okozhatja, hogy a helyigény függ a borítottságtól, és az is, hogy minél tovább tart a leválasztás, annál nagyobb a leváló germániumatomok közt az ötvözetfázisba kerülők aránya. A leválasztás után készült voltammogramokon így egyre kevésbé tekinthetjük a germánium oxidációjához tartozó csúcsok alatti területet a felületen lévő germániumatomok számával arányosnak. (A későbbiekben bemutatjuk, hogy az ötvözetből kioldódó germánium is a felületen adszorbeálttal megegyező potenciálon oxidálódik.)

Végeztünk potenciosztatikus germániumleválasztást 0,150 V-tól eltérő potenciálokon is. A 3. ábrán különböző –0,150 V-nál pozitívabb — potenciálon történt polarizáció során levált germánium oxidációjához szükséges töltés mennyiségét ábrázoltuk a leválasztás idejének függvényében. Látható, hogy a negatívabb leválasztási



3. ábra

Palládiumelektródra különböző potenciálon levált germánium ionizációjához szükséges töltés (Q) a leválasztás idejének függvényében.

potenciáloknál a levált germánium mennyisége folyamatosan nőtt a leválasztási időt növelve. Nem következett be a telítődés, ami a csak a felületre történő adszorpció esetén várható lenne, és ez is az ötvözetképződés feltételezését támasztja alá.

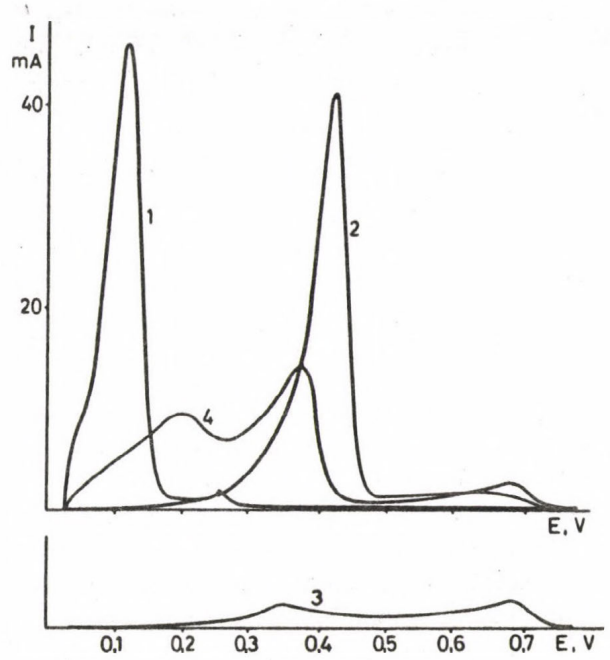
Germániumleválasztás a hidrogénabszorpció potenciáltartományában

Egy palládiumozott platinaelektródot 0,5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban 0,0 V-ra polarizáltunk, majd megvártuk míg nyitott áramköri körülmények között 0,03 V-ra emelkedett a potenciálja, és erről a potenciálról indulva, 1 mV/s polarizációs sebességgel voltammogramot vettünk fel (4. ábra 1. görbe). ~0,1 V-nál látható az abszorbeált hidrogén ionizációjának csúcsa.

A voltammogram felvételét követően ismét 0,0 V-ra polarizáltuk az elektródot, és 2 cm^3 germánium-oldatot adtunk az alapelektrolithoz. 2 órán át potenciosztáttal 0,0 V potenciálon tartottuk az elektród potenciálját, majd 0,03 V-ról indulva voltammogramot készítettünk (4. ábra 2. görbe).

A 4. ábrán a 3. görbe a következő előkészítés eredménye: 0,150 V-on 2 óráig tartó potenciosztatikus germánium-leválasztást végeztünk, majd 0,0 V-ra polarizáltuk az elektródot és ezen a potenciálon folytattuk a leválasztást újabb 2 órán át.

Végül a 4. ábrán a 2. görbét eredményező kísérletet megismételtük, azzal a különbséggel, hogy 2 óra helyett csak 15 percig tartott a leválasztás 0,0 V-on. Az eredményt a 4. ábrán a 4. görbe mutatja.



4. ábra

Palládiumozott platinaelektród voltammogramja (1). Ugyanezen elektród voltammogramja 2 óra 0.0 V-on (2), 2 óra 0.150 V-on, majd 2 óra 0.0 V-on (3) és 15 perc 0.0 V-on (4) történt Ge leválasztás után. A polarizáció sebessége: 1 mV/s.

Az 1. görbén (4. ábra) ~0,10 V-nál lévő csúcs, a 2. görbén ~0,40 V-nál lévő csúcs és a 4. görbén ~0,03–0,4 V között lévő kettős csúcs alatti területek jó közelítéssel egyenlőek, és ez arra utal, hogy mind a három esetben a palládiumban abszorbeált hidrogén oxidációjához tartoznak ezek a csúcsok.

A 2. görbe felvételét megelőző előkészítés során a hidrogénnel telített palládium felületére adszorbeált germániumatomok váltak le. 2 óra alatt a felület germániummal tökéletesen beborítódott, és a germániumréteg meggátolta az oldott hidrogén felületre jutását és ionizációját az anódos polarizáció kezdetén. Erre csak a germániumréteg megbomlásakor, az adszorbeált germániumatomok oldódásának megkezdődése után kerülhetett sor.

A 3. görbén látható, hogy a germániummal borított felületen át (2 óra, 0,150 V-on történt polarizáció után) a hidrogén abszorpciója is gátolt. A 2 órás 0,0 V-on történt polarizáció után sem jelenik meg az oldott hidrogén oxidációjának csúcsa. A voltammogramon csak a két germániumcsúcs látható.

A 4. görbéhez tartozó kísérlet során a hidrogénnel telített elektród felületén megindult a germániumadszorpció, a 15 perces leválasztás alatt azonban a felület nem borítódott be teljesen. Ezt mutatja, hogy az anódos polarizáció hatására el-

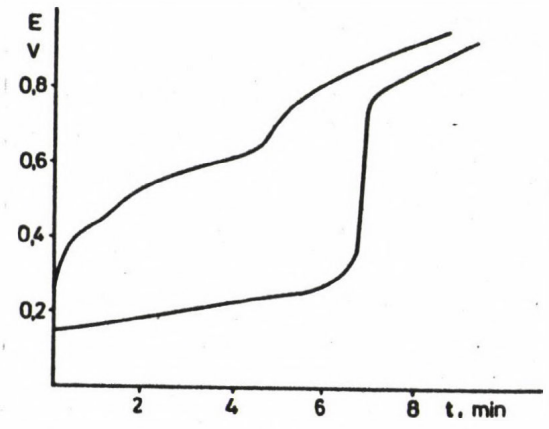
kezdődik az oldott hidrogén ionizációja, csak kisebb sebességgel mint az 1. görbén látható germániummentes Pd felületen. Kb. 0,250 V potenciálon azonban, mint látható a 4. görbén, az áram lecsökken. Ez azt jelzi, hogy a hidrogénatomok felületre való jutásának gátja — azaz a felület borítottsága — megnőtt.

Furuya és Motoo szerint[3] a platinán adszorbeált germániumatomokon oxigénadszorpció játszódik le, ami már alacsony potenciálon (0,3 V alatt) elkezdődik. Amennyiben a palládiumon adszorbeált germániumatomok esetében is feltételezünk hasonló jelenséget, ez magyarázatot adhat a 0,2 és 0,25 V között tapasztalt borítottságnövekedésre.

A potenciált tovább növelve, 0,3 V-nál pozitívabb potenciálon megindult a germániumatomok leoldódása a felületről, így a borítottság csökkent, az abszorbeált hidrogén ionizációjának sebessége megnőtt, és ez eredményezte a 4. görbén látható kettős csúcs második felét.

Germániumleválasztás a palládiumon szorbeált hidrogén ionizációja révén

0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 oldatban felvettük a palládiumozott platinaelektród töltésgörbéjét 0,2 mA árammal, 0,150 V potenciálról indulva (5. ábra 1. görbe), majd ismét 0,150 V-ra polarizáltuk az elektródot, és nyitott áramköri körülmények között 2 cm^3 germánium-oldatot adtunk az alapelektrolithoz.



5. ábra

Palládiumozott platinaelektród töltésgörbéje 0.150 V-tól, 0.5 mol/dm^3 H_2SO_4-ban (1). Töltésgörbe a szorbeált hidrogén ionizációja révén történt Ge leválás után (2). I = 0.2 mA.

30 perc várakozás alatt az elektródpotenciál 0,270 V-ra emelkedett. Ekkor, erről a potenciálról indulva, újra töltésgörbét készítettünk (5. ábra 2. görbe).

A görbék alapján megállapítható, hogy a szorbeált hidrogén ionizálódott és a germániumleválás végbement:

$$H_{szorb} \longrightarrow H^+ + e \qquad (4)$$

$$H_2GeO_3 + 4e + 4H^+ \longrightarrow Ge_{adsz} + 3H_2O \qquad (5)$$

és az adszorbeált hidrogénnel közel ekvivalens mennyiségű germánium vált le, majd a töltésgörbe felvételekor oxidálódott. Ez azt jelenti, hogy a levált germániumatomok az anódos polarizáció következtében 4 értékű germániumként oldódnak.A leválás és a leoldás során a töltésveszteség kb. 15 % volt.

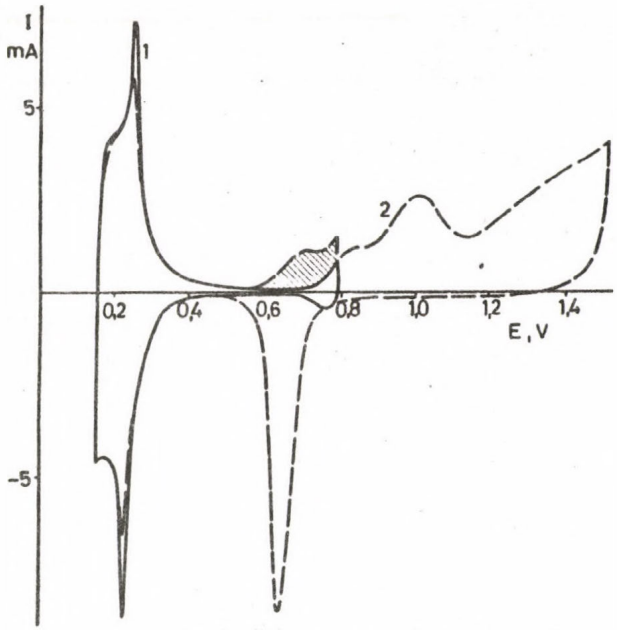
Ötvözetképződés

Mint már korábban említettük, a kísérleti eredmények egy része a germániumadszorpcióval egyidejűleg lejátszódó germánium–palládium ötvözet képződésére utalt. A 3. ábrán látható, hogy a leválasztási időt növelve, a levált germánium mennyisége csökkenő mértékben ugyan, de folyamatosan nőtt. Ez a növekedés, amely magyarázható az ötvözetképződés feltételezésével, annál nagyobb, minél negatívabb a leválasztás potenciálja.

Germániumleválasztást végeztünk palládiumion-mentes elektrolitban 0,0 V-on, 18 órán keresztül. A 18 óra elteltével 10 mA-es anódos árammal polarizáltuk az elektródot. Lejátszódtak ugyanazok a folyamatok mint a 4. ábra 2. görbéjének felvételekor: a felületre levált germánium elkezdett oldódni, a palládiumban oldott hidrogén ionizálódott, majd befejeződött a germániumatomok oldódása.

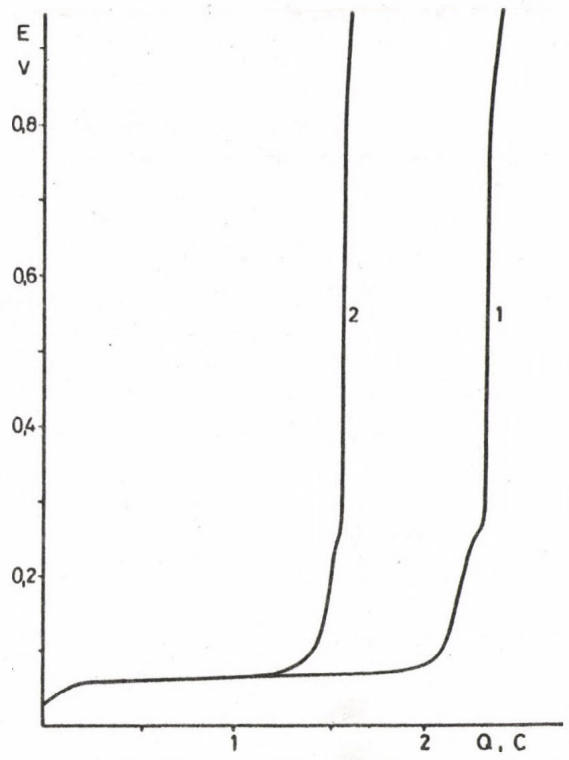
Ezután lecseréltük a cellában az oldatot tiszta alapelektrolitra, és az új oldatban ciklikus voltammogramot vettünk fel az elektródról 0,150 V és 0,800 V között (6. ábra 1. görbe). Mint látható ez egy tiszta palládiumfelület voltammogramja. Folyamatosan végezve a ciklikus polarizációt a voltammogram nem változott. Ekkor a ciklus anódos határát 0,800 V-ról 1,500 V-ra változtattuk. Az ezt követő első ciklusban kapott voltammogram a 6. ábra 2. görbéje. Az erős anódos polarizációt követően megjelent egy hullám 0,6 és 0,7 V között, amely az anódos határ 0,800 V-ra csökkentése után eltűnt, de minden erős anódos polarizációt követő ciklusban, csökkenő mértékben, de ismét megjelent. Végül kb. 30–35, 0,150 és 1,500 V közötti ciklus után teljesen eltűnt.

A jelenséget a következőképp magyarázhatjuk: A 18 órás leválasztás alatt az elektród felü-



6. ábra

Palládiumozott platinaelektród ciklikus voltammogramja a 0.0 V-on 18 óra alatt levált germánium leoldása után 0.5 mol/dm^3 H_2SO_4 oldatban 0.150 és 0.800 V között (1), valamint 0.150 és 1.500 V között (2). A polarizáció sebessége: 10 mV/s.



7. ábra

Palládiumozott platinaelektród töltésgörbéje (1). Ugyanezen elektród töltésgörbéje a 18 órás 0.0 V-on történt germániumleválasztás alatt keletkezett ötvözet oldódása után (2). I = 10 mA.

lete telítődött adszorbeált germániumatomokkal. Ezzel egyidőben megindult a germániumatomok diffúziója az elektród belsejébe, és a hosszú leválasztás alatt számottevő mennyiségű ötvözet képződött.

A leválasztást követő anódos polarizáció során az adszorbeált germániumréteg, és az ötvözet felső rétegeiből a germánium feloldódott, és visszamaradt egy tiszta palládiumfelület. Ezt mutatja a 6. ábra 1. görbéje. Az erős anódos polarizációtól a palládium korrodeálódott[10], és a felső réteg leoldódása után ismét germániumot tartalmazó ötvözet került a felületre. Csak az ötvözetréteg teljes leoldása után tűnt el a germánium oldódását jelző hullám a voltammogramokról.

A germániumleválasztást megelőzően készítettünk a palládiumozott platinaelektródról egy töltésgörbét, 0,03 V potenciálról indulva, 10 mA árammal (7. ábra 1.görbe). Ezen a töltésgörbén a ~0,06 V-nál lévő hullám a $\beta - \alpha$ fázisátalakulás során deszorbeálódó hidrogén ionizációjához tartozik, és ennek mennyisége a palládium mennyiségével arányos.

A germániumtartalmú ötvözet oldódása után, mikor erős anódos polarizációt követően sem jelent meg a germániumra jellemző csúcs a voltammogramon, tiszta alapoldatban ismét töltésgörbét vettünk fel az elektródról (7. ábra 2. görbe).

Az abszorbeált hidrogén mennyiségének csökkenéséből megállapítható, hogy a palládiumnak kb. harmadrésze feloldódott, tehát az elektród palládium bevonatának külső harmada alakult át germánium–palládium ötvözetté a germániumleválasztás során. A feloldódott palládium mennyiségéből, a palládiumozott elektród valódi felületének figyelembevételével, úgy becsüljük, hogy a germániumatomok kb. 10 atomréteg mélységig hatoltak be a palládiumba a 18 óráig tartó polarizáció alatt.

A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alaptól kapot anyagi támogatásért. (OTKA szám:1777/91)

Összefoglalás

0,5 mol/dm^3 H_2SO_4 Oldatban, palládiumozott platinaelektródon vizsgáltuk a germániumadszorpciót. Megállapítottuk, hogy a palládiumon adszorbeált germániumatomok gátolják a hidrogénadszorpciót és a hidrogénabszorpciót. Kis germániumborítottság esetén a germániumatomok helyigényét 3,4-nek találtuk. A germániumadszorpcióval egyidejűleg lejátszódó, viszony-

lag gyors palládium-germánium ötvözetképződést is tapasztaltunk.

Study of electrochemical germanium adsorption on polycrystalline palladium. *I. Bakos, S. Szabó, T. Mallát* and *Zs. Bodnár*

Germanium adsorption was investigated in 0.5 mol/dm^3 H_2SO_4 supporting electrolyte on palladized platinum electrode. According to our results, adsorbed germanium inhibits the hydrogen adsorption and absorption. The site requirement of germanium atoms was found 3.4 at low coverages. Simultaneously with germanium adsorption the formation of palladium–germanium alloy was also observed.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. III. 30.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 24.

IRODALOM

[1] *C.G.N. Van de Moesdijk*: Catalysis of Organic Reactions in Chemical Industries, 18. kötet, 379 old. szerk: J.R.Kosak, Marcel Dekker, New York 1984.

[2] *S. Gavagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietro Paolo, D. Pietro Paolo*: J. Mol. Cat., *49.* 223. 1989.

[3] *N. Furuya, S. Motoo*: J. Electroanal. Chem., *99.* 19. 1979.

[4] *S. Motoo, M. Watanabe*: J. Electroanal. Chem., *69.* 429. 1976.

[5] *S. Motoo, M. Shibata*: J. Electroanal. Chem., *139.* 119. 1982.

[6] *G. Kokkinidis, D. Jannakoudakis*: J. Electroanal. Chem., *153.* 185. 1983.

[7] *Szabó S., Nagy F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *81.* 239. 1975.

[8] *Bakos I., Szabó S., Nagy F., Mallát T.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 318. 1990.

[9] *M. Pourbaix*: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.

[10] *R. Woods*: Electroanalytical Chemistry, 9.kötet, 1.old. szerk: A.J. Bard, Marcel Dekker, New York, Basel, 1976.

1,3-Diklór-trimetincianinok kondenzációja 1,3- és 1,2-dinukleofilekkel*

TÓTH Gábor és KOVÁCS Attila

MTA Technikai Analitikai Tanszéki Kutató Csoport, BME Általános és Analitikai Kémia Tanszék, H-1111 Budapest, Gellért tér 4.

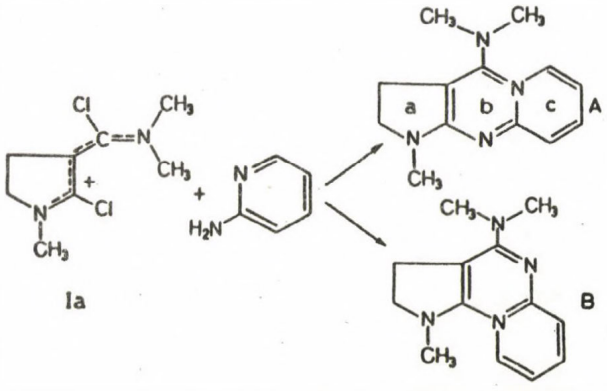
BITTER István

BME Szerves Kémiai Technológia Tanszék, 1521 Budapest, Műegyetem rkp. 9.

Helmut DUDDECK

Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhr-Universität Bochum, P.O. Box 102148, D-4630 Bochum

Korábban már beszámoltunk aszimmetrikus 1,3-diklór-trimetincianinok aromás dinukleofilekkel történő reakciójáról, mely úton új típusú potenciálisan biológiai aktivitású heterociklusok állíthatók elő[1,2]. Mivel az 1,3-diklór-trimetincianinok két különböző elektrofil szénatomot tartalmaznak a nukleofil támadás eredményeként (pl. 2-amino-piridinnel reagáltatva) kétféle, lineárisan (A) illetve angulárisan (B) kondenzált szerkezetű heterociklusos termék keletkezésére lehet számítani (1. séma).

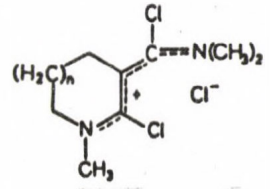


Ia

1. séma

Az ^{1}H és ^{13}C nmr vizsgálatok azt mutatták, hogy a vizsgált esetekben csak egy anyag keletkezett, azaz a gyűrűzáródás nagymértékben regioszelektív. További ^{1}H n.O.e. differencia mérések segítségével meghatároztuk a termékek szerkezetét, mely minden esetben a lineárisan kondenzált A típusúnak bizonyult[1,2].

A reakció részletesebb tanulmányozása céljából kibővítettük mind az elektrofil, mind a nukleofil reaktánsok körét: az 1,3-diklór-trimetincianinokból az öt- és hat- mellett a héttagú „a" gyűrűvel rendelkezőket is vizsgáltuk, míg újabb aromás dinukleofilként fenilhidrazint alkalmaztunk (2. séma).



I

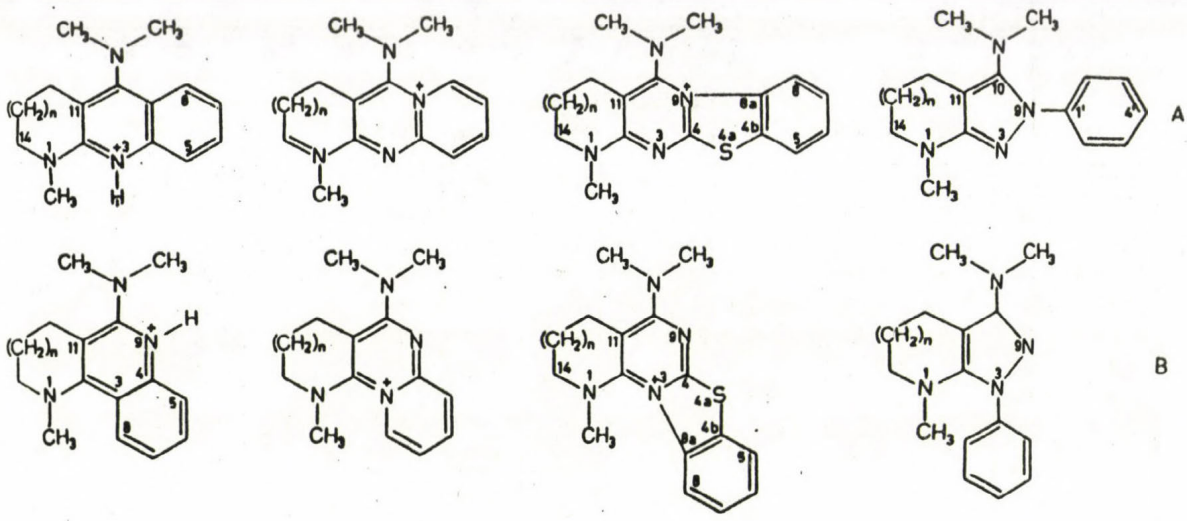
	a	b	c
n:	0	1	2

+ anilin ⟶ 1 – 3
+ 2-amino-piridin ⟶ 4 – 6
+ 2-amino-benztiazol ⟶ 7 – 9
+ fenil-hidrazin ⟶ 10 – 12

2. séma

A 3. sémán mutatjuk be a várható reakciótermékek szerkezetét. Azt, hogy az adott reakció során végül is melyik szerkezeti izomer keletkezett, a vegyületszámok mellé írt A ill. B betűk jelzik. Az **1**, **2** és **7** vegyületekre vonatkozó adatok korábbi vizsgálatainkból származnak, s itt csak a teljesség kedvéért tüntetjük fel őket, mivel az összehasonlításhoz feltétlenül szükségesek. Meg kell még jegyeznünk, hogy a táblázatokban és az ábrákon a vegyületek számozásánál eltértünk a IUPAC nevezéktan által előírtaktól, azért, hogy a spektroszkópiai szempontok szerint azonos jellegű atomok az **1–12** vegyületekben azonos számot kapjanak.

* Heterocyclization with Iminium Chlorides, Part V. A 4. rész az [1,2] hivatkozás alatt található. Jelen közlemény rövidített angol változata már megjelent: Liebigs Ann. Chem., 1215. 1991.



n = 0	1 A	4 A	7 A	10 A
n = 1	2 A	5 A	8 B	11 B
n = 2	3 A	6 A	9 B	12 B

3. séma

A nyerstermékből készült nmr felvételek azt mutatták, hogy a reakcióban a már korábban vizsgált esetekhez hasonlóan nagy regioszelektivitással csak egyfajta termék keletkezett. A lineáris (A) és anguláris (B) szerkezetek páronkénti összevetésével belátható, hogy mindkét esetben igen hasonló ^1H és ^{13}C nmr kémiai eltolódásokra kell számítani, így pusztán ezek alapján nem várható a szerkezetek egyértelmű hozzárendelése. Erre a feladatra a már korábban jól bevált ^1H n.O.e. differencia módszert alkalmaztuk[1,2], ugyanis az n.O.e. intenzitásnövekedés mértéke a protonok közti távolságtól függ[3,4]. Az $N(CH_3)_2$ ill. NCH_3 csoportok ^1H jelének besugárzásával megállapítható, hogy az aromás tartományban levő H-8 proton (ill. a **10–12** vegyületek esetében H-2') melyik típusú aminometil csoport sztérikus környezetében található, ami az A- vagy B-típusú szerkezet egyértelmű függvénye. Mivel a H-8 illetve H-2' az egyetlen aromás jel a spektrumokban, melyen az aminometil csoportok telítésekor intenzitásnövekedés várható, a fenti kísérletek alapvető információt nyújtottak az ^1H nmr jelhozzárendeléshez is. Ily módon meghatároztuk valamennyi reakciótermék szerkezetét. A mért n.O.e. értékeket az 1. táblázat tartalmazza. Látható, hogy az anilinnel való reakció minden esetben lineáris terméket eredményezett, ami azt bizonyítja, hogy gyűrűzáródást megelőző primer reakcióban az anilin a C-2-höz kapcsolódik.

Hasonlóan lineárisnak bizonyult az összes 2-amino-piridinnel kapott reakciótermék. Ezzel szemben a 2-amino-benztiazol és a fenil-hidrazin

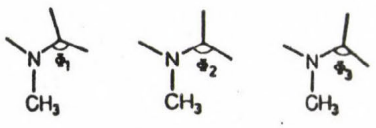
1. táblázat

1D n.O.e. differenciakísérletek eredményei DMSO-d_6-ban (400 MHz)

Vegyület	Besugárzott proton	Megfigyelt NOE (%)
1[a]	$N(CH_3)_2$	H-8 (13%), H-12 (4%)
	NCH_3	H-14 (10%)
2	H-5, H-8	$N(CH_3)_2$ (17%), H-6 (28%), H-7 (28%)
3	$N(CH_3)_2$	H-8 (8%), H-12 (6%)
4	$N(CH_3)_2$	H-8 (21%)
5[b]	$N(CH_3)_2$	H-8 (24%)
6	$N(CH_3)_2$	H-8 (20%)
7	$N(CH_3)_2$	H-8 (10%)
8[c]	NCH_3	H-8 (15%)
9	NCH_3	H-8 (9%)
10	$N(CH_3)_2$	H-2',6' (10%), H-12 (11.5%)
	NCH_3	H-14 (10.5%)
11[b]	NCH_3	H-2',6' (10%)
12	NCH_3	H-2',6' (5.5%)

[a] 1-bázis
[b] 100 MHz-en
[c] 300 MHz-en

esetében lineáris szerkezetet csak n=0 — azaz öttagú telített „a" gyűrűnél — mutattunk ki, n=1 ill. n=2 esetében a termék B típusú volt.



n = 0 n = 1 n = 2

$\phi_1 > \phi_2 > \phi_3$

4. séma

2. táblázat

^1H nmr kémiai eltolódások (ppm) DMSO-d_6-ban (400 MHz)

	1[a,b]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10[b]	11[b,d]	11[c,d]	12[b]
NCH_3	3.11	3.20	3.36	3.28	3.21	3.30	3.28	3.12	2.68	2.71	2.85	2.40	2.51	2.47
$N(CH_3)_2$	2.99	3.06	3.10	3.11	2.89	2.93	2.96	2.91	3.32	3.28	2.74	2.75	3.07	2.65
H-5	7.70	7.71	7.94	7.86	7.63	7.60	7.56	8.16	8.08	8.07	–	–	–	–
H-6	7.41	7.63	7.67	7.65	8.08	8.02	7.97	7.59	7.57	7.56	–	–	–	–
H-7	7.16	7.40	7.44	7.38	7.40	7.36	7.29	7.64	7.62	7.60	–	–	–	–
H-8	7.84	7.85	7.94	7.89	8.74	8.67	8.53	8.33	8.15	7.97	–	–	–	–
H-12	3.26	3.40	3.10	2.68	3.49	2.85	2.73	3.43	3.07 2.67	2.93 2.55	3.08	2.48	2.71	2.45
H-13	–	–	1.91	1.82	–	1.93	1.86	–	1.68 1.92	1.79	–	1.65	1.88	1.68
H-13a	–	–	–	1.89	–	–	1.95	–	–	2.10 1.79	–	–	–	1.86
H-14	3.59	3.83	3.61	3.68	3.83	3.59	3.73	3.94	3.35	3.73 3.52	3.96	3.06	3.24	3.16
H-2',6'	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7.39	7.63	7.4–7.6	7.65
H-3',5'	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7.54	7.38	7.4–7.6	7.38
H-4'	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7.45	7.12	7.4–7.6	7.16
NH^+		10.36	11.70											

[a] 1-bázis
[b] $CDCl_3$-ban
[c] 11-$HClO_4$ só
[d] 100 MHz-en

3. táblázat

^{13}C nmr kémiai eltolódások (ppm) DMSO-d_6-ban (100 MHz)

	1	2	3	4	5	6	7[a]	8	9	10[b]	11[a,b]	11[a,c]	12[b]
NCH_3	32.6	39.1	39.7	30.9	37.1	37.8	31.5	42.8	38.4	33.0	41.2	39.5	38.8
$N(CH_3)_2$	42.8	43.0	44.1	40.9	40.4	40.9	41.4	41.1	40.8	40.4	40.3	39.8	41.8
C-2	152.7	151.0	156.1	163.2	157.2	161.5	164.2	154.2	155.2	164.8	148.3	156.2	149.8
C-4	136.4	136.2	137.1	152.6	149.5	151.5	168.3	160.9	163.8	–	–	–	–
C-4b	–	–	–	–	–	–	124.3	124.0	124.1	–	–	–	–
C-5	117.4	117.8	118.2	124.3	124.3	124.2	123.9	123.8	123.7	–	–	–	–
C-6	130.4	130.8	131.4	140.3	139.2	138.8	128.0	127.1	127.0	–	–	–	–
C-7	123.8	124.1	124.2	116.6	116.4	115.6	127.1	127.2	127.2	–	–	–	–
C-8	125.4	125.1	126.0	130.7	130.0	130.5	118.9	118.2	118.2	–	–	–	–
C-8a	–	–	–	–	–	–	135.6	134.2	134.5	–	–	–	–
C-9	119.0	118.4	119.7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C-10	156.0	155.8	160.0	147.5	148.6	148.5	151.1	160.9	163.8	154.6	156.6	158.5	157.1
C-11	112.9	113.1	114.7	114.3	112.5	112.0	110.2	100.4	104.5	94.1	93.6	86.1	104.3
C-12	25.0	24.0	28.3	22.7	22.7	25.5	22.9	24.9	27.6	22.4	21.0	21.8	22.6
C-13	–	19.7	22.4	–	19.1	21.8	–	17.0	23.1	–	17.5	20.3	26.6
C-13a	–	–	24.0	–	–	23.6	–	–	23.4	–	–	–	26.0
C-14	52.4	50.9	52.3	50.9	49.2	49.7	52.0	49.8	51.1	59.5	51.9	50.8	52.5
C-1'	–	–	–	–	–	–	–	–	–	140.9	140.6	139.4	140.2
C-2',6'	–	–	–	–	–	–	–	–	–	125.4	120.7	127.0	121.3
C-3',5'	–	–	–	–	–	–	–	–	–	130.2	128.9	130.4	128.7
C-4'	–	–	–	–	–	–	–	–	–	129.2	124.5	130.1	124.7

[a] 25 MHz-en
[b] $CDCl_3$-ban
[c] 11-$HClO_4$ só

4. táblázat
Megfigyelt ^{1}H–^{13}C távolható korrelációk

	^{2}J					^{3}J						^{4}J	^{5}J	
	4	8	9	10	12	4	5	8	9	10	12	8	9	12
$N(CH_3)_2$													H-12	
C-2						NCH_3	NCH_3 H-14	NCH_3	NCH_3 H-14		NCH_3			
C-4							H-8 H-6							
C-4b								H-8 H-6	H-8					
C-5			H-6				H-7	H-7	H-7					
C-6						H-8	H-8	H-8	H-8					
C-7						H-5	H-5	H-5	H-5					
C-8		H-7	H-7					H-6						
C-8a								H-5 H-7	H-5			H-6		
C-10						$N(CH_3)_2$	H-8 $N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$			NCH_3
C-11	H-12			H-12	H-12			H-13				NCH_3		
C-14						NCH_3	NCH_3			NCH_3				
C-1'										H-3',5'				
C-2',6'										H-4'				
C-4'										H-2',6'				

Mindez azzal lehet összhangban, hogy a 6- és 7-tagú cianinoknál az endociklusos elektrofil centrum (C-2) körül, a gyűrűtagszám növekedésével párhuzamosan növekszik a sztérikus gátlás, mely aztán a nukleofil reaktáns jellegétől függően anguláris terméket is eredményezhet (4. séma).

Az **1**–**12** vegyületek jellemző ^{1}H és ^{13}C kémiai eltolódásait a 2. és 3. táblázatokban foglaltuk össze. A jelhozzárendelést a szubsztituens effektusok[5] figyelembevételén túlmenően lecsatolási és n.O.e. differencia (^{1}H nmr) kísérletekkel, valamint kétdimenziós szén–proton[6] korrelációs mérésekkel igazoltuk. A kvaterner szénatomok hozzárendeléséhez a $J_{(C,H)} = 6$ Hz távolható csatolásokra optimalizált COLOC[7] méréseket végeztük el. Az ennek alapján talált jellemző szén–proton korrelációkat a 4. táblázat mutatja.

Az ^{1}H nmr jelek azonosítása a n.O.e. differencia-kísérletek során kijelölt H-8, H-12 és H-14 jelekből kiindulva a csatolási kép, az integrál értékek és a jellemző kémiai eltolódások alapján egyértelmű volt. A **3**, **6**, **9**, **12** vegyületekben levő 7-tagú gyűrű H-13, H-13a protonok pontos hozzárendelésére lecsatolási kísérleteket végeztünk a szomszédos hidrogének ismert jeleinek besugárzásával.

Megfigyeltük, hogy a lineáris szerkezetű vegyületeknél minden esetben a NCH_3, az anguláris típusú szerkezeti izomernél pedig a $N(CH_3)_2$ proton jele volt nagyobb kémiai eltolódású. Ezáltal az $N(CH_3)_2$ és NCH_3 kémiai eltolódása az izomerek azonosítására diagnosztikus értékűnek bizonyult.

A **8**–**9** vegyületeknél a telített gyűrű inverziójának sebessége lassú, amit mutat, hogy itt az ^{1}H nmr spektrumban külön jelennek meg az axiális illetve ekvatoriális metilénprotonok jelei. Mindkét molekula a B típusba tartozik, ahol kedvezőtlen sztérikus kölcsönhatás lép fel az NCH_3-csoport és H-8 között. Feltehetően e kölcsönhatás következtében az „a" gyűrű egy kitüntetett konformációban fordul elő. A másik két anguláris vegyületnél (**11**, **12**), ahol a benztiazol egység helyén fenilgyűrű szerepel — amely az N-C kötés körül még el is foroghat — az axiális és ekvatoriális metilén-protonjelek elkülönülése nem figyelhető meg.

A kvaterner szénatomok hozzárendeléséhez esetenként $J_{(CH)} = 6$ Hz távolható csatolásokra optimalizált COLOC spektrumot készítettünk el, ugyanis a C-2, C-4 és C-10 jelek egymáshoz viszonylag közel jelennek meg a spektrumokban és hozzárendelésük a szubsztituens-effektusok alapján nem egyértelmű. Jellegzetes keresztcsúcsokat figyelhetünk meg az NCH_3 protonok és C-2 valamint az $N(CH_3)_2$ protonok és C-10 között, aminek az alapján e két szénatom biztonsággal azonosítható. C-4 hozzárendeléséhez pedig további alátámasztást ad a H-8 és H-6 protonokkal való korreláció, egyidejűleg figyelembe véve, hogy e szénatomnál az NCH_3 és $N(CH_3)_2$ hidrogénekkel keresztcsúcs nem várható.

A ^{13}C kémiai eltolódások a szerkezet alátámasztásán túlmenően értékes felvilágosítást adnak a „b" gyűrűn belüli töltéseloszlásra is. Azokban a vegyületcsoportokban, melyben mindkét szerkezeti típus megtalálható (**7–9**, **10–12**), a lineáris molekulákban C-2 kémiai eltolódása minden esetben nagyobb, mint C-10-é, ugyanakkor a B típusú szerkezetnél e sorrend felcserélődik. Mindez összhangban van azzal, hogy **7–9** vegyületeknél az N-9-en levő pozitív polározottság a szerkezet változásával N-3-ra tevődik át, megfelelően a nitrogén kvaternerizációjának[8].

A **10–12** vegyületekben az N-szubsztituált pirazolszármazékoknál találtakhoz analóg módon a formális C=N kötésben levő szénatom (esetünkben C-2) kémiai eltolódása mindig nagyobb, mint a másik nitrogénnel szomszédos N–C= szénatom (C-10) kémiai eltolódása[9]. A **11** és **11**-$HClO_4$ só ^1H kémiai eltolódásainak összevetése azt mutatja, hogy a sóban igen nagymértékű a pozitív töltés delokalizációja, ugyanis minden jelen paramágneses eltolódás lépett fel. A fentiekkel összhangban az NCH_3 és $N(CH_3)_2$ jeleken csak 0.11 illetve 0.32 ppm protonálódási (shift) mutatkozott, jelezvén azt, hogy a nitrogénatomokon viszonylag kismértékű a pozitív polarizáció.

A **4**, **7** és **8** vegyületek esetén ^{15}N nmr méréseket is végeztünk. A vizsgálandó molekulákat úgy választottuk meg, hogy lineáris és anguláris szerkezetű is legyen közöttük, s így össze tudjuk hasonlítani a két típus ^{15}N nmr tulajdonságait. A mért kémiai eltolódásokat az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

4, 7 és 8 ^{15}N nmr kémiai eltolódásai (ppm) DMSO-d_6-ban

	4[a]	7[b]	8[c]
$N(CH_3)_2$	–355.6	–341.6	–321.2
N-1 NCH_3	–331.7	–269.1	–281.5
N-3	–188.8	–176.9	–212.8
N-9	–271.2	–205.9	–159.8

[a] 10 MHz-en
[b] 40 MHz-en
[c] 30 MHz-en

Ismert, hogy a piridintípusú nitrogének kémiai eltolódása +75 – –140 ppm intervallumban, az anilin-származékok nitrogénjéé pedig –280 – –340 ppm tartományba esik[10]. Ismeretes továbbá, hogy az sp^2-es nitrogénatom kémiai eltolódása, protonális ill. kvaternerizáció, azaz kialakuló pozitív töltés hatására, jelentős mértékben diamágnesesen tolódik el, így az sp^2 és sp^3 nitrogénatomok jele viszonylag közel kerülhet sók esetében. Ennek ellenére nem kétséges, hogy a **4**, **7** és **8** vegyületeknél a nagyobb térerőnél megjelenő két jel tartozik az $N(CH_3)_2$ és NCH_3 atomokhoz, míg a legkisebb térerőnél a legkevésbé pozitívan polározott sp^2 nitrogénatom jele lép fel[11]. Ez utóbbi **7**-ben az N-3, **8**-ban pedig N-9, melyekhez a –176.9 illetve –159.8 ppm-es jelek rendelhetők. A metilamino-nitrogének hozzárendelésénél az amino-piridin származékok gyűrűnitrogénjének protonálódásakor fellépő effektusokat használtuk fel[12]. A 4-amino-piridinben a gyűrűben lévő piridintípusú nitrogén protonálódása az NH_2-csoport kémiai eltolódását 20–30 ppm-el a kisebb térerő felé tolja el, ugyanakkor a 2-aminopiridin esetében a sóképzés a 2-es helyzetű NH_2-csoport eltolódásában sokkal kisebb, 0–8 ppm-es paramágneses változást okoz csak. Ennek megfelelően, kihasználva, hogy a lineáris típusú **7** vegyületben a pozitív töltés súlypontja az N-9, ill. az anguláris B típusú **8**-ban pedig az N-3-on helyezkedik el, a $N(CH_3)_2$ és NCH_3 jelek biztonsággal hozzárendelhetők.

A **7**-nél a –341.6 ppm-es jel kémiai eltolódása a pozitív töltés áthelyeződésével **8**-ban –321.2 ppm-re változott, tehát ez a jel tartozik az N-3-al para-helyzetben levő $N(CH_3)_2$-höz. Ugyanakkor a –269.1 ppm-nél fellépő jel –281.5 ppm-hez tolódott el, megfelelően annak, hogy az NMe-csoport a pozitív töltéshez képest az eddigi para pozícióból (A) orto-helyzetbe (B) került. A **4** ^{15}N hozzárendelését a **7** analógiájára végezhetjük. Összehasonlítva az adatokat látható, hogy a nagymértékben delokalizált aromás rendszeren a 4a helyzetű kén hatására **7**-ben **4**-hez képest a várakozásnak megfelelően szignifikáns paramágneses eltolódások lépnek fel[13].

Megállapíthatjuk, hogy az ^1H és ^{13}C spektrumokon kívül a ^{15}N kémiai eltolódások is jellegzetesen eltérőek, azaz diagnosztikus értékűek a lineárisan illetve angulárisan kondenzált termékek szerkezetének felderítésében. Az előbbieken túlmenően ugyanakkor bepillantást engednek meg a nagymértékben delokalizált aromás rendszeren megvalósuló töltéseloszlásba.

6. táblázat
3–6 és 8–12 elemi analízis adatai

	Összegképlet	Móltömeg	C %		H %		N %	
			Számított	Talált	Számított	Talált	Számított	Talált
3	$C_{16}H_{22}ClN_3O_4$	355.83	54.01	53.78	6.23	6.17	11.81	11.65
4	$C_{13}H_{17}ClN_4O_4$	328.79	47.49	47.05	5.21	5.12	17.04	16.89
5	$C_{14}H_{19}ClN_4O_4$	342.96	49.08	48.42	5.58	5.49	16.34	16.21
6	$C_{15}H_{21}ClN_4O_4$	356.81	50.49	49.95	5.93	5.82	15.70	15.53
9	$C_{16}H_{19}ClN_4O_4S$	398.87	48.18	47.65	4.80	4.72	14.05	13.89
9	$C_{17}H_{21}ClN_4O_4S$	412.90	49.45	49.01	5.13	5.10	13.57	13.36
10	$C_{14}H_{18}N_4$	242.96	69.21	68.89	7.47	7.36	23.06	22.83
11	$C_{15}H_{20}N_4$	256.35	70.28	69.65	7.86	7.75	21.86	21.55
12	$C_{16}H_{22}N_4$	270.38	71.08	69.58	8.20	8.09	20.72	20.45

Kísérleti rész

A vizsgált vegyületeket az nmr spektrumaikon túlmenően IR spektrumaikkal és elemi analízis adataikkal (6. táblázat) ellenőriztük. A vegyületek olvadáspontjainál nem alkalmaztunk korrekciót. A reakciók során reagens tisztaságú reaktánsokat és oldószereket használtunk. Az 1,3-diklór-trimetincianinokat (**Ia,b,c**) a megfelelő N-metil-laktámok N,N-dimetil-diklórmetilénimínium kloriddal[14] történő reakciójával[15] állítottuk elő, majd további tisztítás nélkül használtuk.

Az **Ia,b,c** *imínium sók előállítása:*

16.5 g (0.1 mol) N,N-dimetil-diklórmetilénimínium-klorid 150 cm^3 diklórmetános szuszpenziójához keverés közben 0.05 mol N-metillaktámot adtunk, majd a HCl-fejlődés megszűnéséig forraltuk (2–3 óra). Az oldószer vákuumban történő elpárologtatása után visszamaradó olajat száraz dietil-éterrel kezeltük a képződött N-N-dimetil-karbamoil-klorid eltávolítása céljából. Az éter dekantálása után maradó sűrű anyagot megmértük (11–12 g, 0.045 mol) és 150 cm^3 diklórmetánban oldottuk. A további reakciókhoz ezen oldatok egyenlő részeit használtuk.

A **3–6** *és* **8–12** *heterociklusos sók előállítása:*

Általános recept: 10 mmol **1a,b,c** diklórmetános oldatához 10 mmol amint (ill. hidrazint) és 3.05 g (30 mmol) trietilamint adtunk, majd az elegyet 2 órán keresztül forraltuk. Az oldószer elpárologtatása után a maradékot 25 cm^3 vízzel kezeltük. Ezt követően kétféle feldolgozási módot alkalmaztunk:

a/ A nem oldódó olajos maradékot 10 cm^3 etanolban oldottuk, s az oldathoz 70%-os perklórsavat adva a megfelelő sót kicsaptuk. A bázisokat (**10, 11, 12**) vizes nátrium-hidroxiddal szabadítottuk fel a megfelelő sóból.

b/ A vizes oldatot csontszénnel derítettük és a sót (**3–6, 8, 9**) nátrium-perklorráttal csaptuk ki, majd metanolból átkristályosítottuk.

Kitermelések (%):

6-dimetilamino-2,3,4,5-tetrahidro-1-metil-1H-azepino[6,7-b]kinolinium hidrogén-perklorát (**3**·ClO_4) o.p. 216–218°C bomlik (68%); 4-dimetilamino-2,3-dihidro-1-metil-pirrolo[4,5-d]pirimido[2,3-a]piridinium perklorát (**4**·ClO_4) o.p. 258°C bomlik (75%); 5-dimetil-amino-1,2,3,4-tetrahidro-1-metil-pirido[5,6-d]pirimidino[2,3-a]piridinium perklorát (**5**·ClO_4) o.p. 188–190°C (58%) 6-dimetilamino-2,3,4,5-tetrahidro-1-metil-1H-azepino[6,7-d]pirimidino[2,3-a]piridinium perklorát (**6**·ClO_4) o.p. 180–182°C (61%); 5-dimetilamino-1,2,3,4-tetrahidro-1-metil-pirido[5,6-d]pirimidino[1,2-a]benztiazolium perklorát (**8**·ClO_4) o.p. 210–212°C (78%); 6-dimetilamino-2,3,4,5-tetrahidro-1-metil-1H-azepino[6,7-d]pirimidino[1,2-a]benztiazolium perklorát (**9**·ClO_4) o.p. 168–170°C (64%); 4-dimetilamino-2,3-dihidro-1-metil-5-fenil-pirrolo[4,5-d]pirazol (**10**) o.p. 142–143°C (56%); 5-dimetilamino-1,2,3,4-tetrahidro-1-metil-7-fenilpirido[5,6-d]pirazol (**11**) o.p. 130–131°C (48%); 6-dimetilamino-2,3,4,5-tetrahidro-1-metil-8-fenil-1-H-azepino[6,7-d]pirazol (**12**) o.p. 100–102°C (63%).

NMR spektroszkópia:

Az ^1H és ^{13}C nmr méréseket 400 ill. 100 MHz frekvencián végeztük Bruker AM-400 spektrométerrel, melyhez egy Aspect 3000 adatfeldolgozó rendszer kapcsolódott. A méréseket szobahőmérsékleten (298 K) hajtottuk végre, belső standardként TMS-t alkalmazva és 32K adatpontot vettünk fel. Az oldószer deutériumjelét használtuk lock-jelként. Az n.O.e. kísérletekhez az alkalmazott késleltetési idő 3 s, a besugár-

zási idő 1.5 s volt. Az n.O.e. differencia és a kétdimenziós szén–proton korrelációs mérésekhez a Bruker szoftver programcsomagot alkalmaztuk. A 2D kísérletekben 1K × 1K adatmátrixokat használtunk. A ^{15}N spektrumokat 10, 30 illetve 40 MHz-en vettük fel, szélessávú protonlecsatolás mellett, 10-mm-es mintacsőben. A kémiai eltolódásokat külső $K^{15}NO_3$ vizes standardhoz mértük ($\delta(K^{15}NO_3) = -3.55$ ppm) és utána konvertáltuk az értékeket a külső nitrometánra. A referenciánál nagyobb térnél megjelenő jelek kémiai eltolódása negatív. Jellemző mérési paraméterek: pulzusszög 30°, pulzusismétlési idő 8 s.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a *Magyar Tudományos Akadémiának* (OTKA) és a *Deutsche Forschungsgemeinschaft*-nak a munka anyagi támogatásáért. Köszönet illeti *Lutz Webert* a **7** vegyület ^{15}N spektrumának felvételéért, továbbá *Günther Snatzkét* az értékes diszkussziókért.

Összefoglalás

Ciklikus 1,3-diklór-trimetincianinokból (**Ia, b, c**) kiindulva kondenzált policiklusokat (**1–12**) állítottunk elő nagy regioszelektivitású reakcióval. Öttagú cianinok esetében kizárólag lineáris típusú termék keletkezett, míg hat- és héttagú cianinokkal az alkalmazott nukleofil jellegétől függően lineáris és anguláris típusú vegyületeket kaptunk. A termékek pontos szerkezetét ^1H, ^{13}C és ^{15}N nmr adatok alapján, valamint n.O.e. differencia és különböző kétdimenziós szén–proton korrelációs spektrumok segítségével derítettük fel.

Condensation of 1,3-dichlorotrimethinecyanines with 1,3- and 1,2-dinucleophiles.

G. Tóth, A. Kovács, I. Bitter and *H. Duddeck*

Cyclic 1,3-dichlorotrimethinecyanines **Ia,b,c** were used for the preparation of condensed polycycles **1–12** with high regioselectivity. In the case of five-membered cyanines the exclusive formation of the linear-type products was observed, while with six- and seven-membered cyanines the linear or angular type of products were obtained, depending on the character of the nucleophile. The structure of the products was supported by ^1H, ^{13}C and ^{15}N nmr data, n.O.e. difference spectroscopy and different two-dimensional carbon–proton correlation measurements.

IRODALOM

1 *G. Tóth, I. Bitter, G. Bigam, O. Strausz*: Magn. Reson. Chem., *24.* 137. 1986.
2 *G. Tóth, I. Bitter, G. Bigam, O. Strausz*: Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 26. 1989.
3 *J.H. Noggle, R.E. Schirmer*: The Nuclear Overhauser Effect. Academic Press, New York, 1971.
4 *R.A. Bell, K. Saunders*: Can. J. Chem., *48.* 1114. 1970.
5 *E. Pretsch, T. Clerk, J. Seibl, W. Simon*: Tabellen zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden. Spinger-Verlag, Berlin, 1981.
6 *A. Bax*: J. Magn. Reson., *53.* 517. 1983.
7 *H. Kessler, G. Griesinger, J. Zarbock, H.R. Loosli*: J. Magn. Reson., *57.* 331. 1984.
8 *E. Breitmaier, K.H. Spohn*: Tetrahedron, *29.* 1145. 1973.
9 *E. Gonzales, R. Farue, E.J. Vincent, M. Espada, J. Elguero*: Org. Magn. Res., *12.* 587. 1979.
10 *G.A. Webb*: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Volume 18, Academic Press, London, New York, Boston, 1986.
11 *G.L. Levy, R.L. Lichter*: Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1979.
12 *W. Städeli*: Helvetica Chimica Acta, *63.* 504. 1980.
13 *W. Städeli, W. Philipsborn*: Org. Magn. Res., *15.* 106. 1981.
14 *H. Böhme, H.G. Viehe*: Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 1, p. 373, London, 1976.
15 *G.J. De Voghel, T.L. Eggerichs, Z. Janousek, H.G. Viehe*: J. Org. Chem., *39.* 1233. 1974.

Budapesti Műszaki Egyetem,
Általános és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1992. IV. 22.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 27.

A közegadszorpció szerepe a vas(III)-hidroxid szol kolloidstabilitásában és az aggregátumok peptizálhatóságában*

ROHRSETZER Sándor, BÁN Sándor, PÁSZLI István és CSEMPESZ Ferenc

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, 1518 Budapest 112., Pf. 32.

A szolok elegendő töménységű elektrolit hatására flokkulálnak**, azaz részecskéik kisebb, nagyobb halmazokká (aggregátumokká) tömörülnek. A halmazokká tömörült részecskék között általában marad még folyadékfilm, melynek mennyisége időben csökkenhet. A folyadék csökkenése a halmaz részecskéi között egyre erősebb kapcsolatot eredményezhet, egyrészt a távolságcsökkenésből adódó vonzóerő-növekedés, másrészt az egyre közvetlenebb kapcsolatba került részecskék összeépülése — fluid részecskéknél azok összefolyása (koaleszkálása), szilárdaknál a felület bizonyos pontjainak összekristályosodása — révén. A részecskék közötti erősebb kapcsolat csökkenti a rendszer diszperz állapotba való vihetőségét, szollá alakíthatóságát, azaz a peptizálhatóságot, csökkentheti a részecskék fajlagos felületét és végül a kolloid állapot megszűnéséhez, heterogén rendszer keletkezéséhez is vezethet. A szolrészecskék elektrolit hatására bekövetkező halmozódását jól értelmezi és írja le a DLVO elmélet[1,2]. Az aggregált részecskék kapcsolatának erősödését leíró kvantitatív tárgyalás nincs. A kolloid diszperziók megszűnésének és végül heterogén rendszerré való alakulásának részfolyamatai (flokkulálás, aggregátumban részecskeközeledés, összekristályosodás) nehezen választhatók szét, ezért gyakran a koagulálás elnevezéssel foglaljuk össze. Mindenesetre a koagulum a flokkulumnál tömörebb részecskehalmazt jelent.

A fenti részfolyamatok végbemeneteléről kaphatunk választ a koagulumok peptizálhatóságának vizsgálatával. A peptizálás általában a rendszerre jellemző paramétereknek a koagulálás előtti állapotra való visszaállításával végezhető el.

Elektrolittal történt koaguláltatás esetén az elektrolitnak a rendszerből való eltávolítása után megkezdődhet az aggregátumok szétesése, szollá való visszaalakulása, amit repeptizálásnak nevezünk. A repeptizálhatóság feltételeiről kiváló összeállítást tartalmaz Frens és Overbeek közleménye[3]. Véleményük szerint a repeptizálás önként végbemegy, ha a koagulálást nem követi koaleszkálás, ha a peptizáláshoz nem szükséges nagy aktiválási energia és ha a rendszer szabadenergiája a folyamat alatt csökken[4]. A lényeges kérdés ezek után az, hogy a felsorolt körülmények teljesülésének melyek a feltételei? Az mindenesetre tapasztalati tény, hogy az aggregátumok peptizálhatósága időben csökken, és a sebessége nagymértékben függ a részecskék anyagi minőségétől[5].

A szolrészecskék egymáshoz való közelítése és az ennek eredményeként képződő részecskehalmazok bizonyos mértékű összeépülése nem csak a szol adalékokkal való koaguláltatás útján mehet végbe, hanem elérhető pl. fagyasztással, ultraszűréssel[6], ultracentrifugálással[7] vagy szárítással is. A felsorolt hatások eredményeként képződő aggregátumok esetében is vizsgálható azok dezaggregálásának lehetősége, vagyis a peptizálhatóság, ha lehetőséget teremtünk a részecskék eltávolodására. Ez a lehetőség a szóbakerült esetekben a fagyasztott minta felolvasztása, a centrifugált üledék felkeverése, az ultraszűrt üledék közeggel való hígítása, illetve a szárított mintának megfelelő közegben való eloszlatása által valósulhat meg.

A halmazokká tömörült részecskék felületei között maradt folyadéknak fontos szerepe van a

* Angol nyelven megjelent: Colloid, Polymer Science, 1992.

** Található az irodalomban olyan meghatározás, amely flokkuláláson a felülettől véve a potenciálgátnál távolabbi a szekunder potenciálminimum távolságában való aggregálódást ért. Ennek szolok esetében többnyire nincs realitása, mert a szilárd részecskék felületének érdessége, valamint a részecskék szabálytalan alakja miatt az aggregátumban a felületek között széles távolságspektrum jön létre, a szoros érintkezéstől a részecskeátmérőknek megfelelő értékekig. Mi flokkuláláson laza aggregátumképződést értünk, abban az értelemben, hogy a részecskék átlagosan a potenciálgát távolságánál közelebb kerültek egymáshoz, de a közegadszorpció miatt a felületek szoros illeszkedése legalább átmenetileg még a térbelileg lehetséges helyeken sem következett be, aminek legfontosabb megnyilvánulása az aggregátum könnyű repeptizálhatósága.

részecskék egymással való kölcsönhatásában. Ez a folyadék ún. strukturális erőként fejti ki hatását, és ennek léte jól ismert. Például ciklohexánban vagy oktánban sima csillámfelületek között a felszínhez közel nagy taszító potenciál létezik, amely oszcilláló függvénye a távolságnak[8]. Nagy szerepe van az adszorbeált ionoknak is. Israelachvili[9] és Pashley[10] mutatták ki, hogy ha valamely hidratált ion kötődik a felülethez, a taszítást okozó hidratációs erő exponenciálisan csökken a távolsággal.

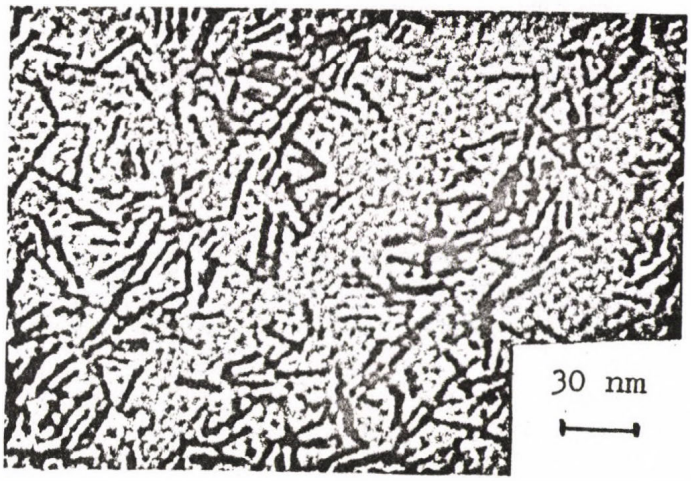
Ezen közleményben a fokozatos szárítás (az adszorbeált víz lépcsőzetes csökkenése) hatását tárgyaljuk a vas(III)-hidroxid szol peptizálhatóságára. E kérdésnek azért van jelentősége, mert minden koagulálási folyamatban közös, hogy a részecskék felületén adszorbeált közeg molekulái gátolhatják a felületek közlekedését. E kérdéssel Derjaugin és Churaev[11] a részecskék között fellépő szétválasztó nyomással kapcsolatban foglalkoznak.

A vizsgálatsorozat eredményeitől remélünk választ az adszorbeált molekulák és ionok mennyiségének és kémiai minőségének szerepére, abból a szempontból, hogy hogyan befolyásolják a koagulálás reverzibilitását. A reverzibilitást jellemezni fogjuk a peptizált és nem peptizált rész viszonylagos mennyiségével (azaz a finom és durva frakció hányadával) és ezen belül a peptizált hányad részecskéinek viszonylagos méretével. Ezen adatok megmutatják, hogy a peptizált szol részecskéinek száma és mérete mennyiben tér el a kiindulási szol ugyanezen adataitól.

Kísérleti anyagok és módszerek

Vas(III)-hidroxid szol

A szolt Graham módszere szerint állítottuk elő tömény vas(III)-klorid oldat hidrolízisével, amelyet ammónium-hidrogén-karbonát por szakaszos adagolásával idéztünk elő. A szolból az NH_4^+-ionokat 10^{-3} mol·dm^{-3} töménységű HCl-oldattal szembeni dialízissel távolítottuk el. A felhasznált szol jelenleg 22 éves. A szol sűrűsége 1,137 g·cm^{-3}, töménysége 14,46 tömeg%. A töménységet szobahőmérsékleten való bepárlással és koncentrált kénsav feletti szárítással határoztuk meg. Az így nyert vas(III)-hidroxid por sűrűsége 3,68 g·cm^{-3}. Izzítási vesztesége 800°C-on 0,255 g/g, amelyből kémiai összetétele közelítőleg $2FeO(OH)\cdot H_2O$-nak adódik, ezért vas(III)-hidroxidon ezen vegyület értendő. A szol savtöménysége, NaOH-dal pH = 8-ig, azaz az izoelektromos pontig titrálva, 0,235 mol·dm^{-3}. Az ultraszűréssel elválasztott közeg savtöménysége 0,047 mol·dm^{-3}. A felhasznált vegyszerek alt. minőségűek voltak. A szolrészecskék elektronmikroszkópos képe az 1. ábrán látható.



1. ábra
A vas(III)-hidroxid elektronmikroszkópos képe.

Gőzadszorpció

A szolból 2,00 cm^3-t csiszolatos bemérőedénybe pipettáztunk és szobahőmérsékleten töményedni hagytuk. A még nedves koncentrátumokat exszikkátorokba helyeztük, amelyekben különböző vízgőztenziójú H_2SO_4–H_2O elegyek voltak. A mintákat állandó súlyig szárítottuk, amihez a tenziótól függően 4–10 napra volt szükség. A kénsav–víz elegyeket légtermosztátban, légkondicionált laboratóriumban 25±0,5°C-on tartottuk.

Peptizálás

A szárított és finoman porított vas(III)-hidroxidminták 0,02±0,002 g mennyiségét kémcsövekbe mértük be és hozzáadtuk a peptizáló oldat 500-szoros tömegét és azonnal összekevertük. Egyes esetekben a bemért porhoz egy csepp (0,02–0,03 g) desztillált vizet adtunk, 20 órán át állni hagytuk — nevezzük „duzzasztásnak" — majd hozzáadtuk az 500-szoros tömegű peptizáló oldatot.

A vas(III)-hidroxid szuszpenziót egy hétig hagytuk peptizálódni, úgy, hogy naponta 2–3-szor enyhén felkevertük. Végül 18 órai ülepedés után a peptizálódott szolt az üledékről leöntöttük és mértük az abszorbanciáját 1 cm-es küvettában, 700 nm hullámhosszon, amelynél csak fény-

szórás van, de fényelnyelés nincs. A mért értéket a szol 0,2 tömeg%-os töménységére számítottuk át.

A nem peptizálódott részt, azaz az üledéket 2 órán át 105°C-on szárítottuk és tömegét meghatároztuk. Az üledék azon vas(III)-hidroxid részecskéket tartalmazta, amelyek átmérője hozzávetőleg nagyobb, mint 1 μm. Mennyiségét a bemérésre vonatkoztattuk és tömeg%-ban adtuk meg.

Az immerziós hő mérése

A különböző mennyiségű adszorbeált vizet tartalmazó vas(III)-hidroxid-porok 0,2–0,3 g-nyi mennyiségét üveg kapszulákba mértük és lezártuk. A kapszulákat Calvet–Setaram ms 70 típusú mikrokaloriméterbe téve, egy éjszakán át termosztáltuk. A nedvesítő desztillált víz térfogata 40 cm^3 volt. A kalorimétert minden mérés előtt kalibráltuk és a kapszula törési hőjét korrekcióba vettük.

A minták *fajlagos felületét* koncentrált kénsav feletti szárítás után argon adszorpciójával, a cseppfolyós levegő hőmérsékletén határoztuk meg. A készülék MAT–Atlas BETográf (Fried. Krupp–Bremen) típusú volt. A BET-egyenlet alapján a felületre 139 $cm^2 \cdot g^{-1}$ értéket kaptunk.

Méréseink pontosságának a bemutatására megadjuk a 0,3 relatív gőznyomásnál kapott átlagértékeket és azok standard deviációit:

adszorbeált víz mennyisége: 3,0±0,2 mmol/g
repeptizált mennyiség: 90±8 g/100 g
immerziós hő: 10±0,8 J/g

Kísérleti eredmények

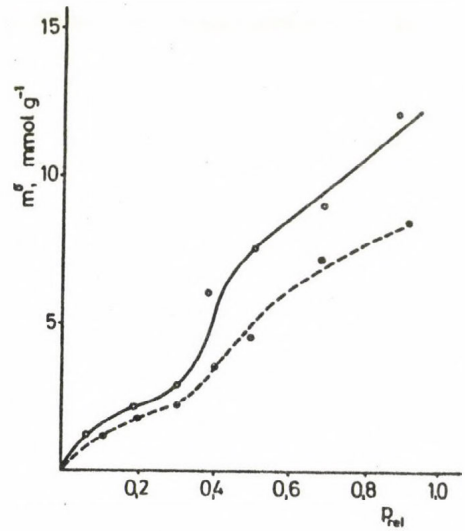
A diszperziórészecskék felületén adszorbeált folyadéknak lényeges szerepe van a részecskék közvetlen érintkezésének megakadályozásában. A szolrészecskék felületén adszorbeált víz mennyisége könnyen szabályozható, például fokozatos szárítással, amely két úton valósítható meg. Az egyik, hogy az anyagot különböző relatív vízgőznyomású térben konstans hőmérsékleten tartjuk, a másik lehetőség, hogy a mintákat meghatározott ideig különböző hőmérsékletre melegítjük.

A megfelelő módszer kiválasztása végett a szolt az 1. táblázatban feltüntetett módon szárítottuk, majd ezt követően a mintákat 0,4 relatív vízgőztenziójú térbe helyeztük. Az adszorpciós egyensúly beállása után tömegméréssel meghatároztuk az adszorbeált vízgőz mennyiségét, valamint vízben való diszpergálás után a titrálható sav (H^+ és Fe^{3+} ionok) mennyiségét. Mint az az 1. táblázatból látható, a titrálható sav mennyisége változatlan, de a vízgőzadszorpció mértéke a hőmérséklet növekedésével jelentősen csökken.

1. táblázat

Különböző módon szárított és hőkezelt $Fe(OH)_3$-porokon adszorbeált vízgőz mennyisége 0,4 relatív tenziójú gőztérben és a porokból készült diszperziók semlegesítéséhez (pH = 8) fogyott NaOH mennyisége

Minta	Szárítás	Hőkezelés	mmol NaOH / g $Fe(OH)_3$	mmol H_2O / g $Fe(OH)_3$
szol	–	–	1,25	–
por	levegőn	–	1,27	6,11
por	tömény H_2SO_4 felett	–	1,30	5,55
por	levegőn	80°C, 2 h	1,32	3,44
por	levegőn	100°C, 2 h	1,23	2,44
por	levegőn	120°C, 2 h	1,26	2,22



2. ábra

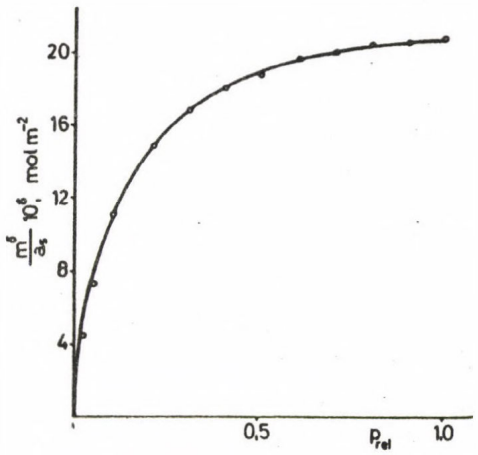
Az adszorbeált és kapillárkondenzált víz együttes tömegének (m^σ) függése a szárítás relatív gőznyomásától (p_{rel}) $Fe(OH)_3$-szol esetében. Nem hőkezelt: o–o, 80°C-on hőkezelt: •–•

Annak megállapítására, hogy a hőkezelés befolyásolja-e a minták pórusszerkezetét, felvettük a 80°C-on hőkezelt és a nem hőkezelt vas(III)-hidroxid porokon a vízgőz adszorpciós izotermáját. A 2. ábráról látható, hogy a hőkezelés ugyan csökkenti az adszorbeált mennyiséget, de a kapilláris kondenzáció ugyanazon relatív gőznyomásnál (p_{rel} = 0,30–0,35) kezdődik. A Kelvin-egyenlet szerint 0,3 relatív gőznyomásnál a vízgőz az 1,8 nm és annál kisebb átmérőjű kapillárisokban kondenzálódik. Úgy gondoljuk, ilyen átmérőjű kapillárisokkal egyenértékű hézagok kialakulhatnak, a 3 nm átmérőjű és egymással érintkező vas(III)-hidroxid részecskék között (vö.: 1.

ábra). Ha a 2. ábrán látható nem hőkezelt minta adatait a BET-egyenlet szerinti reprezentációban

$$\left(\frac{p}{(p_0 - p) \cdot m^\sigma} - p_{rel}\right)$$

ábrázoljuk (ezen ábrát nem közöltük), akkor 0,05–0,3 relatív gőznyomás intervallumban egyenest kapunk, amelyből a fajlagos felület 154 $m^2 \cdot g^{-1}$.



3. ábra

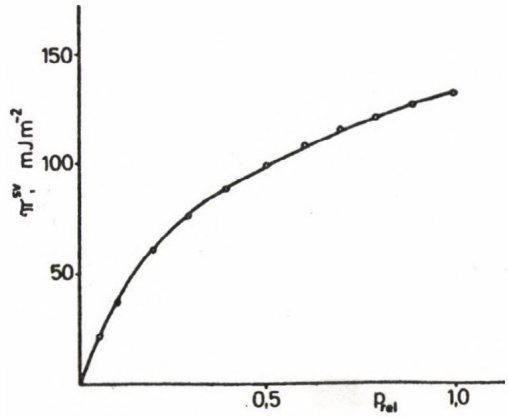
Az egységnyi felületen adszorbeált víz tömegének (m^σ/a_s) függése a szárítás relatív gőznyomásától (p_{rel}). Az $Fe(OH)_3$-részecskék fajlagos felülete 139 $m^2 \cdot g^{-1}$ és az adszorbeált mennyiség a kapilláris kondenzációval kötött vizet nem tartalmazza.

Az aggregátumokban lévő részecskék egyediségének, azaz a kolloid állapotának a megtartásában a kapilláris kondenzációval kötött víznek nincs jelentősége. Szükségünk volt viszont a szilárd felület, adszorpció miatti szabadentalpia-csökkentésének számításához a kapilláris kondenzáció nélküli adszorbeált mennyiségekre. Ezért feltételeztünk és számoltunk egy Langmuir izotermát a 0,05 és 0,3 relatív gőznyomás-intervallumban mért értékekkel és ennek állandóit felhasználva számítottuk ki az adszorbeált mennyiségeket a 0,3–1 relatív gőznyomás-intervallumban. Az eredmény a 3. ábrán látható. Az izoterma alapján — amely tehát a hézagokban kondenzált vizet nem tartalmazza — kiszámítottuk a szilárd részecskék felületi szabadentalpia-csökkenését. A számítást a Gibbs-féle adszorpciós egyenletből levezetett, a szilárd/gőz határfelületre alkalmazott, az adszorbeált molekulák felületi kétdimenziós nyomását (π^{SV}-t) megadó alábbi összefüggés teszi lehetővé: A π^{SV} definíciószerűen egyenlő $\gamma^{SO} - \gamma^{SV}$-vel, tehát a szilárd felület adszorpció miatti felületi feszültség-(egységnyi felületre vonatkoztatott szabadentalpia)-csökkenésével.

$$\pi^{SV}(p_{rel}) = \gamma^{SO} - \gamma^{SV}(p_{rel}) =$$

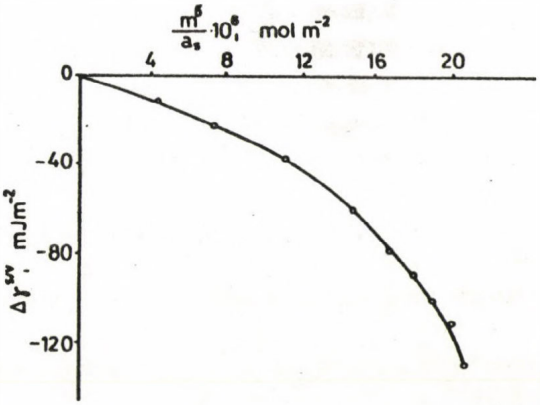
$$= RT \int_0^{p_{rel}} \left(\frac{m^\sigma}{a^s}/p_{rel}\right) dp_{rel}$$

Az egyenletben γ^{SO} és $\gamma^{SV}(p_{rel})$ a szilárd részecskék felületi feszültsége vákuumban ill. a fennálló relatív gőznyomásnál. Az m^σ/a_s értékek az egységnyi felületen adszorbeált vízgőz mennyiségét adják a fennálló relatív gőznyomásnál. A számítások eredményeként a 4. ábrán látható a felületi nyomás gőznyomásfüggése.



4. ábra

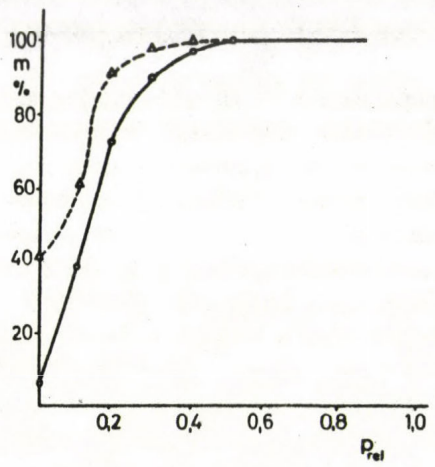
A vas(III)-hidroxid részecskéken adszorbeált víz felületi nyomásának (π^{SV}) függése a szárítás relatív vízgőztenziójától (p_{rel}).



5. ábra

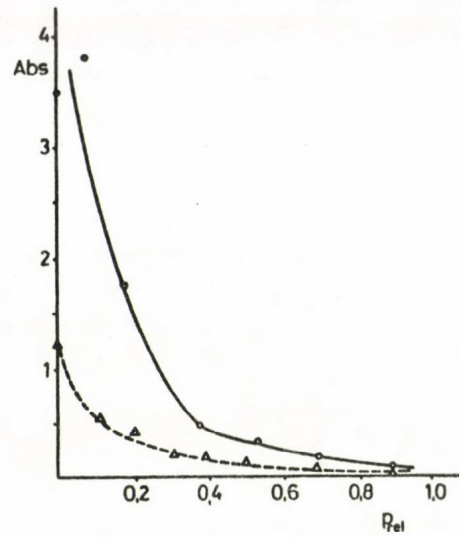
Az adszorbeált vízgőz mennyiségéből számított szilárd/gőz határfelületi feszültség ($\Delta\gamma^{SV} = -\pi^{SV}$) változása az adszorbeált víz mennyiségének (m^σ/a_s) függvényében.

Az 5. ábrán a szilárd/gőz határfelület felületi feszültségének (felületi szabadentalpia) számított csökkenését ($-\pi^{SV}$-t) az adszorbeált gőz mennyiségének függvényében tüntettük fel. A számított ($\Delta\gamma^{SV} = -\pi^{SV}$) értékek a valóságot csak megközelítik, egyrészt azért, mert a szilárd



6. ábra

Peptizációs görbék: a vas(III)-hidroxid-porok peptizálásakor keletkezett, 1 μm-nél kisebb részecskék mennyiségének (tömeg%-ban) függése a szárítás relatív vízgőztenziójától (p_{rel}). $2 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3} tömenységű sósav oldat hozzáadása közvetlenül (o–o), valamint desztillált vízzel való 20 órás „duzzasztás" (Δ- - -Δ) után.



7. ábra

Peptizációs görbék: a peptizálódott vas(III)-hidroxid-szolok (részecske átmérő: 1 μm) abszorbanciájának függése a szárítás relatív vízgőztenziójától. Az adatok 0,2 tömeg%-ra és a 6. ábránál feltüntetett peptizálási körülményekre vonatkoznak.

részecskék felülete energetikailag heterogén, másrészt azért, mert a felületen hidratálódó ionok is vannak.

Az adszorbeált víz mennyiségének hatását a szolrészecskék „irreverzibilis" összetapadására a 6. ábrán látható peptizációs görbék mutatják. Az ábráról megállapítható, hogy a vas(III)-hidroxid por részecskéi peptizálás után 1 μm átmérőnél kisebbek lesznek, ha a szárításkor a vízgőz relatív tenziója 0,5 vagy nagyobb. Figyelemreméltó a peptizálás előtti „duzzadás" szerepe, amely jelentősen növeli a por peptizálhatóságát, azt sugallva, hogy az előzetesen hozzáadott víz nagy „dezaggregációs nyomást" idéz elő a részecskék között.

A 7. ábra a peptizált szolok abszorbanciáját mutatja a szárítási relatív vízgőztenzió függvényében. E szolok csak 1 μm-nél kisebb részecskéket tartalmaznak és abszorbanciájuk arányos a részecskék átlagos méretével. Az eredmények teljes összhangban vannak a 6. ábra eredményeivel. Az abszorbancia 0 → 0,5 relatív gőznyomásig jelentősen csökken, jelezve, hogy kisebb relatív gőznyomásnál történő szárításkor, nagyobb méretű aggregátumok képződnek. Jelentős itt is az „előzetes duzzasztás" nagy dezaggregáló hatása. Ilyen körülmények között a peptizálás teljes, ha a szárításkor a relatív tenzió 0,6-nél nagyobb volt. A peptizált szolok abszorbanciája ugyanis 0,2 tömeg%-ban 0,04 és ugyanennyi a kiindulási szolé is. A peptizálhatóság tehát annál nagyobb, azaz a felületek „irreverzibilis" összetapadása annál kisebb, minél kevésbé dehidratáljuk szárításkor a felületet.

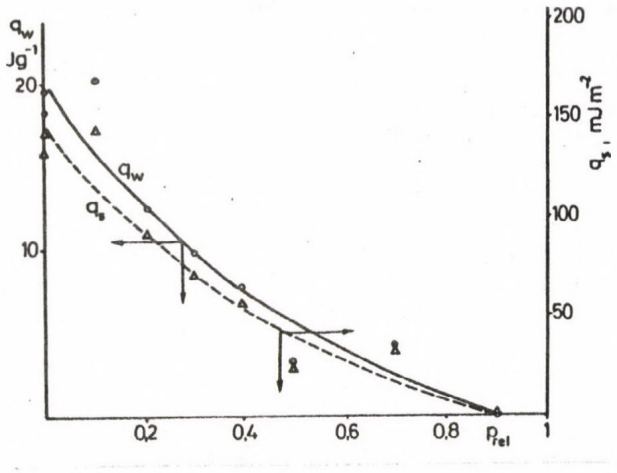
Hasonló eredményt kapunk akkor is, ha az adszorbeált vízgőzt (m^σ) szárítással csökkentjük. Ha az adszorbeált vizet teljesen eltávolítjuk (szárítás 80°C-on), a minták egyáltalán nem peptizálódnak, még 0,02 mol·dm^{-3} töménységű sósavban sem, annak ellenére, hogy „előzetes duzzasztást" alkalmaztunk (2. táblázat).

2. táblázat

Szárított (p_r = 0,4), majd hőkezelt porokon adszorbeálva maradt vízgőz mennyisége, valamint e porok peptizálhatósága 0,02 és 0,002 mol/l töménységű HCl-oldatban, 20 óra desztillált vízzel való „duzzasztás" után. A peptizálhatóság jellemzése: a peptizált por (átmérő < 1 μm) mennyiségével tömeg%-ban és a peptizáláskor keletkezett kolloid diszperzió abszorbanciájával.

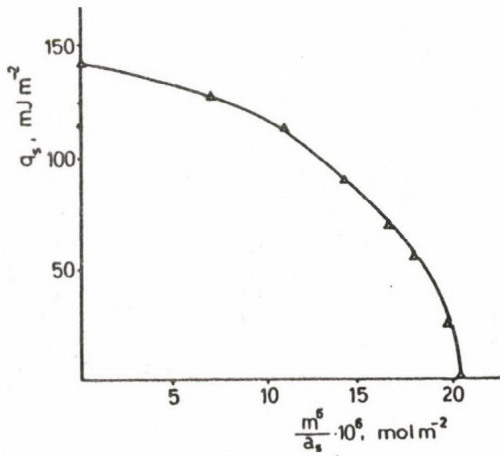
Hőkezelés	m^σ H_2O mmol·g^{-1}	Peptizálhatóság < 1,0 μm; m% 0,02 M HCl	0,002 M HCl	abszorbancia: 0,2 m% 0,02 M HCl	0,002 M HCl
–	4,50	100,0	100,0	0,119	0,163
40°C	1,89	100,0	100,0	0,166	0,295
60°C	1,11	94,9	78,6	1,50	1,69
80°C	0,00	0,0	0,0	–	–
100°C	0,00	0,0	0,0	–	–

A peptizációs vizsgálatokkal párhuzamosan mértük a különböző relatív gőznyomáson szárított minták immerziós hőjét (q_W). Amint az a 8. ábrából látható, 0,9 relatív gőznyomásnál az immerziós entalpia nulla lesz, aminek az is oka, hogy a kapilláris kondenzáció előrehaladásával a részecskék közötti hézagok megtelnek vízzel és így az immerzió számára rendelkezésre álló felület nagysága is csökken.



8. ábra

A különböző vízgőztenzióknál (p_{rel}) szárított $Fe(OH)_3$-porok egységnyi részecskefelületre (q_s) ill. egységnyi tömegre (q_w) vonatkoztatott immerziós entalpiája.



9. ábra

$Fe(OH)_3$-porok egységnyi felületre vonatkoztatott immerziós entalpiájának (q_s) függése az előzetesen adszorbeált víz mennyiségétől.

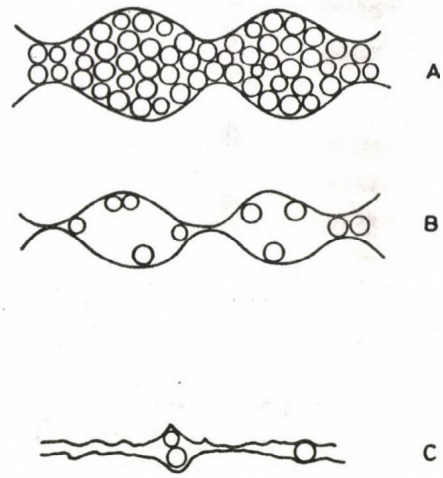
Az immerziós hőt az előzetesen adszorbeált vízmennyiség függvényében a 9. ábrán tüntettük fel, amelyet a 3. és 8. ábrák alapján szerkesztettünk. Látható, hogy az immerziós hő rohamos csökkenése, csak közel a telített monomolekulás adszorpciós réteg kialakulásakor következik be.

A 9. ábrán látható immerziós hő értékek jó egyezésben vannak Micale és Pendleston[12] nem aktivált Fe_2O_3-mintákra vonatkozó eredményeivel. A 9. ábra alakja nagyon hasonló ahhoz, amelyet az 5. ábrán mutattunk be, amelyen a szilárd/gáz határfelület szabadentalpiájának a csökkenése látható. Az immerziós entalpia azonos nagyságrendű a gőzadszorpcióból számolt szabadentalpiaváltozással.

Az eredmények tárgyalása

A peptizációs eredmények kétségtelenül igazolják, hogy az adszorbeált víz mennyiségének lényeges szerepe van a szolrészecskék szárítás hatására bekövetkező közeledésében és összeépülésében. Felmerül az a kérdés, hogy várható-e hasonló hatás, ha a részecskék érintkezése vízközegben következik be, például elektrolit hatására. Kétségtelen, hogy a részecskék felületéhez kötött víz mennyisége nem csak gőztérben, a gőzmolekulák deszorpciója miatt csökkenhet, hanem vízközegben is, ha a szolrészecskék közeledése hatására a vízmolekulák kiszorulnak a részecskék közül.

Kiindulásként vegyük figyelembe, hogy a reális kolloid részecskék felülete érdes, ezért az egymáshoz közeledő kolloid részecskék felületének különböző pontjai között a távolságok különbözőek, még akkor is, ha két egymáshoz párhuzamosan közeledő lemezről van szó. A felületek közötti távolságnak egy adattal való megadása tehát csak átlagértéket jelenthet.



10. ábra

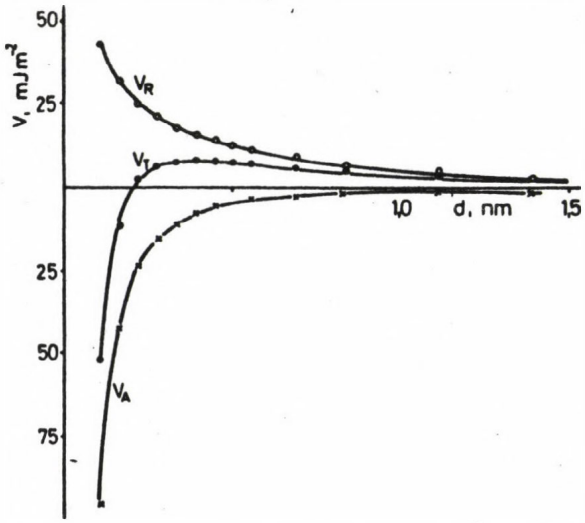
Illusztráció az érdes felületű részecskék közötti „átlagos távolság" változásának értelmezéséhez a felületek közötti víz mennyiségének (A → B → C) csökkenésével.

A 10A ábra olyan állapotot szemléltet, amikor a szol száradása nagy relatív vízgőztenziónál ment végbe. Ebben az esetben a felület teljesen borított legalább monomolekulás réteggel és a részecskék közötti hézagokban kondenzált víz van. Ez az állapot 0,7–0,9-nél nagyobb relatív nyomásoknál állhat fenn. A 10B ábra olyan állapotot szemléltet, amelynél a részecskék felületei néhány pontban már érintkeznek, a felület csak részben borított és kapilláris kondenzáció nincs. A vizsgált $Fe(OH)_3$-szol esetében 0,3-nél kisebb relatív vízgőztenziónál állhat fenn ez az állapot.

Az érdesség miatt a felületek legszorosabb illeszkedése esetén is különböző vastagságú hézagok maradnak a részecskék között (10C. ábra). Így, annak ellenére, hogy a felületek közötti átlagos távolság kisebb egyetlen vízmolekula átmérőjénél, néhány molekula elhelyezkedésére van lehetőség.

A 10A, B és C ábrákon fennálló állapot a csökkenő vízgőztenziónál való szárítás során realizálódik. Ha viszont a szolt elektrolittal koaguláltatjuk, a vízgőztenzió változatlan marad, de a részecskék közelebb kerülhetnek egymáshoz. A folyamat eredménye az lehet, hogy a részecskék közötti átlagos távolság csökkenésével a vízmolekulák kiszorulnak a felületek közül.

Ahhoz, hogy tárgyaljuk az adszorbeált víznek a részecskék közeledését és összeépülését csökkentő hatását, kiszámoltuk az intermolekuláris és elektrosztatikus kölcsönhatások potenciális energiáját különböző részecsketávolságoknál. Az adszorbeált víznek a hatását „strukturális" erőként írják le az irodalomban. Az $Fe(OH)_3$-részecskékre számított teljes potenciális energia (V_T) görbe, amely az intermolekuláris kölcsönhatásokat figyelembe vevő vonzó (V_A) és az elektromos kettősréteg által okozott taszító potenciálból (V_R) származik — az adszorbeált víz hatása nélkül — a 11. ábrán látható. A számításhoz használt modellben a részecskéket lemezeknek tekintettük.

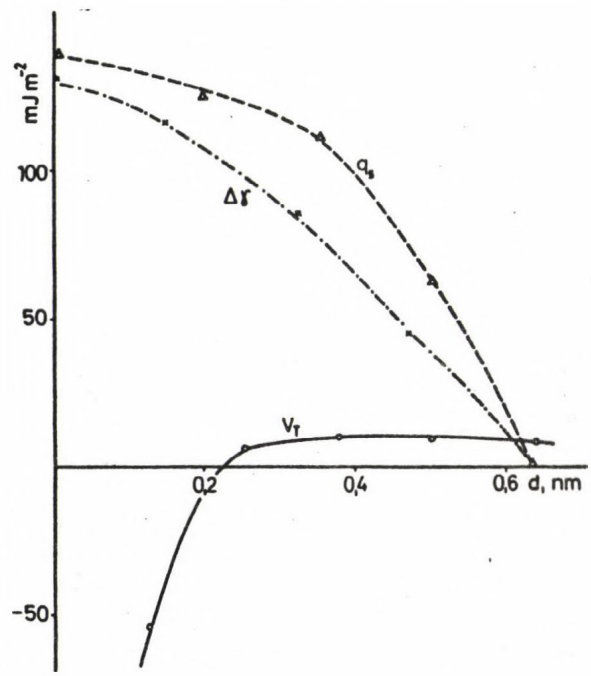


11. ábra

Az elektrosztatikus taszító potenciál (V_R), az intermolekuláris kölcsönhatásoktól származó vonzó potenciál (V_A) és az eredető potenciál (V_T) függése a lemezek közötti távolságtól (d). Hamaker állandó: $4{,}5 \cdot 10^{-20}$ J [15]; κ: $7{,}14 \cdot 10^{8}$ m^{-1}; σ_0: 0,804 $C \cdot m^{-2}$; ψ_0: 213 mV.

A vonzó és taszító potenciált a [13] hivatkozásban megadott 18. és 19. egyenletek (253. és 267. oldal) alapján számítottuk. A számításhoz szükséges adatok a kísérleti részben találhatók. A 11. ábrán látható, hogy az elektrosztatikus potenciálgát nagysága, amely megakadályozza a lemez alakú részecskék közeledését, 9 $mJ \cdot m^{-2}$. Ez az érték két részecske közötti 180 kT, vagy 30 kT nagyságú potenciálgátat jelent, attól függően, hogy a részecskék hossztengelyükkel párhuzamosan vagy merőlegesen közelednek egymáshoz. Ezen adatok számításánál a részecskék szélességét és hosszát 3,6 nm és 26 nm-nek vettük.

Abból a célból, hogy a 11. ábrán látható teljes potenciális energia értékeket (V_T) összevethessük a felületek dehidratációjától származó — a különböző borítottságokhoz tartozó felületi feszültség (5. ábra), illetve immerziós entalpia (9. ábra) változásokkal jellemezhető taszító kölcsönhatásokkal, az utóbbi két ábra abszcisszáján szereplő adszorbeált mennyiség értékeket távolsággá kellett konvertálni. Ebből a célból a részecske/gőz határfelületen a monomolekulás rétegként maximálisan adszorbeált mennyiséget (amely a 3. ábráról leolvashatóan $20{,}4 \cdot 10^{6}$ $mol \cdot m^{-2}$) 0,65 nm átlagos távolságnak tekintettük, amely megfelel két vízmolekula átmérőjének. Kisebb adszorbeált mennyiségeknél ez a távolság arányosan csökken. Ezen adszorbeált mennyiség — átlagos távolság megfeleltetésnek realitást a 10. ábra szemléltetése alapján a felület érdessége ad.



12. ábra

A teljes kölcsönhatási potenciál (V_T), az immerziós entalpia (q_s) és a szilárd/gőz határfelületi feszültség csökkenésének ($\Delta\gamma$) függése a részecskék közötti távolságtól.

Az adszorbeált mennyiség helyett a felületek közötti átlagos távolságokat feltüntető adatokat a 12. ábrán tüntettük fel, amely tartalmazza a DLVO-féle kölcsönhatás teljes potenciális energiáját is. Ezen eredmények helyes értelmezéséhez figyelembe kell vennünk, hogy a számértékek valamelyes bizonytalanságot is magukba foglalnak. Így a felületi energia csökkenésének ($\Delta\gamma$) számításakor nem tudtuk figyelembe venni, hogy a szilárd/gőz határfelületeken elektrolitok vannak adszorbeálva és csak feltehető, hogy ez sem a vízgőz adszorpcióban, sem a számításokban nem okoz nagy hibát. További bizonytalanság, hogy a mért immerziós entalpia (q_s) értékekből nem tudunk szabadentalpia-változásokat számolni. Ennek egyik okát ugyancsak az elektrolitok jelenléte okozza. Kétségtelen azonban, hogy a felületek közeledésekor létrejövő felületi szabadentalpianövekedés ($\Delta\gamma$) a vízmolekulák deszorpciójának következményeként minden távolságnál jelentősen meghaladja a DLVO-féle kölcsönhatás teljes potenciális energiáját (V_T). Lényeges különbség a két energiaváltozás között az is, hogy $\Delta\gamma$ minden adszorbeált vízmennyiségnél, vagyis minden részecsketávolságnál pozitív marad, bizonyítva, hogy az adszorbeált víz minden távolságnál akadályt jelent a felületek közeledésével ill. koaleszkálásával vagy összekristályosodásával szemben, amely a már halmazokká tömörült részecskék között mehet végbe. E gátló hatás eredménye mutatkozik meg abban, hogy az adszorbeálódva maradt vízmennyiségnek a növekedésével a peptizálhatóság nagymértékben nő. A gátló hatással szemben a koaleszkálásnak vagy a felületi összekristályosodásnak hajtóereje is van, nevezetesen a fajlagos felület csökkenésével csökken az összes felületi energia, az összekristályosodás pedig kémiai energia felszabadulását is jelenti.

Az $Fe(OH)_3$-szolrészecskék mérete kicsi, ezért a potenciálgát (V_T) maximuma közel esik a felülethez és így az elektrosztatikus kölcsönhatástól, ill. a strukturális erőktől származó taszítás közel azonos távolságoknál jelentkezik. Ha a kolloid diszperzió nagyobb gömbalakú részecskéket tartalmaz, akkor a potenciálgát 1–2,5 nm távolságba esik (vö.: 8,3 és 8,4 ábrák a [14] hivatkozásban). Ilyen esetben a V_T potenciálgát mellett a felülethez közelebb egy második potenciálgát is jelentkezik. A felülettől távolabbi elektrosztatikus potenciálgát (V_T) nagysága szabja meg a flokkulálás sebességét. Az adszorbeált vízmolekulák dehidratációs energiájától származik a belső potenciálgát, amely nagysága miatt még igen kis távolságoknál is kompenzálja a van der Waals vonzást. E belső potenciálgátnak fontos szerepe van a felületek szoros irreverzibilis összetapadásának megakadályozásában. E potenciálgát nagysága szabja meg a peptizálhatóságot, a koagulum öregedési sebességét, amely végül is heterogén rendszer keletkezéséhez vezet.

E kutatások elvégzését a *Magyar Tudományos Akadémia* támogatása tette lehetővé. Kutatási szám: OTKA 2167.

Összefoglalás

$Fe(OH)_3$-szolból, különböző relatív vízgőztenzión, különböző mennyiségű adszorbeált vizet tartalmazó $Fe(OH)_3$-porokat állítottunk elő. E mintáknak megmértük az immerziós hőjét desztillált vízben, amelynek maximális értéke (vízmentes állapotban) ~140 $mJ \cdot m^{-2}$ volt. A vízgőzadszorpciós izotermából számoltuk az $Fe(OH)_3$-por vízgőzadszorpció hatására bekövetkező szabadenergia-csökkenését. Legnagyobb értékére 130 $mJ \cdot m^{-2}$-t kaptunk.

Az $Fe(OH)_3$-minták híg HCl-oldatban való peptizálhatósága nagymértékben függ az adszorbeálva maradt víz mennyiségétől. Ha 0,5 relatív vízgőznyomás felett szárítottunk, a peptizált szol részecskéinek mérete közel azonos a kiindulási szoléval, vagyis a szol-aggregátum átmenet reverzibilis.

A szolrészecskéknek tehát az elektrosztatikus potenciálgát (értéke 9 $mJ \cdot m^{-2}$) mellett van egy, a felülethez közelebb eső, a felületi hidratációtól származó „adszorpciós potenciálgátja". Az előbbi a szolt az ortokinetikai koagulálástól védi, az utóbbi az aggregátumban lévő részecskék irreverzibilis összetapadását (összekristályosodás) akadályozza meg.

A fentiek alapján az elektrosztatikus potenciálgát nagysága a szol kinetikai állandóságát, az „adszorpciós potenciálgát" az aggregátum nagy fajlagos felületének megmaradását, tehát az ún. kolloidstabilitás mértékét szabja meg.

The role of adsorbed water molecules in the coagulation and repeptisation of ferric hydroxide sol. *S. Rohrsetzer, S. Bán, I. Pászli* and *F. Csempesz*

$Fe(OH)_3$ powders were prepared by drying portions of a $Fe(OH)_3$ sol at different relative vapour pressures and the adsorption of water on the powders has been determined. The magnitude of

electrostatic potential barrier for the sol is about 9 $mJ \cdot m^{-2}$. The reduction in the immersion enthalpy and in the surface free-energy in a range of relative vapour pressures of 0.0–0.9 is as high as 140 $mJ \cdot m^{-2}$ and 130 $mJ \cdot m^{-2}$, respectively.

It follows from the foregoing that two potential barriers may form. In this case the farther (electrostatic) barrier presumably regulates the rate of flocculation, while the "hydration" barrier (at closer separations) affects the rate of particle coalescence or sintering.

The peptisability of $Fe(OH)_3$ powders dried at relative vapour pressures between 0.4 and 0.9 was found to be fairly high, presumably because the adsorbed water prevented the formation of close contacts between the primary particles. Lowering the vapour pressure, however, resulted in a notable decrease in the peptisable amount and also a considerable increase in the particle size of the peptised sol.

IRODALOM

[1] *B.V. Derjaugin, L. Landu*: Acta Phys. Chim. USSR, *14*. 633. 1941.

[2] *E.J.V. Verwey, J.Th.G. Overbeek*: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.

[3] *G. Frens, J.Th.G. Overbeek*: J. Coll. Int. Sci., *38*. 376. 1972.

[4] *J.Th.G. Overbeek*: J. Coll. Int. Sci., *58*. 408. 1977.

[5] *S. Rohrsetzer, F. Csempesz*: Coll. Polym. Sci., *257*. 85. 1977.

[6] *S. Rohrsetzer*: Acta Chim. Hung., *115*. 203. 1983.

[7] *S. Rohrsetzer, I. Kerek, E. Wolfram*: Kolloid Z. u. Z. Polymeres, *245*. 529. 1971.

[8] *H.K. Christenson, R.G. Horn, J.N. Israelachvili*: J. Coll. Int. Sci., *88*. 79. 1982.

[9] *J.N. Israelachvili*: Adv. Coll. Int. Sci., *16*. 31. 1982.

[10] *R.M. Pashley*: Adv. Coll. Int. Sci., *16*. 57. 1982.

[11] *B.V. Derjaugin, N.V. Churaev*: Colloids, Surfaces, *41*. 223. 1989.

[12] *F.J. Micale, P. Pendleton*: J. Coll. Int. Sci., *125*. 359. 1988.

[13] *H.R. Kryt*: Colloid Science, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, New York, London, 1952.

[14] *J.D. Shaw*: Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, London, Boston, 1980.

[15] *J. Lyklema*: Adv. Coll. Int. Sci., *2*. 65. 1968–69.

Budapest, ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék
Érkezett: 1992. IV. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1992. V. 8.

Hírek

A Tudományos Információs Intézet (Institute for Scientific Information, ISI, Philadelphia, PA/USA) kémiai reakciókra vonatkozó kumulált ötéves adatbázisa

Az ISI 1992 nyarán megjelenteti a kémiai reakciókra vonatkozó (Current Chemical Reactions, CCR) ötéves kumulált adatbázist, mely az 1986 és 1990 közötti időszakot foglalja magában. Amellett, hogy a kumulált adatbázis egyetlen könyvtárban hozzáférhetővé teszi öt év adatait, egyszerűbb adatkeresést, több variációt és többszörös hivatkozást tesz lehetővé és kisebb tárolókapacitást igényel, mint az öt év adatai együttesen, továbbá naprakész információt tartalmaz.

A kumulált adatbázis összeállítása során az adatokat ellenőrizték, különös tekintettel a korábbi évekre, így a felhasználó jóminőségű, precíz adatokhoz jut.

A CCR adatbázis volt az első nagyobb adatbázis, amelyet REACS szoftverre terveztek, és amely magában foglalja nemcsak szerves és gyógyhatású anyagok, hanem agrokémiai szerek és polimerek új szintézismódszereit, többszáz szakfolyóirat illetve amerikai szabadalmak alapján.

Az ISI több mint 30 év óta nemzetközileg elismert vezető szerepet játszik kutatási és információs eszközök szolgáltatásában a tudományos, egyetemi, kormányzati és üzleti társadalom számára. Ezek a termékek és szolgáltatások, melyek nyomtatásban vagy elektronikus formákban állnak rendelkezésre, gyors és hatékony irodalomkutatást tesznek lehetővé.

A CCR adatbázissal kapcsolatos kapcsolatos további információt az alábbi címen kaphatnak:

ISI, 3501 Market Street, Philadelphia, PA 19104, USA, attention Shelly Rahman

*

Az **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) a **Pure and Applied Chemistry** *64.* 1992. 1–6 számaiban a következő anyagokat közli:

A januári (**1**) számban a Kalorimetria és kémiai termodinamika szimpózium (International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, Moscow, USSR: 23–27 June 1991) plenáris és meghívott előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolókat és nevezéktani ajánlásokat:

Szójegyzék vegyészek számára a biotechnológiában használatos kifejezésekről.

A kémia és a biotechnológia kapcsolatai, III. Biológiai termékek tisztítási módszerei. (Technikai beszámoló.)

A februári (**2**) számban a 33. IUPAC kongresszus (33rd IUPAC Congress, Budapest, Hungary, 17–22 August 1991) plenáris előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolókat és nevezéktani ajánlásokat:

A szerves analitikai reagensek jelen és jövő helyzete – IV. rész. Szerves analitikai reagensek a fémek atomabszorpciós spektrometriájában.

Az atomspektroszkópiás hidridfejlesztési technikák kritikai áttekintése.

Biológiai minták előkészítése ionmikroszkópiához. (Technikai beszámoló.)

Elnevezések, jelölések, egységek és használatuk a spektrokémiai analízisben, XII. Az elektrotermikus atomizáció kifejezései. (1992-es IUPAC-ajánlások.)

Elnevezések, jelölések, egységek és használatuk a spektrokémiai analízisben, XIII. A kémiai gőzképzés kifejezései. (1992-es IUPAC-ajánlások.)

Rövid élettartamú közbenső termékek fizikai tulajdonságainak kritikai összesítése: Karbének és karbénanalogonok. (Technikai beszámoló.)

A márciusi (**3**) számban a Szerves fémvegyületek kémiája szimpózium (Sixth IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS–VI), Utrecht, Netherlands, 25–29 August 1991) plenáris és meghívott előadásainak szövegét és a következő technikai beszámolót:

Lecitinek foszfolipid profiljának meghatározása nagyhatású folyadékkromatográfiával: A laboratóriumok közötti vizsgálat eredményei és a szabványosított módszer.

Az áprilisi (**4**) számban az Analitikai tudomány konferencia (International Congress of Analytical Sciences, Makuhari-Messe, Chiba, Japan, 25–31 August 1991) plenáris és vitaindító előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolókat:

Ion-implantációs referenciaanyagok előállítása és hitelesítése: Kritikai áttekintés.

Arzén meghatározása biológiai és környezeti mintákban.

Porlasztott atomok lézerionizációja: Atomi méretű minták nyomanalitikája.

A májusi (**5**) számban a Plazmakémiai szimpózium (X. International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, FRG, August 1991) plenáris és témabevezető előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolót:

Szelén meghatározása fagyasztással szárított teljes emberi vérben. Együttműködéses tanulmány.

A júniusi (**6**) számban az Elektronspinecho-spektroszkópia munkabizottsági ülés (ISMAR Workshop on Electron Spin Echo (ESE) Spectroscopy, Novosibirsk, USSR, 25–28 September 1991) plenáris előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolót:

A nitrogénizotópok előfordulása.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
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, 92/468, Budapest. Felelős vezető: Boncsa Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 323-10157 folyószámlára, „MKE 012 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,- Ft. Egy szám ára 300,- Ft.
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 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. július

A fizikai adszorpció egységes tárgyalása, II.*

Az izotermaegyenletek felcserélhetősége

TÓTH József

MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriuma, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Pf. 2.

Előző közleményünkben[1] igazoltuk, hogy a gáz/szilárd adszorpció fizikai és matematikai értelemben egységesen interpretálható az alábbi két implicit izoterma-integrálegyenlettel:

$$\Theta = \exp\left\{\int_1^{p_r} \frac{dp_r}{\psi(p_r)p_r}\right\}, \qquad (1)$$

$$p_r = \exp\left\{\int_1^{\Theta} \frac{\psi(\Theta)}{\Theta} d\Theta\right\}. \qquad (2)$$

A fizikai egységet az jelenti, hogy a $\psi(\Theta)$ függvény bármilyen gáz/szilárd adszorpciós folyamatban azonos a relatív felületi szabadenergia differenciális változásával, a matematikai egység pedig abban van, hogy az (1)–(2) egyenletek alapján bármely eddig ismert vagy ezután javasolható izotermaegyenlet felírható, ha figyelembe vesszük, hogy egyrészt

$$\psi(\Theta) = \psi(p_r), \qquad (3)$$

másrészt a $\psi(\Theta)$ vagy $\psi(p_r)$ függvények a *mért* adszorpciós izotermákból számíthatók.

Az FG, V és BH egyenletek levezetése

Ebben a közleményben a (2) egyenlettel levezethető izoterma-összefüggéseket tárgyaljuk, amelyek explicit formában veszik figyelembe az adszorbeált réteg mobilitását, a molekulák közötti kölcsönhatásokat és a szilárd felület energetikai heterogenitását.

* Előző közlemény: [1]

Előző közleményünkben[1] tárgyaltuk, hogy az (1) egyenlettel felírt Langmuir izotermaegyenlet a következő:

$$\Theta = \frac{\kappa_L p_r}{1/K_L + p_r}, \qquad (4)$$

ahol

$$\kappa_L = 1 + 1/K_L. \qquad (5)$$

A (4) összefüggésnek megfelelő $\psi(\Theta)$ függvény így írható fel:

$$\psi_L(\theta) = \frac{\kappa_L}{\kappa_L - \Theta}. \qquad (6)$$

Fowler és Guggenheim[2] voltak az elsők, akik egy lokalizált adszorpciós rétegben a molekulák közötti kölcsönhatást a

$$B = \frac{c\omega}{RT} \qquad (7)$$

állandóval vették figyelembe, ahol ω a két legközelebbi molekula közötti kölcsönhatási energia, c pedig arányossági tényező. Reális feltételezés, hogy, ha az adszorbeált rétegben (7)-tel jellemzett kölcsönhatás van a molekulák között, akkor (6) szerinti relatív felületi szabadenergia-változás ezzel az energia-kölcsönhatással arányosan kisebb lesz, vagyis

$$\psi_{FG}(\Theta) = \frac{\kappa_{FG}}{\kappa_{FG} - \Theta} - B\Theta, \qquad (8)$$

ahol az *FG* index arra utal, hogy az így nyert $\psi(\Theta)$ függvényhez már nem Langmuir (*L*) egyenlet tartozik.

Ha (8) összefüggést (2) egyenletbe helyettesítjük és az integrálást elvégezzük, akkor az alábbi izotermaegyenletet kapjuk:

$$p_r = \frac{1}{K_{FG}} \frac{\Theta}{\kappa_{FG} - \Theta} \exp(-B\Theta), \qquad (9)$$

ahol

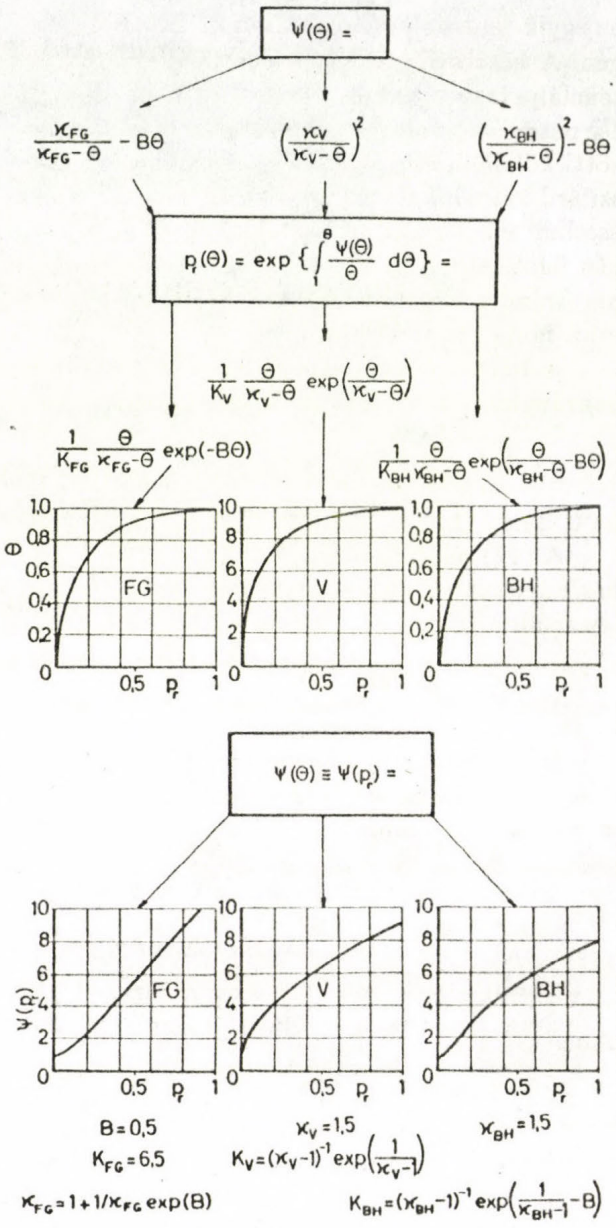
$$K_{FG} = (\kappa_{FG} - 1)^{-1} \exp(-B), \qquad (10)$$

vagy

$$\kappa_{FG} = 1 + 1/K_{FG} \exp(B). \qquad (11)$$

A (9) összefüggés lényegében az eredeti Fowler–Guggenheim (*FG*) izotermaegyenlettel azonos[2], azzal a lényeges különbséggel, hogy (9)-ben $\kappa_{FG} \neq 1$ és így a $p_r = 1$ határértéknél a $\Theta = 1$ feltétel teljesül. Mivel a (9) összefüggés $\Theta = f(p_r)$ alakban explicit jelleggel nem írható fel, azért a $\psi(p_r)$ függvényt a (3) egyenlőség alapján csak numerikusan lehet számítani, úgy, hogy a (8)–(9) egyenletek azonos Θ-hoz tartozó $\psi_{FG}(\Theta) - p_r$ értékpárjait vesszük figyelembe. Az *FG* izotermaegyenlet és a hozzá tartozó $\psi_{FG}(p_r)$ függvény ilyen értelmű levezetését tüntettük fel az 1. ábrán.

Ugyanitt láthatók a Volmer (*V*) és a deBoer–Hill (*BH*) izotermaegyenletek, valamint a megfelelő $\psi(p_r)$ függvények levezetései is. Az előbbi összefüggés csak az adszorbeált réteg mobilitását, az utóbbi mind a mobilitást, mind az adszorbeált molekulák közötti kölcsönhatást figyelembe veszi. Érdekes, hogy a mobil réteg $\psi(\Theta)$ függvénye — vagyis a relatív felületi szabadenergia differenciális változása — a lokalizált Langmuir réteg $\psi(\Theta)$ függvényének négyzetéből adódik. Az nyilvánvaló, hogy a mobilitás növeli a felületi szabadenergia differenciális változását, a növekvés négyzetes jellegének igazolása azonban újszerű. Az is jól megfigyelhető az 1. ábrán, hogy amíg az I. típusú izotermák változatlanul nem, vagy nehezen különböztethetők meg egymástól, addig a $\psi(p_r)$ függvények karakterisztikusan különböznek. E különbség mellett azonban van két hasonlóság, amelyre már most felhívjuk a figyelmet. Az egyik az, hogy azok a $\psi(p_r)$ függvények, amelyek *csak* a kölcsönhatást veszik figyelembe (lásd az 1. ábrán a $\psi_{FG}(p_r)$ függvényt és az előző közleményben a $\psi_J(p_r)$ függvényt), alulról konvex jellegűek. A másik hasonlóság az, hogy a mobilitás és a heterogenitás hatása a $\psi(p_r)$ függvényekre azonos; mindkettő alulról konkáv növekedést okoz (lásd az 1. ábrán a $\psi_V(p_r)$ függvényt és az előző közleményben a $\psi_T(p_r)$ függvényt). Ez a hasonlóság még határozottabban látható, ha



1. ábra

A Fowler–Guggenheim, Volmer és deBoer–Hill egyenletek egységes levezetése a $\psi(\Theta)$ függvény, vagyis a relatív felületi szabadenergia-változás alapján.

az *FG*, *V* és *BH* egyenletek érvényességét heterogén felületekre is kiterjesztjük, hasonlóan ahhoz, hogy ez a Langmuir egyenletnél történt a *T* egyenlet levezetése során. Ennek lényegét az alábbiakban tárgyaljuk.

Az FG, V és BH egyenletek alkalmazása heterogén felületre

Egy felület heterogenitásának hatását a következő kísérlettel mutathatjuk ki. Egy gőz adszorpciós izotermáját határozzuk meg két olyan felületen, amelyeknek fajlagos felülete azonos, de

az egyik (energetikailag) homogén, másik heterogén. A heterogén felület *átlagos* adszorpciós potenciálja legyen azonos a homogén felület állandó U_0 potenciáljával. Az adszorbeált molekulák közötti kölcsönhatás legyen elhanyagolható a gőz–szilárd kölcsönhatásokhoz viszonyítva. Ebben az esetben mindig azt tapasztaljuk, hogy a heterogén felületen, azonos egyensúlyi relatív nyomásnál, mindig nagyobb az adszorbeált mennyiség, mint homogén felületen.

A heterogenitásnak ezt a hatását egyetlen hatványkitevővel vehetjük figyelme, mert

$$\Theta^m > \Theta, \tag{12}$$

ha $0 < m < 1$.

A (12) relációnak megfelelően az L egyenlethez kapcsolt (6) összefüggés heterogén felületen így módosul:

$$\psi_T(\Theta) = \frac{\kappa_T}{\kappa_T - \Theta^m}. \tag{13}$$

Helyettesítsük (13) egyenletet (2)-ben, majd elvégezve az integrálást, az így nyert összefüggést Θ-ra megoldva kapjuk a T egyenlet előző közleményünkben is tárgyalt alakját:

$$\Theta = \frac{\kappa_T p_r^m}{(1/K_T + p_r^m)^{1/m}}, \tag{14}$$

$$0 < m < 1$$

ahol

$$K_T = (\kappa_T - 1)^{-1}, \tag{15}$$

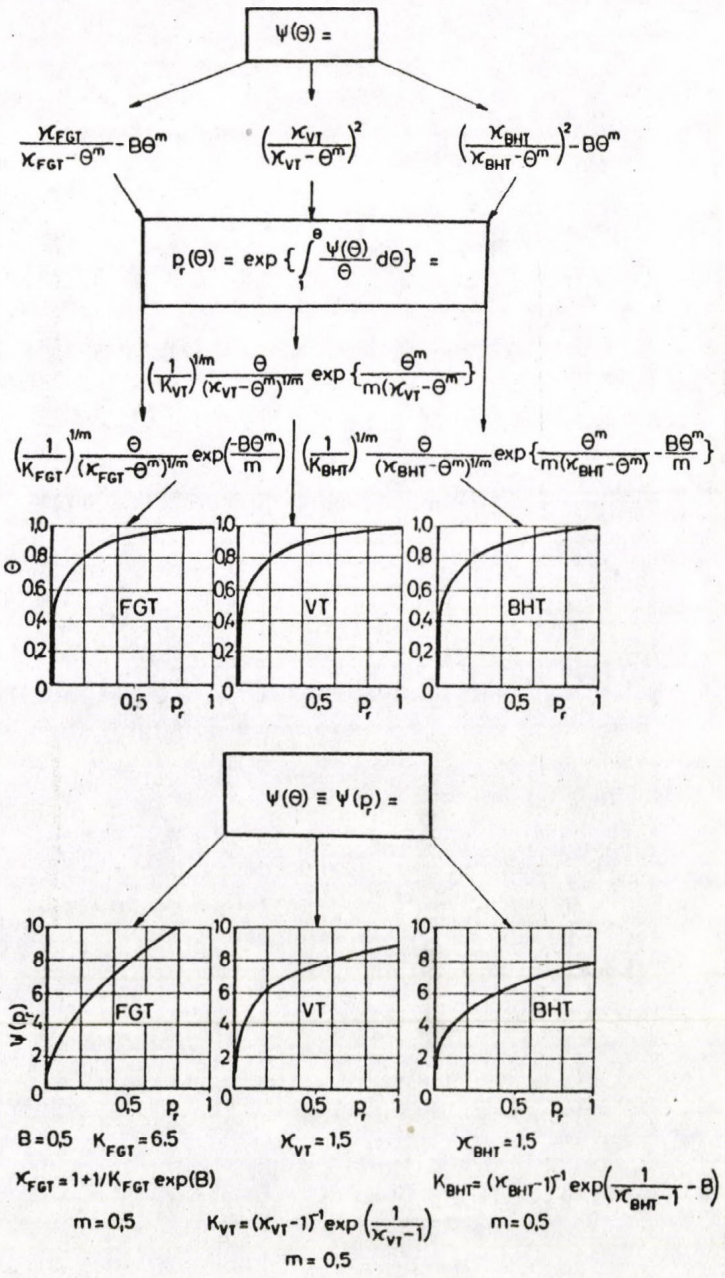
vagy

$$\kappa_T = 1 + 1/K_T. \tag{16}$$

A fentiekből következően az *FG*, *V* és *BH* egyenleteket is úgy alkalmazhatjuk heterogén felületekre, hogy az ezen egyenletekhez tartozó $\psi(\Theta)$ függvényekben a borítottságot m. hatványra emeljük, majd a (2) szerinti integrálást elvégezzük. Ezeket a levezetéseket tüntettük fel a 2. ábrán, ahol a már heterogén felületre alkalmazható egyenleteket *FGT*, *VT* és *BHT*-vel jelöltük, utalva az egyenletek származására, majd az utolsó betűvel arra, hogy a heterogenitás figyelembevétele ugyanúgy történt, mint a T egyenlet levezetésénél.

A 2. ábrán felüntetett, valamint a T egyenlet érvényességi körét pontosan definiálni kell, mert használhatóságukat és értelmezhetőségüket ez alapvetően meghatározza. Így mind a négy egyenlet heterogén felületre érvényes, de csak az alábbi korlátozó feltételek mellett:

T: lokalizált réteg, (molekulák közötti) kölcsönhatás nélkül



2. ábra

A *FGT*, *VT* és *BHT* egyenletek egységes levezetése a $\psi(\Theta)$ függvény, vagyis a relatív felületi szabadenergia-változás alapján.

FGT: lokalizált réteg, kölcsönhatással

VT: mobil réteg, kölcsönhatás nélkül

BHT: mobil réteg, kölcsönhatással.

Ettől eltérő feltételek mellett az egyenletekben szereplő m kitevő már nemcsak a heterogenitást jellemzi. Ennek okaira és mértékére alább visszatérünk.

A 2. ábrán jól megfigyelhetően a heterogenitás figyelembevétele a $\psi(p_r)$ függvényeken úgy jelentkezik, hogy valamennyi összefüggésre az alulról konkáv növekedés a jellemző, hasonlóan a T egyenlethez. Ez a tény már rögtön felveti azt a kérdést, hogy milyen fizikai és mate-

matikai kapcsolat (hasonlóság és különbség) van a *T*, *FGT*, *VT* és *BHT* egyenletek között? E kérdésre a válasz két lépésben adható meg, az elsőt egy alább ismertetett általános összefüggés megfogalmazása jelenti.

A Henry-tartománnyal rendelkező izotermaegyenletek általános alakja

Az előző [1] és ebben a közleményben tárgyalt *L*, *T*, *FG*, *V*, *BH*, *FGT*, *VT* és *BHT* egyenletek közös tulajdonsága, hogy a

$$\lim \frac{\Theta}{p_r} = \text{állandó} \qquad (17)$$

$$p_r = 0$$

határérték létezik, vagyis az egyenletek a Henry izotermának nevezett arányos összefüggésbe mennek át a $p_r \approx 0$ tartományban. Ez a matematikai tulajdonság annak a szigorú termodinamikai követelménynek tesz eleget, hogy a Gibbs egyenlettel megfogalmazott felületi szabadenergiának is véges határértékkel kell rendelkeznie a $p_r = 0$ határfeltételnél. Így összefoglaló néven Henry tartománnyal rendelkező (*HT*) egyenleteknek nevezzük mindazon izoterma-összefüggéseket, amelyeket fentebb felsoroltunk. Ezeket az egyenleteket egyetlen általános formában felírhatjuk, ha bevezetünk egy β-val jelzett új paramétert, amelynek csak két értéke lehetséges: zérus, vagy egy. Így a *HT* egyenletek általános alakja:

$$p_r = \left(\frac{1}{K_x}\right)^{1/m} \frac{\Theta}{(\kappa_x - \Theta^m)^{1/m}} \cdot$$

$$\cdot \exp\left\{\frac{\beta\Theta^m}{m(\kappa_x - \Theta^m)} - \frac{B\Theta^m}{m}\right\}, \qquad (18)$$

ahol az x index a megfelelő egyenlet rövidített nevére utal.

1. táblázat

A (18) egyenlet paramétereinek lehetséges értékei és a hozzájuk tartozó HT izotermaegyenletek

m	B	β	x (rövidített név)
1	0	0	*L*
$0 < m < 1$	0	0	*T*
1	>0	0	*FG*
1	0	1	*V*
1	>0	1	*BH*
$0 < m < 1$	>0	0	*FGT*
$0 < m < 1$	0	1	*VT*
$0 < m < 1$	>0	1	*BHT*

Az 1. táblázat adataiból látható, hogy milyen paraméter értékek mellett x melyik izotermára utal.

A fentebb feltett kérdés megválaszolásának második lépését az m hatvány általános értelmezése jelenti.

Az m hatvány általános értelmezése

Láttuk, hogy a HT egyenletekben szereplő m hatvány csak akkor tartalmazza *kizárólag* a heterogenitás hatását, ha a fentebb felsorolt feltételek teljesülnek. Hogyan módosul azonban m értéke, ha pl. a *T* egyenletet olyan heterogén felületre alkalmazzuk, amelyen mobil réteg alakul ki, és a molekulák között jelentős kölcsönhatás is van?

A kölcsönhatások eredőjüket tekintve vonzó jellegűek, tehát egy adott mennyiségű adszorptívum által elfoglalt felület *kisebb*, mint kölcsönhatás nélkül, így

$$\Theta^{m+m_{int}} < \Theta^m, \qquad (19)$$

$$0 < (m + m_{int}) < 1,$$
$$0 < \Theta < 1,$$

ahol m_{int} a hatvány kölcsönhatást kifejező része, m pedig változatlanul (és alább mindig) *csak* a heterogenitást jellemzi.

Ha az adszorbeált réteg mobil, akkor a mobilitás miatt *nagyobb* az elfoglalt felület, mint mozdulatlan rétegnél, tehát

$$\Theta^{m-m_{mob}} > \Theta^m, \qquad (20)$$

$$0 < (m - m_{mob}) < 1,$$
$$0 < \Theta < 1.$$

Így, ha a kiindulási feltételünknek megfelelően a *T* egyenletet heterogén felületre alkalmazzuk, amelyen kölcsönhatásokkal mozgó réteg helyezkedik el, akkor a *T* egyenlet kitevőjére igaz, hogy

$$m_T = m + m_{int} - m_{mob}, \qquad (21)$$

ahol a *T* index most kizárólag arra utal, hogy a *T* egyenletet a fentebbi kiindulási feltétellel alkalmaztuk.

Az *FGT* egyenletnél ezeket a gondolatokat az

$$m_{FGT} = m - m_{mob} \qquad (22)$$

összefüggés fejezi ki, mert a kölcsönhatást az izotermaegyenlet exponenciális tagja már tartalmazza. Hasonlóan

$$m_{VT} = m + m_{int}. \qquad (23)$$

Míg végül

$$m_{BHT} = m, \tag{24}$$

mert a BHT egyenletben az exponenciális tag mind a mobilitást, mind a kölcsönhatást kifejezi, s így $m_{mob} = m_{int} = 0$.

Ezzel a feltett kérdés megválaszolásának második lépését is megtettük, s a válasz így fogalmazható meg: A heterogén felületre alkalmazott HT egyenletek egymással felcserélhetők és helyettesíthetők, függően attól, hogy az adszorbeált rétegnek milyen fizikai tulajdonságai vannak (mobil, lokalizált, kölcsönhatás). A felcserélhetőség a (18) egyenlettel igazolható az alábbiak szerint.

A HT egyenletek felcserélhetősége

Ezt a felcserélhetőséget célszerű a T egyenlet példáján bemutatni, mert ebben az egyenletben sem a kölcsönhatások, sem a mobilitás figyelembevételére explicit (exponenciális) tag nincs jelen, így minden hatásnak, a (21) egyenlet szerint, az m_T kitevőben kell jelentkeznie. Így, ha a T egyenlettel kívánjuk helyettesíteni az összes többi HT egyenletet, akkor a (18) összefüggés alapján felírhatjuk:

$$\left(\frac{1}{K_T}\right)^{1/m_T} \frac{\Theta_T}{(\kappa_T - \Theta_T^{m_T})^{1/m_T}} = \left(\frac{1}{K_x}\right)^{1/m} \cdot \frac{\Theta_x}{(\kappa_x - \Theta_x^m)^{1/m}} \exp\left\{\frac{\beta\Theta_x^m}{m(\kappa_x - \Theta_x^m)} - \frac{B\Theta_x^m}{m}\right\}, \tag{25}$$

ahol az x index ismét annak az egyenletnek rövidített nevére utal, amelyet megfelelő β és B paraméterek mellett, a T egyenlet helyettesíteni tud. Ha a T és X egyenlettel számított adszorpciós kapacitások között nincs különbség, akkor

$$\Theta_T = \Theta_x = \Theta. \tag{26}$$

Ha van különbség, akkor azt egy alább definiált ϑ állandóval kell figyelembe venni:

$$\vartheta = n^s_{m,x}/n^s_{m,T}. \tag{27}$$

A (25) egyenlet jobb oldalán a kitevőt m-mel jelöltük, utalva arra a már fentebb is említett megállapodásra, hogy az így jelölt hatvány *kizárólag* a heterogenitást veszi figyelembe. Az m_T hatvány értelmezése pedig a (21) egyenletből következően attól függ, hogy a T egyenlettel melyik HT egyenletet kívánjuk helyettesíteni. Így, ha a T egyenlettel egy FGT összefüggést akarunk pótolni (röviden jelölve: $T \rightarrow FGT$), vagyis a T egyenletet egy olyan adszorpcióra alkalmazzuk, amelynél a réteg lokalizált, de a molekulák között kölcsönhatás van, akkor (21) alapján (25)-ben érvényesülnie kell, hogy

egyrészt $\beta = 0;\ 0 < B,$

másrészt $m_T = m + m_{int},$ (28)

vagyis $m_T > m.$ (29)

Egy $T \rightarrow VT$ helyettesítésénél (T egyenlettel mobil, kölcsönhatás nélküli adszorpció leírása):

$$\beta = 1; \quad B = 0,$$

$$m_T = m - m_{mob}, \tag{30}$$

vagyis

$$m_T < m. \tag{31}$$

Végül egy $T \rightarrow BHT$ helyettesítésnél (T egyenlettel mobil és kölcsönhatásos adszorpció leírása):

$$\beta = 1; \quad B > 0$$

és

$$m_T = m. \tag{32}$$

Végső soron tehát a HT egyenletek felcserélhetősége úgy is megfogalmazható, hogy *T egyenlettel mindhárom típusú adszorpció (FGT, VT, BHT) leírható.* E helyettesítéseknél a (29), (31) és (32) feltételeknek teljesülnie kell. A T egyenletnek ezzel a tulajdonságával magyarázható az összefüggés széles körű alkalmazhatósága.

A HT egyenletek felcserélhetőségének gyakorlati alkalmazása

A gyakorlati alkalmazásnak akkor van jelentősége, ha egy mért izotermához alulról konkáv monoton növekvő $\psi(p_r)$ függvény tartozik, s meg akarjuk becsülni, hogy az adszorpciós réteg milyen fizikai tulajdonságokkal rendelkezik. E becslés a következő módon lehetséges. A mért izotermára alkalmazzuk a T egyenletet. Erre biztosítékot ad a $\psi(p_r)$ függvény jellege, és a T egyenletnek az a tulajdonsága, hogy mindhárom típusú adszorpciót (FGT, VT, BHT) képes leírni. Ezt követően megvizsgáljuk, hogy a T egyenlet melyik HT egyenletet helyettesíti a legpontosabban és legszélesebb Θ tartományban. Ehhez a HT egyenlethez tartozó rétegtulajdonságok a legvalószínűbbek.

E becslés módját és eredményét a metán NUXIT-AL aktívszénen, 293 K-en mért[3] adatai alapján mutatjuk be. Az izoterma táblázatban összefoglalt adatai a hivatkozott irodalom-

ban megtalálhatók. Az izotermának alulról konkáv $\psi(p_r)$ függvénye van, ennek megfelelően az izoterma T egyenlettel rendkívül pontosan leírható, amelynek állandói a következők:

$m_T = 0{,}570;$
$K_T = 11{,}395;$
$\kappa_T = 1{,}0877;$
$n^s_{m,T} = 5{,}440$ mmol·g^{-1}.

Az egyenlet alkalmazásának pontossága: $\sigma = 1{,}37 \cdot 10^{-3}$, ahol

$$\sigma = \frac{1}{N}\left\{\sum^{N}\left(\frac{\Delta n^s}{n^s}\right)^2\right\}^{1/2}. \qquad (33)$$

(33) egyenletben N a mérések száma, Δn^s a mért és számított adszorbeált mennyiségek közötti különbség.

A T egyenlet paramétereinek meghatározása után azt vizsgáljuk, hogy ezzel az egyenlettel melyik HT egyenlet közelíthető a legpontosabban és a legszélesebb Θ tartományban. E számításra többféle módszer alkalmazható, mi az alábbit részesítjük előnyben. Fejezzük ki K_T-t a (25) összefüggésből:

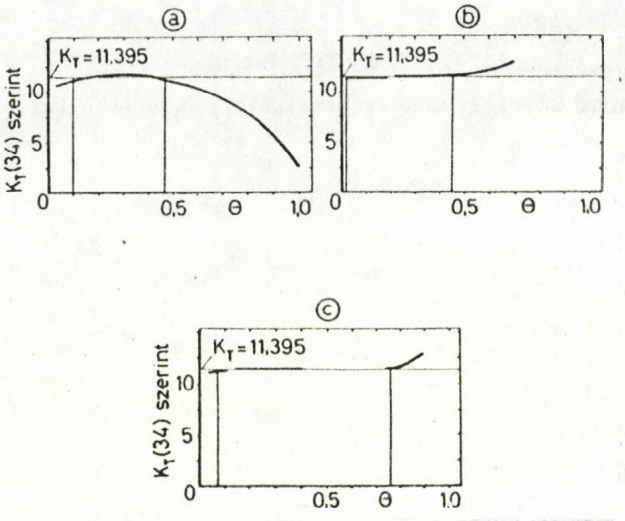
$$K_T = (K_x)^{m_1}\frac{(\kappa_x - \Theta_x)^{m_1}}{\kappa_T - (\vartheta\Theta_x)^{m_T}}\vartheta^{m_T}\cdot$$

$$\cdot \exp\left\{Bm_1\Theta_x^m - \frac{\beta m_1\Theta_x^m}{\kappa_x - \Theta_x^m}\right\}, \qquad (34)$$

ahol

$$m_1 = m_T/m. \qquad (35)$$

Mivel (34)-ben K_T, κ_T, m_T és $n^s_{m,T}$ már ismert számok, a számítás lényege az, hogy egy elemi szoftver és egy megfelelő PC segítségével az m, κ_x, B és ϑ paraméterek értékeit olyan kombinációkban variáljuk, hogy a (34) feltétel, tehát az, hogy (34) jobboldala állandó és K_T-vel azonos legyen, a legszélesebb Θ tartományban és legpontosabban teljesüljön. E teljesülés a PC képernyőjén követhető és ellenőrizhető (screen-fitting). Az FGT, VT és BHT egyenletekre vonatkozó legjobb fittelés formáját a 3. ábrán tüntettük fel úgy, ahogy az a képernyőn megjelent. Az ábrából és az ott feltüntetett adatokból egyértelműen kitűnik, hogy a legpontosabb és legszélesebb a Θ tartományra terjedően, ugyanakkor a (32) feltétel szigorú betartásával a BHT egyenlet „kompatibilis" a T összefüggéssel. Csak végeredményként említjük meg, hogy a metán pórusos pyrex üvegen 73 K-en mért izotermájára ugyanezt a vizsgálatot elvégezve a „kompatibilitás" az FGT összefüggésre adódott.



3. ábra

A FGT, VT és BHT egyenletek helyettesítése a T egyenlettel (és fordítva) a metán NUXIT-AL szénen, 293 K-en, mért [3] adszorpciós izotermájára vonatkozóan.

a $T \rightarrow FGT$ helyettesítés.
$K_{FGT} = 16{,}967$; $m = 0{,}620$; $\kappa_{FGT} = 1{,}033$; $B = 0{,}580$; $\vartheta = 0{,}652$; $n^s_{m,FGT} = 3{,}547$ mmol g^{-1};
A helyettesítés tartománya: $\Theta = 0{,}1$–$0{,}47$
A helyettesítés pontossága: $\sigma = 4{,}29 \cdot 10^{-3}$

b $T \rightarrow VT$ helyettesítés.
$K_{VT} = 9{,}024$; $m = 0{,}627$; $\kappa_{VT} = 1{,}595$; $\vartheta = 1{,}160$; $n^s_{m,VT} = 6{,}3106$ mmol g^{-1}
A helyettesítés tartománya: $\Theta = 0{,}01$–$0{,}45$
A helyettesítés pontossága: $\sigma = 1{,}37 \cdot 10^{-3}$

c $T \rightarrow BHT$ helyettesítés.
$K_{BHT} = 7{,}526$; $m = m_T = 0{,}570$; $\kappa_{BHT} = 1{,}505$; $B = 0{,}645$; $n^s_{m,BHT} = 5{,}755$ mmol g^{-1}; $\vartheta = 1{,}058$
A helyettesítés tartománya: $\Theta = 0{,}03$–$0{,}75$
A helyettesítés pontossága: $\sigma = 3{,}78 \cdot 10^{-3}$

Mindezt, a közelítés kategóriáján belül, az alábbiak szerint értelmezhetjük. Az aktív szén mikropórusai (belső felülete) és a szén külső felülete között a molekulák cserélődnek, mozgásukat és kölcsönhatásukat a BHT egyenlet jól közelíti. A pyrex üveg pórusaiban azonban, 73 K-en, gyakorlatilag egy kétdimenziós folyadék helyezkedik el, amelynek mobilitása kicsi, a molekulák közötti kölcsörhatások azonban nagyok, így az FGT egyenlet fizikai interpretációja indokolt.

Vizsgálataink során természetesen több száz izotermát elemeztünk a fenti módszerrel. Az adatok zömét egy nemrég megjelent kézikönyvből[4] vettük át. Megállapítható volt, hogy az adszorbeált rétegek döntő többsége BHT karakterűnek bizonyult, s így a mobilitás és kölcsönhatás általános tulajdonságként valószínűsíthető. Mindez erről az oldalról is alátámasztja a többrétegű adszorpció „felhő" modelljét, amelyet korábban e folyóirat hasábjain ismertettünk[5].

Következő és befejező közleményünkben az egységességre törekvő értelmezésünk termodinamikai következményével foglalkozunk.

Összefoglalás

Az egységes tárgyalás alapjául szolgáló differenciálegyenletből levezettük a már jól ismert Fowler–Guggenheim (*FG*), Volmer (*V*) és deBoer–Hill (*BH*) izoterma-összefüggéseket, amelyek homogén szilárd felületeken az adszorbeált réteg mobilitását és a molekulák közötti kölcsönhatásokat explicit formában veszik figyelembe. Ezeket az egyenleteket heterogén felületre is alkalmaztuk, oly módon, hogy differenciálegyenletükben a borítottságot m hatványaként szerepeltettük, hasonlóan a T egyenlet levezetéséhez. Így egy olyan izotermaegyenlet-„családhoz" jutottunk, amely a heterogén felületeken adszorbeált rétegek fizikai tulajdonságait (mobilitás, lokalizáltság, kölcsönhatás) is leírja.

Kimutattuk, hogy a T egyenletben szereplő m hatvány implicit módon veszi figyelembe az adszorbeált rétegek említett fizikai tulajdonságait. Ennek következménye, hogy a T egyenlettel a „család" többi tagja felcserélhető, helyettesíthető.

A unified interpretation of physical adsorption, II. The exchangeability of isotherm equations. *J. Tóth*

The well-known Fowler–Guggenheim (*FG*), the Volmer (*V*) and the deBoer–Hill (*BG*) isotherm equations have been derived from the differential equation which is the basic relation of the uniform intepretation of adsorption. The *FG*, *V* and *BH* equations take the mobility and interactions of adsorbed molecules explicitly into account. These equations have been applied to heterogeneous surfaces. This application means that the coverage in the differential equation mentioned above is raised to power m similarly to the derivation of the T equation. In this way we have a "family" of isotherm equations describing the physical properties (mobility, interactions etc.) of layers adsorbed on heterogeneous surfaces.

It has been proved that the power m in T equation takes the physical properties of adsorbed layers implicitly into account. This is the reason why the T equation can substitute all members of the "equation-family".

IRODALOM

1 *Tóth J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *98.* 211. 1992.
2 *R.H. Fowler, E.A. Guggenheim*: Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1949.
3 *L. Szepesy, V. Illés*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *95.* 37. 1963.
4 *D.P. Valenzuela, A.L. Myers*: Adsorption Equilibrium Data Handbook, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.
5 *Tóth J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 1. 1989.

Miskolc, MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriuma
Érkezett: 1992. IV. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 24.

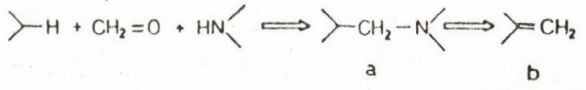
Cefalosporin-szulfoxidok és -szulfonok Mannich reakciója imoniumsókkal

Kísérletek 2,3-dimetilén-cefalosporinok előállítására

GUNDA Tamás

MTA Antibiotikumkémiai Kutatócsoport, Kossuth Lajos Tudományegyetem, H-4010 Debrecen, Pf. 70.

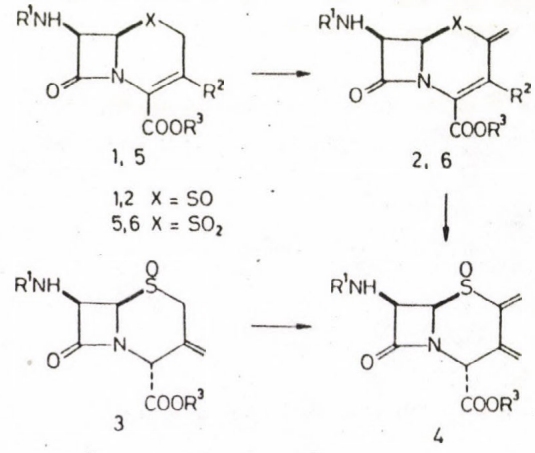
Korábban több tanulmányban számoltunk be a cefalosporin-szulfoxidok és szulfonok Mannich reakciójáról[1]. Ennek segítségével exociklikus 2-metilén-származékok (**2**) készíthetők, amelyeket még Wright és munkatársai írtak le 1971-ben[2], s belőlük különféle 2-szubsztituált cefalosporinokat állítottak elő. Előző közleményeinkben a 2-metilénszármazékok különböző cikloaddíciós reakcióit vizsgáltuk, s megállapítottuk, hogy a Mannich reakciók az S(β)-szulfoxidok és -szulfonok esetén játszódnak le könnyen, R(α)-szulfoxidok reakciókészsége sokkal visszafogottabb[1a]. Jelenleg a **4** 2,3-dimetilén-cefam származékok Diels–Alder típusú reakcióit vizsgáljuk[3], s ehhez szükséges egy, az eddigieknél kedvezőbb, előállítási mód kidolgozása. A **4**-hez vezető út első lépése a **2** 2-metilén-cefem-származékok előállítása.



1. ábra

A Mannich aminometilezés régóta ismert eljárás aminoalkil-származékok készítésére, s klaszszikus formájában egy lazított hidrogént tartalmazó vegyületbe formaldehid (paraformaldehid) és egy primer vagy szekunder aminsó segítségével viszik be az aminoalkil-csoportot (1. ábra, a termék)[4]. Ennek igen sok variációja ismeretes, s míg egy egyszerű kettős vagy hármaskötés aktiválta metilén vagy aromás és heteroaromás hidrogén esetén az aminoalkil-származék képződik, szomszédos ketoncsoport jelenlétében igen gyakran még egy másodlagos elimináció is lejátszódik s a **b** metilénszármazék keletkezik. A Mannich reakció mechanizmusánál az elfogadott nézet szerint a formaldehidből és aminból először *in situ* egy aminol vagy metilén-bisz amin képződik, s bázikus közegben ez a ható ágens, alacsony pH értékeknél viszont az ezekből keletkező imoniumion elektrofil reakciója a jellemző. A pontos mechanizmust azonban erősen befolyásolhatja a szubsztrát nukleofilitása is. Szulfoxidcsoport melletti eliminációval együttes Mannich reakciót azonban a cefalosporinok körében írtak le először[2].

Korábban vagy az irodalomból is ismert dietilamin-hidrokloridot vagy a valamivel jobbnak bizonyult dibenzilamin-trifluoroacetátot alkalmaztuk formaldehiddel vagy paraformaldehiddel kombinálva[1]. A reakció azonban lassú, s a terméket gyakran szennyezte polimer aldehid is, amitől nehéz megszabadulni. Ez utóbbi képződése jelentősen csökkenthető, amennyiben a reakciót gyorsabban, alacsonyabb hőmérsékleten sikerül végrehajtani.



2. ábra

Több különböző szekunder amin-trifluoracetátot kipróbálva, így többek között N-metilanilinium- [5], morfolinium-, piperidinium-, dimetilammónium-trifluoracetátot, ez utóbbi bizonyult a legkedvezőbbnek, használata esetén az **1** → **2** Mannich reakció 50°C-on 30 perc alatt lejátszódik[6].

1. táblázat

2 *2-Metilén származékok előállítása HCHO + $HN(CH_3)_2$*TFA módszerrel*

Kiindulás	R^1	R^2	R^3	Hozam 2 (%)
1a	$C_6H_5OCH_2CO$–	$-OCOCH_3$	$-CH(C_6H_5)_2$	81 %
1b	$C_6H_5OCH_2CO$–	$-OCOCH_3$	$-CH_3$	87 %
1c	$C_6H_5OCH_2CO$–	–H	$-CH_2OCOCH_3$	79 %

2. táblázat

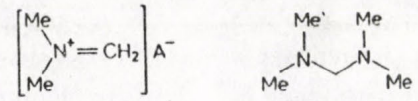
2 *és* **6** *2-metilén származékok előállítása* **7**-*tel.*

Vegyület	R^1	R^2	R^3	Módszer	Termék (%) **2** ill. **6**
1a	$C_6H_5OCH_2CO$–	$-CH_2OAc$	$-CH(C_6H_5)_2$	*a*	49
				b	78
				c	37
				d	79
1c	$C_6H_5CH_2CO$–	$-CH_3$	$-CH_2OAc$	*a*	51
				b	61
1d	$C_6H_5CH_2CO$–	$-CH_3$	$-CH_3$	*b*	85
1e	$C_6H_5CH_2CO$–	–Cl	$-CH_2C_6H_4$-4-NO_2	*abc*	–
1f	$C_6H_5OCH_2CO$–	–Cl	$-CH(C_6H_5)_2$	*b*	69
1g	$C_6H_5OCH_2CO$–	$-CH_3$	$-CH_2C_6H_4$-4-NO_2	*bd*	–
1h	$C_6H_5CH_2CO$–	$-CH_3$	$-CH_2C_6H_5$	*b*	57
3	$C_6H_5OCH_2CO$–	–	$-CH_2C_6H_4$-4-NO_2	*abc*	–
5c	$C_6H_5CH_2CO$–	$-CH_3$	$-CH_2OAc$	*b*	79
5e	$C_6H_5CH_2CO$–	–Cl	$-CH_2C_6H_4$-4-NO_2	*b*	–
5l	$C_6H_5CH_2CO$–	$-CH_3$	$-CH_2CCl_3$	*b*	77

Módszerek: *a*: **8** és Ac_2O; *b*: **8** és Ac_2O/AcOH, CH_2Cl_2; *c*: **8**, CH_3CN; *d*: **7** (A = Cl), CH_2Cl_2. A termelési százalékok a kristályosítással kinyert termékre vonatkoznak.

A termék egyes észtereknél igen jó hozammal kikristályosodik a reakcióelegyből. Hosszabb reakcióidő vagy magasabb hőmérséklet esetén a hozam csökken, a terméket külön tisztítani kell (1. táblázat). A dimetilamin-trifluoroacetát sója igen higroszkópikus, ezért célszerűbb a két alkotót külön-külön, ekvimoláris elegyben adni a reakcióelegyhez.

Az utóbbi évtizedben több közleményben is leírták dialkilamino-(metilén)imónium sók előállítását és felhasználását Mannich típusú reakciókban. Ezen imóniumsók legegyszerűbb képviselője az ún. Eschenmoser só (**7**)[7], amelyet eredetileg trimetilamin-oxidból állítottak elő, azonban kényelmesebben nyerhető bisz-(dimetilamino)metán (**8**) és valamilyen reaktív savszármazék reakciójával: pl. acetilklorid[8–14], ecetsav anhidrid[15–20], ecetsav[20–23] vagy trifluorecetsav[24–25], trimetilklórszilán[26] stb. Nemegyszer azonban pusztán magasabb hőmérséklet[27], vagy nagy nyomás is elegendő a reakcióhoz[28]. Az aminoalkilcsoport eliminációja ezekben az esetekben is sokszor lejátszódik s csak a telítetlen származék izolálható[9,15–19].



7 **8**

3. ábra

Az in situ vagy külön előállított Eschenmoser-só típusú vegyületek (**7**) és a cefalosporin-szulfoxidok, -szulfonok reakcióját tüzetesebben tanulmányoztuk, annál is inkább, mivel tudomásunk szerint egyéb szulfoxidok és szulfonok esetén sem történtek ilyen vizsgálatok.

A kiindulási cefalosporin-szulfoxidokat (**2**) és -szulfonokat (**6**) ismert rutin eljárásokkal állítottuk elő. 7-Amino-cefalosporánsav ill. 7-amino-3-deacetoxi-cefalosporánsav Schotten–Baumann szerinti acilezésével[29] készültek a megfelelő szulfidok. A metil- és benzhidril-észter diazometánnal ill. difenil-diazometánnal, a 4-nitrobenzilészter 4-nitrobenzil-bromiddal, a triklóretil- és acetoximetilészter a megfelelő penicillin-szulfoxid savkatalizált gyűrűbővítésével[30] készült. Az oxidálást ecetsavas oldatban 30%-os hidrogénperoxiddal $NaWO_4$ katalízissel, vagy diklórmetános oldatban 4-klórperbenzoesavval végeztük.

A gyakorlatban négy különböző variációt próbáltunk ki, az eredmények összefoglalólag a 2. táblázatban vannak feltüntetve. Elsőként (*a* módszer) analógiák alapján dolgozva, **2** ill. **6**, valamint **8** keverékéhez hűtés közben ecetsavanhidridet csepegtettünk. A néhány perces, enyhe exoterm reakció eredményeképpen a várt 2-metilénszármazék képződött, azonban sok színes, poláros melléktermékkel együtt, s az ettől való kromatográfiás tisztítás hozamveszteséggel jár. Jobb eredményt kaptunk, ha egyrészt valamilyen indifferens apoláris oldószerrel hígítottuk a reakcióelegyet, másrészt ha a reakció hevességét csökkentettük az ecetsav-anhidrid egy részének ecetsavval való helyettesítésével. Csak ecetsavat használva a hozam csökkent, a legmegfelelőbbnek a kettő 1:1 arányú elegy bizonyult (*b* módszer). Oldószernek diklórmetán vagy tetrahidrofurán egyaránt alkalmas volt. Polárosabb oldószerben, pl. acetonitrilben **8** egymaga is elegendő volt a Mannich reakcióhoz (*c* módszer), ekkor azonban ismét csökkent a hozam a melléktermékek megjelenése végett alkalmazott kromatográfiás tisztítás miatt. Előre elkészített **7** dimetilamino(metilén)imónium só esetén a 2-metilén származék kialakulása sokkal lassabb volt; szobahőmérsékleten kb. 72 óra lett teljes (*d* módszer).

Érdekes módon, a fenti módszerek egyikével sem lehetett a 4-nitrobenzilészterekből (ellentétben pl. a benzil- vagy triklóretilészterrel) elkészíteni a megfelelő 2-metilén származékot, sőt a „klasszikus" formaldehid + dialkilammónium só kombináció alkalmazásával sem. A reakcióelegyekből semmi terméket sem sikerült izolálni, a kiindulási anyag teljesen elbomlott, míg az analóg benzilészter esetén semmi probléma nem adódott. E jelenség értelmezésében egyelőre csak találgatásokra vagyunk utalva, elképzelhető, hogy a cefem molekula észtercsoportja és **7** kölcsönhatásánál 4-nitrobenzilkation-származék alakul ki s ez indítja el a bomlási folyamatot. Sajnos így a **3** → **4** reakciót sem valósíthattuk meg, mindenképpen más védőcsoporttal kell próbálkozni.

Kísérleti rész

Az olvadáspontok Koffler típusú fűthető mikroszkóppal határoztattak meg. Az infravörös spektrumok KBr tablettában, Perkin–Elmer 283B típusú műszerrel, az NMR felvételek DMSO-d_6-ban vagy $CDCl_3$-ban, Bruker WP–200 SY készülékkel 200 MHz-en készültek.

A kiindulási anyagok, **1a–h** és **5c,e,i** az előzőekben leírt általános módszerekkel készültek, **3** irodalmi módon[31]. Az **5i**, valamint a termékek közül a **2c** és **6i** anyagokat ill. fizikai állandóikat különös gonddal ellenőriztük, mivel ezek ellentmondásban vannak az irodalomban korábban közöltekkel. Az anyagok olvadáspontjait a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Anyag:	Olvadáspont (°C)	Oldószer
1a	175–176	izopropanol
1b	220–222	kloroform–hexán
1c	211–212	jégecet–víz
1e	232–234	jégecet–$C_2H_4Cl_2$
1f	161–163	
1g	212–213	CH_3CONMe_2–víz
5c	173–174	etanol
lit[32]	174–175	
5e	225–227	$CHCl_3$
5i	248–249,5	metanol–éter (2x)
lit[32]	239–241	metanol–éter

3-(szubsztituált)Metil-2-metilén-7-acylamino 3-cefem-1-oxidok (**1**) és 1-1-dioxidok (**5**) előállítása.

I. Formaldehid és dimetilammónium trifluoracetát felhasználásával készült (1. táblázat anyagai):

*3-Acetoximetil-2-metilén-7-fenoxiacetamido-3-cefem-4-karbonsav 1-oxid difenilmetilészter (***2a***)*

5,88 g (0,01 mol) **1a**-t szuszpendálunk 45 ml dioxán és 15 ml terc-butanol elegyében, s hozzáadunk 2,1 ml dietilamint (0,02 mol) és 1,5 ml trifluór-ecetsavat (0,02 mol), majd 1,75 ml 37%-os formaldehidoldatot. Az elegyet 50–53°C-on 30 percet kevertetjük, eközben kitisztul, majd kristályos kiválás jelentkezik. Az oldószernek kb. felét vákuumban eltávolítjuk, majd hűtés után a terméket szűrjük és mossuk kevés 50%-os alkohollal. 4,9 g (81%) **2a**-t kapunk, op. 203–205°C (benzol)

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 1,93 (s, 3H), 4,58 (2, 2H, J = 12,6 Hz), 4,65 (d, H, J = 4,8 Hz), 4,69, 5,45 (ABq, 2H, J = 12,6 Hz), 6,16 (dd, H, J = 4,8 és 10,4 Hz), 6,06 (d, H, J = 1,0 Hz), 6,34 (d, H, J = 1,0 Hz), 6,92–7,54 (m, 16H), 7,96 (d, H, J = 10,4 Hz)

2b és **2c** ugyanígy készült, azonban a rosszabb oldékonyság miatt kétszeres oldószermennyiséggel

*3-Acetoximetil-2-metilén-7-fenoxiacetamido-3-cefem-4-karbonsav 1-oxid metilészter (***2b***)*

Op. 190–192°C (aceton–víz), ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 2,06 (s, 3H), 3,97 (s, 3H), 4,59 (s, 2H), 4,66 (d, H, J = 4,8 Hz), 4,71, 5,63 (ABq, 2H, J

= 14 Hz), 6,08 (d, H, J = 1 Hz), 6,19 (dd, H, J = 4,8 és 10,4 Hz), 6,39 (d, H, J = 1 Hz), 6,92-7,56 (m, 5H), 7,93 (d, H, J = 10,4 Hz).

3-Metil-2-metilén-7-fenilacetamido-3-cefem-4-karbonsav 1-oxid acetoximetilészter (2c)

Op. 208–209°C (metanol), 205–207°C (CH_2Cl_2-éter) (lit[32] 127–129 (CH_2Cl_2-izopropil-éter)), ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 2,14 (s, 3H), 2,26 (s, 3H), 3,62 (s, 2H), 4,58 (d, H, J = 4,8 Hz), 5,88, 5,92 (ABq, 2H, J = 5,6 Hz), 6,05 (dd, H, J = 4,8 Hz és 10,0 Hz), 6,09 (d, H, J = 1,1 Hz), 6,20 (d, H, J = 1,1 Hz), 6,79 (d, H, J = 10,0 Hz), 7,26–7,40 (m, 5H).

II. Bisz(dimetilamino)metán (**8**) felhasználásával készült (2. táblázat anyagai):

a módszer: 0,5 g (0,00085 mol) **1a**-t szuszpendálunk 3 ml kloroform és 0,5 ml *8* elegyében. Jeges vizes hűtés közben 1 ml ecetsav-anhidridet csepegtetünk az elegyhez kevertetés közben. A szuszpenzió kitisztul, majd hűtés nélkül 1 órát tovább kevertetjük. Közben az elegy megsötétedik, s kristályos kiválás jelentkezik. Az elegyet kloroformmal meghígítjuk, mossuk 0,2 N kénsavval, s szárítás, bepárlás után felvesszük néhány ml toluol–etilacetát 1:1 elegyben, majd lassan átszűrjük kb. 5 cm-es szilikagél-60 rétegen. 0,24 g (47%) *2a*-t kapunk, amely azonos a más úton előállítottal.

b módszer: 1,0 g **1f**-et (0,0018 mol) oldunk 60 ml diklórmetánban, 1,2 ml *8*-at (0,09 mol) adunk hozzá, s 0°C-ra hűtjük az oldatot. Kb. fél óra alatt keverés közben hozzácsepegtetjük 1,5 ml jégecet, 1,5 ml ecetsav-anhidrid és 15 ml száraz diklórmetán elegyet, majd további 1 órát hűtés nélkül kevertetjük. A reakcióelegyet mossuk 0,2 N kénsavval, vízzel, szárítjuk, bepároljuk, s a maradékot toluolból kristályosítjuk, amikoris 0,72 g (71%) **2f**-t kapunk.

c módszer: 0,5 g (0,00085 mol) **1a** 20 ml acetonitrillel készített oldatához 0,13 ml (1,1 ekv.) $(Me_2N)_2CH_2$-t adunk. Azonnal enyhe exoterm reakció játszódik le. Fél óra múlva a barna reakcióelegyet bepároljuk, a maradékot diklórmetánban oldjuk, s az *a* módszer szerint feldolgozzuk, így 0,16 g (31%) **2a**-t kapunk.

d módszer: 0,204 ml (0,0015 mol) **8**-at és 0,107 ml (0,0015 mol) acetil-kloridot 5 ml száraz diklórmetánban szobahőn reagáltatunk (20 perc), ekkor szuszpenzió formájában megkapjuk a megfelelő **8** imóniumsót. Ehhez 0,59 g (0,001 mol) **1a**-t adunk, s az elegyet 72 óra hosszat kevertetjük. Az *a* módszer szerint feldolgozva 0,47 g (79%) **2a**-t kapunk, mely azonos a más úton előállítottal. A reakció már kb. 12 óra alatt is lezajlik, ha **1a** beadagolása után egy csepp trimetilklórszilánnal katalizáljuk a reakciót.

Az így kapott anyagok fizikai jellemzői a következőek:

3-Metil-2-metilén-7-fenilacetamido-3-cefem-4-karbonsav 1-oxid metilészter (2d)

Op. 213-215°C (izopropanol), ^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ 2,14 (s, 3H), 3,58, 3,70 (ABq, 2H, J = 13,8 Hz), 5,04 (d, H, J = 4,8 Hz), 5,83 (dd, H, J = 4,8 és 8,2 Hz), 6,20 (d, H, J = 0,4 Hz), 6,37 (d, H, J = 0,4 Hz), 7,29 (m, 5H), 8,55 (d, H, J = 8,2 Hz), IR (KBr) 1788, 1728, 1678, 1240 cm^{-1}, m/z 374 (M^+, 5%), 330 (18), 171 (38), 139 (60), 91 (100)

3-Klór-2-metilén-7-fenoxiacetamido-3-cefem-4-karbonsav 1-oxid difenilmetilészter (2f)

Op. 172-173°C (toluol–EtOAc), ^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ 4,70 (s, 2H), 5,33 (d, H, J= 5,0 Hz), 6,17 (dd, H, J = 5,0 és 9,2 Hz), 6,47 (d, H, J = 1,6 Hz), 6,57 (d, H, J = 1,6 Hz), 6,93-7,49 (m, 15H), 8,37 (d, H, J = 9,2 Hz), m/z 316 (M^+, 246, 10%), 250 (44), 167 (100), 165 (76)

3-Metil-2-metilén-7-fenilacetamido-3-cefem-4-karbonsav 1-oxid benzilészter (2h)

Op. 205–207°C (CH_2Cl_2); ^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ 2,14 (s, 3H), 3,56, 3,68 (ABq, 2H, J = 14,0 Hz), 5,41 (d, H, J = 4,8 Hz), 5,23, 5,29 (ABq, 2H, J = 12,4 Hz), 5,82 (dd, H, J = 4,8 és 8,4 Hz), 6,20 (s, H), 6,67 (s, H), 7,29 (m, 10H), 8,52 (br, d, H, J = 8,4 Hz), IR (KBr) 1790, 1226 cm^{-1} , m/z 450 (M^+, 12%), 406 (27), 266 (26), 91 (100)

3-Metil-2-metilén-7-fenilacetamido-3-cefem-4-karbonsav 1,1-oxid acetoximetilészter (6c)

Op. 197–199°C ($CHCl_3$), ^{1}H NMR (DMSO-d_6) 2,09 δ (s, 3H), 2,15 (s, 3H), 3,67, 3,69 (ABq, 2H, J = 14,4 Hz), 5,55 (d,H, J = 4,6 Hz), 5,80 5,90 (ABq, 2H, J = 6,2 Hz), 6,01 (dd, H, J = 4,6 és 8,6 Hz), 6,50 (s, H), 6,57 (s, H), 7,27 (m, 5H), 9,04 (d, H, J = 8,6 Hz), IR (KBr) 1800, 1772, 1740, 1324 cm^{-1}, m/z 448 (M^+, 7%), 359 (9), 284 (8), 91 (100)

3-Metil-2-metilén-7-fenilacetamido-3-cefem-4-karbonsav 1,1-oxid 2,2,2-triklóretilészter (6i)

Op. 254–256°C (CH_2Cl_2-izopropanol) (lit[32] 222–223°C (CH_2Cl_2-izopropanol)); ^{1}H NMR (DMSO-d_6) δ 2,22 (s, 3H), 3,55, 3,69 (ABq, 2H, J = 14,2 Hz), 5,06, 5,22 (ABq, 2H, J = 12,2 Hz), 5,62 (d, H, J = 4,8 Hz), 6,02 (dd, J = 4,8 és

9,0 Hz), 6,53 (s, H, J = 2,2 Hz), 6,60 (s, H, J = 2,2 Hz), 7,25 (m, 5H) IR (KBr) 1802, 1738, 1326 cm^{-1}, m/z 506 (M^+, 7), 478 (8), 270 (38), 268 (39), 120 (92), 91 (100)

E munkát részben az MTA (OTKA 1181) támogatta. Köszönetemet fejezem ki *Sztaricskai Ferenc* c. egyetemi tanárnak tanácsaiért, valamint *Bodza Mártának* a kísérleti munkában nyújtott segítségéért.

Összefoglalás

2-metilén-3-cefem szulfoxidok és szulfonok kényelmesen és igen jó hozammal nyerhetők klasszikus Mannich reakcióval, formaldehid-dimetilammónium-trifluoracetát reakciójával és ezt követő spontán dimetilamin-eliminációval, vagy kedvezőbben, bisz(dimetilamino)metán és ecetsav/ecetsav-anhidrid reakciójával képzett imóniumsó segítségével.

The Mannich-reaction of cephalosporin-sulfoxides and -sulfones with imonium salts. *T. Gunda*

2-Methylene-3-cephem sulfoxides and sulfones can be obtained in good yields by classical Mannich-reaction with the aid of dimethylammonium trifluoroacetate and formaldehyde followed by spontaneous dimethylamine elimination, or more conveniently, by the reaction of dimethyl(methylene)imonium salts obtained in situ or pre-made from bis(dimethylamino)methane and acetic acid/acetic anhydride.

IRODALOM

[1a] *J.Cs. Jászberényi, I. Petrikovits, T.E. Gunda, S. Hosztafi*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *110.* 81. 1982.
[1b] *J.Cs. Jászberényi, J. Pitlik, K. Kollár, I. Petrikovits, K. Erdődi-Kövér, Gy. Batta*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *126.* 81. 1989.
[2] *I.G. Wright, C.W. Ashbrook, T. Goodson, G.V. Kaiser, E.M. Van Heyningen*: J. Med. Chem., *14.* 420. 1971.
[3] *T.E. Gunda, K.E. Kövér*: Liebigs Ann. Chem., 1349. 1991.
[4] Összefoglaló közlemény: *M. Tramontini*: Synthesis, 703. 1973.
[5] *J.L. Gras*: Tetrahedron Lett., 2111. 1978.
[6] *T.E. Gunda*: Liebigs Ann. Chem., 311. 1990.
[7] *J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto, A. Eschenmoser*: Angew. Chem., *83.* 355. 1971.
[8] *P.A. Kozikowski, H. Ishida*: Heterocycles, *14.* 277. 1980.
[9] *D.R. White, C.J. Maring*: U.S. Patent 4,467,103, C.A. *105.* 46226f. 1985.
[10] *S. Danishefsky, S. Chackalamannil, P. Harrison, M. Silvestri*: J. Amer. Chem. Soc., *107.* 2474. 1985.
[11] *S.C. Eyley, H. Heaney, G. Papageorgiou, R.F. Wilkins*: Tetrahedron Lett., *29.* 2997. 1988.
[12] *H. Heaney, G. Papageorgiou, R.G. Wilkins*: Tetrahedron Lett., *29.* 2377. 1989.
[13] *M.S Cooper, R.A. Fairhurst, H. Heaney, G. Papageorgiou, R.F. Wilkins*: Tetrahedron, *45.* 1155. 1989.
[14a] *J.B. Hester*: J. Org. Chem., *44.* 4165. 1979.
[14b] *J.B. Hester, B. Jackson, J.H. Ludens, D.E. Emmert, B.E. West*: J. Med. Chem., *32.* 1157. 1989.
[15] *F.E. Ward, D.L. Garling, R.T. Buckler, D.M. Lawler, D.P. Cummings*: J. Med. Chem., *24.* 1073. 1981.
[16] *J.M. Clough, P.A. Worthington, M.B. Gravestock*: Eur. Pat. Appl. EP 114,487, C.A. *101.* 230540j. 1984.
[17] *A.D. Dunn, K.I. Kinnear*: J. Heterocycl. Chem., *22.* 311. 1985.
[18] *E.J. Cragoe Jr., O.W. Woltersdorf Jr., N.P. Gould, A.M. Pietruszkiewicz, C. Zielger, Y. Sakurai, G.E. Stokker, P.S. Anderson, R.S. Bourke, H.K. Kimelberg, L.R. Nelson, K.D. Barron, R.J. Rose, D. Szarowski, A.J. Popp, J.B. Waldman*: J. Med. Chem., *29.* 825. 1986.
[19] *M. Ogata, H. Matsumita, S. Kida, S. Shimizu, K. Tawara, Y. Kawamoto*: J. Med. Chem., *30.* 1497. 1987.
[20a] *K. Takahashi, S. Shimizu, M. Ogata*: Synth. Comm., *17.* 809. 1987.
[20b] *S.J. deSolms*: J. Org. Chem., *41.* 2650. 1976.
[20c] *E.C. Taylor, Y. Shvo*: J. Org. Chem., *33.* 1719. 1968.
[21] *T. Cohen, A. Onopchenko*: J. Org. Chem., *48.* 4531. 1983.
[22] *A.G. Anderson Jr., E.D. Daugs, G.L. Kao, J.F. Wang*: J. Org. Chem., *51.* 2961. 1986.
[23] *C. Mellin, H.M. Vargas, B. Ringdahl*: J. Med. Chem., *32.* 1590. 1989.
[24] *M. Gaudry, Y. Jasor, B.K. Trung*: Org. Synth., *59.* 153. 1980.
[25] *K. Manninen, A. Karjalainen*: Acta Chem. Scand., Ser. B., *B40.* 190. 1986.
[26] *H. Heaney, G. Papageorgiou, R.F. Wilkins*: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1161. 1988.
[27] *U. Kuckländer, H. Többrich*: Arch. Pharm., *315.* 737. 1982.
[28] *K. Matsumoto, S. Hashimoto, S. Otani, F. Amita, J. Osugi*: Synth. Commun., *14.* 585. 1984.
[29] Például: "Cephalosporins and Penicillins, Chemistry and Biology" (ed. E.H. Flynn), appendix, p. 666. Academic Press, N.Y. 1972.
[30] *T.E. Gunda, J.Cs. Jászberényi, E.R. Farkas, R. Bognár*: Acta Chim. Hung., *112.* 411. 1983.
[31] *S. Kukolja, S.R. Lammert, M.R.B. Gleissner, A.I. Ellis*: J. Amer. Chem. Soc., *98.* 5040. 1976.
[32] *J.Cs. Jászberényi, J. Pitlik, K. Kollár, I. Petrikovits, K. Erdődi-Kövér, Gy. Batta*: Acta Chim. Hungrica, *126.* 81. 1989.

Debrecen, MTA Antibiotikumkémiai Kutatócsoport
Érkezett: 1992. III. 30.
Közlésre elfogadtuk: 1992. V. 15.

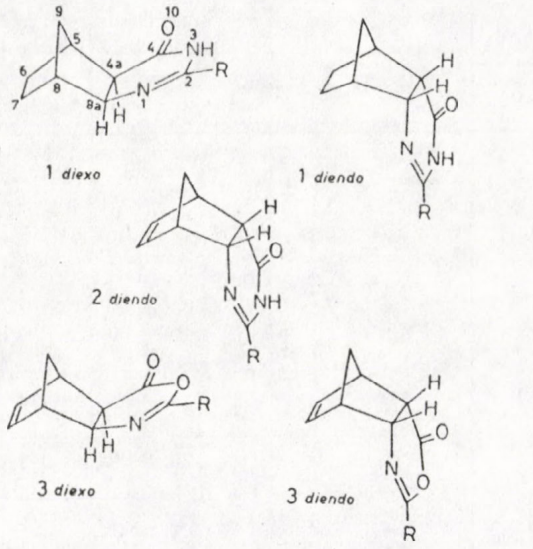
Norbornán- és norbornén-kondenzált pirimidon- és oxazinon-származékok tömegspektrometriás és MNDO vizsgálata*

GÖMÖRY Ágnes, SOMOGYI Árpád és TAMÁS József
MTA Központi Kémiai Kutatóintézet, H-1525, Budapest, Pf. 17.

STÁJER Géza és BERNÁTH Gábor
Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, H-6701, Szeged, Pf. 121.

KOMÁROMI István
MTA Antibiotikum Kutatócsoport, H-4010, Debrecen, Pf. 70.

A norbornán- és norbornén-kondenzált heterociklusos vegyületek konformációs analízise elméleti szempontból érdekes. E vegyületek a gyógyászatban is gyakran alkalmazást nyernek[1–3]. A kondenzáltvázas heterociklusos vegyületek körében végzett tömegspektrometriás kutatásaink[4–7] folytatásaként jelen közleményben az 1. ábrán látható vegyületek főbb elektronütközéses fragmentációs útjainak és folyamatainak vizsgálatáról számolunk be.



a: R = C_6H_5 **b**: R = $C_6H_4CH_3$-*p* **c**: R = C_6H_4Cl-*p*

1. ábra

E vizsgálatok során tanulmányoztuk a különböző arilszubsztituensek és a biciklusos váz kettős kötésének hatását a fragmentációra, és a sztereoizoméria befolyását a fragmentációs folyamatok relatív gyakoriságára. A kísérletek mellett kvantumkémiai számításokat végeztünk, hogy a vizsgált molekulaionok és néhány termékion elektronszerkezetéről információkat szerezzünk.

Az eredményeket leíró fejezet első részében az **1–3** vegyületek tömegspektrometriás viselkedését tárgyaljuk. A második részben a modellvegyületekre vonatkozó kvantumkémiai számításokat és azok felhasználását mutatjuk be.

Kísérleti rész

A normál és metastabilis tömegspektrumok rögzítését és a nagypontosságú tömegméréseket AEI MS-902 típusú, csatolt pásztázásos (linked scanning) mérésekre is alkalmas tömegspektrométerrel végeztük. A mintaadagolás direkt adagoló rendszer segítségével történt. Az **1–3** vegyületek szintézisét és szerkezetvizsgálatát korábbi közleményeink[1b,c] tárgyalják.

Eredmények

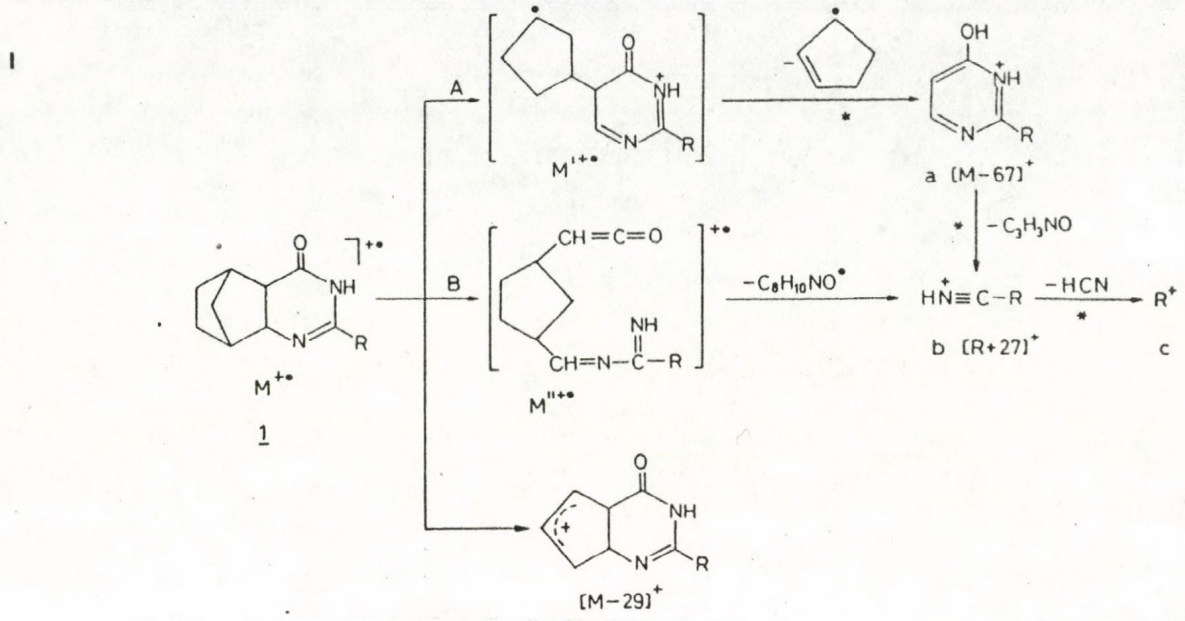
1. Tömegspektrumok és bomlási sémák

Az **1–3** vegyületek 70 eV-os tömegspektrumait a 2–4. ábrán mutatjuk be. A főbb fragmentációs utakat pontos tömegmérésekkel és az első, ill. a második térmentes szakaszban bekövetkező metastabilis átmenetek megfigyelésével támasztottuk alá.

Norbornán-kondenzált 4(3H)-pirimidonok (1)

Az **1** vegyületek 70 eV-os tömegspektrumában jelentős intenzitású molekulacsúcs észlelhető. A sztereoizomer párok spektruma abban hasonló, hogy azonos tömegszámú fragmenseket adnak, de ezek relatív intenzitásarányai a *diendo*- és *diexo*-izomerek esetében eltérőek, mert az utóbbiak molekulaionja kevésbé intenzív.

* A közlemény angol nyelven is megjelent: Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., *107*. 225. 1991.



2. ábra
Az 1 vegyületek főbb bomlási útjai

1. táblázat
Az **1a**–**1c** *vegyületek 70 eV-os tömegspektrumának jellemző csúcsai*[a]

Ion	**1a** (R = C_6H_5)		**1b** (R = $C_6H_4CH_3$-*p*)		**1c** (R = C_6H_4Cl-*p*)	
	diezo	*diendo*	*diezo*	*diendo*	*diezo*	*diendo*
$M^{+\bullet}$	55	12	77	20	56	16
$[M-1]^{+\bullet}$	7,5	4,1	11	4,7	6,5	3,1
$[M-28]^{+\bullet}$	8,5	4,8	11	4,0	6,5	3,3
$[M-29]^{+}$	25	11	33	10	18	7,1
$[M-41]^{+}$	5,0	4,4	6,7	4,3	5,6	4,1
$[M-54]^{+}$	3,4	2,3	4,0	1,2	3,6	2,1
$[M-67]^{+}$ (**a**)	100	100	100	100	100	100
$[M-68]^{+\bullet}$	19	7,2	23	10	15	8,7
$[R+27]^{+}$ (**b**)	43	32	47	25	32	24
R^{+} (**c**)	20	16	12[b]	7,0[b]	8,0	5,6
m/z 102	–	–	–	–	5,6	4,1
91	3,1	1,6	12	7,0	3,6	2,1
80	11	10	8,7	5,3	9,6	8,8
75	–	–	–	–	6,8	5,9
70	12	11	10	5,8	13	11
69	12	10	6,0	3,0	14	11
68	2,1	2,0	2,1	0,8	4,0	2,9
67	8,7	6,1	6,0	3,0	11	7,1
66	6,2	4,2	5,3	2,2	6,4	3,5
65	3,6	2,8	7,3	3,7	3,2	2,6
53	5,0	4,4	4,0	1,7	5,2	4,7
51	6,1	5,2	2,3	0,8	2,4	1,8
41	7,2	6,0	6,0	3,0	8,3	6,5

[a] monoizotópos relatív intenzitások
[b] lásd m/z 91-nél is

A norbornánvázas **1** vegyületek bomlási útjai az arilszubsztituenstől függetlenül hasonlóak (2. ábra). A fragmensek közül a legintenzívebb az **a** ($[M-67]^{+}$) ion, amely a norbornánvázból ciklopentenil gyök ($C_5H_7^{\bullet}$) kilépéssel képződik, míg a **b** ($[R+27]^{+}$) és **c** (R^{+}) ionok keletkezése a heterogyűrű hasadásával kapcsolatos. További, kisebb intenzitású töredékek, mint pl. az $[M-29]^{+}$ ion ($C_2H_5^{\bullet}$ vesztés), és az m/z 80, 70 és 69 tömegszámú ionok is megtalálhatók a spektrumban.

2. táblázat

Az **1–3** *vegyületek molekulaionjai* **A** *és* **C** *reakcióúton keletkező primer fragmenseinek relatív gyakorisága*[a]

Vegyület	Ion	Reakcióút	R = $C_6H_4CH_3$-*p*	R = C_6H_5	R = C_6H_4Cl-*p*
1 *diendo*	$[M-67]^+$ +m/z 67	A	53	44	47
2 *diendo*	$[M-65]^+$ +m/z 65	A	50	52	45
	$[M-66]^+$ +m/z 66	C	24	21	29
3 *diendo*	$[M-65]^+$ +m/z 65	A	34	32	17
	$[M-66]^+$ +m/z 66	C	26	37	52

[a] az összionáram %-ában kifejezve

A legjelentősebb, az **a** ionhoz és a $C_5H_7^\bullet$ semleges töredékhez vezető fragmentációs út (**A**), a heterogyűrűre történő hidrogénvándorlással megy végbe. Ezt a folyamatot nagy valószínűséggel a N(1)-hez képest *β*-helyzetű C(8)–C(8a) kötés hasadása vezeti be, amikor az $[M']^{+\bullet}$ molekulaion képződik. Az öttagú gyűrű itt olyan térhelyzetű, ami egy hidrogénatomnak a heterogyűrű karbonil-csoportjára történő átvándorlását lehetővé teszi (McLafferty-féle folyamat). Az 1. táblázatból kitűnik, hogy ebben az átalakulásban a pozitív töltés főleg a heterogyűrűn lokalizálódik.

Metastabilis leányion spektruma szerint, az **a** ion a **b** ($[R+27]^+$) ionra képes bomlani. Az **a** ion szerkezete alapján ez a folyamat energetikailag igen kedvezőtlen. A **b** ion ionizációs hatásfokgörbéjének összetett jellege arra utal, hogy ez az ion legalább két, különböző energiaigényű úton képződik.

Feltételezzük, hogy a **b** ion a **B** bomlási úton közvetlenül a molekulaionból keletkezik (2. ábra). Az **1** vegyületeknek e második fragmentációs útja a heterogyűrűben végbemenő rejtett és többlépéses *retro* Diels–Alder (RDA) reakcióval indul. Ily módon az átrendeződött $[M'']^{+\bullet}$ molekulaion jön létre, melyből a **b** ion képződése kedvező. E feltevést az analóg telített vegyületek tömegspektruma is alátámasztja[8]. Az utóbbi származékok, amelyeknek, az **1** vegyületekkel ellentétben, nincs karbonilcsoportjuk a heterogyűrűn, hanem ehelyett metiléncsoportot tartalmaznak, nem képesek az **A** bomlási úton fragmentálódni és legjelentősebb bomlási útjuk a **b** ion képződése. Hasonló reakcióutat javasoltak néhány más kondenzáltvázas heterociklusos vegyületre is[9].

Az **1** vegyületek **A** fragmentációs útjának kiemelkedő fontosságát mutatja, hogy a *diendo* izomer fragmenseinek legalább fele ezen az úton

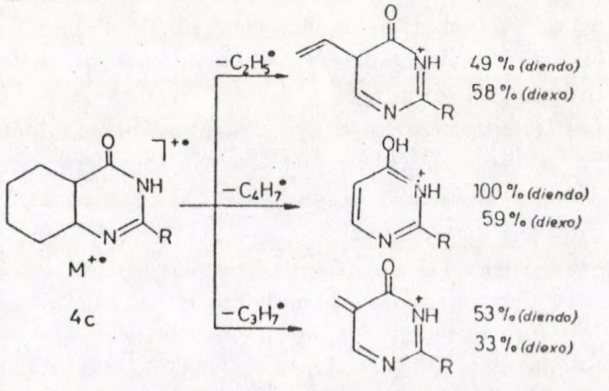
3. táblázat

Az **1a–1c** *izomerpárok molekulaionjának stabilitása*[a] *és a mért ionizációs és megjelenési energiák*

Vegyület	*diexo*	*diendo*
1a (R = C_6H_5)	13[a]	4,0
1b (R = $C_6H_4CH_3$-*p*)	18	7,7
1c (R = C_6H_4Cl-*p*)	18	6,5
1a–1c IE $[M]^{+\bullet}$	8,90 eV[b]	8,91 eV
1a–1c AE $[M-67]^+$	9,88 eV	9,46 eV

[a] relatív gyakoriság az összionáram %-ában kifejezve
[b] becsült pontosság: ±0,05 eV

képződik (2. táblázat). Ez az arány, amelyet első közelítésként kaptunk, mert az elsődleges fragmensek további bomlását nem vettük figyelembe, csak kis mértékben függ az arilszubsztituenstől. Az elsődleges hasadások nagy szelektivitása a norbornánváz jelenlétének következménye. Ezt megerősíti a nem metilénáthidalt **4** vegyület tömegspektrometriás viselkedése (3. ábra). A **4c** molekulaionja stabilabb és valószínűleg a C(8)–C(8a) kötés hasadásával induló három, egyformán gyakori úton fragmentálódik. Bár **4c**-ből McLafferty-féle átrendeződéssel is képződik **a** ion, jelentősége itt egyáltalán nem számottevő.



3. ábra

A **4c** hexahidrokinazolinok (R = C_6H_4Cl-*p*) főbb primer fragmensei

Az **1** vegyületek *diendo* és *diexo* izomerjeinél tapasztalt sztereokémiai hatást ionizációs és megjelenési energiamérésekkel tanulmányoztuk. Az energetikai adatok a 3. táblázatban találhatók. Az **1** ionizációs energiája az arilszubsztituenstől és a térszerkezettől függetlenül 8,9±0,05 eV. A *diexo* izomereknél az **a** ion megjelenési energiája és így az $M^{+\bullet}$-ből az **a** ionhoz vezető folyamat kritikus energiája is kb. 0,4 eV-tal magasabb.

4. táblázat

Az **2a**–**2c** *vegyületek 70 eV-os tömegspektrumának jellemző csúcsai*[a]

Ion	**2a** (R=C_6H_5) *diendo*	**2b** (R=$C_6H_4CH_3$-*p*) *diendo*	**2c** (R=C_6H_4Cl-*p*) *diendo*
$M^{+\bullet}$	0,9	1,2	0,8
$[M-65]^+$ (**a**)	100	100	100
$[M-66]^{+\bullet}$ (**d**)	13	31	15
$[M-94]^{+\bullet}$	2,1	2,9	2,3
$[R+27]^+$ (**b**)	20	29	16
$R^{+\bullet}$ (**c**)	8,2	5,8[b]	4,5
m/z 102	–	–	2,9
91	1,1	5,8	1,6
75	–	–	3,1
70	7,1	7,3	7,6
69	12	8,8	16
67	1,8	1,3	3,3
66 (**e**)	28	20	53
65	4,3	6,4	5,7
51	1,2	1,1	2,0

[a] monoizotópos relatív intenzitások
[b] lásd m/z 91-nél is

Norbornén-kondenzált 4(3H)pirimidonok (2)

A kettős kötés jelentősen befolyásolja a tömegspektrumot (4. táblázat) és a molekulaion stabilitása kisebb, mint a norbornán-kondenzált vegyületeké. Bár a spektrum báziscsúcsát most is az **a** ion ($[M-65]^+$) adja, továbbá $[R+27]$ (**b**) és R^+ (**c**) ionok is megfigyelhetők, jelentős intenzitású új ionok: $[M-66]^{+\bullet}$ (**d**) és m/z 66 (**e**) jelennek meg a spektrumban. Hasonlóan az **1** vegyületekhez, itt is a McLafferty-féle átrendeződéses **A** folyamat a fő fragmentációs út és a heterogyűrű rejtett RDA reakciója is végbemegy (**B** út). Azonban a **2** vegyületeknek még egy harmadik, igen jelentős fragmentációs folyamata létezik (**C** út). E folyamat egy, a norbornénváz kettős kötése által irányított RDA reakció, melynek elsődleges termékei az $[M-66]^{+\bullet}$ és az m/z 66 ionok (4. ábra).

Az egymással párhuzamos **A** és **C** úton képződő ionok relatív mennyiségét a 2. táblázat mutatja. Látható, hogy az arilszubsztituensnek nincs lényeges hatása a primer folyamatok relatív gyakoriságára.

A **2** vegyületek **C** folyamatában képződő két komplementer ion intenzitás-arányának alakulásában jelentős szubsztituenshatás figyelhető meg (4. táblázat). A $[66]^{+\bullet}$:$[M-66]^{+\bullet}$ arány lényeges változása itt (7-es szorzófaktor) a szubsztituensnek a lokális ionizációs energiára gyakorolt hatásával magyarázható. Ez jó egyezésben van azzal, hogy a klóratom növeli, míg a metilcsoport csökkenti a fenilgyűrű ionizációs energiáját.

Norbornén-kondenzált 1,3-oxazinonok (3)

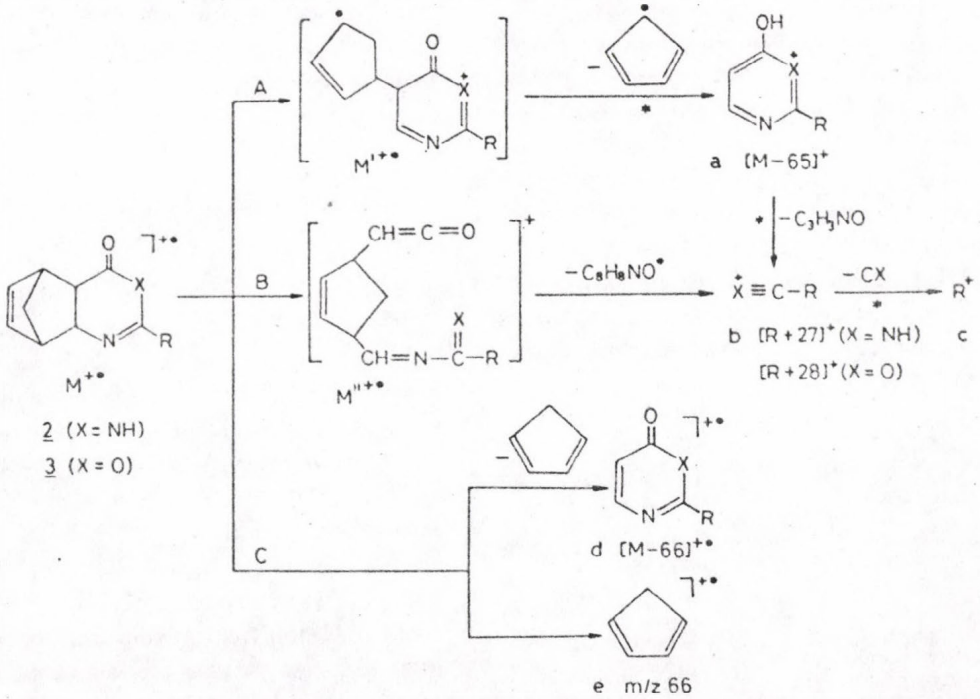
A fragmentáció az analóg **2** pirimidonokéhoz hasonló. Azonos **A**, **B** és **C** fragmentációs utak figyelhetők meg, azonban ezeknek az egymással versengő folyamatoknak a relatív gyakoriságában jelentős eltérés tapasztalható (2. táblázat).

A **2** és **3** vegyületeknél a **C** bomlási úton keletkező m/z 66 és $[M-66]^{+\bullet}$ ionok intenzitásarányainak különbözősége azt mutatja (4. és 5. táblázat), hogy az oxazinok esetén a pozitív töltés nagyobb valószínűséggel a ciklopentadienil részen lokalizálódik. A $[66]^{+\bullet}$:$[M-66]^{+\bullet}$ arány legalább egy nagyságrenddel nagyobb, mint az analóg pirimidonoknál. Ez a jelentős eltérés azzal magyarázható, hogy az NH-csoport oxigénnel történő helyettesítése megnöveli a heterogyűrűs rész ionizációs energiáját.

2. Energetikai megfontolások. Kvantumkémiai megközelítés

Az ionok fragmentációs viselkedésének tanulmányozása során gyakran támaszkodunk képződéshő-adatokra, egyensúlyi geometria számítására, valamint a Mulliken-populációs analízis eredményeire. Azonban más, a hullámfüggvényből megkapható szemléletes paraméterek, például a kötésrendek, vegyérték- és szabad vegyértékindexek is igen fontosak.

Lehetőség van a molekula atomjai közötti „klasszikus" kötésrendek, s más, olyan jellemző paraméterek akár *ab initio* szintű számítására, mint pl. az egyes atomok vegyérték-, ill. szabad vegyértékindexei.



4. ábra
A **2** és **3** vegyületek főbb bomlási útjai

5. táblázat
Az **3a–3c** *vegyületek 70 eV-os tömegspektrumának jellemző csúcsai*[a]

Ion	**3a** (R = C_6H_5)		**3b** (R = $C_6H_4CH_3$-*p*)		**3c** (R = C_6H_4Cl-*p*)	
	diezo	*diendo*	*diezo*	*diendo*	*diezo*	*diendo*
$M^{+\bullet}$	0,6	0,6	2,7	2,2	0,8	0,9
$[M-65]^+$ (**a**)	84	86	100	100	31	31
$[M-66]^{+\bullet}$ (**d**)	0,8	0,9	13	14	3,6	3,6
$[M-84]^{+\bullet}$	1,2	1,1	2,7	2,4	1,9	2,0
$[R+28]^+$ (**b**)	49	46	95	95	26	29
R^+ (**c**)	27	25	32[b]	31[b]	13	15
m/z 92	3,0	2,8	5,1	5,0	3,1	2,9
91	3,8	3,1	32	31	3,4	3,1
75	–	–	–	–	7,1	6,8
66 (**e**)	100	100	73	72	100	100
65	2,8	2,7	3,2	3,4	2,5	2,8
51	7,8	7,8	3,4	3,3	2,4	3,2

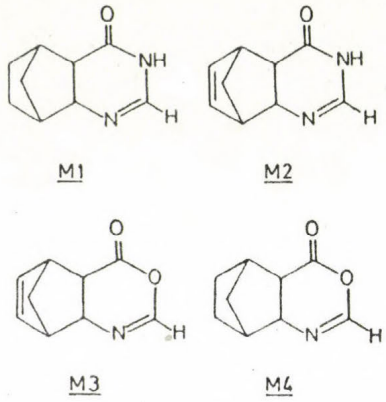
[a] monoizotópos relatív intenzitások
[b] lásd m/z 91-nél is

Megjegyzendő azonban, hogy nincs teljes egyetértés a fenti indexek pontos jelentésére, mivel ezekre számos definíciót és számítási módot használnak[10–18]. Közülük a Mayer-féle definíció[10–12] külön érdekes, mert ez az *ab initio* SCF elméletből, az átfedő bázison levezetett „standard" sűrűségmátrixra alkalmazható. A teljesség igénye nélkül megemlítjük, hogy a Mayer-féle indexeket sikerrel alkalmazták például hipervalens kénvegyületek[20], ciklodisziloxánok és analógjaik[21] szerkezetének leírására és kémiai reakcióik[22,23] magyarázatára.

A Mulliken átfedési populáció és a Mayer-féle kötésrend a kémiai kötést két eltérő szempontból közelíti meg: előbbi az elektron akkumulációt vizsgálja a kötő tartományban, az utóbbi pedig a kicserélődési kölcsönhatást veszi figyelembe. E két közelítés nem szükségképpen vezet azonos számszerű eredményre.

Megjegyezzük, hogy a közelmúltban Reed és Schleyer[18] a Mayer–Mulliken analízis (MMA) kritikája alapján egy új, természetes populációs analízis (natural population analysis, NPA) elnevezésű módszer bevezetését javasolták.

A differenciális átfedést elhanyagoló (NDO, pl. MNDO) ún. szemiempirikus módszerekben kötésrendként a Wiberg indexek[13] használhatók, és a vegyérték-, ill. szabad vegyértékindexek is definiálhatók ebben a közelítésben. Azonban ezeket ritkán használták ionszerkezetek leírására[24].



5. ábra

A továbbiakban a közepes méretű modellmolekulák semleges és pozitív töltésű ionjaira számított fenti paramétereket hasonlítjuk össze. Megkísérlünk a fenti paraméterek változásai és a vizsgált **1–3** molekulák főbb fragmentációs folyamatai között összefüggéseket találni. Mivel az **1–3** vegyületek geometriájának teljes optimalizálása meghaladta számítógépes kapacitásunkat, a számításokat ezek nemszubsztituált analógjaira (**M1–M4**) (5. ábra) végeztük el. A későbbiekben a fenilcsoport fő fragmentációs folyamatokban játszott szerepét is tárgyaljuk. A fenti vizsgálatok mellett, az egyes fragmensionok és semleges töredékek szerkezetének és keletkezésének tisztázása céljából MNDO képződéshő számításokat végeztünk.

A félempirikus kvantumkémiai számításokat a Dewar- és Thiel-féle MNDO-módszerrel[25] végeztük. Nyílt héjú rendszerek esetén a félelektron módszert[26] használtuk. A semleges és ionizált **M1** (*diexo*) molekulára az *ab initio* (RHF, STO-3G) számításokhoz a MONSTERGAUSS programot[27] alkalmaztuk. A kötésrendeket és vegyértékindexeket a Mayer-féle definíciónak[10–12] megfelelően számoltuk, melyek MNDO közelítés alkalmazása esetén a Wiberg indexeknek[13] felelnek meg.

Az **M1–M4** *modellvegyületek képződéshője és ionizációs energiája*

A semleges és ionizált **M1–M4** modellek képződéshő adatait és a megfelelő adiabatikus és vertikális ionizációs energiákat a 6. táblázat tartalmazza. A *diexo-* és *diendo*-molekulák képződéshője, ill. ionizációs energiája csak kismértékben különbözik. Ez arra mutat, hogy a McLafferty-féle átrendeződéssel keletkező $[M-67]^+$-ionnál kísérletileg megfigyelt jelentős sztereokémiai effektusnak valószínűleg nem termokémiai oka van. Sokkal valószínűbb, hogy a *diexo* és *diendo* izomerek tovább-bomló molekulaionjainak átmeneti állapotában van különbség. (A számításokkal összhangban, a kísérleti ionizációs energiák az **1** izomerek esetén közel azonosak.)

6. táblázat

A semleges és ionizált **M1–M4**[a] *modellvegyületek számított képződéshői, vertikális és adiabatikus ionizációs energiái*

Modell	ΔH_f (kcal/mol)		Adiabatikus	Vertikális[b]
	M	$M^{+\bullet}$	IE (eV)	IE (eV)
M1 *diendo*	−15,1	201,2	9,38	10,15 π(CO-hetero)
M1 *diexo*	−15,9	200,4	9,38	10,15 π(CO-hetero)
M2 *diendo*	+17,9	233,8	9,37	9,86 π(C6=C7)
M2 *diexo*	+18,7	236,7	9,45	9,87 π(C6=C7)
M3 *diendo*	−21,5	198,8	9,55	10,11 π(C6=C7)
M3 *diexo*	−20,8	199,6	9,56	10,12 π(C6=C7)
M4 *diendo*	−55,1	175,7	10,01	10,93 π(CO-hetero)
M4 *diexo*	−56,1	175,0	10,02	10,94 π(CO-hetero)

[a] A geometria optimálása minden független paraméterre kiterjedt. A heterogyűrűk geometriája 3°-on belül síknak adódott.
[b] Az oszlopban a HOMO jellegét is feltüntettük.

7. táblázat

MNDO és ab initio kötésrendek, vegyértékindexek és töltéssűrűség-különbségek (Δq) a semleges és ionizált diexo és diendo **M1** *modell molekulákban*

	M1 *diexo*				**M1** *diendo*	
	M		$M^{+\bullet}$		M	$M^{+\bullet}$
	MNDO	STO-3G[a]	MNDO	STO-3G[a]	MNDO	MNDO
Kötésrendek						
N1–C8a	0,980	0,981	1,133	0,996	0,982	1,125
C2–N1	1,838	1,864	1,355	1,262	1,837	1,366
N3–C2	0,997	1,029	1,333	1,529	0,998	1,321
C4–N3	0,974	0,999	0,817	0,844	0,973	0,817
C4a–C4	0,910	0,943	0,909	0,946	0,910	0,910
C5–C4a	0,957	0,964	0,943	0,950	0,958	0,943
C6–C5	0,970	0,980	0,965	0,977	0,969	0,963
C7–C6	0,974	0,985	0,965	0,984	0,974	0,974
C8–C7	0,969	0,980	0,966	0,980	0,971	0,960
C8a–C8	0,946	0,956	0,775	0,901	0,946	0,795
C8a–C4a	0,941	0,951	0,946	0,954	0,941	0,947
C9–C5	0,970	0,979	0,969	0,978	0,966	0,963
C9–C8	0,971	0,979	0,959	0,980	0,966	0,959
O10–C4	1,859	1,910	2,012	2,011	1,860	2,010
Vegyértékek						
N1	2,99	3,03	3,03	2,28	2,99	3,03
C2	3,85	3,93	3,80	3,83	3,85	3,80
N3	3,17	3,21	3,45	3,49	3,17	3,45
C4	3,81	3,91	3,81	3,86	3,82	3,81
C4a	3,93	3,95	3,92	3,94	3,93	3,92
C5	3,93	3,95	3,92	3,94	3,93	3,91
C6	3,93	3,96	3,93	3,95	3,93	3,93
C7	3,93	3,96	3,93	3,95	3,93	3,93
C8	3,93	3,95	3,96	3,92	3,93	3,87
C8a	3,90	3,93	3,89	3,88	3,91	3,91
C9	3,93	3,96	3,93	3,96	3,92	3,93
O10	2,08	2,14	2,23	2,21	2,08	2,23

Δq	**M1** *diexo*		**M1** *diendo*
	MNDO	STO-3G	MNDO
N1	+0,204	+0,169	+0,207
C2	+0,042	+0,121	+0,038
N3	+0,157	+0,112	+0,157
C4	−0,028	+0,021	−0,028
C4a	−0,005	−0,002	−0,007
C5	+0,001	−0,005	+0,003
C6	−0,005	+0,001	−0,013
C7	−0,015	+0,001	−0,021
C8	+0,068	+0,018	+0,061
C8a	−0,081	−0,027	−0,081
C9	−0,014	−0,003	−0,005
O10	+0,163	+0,125	+0,161

[a] Az STO-3G szintű számításokat MNDO-optimált geometria mellett végeztük, a következő megfontolások alapján: 1. Az első periódus elemeire a kötésrend és vegyérték indexek kiszámításához az STO-3G minimálbázis használata elégségesnek bizonyult (lásd Ref. [12]). 2. Az *ab initio* számításokban jó eredmény érhető el MNDO-optimált geometria felhasználásával is (lásd pl. Ref. [28] és [29]). 3. A Mayer-féle indexek nem túl érzékenyek az alkalmazott geometriára (lásd pl. Ref. [21]).

[b] $\Delta q(i)$ az $M^{+\bullet}$ és M közötti töltéssűrűség-különbség az i-edik atomon. Mivel a számítások eredményeként a pozitív töltésnek kb. a fele a H atomokon jelenik meg, a Δq értékek nem közelítik meg eléggé a „klasszikusan" várható értékeket.

8. táblázat

A semleges és ionizált **M1**–**M4** *modellvegyületekre MNDO-val számított kötésrend- és vegyértékindexek, és töltéssűrűség-különbségek*

	M2 *diendo* (X = N)		**M3** *diendo* (X = O)		**M4** *diendo* (X = O)	
	M	$M^{+\bullet}$	M	$M^{+\bullet}$	M	$M^{+\bullet}$
Kötésrendek						
N1–C8a	0,982	1,047	0,981	1,042	0,981	1,184
C2–N1	1,836	1,637	1,845	1,685	1,945	1,312
X3–C2	0,999	1,109	0,988	1,055	0,987	1,273
C4–X3	0,973	0,925	0,939	0,906	0,939	0,792
C4a–C4	0,911	0,905	0,906	0,987	0,905	0,907
C5–C4a	0,947	0,934	0,946	0,926	0,957	0,943
C6–C5	0,976	0,996	0,976	1,007	0,969	0,964
C7–C6	1,929	1,454	1,929	1,368	0,974	0,974
C8–C7	0,977	1,057	0,977	1,073	0,970	0,962
C8a–C8	0,935	0,824	0,935	0,806	0,947	0,703
C8a–C4a	0,943	0,932	0,943	0,925	0,941	0,944
C9–C5	0,965	0,950	0,964	0,944	0,969	0,967
C9–C8	0,964	0,939	0,965	0,940	0,969	0,965
O10–C4	1,860	1,936	1,907	1,973	1,908	2,046
Vegyértékek						
N1	2,99	2,90	2,99	3,00	2,99	3,02
C2	3,85	3,77	3,83	3,78	3,83	3,71
X3	3,17	3,21	2,21	2,28	2,21	2,41
C4	3,82	3,83	3,81	3,83	3,81	3,80
C4a	3,93	3,91	3,93	3,92	3,93	3,92
C5	3,93	3,92	3,93	3,92	3,93	3,91
C6	3,93	3,54	3,93	3,80	3,93	3,93
C7	3,93	3,63	3,93	3,83	3,93	3,93
C8	3,93	3,87	3,93	3,92	3,93	3,83
C8a	3,90	3,84	3,90	3,88	3,90	3,89
C9	3,93	3,89	3,93	3,91	3,93	3,92
O10	2,08	2,14	2,11	2,18	2,11	2,25

Δq^a	**M2** *diendo* (X = N)	**M3** *diendo* (X = O)	**M4** *diendo* (X = O)
N1	+0,048	+0,008	+0,151
C2	+0,048	+0,067	+0,132
X3	+0,066	+0,040	+0,096
C4	−0,039	−0,036	−0,024
C4a	+0,008	−0,004	−0,003
C5	+0,043	−0,052	−0,001
C6	+0,173	+0,223	−0,001
C7	+0,135	+0,173	−0,011
C8	−0,029	−0,040	+0,094
C8a	+0,001	+0,018	−0,072
C9	+0,012	+0,010	−0,010
O10	+0,110	+0,097	+0,149

[a] $\Delta q(i) = M^{+\bullet}$ és M közötti töltéssűrűség-különbség az i-edik atomon.

Számításaink szerint az **M1** és **M4** molekulák HOMO-ja delokalizált, π jellegű pálya, amely a karbonilcsoportra és a heterogyűrűre terjed ki, míg a norbornén származékokban (**M2** és **M4**) a HOMO főleg a C(6)=C(7) kettős kötésre lokalizálódik. Mint várható, az utóbbi esetben az ionizációs energia sokkal kevésbé függ attól, hogy a heterogyűrűben N(3) vagy oxigénatom van (lásd az **M1** és **M4**, ill. **M2** és **M3** modellek IE adatait).

Kötésrendek és vegyértékek az M1–M4 *molekulákban*

A semleges és ionizált **M1** *diexo* és *diendo* izomerpár semleges és ionizált (M, ill. $M^{+\bullet}$) állapotaira számított kötésrend- és vegyérték-

indexeket, valamint az ionizáció hatására bekövetkező töltéssűrűség változásokat (Δq) a 7. táblázat tartalmazza. Látható, hogy az MNDO-indexek és az *ab initio* számításokból kapott Mayer-féle indexek egymáshoz közeli értékűek. A semleges molekula kötésrend- és vegyértékindexei jól megközelítik a „klasszikus" értékeket, vagyis pl. a C=O, vagy N=C kötésrend alig kisebb 2-nél, míg a többi 1 közelében van; az oxigén-, nitrogén- és szénatomok vegyértéke pedig rendre 2, 3 és 4 körüli érték.

Az ionizáció hatásának megítélésében nem annyira az egyes számértékek, hanem ezek ionizáció hatására történő változása a lényeges. A számítások az N(3)–C(4), a C(8)–C(8a) és az N(1)=C(2) kötésrendek jelentős csökkenését mutatják (7. táblázat). Ez utóbbi változás a C(8a)–N(1) és C(2)–N(3) kötésrendek ionizáció során bekövetkező növekedésével együtt a heterogyűrű kötéseinek delokalizációját jelenti. A pozitív töltéssűrűség főleg az N(1), N(3) és O(10) atomokon növekszik.

A „sztatikus paraméterek", mint pl. rögzített geometria esetén, a hullámfüggvényből számított kötésrendek és töltéssűrűségek csak korlátozott mértékben használhatók a „dinamikus" fragmentációs folyamatok leírására, ahol az átmeneti állapotoknak fontos szerepe van. Figyelemre méltó azonban, hogy az általunk vizsgált molekulákban az ionizáció hatására éppen azon kötések kötésrendje csökken, amelyek felhasadását az észlelt fragmentációs folyamatok első lépésében feltételezzük (lásd 1. rész). Így az N(3)–C(4) és C(8)–C(8a) kötésrend specifikus és számottevő csökkenése arra utal, hogy az **1** molekulaionban ezek a kötések könnyen felhasadnak. Ezek a hasadások rejtett RDA reakció (**C** bomlási út), ill. vele versengő McLafferty-féle átrendeződéssel járó folyamat (**A** út) kiinduló lépései lehetnek (2. ábra).

A *diezo-* és a *diendo*-izomerek kötésrend- és vegyértékindexei között nincs jelentős eltérés (7. táblázat), sem a semleges, sem az ionizált molekulákban. Mivel a többi (**M2**–**M4**) modellvegyület esetén ugyanazt az eredményt kaptuk, a 8. táblázatban csak a *diendo*-izomerek adatait tüntettük fel. A 7. és 8. táblázat összevetése azt mutatja, hogy ha a vegyületek NH-csoport helyett oxigénatomot tartalmaznak (**M1** → **M4**), a kötésrendek és a vegyértékek lényegesen nem változnak. A számítások szerint például mindkét vegyületben ugyanazok a kötések [X(3)–C(4), C(8)–C(8a) és N(1)=C(2)] gyengülnek. Nem meglepő tehát, hogy mindkét típusú (**M1** és **M4**) norbornánszármazék esetén ugyanazok a primer fragmentációs folyamatok figyelhetők meg.

Bár az analóg norbornénszármazékoknál (**M2** és **M3**) a fenti kötésrendek az ionizáció hatására szintén csökkennek, itt a norbornénváz C(6)=C(7) kettős kötésének kötésrendje is számottevően csökken. Ugyanakkor jelentős pozitív töltés jelenik meg ezen a csoporton. Mindez arra mutat, hogy az ionizációt követően a telítetlen biciklusban egy új reakciócentrum alakul ki. Kísérleteink szerint (lásd 1. rész) a McLafferty féle átrendeződéssel járó folyamat és a rejtett RDA reakció (**A** és **B** utak) mellett a spektrumokban egy ezekkel versengő RDA reakció termékei: $[M\text{-}66]^{+\bullet}$ és m/z 66 is megfigyelhetők (**C** út).

Noha nincs közvetlen összefüggés az ionizált modellmolekulák kötésrendértéke és a kötéshasadások gyakorisága között, a kémiailag szemléletes indexek ismerete az ionszerkezetek leírásában, sőt a molekulaionokban kialakuló rekciócentrumok felismerésében segíthet.

Az ionizált 1–3 vegyületek néhány lehetséges fragmensének stabilitása

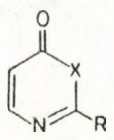
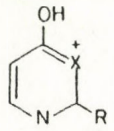
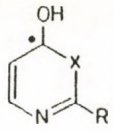
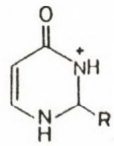
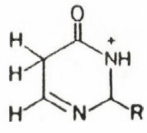
Az **M1**–**M4** modellvegyületek és az **1**–**3** származékok molekulaionjainak néhány lehetséges semleges, ill. töltött fragmensére számított MNDO-képződéshő adatokat a 9. táblázat tartalmazza.

Az **S1**–**S6** töredékekre kapott adatok szerint, a fenilgyűrű és a heterogyűrű síkja nem esik egybe (számított torziós szögek: **S3**: 95,4°; **S4**: 56,3°). Bár a fenilszármazékok ionizációs energiája valamivel kisebb, mint a nemszubsztituált analógoké, az előbbiek HOMO-ja delokalizált, π jellegű, s ebben a heterogyűrű is jelentősen részt vesz. Mivel a fenilszármazékok és a nemszubsztituált analógok képződéshőjének abszolút eltérése nem jelenik meg a relatív különbségekben, a további következtetéseket a fenilszármazékokra vonatkoztatjuk.

Az **S9**, **S16** és **S18** modellek képződéshőinek összehasonlítása azt mutatja, hogy a heterogyűrűnek az oxigénatomon történő protonálódása energetikailag a legkedvezőbb. Ennek alapján az **1** és **2** vegyületek spektrumában észlelt $[M\text{-}67]^+$, ill. $[M\text{-}65]^+$ ionok helyesen az a szerkezettel írhatók le. Ez megerősíti, hogy az $[M\text{-}67]^+$, ill. $[M\text{-}65]^+$ ionok McLafferty-féle átrendeződés során alakulnak ki (2. és 4. ábra)

9. táblázat

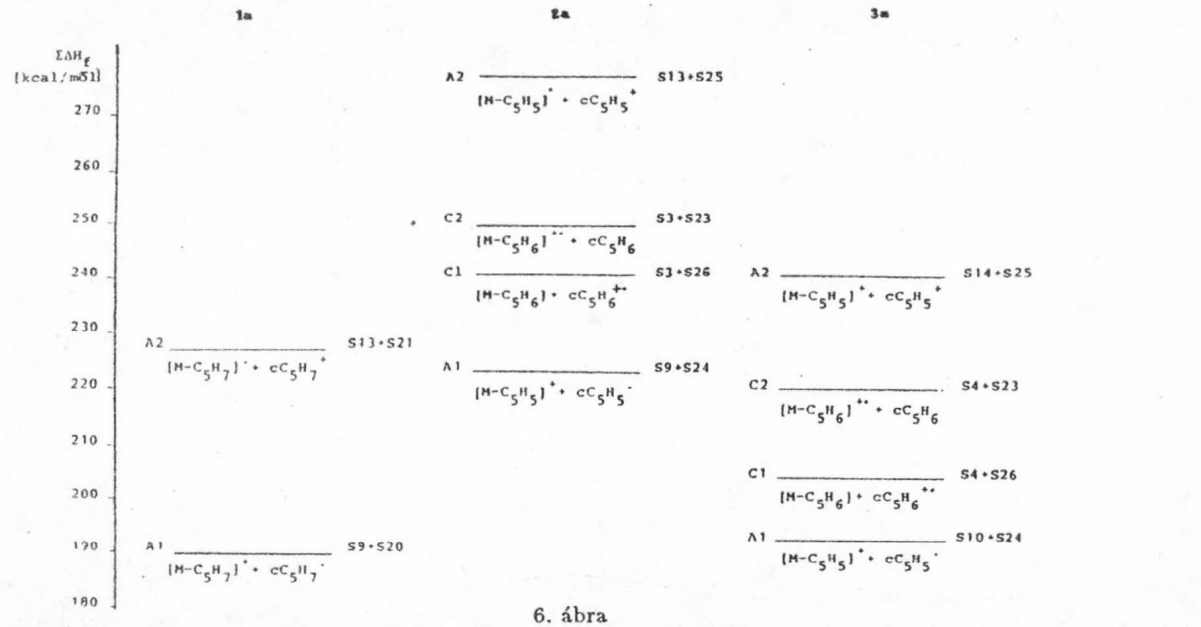
Az **M1**–**M4** *modellek, valamint az* **1a**, **2a** *és* **3a** *vegyületek molekulaionjai néhány lehetséges fragmensének képződéshője [kcal/mol].*

Szerkezet	R	X = NH			X = O		
		Töredék	M	$M^{+\bullet}$	Töredék	M	$M^{+\bullet}$
	H	**S1**	−11,5 (9,64)[a]	196,8	**S2**	−48,5 (10,12)	171,6
	Ph^{c}_{opt}	**S3**	11,3 (9,50)[a]	216,3	**S4**	−24,7 (9,70)	187,7
	Ph_{planar}	**S5**	16,1 (9,22)[a]	–	**S6**	−23,0 (9,47)	–
Szerkezet	R	X = NH			X = O		
		Töredék	H–O–	–O–H	Töredék	H–O–	–O–H
	H	**S7**[b]	147,7	151,1	**S8**[b]	121,5	119,5
	Ph^{c}_{opt}	**S9**[b]	164,4	167,9	**S10**[b]	136,4	135,0
	H	**S11**	−3,1 (6,89)[a]	–	**S12**	–	−45,0 (7,47)
	Ph^{c}_{opt}	**S13**	19,5 (6,74)[a]	–	**S14**	–	−18,8 (7,47)
Szerkezet	R	Töredék			ΔH_f		
	H	**S15**			153,5		
	Ph^{c}_{opt}	**S16**			168,1		
	H	**S17**			166,2		
	Ph^{c}_{opt}	**S18**			179,1		
Szerkezet		Töredék			ΔH_f		
		**S19**			−0,3 (9,72)		
		**S20**			26,9 (8,14)		
		**S21**			206,9		
		**S22**			210,2		
		**S23**			32,0 (9,04)		
		**S24**			58,2 (8,95)		
		**S25**			256,8		
		S26			229,0		

[a] A semleges részek $-\varepsilon$(HOMO), vertikális ionizációs energiája zárójelben szerepel, eV-ban. A heterogyűrűket és a szénhidrogéngyűrűket síknak tekintettük.

[b] A fragmentációs termékek energiadiagramjának kiszámításakor a kisebb energiájú konformert vettük figyelembe.

[c] A heterogyűrű és a fenilcsoport közötti torziós szög optimálásával nyert adatok.



6. ábra

Az **1a**, **2a** és **3a** vegyületekből az **A**, illetve **C** bomlási úton képződő termékek energiadiagramja. A1 az **A** úton képződő termékek képződéshőinek összege, ha a pozitív töltés a heterogyűrűn és A2, ha a szénhidrogén gyűrűn van. C1 és C2 a **C** úton képződő termékekre vonatkozik, szintén a két lehetséges töltéselrendeződésnek megfelelően.

Az egymással versengő **A** és **C** bomlási utak során keletkező termékek energiadiagramjából (1. ábra) leolvasható, hogy pl. az **1a** vegyület esetén az $[M-C_5H_7]^+$ (**S9**) és ciklo-$C_5H_7^\bullet$ gyök (**S20**) képződéshőinek összege sokkal kisebb, mint az ellentétes töltéseloszlással megvalósuló **S13** és **S21** termékek képződéshőinek összege (v.ö. az 1. ábrán az **A1** energiaszintet az **A2**-vel). Ez azt jelenti, hogy a kísérleti eredményekkel egyezésben a pozitív töltés sokkal nagyobb valószínűséggel lokalizálódik a heterogyűrűn, mint a molekula karbociklusos részén (1. táblázat). Hasonló töltéseloszlás várható a **2a** és **3a** vegyületeknél, vagyis akkor, ha a karbociklusos rész ciklopentadienil gyök (4. táblázat és 4. ábra).

Ellentétben az **A** bomlási úttal, a pozitív töltés a **2a** és **3a** norbornénvázas vegyület RDA reakciójában (**C** út) egyaránt lokalizálódhat a karbociklusos részen és a heterogyűrűn (6. ábra). Az RDA reakció komplementer termékeinek energiaszintjei (C1 és C2 szintek a 6. ábrán) a **2a** pirimidonszármazék esetében közelebb vannak egymáshoz, mint az oxazinoknál. A kísérletileg megfigyelt $[66]^+$:$[M\text{-}66]^{+\bullet}$ arány mintegy 2 a **2a**, ill. 100 a **3a** esetén. Ezek alapján a termékstabilitás az RDA reakcióban fontos szerepet játszik.

Az energetikai számítások szerint a McLafferty-féle átrendeződést magában foglaló **A** bomlási út minden esetben jelentős. Az RDA reakció (**C** út) azonban a **3a** oxazinok esetén jelentősebbnek látszik, mint a **2a** pirimidonoknál (v.ö. a C1 és **A1** energiaszintek különbségét **2a** és **3a** esetén). Ezek a következtetések kvalitative jól egyeznek a kísérleti megfigyelésekkel (2. táblázat).

Összefoglalás

Norbornán- és norbornén-kondenzált kilenc 2-aril-1,3-pirimidin-4(3*H*)-on és hat oxazinon elektronütközéses fragmentációját tanulmányoztuk tömegspektrometriás, ill. MNDO kvantumkémiai módszerekkel. A vegyületsorozatok fragmentációjában megfigyelhető közös vonás a norbornánváz szelektív, egyszerű kötéshasadása és az ezt követő hidrogénvándorlással járó McLafferty-féle átrendeződés. Emellett jellemző a heterogyűrű előbbivel versengő, rejtett retro Diels–Alder (RDA) reakciója. A norbornénvázas vegyületeknél ezenkívül a C=C kettős kötés által irányított RDA reakció is végbemegy. A tömegspektrometriás kísérletek alapján felállított bomlási sémákat az elméleti számítások alátámasztják. A semleges és ionizált molekulákra számított MNDO kötésrendek és töltéssűrűségek jól használhatók a megfigyelt fragmentáció értelmezésénél. A semleges és töltéssel rendelkező fragmensek MNDO képződéshő adatai alapján a javasolt főbb bomlási folyamatok valószínűsíthetők.

Mass spectrometric and MNDO study of electron impact induced fragmentation for norbornane- and norbornene-condensed pyrimidones and oxazinones. *Á. Gömöry, Á. Somogyi, J. Tamás, G. Stájer, G. Bernáth* and *I. Komáromi*

The main electron impact induced fragmentation processes of nine norbornane- or norbornene- condensed 2-aryl-1,3-pyrimidin-4-(3*H*)-ones and six oxazinone analogues were established by means of mass spectrometry and MNDO calculations. The fragmentations involve the common and main process of a selective and simple bond cleavage in the norbornane skeleton, followed by a McLafferty H-rearrangement, and a competing and hidden retro Diels–Alder (RDA) reacion of the hetero ring. In addition the norbornenes undergo an RDA reaction directed by the C=C bond. The decomposition schemes deduced from mass spectrometric measurements were supported by theoretical results. MNDO bond orders and charge densities calculated for neutral and ionized model molecules proved to be informative for the interpretation of the observed fragmentations. MNDO heats of formation for neutral and ionized products also indicate the high probability of the suggested main fragmentation processes.

IRODALOM

[1] a) *G. Stájer, L. Mód., A.E. Szabó, F. Fülöp, G. Bernáth*: Tetrahedron, *40.* 2385. 1984.
b) *G. Stájer, A.E. Szabó, F. Fülöp, G. Bernáth*: Synthesis, 345. 1984.
c) *G. Stájer, A.E. Szabó, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Sohár*: Chem. Ber., *120.* 259. 1987.

[2] *G. Stájer, A.E. Szabó, J. Pintye, G. Bernáth*: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2483. 1985.

[3] *F. Fülöp, G. Stájer, G. Bernáth*: Tetrahedron, *41.* 5159. 1985.

[4] *K. Vékey, J. Tamás, F. Fülöp, G. Bernáth*: J. Heterocyclic Chem., *22.* 523. 1985.

[5] *J. Tamás, M. Mák, K. Csukonyi, J. Lázár, G. Bernáth*: Org. Mass Spectrom., *21.* 91. 1986.

[6] *T. Erős-Takácsy, J. Tamás, J. Illényi, L. Vasvári-Debreczy, I. Hermecz*: Acta Chim. Hung., *126.* 333. 1989.

[7] *T. Erős-Takácsy, J. Tamás, Gy. Bujtás, I. Hermecz*: in J. F. J. Todd (Ed.), Advances in Mass Spectrometry, Vol 10b, Wiley, New York, 1985, 1325. old.

[8] *J. Tamás*, később közlendő eredmények.

[9] *K. Pihlaja, L. Vuorilehto, G. Bernáth, F. Fülöp*: 10th Int. Mass Spectrom. Conf., Swansea, September 1985, Abstr. 450.

[10] *I. Mayer*: Chem. Phys. Lett., *97.* 270. 1983; *117.* 396. 1985.

[11] *I. Mayer*: Theor. Chim. Acta, *67.* 315. 1985.

[12] *I. Mayer*: Int. J. Quantum Chem., *29.* 73. 1986; *29.* 477. 1986.

[13] *K.A. Wiberg*: Tetrahedron, *24.* 1083. 1968.

[14] *D.R. Armstrong, P.G. Perkins, J.J. Steward*: J. Chem Soc. Dalton Trans., 838. 1973.

[15] *N.P. Borisova, S.G. Semenov*: Vestn. Leningr. Univ., 119. 1973; 98. 1976.

[16] *M.A. Natiello, J.A. Medrano*: Chem. Phys. Lett., *105.* 180. 1984.

[17] *M.S. deGiambiagi, M. Giambiagi, F.E. Jorge*: Z. Naturforsch., Teil A, *39.* 1259. 1984.

[18] *A.E. Reed, P.R. Schleyer*: J. Am. Chem. Soc., *112.* 1434. 1990.

[19] *L.S. Yadav, J.S. Yadav*: J. Mol. Struct. (Theochem), *169.* 289. 1988.

[20] *I. Mayer*: J. Mol. Struct. (Theochem), *149.* 81. 1987.

[21] *Á. Somogyi, J. Tamás*: J. Phys. Chem., *94.* 5554. 1990.

[22] *G. Lendvay*: J. Mol. Struct. (Theochem), *167.* 331. 1988.

[23] *G. Lendvay*: J. Phys. Chem., *93.* 4422. 1989.

[24] *L. Carlsen, H. Egsgaard*: J. Am. Chem. Soc., *110.* 6701. 1988.

[25] *M.J.S. Dewar, W. Thiel*: J. Am. Chem. Soc., *99.* 4899. 1977.

[26] *M.J.S. Dewar, J.A. Halswall, C.G. Venier*: J. Am. Chem. Soc., *90.* 1953. 1968.

[27] *R.M. Peterson, R.A. Poirier*: MONSTERGAUSS, Department of Chemistry, University of Toronto and Memorial University of Newfoundland, St. John's, Nfld., Canada.

[28] *J. Hrušák, M. Tkaczyk*: Org. Mass. Spectrom., *24.* 989. 1989.

[29] *G. Bouchoux, Y. Hoppilliard, J.P. Flamet*: Org. Mass Spectrom., *20.* 560. 1985.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézete
Érkezett: 1992. V. 4.
Közlésre elfogadtuk: 1992. V. 15.

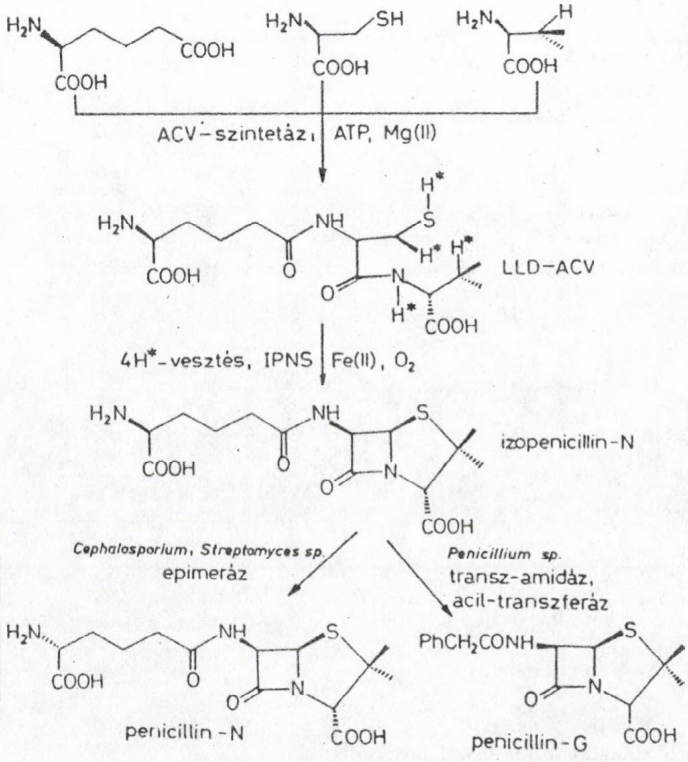
Ciklopropil szubsztrátanalógok a cefalosporinok bioszintézisének tanulmányozásában*

PITLIK János

Kossuth Lajos Tudományegyetem, MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport, 4010 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf. 70.

Jack E. BALDWIN

Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford, South Parks Road, Oxford OX1 3QY, United Kingdom



1. ábra
A penicillin/cefalosporin bioszintézis korai lépései.

A β-laktám antibiotikumok az antibakteriális szerek egyik legjelentősebb csoportját képezik. Ezek a molekulák igen egyedülálló szerkezettel rendelkeznek. Ezért a kémikusokat erősen foglalkoztatja, hogy azok biciklusos szerkezete a természetben hogyan, milyen reakciókban jön létre. Több kutatócsoport kitartó munkájának eredményeképpen már viszonylag sokat tudunk ezekről a folyamatokról[1–4], de még mindig számos megválaszolatlan kérdésre kell választ találni.

A penicillinek, cefalosporinok és cefamicinek három aminosavból, L-α-aminoadipinsavból, L-ciszteinből és L-valinból jönnek létre, úgy hogy először egy tripeptid, a δ-(L-α-aminoadipil)-L-ciszteinil-D-valin (LLD–ACV, „Arnstein-tripeptidje") alakul ki az ún. ACV-szintetáz enzim hatására (1. ábra). Ezt követi a tripeptid oxidatív gyűrűzáródása, amit az ún. izopenicillin N szintetáz (IPNS, cikláz) katalizál.

Penicillium törzsekben az izopenicillin N L-α-aminoadipil lánca (LAA) a közeg összetételétől függően fenil-acetil- (G), stb. csoportokra cserélődik. Ugyanakkor a cefalosporint termelő *Cephalosporium* és *Streptomyces* törzsekben az L-konfigurációjú oldallánc D-vé epimerizálódik.

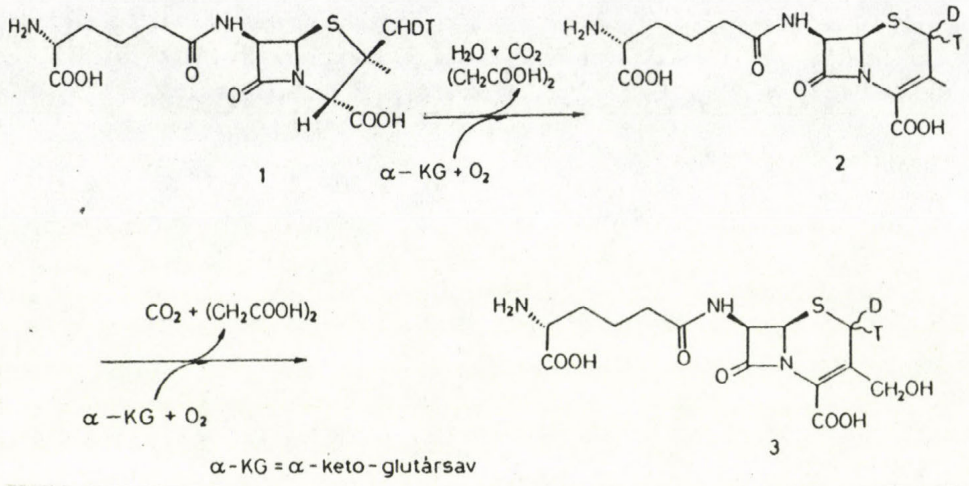
A cefalosporin-típusú antibiotikumok bioszintézisének kulcslépése az N-penicillin oxidatív gyűrűbővülése cefalosporinná a dezacetoxicefalosporin C/dezacetil-cefalosporin C szintetáz enzim (DAOC/DAC szintetáz, REX („ring expansion – hydroxylase")) hatására. A folyamat *Cephalosporium* törzsekben nem áll meg a dezacetoxicefalosporin létrejötténél, hanem az továbbalakul dezacetilcefalosporinná. A két lépést ugyanaz az enzim katalizálja.

Királisan izotópjelzett metilcsoportot tartalmazó N-penicillin (**1**) (2. ábra) C-dezacetoxicefalosporinná (**2**) történő alakítása és a termék konfigurációanalízise során megállapították, hogy a penicillin β-metil csoportja alakul a cefalosporin C-2 szenévé és a folyamat a hidrogénekre nézve teljes racemizációval játszódik le[5–7].

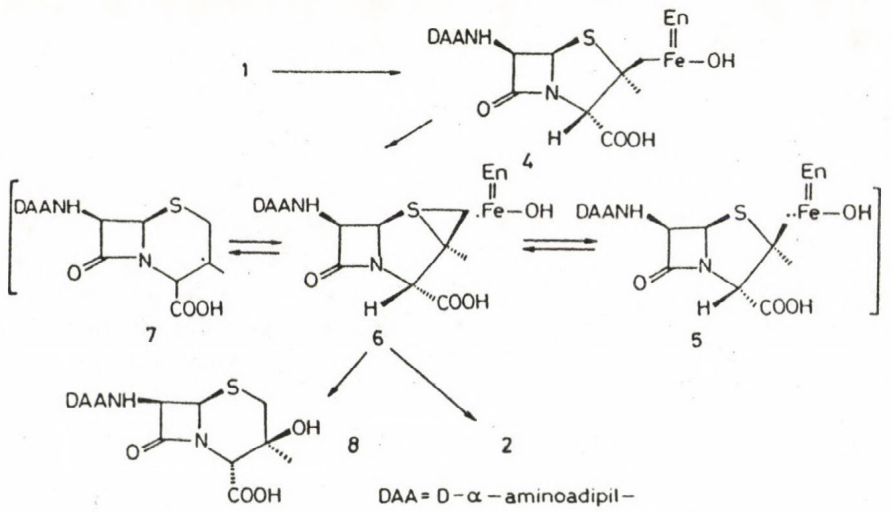
Ez az észlelés vezetett el egy szabad gyökös (vagy analóg, gyenge vas–szén kötést tartalmazó) intermediert magába foglaló mechanizmus-elképzelés megalkotásához (3. ábra)[8].

Először egy vasatomot tartalmazó aktív enzim-komplex kapcsolódik az N-penicillin (**1**) β-metil-csoportjához, létrehozva az átalakulás intermedierét (**4**). A molekula gyenge vas–szén kötése homolitikus jellegű[9], ezért könnyen disszociál, amikor létrejön a szabad rotációra képes metilléngyök (**5**). Ez egyensúlyban áll a cefamgyökkel (**7**), amelyből kialakul a C-dezacetoxicefalosporin és a β-laktám bioszintézis metabolitja, a β-hidroxi-α-metil-cefam (**8**).

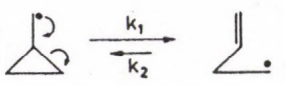
* Angol nyelven megjelent: Tetrahedron Lett., *31*. 2483. 1990.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 768. 1991.



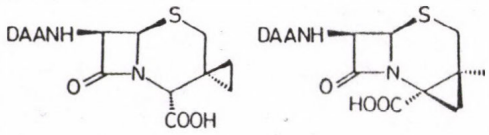
2. ábra
Királisan izotópjelzett N-penicillin enzimatikus átalakulása C-dezacetoxi-cefalosporinná.



3. ábra
A penicillin → cefalosporin átalakulás feltételezett mechanizmusa.



4. ábra
Ciklopropil-karbinil-gyökök allil-karbinil-rendszerekké történő alakulása.
$k_1 = 1{,}3 \times 10^8\ s^{-1}$
$k_2 = 4{,}9 \times 10^3\ s^{-1}$



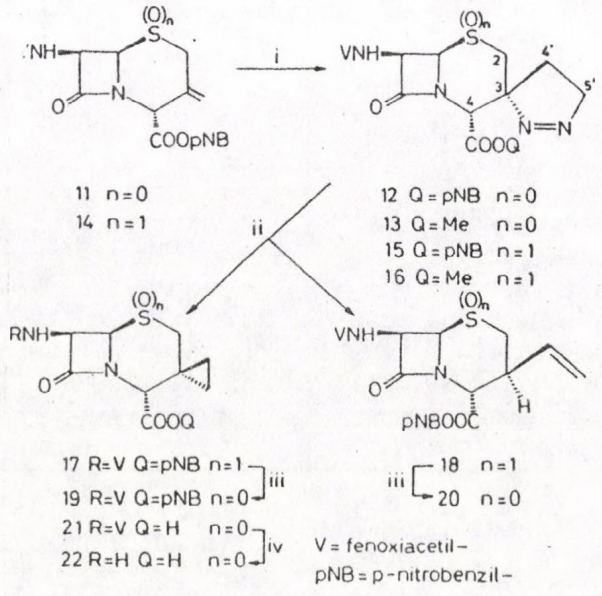
5. ábra
Ciklopropil-cefalosporin célvegyületek.

Gyökös típusú intermedierek kimutatására a ciklopropil-karbinil gyök teszt kiválóan alkalmas[10,11] mivel ezen rendszerek igen gyorsan allil-karbinil-gyökökké alakulnak[12] (4. ábra). Tehát azok a molekulák, ahol egy feltételezett reakciómechanizmus következtében ilyen ciklopropil-karbinil gyökök jönnek létre, ún. „radical clock"-ként hathatnak. Ugyanis az átalakulás időfüggését[13,14] figyelembe véve bizonyos fokú gyűrűfelnyílás minden bizonnyal bekövetkezik, még mielőtt a szabad gyök másirányú reakcióba lépne.

A penicillin/cefalosporin gyűrűbővülés gyökös jellegének igazolására, ciklopropil-karbinil tesztkísérletek céljára a **9** és **10** ciklopropil-cefalosporinok (5. ábra) szintézisét határoztuk el.

3-Spiro-ciklopropil-cefalosporinok szintézise

Első célmolekulánk, a 3-spiro-ciklopropil-cefalosporin (**9**) előállítására több okból is a 3-metilén-cefalosporin és diazo-metán 1,3-dipoláris cikloaddíciós reakcióját tartottuk a legkézenfekvőbbnek. A kiindulási anyagok szintézisére számos eljárás ismert[15]. Másrészt, 2-metilén-cefalosporinokon végzett korábbi kísérleteink alapján[16] várhatóan egy ilyen folyamat gyorsan és egyértelműen bekövetkezik. Mivel a 3-metilén-cefalosporinok és diazo-alkánok 1,3-dipoláris cikloaddíciós reakcióit még nem vizsgálták, először modellkísérleteket végeztünk.



6. ábra

3-Metilén-cefalosporinok cikloaddíciós reakciója diazo-metánnal.

Reagensek: i) CH_2CN_2, CH_2Cl_2, 5°C; ii) xilol, reflux; iii) acetil-klorid, kálium-jodid, 0°C; iv) bakteriális penicillin-V aciláz

A **11** vegyületen[17] (6. ábra) végzett kísérletek a ciklopropán-származék közvetlen előállítására (diazo-metán/Pd(II) v. Rh(II)[18]; diazo-metán/hν; bromoform/kálium-t-butilát[19]; difenil-diazo-metán/Δ) sikertelennek bizonyultak. Röviddel ezen kísérleteink után jelent meg az Eli Lilly munkatársainak egy közleménye[20], amelyben ők is hasonló sikertelen vizsgálataikról számoltak be. A **11** diazo-metánnal, mint 1,3-dipóllal végzett reakciója is csak 6 nap után ment végbe teljes mértékben. Továbbá ismeretes, hogy a 3-metilén-cefalosporinok C-4 karboxilcsoportja metil-észterré alakítható úgy, hogy a molekulák kettőskötése sértetlen marad[21]. Így megállapíthatjuk, hogy kiindulási anyagunk 3-*exo*-metilén-csoportjának reaktivitása inkább hasonlít a cefalosporinok Δ^3 kettőskötéséhez[22], mintsem a 2-metiléncefalosporinokéhoz[16] vagy a 3-vinil-cefalosporinokéhoz[23]. A cikloaddíciós reakcióelegy 200 MHz ^{1}H NMR spektrumát megvizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a reakció során kb. 10:1 arányban két új β-laktám keletkezett. Az oszlopkromatográfiás tisztítás után felvett 500 MHz ^{1}H NMR adatok alapján megállapítottuk, hogy a két termék két különböző észter ((**12**) és (**13**)) volt. A diazo-metán különböző orientációjú támadása során kialakuló β- és α-adduktok (az új C–C kötés a metiléncsoport β- ill. α-szenén jön létre) vagy C-3 epimer vegyületek nem alakultak ki. Ehelyett a reakcióban a p-nitrobenzil-észter bizonyos fokú átészteresedése következett be.

A hozam termékekre nézve nagyon rossz, számos nem-β-laktám vegyület is keletkezett. A kitermelést a két termék tiszta állapotban történő kinyerésének nehézsége és a többszöri kromatográfiás tisztítási próbálkozás is lerontotta.

Az előzőekben említett problémák nagyban csökkenthetők, ha a 3-metilén-cefalosporin-szulfid (**12**) helyett a **14** szulfoxiddal végezzük kísérleteinket. Korábban többször tapasztaltuk, hogy a cefalosporin-szulfoxidok kémiai stabilitása oldatban sokkal nagyobb, mint a szulfidoké. A **14** és diazo-metán reakcióját sikerült jó hozammal kivitelezni. Noha ezúton is keletkezett 3–5% metil-észter (**16**), de ennek a főterméktől történő elválasztása oszlopkromatográfiásan nem okozott nehézséget. A **12**, **13**, **15** és **16** pirazolinok 500 MHz ^{1}H NMR spektrumai két multiplett rendszert tartalmaznak. Egyiket nagyobb térerőnél (δ 1–2 ppm), amely a 4'-CH_2-csoporthoz rendelhető, míg a kisebb térerőnél (δ 4–5 ppm) megjelenő az 5'-CH_2-höz. COSY[24] spektrumaik segítségével kimutatható, hogy ezek a hidrogének csatolásban állnak egymással. A molekulák ^{13}C NMR adatai (3. táblázat) még egyértelműbben utalnak a termékek jellegére, tekintve a 3-metilén-cefalosporinok ^{13}C NMR spektrumaihoz képest új szenek kémiai eltolódásainak különbségét. Míg az egyik új CH_2-csoport kémiai eltolódása a C–CH_2–C-tartományban található (δ 21–45 ppm), addig a másiké a C–CH_2–N=-tartományban (δ 37–58 ppm). Eszerint a cikloaddíciós reakcióban *regioszelektíven* az ún. β-addukt 1-pirazolinok keletkeztek.

1. táblázat

A **11–22** *celafosporinok fizikai állandói*

Vegyület	Kitermelés (%)	R_f	IR (cm^{-1})	MS (CI) (m/z, %)
11	–	0,54[a]	1774, 1747, 1688, 1601 1521, 1495, 1374, 1349 1323, 1231, 1178, 756	501 (MNH_4^+, 12) 484 (MH^+, 6) 293 (M^+–190, 100)
14	–	0,12[a]	1780, 1744, 1691, 1600 1521, 1494, 1439, 1348 1243, 1183	500 (MH^+, 7) 347 (M^+–152, 100)
12	13	0,65[a]	1776, 1751, 1679, 1600 1530, 1500, 1381, 1340 1240, 1183	543 (MNH_4^+, 1) 526 (MH^+, 5) 307 (M^+–218, 100)
13	8	0,64[a]	1775, 1752, 1679, 1600 1524, 1495, 1380, 1340 1238, 1176	422 (MNH_4^+, 7) 405 (MH^+, 30) 214 (M^+–190, 100)
15	92	0,65[b]	3369, 1781, 1742, 1689 1521, 1346, 1221	542 (MH^+, <1) 361 (M^+–180, 100)
16	4	0,57[b]	3373, 1784, 1742, 1690 1521, 1495, 1346, 1267 1229, 703	438 (MNH_4^+, 6) 421 (MH^+, 40) 375 (M^+–45, 100)
17	39	0,34[c]	1778, 1742, 1691, 1601 1522, 1494, 1348, 1326 1240, 1176, 737	531 (MNH_4^+, 2) 514 (MH^+, 13) 361 (M^+–152, 100)
18	24	0,49[c]	3436, 2925, 1779, 1739 1689, 1641, 1600, 1522 1494, 1347	531 (MNH_4^+, 9) 514 (MH^+, 43) 496 (M^+–17, 100)
19	60,5	0,82[d]	1771, 1743, 1691, 1601 1522, 1495, 1348, 1328 1263, 1174	515 (MNH_4^+, 4) 498 (MH^+, 23) 307 (M^+–190, 100)
20	60,5	0,67[d]	1772, 1741, 1688, 1601 1522, 1495, 1441, 1376 1347, 1233, 1209, 1153	515 (MNH_4^+, 6) 498 (MH^+, 18) 307 (M^+–190, 100)
21	43	–	–	*385 (MNa^+, 23) 115 (M^+–247, 100)
22	19	19[e]	–	**228 (M^+, 100)

[a] hexán:etil-acetát = 2:3
[b] etil-acetát:benzol = 4:1
[c] etil-acetát:kloroform = 7:3
[d] éter:diklór-metán = 1:1
[e] retenciós idő percben
* FAB ** EMS

A spiro-pirazolino-cefalosporinok C-3 konfigurációjának meghatározására NOE[24] kísérleteket végeztünk. A **12** és **13** molekulákon végzett ilyen irányú vizsgálatok nem vezettek egyértelmű eredményre, ugyanis a 4'-CH_2-H_A és H_B rezonanciák túlzott közelsége folytán szelektív besugárzásuk nehézségekbe ütközött. Szerencsére ezen hidrogének jelei, feltehetően a szulfoxid diamágneses árnyékolási kúpjának a hatása következtében, a (**15**) esetében jobban szétváltak, az NOE kísérletek elvégezhetők voltak. A legjellemzőbb NOE-adatokat a 7. ábrán mutatjuk be.

A molekula H6-α és H4-β hidrogénjeinek ismert térállása segítségével az észlelt NOE-adatok alapján megállapítottuk[25], hogy a 3-spiro-pirazolino-cefalosporinok C-3 konfigurációja *S*. Eszerint a pirazolinok a diazo-metánok a 3-metilén-cefalosporin sztérikusan kevésbé zsúfolt α-oldali támadásával jönnek létre egy *sztereoszelektív* reakcióban.

2. táblázat

A 11–22 celafosporinok ^1H NMR adatai

Vegyület	^1H NMR (δ, ppm)
11	* 3,24 (d, 1H, J= 14,1 Hz); 3,64 (d, 1H, J= 14,1 Hz); 4,56 (s, 2H); 5,24 (s, 1H); 5,31 (s, 1H); 5,33 (s, 1H); 5,44 (d, 1H, J= 4,5 Hz); 5,78 (dd, 1H, J_1= 4,5 Hz, J_2= 9,8 Hz); 7,2–8,3 (m, 10H)
14[a]	* 3,73 (d, 1H, J= 14 Hz); 3,96 (d, 1H, J= 14 Hz); 4,62 (s, 2H); 5,21 (d, 1H, J= 4,7 Hz); 5,32 (s, 2H); 5,40 (s, 1H); 5,53 (s, 1H); 5,75 (s, 1H); 5,82 (dd, 1H, J_1= 4,7 Hz, J_2= 10,1 Hz); 6,9–8,3 (m, 10 H)
12	** 1,9 (m, 2H); 2,17 (d, 1H, J= 14 Hz); 4,21 (d, 1H, J= 14 Hz); 4,31 (s, 1H); 4,51 (s, 2H); 4,70 (m, 2H); 5,25 (d, 1H, J= 13,4 Hz); 5,36 (d, 1H, J= 13,4 Hz); 5,56 (d, 1H, J= 4,5 Hz); 5,75 (dd, 1H, J_1= 4,5 Hz, J_2= 9,4 Hz); 6,9–8,2 (m, 10H)
13	** 1,85 (m, 2H); 2,19 (d, 1H, J= 14,1 Hz); 3,81 (s, 3H); 4,25 (s, 1H); 4,32 (d, 1H, J= 14,1 Hz); 4,58 (s, 2H); 4,61 és 4,75 (m, 2H); 5,56 (d, J= 4,5 Hz); 5,78 (dd, 1H, J_1= 4,5 Hz, J_2= 9,5 Hz); 7,0–7,3 (m, 6H)
15	** 2,03 és 2,12 (m, 2H); 2,93 (d, 1H, J= 14,5 Hz); 3,87 (d, 1H, J= 14,5 Hz); 4,36 (s, 1H); 4,54 (s, 2H); 4,70 és 4,90 (m, 2H); 5,19 (d, 1H, J= 4,6 Hz); 5,22 (d, 1H, J= 13 Hz); 5,31 (d, 1H, J= 13 Hz); 6,12 (dd, 1H, J_1= 4,6 Hz, J_2= 10,6 Hz); 6,9–8,3 (m, 10H)
16[a]	* 2,1 (m, 2H) 2,92 (d, 1H, J= 14,6 Hz); 3,78 (s, 3H); 3,94 (d, 1H, J= 14,6Hz); 4,28 (s, 1H); 4,55 (s, 2H); 4,65 és 4,9 (m, 2H); 5,19 (d, 1H, J= 4,8 Hz); 6,15 (dd, 1H, J_1= 4,8 Hz, J_2= 10,7 Hz); 6,9–7,4 (m, 5H); 8,29 (d, 1H, J= 10,7 Hz)
17	** 0,43 és 0,77 (m, 2H); 1,17 (m, 2H); 2,47 (d, 1H, J= 14,7 Hz); 3,25 (d, 1H, J= 14,7 Hz); 4,02 (s, 1H); 4,55 (s, 1H); 4,92 (d, 1H, J= 4,7 Hz); 5,30 (q, 2H, J= 12,9 Hz); 6,07 (dd, 1H, J_1= 4,7 Hz, J_2= 10,6 Hz); 7,0–8,3 (m, 10H)
18	** 3,13 (s, 1H); 3,15 (s, 1H); 3,59 (m, 1H); 4,54 (s, 2H); 4,80 (d, 1H, J= 4,7 Hz); 4,84 (d, 1H, J= 5,9 Hz); 5,22 (m, 4H); 5,65 (m, 1H); 5,98 (dd, 1H, J_1= 4,7 Hz, J_2= 10,6 Hz); 6,95–8,23 (m, 10H)
19	* 0,6–1,1 (m, 4H); 1,79 (d, 1H, J= 14,2 Hz); 3,54 (d, 1H, J= 14,2 Hz); 3,92 (s, 1H); 4,54 (s, 2H); 5,3 (s, 2H); 5,41 (d, 1H, J= 4,5 Hz); 5,76 (dd, 1H, J_1= 4,5 Hz, J_2= 9,8 Hz); 6,95–8,25 (m, 10H)
20	** 2,67 (dd, 1H, J_1= 2,9 Hz, J_2= 13,9 Hz); 2,82 (m, 1H); 3,33 (dd, 1H, J_1= 11,8 Hz, J_2= 13.9 Hz); 4,58 (d, 1H, J= 15,2 Hz); 4,61 (d, 1H, J= 15,2 Hz); 4,82 (d, 1H, J= 5,9 Hz); 5,19 (d, 1H, J= 14 Hz); 5,22 (d, 1H, J= 20,8 Hz); 5,26 (d, 1H, J= 13 Hz); 5,29 (d, 1H, J= 13 Hz); 5,36 (d, 1H, J= 4,5 Hz); 5,64 (m, 1H); 5,75 (dd, 1H, J_1= 4,5 Hz, J_2= 9,8 Hz); 6,95–8,3 (m, 10H)
21[b]	** 0,43–0,95 (m, 4H); 1,84 (d, 1H, J= 14 Hz); 3,36 (d, 1H, J= 14 Hz); 3,53 (s, 1H); 5,26 (d, 1H, J= 3,9 Hz); 5,31 (d, 1H, J= 3,9 Hz); 6,88–7,24 (m, 5H)
22[b]	** 0,42–0,94 (m, 4H); 1,85 (d, 1H, J= 14 Hz); 3,39 (d, 1H, J= 14 Hz); 3,46 (s, 1H); 4,37 (d, 1H, J= 4 Hz); 5,17 (d, 1H, J= 4 Hz)

[a] Oldószer: DMSO-d_6 [b] Oldószer: D_2O * 200 MHz ** 500 MHz

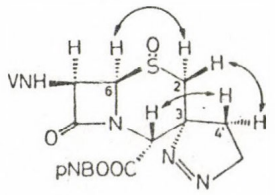
3. táblázat

A 11–22 cefalosporinok fontosabb ^{13}C NMR adatai

Vegyület	C-2	C-3	C-4	C-6	C-7	C-2'	C-3'
11	29,13	141,99	56,27	56,42	58,64	–	117,85
14[a]	50,16	144,75	56,54	67,16	59,56	–	127,32
12	29,49	89,94	54,99	54,90	58,71	28,48	76,01
13	29,62	89,87	54,99	54,87	58,66	28,51	75,87
15	44,91	84,19	53,54	65,08	58,97	29,09	79,02
16	45,11	84,00	53,50	65,01	58,92	29,13	78,74
17	49,17	18,72	56,26	66,00	59,01	6,14	15,99
18	42,89	27,08	52,07	65,40	58,77	133,04	119,65
19	32,01	18,71	57,29	55,33	58,52	13,87	14,57
20	25,16	41,00	52,19	54,57	58,33	135,00	118,73
21[b]	33,95	20,58	56,43	59,31	61,88	14,12	15,41
22[b]	33,31	20,32	55,47	61,03	61,22	13,45	15,12

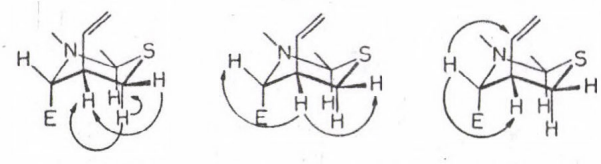
[a] Oldószer: DMSO-d_6
[b] Oldószer: D_2O + 1 csepp dioxán

Pirazolinok termikus lebontásával[26] juthatunk el ciklopropánszármazékokhoz. A **15** meglehetősen stabil vegyületnek bizonyult. Sem etil-acetátban, sem pedig toluolban nem következett be ciklopropán-képződés. Ilyen molekulákhoz csak akkor jutottunk, amikor magas forrásponttal rendelkező oldószerekben (N,N-dimetil-formamid v. xilol) forraltuk a kiindulási anyagot. Az átalakulás során két termék keletkezett kb. 1:1 arányban. Egyikük a kívánt 3-spiro-ciklopropil-cefalosporin (**17**) volt. A másik termék szokatlan NMR-adatokkal rendelkezett. A vegyületen végzett speciális NMR-kísérletek (COSY, ^{1}H–^{13}C 2D heterokorrelációs NMR, DEPT)[27] segítségével igazoltuk, hogy a molekula 3β-vinil-cefam szerkezettel (**18**) jellemezhető. Ennek képződése azzal magyarázható, hogy a pirazolinból hő hatására nitrogén hasad ki, mellyel egyidőben 1,2-hidrogénvándorlás is lejátszódik. Hasonló átrendeződési reakciókról néhány éve mások is beszámoltak[27].



7. ábra
Az **5** 3-spiro-pirazolino-cefalosporin fontosabb NOE adatai.

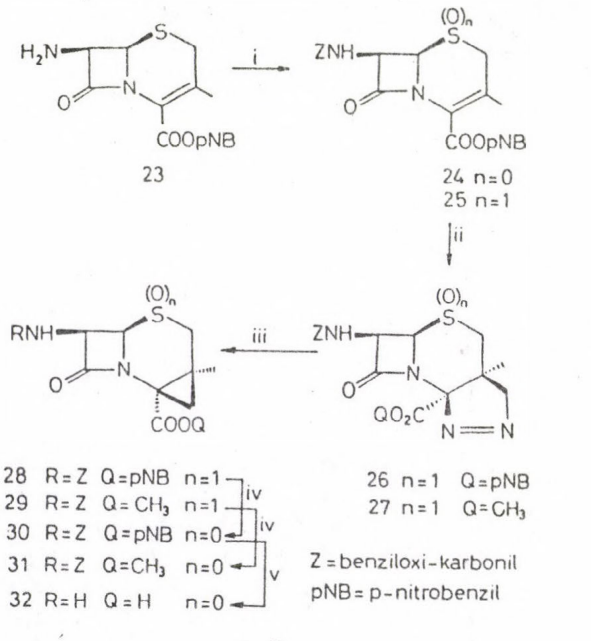
A **18** vinil-cefam C-3 konfigurációjának meghatározására NOE-méréseket végeztünk. Sajnos a C-2–Hα és β, a H6-α és H4-β hidrogének közelsége miatt a szelektív kísérletek sikertelenek voltak. Viszont azok könnyen kivitelezhetőek a **18** acetil-klorid/kálium-jodidos redukciós[28] termékén (**20**). A fontosabb NOE adatokat a 8. ábrán mutatjuk be, mely szerint a molekula 3*S* konfigurációval rendelkezik.



8. ábra
A **18** ill. **20** 3-β-vinil-cefamok NOE adatai.

A **17** ill. redukált származékának (**19**) felhasználásával kísérletet tettünk a **9** célvegyület előállítására is. A p-nitro-benzil-észter katalitikus hidrogénezéssel könnyen hasítható[29] annak ellenére, hogy a cefalosporin kéntartalmú. Irodalmi analógiák ellenére úgy találtuk, hogy ezen molekula esetén a nátrium-szulfidos módszerrel[30] végzett védőcsoport-eltávolítás nagyon rossz hozammal következett be. Érdekes, hogy a *S. aureus* és *E. coli* törzsekkel szemben a **21** a V-dezacetoxi-cefalosporinnal és V-cefalosporinnal összemérhető antibakteriális hatással rendelkezik, míg a cefamok általában inaktívak.

Bár a 7-β-fenoxi-acetil-oldallánc eltávolítása foszfor-pentakloridos kezeléssel is megoldható[31], mi a 3-spiro-ciklopropil-cefalosporin mag (**22**) előállítására a specifikus enzimatikus módszert választottuk. A bakteriális V-penicillin aciláz enzim 5 óra alatt, enyhe inkubációs körülmények között hasította le a fenoxiacetil-oldalláncot. Bár a penicillin-acilázokról azt tartják, hogy csak a penicillinekre specifikusak, láthatjuk, hogy ez nem minden esetben fedi a valóságot. Esetenként a cefalosporinok megfelelő C-7-amid-láncainak hasítására is alkalmazhatók. A reakcióelegy fordított fázisú nagynyomású folyadékkromatográfiás tisztítást igényelt, így a reakció nagyobb anyagmennyiségekkel történő kivitelezése nem volt megoldható, ezért a **9** vegyület szintézisére más eljárást választottunk.



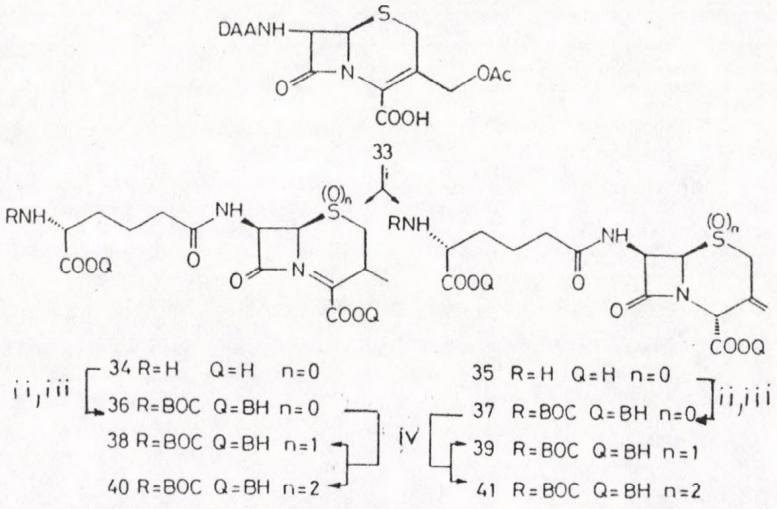
9. ábra
3,4-anellált ciklopropil-cefalosporinok szintézise.
Reagensek: i) klórhangyasav-benzilészter, tetrahidrofurán diciklohexil-amin, 0°C; ii) CH_2N_2, CH_2Cl_2, 5°C; iii) xilol, forralás; iv) acetil-klorid, kálium-jodid, dimetil-formamid, 0°C; v) H_2-Pd/C, tetrahidro-furán, $NaHCO_3$

4. táblázat

A **23–32** *cefalosporinok fizikai állandói*

Vegyület	Kitermelés (%)	R_f	IR (cm^{-1})	MS (CI) (m/z, %)
23	–	0,11[a]	3401, 1769, 1725, 1691 1607, 1520, 1382, 1347 1220, 1100, 1048	367 (MNH_4^+, 4) 350 (MH^+, 13) 322 (M^+–27, 100)
24	65	0,67[a]	1775, 1724, 1632, 1607 1521, 1384, 1348, 1244 1109, 1050	* 506 (MNa^+, 13) 484 (MH^+, 3) 91 (M^+–392, 100)
25	88	0,61[b]	1771, 1719, 1693, 1528 1397, 1370, 1349, 1306 1265, 1243, 739	* 522 (MNa^+, 100) 500 (MH^+, 26)
26	30,7	0,46[c]	1785, 1724, 1608, 1521 1455, 1320, 1285, 1269 1238, 1057, 698, 672	* 574 (MNa^+, 1) 542 (MH^+, 10) 91 (M^+–450, 100)
27	36,1	0,33[c]	1784, 1724, 1515, 1320 1276, 1243, 1182, 1059	438 (MNH_4^+, 2) 421 (MH^+, 5) 91 (M^+–329, 100)
28	71	0,5[d]	1782, 1728, 1607, 1520 1403, 1347, 1320	* 536 (MNa^+, 46) 514 (MH^+, 12) 91 (M^+–422, 100)
29	78	0,46[d]	1780, 1729, 1515, 1318 1246, 1208, 1029, 737	410 (MNH_4^+, 21) 393 (MH^+, 60) 91 (M^+–301, 100)
30	61,2	0,48[a]	1722, 1728, 1522, 1347 1301, 1244, 1130, 698	* 520 (MNa^+, 42) 498 (MH^+, 36) 91 (M^+–406, 100)
31	64,7	0,43[a]	1773, 1728, 1536, 1440 1401, 1384, 1248, 1131	394 (MNH_4^+, 45) 377 (MH^+, 100)
32	52,6	14[e]	–	* 251 (MNa^+, 21) 229 (MH^+, 57) 201 (M^+–28, 100)

[a] diklór-metán:éter = 9:1
[b] etil-acetát:hexán = 1:1
[c] etil-acetát:diklór-metán = 1:1
[d] éter:diklór-metán = 3:7
[e] retenciós idő percben
* FAB



10. ábra

A 38 és 39 kiindulás anyagok szintézise C-cefalosporinból.

BOC = t-butoxi-karbonil, BH = benzhidril. Reagensek: i) elektrolízis, HOAc/NaOAc, 24°C; ii) BOC_2O, THF/H_2O, 24°C, $NaHCO_3$; iii) Ph_2CN_2, EtOAc, 24°C; iv) mCPBA, CH_2Cl_2, 0°C.

5. táblázat

A **23–32** *cefalosporinok* ^1H *NMR adatai*

Vegyület	^1H NMR (δ, ppm) (200 MHz)
23[a]	1,98 (s, 3H) 3,33 (d, 1H, J= 18,2 Hz) 3,59 (d, 1H, J= 18,2 Hz); 4,74 (d, 1H, J= 4,8 Hz); 4,94 (d, 1H, J= 4,8 Hz); 5,33 (s, 2H); 7,65 és 8,19 (m, 4H)
24	2,18 (s, 3H); 3,25 (d, 1H, J= 18,5 Hz) 3,55 (d, 1H, J= 18,5 Hz); 4,99 (d, 1H, J= 4,5 Hz); 5,16 (s, 2H); 5,27 (d, 1H, J= 13,2 Hz); 5,38 (d, 1H, J= 13,2 Hz); 5,72 (m, 2H); 7,38–8,24 (m, 9H)
25[b]	2,09 (d, 3H, J= 1,03 Hz); 3,44 (dqn**, J_1= 1,4 Hz, J_2= 1,03 Hz, J_3= 19 Hz); 3,66 (d, 1H, J= 19 Hz); 4,71 (dd, 1H, J_1= 1,4 Hz, J_2= 4,8 Hz); 5,13 (s, 2H); 5,34 (d, 1H, J= 13,6 Hz); 5,42 (d, 1H, J= 13,6 Hz); 5,74 (dd, 1H, J_1= 4,8 Hz, J_2= 10,3 Hz); 6,17 (d, 1H, J= 10,3 Hz) 7,35–8,22 (m, 9H)
26	0,75 (s, 3H); 2,61 (d, 1H, J= 15,7 Hz); 3,48 (d, 1H, J= 15,7 Hz); 4,70 (d, 1H, J= 18 Hz); 4,99 (d, 1H, J= 4,8 Hz); 5,07 (s, 2H); 5,39 (s, 2H); 5,53 (d, 1H, J= 18 Hz); 5,71 (dd, 1H, J_1= 4,8 Hz, J_2= 10,8 Hz); 6,18 (d, 1H, J= 10,8 Hz); 7,29–8,19 (m, 9H)
27	0,8 (s, 3H); 2,64 (d, 1H, J= 15,7 Hz); 3,47 (d, 1H, J= 15,7 Hz); 3,85 (s, 3H); 4,68 (d, 1H, J= 17,9 Hz); 4,98 (d, 1H, J= 4,8 Hz); 5,07 (s, 2H); 5,57 (d, 1H, J= 17,9 Hz); 5,65 (dd, 1H, J_1= 4,8 Hz, J_2= 10,8 Hz); 6,19 (d, 1H, J= 10,8 Hz); 7,30 (bs, 5H)
28	1,31 (s, 3H); 1,77 (d, 1H, J= 5,3 Hz); 2,4 (d, 1H, J= 5,3 Hz); 2,52 (d, 1H, J= 15,6 Hz); 3,48 (d, 1H, J= 15,6 Hz); 4,52 (d, 1H, J= 4,1 Hz); 5,07 (s, 2H); 5,17 (d, 1H, J= 13,4 Hz); 5,35 (d, 1H, = 13,4 Hz); 5,76 dd, 1H, J_1= 4,1 Hz, J_2= 10,6 Hz); 6,15 (d, 1H, J= 10,6 Hz); 7,29–8,14 (m, 9H)
29	1,23 (s, 3H); 1,70 (d, 1H, J= 5,4 Hz); 2,27 (d, 1H, J= 5,4 Hz); 2,44 (d, 1H, J= 15,6 Hz); 3,38 (d, 1H, J= 15,6 Hz); 3,69 (s, 3H); 4,45 (d, 1H, J= 4,1 Hz); 5,05 (s, 2H); 5,57 (dd, 1H, J_1= 4,1 Hz, J_2= 10,5 Hz); 6,14 (d, 1H, J= 10,5 Hz); 7,27 (bs, 5H)
30	1,23 (s, 3H); 1,67 (d, 1H, J= 6,3 Hz); 1,75 (d, 1H, J= 6,3 Hz); 2,41 (d, 1H, J= 14,5 Hz); 2,77 (d, 1H, J= 14,5 Hz); 4,96 (d, 1H, J= 4,2 Hz); 5,08 (s, 2H); 5,25 (m, 3H); 6,12 (d, 1H, J= 8,6 Hz); 7,30–8,20 (m, 9H)
31	1,33 (s, 3H); 1,6 (d, 1H, J= 6,2 Hz); 1,72 (d, 1H, J= 6,2 Hz); 2,34 (d, 1H, J= 14,6 Hz); 2,70 (d, 1H, J= 14,6 Hz); 3,71 (s, 3H); 4,94 (d, 1H, J= 4,1 Hz); 5,09 (s, 2H); 5,20 (dd, 1H, J_1= 4,1 Hz, J_2= 8,5 Hz); 6,1 (d, 1H, J= 8,5 Hz); 7,31 (bs, 5H)
32[c]	* 1,13 (s, 3H); 1,14 (d, 1H, J= 5,9 Hz); 1,35 (d, 1H, J= 5,9 Hz); 2,41 (d, 1H, J= 14,5 Hz); 2,82 (d, 1H, J= 14,5 Hz); 4,23 (d, 1H, J= 4,1 Hz); 4,76 (d, 1H, J= 4,1 Hz)

[a] Oldószer: DMSO-d_6 [b] Oldószer: CD_3CN [b] Oldószer: D_2O * 300 MHz ** dupla kvintett

6. táblázat

A **23–32** *cefalosporinok fontosabb* ^{13}C *NMR adatai*

Vegyület	C–2	C–3	C–4	C–6	C–7	C–3'	C–5"
23	29,93	133,57	122,71	64,85	60,04	20,79	–
24	30,14	135,84	121,94	57,29	60,92	20,01	–
25	48,68	136,53	120,98	66,54	60,37	19,90	–
26	43,54	36,95	96,28	67,42	64,02	24,28	86,13
27	43,52	36,69	96,42	67,50	61,06	24,26	86,06
28	44,12	38,62	24,78	66,70	61,37	20,07	28,43
29	43,94	38,59	23,88	66,53	61,25	20,10	27,55
30	32,95	39,15	30,08	58,11	61,53	15,91	24,24
31	33,20	39,03	29,56	57,96	61,48	15,72	23,86
32[a]	33,01	42,21	25,99	58,39	61,46	17,05	23,34

[a] Oldószer: D_2O + 1 csepp dioxán

3,4-Ciklopropil-cefalosporinok szintézise

Az anellált helyzetű ciklopropilcsoport kialakítása egyszerű „ciklopropánozási" reakciókban szintén nem oldható meg[20]. Ha viszont az előbbiekben alkalmazott módszert követjük, akkor felhasználhatjuk Gunda és munkatársai cefalosporinok Δ^3 kettőskötésének és diazometán reakciójának tanulmányozásában szerzett tapasztalatait[32].

7. táblázat

A **38–49** *cefalosporinok fizikai állandói*

Vegyület	Kitermelés (%)	R_f	IR (cm^{-1})	MS (FAB) (m/z, %)
39	46,4	0,31[a]	3390, 3059, 2979, 1783 1742, 1710, 1692, 1680 1511, 1498, 1367 1266 1162, 738, 701	828 (MNa^+, 100) 711 (M^+–34, 18) 704 (M^+–101, 18) 659 (M^+–146, 12)
38	23,6	0,14[a]	3065, 3033, 2977, 1791 1708, 1498, 1455, 1368 1333, 1255, 1162, 1118 739, 702	828 (MNa^+, 100) 771 (M^+–34, 3) 704 (M^+–101, 13) 659 (M^+–146, 14)
41	3,8	0,63[a]	1789, 1719, 1498, 1369 1299, 1266, 1228, 1161 1050, 738, 702, 606	844 (MNa^+, 100) 822 (MH^+, 2) 787 (M^+–34, 21) 720 (M^+–101, 20) 675 (M^+–146, 13)
40	3,6	0,53[a]	1801, 1724, 1498, 1455 1368, 1333, 1299, 1266 1227, 1163, 1129, 1104	844 (MNa^+, 62) 821 (MH^+, 1) 787 (M^+–34, 8) 720 (M^+–101, 100)
42	95	0,57[b]	3377, 1783, 1711, 1498 1367, 1344, 1266, 1219 1160, 737, 701	870 (MNa^+, 6) 828 (M^+–19, 3) 786 (M^+–61, 100)
43	52,2	0,36[c]	3436, 1788, 1739, 1689 1659, 1643, 1548, 1496 1453, 1162, 743, 700	842 (MNa^+, 6) 786 (M^+–33, 3) 698 (M^+–121, 21)
44	1,5	0,54[c]	3400, 3055, 2986, 1784 1737, 1713, 1692, 1499 1454, 1423, 1368, 1266 1204, 1161, 1085, 1047	842 (MNa^+, 16) 786 (M^+–33, 4) 746 (M^+–73, 2) 720 (M^+–99, 11)
45	70,4	0,77[d]	1770, 1742, 1712, 1514 1497, 1454, 1391, 1367 1254, 1163, 739, 701	826 (MNa^+, 100) 804 (MH^+, 2) 770 (M^+–33, 33)
9	50	14,5[e]	–	* 372 (M^+, 100)
46	60,5	0,5[b]	2975, 1787, 1738, 1709 1511, 1498, 1455, 1367 1345, 1265, 1214, 1165 738, 702, 602	870 (MNa^+, 8) 748 (M^+–99, 1) 607 (M^+–240, 1) 167 (M^+–680, 100)
47	66	0,36[c]	3356, 1785, 1734, 1712 1511, 1498, 1455, 1366 1240, 1202, 1165, 1128	842 (MNa^+, 100) 820 (MH^+, 1)
48	54,8	0,59[d]	1766, 1737, 1730, 1712 1691, 1666, 1643, 1530 1496, 1367, 1244, 1164	826 (MNa^+, 24) 804 (MH^+, 2) 167 (M^+–636, 100)
10	99	–	–	* 372 (M^+, 100)
49	70[f]	7[e]	–	* 388 (M^+, 100)

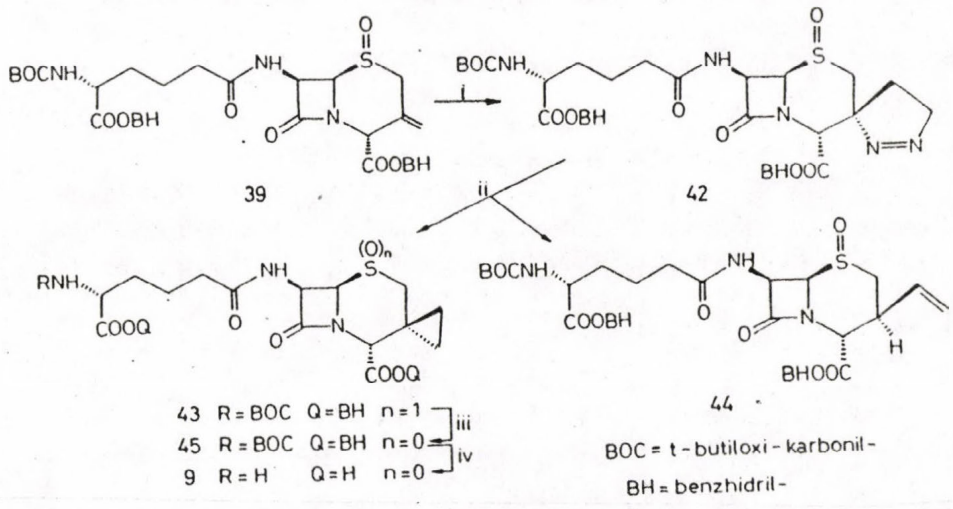
[a] diklór-metán:éter = 7:3
[b] etil-acetát:hexán = 4:1
[c] etil-acetát:hexán = 7:3
[d] etil-acetát:hexán = 3:2
[e] retenciós idő percben
[f] ^1H NMR alapján meghatározva
* EMS

8. táblázat

A **38–49** *cefalosporinok* ^1H *NMR adatai*

Vegyület	^1H NMR (δ, ppm) (300 MHz)
39	1,27–2,1 (m, 6H); 1,38 (s, 9H); 3,29 (d, 1H, J= 13,9 Hz); 3,54 (d, 1H, J= 13,9 Hz); 4,3 (m, 1H); 4,73 (d, 1H, J= 4,4 Hz); 5,29 (m, 2H); 5,35 (s, 1H); 5,70 (s, 1H); 5,84 (dd, 1H, J_1= 4,4 Hz, J_2= 10 Hz); 6,81 (s, 1H); 6,68 (s, 1H); 6,90 (d, 1H, J= 10 Hz); 7,23 (m, 20H)
38	1,3–2,1 (m, 6H); 1,37 (s, 9H); 2,03 (s, 3H); 3,03 (d, 1H, J= 18,9 Hz); 3,42 (d, 1H, J= 18,9 Hz); 4,33 (m, 1H); 4,34 (d, 1H, J= 4,1 Hz); 5,24 (d, 1H, J= 8,3 Hz); 5,93 (dd, 1H, J_1= 4,1 Hz, J_2= 9,7 Hz); 6,71 (d, 1H, J= 9.7 Hz); 6,83 (s, 1H); 6,86 (s, 1H); 7,3 (m, 20H)
41	1,2–2,1 (m, 6H); 1,32 (s, 9H); 3,50 (d, 1H, J= 14,7 Hz); 3,59 (d, 1H, J= 14,7 Hz); 4,28 (m, 1H); 4,94 (d, 1H, J= 4,5 Hz); 5,13 (d, 1H, J= 8,5 Hz); 5,16 (s, 1H); 5,32 (s, 1H); 5,49 (s, 1H); 5,96 (dd, 1H, J_1= 4,5 Hz, J_2= 10,4 Hz); 6,75 (m, 3H); 7,3 (m, 20H)
40	1,3–2,1 (m, 6H); 1,24 (s, 9H); 1,85 (s, 3H); 3,40 (d, 1H, J= 18,7 Hz); 3,61 (d, 1H, J= 18,7 Hz); 4,25 (m, 1H); 4,56 (d, 1H, J= 4,6 Hz); 5,05 (d, 1H, J= 8,4 Hz); 5,88 (dd, 1H, J_1= 4,6 Hz, J_2= 10 Hz); 6,59 (d, 1H, J= 10 Hz); 6,73 (s, 2H); 7,2 (m, 20H)
42	1,3–2,1 (m, 6H); 1,2 és 1,95 (m, 2H); 1,36 (s, 9H); 2,77 (d, 1H, J= 14,7Hz); 3,81 (d, 1H, J= 14,7 Hz); 4,31 (s, 1H); 4,35 (m, 1H); 4,6 és 4,8 (m, 2H); 4,96 (d, 1H, J= 4,6 Hz); 5,26 (d, 1H, J= 8,3 Hz); 5,92 (dd, 1H, J_1= 4,6 Hz, J_2= 10,3 Hz); 6,80 (s, 1H); 6,82 (s, 1H); 6,92 (d, 1H, J= 10,3 Hz); 7,29 (m, 20H)
43	0,32, 0,78 és 1,05 (m, 4H); 1,3–2,1 (m, 6H); 1,38 (s, 9H); 2,29 (d, 1H, J= 14,6 Hz); 3,04 (d, 1H, J= 14,6 Hz); 3,99 (s, 1H); 4,33 (m, 1H); 4,75 (d, 1H, J= 4,5 Hz); 5,28 (d, 1H, J= 8,6 Hz); 5,91 (dd, 1H, J_1= 4,5 Hz, J_2= 10,3 Hz); 6,82 (s, 1H); 6,86 (s, 1H); 6,99 (d, 1H, J= 10,3 Hz); 7,25 (m, 20H)
44	* 1,27 (s, 9H); 1,3–2,2 (m, 6H); 3,05 (m, 2H); 3,53 (m, 1H); 4,43 (m, 1H); 4,66 (d, 1H, J= 4,6 Hz); 4,87 (d, 1H, J= 5,9 Hz); 5,1 (m, 3H); 5,49 (m, 1H); 5,88 (dd, 1H, J_1= 4,6 Hz, J_2= 10,3 Hz); 6,88 (m, 3H); 7,3 (m, 20H)
45	0,55, 0,67, 0,8 és 1,05 (m, 4H); 1,3–2,15 (m, 7H); 1,37 (s, 9H); 3,37 (d, 1H, J= 13,9 Hz); 3,87 (s, 1H); 4,35 (m, 1H); 5,05 (d, 1H, J= 8,3 Hz); 5,29 (d, 1H, J= 4,4 Hz); 5,59 (dd, 1H, J_1= 4,4 Hz, J_2= 9,3 Hz); 6,18 (d, 1H, J= 9,3 Hz); 6,82 (s, 1H); 6,86 (s, 1H); 7,25 (m, 20H)
9[a]	0,46, 0,57, 0,73 és 0,96 (m, 4H); 1,55–1,8 (m, 4H); 1,87 (d, 1H, J= 14,1 Hz); 2,28 (m, 2H); 3,39 (d, 1H, J= 14,1 Hz); 3,57 (s, 1H); 3,61 (m, 1H); 5,25 (d, 1H, J= 4,2 Hz); 5,27 (d, 1H, J= 4,2 Hz)
46	0,59 (s, 3H); 1,24–2,2 (m, 6H); 1,41 (s, 9H); 2,48 (d, 1H, J= 15,6 Hz); 3,37 (d, 1H, J= 15,6 Hz); 4,3 (m, 1H); 4,67 (d, 1H, J= 17,8 Hz); 4,87 (d, 1H, J= 4,7 Hz); 5,29 (d, 1H, J= 8,4 Hz); 5,54 (d, 1H, J= 17,8 Hz); 5,85 (dd, 1H, J_1= 4,7 Hz, J_2= 9,8 Hz); 6,69 (d, 1H, J= 9,8 Hz); 6,85 (s, 1H); 7,06 (s, 1H); 7,3 (m, 20H)
47	1,17 (s, 3H); 1,25–2,1 (m, 6H); 1,35 (s, 9H); 1,74 (d, 1H, J= 5,4 Hz); 2,32 (d, 1H, J= 5,4 Hz); 2,34 (d, 1H, J= 15,7 Hz); 3,38 (d, 1H, J=15,7 Hz); 4,3 (m, 1H); 4,34 (d, 1H, J= 4,3 Hz); 5,16 (d, 1H, J= 8,3 Hz); 5,93 (dd, 1H, J_1= 4,3 Hz, J_2= 9,9 Hz); 6,57 (d, 1H, J= 9,9 Hz); 6,79 (s, 2H); 7,25 (m, 20H)
48	* 1,19 (s, 3H); 1,38 (s, 9H); 1,26–2,2 (m, 6H); 1,59 (d, 1H, J= 6,3 Hz); 1,72 (d, 1H, J= 6,3 Hz); 2,29 (d, 1H, J= 14,5 Hz); 2,69 (d, 1H, J= 14,5 Hz); 4,35 (m, 1H); 5,01 (d, 1H, J= 4,1 Hz); 5,14 (d, 1H, J= 8,4 Hz); 5,34 (dd, 1H, J_1= 4,1 Hz, J_2= 7,8 Hz); 6,48 (bs, 1H); 6,81 (s, 1H); 6,82 (s, 1H); 7,25 (m, 20H)
10[a]	* 1,19 (m, 4H); 1,44 (d, 1H, J= 5,9 Hz); 1,55–2,27 (m, 6H); 2,46 (d, 1H, J=14,5 Hz); 2,85 (d, 1H, J= 14,5 Hz); 3,59 (m, 1H); 4,89 (d, 1H, J= 3,9 Hz); 5,07 (d, 1H, J= 3,9 Hz)
49[a]	* 1,51–1,67 és 1,67–1,83 (m, 4H); 2,27 (m, 2H); 2,40–2,49 (m, 2H); 3,21 (d, 1H, J= 18 Hz); 3,51 (d, 1H, J= 18 Hz); 3,53–3,61 (m, 3H); 4,97 (d, 1H, J= 5 Hz); 5,46 (d, 1H, J= 5 Hz)

[a] Oldószer: D_2O * 500 MHz



11. ábra

A **9** spiro-ciklopropil-cefalosporin célvegyület előállítása.

Reagensek: i) CH_2N_2, CH_2Cl_2, 5°C; ii) xilol, forralás; iii) acetil-klorid, kálium-jodid, dimetil-formamid, 0°C; iv) trifluor-ecetsav, anizol, toluol, szobahőmérséklet

A három lépésben előállított **25** cefalosporin-szulfoxidot (9. ábra) 7 napig diazo-metánnal reagáltattuk és jó hozammal jutottunk 3,4-β-pirazolino-cefalosporinokhoz egy *regio-* és *sztereoszelektív* reakcióban. Ebben az esetben azt tapasztaltuk, hogy a p-nitro-benzil → metil átészterződés még nagyobb mértékben lejátszódott, mint a 3-metilén-cefalosporinoknál és a két észter ca. 1:1 arányban képződött. A **26** és **27** pirazolinok xilolban való 8 h forralás hatására jó hozammal ciklopropánszármazékokká alakultak. Acetilklorid/kálium-jodidos redukció, Pd/aktív szenes hidrogénezés, majd nagynyomású folyadékkromatográfiás tisztítás után jutottunk el a **32** anellált ciklopropil cefalosporin maghoz.

A DAOC/DAC szintézis lehetséges szubsztrátanalógjainak szintézise

A kívánt **9** és **10** ciklopropil-cefalosporinok előállítását nagyobb mennyiségben C-cefalosporinból végeztük.

Amikor a C-cefalosporint (**33**) nátrium-acetát/ecetsav pufferben (pH 4,0) higany és platina elektródok között elektrolizáltuk (15 mV, 48 h)[33,34], akkor a kiindulási anyag teljes elreagálása után a keletkezett két termék kb. 1:2 (**34:35**) arányban volt megtalálható a reakcióelegyben. Mindkét molekula szabad karboxil- és amino-funkcióinak átmeneti védésére savas közegben hasítható t-butoxikarbonil- (BOC) és benzhidril- (BH) védőcsoportokat használtunk. A **36** és **37** kromatográfiás viselkedése azonos volt, így a következő reakciólépést is a termékeleggyel végeztük.

A β-laktámgyűrű stabilitásának növelésére és a **38** lúgos közegben bekövetkező $\Delta^3 \rightarrow \Delta^2$ izomerizációjának elkerülésére, a szulfidokat persavas oxidációnak[35] vetettük alá. A **38** és **39** szulfoxidok kromatográfiásan már könnyen szétválaszthatók voltak. A reakció során kis mennyiségben **40** és **41** szulfonok képződését is megfigyeltük.

Az 1,3-dipoláris cikloaddíciós reakciót az így nyert **35** 3-metilén-cefalosporin felhasználásával végeztük el (11. ábra). A 6. ábrán bemutatott eljárást követve módosítás nélkül jutottunk el a **45** vegyülethez. A molekula benzhidril és t-butoxi-karbonil védőcsoportjait egy lépésben toluol/anizol/trifluor-ecetsavval egy lépésben távolítottuk el és jutottunk a **9** termékhez.

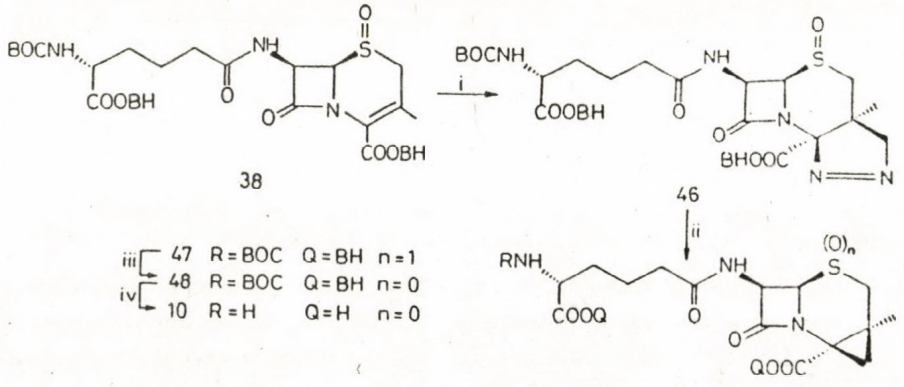
A **10** célvegyületet a **38**-ból a fentiekhez hasonlóan készítettük el. Az 1,3-dipoláris cikloaddíciós reakcióban jó hozamban keletkezett a megfelelő pirazolin (**46**). Annak termikus lebontásával eljutottunk az anellált ciklopropán-származékhoz (**48**). A védőcsoportok eltávolításával tisztán kaptuk a **10**-et.

9. táblázat

A 38–48 cefalosporinok fontosabb ^{13}C NMR adatai

Vegyület	C-2	C-3	C-4	C-6	C-7	(C-2')*	C-3'
39	49,47	127,16	55,88	66,76	59,64	–	124,37
38	49,26	126,07	122,61	64,76	58,45	–	20,29
41	56,69	130,92	55,11	69,23	59,63	–	124,29
40	55,59	131,54	121,90	67,56	58,29	–	19,74
42	45,06	89,20	53,81	65,13	59,71	29,09	84,37
43	49,05	27,55	56,45	66,01	59,84	6,15	14,01
44	43,03	31,70	52,19	65,46	59,34	132,99	119,64
45	31,95	19,05	55,61	57,58	59,33	14,14	14,28
9[a]	33,03	–	58,73	61,99	63,66	16,06	17,61
46	43,83	37,09	96,27	67,17	58,78	86,01	24,18
47	44,49	38,96	28,17	66,54	59,04	24,17	20,62
48	33,44	39,46	29,75	58,13	59,99	23,73	15,92
101[a]	30,08	–	–	58,24	60,87	16,47	24,98

* 3,4-pirazolinoknál C-5", 3,4-ciklopropánoknál C-3".
[a] Oldószer: D_2O + 1 csepp dioxán



12. ábra

A 10 3,4-ciklopropil-cefalosporin célvegyület szintézise.

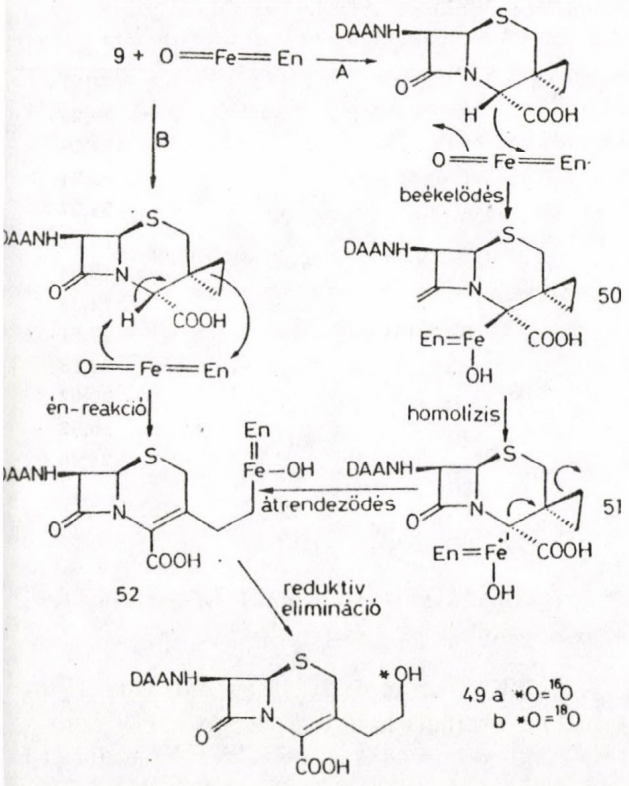
Reagensek: i) CH_2N_2, CH_2Cl_2 5°C; ii) xilol, forralás; iii) acetil-klorid, kálium-jodid, dimetil-formamid, 0°C; iv) trifluor-ecetsav, anizol, toluol, szobahőmérséklet

Inkubációs kísérletek

A **9** spiro-ciklopropil-cefalosporint Tris.HCl pufferben a ko-szubsztrátok és ko-faktorok (α-keto-glutársav, aszkorbinsav, Fe(II)-szulfát, 1,4-ditio-bután-2,3-diol) jelenlétében rekombináns DAOC/DAC szintetáz enzimmel inkubáltuk (2 h, 27°C, 250 r.p.m.)[36,37].

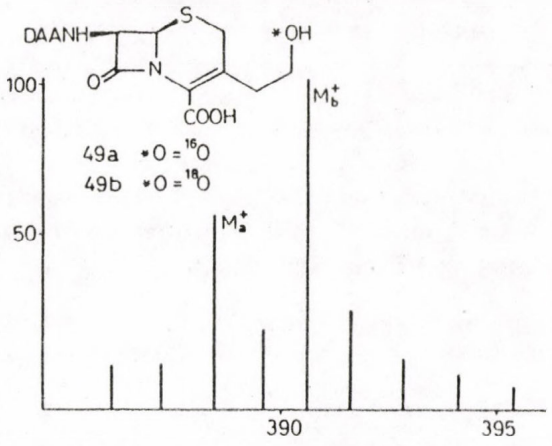
Az inkubációs elegy (az enzim acetonnal történő kicsapása és ultracentrifugás eltávolítása után) 500 MHz ^1H NMR spektrumának β-laktám „fingerprint" tartományát (δ 4–6 ppm) a kiindulási anyag megfelelő spktrumrészletével összehasonlítva egy új β-laktám jelenlétét tudtuk kimutatni. A jelek integráltjait figyelembe véve a **9** mintegy 70%-os konverzióval alakult az új molekulává. A megtisztított vegyület 500 MHz ^1H NMR spektruma nagyban különbözött a kiindulási anyagétól és sok hasonlóságot mutatott a C-dezacetil-cefalosporin spektrumához. A spektrum nem tartalmazza a ciklopropán hidrogének multiplett jeleit a δ 0,45–1 ppm tartományban. Megfigyelhető viszont két multiplett 2,4 és 3,6 ppm értéknél. A kiindulási anyag H-4β hidrogénjének jele ugyancsak hiányzik a termék spektrumából. COSY és Electronspray MS segítségével megállapítottuk, hogy az inkubáció terméke a **49** C-hidroxietil-cefalosporin (lásd 7. és 8. táblázat).

A molekula képződését kétféleképpen magyarázhatjuk (13. ábra). Egyik elképzelés (**A**) szerint az aktív enzimkomplex beépül a C-4–H kötésbe az **50** intermedier kialakulása közben. Az **50** gyenge vas–szén kötése erős homolitikus jellege folytán egyensúlyban áll az **51** szabad gyök cefalosporinnal. Ez tartalmazza a ciklopropil-karbinil rendszert, amelyből átrendeződéssel az allil-karbinil-gyök ill. az etil-gyök hidroxileződésével az **52** intermedier jön létre. Eb-



13. ábra

A 3-hidroxietil-cefalosporin képződésének mechanizmusa.



14. ábra

A $^{18}O_2$ atmoszféra alatt végzett inkubációs kísérlet termékének Electrospray Ms analízise.

tömeg	relatív intenzitás
385,8	4,98
387,9	4,91
388,8	60,13
389,7	16,46
390,8	100,00
391,8	24,68
392,7	11,23
393,6	7,91
395,5	4,87

ből a vas reduktív eliminációjával alakul ki a **49** hidroxietil-cefalosporin. Amennyiben ez az elképzelés a helytálló, akkor ez az első példa arra, hogy egy α-keto-glutársavfüggő oxigenázenzim gyökös hatásmechanizmussal jellemezhető.

Az inkubáció termékéhez eljuthatunk egy koncentrikus útvonalon (**B**) is. Ekkor először egy „én-típusú" reakció játszódik le, amikor az **52** intermedier jön létre. Ebből a vas reduktív eliminációjával képződhet a 3-hidroxietil-cafelosporin (**49**).

Az inkubációt $^{18}O_2$ atmoszférában megismételve Electronspray MS segítségével megállapítottuk (14. ábra), hogy az oxigénizotóp mintegy 60%-os hatékonysággal beépül a **49**-be, azaz a cefalosporin hidroxil-oxigénje a levegő molekuláris oxigénjéből származik.

Vizsgálataink szerint a **10** molekulával végzett inkubáció nem vezetett a várt eredményre. A molekula a penicillin/cefalosporin gyűrűbővülés reverzibilis inhibitora volt ugyan, a ciklopropángyűrű felnyílása azonban nem következett be.

Kísérleti rész

Az infravövös spektrumokat NaCl-pasztillákban, filmtechnikával, Perkin Elmer 681 spektrofotométerrel vettük fel. Az ^1H NMR és ^{13}C NMR spektrumok Varian Gemini 200 200 MHz, Bruker WH–300 300 MHz és AM 500 500 MHz spektrométerekkel készültek. Oldószerként deuterokloroformot használtunk, ha ettől eltértünk, azt külön feltüntettük. Az ^1H NMR spektrumok felvételénél a spektrumok skáláját a kloroform jeléhez állítottuk be. A ^{13}C NMR spektrumok D_2O-ban történt felvételeinél dioxánt használtunk belső standardként. Ezen felvételek a legtöbb esetben DEPT kísérletekkel együtt készültek. A spektrumok kiértékelésének elősegítésére, a jelek hozzárendelésére, számos esetben 2D spektrumok felvételére is sor került. A tömegspektrumokat ZAB1F (20–250) Trio 1 készülékkel DCI (NH_3), FAB (NaOAc) és Electronspray Ms (EMS) módszerekkel vettük fel. Az oszlopkromatográfiás tisztítást Kieselgel 40 töltetes oszlopokon végeztük. Vékonyréteg-kromatográfiás célokra Merck Kieselgel 60 F_{254} lemezeket használtunk. A foltokat UV fénnyel és ammóniummolibdátoldat + hőkezeléssel tettük láthatóvá. A nagynyomású folyadékkromatográfiás tisztításokat Waters Model 510 készülékkel, C-18 fordított fázisú töltettel ellátott oszlopokon végeztük. A termékek fizikai állandóit, kitermelés értékeit és a vékonyréteg- ill. oszlopkromatográfiás oldószerelegyek összetételét az 1–9. táblázatok tartalmazzák.

Általános eljárás 3-spiro- és 3,4-pirazolino-cefalosporinok előállítására

A cefalosporint feloldottuk diklór-metánban és egy részletben hozzáadtuk a 10 g Diazald-ból készült diazo-metán diklór-metános odatát. A reakcióelegyet 5°C-on tartottuk 6 napig. Ezután az oldószert eltávolítottuk és a maradékot oszlopkromatográfiásan tisztítottuk.

Általános eljárás pirazolinok termikus lebontására

A pirazolint melegítés közben feloldottuk xilolban és forrásponton melegítettük 8 órán át. Ezután az oldószert vákuumban eltávolítottuk és a visszamaradó sárga olajat oszlopkromatografáltuk.

Általános eljárás cefalosporin-szulfidok acetil-klorid/kálium-jodidos redukciójára

A szulfoxidot feloldottuk absz. dimetil-formamidban és az oldatot 0°C-ra hűtöttük. Az oldathoz argonatmoszféra alatt kálium-jodidot (2 eq.) és acetil-kloridot (1,5 eq.) adtunk és a reakcióelegyet további 2 órán kevertettük ezen a hőmérsékleten. Ezután a dimetil-formamidot vákuumban eltávolítottuk és a barna olajat oldottuk diklór-metánban (50 ml). Az oldatot mostuk telített nátriumtioszulfát-oldattal (2×50 ml), 2 M sósavval (50 ml) és sóoldattal (2×50 ml). A szerves fázist vízmentes nátrium-szulfáton szárítottuk. Az oldószer eltávolítása után a szulfidot oszlopkromatográfiásan tisztítottuk.

*7-β-Fenoxi-acetamido-3-spiro-ciklopropil-cefam-4-karbonsav (**21**):*

A p-nitro-benzil-észtert (0,8 mmol; 397 mg) feloldottuk 30 ml frissen desztillált tetrahidrofuránban, hozzáadtuk 136 mg $NaHCO_3$ vizes oldatát és 480 mg Pd/C-t. Az így készült reakcióelegyet atmoszférikus nyomásan hidrogéneztük 24 órán keresztül. Ezután a reakcióelegyet celiten szűrtük. A szűrletet etil-acetáttal (2×30 ml) extraháltuk és vizes fázist liofilizáltuk (az etil-acetátos fázis 30% kiindulási anyagot tartalmazott).

*7-Amino-3-spiro-ciklopropil-cefam-4-karbonsav (**22**):*

A **21**-t (0,22 mmol; 80 mg) feloldottuk 25 mM ammónium-hidrogénkarbonát pufferben (100 ml). Hozzá 300 mg V-penicillin-acilázt adtunk és az elegyet 5 órán át 27°C-on inkubáltuk. Ezután az oldatot ultracentrifugáltuk 2 percig és a felülúszó folyadékot liofilizáltuk. A visszamaradó fehér habot fordított fázisú HPLC-s tisztításnak vetettük alá.

Oldószerrendszer:

A: metanol

B: ammónium-hidrogén-karbonát (2 g/l)

Gradiens:

idő (min)	A%	B%
0	100	0
10	60	40
20	50	50
30	40	60
40	20	80
50	100	0

*7-benzil-karbamoil-3-metil-cef-3-em-4-karbonsav-p-nitrobenzil-észter (**24**):*

A **23**-t (5 mmol; 1,745 g) oldottuk 15 ml tetrahidro-furánban és 0°C-ra hűtöttük. Ezután részletekben hozzáadtuk a diciklohexilamint (1,5 eq.; 7,5 mmol; 1,072 ml) és benzil-kloroformát (1,5 eq.; 7,5 mmol; 1,072 ml) hideg tetrahidrofurános oldatát (10 ml). Az elegyet 4 óráig 0°C-on kevertettük. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottuk, a maradékot oldottuk diklór-metánban (50 ml) és vízzel (3×30 ml) mostuk. A szerves fázist vízmentes nátriumszulfáton szárítottuk, majd az oldószert eltávolítottuk. A visszamaradt csapadékot aceton–vízből kristályosítottuk. A kristályokat hideg etanollal mostuk és levegő-átszívatással szárítottuk.

Általános eljárás cefalosporin-szulfoxidok előállítására

A szulfidot oldottuk diklór-metánban és 0°C-ra hűtöttük. Intenzív kevertetés közben az oldathoz m-klór-perbenzoesav (1,1 eq.) diklór-metános oldatát csepegtettük. A reakcióelegyet 30 percig kevertettük, majd az oldatot telített $NaHCO_3$-oldattal savmentesre mostuk. Az extrakciót 30 ml vízzel és 30 ml sóoldattal megismételtük, majd a szerves fázist vízmentes nátrium-szulfáton szárítottuk. Az oldószer eltávolítása után a sárgás szilárd maradékot aceton–vízből kristályosítottuk.

*7-Amino-3-α-metil-3,4-ciklopropil-cefam-4-karbonsav (**32**):*

A **31** molekulát (0,5 mmol; 254 mg) a **21** vegyületnél leírtak szerint hidrogéneztük. A

reakcióelegyet fordított fázisú HPLC tisztításnak vetettük alá.

Oldószerelegy:
A: ammónium-hidrogén-karbonát
B: metanol
Gradiens:

idő (min)	A%	B%
0	100	0
5	100	0
10	80	20
15	60	40
20	20	80
25	100	0

7-β-(D-α-amino-adipil)-3-metilén-cefam-4-karbonsav (**35**) *és 7-β-(D-α-amino-adipil)-3-metil-cef-3-em-4-karbonsav* (**34**):

A **33** C-cefalosporint (5 mmol; 2,05 g) oldottuk 30 ml nátrium-acetát/ecetsav pufferben (4,2 g/l; pH 4,0) és higany- valamint platinaelektródok között elektrolizáltuk (15 mV; 48 h). Referenciaelektródként kalomelelektródot használtunk. A reakcióidő letelte után az oldószert vákuumban eltávolítottuk és a visszamaradó habot tisztítás nélkül használtuk a következő reakciólépések során.

7-β-(D-α-t-butil-karbamoil-adipil)-3-metilén-cefam-4-karbonsav-benzhidril-észter (**37**) *és 7-β-(D-α-t-butil-karbamoil-adipil)-3-metil-cef-3-em-4-karbonsav-benzhidril-észter* (**36**):

A nyers elektrolíziselegyet (10 mmol; 4,1 g) feloldottuk vízben (50 ml) és az oldat pH-ját telített $NaHCO_3$-oldattal 7–8-ra állítottuk. Az elegyhez 10 ml tetrahidro-furánt és di-t-butil-pirokarbonátot (BOC_2O; 15 mmol; 3,247 mg) adtunk és a rendszert szobahőmérsékleten 3 óráig kevertettük. Ezután az elegyet mostuk 3×10 ml diklór-metánnal. Az oldat pH-ját ca. 3-ra állítottuk 2 M sósav oldattal és 3×50 ml etil-acetáttal gyorsan extraháltuk. Az egyesített szerves fázisokat vízmentes nátrium-szulfáton szárítottuk.

A szűrlethez kevertetés közben cseppenként difenil-diazo-metán etil-acetátos oldatát adtuk a diazo-alkán színének megjelenéséig. Ezután az elegyet telített nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mostuk majd szárítottuk. A termékelegyet oszlopkromatográfiásan nyertük ki.

Oldószerelegy: hexán/etil-acetát = 1/1 (R_f = 0,56). (1,329 g, 17% a három reakciólépésre).

7-β-(D-α-amino-adipil)-3-spiro-ciklopropil-cefam-4-karbonsav (**9**):

A ciklopropil-cefalosporint (**45**) (0,04 mmol; 29 mg) feloldottuk toluol, anizol és trifluor-ecetsav (20/1/3) elegyébe (5 ml) és szobahőn 30 percig kevertettük. Ezután az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottuk, majd 3×10 ml toluollal újra szárazra pároltuk. Ezután a maradékot oldottuk 5 ml vízben és 3×5 ml etil-acetáttal kivonatoltuk. A vizes fázist liofilizáltuk és a visszamaradó habot fordított fázisú nagynyomású folyadékkromatográfiás tisztításnak vetettük alá.

Oldószerelegy: 0,75% acetonitril/ammónium-hidrogén karbonát (2 g/l).

7-β-(D-α-amino-adipil)-3-α-metil-3,4-ciklopropil-cefam-4-karbonsav (**10**):

Az **48** ciklopropán-származékot (0,03 mmol; 24 mg) trifluor-ecetsav/anizolos hasításnak vetettük alá a **9** vegyületnél leírtak szerint. A liofilizálás szilárd maradéka tisztán tartalmazza a **10** célvegyületet.

Inkubációs kísérletek

Az inkubációs közeget az alábbi anyagok felhasználásával készítettük:

14,6 mg α-keto-glutársav
7,6 mg L-aszkorbinsav
30,8 mg 1,4-ditio-bután-2,3-diol
660 mg ammónium-szulfát
1,5 mg vas(II)-szulfát
10 ml 50 mM Tris.HCl puffer (pH 7,4).

Egy edénybe bemértük az előre elkészített DAOC/DAC szintetázenzim szuszpenziót, 0,2 ml kofaktor-oldatot és 1 mg ciklopropil-cefalosporin 1 ml vizes oldatát. Az elegyet 2 órán át 27°C-on inkubáltuk. Ezután 30 ml acetont adtunk az elegyhez és a kivált enzimet ultracentrifugálással ülepítettük. A felülúszó folyadékot liofilizáltuk. A szilárd maradékot nagynyomású folyadékkromatográfiás tisztításnak vetettük alá.

Oldószerrendszer: 0,75% acetonitril/ammónium-hidrogén-karbonát (2 g/l).

Retenciós idők:
9 6 perc (0,3 mg)
49 7 perc (0,6 mg)

Összefoglalás

Regio- és *sztereoszelektív* reakciókban előállítottunk 3-spiropirazolino-cefalosporinokat és 3,4-pirazolino-cefalosporinokat. Ezek termikus lebontásával ciklopropán-származékokhoz jutottunk. A 3-spiro-ciklopropil-cefalosporin DAOC/DAC-szintetázenzimmel történő inkubálása során hidroxietil-cefalosporin képződött, ami az enzim gyökös hatásmechanizmusára bizonyíték. Ez az első példa arra, hogy ezt egy α-keto-glutársavfüggő monooxigenáz esetén igazolni lehetett. A 3,4-ciklopropil-cefalosporin az enzim reverzibilis inhibitora volt ugyan, gyűrűbővülés azonban nem következett be.

Cyclopropyl substituted substrate analogues in cephalosporin biosynthesis. *J. Pitlik* and *J.E. Baldwin*

3-Spiropyrazolino- and 3,4-pyrazolino-cephalosporins were prepared in *regio-* and *stereoselective* cycloaddition reactions. They were transformed to the corresponding cyclopropanes upon thermal decomposition. The 3-spiro derivative was a substrate of the DAOC/DAC synthase enzyme and was converted to a hydroxyethylcephem. This is the first evidence that an α-ketoglutarate dependent monooxygenase has a homolytic mode of action. The 3,4-cyclopropylcephalosporin was a reversive inhibitor of the enzyme, however no rearrangement occurred.

IRODALOM

1 *S.W. Queener, N. Neuss*: Chemistry and Biology of β-Lactam Antibiotics, (Eds., R.B. Morin, M. Gorman), Academic Press, New York, 1982. III. kötet, 1. oldal

2 *J.E. Baldwin*: Frontiers of Antibiotic Research, Academic Press, New York, 1987. 3. oldal

3 *J.E. Baldwin, E.P. Abraham*: Natural Products Reports, *5*. 129. 1988.

4 *J.F. Martin, P. Liras*: Advances in Biochemical Enginiering/Biotechnology, (Ed. A. Fiecher), Springer-Verlag, Berlin, 1989. XXXIX. kötet, 153. oldal

5 *C.A. Townsend, A.B. Theis, A.S. Neese, E.B. Barrabee, D. Poland*: J. Am. Chem. Soc., *107*. 4760. 1985.

6 *C-P. Pang, R.L. White, E.P. Abraham, D.G.H. Crout, M. Lutstorf, P.J. Morgan, A.E. Derome*: Biochem. J., *222*. 777. 1984.

7 *C.A. Townsend*: J. Nat. Products, *48*. 708. 1985.

8 *J.E. Baldwin, R.M. Adlington, T.W. Kang, E. Lee, C.J. Schofield*: Tetrahedron, *44*. 5953. 1988.

9 *P.J. Krusic, P.J. Fagan, J. San Filippo, Jr.*: J. Am. Chem. Soc., *99*. 250. 1977.

10 *A.L.J. Beckwith, G. Phillipou*: Aust. J. Chem., *29*. 122. 1976.

11 pl. *J.T. Groves, W.J. Kruper, Jr., R.C. Haushalte* J. Am. Chem. Soc., *102*. 6375. 1980.

12 *A.L.J. Beckwith, K.V. Ingold*: Rearrangements i Ground and Excited States, (Ed. P. de Mayo Academic Press, New York, 1980. I. kötet, 161. old

13 *B. Maillard, D. Forrest, K.V. Ingold*: J. Am. Chen Soc., *98*. 7024. 1976.

14 *A. Effio, D. Griller, K.V. Ingold, A.L.J. Beckwit A.K. Serelis*: J. Am. Chem. Soc., *102*. 1734. 1980.

15 lásd pl.,
a) *R.R. Chauvette, P.A. Pennington*: J. Org. Chem *38*. 2994. 1973.
b) *M. Ochiai, O. Aki, A. Morimoto, T. Okada, I Shimadzu*: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 80(1972.
c) *M. Kobayashi, M. Kato, I. Ueda*: Chem. Pharm Bull., *36*. 582. 1988. és hivatkozásai.

16 *Pitlik J., Jászberényi J.Cs., Batta Gy., Sztaricskai F Erdődiné-Kövér K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *97*. 19(1991.

17 A (**11**) és (**14**) 3-metiléncefalosporinok készen állta rendelkezésünkre. A táblázatokban fizikai állandói szerepelnek a termékek NMR adatai kiértékeléséne elősegítéseként.

18 a) *M. Suda*: Synthesis, 714. 1981.
b) *D.P. Doyle, D. Van Lensen, W.H. Tamblyr* Synthesis, 781. 1981.

19 *P.S. Skell, A.Y. Garner*: J. Am. Chem. Soc., *7* 5430. 1956.

20 *D.O. Spry, N.J. Snyder, J.S. Kasker*: J. Antibiot., *4* 1653. 1989.

21 *D.O. Spry*: Tetrahedron Lett., 165. 1973.

22 *E.R. Farkas, E.T. Gunda, J.Cs. Jászberényi*: Tetra hedron Lett., 5127. 1973.

23 a) *J. Pitlik, I. Miskolczi, K.E. Kövér, J.Cs. Jászberé nyi, F. Sztaricskai*: Tetrahedron Lett., *30*. 2005. 1989
b) *J. Pitlik, T.E. Gunda, I. Miskolczi*: J. Heterocycl Chem., *27*. 1281. 1990.

24 *A.E. Derome*: Modern NMR Techniques for Che mistry Research, Pergamon Press, Oxford, 1987.

25 A molekulán az ALCHEMY (Tripos Associates Inc.) software felhasználásával molekuláris modelle zést is végeztünk.

26 *J.H. Bateson, D.F. Corbett, R. Southgate*: Recen Advances in the Chemistry of β-Lactam Antibiotics (Eds., A.G. Brown, S.M. Roberts), The Royal So ciety of Chemistry, Spec. Publ. No., 152., London 1985. 116. oldal

27 *K.S.K. Murthy, A. Hassner*: Tetrahedron Lett., *28* 97. 1987.

28 *K. Biggadike, D.C. Humber, B. Laundon, A.G. Long M.V.J. Ramsay*: Tetrahedron, *41*. 2025. 1985.

29 *J.E. Baldwin, R.M. Adlington, M.J. Crabbe, G. Knight, T. Nomoto, C.J. Schofield, H-H. Ting*: Tetrahedron, *43*. 3009. 1987.

30 *S.R. Lammert, A.H. Ellis, R.R. Chauvette, S. Kukolja*: J. Org. Chem., *43*. 1243. 1978.

31 *T.A. Growell, B.D. Holliday, J.H. McDonald, III., J.M. Indelicato, C.E. Pasini, E.C.Y. Wu*: J. Med. Chem., *32*. 2436. 1989.

32 *E.T. Gunda, H. Häkli, J.Cs. Jászberényi*: Acta Chem. Scan., *B37*. 31. 1983. és hivatkozásai

33 *M. Ochiai, O. Aki, A. Morimoto, T. Okada, K. Shinozaki, Y. Asahi*: Tetrahedron Lett., 2341. 1972.

34 *M. Ochiai, O. Aki, A. Morimoto, T. Okada, K. Shinozaki, Y. Asahi*: J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 258. 1974.

35 *R.R. Chauvette, R.A. Pennington, C.W. Ryan, R.D.G Cooper, F.L. Jose, I.G. Wright, E.M. Van Heyningen, G.W. Huffman*: J. Org. Chem., *36*. 1957. 1971.

36 *J.E. Baldwin, R.M. Adlington, M.J. Crabbe, G. Knight, T. Norinoto, C.J. Schofield, H-H. Ting*: Tetrahedron, *43*. 3009. 1987.

37 a) *M.T. Abbott, E.K. Schandel, R.F. Lee, T.S. Parker, R.J. Midget*: Biochim. Biophys. Acta, *132*. 525. 1967.

b) *S.J. Brewer, J.E. Farthing, M.K. Turner*: Biochem. Soc. Trans., *5*. 1024. 1977.

c) *J.E. Baldwin, R.M. Adlington, J.B. Croates, M.J. Crabbe, N.P. Crouch, J.W. Keeping, G.C. Knight, C.J. Shofield, H-H. Ting, C.A. Vallejo, M. Thornley, E.P. Abraham*: Biochem. J., *254*. 831. 1987.

d) 4. számú hivatkozás

Debrecen, KLTE, MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport

Érkezett: 1992. V. 25.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 4.

Hírek

Az IUPAC véleményezésre közzéteszi: **A toxikológiában használt fogalmak gyűjteménye** című anyagot.

A gyűjtemény elsősorban a toxikológia területén dolgozó, illetve a terület iránt érdeklődő vegyészek számára készült. A téma kiterjedt irodalmával és nagyszámú fogalmával — melyeket nem mindig definiálnak hozzáférhető szótárakban — először találkozó kutató számára nagy nehézséget okozhat a munkájához elengedhetetlen alapismeretek megszerzése. Ezen kívül a toxikológusnak, akinek korábbi tapasztalatai a klinikai és kísérleti toxikológiára terjedtek ki, ma a vegyszerek környezeti hatásait is fel kell tudni mérni, és az ökotoxikológia fogalmaival is tisztában kell lennie. Más oldalról, az ökotoxikológusnak is szüksége van a klinikai és kísérleti toxikológia fogalmaira is.

A toxikológiai ismeretekre támaszkodó különböző területeken dolgozó kutatók igényeinek kielégítése nem egyszerű feladat.

A jelen gyűjteményben összefoglalt fogalmak különböző tudományterületekről származnak. A gyűjtemény számos orvosi kifejezést tartalmaz, mert ezek a toxikológiai irodalomban gyakran szerepelnek és a vegyészek számára nem mindig ismertek. Hasonló okokból a fontosabb járványtani kifejezések is szerepelnek az összefoglalóban.

A teljes szöveg megtekinthető szerkesztőségünkben.

Megjegyzéseket, hozzászólásokat 1993. február 28-ig lehet küldeni a következő címre:

Dr. John H. Duffus
Department of Biological Sciences
Edinburgh Centre for Toxicology
Heriot-Watt University
Edinburgh EH14 4 AS
UK

Az IUPAC véleményezésre közzéteszi a következő anyagot: **Standard mennyiségek a kémiai termodinamikában: fugacitás, aktivitás és egyensúlyi állandó tiszta és kevert fázisok esetén.**

A μ standard kémiai potenciált megadott halmazállapotra, hőmérsékletre és nyomásra definiáljuk. A többi termodinamikai mennyiséget μ-ből a szokásos matematikai műveletekkel nyerjük.

A közlemény egy anyag kémiai potenciálját tiszta vagy kevert gázfázisra, kondenzált fázisra és oldatra definiálja. A fugacitásokat és viriális tényezőket gázok tárgyalásához, míg az aktivitásokat, aktivitási tényezőket és ozmotikus tényezőket kondenzált fázisok tárgyalásához használjuk.

A standard egyensúlyi állandó kifejezését gázfázisban, kondenzált fázisban és oldatban lejátszódó reakcióra adjuk meg. Számpéldákat adunk meg és az egyenletekben szereplő tagok relatív nagyságát illusztráljuk.

A közlemény teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben.

Hozzászólásokat, kiegészítéseket a következő címen várnak 1993. február 28-ig:

Dr. M.B. Ewing
Department of Chemistry
University College, London
20 Gordon Street
London WC1H OA7
UK

Az IUPAC véleményezésre közzéteszi a: **Szervetlen lánc- és monociklusos vegyületek nevezéktana** című anyagot.

A „Szervetlen és láncvegyületek nevezéktana" additív elnevezéseken alapul és így nem feltételezi az atomok közötti kötések természetének előzetes ismeretét. Bár a módszer minden vegyületnél alkalmazható, főleg olyan szervetlen vegyületek elnevezésére szánták, melyeket elsősorban széntől különböző atomok alkotnak.

A semleges lánvegyületek neve „catena", míg a semleges monociklusos vegyületeké „cycle". A megfelelő kationok elnevezése „catenium" és „cyclium", az anionoké „catenate" és „cyclate". A láncban vagy gyűrűben szereplő atomok számát a „catena" illetve „cycle" szó elé kötőjellel tett számmal jelöljük.

Speciális szabályokat adunk meg a molekula fő láncának vagy gyűrűjének kiválasztására. A fő láncot, vagy gyűrűt alkotó elemeket ábécé-sorrendben adjuk meg a helymegjelöléssel együtt, és a „Szervetlen kémia nevezéktana" című dokumentum V. táblázatában szereplő nevek „io" végződését „y"-ra változtatjuk. Azon atomokat (beleértve a hidrogént is) és atomcsoportokat, melyek nem a főlánc vagy főgyűrű alkotói, ligandumoknak nevezzük. A ligandumok nevét ábécé-sorrendben a gyűrű vagy lánc neve előtt adjuk meg. Hidrogén ligandumot tartalmazó elemek esetén megengedett a „magban hidrogénezett egység" elnevezés.

A teljes szöveg megtekinthető szerkesztőségünkben.

Hozzászólásokat 1993. május 31-ig várnak a következő címen:

Prof. E. Fluck
Gmelin-Institut, Carl Bosch Haus
Postfach 900467
Varrentrappstrasse 40–42
D(W)–6000
Frankfurt/Main 90
Federal Republic of Germany

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813–500/15–98
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, 92/616, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 323–10157 folyószámlára, „MKE 012 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,– Ft. Egy szám ára 300,– Ft.
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 0025–0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. augusztus

Kevert habok fajlagos felülete

RÁCZ György és HORVÁTH Gábor

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 1521 Budapest, Egry József u. 20.

A habok legfontosabb ismérvének az átlagos buborékátmérőt és a gáz–folyadék fázisarányt tekinthetjük. Amikor habot készítünk, mindenekelőtt azt szeretnénk tudni, hogyan függenek ezek a paraméterek a habverés sebességétől. Egy korábbi közleményben bemutattunk egy új habgenerátort[1], amellyel akkor kis móltömegű szintetikus felületaktív anyagok oldatainak habzását vizsgáltuk. A munkát fehérjeoldatokkal folytattuk. Az alábbiakban ezeknek a vizsgálatoknak eredményeiről szeretnénk beszámolni.

A habok instabil rendszerek: A nehézségi és kapilláris erők hatására a habfolyadék a habhártyákból a hártyák találkozásánál kilakult csatornákba (a Plateau tartományokba) és azokon keresztül lefelé áramlik, a vékonyodó hártyák pedig egyre növekvő valószínűséggel pattannak el. Ha egy folyamatos hártyaképző módszert használunk, lehetségessé válik, hogy a habban állandósult állapotot hozzunk létre, a hab pusztulásával egyenlő sebességgel a habot újra képezzük. Ebben az állapotban az átlagos habjellemzők az időben nem változnak.

Tény, hogy az öregedési és habképzési folyamatok meglehetősen inhomogén buborékeloszlást hoznak létre, és ezért nehéz a különböző sebességekkel előállított habokat a buborékeloszlás alapján összehasonlítani. Viszont az összehasonlításra kiválóan alkalmas paraméter a fajlagos felület, amelyet a buborékeloszlásból könnyen kiszámíthatunk[2]. Habok esetében a fajlagos felületet háromféleképpen definiálhatjuk:

1. az egységnyi buboréktérfogatra vonatkoztatott buborékfelület: A, mértékegysége $m^2 \cdot dm^{-3}$, vagy mm^{-1},
2. az egységnyi folyadéktérfogatra vonatkoztatott buborékfelület, amely A-val a következőképpen függ össze:

$$F = A(V_H - V_L)/V_L \qquad (1)$$

ahol V_H az a habtérfogat, amelyet V_L térfogatú folyadék teljes felhaboztatásával kaptunk. $V_H - V_L$ a gáztérfogat,

3. végül az egységnyi habtérfogatra vonatkoztatott buborékfelület:

$$S = A(V_H - V_L)/V_H \qquad (2)$$

A fajlagos buborékfelület kizárólag a buborékmérettel van összefüggésben, minél kisebb az átlagos buborékátmérő, annál nagyobb A. Ugyanakkor a fajlagos folyadékfelület a felhabosítási aránytól függ: minél több gázt viszünk be a habba, annál nagyobb F. A felhabosítási arány definíciója a következő:

$$\varphi = V_H/V_L \qquad (3)$$

Kísérleti rész

A kísérletek leírása

A habokat 105 mm átmérőjű, 25°C hőmérsékletre termosztált hengeres edényben, 40 cm^3 oldatból készítettük[1]. Az edény alsó nyílásán át 200 $cm^3 \cdot min^{-1}$ sebességgel nitrogéngázt táplháltunk be. A habot forgó drótkerettel vertük. A keret négy darab, 1,5 mm átmérőjű függőleges rudacskából készült, amelyeket két vízszintes, 56 mm átmérőjű gyűrűre forrasztottunk. A forgási sebességet a hajtómotor feszültségével szabályoztuk és sztroboszkóppal mértük meg. Az állandósult állapot 10–15 perces folyamatos buborékoltatással és keveréssel érhető el. A habtérfogatot a buborékoltatás és a keverés leállítása

után skálán olvastuk le, miután a habot a skála előtt mozgó fedővel takartuk le. A térfogatmérés után a habba fényforrást merítettünk és az edény üvegfalán keresztül időnként fényképfelvételeket készítettünk. A buborékeloszlásokat a fényképekről állapítottuk meg.

A következő két habzó anyagot vizsgáltuk:

Hyfoama. Élelmiszerhabok készítéséhez használt holland (PPF International) gyártmány. A vizes oldat pH-ja 8,7. Fehérjealapú anyag, amelynek koncentrációja biuretreagenssel meghatározható.

Bovine Albumine, (Sigma Chemical Company, USA). A vizes oldat pH-ja 7. Az albuminoldatból állandósult állapotú hab nem készíthető. A hab térfogata a felverés első tíz percében növekedett, majd lassan csökkenni kezdett. Hasonló jelenséget észlelt Cumper[2] és azzal magyarázta, hogy az adszorbeált protein denaturálódik és az oldatból kicsapódik. Mi a maximális térfogatú albuminhabokat vizsgáltuk. A Hyfoama habokban a denaturálódás jelei nem mutatkoztak.

A fajlagos felületek számítása

A nagyított fényképeken a buborékokat átmérőjük szerint osztályoztuk és megszámoltuk. Az átmérőtartományt 0,1 mm-es osztályokra bontottuk. Annak ellenére, hogy a hab poliéderes, a buborékok képe a körtől kevéssé tért el, ezért a tartományokba történő besorolás nem okozott problémát.

A felületszámítás céljára a hab felületén megjelenő eloszlást háromdimenzióssá kellett átalakítani. Először is feltételeztük, hogy a felszín képe ugyanolyan eloszlást mutat, mint amilyet egy tetszőleges metszet mutatna. A metszéskor megjelenő d_i átmérőjű buborékok számának (N_i) arányosnak kell lennie a buborékátmérővel és a hasonló buborékok számával (n_i) a háromdimenziós habban:

$$N_i = \frac{n_i d_i}{l} \qquad (4)$$

ahol l a hab vastagsága a vágásra merőlegesen. A buborékfelület az egyedi buborékfelületek összege: $\sum n_i \pi d_i^2$. A fajlagos buborékfelület pedig ennek aránya a buboréktérfogathoz:

$$A = 6\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i^3} \qquad (5)$$

A fajlagos felületet közvetlenül a felületi eloszlási számokból is kiszámíthatjuk, ha (4)-et (5)-be helyettesítjük:

$$A = 6\frac{\sum N_i d_i}{\sum N_i d_i^2} \qquad (6)$$

(Megjegyezzük, hogy a (4) egyenlet az arányossági tényezőt illetően különbözik a de Vries féle egyenlettől (3), de ez az eredményben nem mutatkozik meg, mert a fajlagos felület számításakor az arányossági tényező kiesik.)

A keverés leállítása után, az öregedő habról készültek a felvételek, mi pedig az állandósult állapotú hab tulajdonságait szeretnénk megismerni. Kísérleti tapasztalataink alapján bebizonyosodott, hogy állás közben a hab felülete elsőrendű sebességi egyenlet szerint csökken, mert a kísérleti eredményeket jól leírja az elsőrendű folyamatokra érvényes

$$\ln A = -kt + \ln A_0 \qquad (7)$$

egyenlet. Egy méréssorozat eredményét az 1. táblázatban mutatjuk be. Ebben a kísérletben az első felvételről meghatározott 35 $m^2 \cdot dm^{-3}$ fajlagos felület öt perc alatt kereken 24 $m^2 \cdot dm^{-3}$-re csökkent. A felületcsökkenés sebességi állandóját és a kezdeti fajlagos felületet, A_0-át, — amely egyben az állandósult állapotú hab fajlagos felülete — lineáris regresszióval számítottuk ki. Az egyenlet állandóit ismerve a kísérleti időpontokban is kiszámítottuk a fajlagos felületeket. A számított és a mért értékek között az eltérés véletlenszerű. Az eltérések alapján A_0 meghatározásának hibáját 1 $m^2 \cdot dm^{-3}$-ra becsüljük. Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

A fajlagos buborékfelület változása az idő függvényében 4 $g \cdot dm^{-3}$ koncentrációjú Albumin oldatból, v = 3,4 $m \cdot s^{-1}$ sebességgel készített habban

t s	A (mért) mm^{-1}	A (szám) − A (mért) mm^{-1}
97	35,0	0
169	32,3	+0,2
281	29,9	−0,9
351	26,1	+0,9
484	23,8	−0,2

A (7) egyenlet állandói: $A_0 = 38{,}6\ mm^{-1}$, $= 0{,}001\ s^{-1}$

A habokat jellemző paraméterek változása kétféle: a felhabosodási arány a keverési sebesség függvényében monoton csökken, viszont a fajlagos felületek maximumos görbe szerint változ-

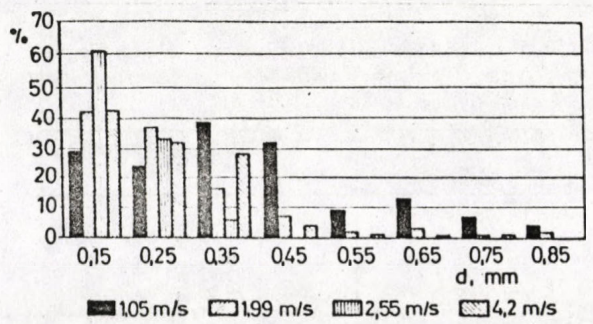
2. táblázat

Különböző sebességekkel készített habok fajlagos felülete a keverés leállításakor és a felületcsökkenés sebességi állandója

Habzóanyag-koncentráció	v $m \cdot s^{-1}$	φ –	A_0 $m^2 \cdot dm^{-3}$	S_0 $m^2 \cdot dm^{-3}$	F_0 $m^2 \cdot cm^{-3}$	$10^3 k$ s^{-1}
Albumin	4,2	5,9	37,6	31,2	0,18	1,2
4 $g \cdot dm^{-3}$	3,4	5,5	38,6	31,6	0,17	1,0
	2,3	8,8	28,9	25,6	0,23	1,3
	1,8	8,7	26,4	23,4	0,20	0,3
	0,97	12,5	12,0	11,0	0,14	0
Hyfoama	4,6	8,8	25,6	22,7	0,20	1,1
6,25 $g \cdot dm^{-3}$	4,2	10,0	22,6	20,3	0,20	0,67
	3,5	11,2	29,5	26,9	0,30	0,89
	2,9	13,8	32,3	30,0	0,41	0,88
	2,6	13,8	31,0	28,8	0,40	1,1
	2,0	15,0	17,7	16,5	0,25	0,34
	1,05	17,5	12,3	11,6	0,20	2,2

nak. A Hyfoama esetében a szélső érték jól megmutatkozik, az albumin esetében a változás kevésbé jellegzetes, valószínűleg az albumin denaturálódása miatt. A szélső érték kialakulását a következőképpen magyarázzuk.

A keverőt az edény középvonalához mérten kissé excentrikusan helyeztük el. A keverő a habot lassú körforgásra kényszeríti (vagy ha ez nem történne meg, mi bolygatjuk az edényt), következésképpen a keverő hatáskörzetében a hab állandóan cserélődik. A hab állapota periódikusan változik: 20–40 s-ig a hab "pihen", felülete a magárahagyott hab módján csökken, majd egy rövid erőteljes habverés következik. Kérdés, hogy mi történik a habbal, amikor eljön a habverés ideje. Két szélsőséges eset képzelhető el: 1. A keverő a habot nem bántja. 2. A hab teljesen újjáalakul.



1. ábra

A buborékok nagyság szerinti eloszlása különböző keverési sebsségekkel készített Hyfoama habokban. Az ordinátán: 100 $N_i / \sum N_i$

Jól ismert jelenség, hogy nedvesedő szilárd részecskék a habhártyákon áthaladnak anélkül, hogy azok elpattannának[4]. Feltételezhető, hogy kis sebességű keverés esetén hasonló a helyzet, a keverés nem zavarja meg az öregedési folyamatokat, tehát a hártyák vékonyodnak és a folyadék lecsorog a habréteg aljára, ahol a gázbevezetés és a keverés révén új hab keletkezik. Ezt a feltételezést a következő tények támasztják alá: 1. Koczó és társa[2] kimutatta, hogy állás közben a buborék-méreteloszlási görbe szélesedik: egyre több a buborékok összeolvadásának eredményeként keletkező nagy buborék. Az 1. ábrán bemutatjuk különböző keverési sebességekkel készített habok buborékméret eloszlási görbéjét. Látható, hogy a kis sebességgel (1,05 $m \cdot s^{-1}$) kevert habban sok a nagy buborék, jelezvén, hogy a hab a keverés ellenére megöregedett. 2. A habzó oldat nem oszlik el egyenletesen a kevert habban. (A 3. képlettel csak az átlagos φ-t számíthatjuk ki. A habban a függőleges irányú folyadékeloszlás meghatározására vonatkozó mérési módszer leírását lásd [1]-ben.) Az edény feneke közelében annál nagyobb φ, minél kisebb a keverés sebessége. Ez megmutatkozik a folyadékvisszatartási idő alakulásában is: a keverés leállítása után annál hamarabb indul meg a folyadék kicsorgása a habból, minél kisebb a φ. Ha a fenék közelében $\varphi <$ (gömbhab), akkor a folyadék azonnal elkezd kicsorogni. Valóban, kis keverési sebesség esetén, a habverés leállítása után azonnal megindul a kicsorgás és ez jelzi, hogy a habverés idején, a réteg alján bőven volt folyadék a habképzéshez.

Ha növeljük a keverési sebességet apróbb buborékok keletkeznek, nagyobb a fajlagos buborékfelület. A nagyobb felületű habban a folyadék lassabban csorog le, a hab folyadéktartalma növekszik és lehetővé válik, hogy a keverő a hab felső rétegeiben is szétoszlassa a nagyobb buborékokat. Az eredmény: a nagy buborékok a habból eltűnnek (1. ábra, 2,55 $m \cdot s^{-1}$).

A kétfázisú rendszerek állás közben kialakult szerkezete áramlás közben megváltozik. Fal vagy akadály közelében, ha a sebesség eléggé nagy, tajtékos áramlás alakulhat ki, amelyben a szerkezet teljesen felbomlik, hab esetében a folyadék és a gáz egyaránt diszpergálódik. A szerkezet felbomlása aránylag egyszerűen kimutatható elektromos vezetés mérése útján: a vezetés megszűnik, amikor az összefüggő hártya-csatorna-rendszer felbomlik[5]. Úgy véljük, hogy nagy keverési sebességnél a keverő rudak közelében, rövid időre tajték keletkezik, majd a keverő elhaladása után a hab újjá alakul. Ebben a tartományban a habban a folyadék egyenletesen oszlik el, a bevezetett gáz nagy része nem épül be a habba, hanem csatornákon keresztül megszökik, a beépülő rész pedig durván diszpergálódik és ezért a buborékok közt megint megjelennek a nagyok (1. ábra, 4,2 $m \cdot s^{-1}$). A tajtékos áramlásra vonatkozó el-

képzelést a jövőben a kevert habban történő vezetésméréssel szeretnénk bizonyítani.

Ezúton nyilvánítjuk ki köszönetünket az *OTKA*-tól kapott és 359. szám alatt nyilvántartott támogatásért, amely lehetővé tette — többek között — ennek a munkának elvégzését. Itt jelentjük be, hogy az [1] közleményben leírt kísérletek anyagi feltételeit is ez a keret teremtette meg.

Összefoglalás

Fehérje oldatokból készített habok fajlagos felületét és térfogatát mértük. A habokat termosztált hengeres edényben függőleges tengely körül forgó drótkerettel vertük fel, közben az edénybe alulról gázt vezettünk. A buborékoltatás és habverés eredményeként a Hyfoama (módosított fehérje) oldatból készített hab állandósult állapotot ért el. Az albumin oldatban lassú denaturálódás következett be. A keverési sebesség hatását a habtulajdonságokra azzal magyaráztuk, hogy a kis sebességű keverő áthalad a hártyán, viszont a nagy sebességű keverő széttöri azt.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1992. III. 23.
Közlésre elfogadtuk: 1992. III. 30.

Surface area of mixed foams. *G. Rácz* and *G. Horváth*

The expansion ratios and the specific surface areas of foams formed from solutions of proteins were determined. The foams were beaten in a thermostated cylindrical vessel with a vertical rotating cage. During foam beating gas of constant flow rate was led into the vessel. By the beating and bubbling process it was possible to obtain steady state foams from Hyfoama solution (a modified protein). In the Albumin solution a slow denaturation took place. Explaining the dependence of the foam properties on the rate of foam forming, it was supposed that the cage could cross the foam lamellae at low speed but broke them at high speed.

IRODALOM

[1] *G. Rácz, K. Koczó*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 460. 1990.
[2] *K. Koczó, G. Rácz*: Colloids and Surfaces, *56.* 59. 1991.
[3] *A. J. de Vries*: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *77.* 209. 1958.
[4] *J. J. Bikerman*: Foams, Springer Verlag Berlin, 1973. p.121.
[5] *D. Barnea, Y. Taitel*: Int. J. Multiphase Flow, *6.* 387. 1980.

A fizikai adszorpció egységes tárgyalása, III.*

A differenciális adszorpciós hő értelmezése

TÓTH József

MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriuma, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Postafiók 2.

Előző két közleményünkben[1-2] igazoltuk, hogy a fizikai adszorpció egységesen tárgyalható egy $\psi(\Theta)$ függvény alapján, amely lényegében nem más, mint a relatív szabadenergia differenciális változása a borítottság függvényében. A $\psi(\Theta)$ függvény matematikai definíciója:

$$\psi(\Theta) = \frac{\Theta}{p_r}\frac{dp_r}{d\Theta}. \qquad (1)$$

Az (1) összefüggésből következik, hogy a $\psi(\Theta)$ függvény a mért adszorpciós izotermákból számítható, továbbá, hogy az (1) reláció az egyensúlyi nyomás függvényében is kifejezhető[1]:

$$\psi(\Theta) = \psi(p_r). \qquad (2)$$

Az (1)–(2) összefüggésekben a $\Theta - p_r$ értékpárt az adszorpciós izoterma mért adatai határozzák meg.

Ebben, a tárggyal foglalkozó utolsó közleményben igazoljuk, hogy a $\psi(\Theta)$ függvénnyel az adszorpcióhoz kapcsolódó klasszikus termodinamikai összefüggés, a differenciális adszorpciós hő borítottsággal való változása is értelmezhető.

A differenciális adszorpciós hő (DAH) és a differenciális adszorpciós potenciál (DAP) kapcsolata

E problémával Ross és Olivier részletesen foglalkoznak a ma már klasszikusnak számító könyvükben[3], így itt csak egy rövid összefoglalást adunk az ismert elvekről.

A heterogén szilárd felület n darab homogén elemből felépítettnek tekinthető, amelyek mindegyikének különböző $U_{0,i}$ adszorpciós potenciálja van. Legyen W_i a valószínűsége annak, hogy egy molekula éppen az i. elemen tartózkodik, akkor a DAP az alábbiak szerint definiálható:

$$U_0^{diff} = \sum_i^n W_i U_{0,i} \Big/ \sum_i^n W_i. \qquad (3)$$

A differenciális adszorpciós potenciál tehát az energetikailag heterogén felületnek egy *átlagos* adszorpciós potenciálja, amely lényegében a szilárd felület/adszorptívum kölcsönhatás energiatartalmával (kJ mol^{-1}) azonos. Ezen túlmenően, az adszorpció következtében a szabad molekulák rotációs és transzlációs energiája is megváltozik. E változások összegét kinetikus energiaváltozásnak tekinthetjük és ΔU_{kin}-nel jelöljük.

Az adszorbeált molekulák vibrációs mozgásához szükséges energiát így definiáljuk:

$$\Delta U_{vib,i} = U_{vib,i} - U_{vib,0}, \qquad (4)$$

ahol $U_{vib,i}$ egy mol adszorbeált gáz vibrációs energiája az i elemen és az adszorpció hőmérsékletén, $U_{vib,0}$ ugyanez a zero Kelvin-en. Hasonlóan a (3) összefüggéshez:

$$\Delta U_{vib}^{diff} = \sum_i^n W_i \Delta U_{vib,i} \Big/ \sum_i^n W_i. \qquad (5)$$

Végül az adszorpció negyedik energiatagja az adszorbeált molekulák laterális kölcsönhatásaiból adódik (U_l). A négy energiatag közül csak a vibrációs energiaváltozás endoterm, ennek megfelelően a differenciális adszorpciós hő az alábbi tagokból tevődik össze:

$$q^{diff} = U_0^{diff} + \Delta U_{kin} - \Delta U_{vib}^{diff} + U_l. \qquad (6)$$

A kinetikus és a laterális energiatagok függetlenek a felület heterogenitásától, így a (3) vagy (5) szerinti átlag számítására nincs szükség. A (6) összefüggés tekinthető a DAH általános, fizikailag is értelmezett definíciójának.

A $\psi(\Theta)$ függvény és a differenciális adszorpciós hő kapcsolata

A heterogén felületet n darab $U_{0,i}$-potenciálú homogén felületelem összességének tekintettük. Ezért mindegyik elemre a Langmuir egyenlet differenciálegyenlete alkalmazható, vagyis n darab

* Előző közlemény: [2]

$$\psi_{L,i}(p_r) = K_i p_r + 1 \qquad (7)$$

$$i = 1 \ldots n$$

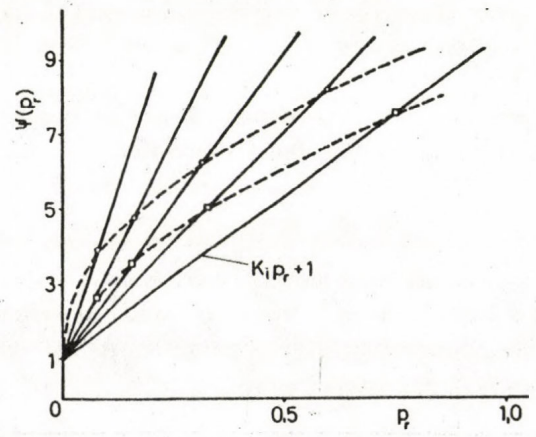
alakú lineáris összefüggés írható (rajzolható) fel úgy, ahogyan azt az 1. ábrán vázlatosan feltüntettük. Ismeretes, hogy

$$K_i = \frac{1}{k_B p_0} \exp(U_{0,i}/RT), \qquad (8)$$

ahol k_B a deBoer–Hobson féle állandó, amelynek értéke:

$$k_B = 2,346(MT)^{1/2} \cdot 10^5. \qquad (9)$$

A (9) összefüggésben M az adszorptívum moltömege, a számszerű érték pedig a kPa-ban kifejezett gőznyomás (p_0) mellett érvényes.



1. ábra

A heterogén felület n db különböző $U_{0,i}$ potenciálú homogén elemből épül fel, melyek mindegyikéhez a Langmuir egyenlet $\psi_{L,i}(p_r) = K_i p_r + 1$ alakú differenciálegyenlete rendelhető.

Első lépésben tételezzük fel, hogy a kinetikus, vibrációs és laterális kölcsönhatások nincsenek, vagyis (6) szerint

$$q^{diff}(p_r) = U_0^{diff}(p_r). \qquad (10)$$

Ebben az esetben a (7) szerinti egyenesek és a vonatkozó $\psi(p_r)$ függvény metszéspontjain (az 1. ábrán a □-val jelzett helyeken) érvényes, hogy

$$K_i = \frac{1}{k_c} \exp[U_0^{diff}(p_r)/RT]. \qquad (11)$$

$$i = 1 \ldots n$$

A (11) összefüggések azt fejezik ki, hogy léteznek olyan $U_{0,i}$ ($i = 1 \ldots n$) értékek, amelyek p_r függvényében csak egy additív tagban térnek el az adott p_r-hez tartozó, az egész heterogén felületre érvényes differenciális adszorpciós potenciáloktól. Az additív tag miatt (11)-ben $k_c \neq k_B$.

A második lépésként pedig már nyilvánvaló, hogy a

$$K_i = \frac{1}{k_T} \exp[q^{diff}(p_r)/RT]. \qquad (12)$$

$$i = 1 \ldots n$$

összefüggések azt fejezik ki, hogy léteznek olyan $U_{0,i}$ ($i = 1 \ldots n$) értékek, amelyek az 1. ábrán o-rel jelölt metszési pontokon a (6) szerinti differenciális adszorpciós hőtől térnek el egy additív tag erejéig. (A (12)-ben szereplő k_T állandó értékének normalizálására alább visszatérünk.) A (12)-vel jelölt n darab egyenlet helyett egyetlen összefüggést írhatunk fel az alábbi formában

$$K_i = K(p_r). \qquad (13)$$

A (13) összefüggés szemléletesen azt jelenti, hogy az 1. ábrán a K_i iránytangensek változását egy $K(p_r)$ függvénnyel fejezzük ki. Így (12) helyett az alábbi összefüggést alkalmazhatjuk:

$$K(p_r) = \frac{1}{k_T} \exp[q^{diff}(p_r)/RT]. \qquad (14)$$

A (13)–(14) egyenletek figyelembevételével (7) már így íható fel:

$$\psi(p_r) = K(p_r)p_r + 1, \qquad (15)$$

ahol $\psi(p_r)$ egy olyan izotermához tartozó függvény, amelynek mérése során a differenciális adszorpciós hő a (6) szerinti tagokból alakult ki. (Az 1. ábrán a o pontok összessége.)

A (14)–(15) összefüggésekből a *DAH* már kifejezhető:

$$q^{diff}(p_r) = RT \ln\{k_T \frac{\psi(p_r) - 1}{p_r}\}. \qquad (16)$$

A $q^{diff}(p_r)$ függvényt célszerű átírni a $q^{diff}(\Theta)$ függvényre. Ez lehetséges, mert (2) összefüggés igaz, ugyanakkor az izoterma

$$p_r = \varphi(\Theta) \qquad (17)$$

alakban is kifejezhető. Így (2) és (17) figyelembevételével kapjuk, hogy

$$q^{diff}(\Theta) = RT \ln\{k_T \frac{\psi(\Theta) - 1}{\varphi(\Theta)}\}. \qquad (18)$$

A fenti összefüggésben k_T meghatározása egy normalizációs feltétellel lehetséges. A feltétel az a kívánalom, hogy

$$\lim \varphi(\Theta) = 1, \qquad (19)$$

$$\Theta = 1$$

vagyis $p_r = 1$-nél a teljes borítottság alakuljon ki. (Természetesen (19) helyett bármilyen más feltétel alkalmazható, de akkor az alább következő összefüggések értelemszerűen módosulnak.) A teljes borítottsághoz tartozó DAH-t $q^{diff}(\Theta = 1)$-gyel jelölve a (18) összefüggésből kapjuk, hogy $\Theta = 1$-nél:

$$k_T = [\psi(\Theta = 1) - 1]^{-1} \exp[q^{diff}(\Theta = 1)/RT]. \tag{20}$$

k_T (20) szerint számított értékének a teljes borítottság-tartományban érvényesnek kell lennie, így (20) behelyettesíthető a (18) egyenletbe. Így a DAH és a $\psi(\Theta)$ függvény kapcsolatának általános alakját kapjuk:

$$q^{diff}(\Theta) = RT \ln \left\{ \frac{\psi(\Theta) - 1}{[\psi(\Theta = 1) - 1]\varphi(\Theta)} \right\} + q^{diff}(\Theta = 1). \tag{21}$$

A differenciális adszorpciós hőnek a teljes borítottsághoz tartozó értéke ($q^{diff}(\Theta = 1)$) egy additív tagot jelent a $q^{diff}(\Theta)$ függvényben, így a függvény alakját nem, de annak abszolút értékét befolyásolja. $q^{diff}(\Theta = 1)$ számítása vagy becslése lényegében azonos egy olyan problémával, amikor egy felület legnagyobb vagy legkisebb energiájú elemét kell számszerűen megjelölni.

A $q^{diff}(\Theta = 1)$ függvény néhány konkrét alakja és alkalmazása

Az előző közleményben[2] igazoltuk, hogy a $p_r \approx 0$ tartományban Henry szakasszal rendelkező izotermaegyenletek (L, T, FG, V, BH, FGT, VT, BHT egyenletek), összefoglaló néven HT egyenletek, általános alakja a következő:

$$\varphi(\Theta) = p_r = \left(\frac{1}{K_x}\right)^{1/m} \frac{\Theta}{(\kappa_x - \Theta^m)^{1/m}} \cdot \exp\left\{ \frac{\beta\Theta^m}{m(\kappa_x - \Theta^m)} - \frac{B\Theta^m}{m} \right\}. \tag{22}$$

Kimutattuk azt is [2], hogy a B, β és m paraméterek mely értékei mellett, milyen izotermaegyenlettel azonos a (22) összefüggés.

Az (1) reláció alapján egyszerűen levezethető, hogy a (22) általános izotermaegyenlethez az alábbi általános $\psi(\Theta)$ függvény tartozik:

$$\psi_x(\Theta) = \frac{\kappa_x^2 - (1 - \beta)\kappa_x\Theta^m}{(\kappa_x - \Theta^m)^2} - B\Theta^m. \tag{23}$$

Helyettesítsük a (22) és (23) összefüggéseket a (21) egyenletbe, így rendezés után kapjuk:

$$q_x^{diff}(\Theta) = RT \ln\{A f_1(\Theta) f_2(\Theta)\} + \frac{RT}{m} f_3(\Theta) + q^{diff}(\Theta = 1), \tag{24}$$

ahol

$$A = \frac{(K_x)^{1/m}(\kappa_x - 1)^2}{\kappa_x(1 + \beta) - 1 - B(\kappa_x - 1)^2}, \tag{25}$$

és

$$f_1(\Theta) = [\kappa_x(1+\beta) - \Theta^m][\kappa_x - \Theta^m]^{-1} - B(\kappa_x - \Theta^m), \tag{26}$$

továbbá

$$f_2(\Theta) = (\kappa_x\Theta^{-m} - 1)^{\frac{1}{m}-1}, \tag{27}$$

végül

$$f_3(\Theta) = \Theta^m \left\{ B - \frac{\beta}{\kappa_x - \Theta^m} \right\}. \tag{28}$$

Nézzük meg (24) konkrét explicit alakját, amely a T egyenlethez tartozik. Ekkor

$$\beta = B = 0 \tag{29}$$

és

$$0 < m < 1. \tag{30}$$

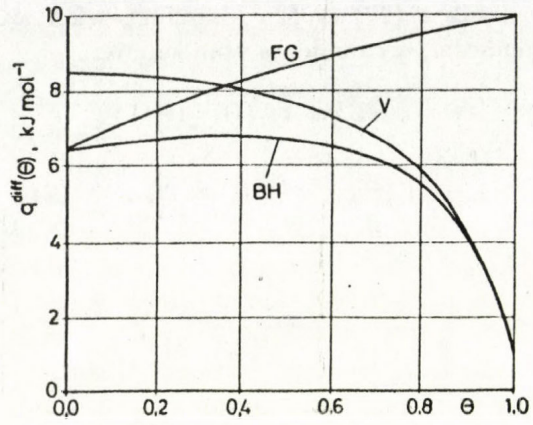
Így (24)-ből kapjuk:

$$q_T(\Theta) = RT \ln \left\{ [(\kappa_T - 1)^{-1}(\kappa_T\Theta^{-m} - 1)]^{\frac{1}{m}-1} \right\} + q^{diff}(\Theta = 1), \tag{31}$$

ahol, mint ismeretes[2]

$$\kappa_T = 1 + 1/K_T. \tag{32}$$

Hasonlóan vezethető le (24)-ből valamennyi HT egyenlethez tartozó konkrét $q_x^{diff}(\Theta)$ függvény. Ezek közül 3–3 összefüggést tüntettünk fel a 2. és 3. ábrákon. A 2. ábrán a homogén felületre érvényes $q_{FG}^{diff}(\Theta)$, $q_V^{diff}(\Theta)$ és $q_{BH}^{diff}(\Theta)$ függvényeket ábrázoltuk, amelyeket az ábraszövegben feltüntetett paraméterértékek mellett a (24) összefüggésből számítottuk. Természetes, hogy a DAH homogén felületen sem állandó, ha a laterális kölcsönhatásokat és a mobilitásból adódó (6)-ban szereplő tényezőket az FG, V és BH egyenletek koncepciójával figyelembe vesszük. Látható, hogy laterális kölcsönhatások (U_l) a borítottsággal növekvő $q_{FG}^{diff}(\Theta)$ függvényt követelnek, míg



2. ábra

A Fowler-Guggenheim (*FG*), a Volmer (*V*) és deBoer-Hill (*BH*) izotermaegyenletekhez tartozó és a (24) összefüggés szerint számított $q^{diff}(\Theta)$ függvények. A függvények paraméterei:

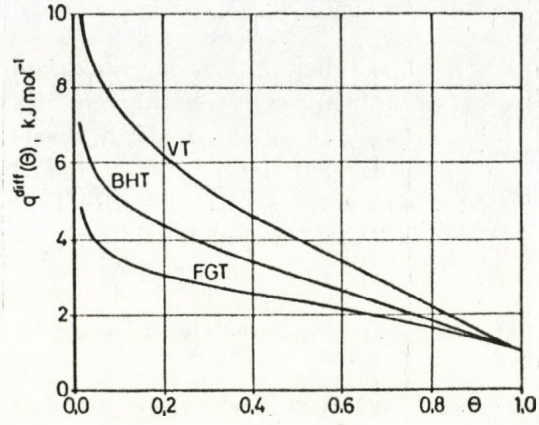
FG: $m = 1$; $\beta = 0$; $B = 0{,}6$; $K_{FG} = \frac{1}{\kappa_{FG}-1}\exp(-B)$; $\kappa_{FG} = 1{,}2$; $q^{diff}(\Theta = 1) = 1{,}0$ kJ mol^{-1}

V: $m = 1$; $\beta = 1$; $B = 0$; $K_V = \frac{1}{\kappa_V - 1}\exp\left(\frac{1}{\kappa_V - 1}\right)$; $\kappa_V = 1{,}2$; $q^{diff}(\Theta = 1) = 1{,}0$ kJ mol^{-1}

BH: $m = 1$; $\beta = 1$; $B = 0{,}6$; $K_{BH} = \frac{1}{\kappa_{BH}-1}\exp\left\{\frac{1}{\kappa_{BH}-1} - B\right\}$; $\kappa_{BH} = 1{,}2$; $q^{diff}(\Theta = 1) = 1{,}0$ kJ mol^{-1}; $RT = 2{,}0$ kJ mol^{-1}

a mobilitáshoz csökkenő $q_V^{diff}(\Theta)$ függvény tartozik. Ennek oka az, hogy a kölcsönhatás nélküli mobil réteg mellett a (6) összefüggésben a vibrációs tag energia-„emésztését" nem pótolják az $U_0 + \Delta U_{kin}$ tagokhoz kapcsolt exoterm effektusok. A $q_{BH}^{diff}(\Theta)$ függvény, amely mind a laterális kölcsönhatásokat, mind a mobilitást figyelembe veszi, a két hatás eredőjeként szélső értéken halad át, de széles Θ-tartományban csaknem állandó, és csak a nagyobb borítottságoknál válik uralkodóvá a mobilitásból adódó csökkenés. E $q^{diff}(\Theta)$ függvények jellegében gyökeres változás következik be, ha az adszorpció heterogén felületen ($0 < m < 1$) játszódik le. A 3. ábrán jól látható, hogy a heterogenitás lényegében minden más hatást „elnyom" és a borítottsággal csak csökkenő $q^{diff}(\Theta)$ függvények alakulnak ki, igazodva ahhoz az általános fizikai képhez, hogy a különböző potenciálú felületelemek, statisztikus értelemben, a csökkenő potenciálok sorrendjében telítődnek.

Végül a 4. ábrán azt mutatjuk be, hogy az előző közleményben[2] részletesen tárgyalt helyettesítési elv a $q^{diff}(\Theta)$ függvényeken is megmutatkozik. Kimutattuk[2], hogy a metán NUXIT–AL aktívszénen 20°C-on mért[4] adszorpcióját *T* és *BHT* egyenletekkel, azonos *m* paraméter mellett, egyaránt le lehet írni, s így valószínű, hogy az adszorpció egy kölcsönhatásokkal járó mobil réteget (egy reális kétdimenziós gázt) eredményez. A számítási és elvi hibahatárokon belül egyező $q_T^{diff}(\Theta)$ és $q_{BHT}^{diff}(\Theta)$ függvények szintén ezt a feltételezést támasztják alá.



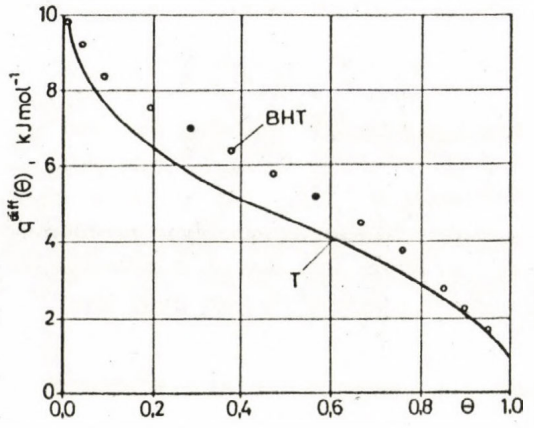
3. ábra

A *VT*, *BHT* és *FGT* izotermaegyenletekhez tartozó és a (24) összefüggés szerint számított $q^{diff}(\Theta)$ függvények. A függvények paraméterei:

VT: $m = 0{,}5$; $\kappa_{VT} = 1{,}9$;

BHT: $m = 0{,}5$; $B = 0{,}6$; $\kappa_{BHT} = 1{,}9$;

FGT: $m = 0{,}5$; $B = 0{,}6$; $\kappa_{FGT} = 1{,}2$; $q^{diff}(\Theta = 1) = 1{,}0$ kJ mol^{-1}; $RT = 2{,}0$ kJ mol^{-1};



4. ábra

A metán NUXIT–AL szénen 20°C-on mért[4] izotermájából, a *BHT* és *T* egyenletnek megfelelően a (24) összefüggés szerint számított $q^{diff}(\Theta)$ függvények. A függvények paraméterei:

BHT: $m = 0{,}570$; $K_{BHT} = 7{,}526$; $\kappa_{BHT} = 1{,}505$; $B = 0{,}645$; $\varphi = 1{,}058$

T: $m = 0{,}570$; $K_T = 11{,}395$; $\kappa_T = 1{,}0877$; $q^{diff}(\Theta = 1) = 1{,}0$ kJ mol^{-1}

Összegzésként már csak azt a reményünket kívánjuk kifejezni, hogy a $\psi(\Theta)$, ill. $\psi(p_r)$ függvénnyel és annak fizikai tartalmával talán sikerült egy olyan egységesebb szemléletre utalni, amelyről közleménysorozatunk bevezetésében[1] említést tettünk.

Összefoglalás

Az egységes tárgyalás alapjául szolgáló $\psi(\Theta)$ függvényről kimutattuk, hogy az a differenciális adszorpciós hővel ($q^{diff}(\Theta)$) is egyértelmű matematikai kapcsolatba hozható. E kapcsolat konkrét explicit alakját határoztuk meg olyan adszorpciós folyamatokra, amelyeket Henry szakasszal rendelkező izotermaegyenletekkel (*HT* egyenletekkel) lehet leírni. Így megállapítottuk, hogy lokalizált, de laterális kölcsönhatásokkal rendelkező adszorpciós réteghez növekvő, csak mobilis réteghez csökkenő, míg mindkét tulajdonsággal rendelkező réteghez szélső értéken átmenő $q^{diff}(\Theta)$ függvény tartozik, ha a felület homogén. Heterogén felületeken a fenti hatásokat a heterogenitás „elnyomja" és a borítottság növekedésével — függetlenül a mobilitástól és a laterális kölcsönhatásoktól — egyértelműen csökkenő $q^{diff}(\Theta)$ függvény alakul ki. Ez összhangban van azzal a fizikai képpel, amely szerint a heterogén felületet véges számú, különböző energiájú homogén elemből felépítettnek tekintjük, és így a teljes borítottság, statisztikai értelemben, a csökkenő potenciálok sorrendjében alakul ki.

A unified interpretation of physical adsorption, III. The explanation of the differential heat of adsorption. *J. Tóth*

It has been proved that the function $\psi(\Theta)$, as a basic relation for the uniform interpretation of physical adsorption, can be brought into direct mathematical connection with the differential heat of adsorption (DHA). The explicit form of this function has been determined for adsorption processes which can be described by isotherm equations with Henry's region. So it has been demonstrated that, on homogeneous surfaces, an increasing function of DHA belongs to a localized layer with interactions, while a decreasing one corresponds to a mobile layer without interactions and a function of DHA with a limiting value is attributed to a mobile layer with interactions. These characters of the DHA function disappear on heterogeneous surfaces and, independent of the mobility and interactions, a decreasing function of DHA is operative. This result is in accordance with the physical picture concerning the structure of a heterogeneous surface: it is constructed from homogeneous paths of different adsorptive potentials and so the total coverage, in the statistical sense is formed in decreasing order of adsorptive potentials.

IRODALOM

[1] *Tóth J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *98.* 211. 1992.

[2] *Tóth J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *98.* 249. 1992.

[3] *S. Ross, I.P. Olivier*: On Physical Adsorption Interscience Publishers, New York, 1964.

[4] *L. Szepesy, V. Illés*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *35.* 37. 1963.

Miskolc, MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriuma
Érkezett: 1992. IV. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IV. 24.

Fej–láb és fej–fej polisztirolfilm termo- és fotooxidációjának vizsgálata*

IRING Rezsőné, SZESZTAY Andrásné és STIRLING András
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, H-1525 Budapest, Pf. 17.

TÜDŐS Ferenc
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, H-1525 Budapest, Pf. 17. és ELTE Kémiai Technológia Tanszék, H-1518 Budapest 112. Pf. 32.

Az ipari polisztirol (PS) fotooxidációja számos műszaki probléma forrása. A folyamatot ezért az utóbbi 40 évben sok szerző vizsgálta mind tisztán tudományos, mind gyakorlati indíttatással[1].

Ismeretes, hogy a kémiailag tiszta PS nem abszorbeál a földi napenergia-tartományban. A kutatások céljaként ezért részben a fotooxidációt iniciáló kromofor csoportok szerkezetének[2–5] és képződésének[6] felderítését, részben a teljes folyamat mechanizmusának és kinetikájának tisztázását lehet megjelölni[1,7–9].

A PS termikusan iniciált oxidációját kevésbé tanulmányozták[10–13], jóllehet a polimer feldolgozásakor a folyamat végbemegy, miközben olyan kromoforok képződnek, amelyek később a fotooxidációt iniciálják[6].

A termikus oxidációra közölt eredmények gyakran ellentmondásosak[10,13,14]. A PS termo- és fotooxidációja mechanizmusának hasonló és eltérő vonásaira vonatkozó ismeretek ugyancsak korlátozottak és gyakran oldatban vagy modellvegyületeken végzett kísérletekből származnak[10,15,16].

A fej–láb szerkezetű, általánosan ismert, az ipari polimerizáció során nyert polisztirol mellett Vogl és munkatársai[17] fej–fej szerkezetű polimert is előállítottak (FF–PS). Ez utóbbi termo- és fotooxidációs viselkedése alig ismert[18].

Jelen munkánkban beszámolunk a bruttó oxigénfelvétel és néhány termék képződéskinetikájának a változásáról, valamint a móltömegeloszlás változásáról PS és FF–PS filmek termo- és fotooxidációjában.

* A közlemény a „Fej–fej és fej–láb szerkezetű poliolefinek oxidációjának összehasonlítása" témában Otto Vogl professzorral (Polytechnic University, Brooklyn, USA) végzett együttműködéses kutatási munkánkon alapszik.

Kísérleti rész

Polimer: tisztított kereskedelmi Kristen 144-et (PS)[14], valamint [17] szerint szintetizált FF–PS-t használtunk. A polimereket egy korábbi közleményünkben[14] jellemeztük.

Az oxidáció kivitelezése, körülmények

1. Termikus oxidáció

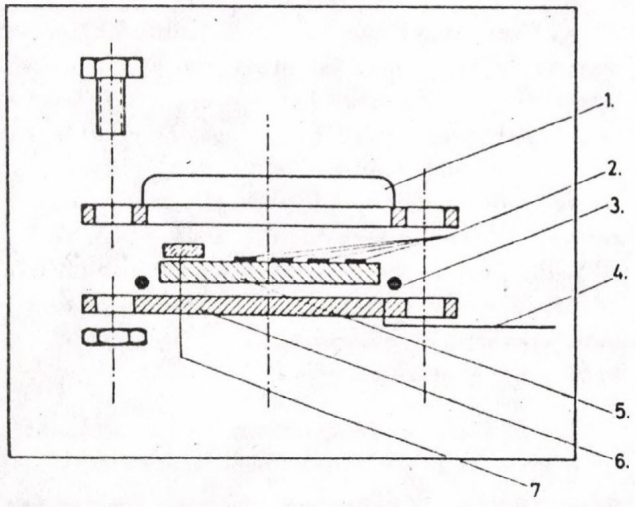
Az oxidációt egy korábban ismertetett berendezésben[19] végeztük, amely alkalmas az oxigénfelvételi kinetika meghatározására.

2. Fotooxidáció

A fotooxidációban elnyelődő oxigénmennyiség követésére speciális mintatartót terveztünk, amelyet a termikus oxidációban használt mérőberendezéshez kapcsoltunk. A mintatartó elrendezése az 1. ábrán látható. 4 Filmmintát, valamint adszorbenst (BaO) tartalmazó edényt helyeztünk egy alumíniumtömbre (a BaO megköti az oxidációban képződő széndioxot és vízgőzt). A tömböt kvarctetővel ellátott mintatartóba helyeztük. A mintatartót és az összehasonlító edényt 30°C-os vízfürdőbe merítettük. Sugárforrásként HgO 250 lámpát alkalmaztunk. A sugárforrás és a reakcióedény távolsága 330 mm volt. Az oxidáció körülményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat
Az oxidáció körülményei

	Termikus oxidáció	Fotooxidáció
Hőmérséklet, °C	160–190	30
O_2 nyomás, kPa	6–101	101
Filmvastagság, μm	20–150	50



1. ábra

Mintatartó, a fotooxidáció követésére

1. kvarcablak, 2. minta, 3. tömítés, 4. vákuum/oxigén bevezetés, 5. Al-tömb, 6. reakcióedény acél alsó része, 7. Petri-csésze BaO-dal

Módszerek

A minták ill. a folyamatok jellemzésére a 2. táblázatban leírt módszereket használtuk.

2. táblázat

Vizsgálati módszerek

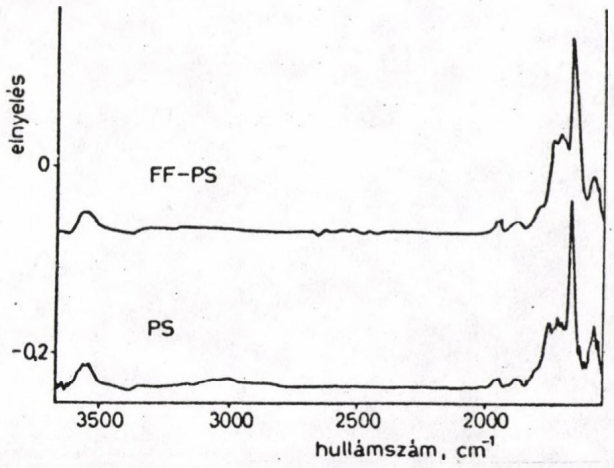
Tulajdonság	Módszer/Hivatkozás
Oxigénfelvételi kinetika	gáz-volumetria[19]
Karboxilcsoport-koncentráció	acidi-alkalimetria[20]
Karbonil- és hidroxilcsoport--koncentráció	FT-IR spektrometria
Molekulatömeg-eloszlás	GPC[21]

A karbonil- és hidroxilcsoport-képződés jellemzésére felvettük a polimerek IR spektrumát BOMEM MB 102 FTIR berendezésben. A termikusan oxidált filmek KBr-pasztillán helyezkedtek el, míg a fotooxidáltak önhordóak voltak.

A spektrumok értékelése: a kezeletlen filmek spektrumát kivontuk az oxidáltakéból, amikor is különbségi spektrumot nyertünk. Az oxidációt jellemző választott csúcsnak a különbségi spektrumból meghatározott integrált intenzitását elosztottuk a kiindulási polimer koncentrációját jellemző referenciacsúccsal. E célra a ν = 1944 cm^{-1}-nél jelentkező csúcsot találtuk alkalmasnak.

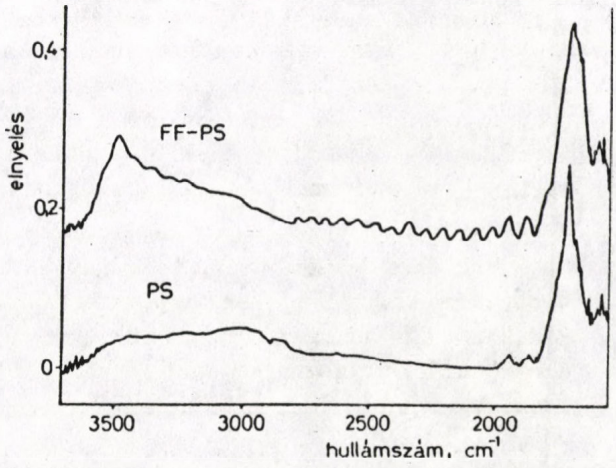
A termo- ill. fotooxidáció követésére választott abszorpciós csúcsokat a 2. ill. 3. ábrán mutatjuk be.

A GPC méréseket Waters ALC–GPC–201 berendezésen végeztük, amely két detektorral van felszerelve: RI 400 és UV 404; az utóbbiban 254 nm-es szűrőt alkalmaztunk[14].



2. ábra

PS és FF–PS termikus oxidációjában képződő oxidált szerkezetek jellemzésére választott IR sávok.



3. ábra

Az oxidált szerkezeteket jellemző IR sávok PS és FF–PS fotooxidációjában.

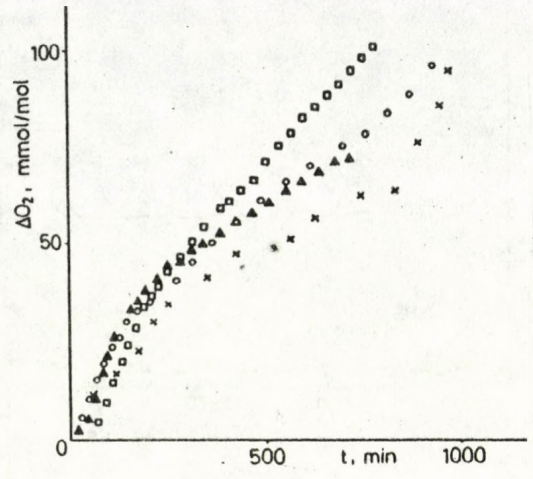
Kísérleti eredmények

Oxigénfelvételi kinetika

Vizsgáltuk az oxigénfelvételi kinetikát PS esetén, szélesebb nyomás- és filmvastagság-tartományban, 190°C-on. A 4. ábrán a különböző nyomáson felvett oxigénfelvételi görbéket mutatjuk be. Látható, hogy 6,6 kPa nyomáson az oxigénfelvétel indukciós periódusa nagyobb, mint az efölötti nyomásokon, azonban ≈10 kPa felett a görbék kezdeti szakasza már lényegében nem különbözik egymástól. További kísérleteinket 101 kPa nyomáson végeztük.

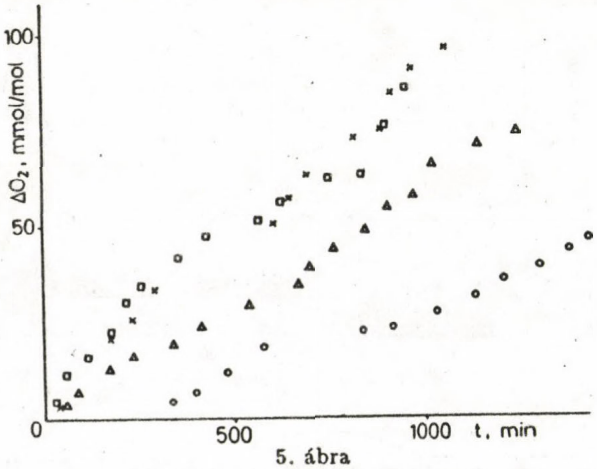
Az 5. ábrán a különböző vastagságú minták oxigénfelvételi kinetikai görbéit mutatjuk be.

Az oxidáció sebessége a kezdeti periódusban ~50 μm felett a mintavastagsággal csökken, tehát a termikus oxidáció diffúzió-szabályozott.



4. ábra

Az oxigénfelvétel időfüggése PS termikus oxidációjában különböző oxigénnyomásnál (190°C, 50 μm filmvastagság). × 101 kPa; ○ 26,58 kPa; ▲ 10,634 kPa; □ 6,65 kPa.



5. ábra

Az oxigénfelvétel időfüggése különböző vastagságú PS filmek termikus oxidációjában (190°C, 101 kPa). × 20 μm; □ 50 μm; △ 90 μm; ○ 150 μm.

További kísérleteinket ezért 50 μm-es filmeken végeztük.

A 6. ábrán a PS és FF–PS különböző hőmérsékleten felvett kinetikai görbéit mutatjuk be. A kinetikai görbék jellege hasonló, az oxigénfelvétel sebessége azonban FF–PS esetén nagyobb. A kinetikai görbék több folyamat eredőjét tükrözik (gyökös oxidáció, inhibeált oxidáció, esetleg szerves illó anyag képződése). A görbéken nyíllal jelölt helyeken a reakcióteret vákuummal leszívattuk, majd újratöltöttük oxigénnel. Az atmoszféracsere — különösen a FF–PS esetén — határozott sebességnövekedést okozott.

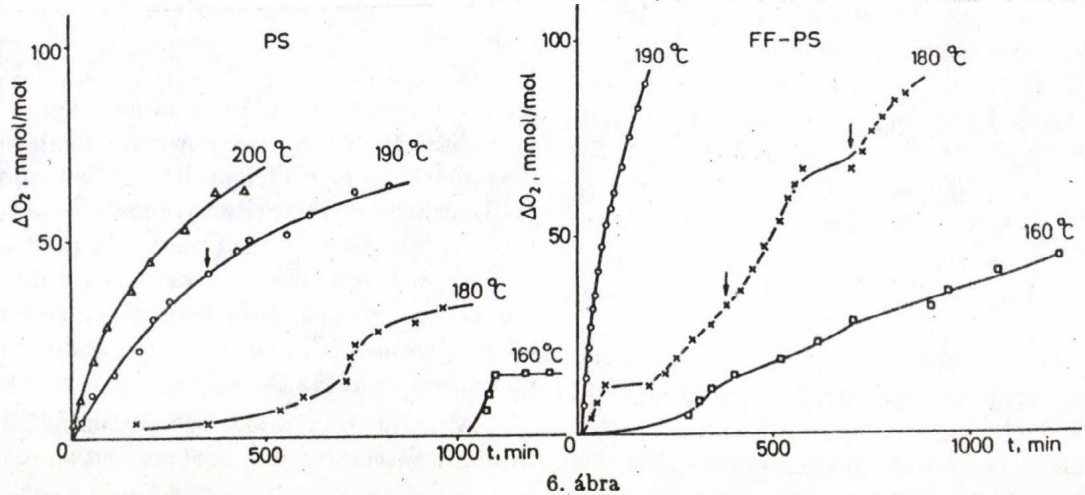
A 7. ábrán az oxigénfelvétel időfüggése látható PS és FF–PS fotooxidációja esetén. A kinetikai görbe mindkét polimer esetén lassuló jellegű. A FF–PS fotooxidáció sebessége lényegesen meghaladja a PS-ét és atmoszféracsere esetén a fotooxidáció sebessége megnövekszik.

Oxigéntartalmú csoportok képződése

A =CO és –OH csoportok koncentrációjának változását az IR spektrum jelölt sávjai (lásd 2. és 3. ábra) intenzitásváltozásával követtük. A spektrumok azonban a termo- és fotooxidáció mechanizmusának különbségére is utalnak.

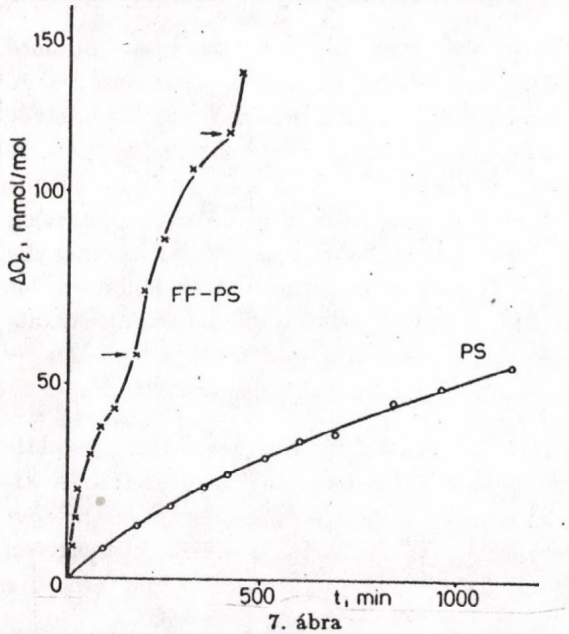
A termooxidált polimerek spektrumában a 1650–1845 cm^{-1} tartományban széles elnyelési sáv jelentkezik 1685 cm^{-1}, 1730 cm^{-1} és 1770 cm^{-1} maximumokkal. A sáv legalább három különböző szerkezetű karbonilcsoporthoz tartozik.

A fotooxidált polimerek spektruma a karboniltartományban kevésbé összetett: egy erőteljes sáv látható ~1740 cm^{-1} maximummal (lásd 3. ábra).



6. ábra

Az oxigénfelvétel időfüggése PS és FF–PS termikus oxidációjában, különböző hőmérsékleteken (101 kPa oxigénnyomásnál, 50 μm filmvastagság).



7. ábra

Az oxigénfelvétel időfüggése PS és FF–PS fotooxidációjában, (30°C, 101 kPa, 50 μm).

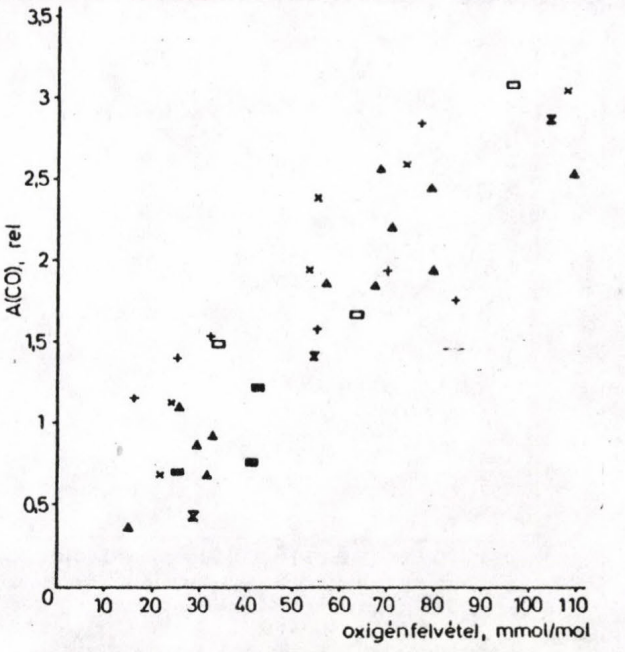
A termooxidált polimerek IR spektruma –OH-tartományában jól definiált sáv látható, amelynek maximuma a PS esetén 3545 cm^{-1}, míg a FF–PS-nél 3568 cm^{-1}. E sávok minden valószínűség szerint fenolos –OH-hoz tartoznak.

A fotooxidált polimerek IR spektrumában, a 2780–3650 cm^{-1} tartományban, egy nagyon széles sáv látható különböző szerkezetű –OH-csoportok energia-abszorbciója következményeként (lásd 3. ábra).

Meghatároztuk e csúcsok integrált relatív intenzitását és vizsgáltuk alakulásukat a bruttó oxigénfelvétel (konverzió) függvényében.

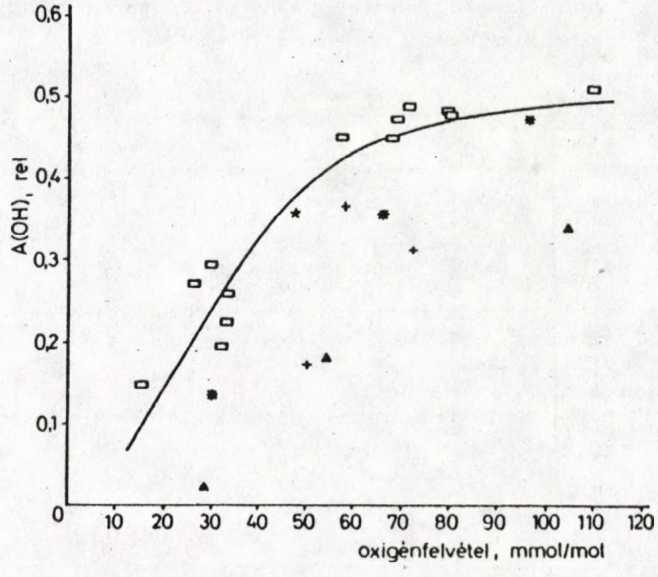
A 8. ábrán a karbonilcsoportokra jellemző, a polimer koncentrációra vonatkoztatott integrálabszorpció (A(ΣCO)/A(ν=1944) = A(CO),rel) látható a konverzió függvényében PS termikus oxidációjában, különböző oxidációs körülmények között. Az adatok szórása — a vizsgált rendszer tulajdonságaiból következően — viszonylag nagy. Világosan látható azonban, hogy a karbonilcsoportok mennyisége ΔO_2-vel arányosan növekszik, függetlenül az oxidáció körülményeitől. Korábban A FF–PS-re is analóg összefüggést kaptunk[14].

A 9. ábrán a PS hidroxiltartományban mért relatív integrál abszorpciói (A(ΣOH)/A (ν = 1944) = A(OH),rel) láthatók a konverzió függvényében, különböző oxigénnyomáson. Az –OH-csoport képződési sebessége függ az oxigénnyomástól. Kis nyomáson (6,65 kPa) a folyamat kezdeti szakaszában alig képződik –OH, míg 101 kPa-nál a legnagyobb sebesség $t = 0$ időponthoz tartozik. Az azonos konverzióra eső relatív



8. ábra

Az A(CO),rel érték változása a konverzió függvényében PS különböző körülmények között végbemenő termooxidációjában. (■ 160°C, 101 kPa, 50 μm; + 180°C, 101 kPa, 50 μm; ▲ 190°C, 101 kPa, 50 μm; □ 190°C, 101 kPa, 20 μm; × 190°C, 101 kPa, 50 μm; × 190°C, 6,7 kPa, 50 μm)

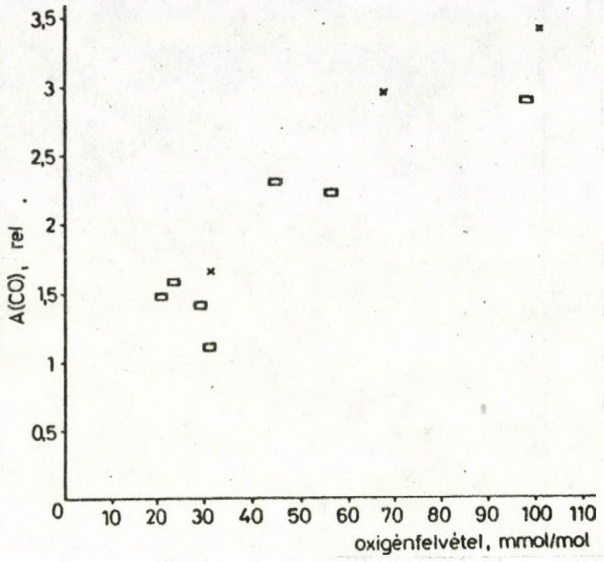


9. ábra

Az A(OH),rel érték konverziófüggése PS termikus oxidációjában, különböző oxigénnyomásnál (190°C, 50 μm). (* FF–PS-re vonatkozó adat). □ 101 kPa; ▲ 6,65 kPa; + 10,63 kPa; * 26,6 kPa.

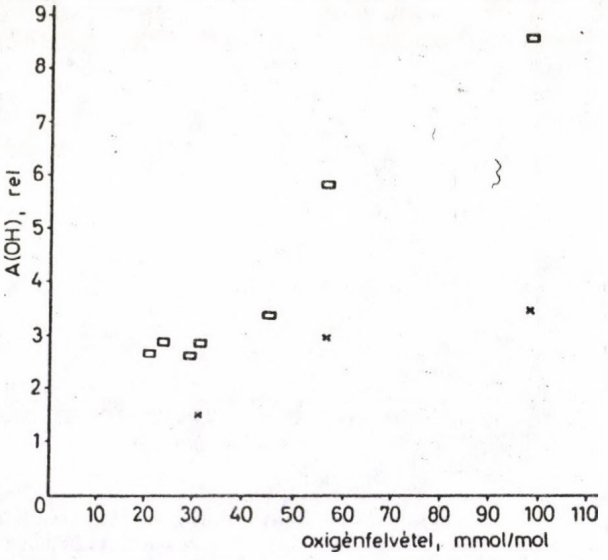
–OH értéke kis nyomáson szignifikánsan alacsonyabb.

Bár az adatok szórása nagy, megkockáztatjuk azt az állítást, hogy az összefüggés nem lineáris. A nagy nyomású görbén bejelöltünk egy FF–PS-re vonatkozó értéket is. Látható, hogy az adat nem különül el a PS-re vonatkozó értékektől.



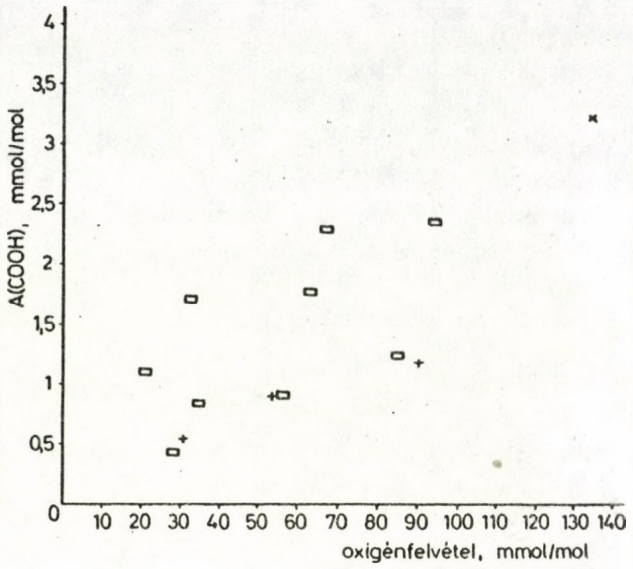
10. ábra
Az A(CO),rel konverziófüggése PS és FF-PS fotooxidációjában. □ PS; × FF-PS.

A karbonilcsoport fotooxidációban mért relatív integrálabszorpciójának konverziófüggése a 10. ábrán látható, mindkét polimerre. A görbe nem lineáris, telítési görbe jellegű és nem függ szignifikánsan a polimer szerkezetétől.



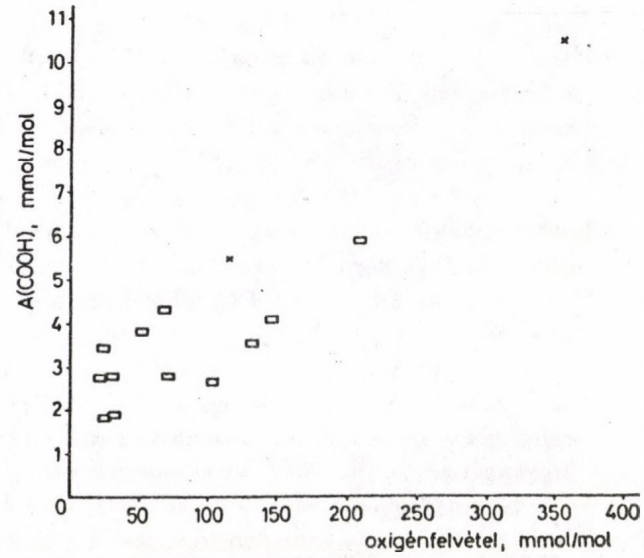
11. ábra
Az A(OH),rel konverziófüggése PS és FF-PS fotooxidációjában. □ PS; × FF-PS.

A 11. ábrán a fotooxidációban nyert A(OH), rel adatokat mutatjuk be, mint ΔO_2 függvényét. Az eddigiektől eltérően az A(OH),rel vs ΔO_2 nem írható le ugyanazzal a görbével a két polimerre. A PS-ben az –OH csoportok koncentrációja azonos konverziónál nagyobb, mint FF–PS-ben.



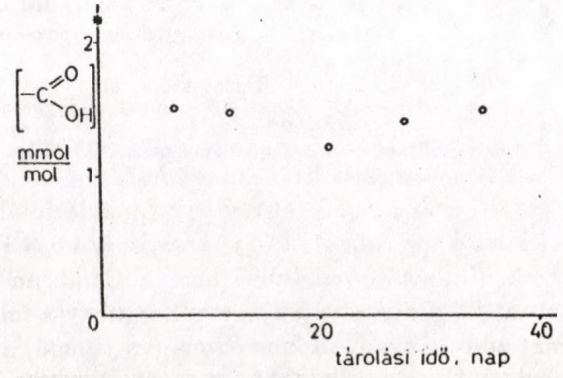
12. ábra
A karboxilcsoport-koncentráció konverziófüggése FF–PS termikus oxidációjában. □ 160°C; + 180°C; × 170°C.

A PS és FF–PS termo- és fotooxidációjában karboxil csoportok is képződnek, mitöbb a FF–PS-ben nagyobb mennyiségben. A 12. ábrán bemutatott görbe alapján úgy tűnik, hogy a folyamat termooxidációban stacionárius jellegű, azaz egyidejűleg a karboxilcsoportok gyors fogyásával kell számolni bomlási és észterképződési folyamatok révén. A fotooxidációban nagyobb mennyiségben képződnek karboxilcsoportok (lásd 13. ábra) és mennyiségük a konverzióval arányosan növekedni látszik. Ez is arra mutat, hogy a termikus reakcióban nagyrészt a dekarboxilezés felelős a karboxilcsoportok [–COOH] fogyásáért.



13. ábra
A karboxilcsoport-koncentráció konverziófüggése PS és FF–PS termikus oxidációjában. □ PS; × FF–PS.

Az adatok szórását mindkét folyamat vizsgálata során igen nagynak találtuk. Felmerült ezért, hogy a képződő karboxilcsoportok egy része az oxidáció és az elemzés közötti „tárolási idő" alatt elbomlik vagy illékony kis molekulákhoz kötődik és eltávozik a filmből. Vizsgáltuk ezért a [–COOH] alakulását PS esetén, az oxidáció utáni tárolási idő függvényében. Az eredmények a 14. ábrán láthatók. Az találtuk, hogy az első héten a karboxilcsoport-koncentráció mintegy 27 %-kal csökken, a továbbiakban azonban már csak lassan változik. Ezzel az észlelt szórások csak részlegesen magyarázhatók és fő okként a bruttó oxigénfelvétel rossz reprodukálhatóságát kell tekinteni.



14. ábra

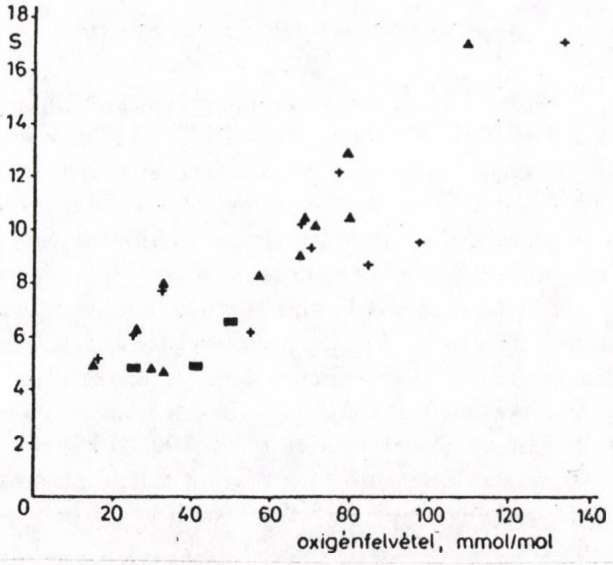
Termooxidált PS karboxilcsoport-koncentrációjának változása az oxidáció és az analízis között eltelt idő függvényében.

Molekulatömeg-eloszlás

Ismeretes, hogy a PS oxidációjában mind tördelődési, mind lánckapcsolódási folyamatok végbemennek[1,13]. Ezért tanulmányoztuk az oxidált polimer oldható részének molekulatömegeloszlását GPC módszerrel, RI detektor alkalmazásával. Az eloszlási görbékből kiszámoltuk az átlagos tördelődési számot: $s = (\overline{M}_{n,0}/\overline{M}_{n,t}) - 1$.

A termooxidációban az oldható molekulatöredékek mennyisége a felvett oxigén mennyiségével arányosan növekszik mindkét polimer esetén, amint ez PS esetén a 15. ábrán látható. Az FF–PS-ben az átlagos törési számot valamivel kisebbnek találtuk azonos konverziónál. Ez azonban valószínűleg nem a nagyobb stabilitással, inkább a FF–PS nagyobb mértékű gélesedésével függhet össze.

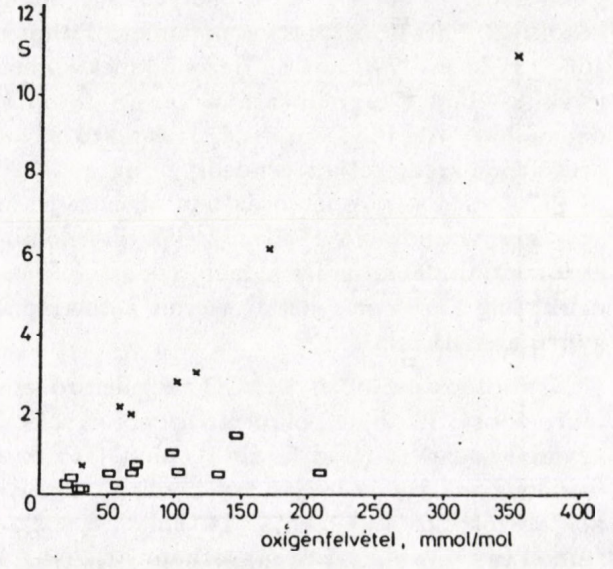
Ismét hangsúlyozni kell[14], hogy az UV detektálás nem alkalmas az oxidált PS-ben és FF–PS-ben végbemenő tördelődési folyamatok jellemzésére. UV detektorral torzított görbét nyerünk: az extinkció nem arányos a tömeggel.



15. ábra

Az átlagos tördelődési szám konverziófüggése PS különböző hőmérsékleteken végbement termikus oxidációjában. ■ 160°C; + 180°C; ▲ 190°C.

Ugyanakkor a görbék lefutásából az oxidáció mechanizmusának bizonyos jellegzetességeire lehet következtetni.



16. ábra

Az átlagos tördelődési szám konverziófüggése PS és FF–PS fotooxidációjában. □ PS; × FF-PS.

A 16. ábrán az s vs. ΔO_2 összefüggés látható a két polimer fotooxidációja esetén. A PS a fotooxidációban alig tördelődik, vagy egyidejűleg gélképződéssel járó molekulakapcsolódás, térhálósodás is lejátszódik, míg a FF–PS esetén lényegesen nagyobb mértékű tördelődés megy végbe.

Az eredmények értékelése

A 6. és 7. ábra alapján megállapítható, hogy a PS és FF–PS oxigénfelvételi kinetikájának jellege lényegében nem különbözik egymástól, a FF–PS azonban azonos hőmérsékleten nagyobb sebességgel oxidálódik. A sebességkülönbség nem a polimerek szerkezetének eltérésére, hanem az FF–PS-ben nagyobb koncentrációban jelenlévő hibahelyekre — főleg kettőskötések (lásd 1. táblázat a [14]-ben) — vezethető vissza. A termikus oxidációban a görbék formája függ a hőmérséklettől. Magas hőmérsékleten (T = 190°C) viszonylag egyszerű, lassuló kinetikájú a folyamat, míg alacsonyabb hőmérsékleten (160–180°C) bonyolultabb kinetikai görbéket kapunk.

Ismeretes, hogy a PS termikus oxidációja öninhibíciós folyamat[11]. Ha az inhibitor koncentrációja bizonyos érték fölé nő, a folyamat lelassul. Az inhibitorkoncentráció csökkenésekor újra gyorsul az oxidáció. Magasabb hőmérsékleten, az inhibíciós hatás általában gyengül[22].

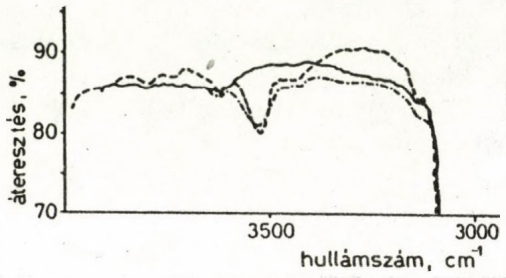
A termikus oxidáció összetett mechanizmusát jelzi a két polimer IR spektrumában megmutatkozó, bonyolult termékszerkezet. A karbonilcsoportok elnyelési tartományában legalább három (2. ábra) abszorpciós maximum látható: 1684, 1720 és 1770 cm^{-1}. Hasonló spektrumot írtak le Rånby és munkatársai a PS fotooxidációjában. Az 1684 cm^{-1}-nél jelentkező sávot acetofenon-szerkezethez rendelik[9], míg az 1730 és 1770 cm^{-1} sáv vonatkozásában nincs teljesen egységes álláspont. A 1730 cm^{-1}-nél történő abszorpciót általában alifás aldehidcsoporthoz rendelik, míg 1775 cm^{-1}-nél [15] szerint ketolaktongyűrű abszorbeál.

A fotooxidációban a =CO-ra jellemző abszorpciós sáv mindkét polimeren azonos és sokkal kevésbé összetett (lásd 3. ábra), mint termikus oxidációban: egy erőteljes sáv dominál, amelynek abszorpciós maximuma 1740 cm^{-1}. A spektrumon egy további széles sáv látható 1022 cm^{-1}-nél.

A két sáv valószínűleg észtercsoporthoz tartozik (C=O és C–O–C vegyértékrezgések). A feltételezést alátámasztja az a tény, hogy a két sáv integrált intenzitásának viszonyát a konverziótól függetlennek találtuk.

Az –OH tartományban jelentkező elnyelési csúcsok mind formájukban, mind hullámhossztartományukban hasonlóak a két polimer esetében és csak az iniciálás módjától (foto- ill. termikus) függenek.

A termikus oxidációban egy jól definiált sávot észleltünk, amely termikusan stabil[14] és valószínűleg monoszubsztituált fenolos –OH-hoz rendelhető. Ezt alátámasztani látszik az a megfigyelés, hogy ha oxidálatlan PS filmet o-krezol gőzterében tartunk, az –OH-tartományban mért abszorpciós csúcs formája és maximuma megegyezik a termooxidációban észlelhetővel, amint ez a 17. ábrán látható.



17. ábra

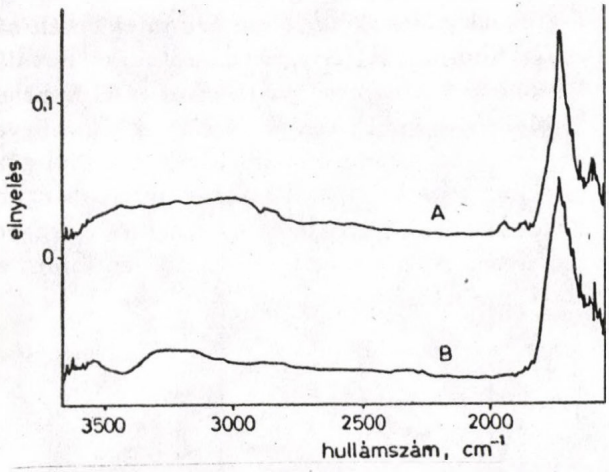
Termooxidált és o-krezol gőzben kezelt oxidálatlan PS-filmek IR spektrumrészlete.

Látható (9. ábra), hogy azonos konverziónál az –OH-tartományban mért elnyelés nagyobb a FF–PS, mint PS esetén, azaz valamivel nagyobb hányadban képződnek fenolos –OH-csoportok. Ezzel összhangban a reakciótér leszívása, majd oxigénnel való újratöltése után az oxidációsebesség nagyobb mértékben növekszik meg FF–PS, mint PS esetén. Az is látható (9. ábra), hogy a képződő OH-csoportok mennyisége azonos konverziónál függ az oxigénnyomástól. Másrészt megfigyelhető (4. ábra) a különböző nyomáson felvett $\Delta O_2 - t$ görbéken, hogy míg kis nyomáson az oxidáció indukciós periódusa hosszabb és kezdeti sebessége kisebb, mint nagyobb nyomásokon, a konverzióval ez a függés megfordul és ΔO_2-vel nő a kisebb nyomásokhoz tartozó oxidáció sebessége. E két eredmény arra utal, hogy a fenolos –OH-csoportok (amelyek az oxidációra inhibitorként hatnak) képződési sebessége az oxigénnyomás függvénye. Az –OH-csoportok valószínűleg a folyamat másodlagos termékei.

Fotooxidációban mindkét polimer spektrumában széles sáv található a 2780–3650 cm^{-1} tartományban, amely különböző szerkezetű –OH-csoportok abszorpciójához rendelhető (3. ábra).

Eltérően a termooxidációban tapasztalttól, a fotooxidációban képződő –OH-szerkezetek termikusan nem stabilak, 170°C-on 2 órán át vákuumban hőkezelve elbomlanak, amint ez a 18. ábrán, PS esetén látható.

Említettük, hogy a molekulatördelődést bemutató $W(\lg M) - \lg M$, másrészt az UV aktivi-

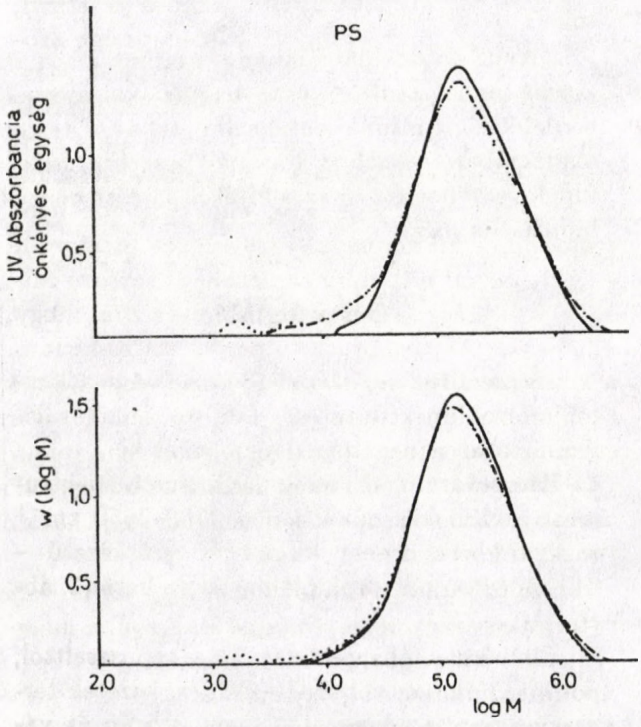


18. ábra

Fotooxidált (a) és fotooxidált, majd vákuumban 170°C-on 24 órán át hőkezelt (b) PS-film IR spektruma (ΔO_2 = 102 mmol/mol).

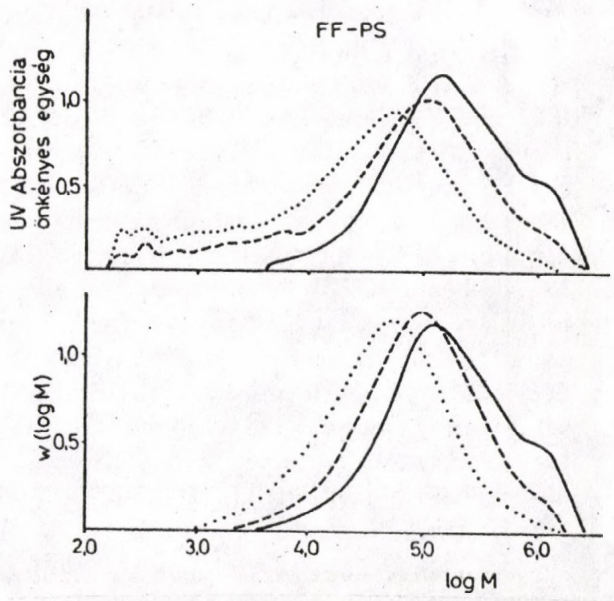
tást jellemző görbék jellegzetesen különböznek. Ezt a tényt PS és FF–PS termooxidációja vonatkozásában korábban elemeztük[14]. Amíg termooxidációban mind a tömeg szerinti, mind az extinkció szerinti eloszlási görbék többé-kevésbé megegyeznek a két polimer esetén, addig a fotooxidációban jellegzetes különbséget tapasztalunk.

A 16. ábrán látható, hogy PS esetén az *s* érték minimális, míg FF–PS esetén lényegesen nagyobb mértékű tördelődés megy végbe.



19. ábra

Fotooxidált és oxidálatlan PS-filmek tömeg- és UV-eloszlási görbéi. — kezeletlen; – · – ΔO_2 = 29,27 mmol/mol; · · · ΔO_2 = 98,01 mmol/mol.



20. ábra

Fotooxidált és oxidálatlan FF–PS filmek tömeg- és UV-eloszlási görbéi. — kezeletlen; – – – ΔO_2 = 31,72 mmol/mol; · · · ΔO_2 = 100,92 mmol/mol.

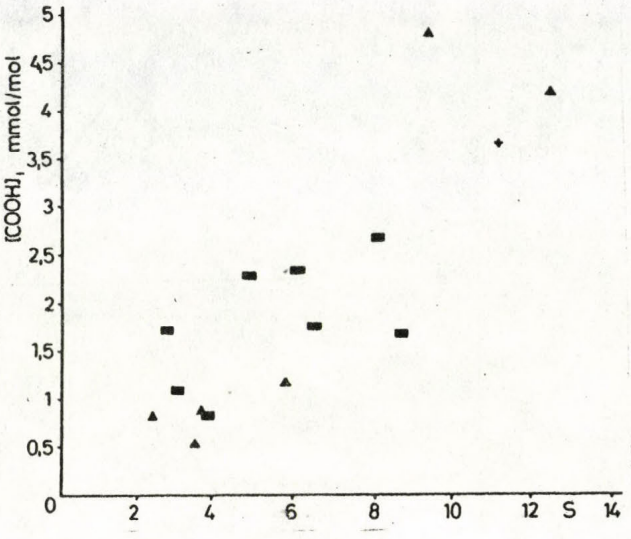
A 19. és 20. ábrán különböző konverzióig oxidált PS és FF–PS minták tömeg-, valamint UV extinkciós-eloszlása látható a molekulatömeg függvényében.

A 19. ábrán jól látható, hogy PS esetén a konverzióval a görbék kevéssé változnak és formájuk, valamint tartományuk lényegében nem különbözik a két detektálási módban. FF–PS esetén, amint ez a 20. ábrán látható, kis mennyiségű, RI-vel nem is detektálható, nagy UV aktivitású molekulatöredékek keletkeznek — oxidált dimer és trimer.

A kísérleti tény minden bizonnyal a FF–PS-ben jelenlévő, láncvégi hibahelyeken történő fotoiniciálással függ össze.

A továbbiakban megvizsgáltuk a képződött funkciós csoportokra jellemző mennyiségek — [–COOH], A(CO),rel, A(OH),rel — és a tördelődés mértéke közötti összefüggéseket. Megjegyezzük, hogy a GPC mérés nem jellemzi a polimer molekulatömeg-változását teljes egészében. A gélképződésre vezető molekulanövekedési folyamatokról nincs független információnk. Az *s* a polimer átlagos lánchosszának változását jellemzi, a polimer oldható frakciójában.

Nem találtunk egyértelmű összefüggést a [–COOH], és az UV detektálással nyert adatok között a PS és FF–PS termikus oxidációjában. Az UV-ben abszorbeáló funkciós csoportok képződése a tördelődési folyamatoktól függetlenül is végbemegy, pl. a láncmenti konjugált kettőskötés vagy ilyen kötéseket tartalmazó keto-lakton

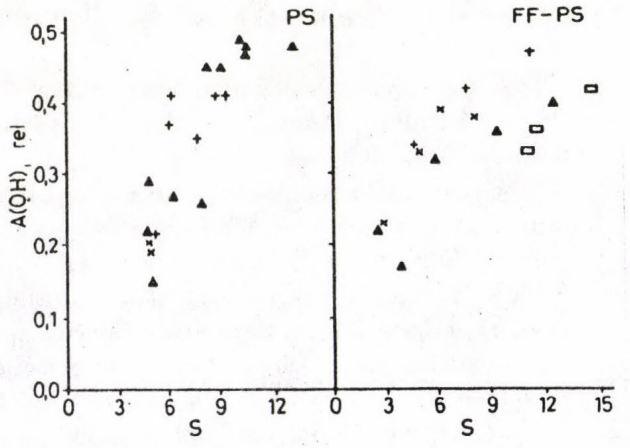


21. ábra

Összefüggés a karboxilcsoport-koncentráció és az átlagos tördelődési szám között FF–PS termikus oxidációjában. ■ 160°C; + 170°C; ▲ 180°C.

csoportok kialakulása révén, amint ezt PS fotooxidációja esetén leírták[15].

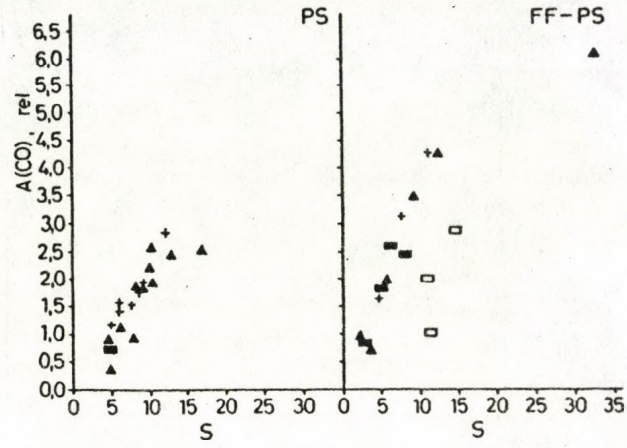
A nagy szórás ellenére bizonyos korreláció van a karboxilcsoportok és a tördelődést jellemző *s* mennyiség között, amint ez a 21. ábrán a FF–PS példáján látható. Megjegyezzük, hogy azonos konverziónál mintegy feleannyi karboxilt találtunk a PS-ben, mint a FF–PS-ben. A [–COOH] = f(s) összefüggés azt is mutatja, hogy a lánctöréseknek csak egy kisebb hányadát kíséri karboxilcsoport-képződés, eltérően a polietilénnél tapasztaltaktól[23].



22. ábra

Összefüggés az A(OH),rel érték és az átlagos tördelődési szám között PS és FF–PS termikus oxidációjában. Baloldal: × 160°C; + 180°C; △ 190°C, jobboldal: × 160°C; + 170°C; △ 180°C; □ 190°C.

A hidroxiltartományban mért IR abszorpció és az *s* mennyiség közötti összefüggést a 22. ábrán mutatjuk be. A mennyiségi arányok — a karboxil esetén tapasztalttól eltérően — közel megegyeznek a két polimer esetén, ami egyben azt is jelzi, hogy a A(OH),rel értékét a karboxil-OH-csoportok abszorpciója jelentősen nem befolyásolja.



23. ábra

Összefüggés az A(CO),rel érték és az átlagos tördelődési szám között PS és FF–PS termikus oxidációjában. Baloldal: ■ 160°C; + 180°C; ▲ 190°C, jobboldal: ■ 160°C; + 170°C; ▲ 180°C; □ 190°C.

A 23. ábrán az A(CO),rel értékek láthatók az átlagos tördelődési szám függvényében a PS és FF–PS termikus oxidációjában. Az összefüggés első közelítésben lineárisnak tekinthető. Az eredmény azt sugallja, hogy a karbonilcsoport-képződés és a lánctördelődés kapcsolt folyamatok.

A PS fotooxidációjában — amint azt a 16. ábrán bemutattuk — csak nagyon kis mértékű tördelődést tudtunk detektálni, tehát a termooxidációban találthoz hasonló összefüggések a funkióscsoportok és az *s* értékek között nem állapíthatók meg.

Összefoglalás

Vizsgáltuk fej–láb (PS) és fej–fej (FF–PS) polisztirolfilmek termo- és fotooxidációját. A folyamatokat a bruttó oxigénfelvétel (konverzió), az IR spektrum, a molekulatömegeloszlás, valamint a karboxilcsoport-koncentráció meghatározásával követtük.

A folyamat mechanizmusa függ az iniciálás (termikus vagy foto-) módjától. Azonos módon iniciált oxidációban a mechanizmus alig függ a polimer minőségétől, ugyanakkor a FF–PS lényegesen nagyobb sebességgel oxidálódik, mint a PS. Ennek oka nem a polimerek szerkezeti különbsége, hanem a FF–PS-ben lévő hibahelyek — elsősorban a kettőskötések — nagyobb koncentrációja.

A termikus oxidációban legalább három különböző szerkezetű karbonil-, fenolos hidroxil- és kismennyiségű karboxilcsoportot detektáltunk. A karboxilkoncentráció a konverzió függvényében telítési jellegű görbét mutatott.

Megállapítottuk, hogy a fenolos hidroxilcsoport koncentrációja kissé növekszik az oxigénnyomással (p), így nagyobb konverzióknál az oxidációsebesség p-vel kissé csökken (nagyobb mértékű öninhibíció). A termikus oxidációban végbemenő tördelődést és a karboxilcsoport képződést kapcsolt folyamatoknak találtuk.

A fotooxidációban hidroperoxid-, karboxil- és főleg észter-karbonilcsoportok detektálhatók. E folyamatban a PS csak elenyésző mértékben tördelődik, míg a FF–PS-ből oxidált dimerek és trimerek szakadnak le.

Studies on the thermo- and photooxidation of head-to-tail and head-to-head polystyrene films *M. Iring, M. Szesztay, A. Stirling* and *F. Tüdős*

A study was made on the thermo- and photooxidation of head-to-tail (PS) and head-to-head (HH–PS) polystyrene films.

The process was followed by the determination of overall oxygen uptake (conversion), IR spectrum, molecular mass distribution and carboxyl group concentration.

The mechanism of the process depends on the way of initiation (thermal or photo). In the process initiated in the same way, the mechanism hardly depends on the structure of the polymer, but the oxidation of HH–PS is much faster. This can be ascribed to the higher concentration of structural defects (mainly double bonds) in HH–PS and not to the difference in the structure of the polymers.

In thermal oxidation, at least three carbonyl groups of different structures, phenolic hydroxyl groups and a small quantity of carboxyl groups could be detected. The carboxyl concentration as a function of conversion results in a curve of saturation character.

The concentration of phenolic hydroxyl groups was found to slightly increase with the oxygen pressure (p), thus the rate of oxidation slightly decreases with p (more pronounced autoinhibition). The fragmentation taking place during thermal oxidation and the carbonyl formation are connected to each other.

In photooxidation, hydroperoxide, carboxyl and mainly esteric carbonyl groups can be detected. PS is fragmented very slightly in this process, while oxidized dimers and trimers are eliminated from HH–PS.

IRODALOM

1a Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 16, pp. 180-193. John Wiley and Sons, 1989.

1b Degradation and Stabilization of Polymers, Vol.1. Chapters 1. 2. Ed. by H.H.G. Jellinek, Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York, 1983.

2 *G. Mood, D.H. Solomon, R.I. Willing*: Macromolecules, *21.* 857. 1988.

3 *N.A. Weir, P. Kutok, K. Whiting*: Polym. Degrad. Stab., *24.* 247. 1989.

4 *G. Moad, D.H. Solomon, R.I. Willing*: Macromolecules, *21.* 855. 1988.

5 *W. Klopffer*: Eur. Polym. J., *11.* 203. 1975.

6 *G. Geuskens, P. Bastin, Q. Lu Winh, M. Rens*: Polym. Degrad. Stab., *3.* 295. 1980-81.

7 *N. Grassie, N.A. Weir*: J. Appl. Polym. Sci., *9.* 987. 1965.

8 *B. Rånby, J.F. Rabek*: J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., *35.* 243. 1979.

9 *G. Geuskens*: in Development in Polym. Degrad. Ed. by N. Grassie, Vol. 3, Chapter 7. pp. 207, Applied Science Publishers, London, 1981.

10 *H.C. Beachell, L.H. Smiley*: J. Polym. Sci., Part A-1, *5.* 1635. 1967.

11 *L. Dulog, K.H. David*: Makromol. Chem., *145.* 67. 1971.

12 *H.H.G. Jellinek, S.N. Lipovac*: Macromolecules, *3.* 231. 1970.

13 *V.M. Goldberg, V.N. Esenin, G.E. Zaikov*: Vysokomol. Soedin. *A28.* 1634. 1986.

14 *M. Iring, E. Földes, M. Szesztay, F. Tüdős*: J. Macromol. Sci.-Chem., *A27.* 1657. 1990.

15 *J. Lucki, J.F. Rabek, B. Rånby*: J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., *35.* 275. 1979.

16 *B. Dickens, J. Marchal*: Polym. Degrad. Stab., *6.* 211. 1984.

17 *L.S. Corley, H. Inoue, M. Helbig, O. Vogl, K. Seki, D. Tirrell*: Macromol. Synth., *9.* 31. 1985.

18 *M. Kryszewski, J. Jachowicz, O. Vogl*: MMI Press Symp. Ser. 2 (Polym. Compat. Incompat), 273. 1982.

19 *M. Iring, T. Kelen, F. Tüdős*: Eur. Polym. J., *11.* 631. 1975.

20 *Zs. László-Hedvig, M. Iring, G. Bálint, T. Kelen, F. Tüdős*: J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., *35.* 161. 1979.

21 *Zs. László-Hedvig, M. Szesztay, I. Pupek, F. Tüdős*: Angew. Makromol. Chem., *122.* 51. 1984.

22 *F. Tüdős, Zs. Fodor, M. Iring*: in Oxidation Inhibition in Organic Materials, Vol. II., Chapter 5, Ed., J. Pospisil, P.P. Klemchuk, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.

23. *M. Iring, T. Kelen, Zs. Fodor, F. Tüdős*: Polym. Bull., *7.* 489. 1982.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. III. 6.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 11.

Kvarckristály-mikromérleg alkalmazása ion- és oldószerszorpció nyomonkövetésére polimerfilm-elektródok vizsgálatában, II.*

A protonálódási egyensúlyok hatása az anionszorpcióra poli(anilin) filmek esetén

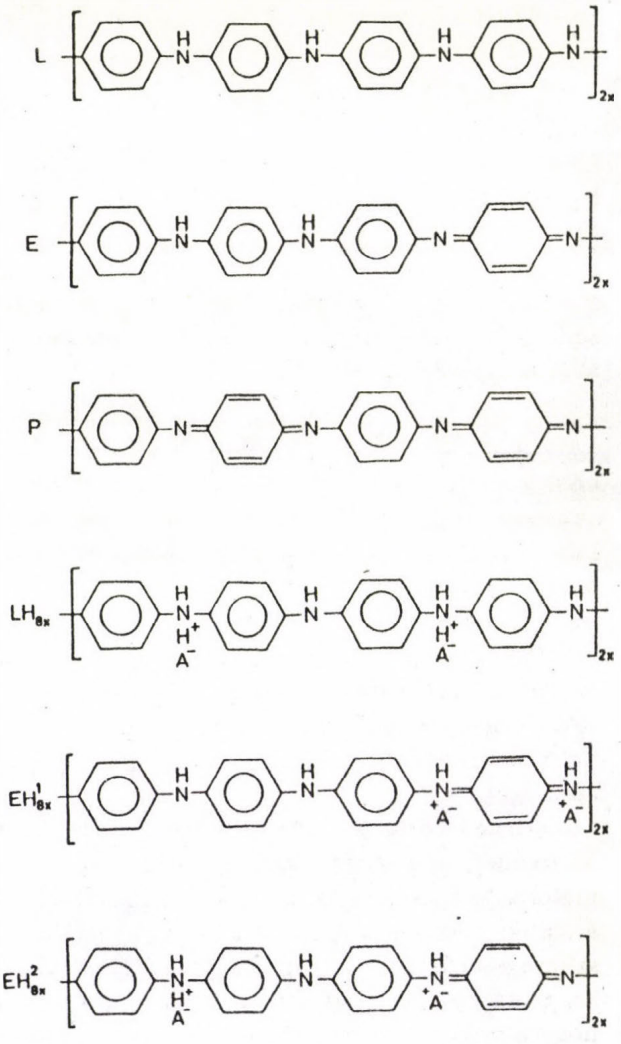
BÁCSKAI János, KERTÉSZ Vilmos, és INZELT György

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai-Kémiai Tanszéke, H-1518 Budapest 112, Pf. 32.

MUZSNAY Csaba

Babes-Bólyai Tudományegyetem Analitikai Kémiai Tanszéke, Kolozsvár, Románia

Vezető polimerek (poli(anilin), poli(pirrol), poli(tiofén) stb.) elektrokémiai úton való előállítása és tulajdonságaik tanulmányozása az elmúlt évtizedekben került az érdeklődés homlokterébe[1-3]. A kutatók kíváncsiságát két elméletileg érdekes és gyakorlati szempontból is fontos jellegzetességük keltette fel. Egyrészt az oxidációs állapotuktól függően szigetelők vagy elektromos vezetők, másrészt könnyen megvalósítható elektrokémiai oxidációjukat színváltozás kiséri. Az előbbi tulajdonság például elektronikai felhasználásuk szempontjából lehet jelentős, míg az utóbbi elektromos-optikai kijelzőkben való felhasználásukat teszi lehetővé. Nem elhanyagolható szempont az sem, hogy olcsó alapvegyületek (anilin, pirrol) elektropolimerizációjával egyszerű módon készíthető a polimerfilm-elektród. A legtöbbet vizsgált ilyen anyag a poli(anilin)[4-37], amelynek különös érdekessége az, hogy vezetése és színe nemcsak az oxidációs foktól, hanem a protonálódás mértékétől is függ. Annak ellenére, hogy a kutatók, így az elektrokémikusok is szinte a teljes fegyvertárukat bevetették, a poli(anilin) (PANI) elektrooxidációja mechanizmusának felderítésében több lényeges kérdés még tisztázásra vár. Abban megegyeznek a kutatók, hogy az oxidáltság fokától függően három stabilis képződménnyel kell számolni, amit a régóta ismert anilinoktamer megfelelő formáiról leukoemeraldin (redukált), emeraldin (félig oxidált) és pernigranilin (teljesen oxidált) analógoknak nevezhetünk. Ezek idealizált képleteit mutatjuk be az 1. ábrán, ahol néhány megfelelő és nagy valószínűséggel előforduló protonált formát is feltüntettünk.



1. ábra

A poli(anilin) különböző oxidált és protonált formáinak képlete: L-leukoemeraldin, E-emeraldin, P-pernigranilin, LH_{8x}-részlegesen protonált leukoemeraldin, EH_{8x}^{1} és EH_{8x}^{2} protonált emeraldin alak

Az egyik legtöbbet vitatott kérdés éppen az, hogy a különböző oxidáltsági fokú vegyületek mi-

* I. közlemény: Magyar Kémiai Folyóirat, *96.* 263. 1990.

lyen mértékben protonálódnak, vagyis milyen a protonálódási (disszociációs) egyensúlyi állandójuk (pK) értéke.

Miért nehéz eldönteni ezt, az első pillantásra egyszerűnek tűnő problémát?

Először is szembe kell néznünk azzal, hogy polielektrolitok (polisavak és polibázisok) nem egy, hanem felépítésüktől, polimerizációfokuktól függően igazából nagyszámú, egymástól különböző pK értékkel jellemezhetők[38].

Ez abból következik, hogy a csoportok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás miatt a sorozatos disszociációt (vagy protonálódást) más és más szabadentalpiaváltozás kíséri, amely az n-edik csoport disszociációjára $-kT \ln K_n$, míg az $(n+1)$-edik csoportéra $-kT \ln K_{n+1}$, melyek között a kapcsolatot a következő egyenlet írja le:

$$-kT \ln K_{n+1} = -kTK_n + dG_{el}/dn \qquad (1),$$

ahol dG_{el}/dn a makroion elektrosztatikus szabadentalpiájának megváltozása, ha a rajta levő töltések számát eggyel növeljük.

Ez összhangban van a polielektrolit-rendszerekre észlelt sav–bázis titrálási görbe elhúzódó jellegével, melynek leírására sok esetben az alábbi egyenletet találták alkalmasnak:

$$pH = pK_1 + m \lg(\alpha/1-\alpha) \qquad (2),$$

ahol pK_1 az első hidrogénion disszociációjával kapcsolatos egyensúlyi állandó, α a semlegesítés foka, míg az m egy, a polimerre jellemző állandó, melynek értéke polielektrolit molekuláknál egynél nagyobb.

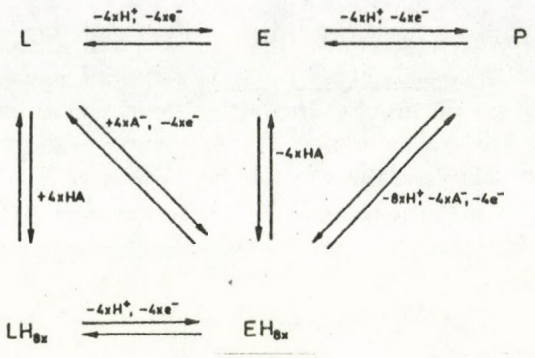
Tehát alapvetően hibásnak kell értékelnünk azokat a törekvéseket, melyek egy-egy pK értékkel akarják jellemezni a PANI film különböző oxidációs állapotú formáinak protonálódási készségét[24,30,34].

Másodszor meg kell említenünk azt, hogy az oxidált és redukált csoportok aránya folyamatosan változik a potenciál függvényében, és a ciklikus voltammetriás kísérlet ideje alatt nem szükségszerűen áll be egyensúlyi állapot. Ezzel kapcsolatban pedig világosan kell látnunk azt is, hogy amennyiben oxidált, illetve redukált részek is vannak a polimerláncon, legalább kétféle, különböző protonálódási készségű nitrogénatomot különböztethetünk meg. A harmadik probléma pedig az, hogy számottevő protonálódásra csak igen erősen savas közegben számíthatunk, ahol a pH értelmezése és mérése már komoly nehézséget okoz. Tudniillik koncentrált savoldatokban a pH elektromotoros erő mérésével való meghatározásakor a diffúziós potenciál hatása hamisítja meg az eredményeket, illetve a közepes aktivitási tényező felbontása a megfelelő ionok egyedi aktivitási tényezőire elméletileg nem lehetséges. Ezért közleményünkben a hidrogénion-aktivitás jellemzésére a Hammett-féle savfüggvényt[39] fogjuk használni. A Hammett-féle savfüggvény (H_0) segítségével ugyanis tömény savoldatokban a valós viszonyok jobb közelítését érhetjük el. Negyedszer, pedig arra kell felhívnunk a figyelmet, hogy céljainknak megfelelő és megbízható adatok birtokába akkor juthatunk, ha a mérés in situ körülmények között történik, tehát a film a tömbfázis elektrolitjával érintkezik és az elektród potenciálja jól meghatározott.

Felmerül az a kérdés, hogyan lehetne megbízhatóbb adatok birtokába jutni a protonálódási egyensúlyokkal kapcsolatban? Induljunk ki abból, hogy az elektroneutralitás elvének megfelelően PANI film pozitívan töltött helyeinek töltését egyenértékű mennyiségű anion töltésének kell kiegyenlítenie (vö. az 1. ábra megfelelő képleteivel). Tehát az önmagában is érdekes anionszorpció meghatározása közvetett módon felvilágosítással szolgálhat a protonálódás mértékéről is. A szorbeált anionok mennyisége in situ körülmények között megbízhatóan két módszerrel határozható meg. Korábbi közleményeinkben[25–28] leírtuk azokat az eredményeinket, amelyeket radioaktív nyomjelzős mérések szolgáltattak. A jelzett anionokkal végzett nyomjelzős vizsgálatok azonban elvi és főként technikai korlátok miatt csak híg savoldatokban végezhetők. A elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg (EQCM) módszer, mellyel az anionszorpció okozta tömegnövekedés nagy pontossággal mérhető, alkalmasnak látszott arra, hogy segítségével értékes adatokhoz jussunk a vizsgálni kívánt jelenségekről, miáltal a poli(anilin) oxidációjának mechanizmusáról is megbízhatóbb képet tudunk kialakítani. (Az EQCM módszer elve és a kísérleti kivitelezés I. közleményünkben megtalálható. Azok számára akik részletesebben kívánnak megismerkedni az EQCM technikával, Buttry összefoglaló munkáját[40] ajánljuk.)

A poli(anilin) elektrokémiai oxidációjának mechanizmusáról több elképzelést találunk az irodalomban[1–3,5,7,11,17–20,25,30,34].

A ciklikus voltammetriás vizsgálatok eredményeivel legjobban összeegyeztethető reakciósémát tüntettük fel a 2. ábrán. Ez a séma alapvetően összhangban van a csúcspotenciálok pH függésére nyert tapasztalatokkal[1,3,5], és a csúcspotenciálok eltolódása az ellenionkoncentráció függvényében[7] is igazolni látszik e feltételezés



2. ábra

A poli(anilin) redoxi átalakulásainak és protonálódási egyensúlyainak vázlatos rajza

jogosultságát. Azonban — amint azt korábbi közleményünkben[7] kimutattuk — a csúcspotenciálok kielégítő pontosságú mérése nem egyszerű feladat az ionaktivitások és a diffúziós potenciál hatása miatt. További nehézséget okoz az, hogy az L → E → P reakcióút elektrokémiailag nem valósítható meg, mert ha a pH > ca. 5, a PANI film nem oxidálható.

A séma alapján várható az, hogy jelentős mértékű tömegnövekedéssel az oxidáció során abban a pH (H_0) tartományban számolhatunk, amely esetén a L → EH_{8x} reakció játszódik le, vagyis a nem protonált leukoemeraldin alakul protonált emeraldin formává. (Elméleti megfontolások és a kísérleti tapasztalatok arra utalnak, hogy pK (emeraldin) > pK (leukoemeraldin), mivel az oxidáció mértékének növekedése a csoportok bázicitását növeli.)

Hasonlóképp, az EH_{8x} → P reakció során pedig tömegcsökkenést kell észlelnünk.

Továbbá figyelemmel kell lennünk arra, hogy az anionok minősége befolyásolhatja a poli(anilin) protonálódását az elektrosztatikus kölcsönhatások különbözősége miatt[34].

Meg kell fontolnunk azonban azt is, hogy az EQCM módszerrel a felületi filmben történő tömegváltozást mérjük, amely nyilvánvalóan nemcsak a filmbeli töltések semlegesítésére beáramló ellenionokkal lehet kapcsolatban, hanem az adott elektrolitba merülő elektródon levő film nagy valószínűséggel tartalmaz oldószer (víz) molekulákat is. A vízmolekulák mennyisége pedig függhet a polimer, illetve az ionok hidratációjától[41–43]. Az sem zárható ki, hogy a film tényleges tömegéhez egyenértékű mennyiségben anionok és kationok is hozzájárulnak, függetlenül a film töltésétől. Ugyanis a többlettöltéssel rendelkező film sem biztos, hogy tökéletesen permszelektív, míg a semleges filmnél is okkal feltételezhetjük, hogy átjárható az elektrolitra nézve.

Mindezen meggondolásokat figyelembe véve a következő vizsgálatok elvégzését tűztük ki célul:

a) Az oxidációs folyamatot kísérő tömegváltozás meghatározása

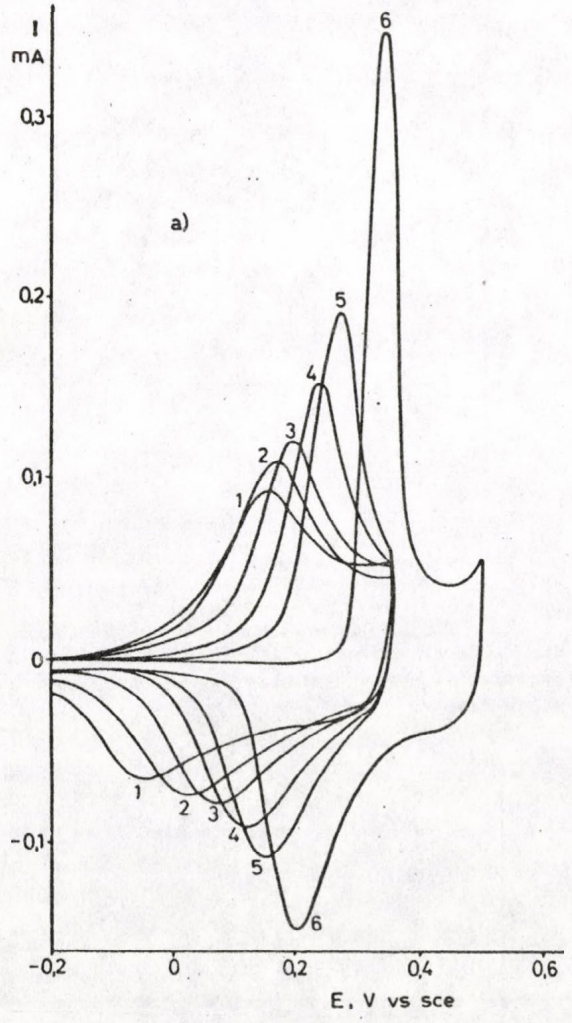
b) A különböző oxidáltsági fokú PANI filmek duzzadásának tanulmányozása az elektrolit minősége, a H^+-ion koncentráció és a filmvastagság függvényében.

Kísérleti rész

A poli(anilin) filmeket az anilin elektropolimerizációjával állítottuk elő. A munkaelektród az 5 MHz sajátfrekvenciájú kvarckristály egyik aranyelektródja volt, amelyre a poli(anilin) réteget 0,25 mol dm^{-3} anilin és 1 mol dm^{-3} HCl, H_2SO_4 vagy $HClO_4$ összetételű oldatból választottuk le –0.15 és +0.7 V vs. sce potenciálhatárok között, 100 mVs^{-1} polarizációsebességet alkalmazva folyamatos ciklusok során. (Aromás aminok elektrokémiailag aktív polimereket eredményező elektrooxidációs reakciójáról a közeljövőben kívánunk részletes ismertetést adni e folyóirat hasábjain.) A poli(anilin) előállításával kapcsolatban részletesebb leírás korábbi közleményeinkben[7,8,25–28] található meg. Az EQCM mérések kivitelezése megegyezett a korábbi[41–43], illetve az I. közleményünkben leírttal. A filmeket ugyanazt az aniont tartalmazó oldatban vizsgáltuk, melyet az előállítás során is használtunk az un. memória-hatás[6,44] elkerülése végett, ugyanis az a tapasztalat, hogy a film morfológiája függ az előállítás során alkalmazott kísérleti körülményektől.

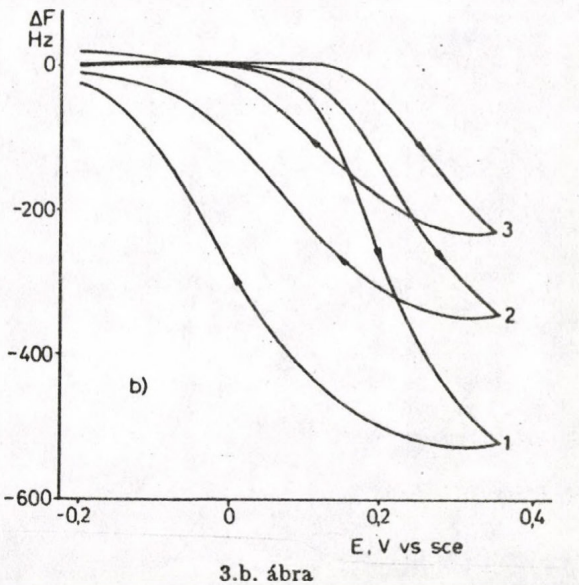
Az oldatcserék utáni második ciklusokat tanulmányoztuk, amikor a filmbeli elektrolitcsere, illetve az esetleges morfológiai változások már végbementek.

Viszonylagosan vastag filmeket (200–500 nm) vizsgáltunk abból a célból, hogy aránylag nagy frekvenciaváltozásokat észleljünk, és így a mérés pontosságát növeljük. Ekkor azonban ellenőrizni kell azt, hogy a film valóban merev rétegként viselkedik-e, vagyis a frekvenciacsökkenés és a tömegnövekedés között az egyértelmű összefüggés igaz-e. Ezért megvizsgáltuk, hogy a leválasztás során észlelt tömegnövekedés, és a film oxidációja során felvett töltés és az oxidációt kísérő tömegváltozás különböző vastagságú filmek esetén milyen kapcsolatban van. Mindkét esetben egyenes arányosságot észleltünk, ami alapot ad arra, hogy az észlelt frekvenciaváltozásokból számolt tömegváltozásokat megbízhatónak tekintsük.



3.a. ábra

Egy poli(anilin)film (Δm_p = 14,80 μg) különböző H^+-koncentrációjú sósav oldatokban felvett ciklikus voltammetriás görbéi. A Cl^--koncentrációt 1 mol dm^{-3}-re KCl oldattal állítottuk be. A potenciálváltozás sebessége: 6 mVs^{-1}. A HCl-koncentrációk: 1) 10^{-2}, 2) 10^{-1}, 3) 1, 4) 2, 5) 5, és 6) 10 mol dm^{-3}



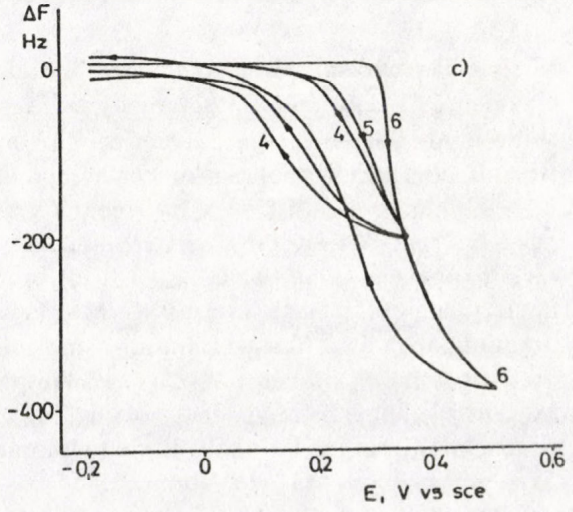
3.b. ábra

A ciklikus voltammogramokkal egyidejűleg felvett frekvenciaváltozás-potenciál görbék 1) 10^{-2}, 2) 10^{-1}, és 3) 1 mol dm^{-3}

Az oldatok pH-ját 0,1 mol dm^{-3} értéknél kisebb koncentrációknál üvegelektróddal határoztuk meg. A tömény savoldatok hidrogénion-aktivitásának jellemzésére a Hammett-féle savfüggvényt[39] használtuk. Megjegyezzük, hogy elektromotoros erő mérésével, illetve irodalmi adatok[45,46] felhasználásával is meghatároztuk a hidrogénion-aktivitást. Számottevő eltérést csak igen tömény (5–10 mol dm^{-3} koncentrációjú) savoldatok esetén kaptunk. Az 1 mol dm^{-3} koncentrációnál kevésbé tömény oldatok esetén a megfelelő só hozzáadásával tartottuk az ionerősséget állandó értéken. A filmek duzzadásának kiszámításához a mért frekvenciacsökkenés értékeket korrigáltuk az oldat által okozott frekvenciacsökkenéssel. A korrekciót a filmmel nem borított aranyelektród esetén mért értékek felhasználásával végeztük, mely mérési eredményeket az irodalmi viszkozitás és sűrűségadatok[45] alapján számítással is ellenőriztünk.

Kísérleti eredmények és értelmezésük

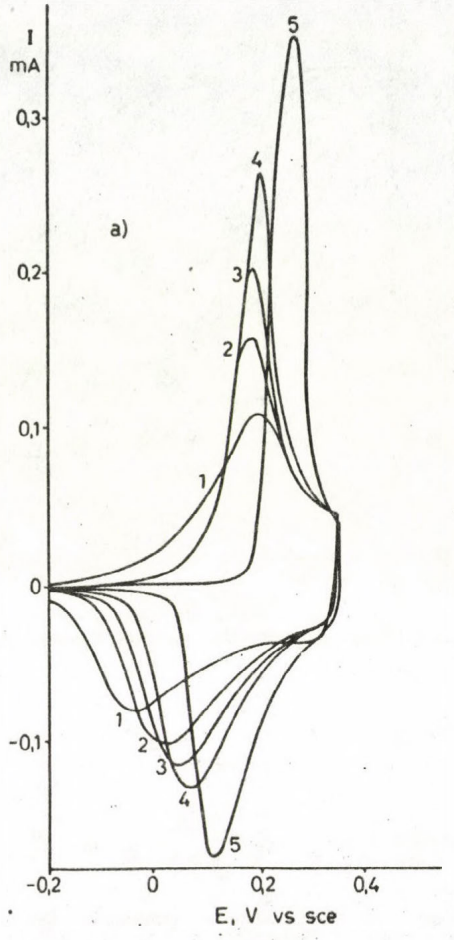
A 3–7. ábrán különböző savoldatokban poli-(anilin) filmre kapott ciklikus voltammogramokat és a párhuzamosan mért frekvenciaváltozás-potenciál görbéket mutatjuk be.



3.c. ábra

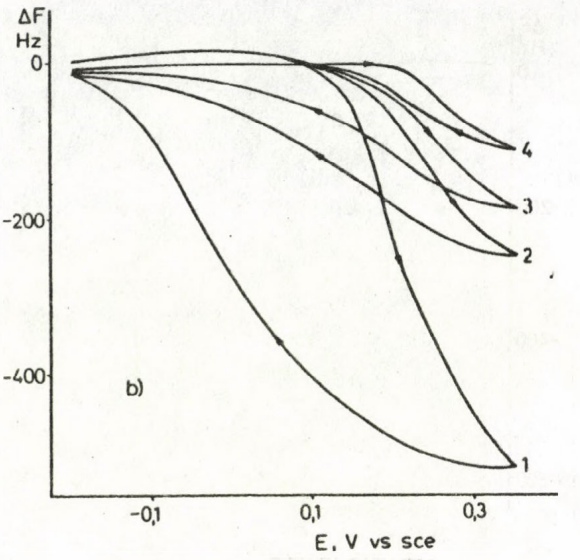
A ciklikus voltammogramokkal egyidejűleg felvett frekvenciaváltozás-potenciál görbék 4) 2, 5) 5, és 6) 10 mol dm^{-3}

Látható, hogy gyakorlatilag azonos viselkedést észlelünk mindhárom közegben, és a frekvenciaváltozások is összhangban vannak a 2. áb-



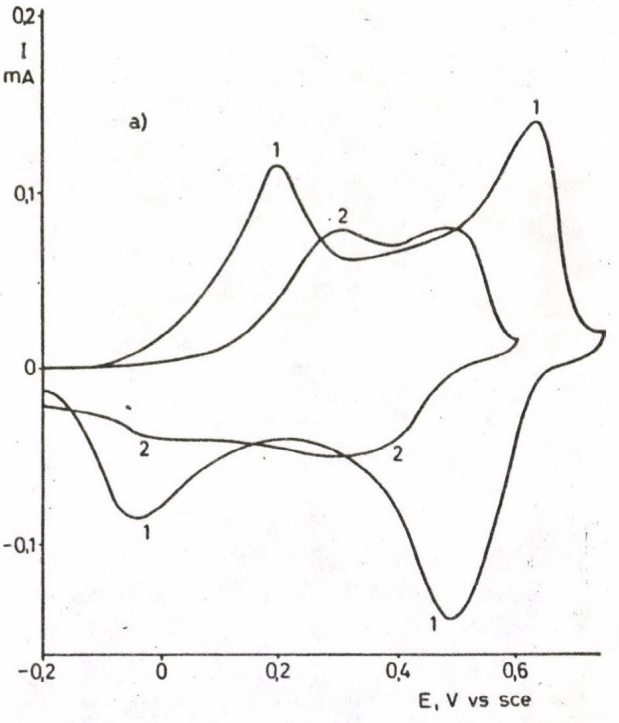
4.a. ábra

Ciklikus voltammetriás görbék poli(anilin) filmre (Δm_p = 9.09 μg) eltérő pH-jú: 1) pH 2, 2) pH 1 és koncentrációjú H_2SO_4 oldatokban: 3) 1, 4) 2, és 5) 5 mol dm^{-3}. Az oldatok szulfátion koncentrációját 1 mol dm^{-3}-re állítottuk be. A potenciálváltozás sebessége: 6 mVs^{-1}



4.b. ábra

A ciklikus voltammetriás méréssel egyidejűleg felvett frekvenciaváltozás-potenciál görbék. (A 2 és 5 mol dm^{-3}-re kapott frekvenciaváltozás értékek nem különböztek számottevően)

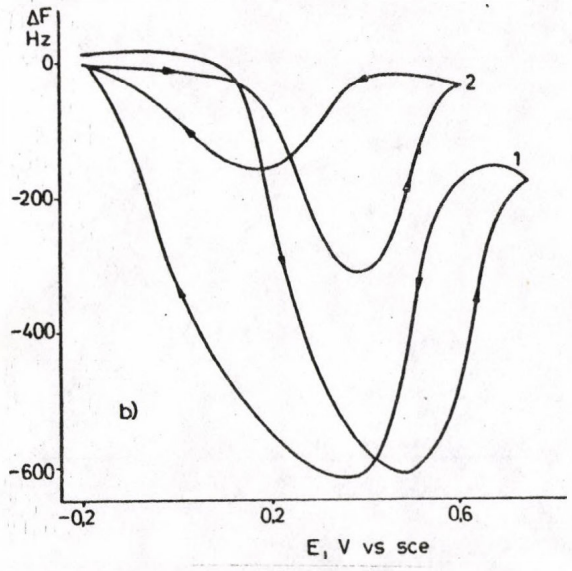


5.a. ábra

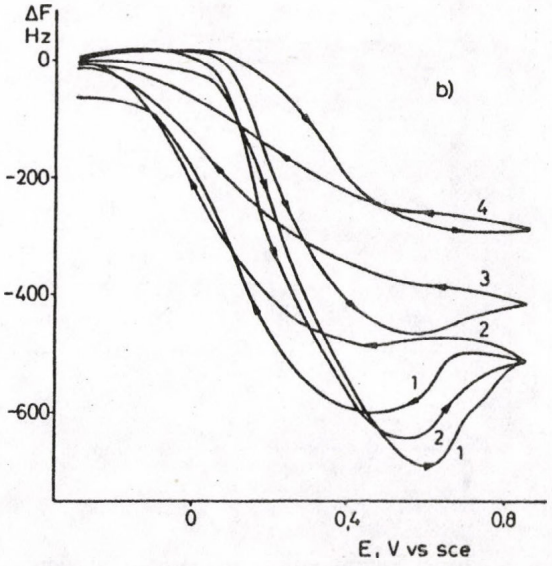
Ciklikus voltammetriás görbék különböző pH-jú: 1) 2.0 és 2) 3.5 H_2SO_4 oldatokba helyezett poli(anilin) filmre (Δm_p = 9.09 μg). A potenciálváltozás sebessége: 6 mVs^{-1}

rán közölt reakciósémával. A legnagyobb frekvenciaváltozás a 1,5–2,5 pH tartományban tapasztalható, ahol az L → EH_{8x} reakció a fő folyamat. Kisebb, illetve nagyobb savkoncentrációknál az L → E, illetve az LH_{8x} → EH_{8x} reakciók kerülnek előtérbe. A nagyobb pozitív potenciáloknál észlelt tömegcsökkenés az EH_{8x} → P folyamattal hozható kapcsolatba (5. és 6. ábra). Meg kell említenünk, hogy a ciklikus voltammogramok alakja és a frekvenciaváltozás nagysága kismértékben függ attól, hogy mennyi ideig volt a film olyan potenciálon, ahol a redukált állapota a stabilis. Erre mutatunk példát a 8. ábrán.

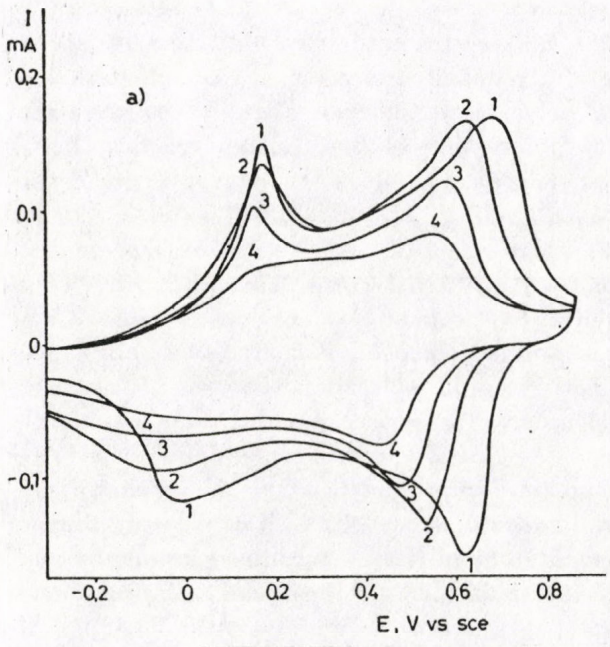
Ez azt jelenti, hogy a ciklikus potenciálváltozás során — noha a válaszfüggvények szisztematikusan változnak a kísérleti paraméterekkel — nem áll be egyensúly, valamint a duzzadási egyensúly redukált film esetén igen lassan jön létre, ami összefüggésben van azzal, hogy a polimer térháló relaxációja is lassú folyamat. Több esetben[11,30] azt észlelték, hogy az oxidáció során a tömegnövekedés üteme kisebb, mint a töltésfelvételé. Mi ilyen hatást általában nem észleltünk, ami annak tulajdonítható, hogy ellentétben az említett kísérletekkel[11,30], ahol aránylag nagy polarizációsebességet (100–250 mVs^{-1}) használtak, esetünkben a 6–10 mVs^{-1} polarizációsebesség megfelelően kicsi ahhoz, hogy az arány-



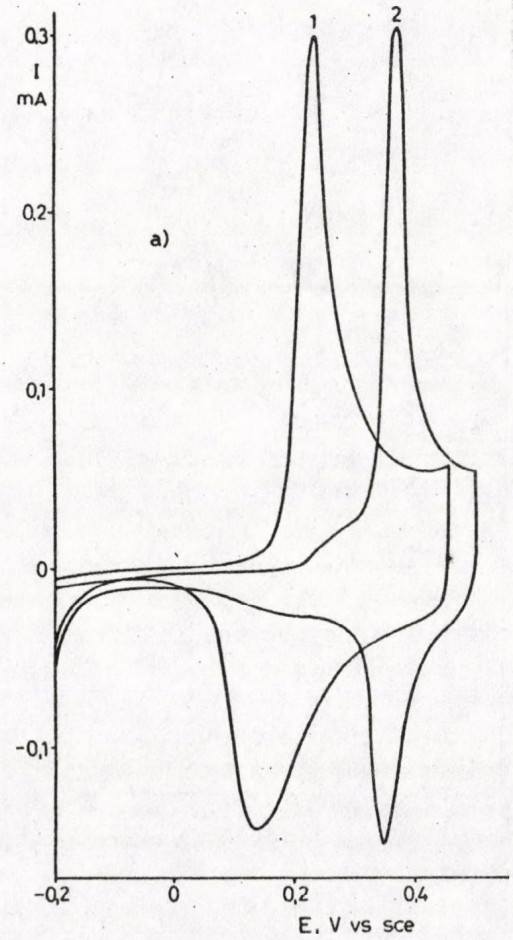
5.b. ábra
Frekvenciaváltozás-potenciál görbék a ciklikus voltammetriás méréssel egyidejűleg felvéve.



6.b. ábra
A ciklikus voltammetriás görbékkel egyidejűleg felvett frekvenciaváltozás-potenciál görbék



6.a. ábra
Különböző pH-jú $HClO_4$-oldatba helyezett PANI-film (Δm_p = 11,83 μg) ciklikus voltammetriás válasza: 1) 1.0, 2) 2.0, 3) 2.8 és 4) 3.5. A ClO_4^--koncentrációt 1 mol dm^{-3}-re $NaClO_4$ oldattal állítottuk be. Polarizációsebesség: 6 mVs^{-1}.

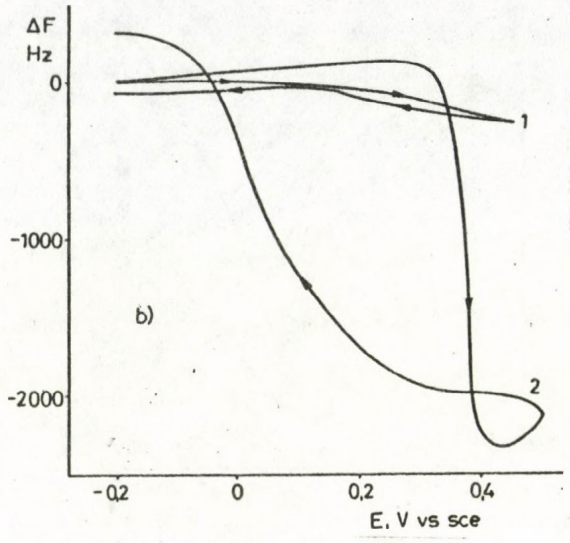


7.a. ábra
Egy PANI-filmre nagy koncentrációjú $HClO_4$-oldatokban kapott ciklikus voltammetriás válaszfüggvények: 1) 5 és 2) 10 mol dm^{-3}. Polarizációsebesség: 6 mVs^{-1}

lag lassan mozgó anionok is követni tudják a töltési folyamatot. (A prototrop mechanizmussal lejátszódó hidrogénion transzport azonban még nagyobb polarizációsebességeknél sem sebességmeghatározó.)

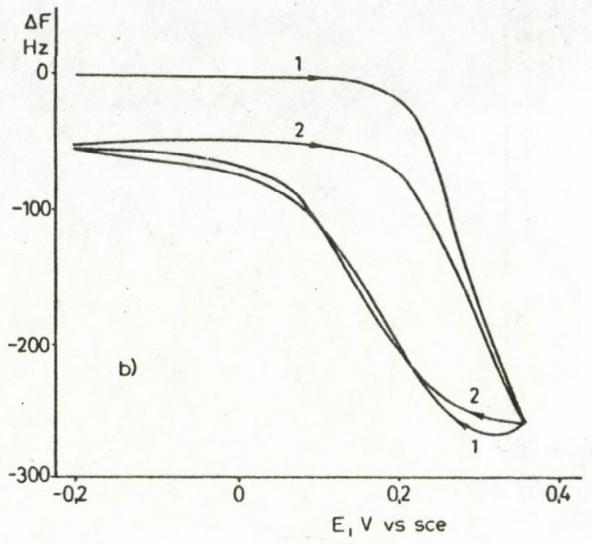
A 9. és 10. ábrán mutatjuk be azt, hogy az oxidáció során észlelt tömegváltozás (Δm_{ox}) és a felvett töltés (Q) valóban együtt változik a potenciál függvényében.

Megvizsgáltuk a redukált film duzzadását is különböző minőségű és töménységű savoldatok-



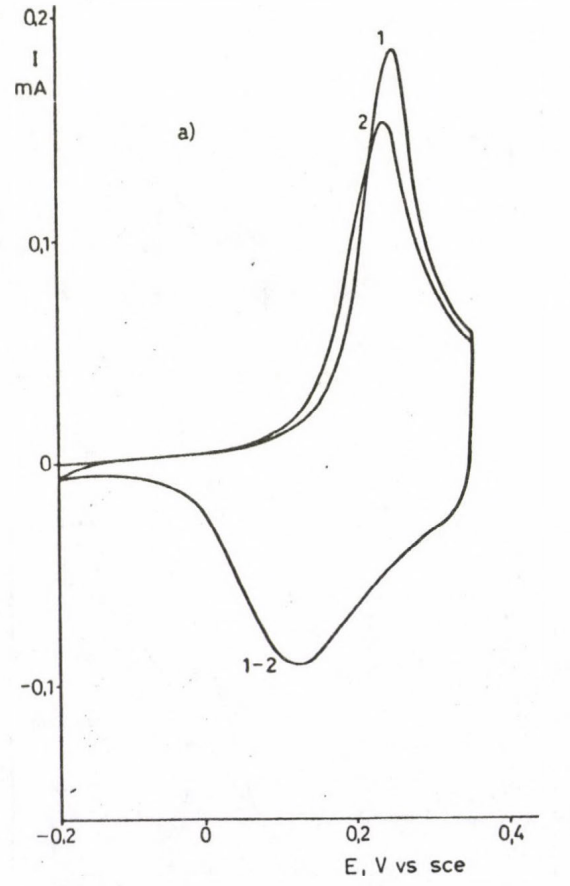
7.b. ábra

A ciklikus voltammetriás méréssel párhuzamosan nyert frekvenciaváltozás-potenciál görbék.



8.b. ábra

A ciklikus voltammogramokkal egyidejűleg felvett frekvenciaváltozás-potenciál görbék.

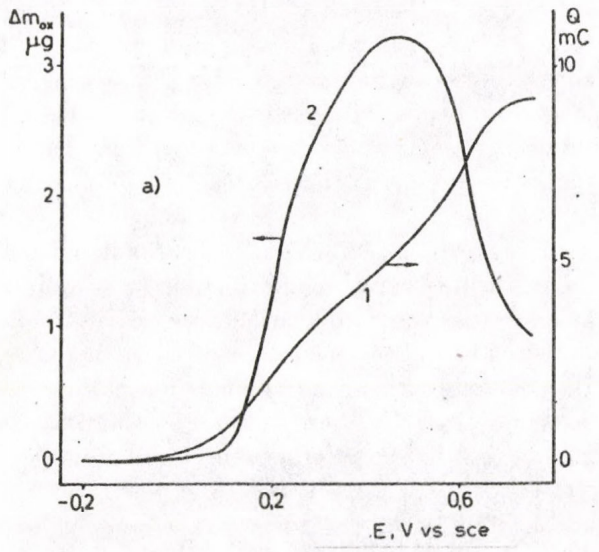


8.a. ábra

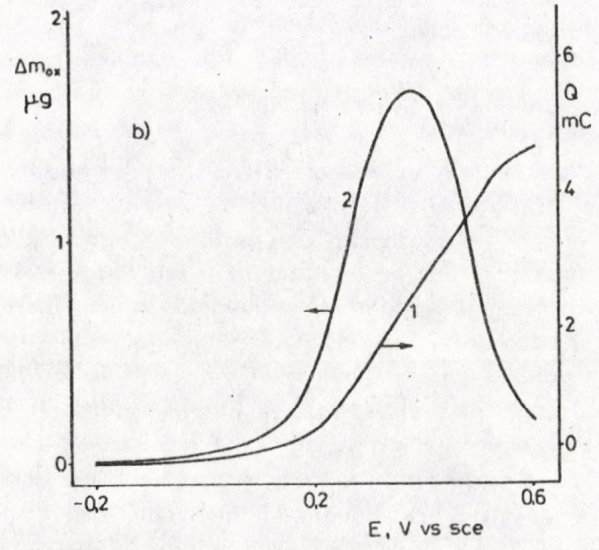
Folyamatosan felvett ciklikus voltammetriás görbék eltérése 2 mol dm^{-3} HCl-oldatban. Polarizációsebesség: 6 mVs^{-1}

ban. Az első esetben úgy jártunk el, hogy az oldatokat cseréltük, majd a potenciált olyan értékre állítottuk be, amely mellett a film redukált állapotban van, de hidrogénfejlődéssel még nem kell számolnunk. Ezután mértük az egyensúlyi állapotnak megfelelő frekvenciacsökkenést.

E kísérletek eredménye látható a 11. ábrán, ahol a redukált filmre észlelt, az oldószerhatással helyesbített tömegnövekedés (Δm_r) és a száraz polimerfilm okozta tömegnövekedés (Δm_p) hányadosát ábrázoltuk H_0 függvényében. E görbék alapján több, fontos következtetés vonható le. Először is pH 2-nél kevésbé savas oldatokban a $\Delta m_r/\Delta m_p$ értéke nem változik H_0 függvényében, de a film tömege meghaladja a száraz polimer tömegét, ami arra utal, hogy a felületi réteg duzzadt állapotban van. Másodszor, jelentős változás történik a duzzadás fokában $H_0 = 1$ és -2 között, ami legvalószínűbben a PANI molekulák protonálódását kísérő anionszorpcióval hozható kapcsolatba. Harmadszor, tömény savoldatokban $H_0 < -2$ a film igen nagymértékben vesz fel oldószer molekulákat és/vagy ionokat (A H_0 értéke 10 mol dm^{-3} $HClO_4$, HCl, illetve H_2SO_4 esetén $-5{,}79$, $-3{,}68$, illetve $-4{,}89$[39].) Negyedszer, a film sósav jelenlétében látnivalóan kevésbé duzzadt, mint perklórsav vagy kénsav esetén. Megjegyzendő azonban, hogy a film oldószertartalma nem szükségszerűen kisebb, miután a szorbeált elektrolit okozta tömegnövekedés sósav esetén kisebb, a klorid-ionok kisebb moláris tömege miatt. A 11. ábrán azt is illusztráltuk, hogy a film duzzadásának mértéke nemcsak az elektrolit anyagi minőségétől, hanem a film vastagságától is függ (a 11. ábra 3. és 4. görbéje) vagyis a kevésbé vastag filmek kevésbé duzzadnak, mint a vastagabbak. Ez a megállapításunk összhangban van Orata és Buttry[30] ugyancsak EQCM technikával nyert kísérleti eredményeivel,



9.a. ábra



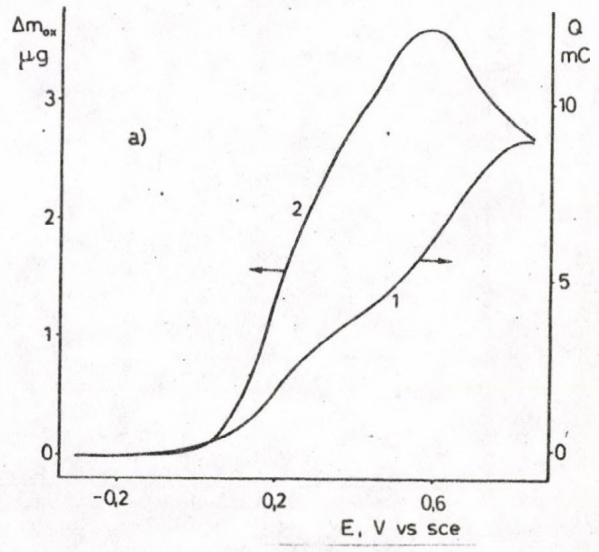
9.b. ábra

A 4. és 5. ábrán bemutatott PANI-filmre kapott tömegváltozás (Δm_{ox}) és a film által felvett töltés (Q) a potenciál függvényében különböző pH-jú H_2SO_4 oldatokban. A teljes szulfátion-koncentráció 1 mol dm^{-3}.
a) pH 2.0, b) pH 3.5

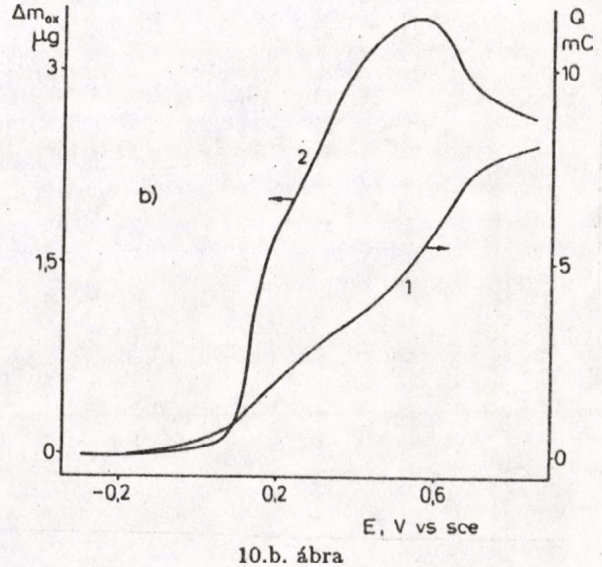
és más megfigyelésekkel[33,47] is, melyek szerint a film morfológiája (sűrűsége) olymódon változik a vastagsággal, hogy a fémszubsztrát közelében a film kompaktabb, és a sűrűsége fokozatosan csökken a fémtől való távolság függvényében. (Megjegyezzük, hogy de Gennes[48] polimeradszorpcióra vonatkozó elmélete is ugyanilyen eredményt ad.)

A második alkalmazott eljárásunk tulajdonképpen egy potenciosztatikus körülmények mellett végrehajtott sav–bázis titrálás volt. Ennek eredményét mutatjuk be a 12. ábrán.

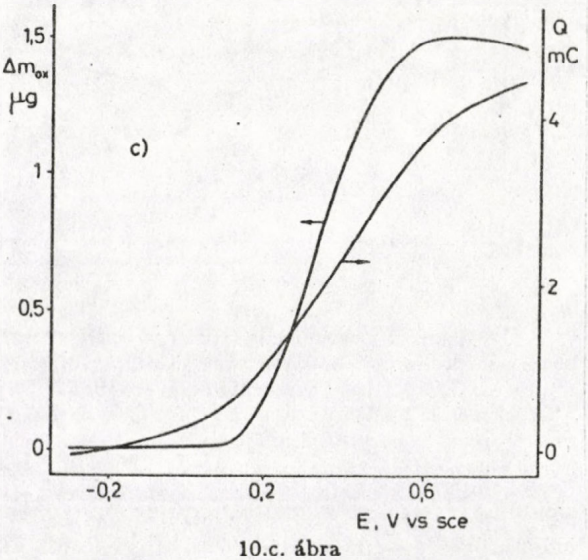
Most már csak a perklorátiont tartalmazó oldatokat vizsgáljuk részletesebben, mert a kén-



10.a. ábra

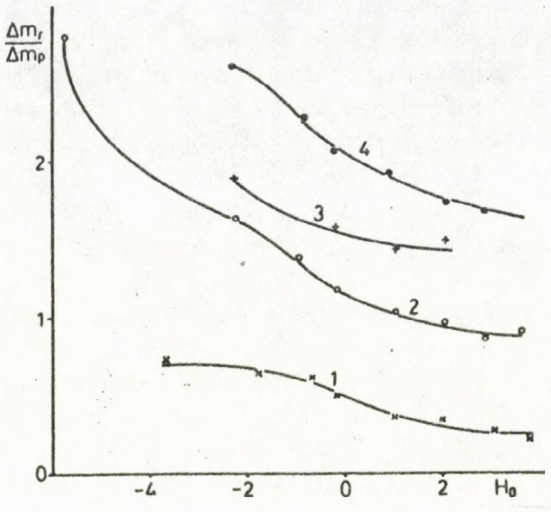


10.b. ábra



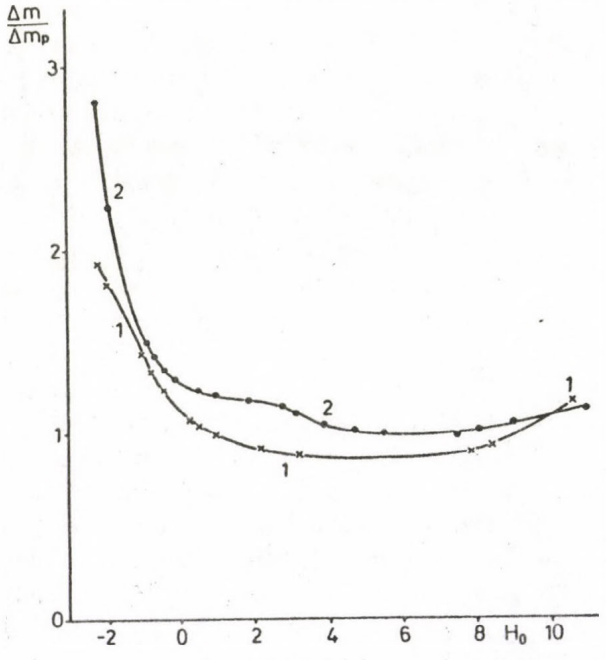
10.c. ábra

A tömegváltozás (Δm_{ox}) és a film által felvett töltés a potenciál függvényében a 6. ábrán bemutatott PANI-filmre, különböző pH-jú $HClO_4/NaClO_4$ oldatokban. A perklorát-ionok koncentrációja: 1 mol dm^{-3}.
a) pH 1.0, b) pH 2.0, c) pH 3.5



11. ábra

Redukált állapotú PANI-filmek duzzadásakor bekövetkező tömegváltozás — az eltérő vastagságú filmek könnyebb összehasonlítása érdekében — elosztva a polimer száraz állapotban mért tömegével a Hammett-féle savassági függvény (H_0) megfelelő értékeinél különböző oldatokban. 1) HCl, $\Delta m_p = 14.80$ μg, 2) $HClO_4$, $\Delta m_p = 11.83$ μg, 3) H_2SO_4, $\Delta m_p = 3.88$ μg, és 4) H_2SO_4, $\Delta m_p = 9.09$ μg.



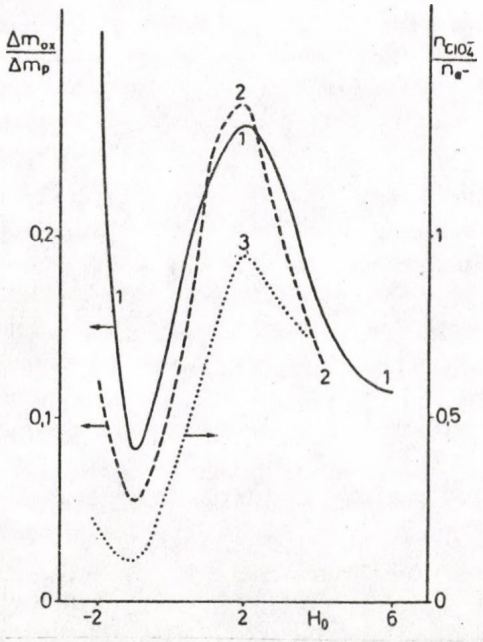
12. ábra

Egy PANI-film sav–bázis ($HClO_4$/NaOH) titrálása közben mért tömegváltozás értékek (Δm) a polimerréteg tömegéhez (Δm_p) viszonyítva H_0 függvényében.
1) redukált állapotú film
2) oxidált állapotú film

sav második disszociációja némileg bonyolítja a helyzetet. Ugyanis a HSO_4^-- és SO_4^{2-}-ionok koncentrációja is változik a pH-val, és a kétértékű ion elvileg a PANI film két pozitív töltését képes egyszerre kompenzálni, tehát a tömegnövekedés pH-függése nemcsak a protonált helyek számával van kapcsolatban. A 12. ábra 2. görbéjén látható a tömegváltozás H_0 függése a félig oxidált, emeraldin forma esetén. A várakozásnak megfelelően a tömegnövekedés és így feltehetően az emeraldin protonálódásának mértéke minden H_0 értéknél felülmúlja a leukoemeraldinét. A fokozott duzzadás $H_0 < -1$ értéknél véleményünk szerint nem egyszerűen a PANI film protonálódásával, tehát a töltéstkompenzáló anionok szorpciójával kapcsolatos, hanem a film oldószer- és elektrolittartalmának növekedésével van összefüggésben. $H_0 < -2$ értékeknél mind a leukoemeraldin, mind az emeraldin már teljesen protonált alakban van. $H_0 = 1$ és 3 között az emeraldin iminocsoportjainak többsége protonált. Kis H_0 értékeknél lehetséges, hogy az emeraldin aminocsoportjai bizonyos mértékben szintén protonálva vannak, mivel a szomszédos imincsoportok protonálódása energetikailag egyre kedvezőtlenebbé válik. Levonhatjuk azt a következtetést is, hogy pH > 3 tartományban a leukoemeraldin már nem protonált, hiszen itt a pH változása tömegváltozást már nem okoz.

Hasonló érveléssel kijelenthetjük, hogy az emeraldin pH > 4 oldatokban már nem protonálódik, és ez a valószínű oka annak is, hogy a PANI filmek pH > 4 esetén már nem mutatnak elektrokémiai aktivitást. A leukoemeraldinra, illetve az emeraldinra észlelt $\Delta m/\Delta m_p$ értékek különbségéből arra következtethetünk, hogy az utóbbi forma jobban duzzad a vizsgált elektrolitoldatokban. Nagy pH értékeknél (pH > 8) tömegnövekedést észleltünk mindkét forma sav–bázis titrálása során. Ennek oka jelenleg nem ismert, de a PANI kémiai átalakulása mindenképpen szerepet játszhat, ugyanis hosszabb időtartam (10–30 perc) alatt a film irreverzibilis megváltozása következik be. Eredményeink alátámasztják azokat az elképzeléseket, miszerint erősen savas közegben az oxidációs folyamat $LH_{8x} \rightarrow EH_{8x}$, $H_0 = 1$ és $H_0 = 3$ között az $L \rightarrow E_{8x}$, míg $H_0 =$ pH > 4 esetben $L \rightarrow E$. Ez utóbbi reakció — a film passzívvá válása miatt — elektrokémiailag nem kivitelezhető. Megemlítendő még, hogy az $EH_{8x} \rightarrow P$ reakció pH függése miatt (–120 mV/pH csúcspotenciál eltolódás) a két voltammetriás csúcs össze is olvad.

Ahhoz, hogy képet alkothassunk az anionok részvételéről az oxidációs folyamatban, két út kínálkozik. Egyrészt képezhetjük a 12. ábrán látható 2 görbe különbségét, másrészt az oxidációs folyamat frekvenciaváltozásából a tömegnövekedésre (Δm_{ox}) közvetlen adat is rendelkezésünkre áll. A 13. ábrán (1. és 2. görbe) tüntettük fel a



13. ábra

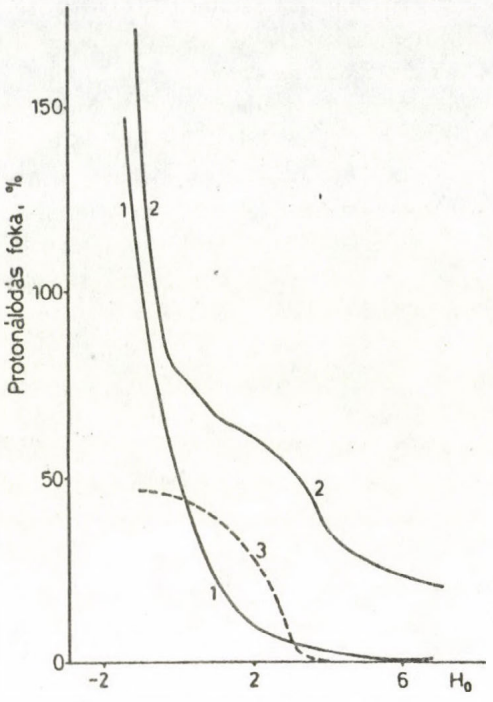
PANI film tömegének megváltozása (Δm_{ox}) a polimer száraz állapotban mért tömegéhez (Δm_p) viszonyítva (1. és 2. görbék), valamint a ClO_4^--ionok és a film oxidációja során leadott elektronok számának hányadosa H_0 függvényében

1. görbe: a 12. ábra adataiból számolva
2. görbe: a mérési adatok alapján
3. görbe: számolt értékek alapján, feltételezve, hogy az oxidációs lépés során nem történik oldószerszorpció.

kétféle módon nyert $\Delta m_{ox}/\Delta m_p$ vs. H_0 görbéket. Látható, hogy bár némi különbség mutatkozik, ez azonban nem haladja meg a kísérleti bizonytalanságot, a görbék menete ugyanolyan. A maximum kb. $H_0 = 2$ értéknél van, ami az $L \rightarrow E_{8x}$ folyamat domináns voltára utal a pH 1–3 tartományban. Ezek az eredmények egyúttal bizonyítják azt is, hogy az anionszorpció mértéke, illetve a pozitívan töltött helyek száma nem nagyobb, mint 0,25–0,3 anilinegységenként. Amint azt már említettük, $H_0 < -1$ esetén az elektrolit ionjainak, illetve az oldószer-molekuláknak többlet szorpciójával kell számolnunk. Igen tömény (10 mol dm^{-3}) perklórsavas oldatokban számos esetben a várt frekvenciacsökkenés helyett frekvencianövekedést észleltünk. Érdekes módon ez nem a film oldódása miatt következik be, mert kiszárítva a filmet, tömegcsökkenés nem vagy csak igen kis mértékben volt mérhető, hanem azzal magyarázható, hogy a nagymértékű duzzadás miatt a film már nem rugalmas (merev), hanem viszkózus viselkedést mutat. Több ciklus után azonban már oldódik a film, és egy sokkal vékonyabb, kompakt, de elektroaktív film marad vissza. Ez az elvékonyodott film szabályos elektrokémiai és EQCM válaszfüggvényt adott, ami arra utal, hogy nem kémiai átalakulás (pl. hidrolízis) történik, hanem a kisebb sűrűségű külső réteg fizikai oldódása (határtalan duzzadás) megy végbe. Nyilvánvalóan igen fontos lenne különválasztani az anionok és a vízmolekulák okozta tömegnövekedést. Ebből a célból az oxidáció során észlelt tömegnövekedés (Δm_{ox}) alapján meghatároztuk a szorbeálódó perklorátionok számát ($nClO_4^- = \Delta m_{ox}/M_{ClO_4^-}$), és ezeket az értékeket összevetettük a töltésfelvételből számított elektronszámmal ($n_{e^-} = Q/F$, ahol Q ugyanaddig a potenciálig számított töltés, amelyre Δm_{ox} értékét meghatároztuk). Az $nClO_4^-/n_{e^-}$ arányt legalább 3–5 potenciálnál meghatároztuk, így a maximális frekvenciaváltozásnál, vagyis a $\Delta f/Q$ görbék (9. és 10. ábra) maximális iránytangensű helyén, az ún. kapacitív tartományban, és a frekvenciaváltozás minimumánál is, tehát a második oxidációs folyamat kezdete előtt. Általában nem észleltünk jelentős eltérést a különböző potenciáloknál meghatározott értékek között. Az $nClO_4^-/n_{e^-}$ arányt H_0 függvényében ábrázolva (13. ábra 3. görbe) azt tapasztaltuk, hogy annak maximális értéke 1-hez közeli (0,8–0,95), és ez $H_0 = 2$-nél adódik. Ez jó egyezésben van Orata és Buttry[30] feltételezésével, miszerint a rendszerből eltávolított elektronok száma (tehát a képződött pozitív helyek száma) egyenlő a szorbeálódó anionok számával. Ez azonban csak pH = 2 környékén van így, és biztosan helytelen, ha $H_0 \ll 2$, amire az említett szerzők számításaikat alapozták. Egyelőre azonban nincs további információnk arra nézve, hogy az összes tömegváltozáshoz milyen részarányban járulnak hozzá az ionok és a vízmolekulák redukált filmek esetén. E tekintetben támaszkodhatunk a radioaktív nyomjelzős vizsgálatok[25–27] eredményére, miszerint a redukált film aniontartalma pH = 1,7-nél 10–12% anilincsoportonként. Ezt az értéket Archimédeszi pontként kezelve a 12. és 13. ábra adataiból megszerkeszthetünk egy olyan görbét, amelynél a protonálódott (anionkötő) helyek százalékos arányát H_0 függvényében tüntetjük fel (14. ábra 1. és 2. görbe).

Az emeraldin forma esetén, amikor frissen és gondosan (a túloxidációt minimálisra csökkentve) előállított filmet vizsgáltunk, igen jó egyezés mutatkozott az EQCM és a nyomjelzős technikákkal kapott adatok között. (Meg kell jegyeznünk, hogy már a részleges túloxidáció is nagymértékben csökkentő hatással volt a $\Delta n_{ion}/\Delta n_{e^-}$ arányra[25].)

Jelentős azonban az eltérés a mi és MacDiarmid és munkatársai[1,49] becslése között, akik az emeraldin protonálódását vizsgálták a pH függ-



14. ábra

PANI-film protonálódási foka ClO_4^--tartalmú oldatban H_0 függvényében. 1) redukált állapotú film esetén 2) oxidált állapotú film esetén 3) HCl-oldatban kémiailag előállított PANI-filmre kapott adatok alapján. Elemanalízissel nyert adatok[49].

vényében sósav oldatokban (14. ábra 3. görbe). Bár a számszerű értékek különböznek, a protonálódás fokának pH-függése hasonló. Az eltérő eredmény oka legnagyobb valószínűséggel a kísérleti körülmények különbözősége. Ugyanis MacDiarmid és munkatársai[1,49] kémiai úton előállított PANI filmeket vizsgáltak, és a protonálódás mértékét ex-situ elemanalízis eredményéből számították ki. Másrészről azonban az általunk alkalmazott becslési mód sem tekinthető kielégítő pontosságúnak, hiszen — mint említettük — a nyomjelzős vizsgálatok egyértelműen bizonyították, hogy az aniontartalom több tényezőtől, így a film előéletétől is függ. Bár a számított adatok esetlegesen jelentős hibával terheltek, a savkoncentráció hatását PANI filmek protonálódásának mértékére tendenciájában feltehetően jól tükrözik.

Következtetések

A poli(anilin) filmekkel végzett elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg kísérletek eredményei bizonyítékot szolgáltak a tekintetben, hogy a ciklikus voltammetriás mérések alapján feltételezett reakcióséma lényegében helytálló. Tehát pH < 0 értékeknél az oxidációt deprotonálódás, míg 1 < pH < 3 tartományban anionszorpció kíséri. Az EQCM mérések feltárták azt is, hogy a PANI filmek mind redukált, mind oxidált állapotban jelentős mennyiségű vízmolekulát és ionokat tartalmaznak. A leukoemeraldin protonálódása $H_0 < 0 - -1$, míg az emeraldin protonálódása $H_0 < 3$–4 tartományban kezd számottevővé válni. Tömény savoldatokban (10 mol dm^{-3}) a PANI filmek igen nagymértékben duzzadnak, ami végül is a ciklizálás során a film (részleges) oldódásához vezet. Az EQCM és a radioaktív nyomjelzős mérések adatainak összevetéséből a protonálódott anilincsoportok százalékos arányának változása az oldat savasságának függvényében meghatározható. Az így kapott görbe lefutása összhangban van a polielektrolitok disszociációjának elmélete alapján várható protonálódási függvénnyel. A görbe alakja arra utal, hogy az emeraldin forma két pK_1 és két m értékkel jellemezhető (vö. (2) egyenlet), ami az amino- és iminocsoportok különböző protonfelvevő készségével magyarázható.

A szerzők köszönetüket fejezik ki az *Országos Tudományos Kutatási Alap*nak (OTKA I/3-2110) és a *Soros Alapítvány*nak a munka anyagi támogatásáért.

Összefoglalás

Az ion- és oldószerszorpciót vizsgáltuk poli-(anilin) filmek esetén potenciosztatikus és potenciodinamikus körülmények között az elektrolit összetételének függvényében. Az elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg módszerrel nyert eredmények alapján a következő megállapítások tehetők.

A filmben szorbeált anionok mennyisége a savkoncentráció növelésével nő mindhárom vizsgált sav (HCl, $HClO_4$ és H_2SO_4) esetén. A poli(anilin) félig oxidált alakja lényegesen könnyebben protonálódik, mint a redukált forma.

Az elektrolit ionjai és a vízmolekulák filmben való jelentős mértékű feldúsulásával kell számolni minden oldatösszetételnél és az egész vizsgált potenciáltartományban. Tömény savoldatokban (10 mol dm^{-3} $HClO_4$ vagy H_2SO_4) a poli(anilin) kémiailag stabilis, de nagymértékben duzzad, ami a film oldódásához vezet. Jelentős tömegnövekedés a poli(anilin) leukoemeraldin formájának emeraldinná történő oxidációja során csak a 1 < pH < 3 tartományban észlelhető, ami azzal függ össze, hogy a leukoemeraldin gyakorlatilag nem, míg az emeraldin protonált, illetve 5 mol dm^{-3}-nél nagyobb savkoncentrációk esetén, ahol a felületi réteg elektrolit általi duzza-

dása játszik szerepet. Az emeraldinnak pernigranilinná történő oxidációja minden esetben tömegcsökkenéssel jár. Ez a folyamat pH < 1 értékeknél reverzibilis, és az anionok deszorpciójával hozható kapcsolatba, míg ha pH < 0 a teljesen oxidált film hidrolitikus kémiai átalakulása megy végbe. Értelmeztük az anionszorpció és a redoxi viselkedés, valamint az anionszorpció és a protonálódás foka közötti összefüggéseket.

Quartz crystal microbalance studies on the ion- and solvent sorption in polymer film electrodes, II. Effect of protonation equilibria on the anion sorption in poly(aniline) films. J. Bácskai, V. Kertész, Cs. Muzsnay and G. Inzelt

The sorption of ions and solvent molecules in poly(aniline) films on electrodes was studied under potential cycling and potentiostatic conditions as a function of the electrolyte composition. The amount of sorbed anions both in reduced and half-oxidized films increases with increasing acid concentration in all the electrolytes (HCl, $HClO_4$ and H_2SO_4) investigated. It was found that the poly(aniline) films in their half-oxidized state are more easily protonated than in their reduced form. Electrochemical quartz crystal microbalance studies revealed that there is a significant accumulation of solution species in the film for all solution compositions and in the whole potential range studied. In 10 mol dm^{-3} $HClO_4$ or H_2SO_4 solutions the partial dissolution of the film is related to the extensive swelling of the surface layer and not to the chemical decomposition of the poly(aniline). Significant mass changes during the oxidation of leucoemeraldine to emeraldine form can be observed only in the pH interval between pH 1 and 3, where the reduced poly(aniline) is practically unprotonated, while the half-oxidized material is protonated, and at acid concentrations higher than 5 mol dm^{-3}. During the oxidation of emeraldine to the fully-oxidized pernigraniline form a mass decrease was observed. At pH > 1 this mass change is reversible, and it can be assigned to the sorption/desorption of anions. At pH < 0 chemical decomposition of the fully oxidized film occurs. Relationships between the anion sorption and the redox behaviour, as well as between the anion sorption and the degree of protonation are discussed.

IRODALOM

1 *A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein*: Faraday Discuss. Chem. Soc., *88.* 317. 1989.

2 *A.F. Diaz, J.F. Rubinson, H.B. Mark Jr.*: *Adv. in Polymer Sci.*, 84. 114. 1988.

3 *G.P. Evans*, The Electrochemistry of Conducting Polymers in Advances in Electrochemical Science and Engineering (Eds. H. Gerischer and C.W. Tobias), Vol.1, pp.1–74, VCH Press, Weinheim, Germany 1990.

4 *A.F. Diaz, J.A. Logan*: J. Electroanal. Chem., *111.* 111. 1980.

5 *W.-S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid*: J. Chem. Soc. Faraday Trans., *82.* 2385. 1986.

6 *J.-C. LaCroix, A.F. Diaz*: J. Electrochem. Soc., *135.* 1457. 1988.

7 *G. Inzelt, G. Horányi*: Electrochim. Acta, *35.* 27. 1990.

8 *G. Inzelt*: J. Electroanal. Chem., *279.* 169. 1990.

9 *E.M. Genies, J.F. Penneau, E. Vieil*: J. Electroanal. Chem., *283.* 205. 1990.

10 *M. Kalaji, L.M. Peter, L.M. Abrantes, J.C. Mesquita*: J. Electroanal. Chem., *274.* 289. 1989.

11 *M. Kalaji, L. Nyholm, L.M. Peter*: J. Electroanal. Chem., *313.* 271. 1991.

12 *C.P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, M. Nechtschein, C. Odin*: J. Electroanal. Chem., *305.* 153. 1991.

13 *S.H. Glarum, J.H. Marshall*: J. Electrochem. Soc., *134.* 142. 1987.

14 *I. Rubinstein, E. Sabatini, J. Rishpon*: J. Electrochem. Soc., *134.* 3078. 1987.

15 *C. Deslouis, M.M. Musiani, B. Tribollet*: J. Electroanal. Chem., *264.* 57. 1989.

16 *P. Fiordiponti, G. Pistoia*: Electrochim. Acta, *34.* 215. 1989.

17 *W.J. Albery, Z. Chen, B.R. Horrocks, A.R. Mount, P.J. Wilson, D. Bloor, A.T. Monkman, C.M. Elliot*: Faraday Discuss. Chem. Soc., *88.* 247. 1988.

18 *T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura*: J. Electroanal. Chem., *161.* 419. 1984., *177.* 281. 1984.

19 *R.J. Cushman, P.M. McManus, S.C. Yang*: J. Electroanal. Chem., *291.* 335. 1986.

20 *E.M. Genies, M. Lapkowski*: J. Electroanal. Chem., *220.* 67. 1987.

21 *J.C. LaCroix, K.K. Kanazawa, A. Diaz*: J. Electrochem. Soc., *136.* 1308. 1989.

22 *M. Kalaji, L.M. Peter*: J. Chem. Soc. Faraday Trans., *87.* 853. 1991.

23 *S.H. Glarum, J.H. Marshall*: J. Electrochem. Soc., *134.* 2160. 1987.

24 *E.M. Genies, M. Lapkowski*: J. Electroanal. Chem., *236.* 199. 1987.

25 *G. Horányi, G. Inzelt*: Electrochim. Acta, *33.* 947. 1988.

26 *G. Horányi, G. Inzelt*: J. Electroanal. Chem., *257.* 311. 1988.

27 *G. Horányi, G. Inzelt*: J. Electroanal. Chem., *264.* 259. 1988.

28 *A.V. Shlepakov, G. Horányi, G. Inzelt, V.N. Andreev*: Elektrohimiya, *25.* 1280. 1989.

29 *V.E. Kazarinov, V.N. Andreev, M.A. Spytsin, A.V. Shlepakov*: Electrochim. Acta, *35.* 899. 1990.

30 *D. Orata, D.A. Buttry*: J. Am. Chem. Soc., *109.* 3574. 1987.

31 *H. Daifuku, T. Kawagoe, N. Yamamoto, T. Ohsaka, N. Oyama*: J. Electroanal. Chem., *274.* 313. 1989.

32 *S. Corboba-Torresi, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, R. Torresi*: J. Electroanal. Chem., *290.* 269. 1990.

[33] *J. Rishpon, A. Redondo, C. Derouin, S. Gottesfeld*: J. Electroanal. Chem., *294.* 73. 1990.
[34] *C. Barbero, M.-C. Miras, O. Haas, R. Kötz*: J. Electroanal. Chem., *310.* 437. 1991.
[35] *R. Greef, M. Kalaji, L.M. Peter*: Faraday Discuss. Chem. Soc., *88.* 277. 1989.
[36] *C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kötz*: J. Electrochem. Soc., *138.* 669. 1991.
[37] *O. Haas, J. Rudnicki, F.R. McLarnon, E.J. Cairns*: J. Chem. Soc. Faraday Trans., *87.* 939. 1991.
[38] *F. Osawa*: Polyelectrolytes, Marcel Dekker, New York, 1971. pp. 71–86
[39] *M.A. Paul, F.A. Long*: Chem. Rev., *57.* 1. 1957.
[40] *D.A. Buttry* in Electroanalytical Chemistry (Ed.A.J. Bard), pp. 1–85, Marcel Dekker, New York 1991.
[41] *G. Inzelt*: J. Electroanal. Chem., *287.* 171. 1990.
[42] *G. Inzelt, J. Bácskai*: J. Electroanal. Chem., *308.* 255. 1991.
[43] *J. Bácskai, G. Inzelt*: J. Electroanal. Chem., *310.* 379. 1991.
[44] *G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso*: J. Electroanal. Chem., *239.* 387. 1988.
[45] CRC Handbook of Chemistry and Physics 58th Edition (Ed. R.C. Weast), CRC Press 1978.
[46] *R.A. Robinson, R.H. Stokes*: Electrolytic Solutions, Butterworths, London, 1959.
[47] *C.M. Carlin, L.J. Kepler, A.J. Bard*: J. Electrochem. Soc., *132.* 353. 1985.
[48] *P.G. de Gennes*: Macromolecules, *14.* 1637. 1981.
[49] *A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein*: Synth. Met., *18.* 285. 1987.

Budapest, ELTE Fizikai Kémiai Tanszéke
Érkezett: 1992. IV. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 3.

Fémionok dúsítás utáni elemzése atomabszorpciós spektrometriás módszerrel, áramló oldatos rendszerben

GRÁFNÉ HARSÁNYI Etelka, FEHÉR Zsófia

Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék; MTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport, 1521 Budapest, Gellért tér 4.

Az áramló oldatos elemzési eljárások, például az injektálásos méréstechnika[1–3] (Flow Injection Analysis, FIA), egyszerű, gyors, könnyen módosítható technikák, melyeket az analitikai kémiai gyakorlatban széles körben alkalmaznak. Az elmúlt évtizedben a különböző áramló oldatos méréstechnikák elméletével és gyakorlati alkalmazásával kapcsolatban igen sok közlemény, és több összefoglaló munka jelent meg[2,3].

Az áramló oldatos technikákkal kombinált atomabszorpciós elemzési eljárások alkalmazása a nyolcvanas évekkel kezdődően indult meg[4]. Tyson[5] 1985-ben készült összefoglalójában mintegy harminc olyan cikket idézett, mely e témakörben készült. Azóta igen nagy mértékben nőtt a területen publikált cikkek száma. 1989-ben jelent meg Burguera szerkesztésében[6] a Flow Injection Atomic Spectroscopy című monográfia, amely az áramló oldatos AAS (atomabszorpciós spektrometriás) módszerek gyakorlati alkalmazási lehetőségeit tárgyalja.

Az atomabszorpciós spektrometriás analízis és az áramló oldatos méréstechnikák együttes alkalmazása többféle előnyt kínál; a teljesítőképesség sok esetben feltűnően javul a klasszikus atomabszorpciós elemzésekhez képest. A kombinált módszer alkalmazásával nagy oldottanyagtartalmú, különböző viszkozitású ill. nagy szervesanyag-tartalmú minták is elemezhetőknek bizonyultak. A hagyományos elemzési eljárás számára hozzáférhető koncentrációtartomány felső határa különböző on-line hígítási eljárásokkal kiterjeszthetővé vált, a hígítási eljárások segítségével ugyanakkor kalibráció[7], ill. standard addíció is megvalósítható.

Az áramló oldatos mérések esetében a zavaró hatások is csökkenthetőknek bizonyultak különböző mátrixmódosító eljárások alkalmazásával[8]. A legtöbb mátrix-hatást kiküszöbölő áramló oldatos módszer egyben dúsítást is biztosít, így a koncentráció-mérés alsó határa is kiterjeszthető.

A nyomanalitikában sokszor elkerülhetetlen dúsítási eljárások hagyományos megvalósításakor a legtöbb esetben nagy mintatérfogatra és hosszadalmas műveletek megvalósítására van szükség. Ezzel szemben az áramló oldatos módszerek mintaszükséglete többnyire nem nagy, és az elemzési sebesség is sok esetben megközelíti a hagyományos láng-atomabszorpciós módszer sebességét[9].

Érzékenység-növekedést az alábbi áramló oldatos atomabszorpciós módszerekkel sikerült elérni:

- Dúsítás szilárd fázisú extrakció oszlopon való megvalósításával;
- Csapadékképzés és visszaoldás;
- Folyadék–folyadék extrakció;
- Szerves oldószerek alkalmazása (vivőoldatként vagy eluensként);
- Áramló oldatos lángatomizációs AAS (atomabszorpciós spektrometria) megvalósítása kvarccső-atomizátor alkalmazásával;

Az előbbi lehetőségek kombinálásával a hagyományos eljárásokhoz képest 100–200-szoros érzékenységnövekedésről számol be Fang[10].

Mivel az áramló oldatos dúsítás és az atomabszorpciós kocentráció-meghatározás együttes alkalmazása viszonylag új, az alábbiakban az e témakörrel foglalkozó szakirodalmat részletesebben ismertetjük.

Különféle dúsítást alkalmazó áramló oldatos AAS módszerek

1. Csapadékképzésen alapuló dúsítás

A csapadékképzésen alapuló dúsítást kezdetben anionok indirekt AAS meghatározására alkalmazták. Petersson és munkatársai[11] szulfidot, Valcarcel és munkatársai kloridiont[12], szulfonamidokat[13], valamint jodidot[14] határoztak meg csapadékképzéses dúsítással. A kationok közül ólmot határozott meg Valcarcel[15], Sperling és munkatársai[16] pedig ólmot, kadmiumot, nikkelt

és kobaltot növényi levelekből és vérből HMTC–Fe(II) [hexametilén-ditiokarbamát-vas(II)]-vel való együttlecsapás alkalmazásával. A csapadékot szűrő nélküli reaktorban gyűjtötték össze, majd MIBK-ban (metil-izobutil-keton) feloldva vitték be az AAS készülék porlasztójába.

2. Folyadék–folyadék extrakción alapuló dúsítás

Extrakciós dúsítással fémionok ill. indirekt úton anionok is elemezhetők. A folyadék–folyadék extrakciót az atomabszorpciós spektrometria kimutatási határának javítása céljából már korábban is alkalmazták. Áramló oldatos technikával összekapcsolva Nord és Karlberg[17] alkalmazták először Cu(II) ammónium-pirrolidinditiokarbamát (APDC) komplex MIBK-ba való extrahálására. A folyamatos extrakció és az atomabszorpciós koncentráció-meghatározás együttes alkalmazásáról különböző kutatók[18,19,20] számolnak be. Ogata[21] cinket határozott meg biológiai és környezetvédelmi mintákban, Burguera[22] pedig ólmot vizeletben. Gallego és Valcarcel[23] indirekt módon határozott meg perklorát nyomokat emberi vérben. Ugyancsak Valcarcel és munkatársai[24] számolnak be nitrit és nitrát áramló oldatos atomabszorpciós meghatározásáról is.

3. Ioncserén alapuló elválasztás és dúsítás

Az áramló oldatos atomabszorpciós spektrometriás elemzéssel összekapcsolva legszélesebb körben az ioncserélő oszlopokat alkalmazó dúsítás terjedt el. A publikált munkákban különböző oszloptöltetek, különböző méretű oszlopok, és változatos áramlási elrendezések alkalmazásáról számolnak be a kutatók.

A módszer teljesítőképességének növelését célozták azok a munkák, amelyekben az atomabszorpciós detektálás helyett az ICP-spektrometriás technika alkalmazására került sor.

Az áramló oldatos analitikai mérőrendszerekben alkalmazott ioncserélő oszlopok általában kis méretűek; tipikusan 2 cm hosszú, és 2 mm belső átmérőjű üveg-, teflon- vagy PVC-csövek, melyekbe a megfelelő ioncserélő anyagot alkalmas módon töltik be[25–28].

A folyamatos FIA–AAS elemzőkben alkalmazott dúsító oszlopok töltete az esetek többségében valamilyen kelátképző polimer anyag.

3.1. Kelátképző polimerek alkalmazása dúsításra és elválasztásra

A kelátképző polimer anyagok ipari és radiokémiai laboratóriumi gyakorlatban való alkalmazása elterjedtnek mondható [29]. A kelátképzésen alapuló szorbensek általában nem szelektívek, de igen sok olyan kísérlet folyik napjainkban is, melynek célja szelektív oszloptöltetek előállítása.

Az áramló oldatos AAS módszerrel kapcsolatos irodalomban az alábbi kelátképző szorbensek alkalmazásával találkozunk leggyakrabban:

– Chelex–100[30].

A sztirol-divinilbenzol alapú gyanta imino-diacetát funkciós csoportokat tartalmaz, így tulajdonságai az EDTA-éhoz hasonlóak. A szorbens hátrányaként említik a beszámolók, hogy a használat során duzzad.

– Hyphan-cellulóz[31].

Az 1-(2-hidroxi-fenilazo)-2-naftolt (HYPHAN) rövid szálas cellulóz hordozóra viszik fel. A vegyület átmeneti fémekkel (Pb, Cu, Hg, Fe, Ni, Co, Zn) stabil komplexet képez.

– Szilárd hordozón immobilizált oxin.

A hordozó szilikagél, porózus üveg vagy cellulóz. A 8-hidroxikinolin (OXIN) számos fémionnal ad stabilis komplexet a pH 4–7 tartományban. A szilikagélen történő megkötésre Szabó és munkatársai[32] dolgoztak ki eljárást.

Immobilizált oxint tartalmazó töltettel ellátott oszlopot számos kutató alkalmazott on-line dúsításra, és atomabszorpciós ill. ICP-spektrometriás elemzésre[25,33–35].

Az áramló oldatos elemzések általában nagyszámú minta gyors, reprodukálható elemzésére használatosak. On-line dúsítás esetén az elemzés sebességét a dúsítási idő határozza meg, ami egycsatornás dúsításnál jelentősen növeli az elemzési időt a direkt atomabszorpciós eljáráshoz képest. Még akkor is viszonylag hosszú az analízisidő, ha több csatornán juttatjuk be a mintát ill. reagenseket a detektorba, és megfelelő program szerint váltjuk a csatornákat.

Ezért, ha nagyfokú dúsításra van szükség, a folyamatos dúsítás helyett általában a szakaszos, külön edényben végzett dúsítást alkalmazzák. Ebben az esetben a mintákat összekeverik az ioncserélő anyaggal, majd leszűrés után eluálják a dúsított anyagot az ioncserélőről[36].

A nagy mintasorozatok elemzése hosszú, on-line dúsítási idő szükségessége esetén lassú és nem gazdaságos, vagy csak bonyolult, több pumpát és szelepet igénylő automata berendezésekkel

valósítható meg[37]. Ugyanakkor a minták egyedi dúsítása viszonylag sok manuális munkát igényel.

A következőkben egy olyan, egyszerűen kialakítható elemzőrendszer összeállításáról és vizsgálatáról számolunk be, mely jól alkalmazható vizek fémionszennyezésének (Pl. Pb, Cd, Cu) dúsítással egybekötött atomabszorpciós meghatározására. A mérőrendszer nagyszámú minta gyors elemzését teszi lehetővé, kis reagensfelhasználás és egyszerű mintakezelés mellett.

A viszonylag nagyfokú dúsítás megvalósítását, ugyanakkor a viszonylag rövid elemzési idő biztosítását szem előtt tartva a dúsítást nem az elemző csatornában hajtottuk végre, hanem az elemzéstől elkülönítve, azaz off-line üzemmódban. A dúsítást egy 28 csatornás perisztaltikus pumpa segítségével valósítottuk meg, minden csatornában külön dúsító oszlopot alkalmazva.

Munkánk során az így kialakított mérőrendszer különböző paramétereinek hatását vizsgáltuk az atomabszorpciós módszerrel detektált jelekre; emellett a rendszer ill. módszer gyakorlati alkalmazhatóságát különböző vízminták elemzésénél tanulmányoztuk. A kidolgozott, dúsítással összekapcsolt lángatomizációs elemzés teljesítőképességét más nyomelem-analitikai módszerekkel, nevezetesen grafitkemencés atomabszorpciós méréstechnikával, ill. potenciometriás stripping elemzéssel hasonlítottuk össze.

Kísérleti rész

A dúsításhoz használt oszlopok

Az elemzésekhez a Bio-Szeparációs-Technikai KFT által gyártott oszloptöltetet alkalmaztuk[32], mely szilikagélen megkötve tartalmazta a 8-hidroxikinolin komplexképzőt.

A szorbens jellemző paraméterei a következők voltak:

- részecskeméret: 30–50 μm
- pórusátmérő: 100 Å
- kapacitás: (rézion felvétel alapján meghatározva: 217 μmol/g).

A komplexképző szorbens adott mennyiségét az optimálisnak talált (lásd később) 2,5 mm belső átmérőjű PVC-csőbe töltöttük. A töltet rögzítésére üveggyapotot és 0.45 μm pórusátmérőjű PVC-szűrőt használtunk. A 3 cm hosszúságú oszlopot szilikongumicső segítségével illesztettük az áramlási rendszerbe.

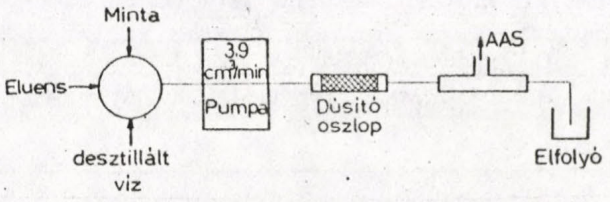
Mérőműszerek, mérőrendszerek, mérési eljárások

A fémionok detektálását VARIAN 1000 típusú atomabszorpciós spektrométerrel végeztük. Az ólom, kadmium és réz meghatározása esetén az alkalmazott mérési paramétereket az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat
Az atomabszorpciós elemzés paraméterei

	Pb	Cu	Cd
Hullámhossz (nm)	217,0	324,7	228,8
Spektrometriás sávszélesség (nm)	0,5	0,5	0,5
Lámpaáram (mA)	5	5	5
Láng	levegő–acetilén		

Az áramló oldatos rendszerben LaborMIM gyártmányú, OL–602 típusú 28 csatornás perisztaltikus pumpát ill. Watson Marlow 2O2F pumpát (egy csatornával) alkalmaztunk. Az optimális pH-tartomány meghatározására Radelkis OP 0808P kombinált üvegelektródot és Radelkis OP 208/1 típusú mV–pH-mérőt használtunk.

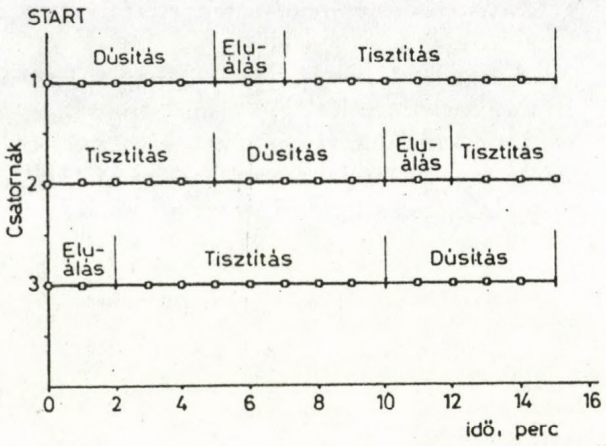


1. ábra
On-line dúsító és elemző rendszer.

Kétféle áramlási elrendezéssel végeztünk méréseket:

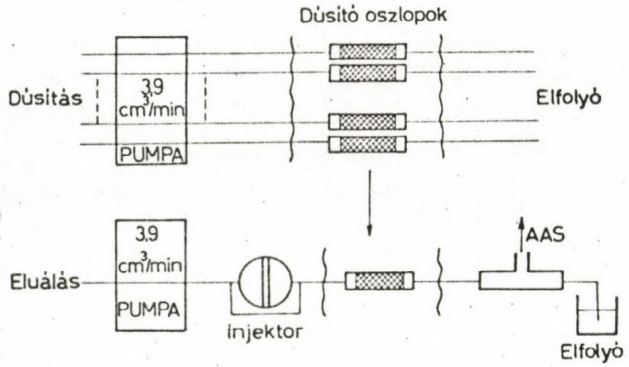
Az egyik, az 1. ábrán látható elrendezés volt, háromcsatornás kivitelben, melynek lényeges eleme a mindhárom ágban megtalálható hatállású csap. A csap megfelelő elforgatásával van lehetőség a minta, a standard, az eluálásra szolgáló sav, ill. a rendszer mosását végző desztillált víz mérőrendszeren való átáramoltatására. Öt perces dúsítási idő mellett az elemzés a 2. ábrán bemutatott idődiagram szerint végezhető el legelőnyösebben.

Hosszabb dúsítási idő alkalmazása esetén (ami igen kis fémion-koncentrációjú minták elemzésekor szükséges), célszerűnek látszott az áramló oldatos dúsítás és az elemzés különválasztása. Ebben az esetben a 28 csatornás pumpa minden csatornája rendelkezésre állt a dúsításhoz, az oszlopokról való eluálás pedig injektálásos üzemmódban történt. Az injektálásos mérőrendszer vázlata a 3. ábrán látható. Ebben az esetben a



2. ábra
A három csatornás elemző rendszer működésének idődiagramja

dúsításhoz alkalmazott oszlopokat egymás után illesztettük a mérőcsatornába, ahol a hígított salétromsavval történő lemosással keletkező oldat jutott az atomabszorpciós készülék porlasztó egységébe.



3. ábra
Sokcsatornás párhuzamos dúsítást és egycsatornás áramló oldatos elemzést megvalósító mérőrendszer vázlata

Az ólom-, kadmium- és réz-standardoldatok a.lt. vegyszerekből készültek. A szorpció pH-függésének tanulmányozására Britton–Robinson pufferoldatokat alkalmaztunk. A pH-beállításra ecetsav-nátriumacetát puffert használtunk (pH = 5), az eluálást hígított (kísérletileg megállapított koncentrációjú) salétromsavval végeztük.

Eredmények és értékelésük

Előkísérleteink során meggyőződtünk arról, hogy a kétféle mérési elrendezés közül az on-line dúsítással működő csak megfelelő automatizálás esetén lenne egyszerűen, kényelmesen alkalmazható. Előnyösen ebben az esetben is csak akkor volna használható, ha a minták elemzéséhez szükséges dúsítás mértéke nem lenne kb. 20-szorosnál nagyobb.

Az off-line dúsítást és az áramló oldatos, injektálásos elemzést együttesen alkalmazó módszer, ill. az e célra kialakított mérőrendszer alkalmazása ugyanakkor ígéretesnek tűnt. A fentieknek megfelelően vizsgálatainkhoz, valamint az analitikai feladatok megoldásához a továbbiakban ezt a mérési eljárást és mérési módszert alkalmaztuk.

Munkánk során először a különböző dúsítási paraméterek szerepét vizsgáltuk, oly módon, hogy a paraméterek változtatásának hatására bekövetkező tranziens abszorbancia-idő csúcsok magasságát mértük. Kísérleteinkben az alábbi paraméterek hatásának vizsgálatát végeztük el:

- A dúsítás mértékének pH-függése
- A dúsító oszlop mérete (belső átmérője)
- Az oszloptöltet mennyisége
- A dúsítási idő
- Az eluáló sav koncentrációja
- Az eluáló sav áramlási sebessége
- Az eluáló sav térfogata.

A dúsítás pH-függésének vizsgálata

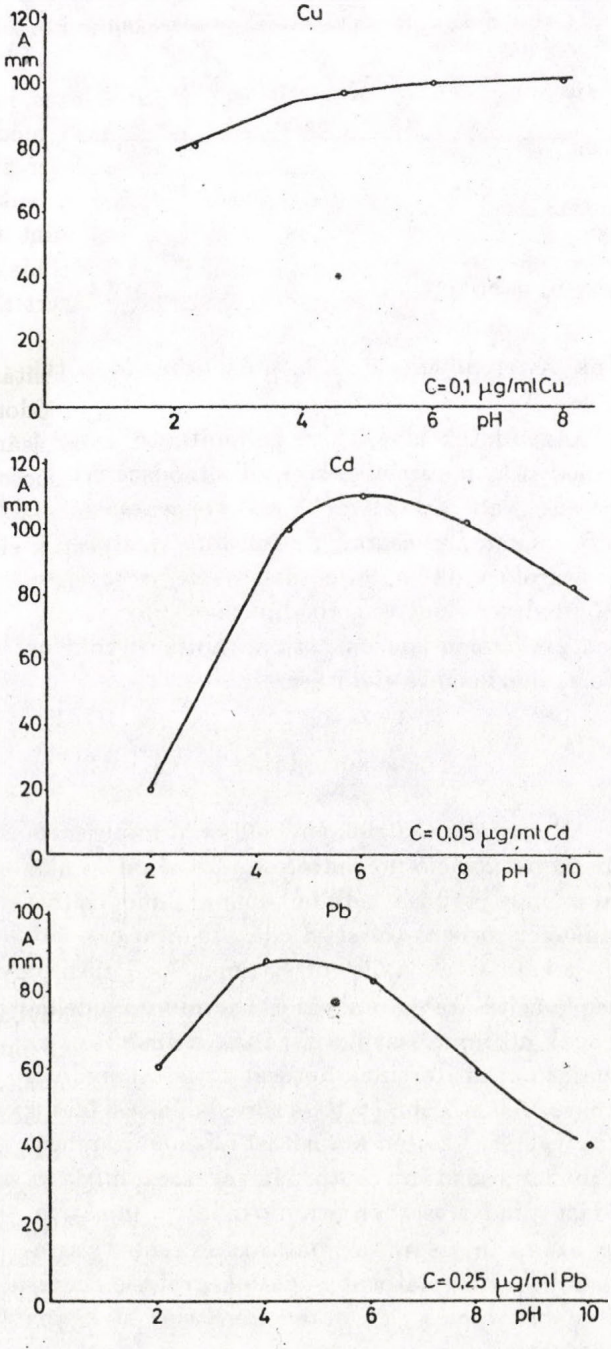
Az ólom, kadmium és réz dúsításának pH-függését a 2 és és 10 közötti pH-tartományban vizsgáltuk a fémionok Britton–Robinson pufferoldatokkal készült oldatainak dúsításával. A nyert abszorbanciajelek pH-függését az 4. ábra mutatja be. Az ábrák alapján megállapítható, hogy mindhárom fém dúsítása előnyösen végrehajtható a 4 és 6 közötti pH-tartományban.

Ennek megfelelően a továbbiakban a standardoldatok és a minták pH-ját is nátriumacetát-ecetsav pufferrel pH=5 értékre állítottuk be.

A dúsító oszlop méretének hatása

E kísérletsorozatban adott mennyiségű oszloptöltetet különböző (8, 4, 3 és 2.5 mm) belső átmérőjű oszlopokba töltve mértük az oszlopon dúsított, eredetileg 0.3 $\mu g/cm^3$ ólomkoncentrációjú oldatnak megfelelő abszorbanciajelet.

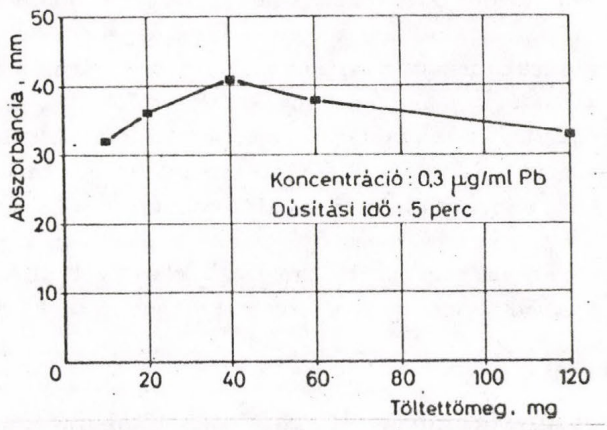
Az abszorbancia-idő csúcsok magassága és az oszlopátmérő közötti összefüggést tanulmányozva megállapítottuk, hogy az oszlopátmérő csökkentésével növekvő jelnagyságot kapunk. Mivel azonban a 2.5 mm-nél kisebb átmérőjű oszlopok megtöltése már problémát okozott, a továbbiakban 2.5 mm oszlopátmérővel dolgoztunk.



4. ábra
Abszorbanciacsúcs–pH összefüggések Pb, Cd és Cu dúsítást követő elemzése esetén

Az oszloptöltet mennyiségének hatása

A 2.5 mm belső átmérőjű oszlopokba különböző mennyiségű oxinnal módosított szilikagélt töltöttünk (10, 20, 40, 60 és 120 mg), és az oszlopokkal elvégeztük a dúsítási és eluálási kísérleteket. A töltetmennyiség és a mért abszorbanciacsúcs közötti összefüggést 0.3 $\mu g/cm^3$ koncentrációjú ólomoldat 5 perces dúsítása esetében a 5. ábra mutatja be. Az adott körülmények között a 40 mg töltetű oszlopot találtuk optimálisnak; ezért a továbbiakban ezt az oszloptöltetmennyiséget használtuk.



5. ábra
Az abszorbanciacsúcsok magasságának függése az oszloptöltet tömegétől

A dúsítási idő hatása

A dúsítási idő hatásának szisztematikus vizsgálatát 0.1 $\mu g/cm^3$ koncentrációjú ólomoldattal végeztük. Ezt az oldatot áramoltattuk folyamatosan a szorbensen, majd 5 tömeg %-os salétromsav eluens alkalmazásával végeztük el a dúsított komponens elemzését.

Mérési tapasztalataink szerint a dúsítási idő növelésével az abszorbancia-jelek lineáris növekedése tapasztalható. Arról is meggyőződtünk, hogy még 40 perc dúsítási idő esetén sem érünk el telítési értéket. Mivel már 20 perces oldatáramoltatás is százszoros dúsítást eredményez, a vizsgált minták elemzéséhez ez a dúsítási időtartam elegendő volt.

Az eluáló sav koncentrációjának hatása

Az eluensként alkalmazott salétromsav koncentrációjának hatását 0.3 $\mu g/cm^3$ koncentrációjú ólom-standardoldatokkal, 5 perces dúsítási idő alkalmazásával vizsgáltuk. A salétromsav koncentrációját 0.5 és 20 tömeg % között változtattuk. Mivel az 5 % fölötti savkoncentrációk tartományában lényeges abszorbanciajel-növekedést nem tapasztaltunk, így az elemzések során eluensként 5.%-os salétromsavoldatot alkalmaztunk.

Az eluáló sav áramlási sebességének hatása

Az eluáló sav áramlási sebességének hatását négyféle áramlási sebességnél (1.4; 1.6; 2.9; 3.8 cm^3/perc) vizsgáltuk 0.3 $\mu g/cm^3$ kon-

centrációjú ólomoldat 5 percig történő dúsítása után. Az áramlási sebesség függvényében mért abszorbanciacsúcs-értékek 2 cm^3/perc áramlási sebességig jelentősen növekedtek, e fölött a növekedés kisebb mértékű volt. Legalkalmasabbnak mégis a 3.8 cm^3/perc áramlási sebességet találtuk, mivel ez az érték az atomabszorpciós készülék porlasztási sebességével összemérhető volt. A továbbiakban ezt az áramlási sebességet alkalmaztuk nemcsak az eluálásnál, hanem a dúsításnál is.

A mérőrendszer ill. módszer alkalmazása, értékelése

A párhuzamos off-line dúsítás kritikus pontja, hogy az azonos méretű, de különböző oszlopokon végzett dúsítás jól reprodukálható legyen. A reprodukálhatóság tanulmányozása céljából összehasonlító vizsgálatokat végeztünk egy oszlopon ötször végezve el a dúsítást, illetve öt oszlopon párhuzamosan dúsítva 0.3 $\mu g/cm^3$ koncentrációjú ólomoldatot 5 percig. A kétféle dúsítással kapott abszorbanciajelek szórása egymástól nem különbözött lényegesen (mindkét esetben 6–7 relatív % volt).

Csapvíz és Duna-víz elemzésénél 20 perces dúsítási idő alkalmazására volt szükség, hogy jól értékelhető abszorbanciacsúcsokat kapjunk. A nyert abszorbanciaadatok kiértékeléséhez 20 perces dúsítást alkalmazva vettük fel az ólom, a kadmium és a réz kalibrációs diagramját a kérdéses koncentrációtartományban. Az abszorbancia–koncentráció összefüggések lineárisak voltak.

Az elemzési paraméterek megfelelő beállítása mellett, 20 perces off-line dúsítás és injektálásos eluálás alkalmazása esetén a három vizsgált elemre a 2. táblázatban megadott kalibrációs, dúsítási és szórási adatokat kaptuk.

2. táblázat

Az ólom, kadmium és réz dúsításos meghatározására jellemző adatok

Elem	Kalibrációs görbetartomány [$\mu g/ml$]	Átlagos szórás RSD% csúcsmagasság	csúcsterület	Dúsítási faktor
Pb	0.01–0.1	5	3	100
Cd	0.005–0.05	4	2.5	100
Cu	0.005–0.05	4	2	120

Csapvízminta ólomtartalmának meghatározásánál grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás ill. potenciometriás stripping elemzési eljárással összehasonlító vizsgálatokat is végeztünk. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

Csapvízminta ólomtartalmának összehasonlító elemzési eredményei

Módszer	Koncentráció [ng/ml]	RSD %
Dúsítás és láng AAS	15	5.1
Grafitkemence AAS	15	4.5
Potenciometriás stripping elemzés	18	6.5

Az adatok alapján megállapítható, hogy a kialakított mérőrendszerrel, ill. módszerrel lehetőség van nehézfémek kis koncentrációban való meghatározására. Az off-line dúsítást és az áramló oldatos, injektálásos elemzést egyesítő módszer előnyösen alkalmazható nagyszámú, igen kis fémion-koncentrációjú minta viszonylag gyors, megbízható elemzésére.

Összefoglalás

A szerzők a közleményben az atomabszorpciós koncentráció-meghatározás detektálási alsó határának javítása céljából oxinnal módosított szilikagélszorbens-töltettel ellátott mini oszlopokat alkalmaztak az elemzést megelőző dúsítás megvalósítására. Ólom, réz és kadmium modellanyagok alkalmazásával vizsgálták a dúsítás és az eluálás paramétereinek hatását a mérési eredményekre. Jelentősebb (>100-szoros) dúsítási faktor szükségessége esetén a dúsítást off-line üzemben, párhuzamosan több csatornán végezték, míg a leoldást minden esetben áramló oldatos, injektálásos üzemben. Ólom meghatározása esetén összehasonlító vizsgálatokat végeztek grafitkemencés atomabszorpciós-, és potenciometriás stripping módszerrel.

Flow-through atomic absorption determination of metals after enrichment. *E. Graf-Harsányi* and *Zs. Fehér*

An enrichment technique using minicolumns filled with silica gel sorbent modified with oxine is described for the concentration and determination of lead, cadmium and copper. Determinations were carried out with flame atomic absorption spectrometry. The effect of the different operating parameters was studied, such as the size of the column, the concentration of the eluting

acid as well as the flow rate of the sample and the eluent. The results of lead determinations in water samples carried out applying the new technique (off-line enrichment and flow injection atomic absorption spectrometry) were compared with those obtained by atomic absortion spectrometry with electro-thermal atomization and by potentiometric stripping analysis.

IRODALOM

1 *G. Nagy, Zs. Fehér, E. Pungor*: Anal. Chim. Acta, *51.* 417. 1970.

2 *J. Ruzicka, E.H. Hansen*: Flow Injection Analysis, Wiley, New York, 2nd Ed. 1988.

3 *M. Valcarcel, M.D. Luque de Castro*: Flow Injection Analysis: Principles and Applications, Ellis Harwood, Chichester, West Sussex, England, 1987.

4 *E.A.G. Zagatto, F.I. Kong, H. Bergamin, S.S. Jorgenssen*: Anal. Chim. Acta, *104.* 279. 1979.

5 *J.F. Tyson*: Analyst, *110.* 419. 1985.

6 *J.L. Burguera*: Flow Injection Atomic Spectroscopy. Practical Spectroscopy Series, Volume 7. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel. 1989.

7 *J.F. Tyson*: Fresenius Z. Anal. Chem., *329.* 663. 1988.

8 *I.L. Garcia, C. Grady, M.S. Cresser*: J. Anal. At. Spect., *2.* 221. 1987.

9 *Z. Fang, B. Welz*: J. Anal. At. Spectr., *4.* 543. 2989.

10 *Z. Fang*: Paper presented at the XXVII. CSI Bergen (Norway), 1991.

11 *B.A. Peterson, Z. Fang, J. Ruzicka, E.Hansen*: Anal. Chim. Acta, *184.* 165. 1986.

12 *P. Martinez-Jimenez, M. Gallego, M. Valcarcel*: J. Anal. At. Spectr., *2.* 11. 1987.

13 *R. Montero, M. Gallego, M. Valcarcel*: J. Anal. At. Spectr., *193.* 127. 1987.

14 *P. Martinez-Jimenez, M. Gallego, M. Valcarcel*: J. Anal. At. Spectrom., *193.* 127. 1987.

15 *P. Martinez-Jimenez, M. Gallego, M. Valcarcel*: Analyst, *112.* 1233. 1987.

16 *M. Sperling, S. Xu, Z. Fang, B. Welz*: Paper presented at XXVII. CSI. Bergen (Norway), 1991.

17 *L. Nord, B. Karlberg*: Anal. Chim. Acta, *118.* 285. 1980.

18 *L. Nord, B. Karlberg*: Anal. Chim. Acta, *145.* 151. 1983.

19 *M. Bengtsson, G. Johansson*: Anal. Chim. Acta, *158.* 147. 1984.

20 *K.S. Attiyat, G.D. Christian*: Anal. Chem, *56.* 439. 1984.

21 *K. Ogata, S. Tanabe, T.Imanari*: Chem. Pharm. Bull., *31.* 1419. 1983.

22 *J.L. Burguera, M. Burguera, L. La Cruz, O. R. Naranjo*: Anal. Chim. Acta, *186.* 273. 1986.

23 *M. Gallego, M. Valcarcel*: Anal. Chim. Acta, *169.* 161. 1986.

24 *M. Gallego, M. Silva, M. Valcarcel*: Fresenius Z. Anal. Chem, *323.* 50. 1986.

25 *M.A. Marshall, H.A. Mottola*: Anal. Chem., *57.* 729. 1985.

26 *Z. Fang, S. Xu, S. Zhang*: Anal. Chim. Acta, *164.* 41. 1984.

27 *S.D. Hartenstein, J. Ruzicka, G.D. Christian*: Anal. Chem., *57.* 21. 1985.

28 *M. Bengtsson, F. Malamas, A. Torstensson, O. Regnell, G. Johansson*: Mikrochim. Acta, *9.* 209. 1985.

29 *C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow, D. Gesser*: Talanta, *37.* 491. 1990.

30 *S.S. Berman, J.W. McLaren, S.N. Willis*: Anal. Chem., *52.* 488. 1980.

31 *P. Burba, K.H. Lieser*: Fresenius Z. Anal. Chem., *286.* 191. 1977.

32 *Gy. Szabó, J. Guczi, D. Stur*: J. of Radioanal. and Nucl. Chem., *111.* 441. 1987.

33 *J.M. Hill*: J. Chromatogr., *76.* 455. 1973.

34 *J. Borszéki, G. Knapp, K. Müller, W. Wegscheider*: Mikrochim. Acta II. 401. 1985.

35 *F. Malamas, M. Bengtsson, G. Johansson*: Anal. Chim. Acta, *160.* 1. 1984.

36 *G. Weber, G. Schwedt*: Fresenius Z. Anal. Chem., *314.* 114. 1983.

37 *S. Olsen, L.C.R. Pessenda, J. Ruzicka, E.H. Hansen*: Analyst, *108.* 905. 1983.

Budapesti Műszaki Egyetem,
Általános és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1992. IV. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1992. V. 27.

Módszer atomerőművi grafittömítések „aktív" kéntartalmának meghatározására

BORSZÉKI János

Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék 8200 Veszprém, Egyetem u. 7.

HALMOS Pál

MTA Veszprémi Analitikai Kémiai Tanszéki Kutatócsoportja, 8200 Veszprém, Egyetem u. 2.

KOVÁCS Lajosné és TILKY Péter

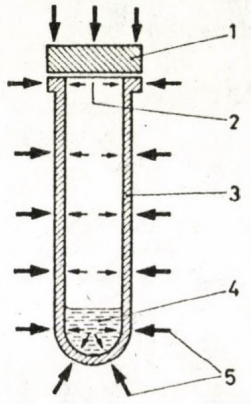
Paksi Atomerőmű Vállalat, 7031 Paks, Pf. 71.

A kén meghatározása különféle anyagokban régi problémája az analitikai kémiának. A klasszikus analitikai kémia az oxidatív roncsolás után keletkező szulfát meghatározását gravimetriás[1] vagy titrimetriás meghatározással javasolja[1,2]. Ezek a módszerek az összes kén meghatározására ma is alkalmazott, esetenként szabványos módszerek, kisebb-nagyobb változtatásokkal[3].

Az ASTM előírás olajtermékek kéntartalmának meghatározására oxigén-atmoszférában történő égetést és az égéstermékek hidrogénperoxidban való elnyeletését adja meg oxidatív roncsolásként, majd az oldat szulfáttartalmát báriumionokkal történő lecsapás után gravimetriásan méri[4].

A fentiekben bemutatott módszerek kimutatási határa néhány tized százalék kén, és akkor használhatók, ha az összes kén meghatározása a feladat. Ha azonban olyan kénmeghatározási problémánk van, ahol speciális körülmények mellett a kéntartalom egy részének — esetenként néhány $\mu g/g$ — meghatározása a feladat, akkor sem a fenti mintaelőkészítés, sem pedig a klasszikus kénmeghatározási módszerek nem felelnek meg.

Egy ilyen speciális feladat a nukleáris erőművekben használatos grafittömítések úgynevezett „aktív" kéntartalmának vizsgálata. A tömítésekből 150–250°C-on vizes, bórsavas közegben esetleg kioldódó kén korróziós veszélyt jelent a szerkezeti anyagokra, ezért megengedett mennyisége szigorúan megadott határértékekhez kötött. Általánosan elfogadott módszer az „aktív" kéntartalom meghatározására nincs. Különösen a mintaelőkészítés jelent nagy felelősséget és igényel nagy precizitást, hiszen az üzemi körülményeket a lehető legjobban meg kell közelítenünk. Ezért alkalmaztuk mintaelőkészítő módszerként a nagynyomású feltáró automata készüléket (High Pressure Asher, HPA). A Knapp[5,6]



1. ábra

Nagynyomású feltáró (HPA) mintatartó edény 1 – kvarc fedőlap, szilikon tömítőgyűrűvel; 2 – belső nyomás (<100 bar); 3 – kvarc feltáró edény; 4 – minta és oldat; 5 – külső nyomás (>100 bar)

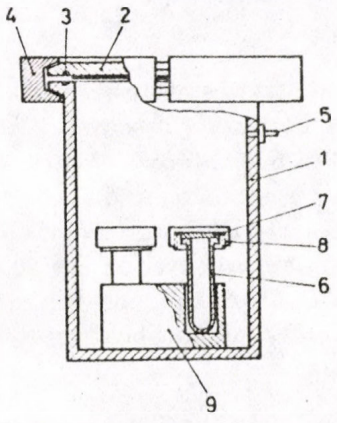
által kidolgozott automata rendszer az alábbiak szerint működik.

Az 1. ábrán látható, kvarcból készült mintatartó edények (max. 5 db 70 m, ill. 7 db 30 ml térfogatú feltáró edény) egy fűthető és hűthető autoklávba helyezhetők el (2. ábra).

A szükséges nyomás N_2-gázzal biztosítható, a rendszer számítógéppel vezérelt és tetszés szerinti mintaelőkészítő programmal működtethető. A pillanatnyi nyomás- és hőmérsékletérték a képernyőről bármikor leolvasható (3. ábra).

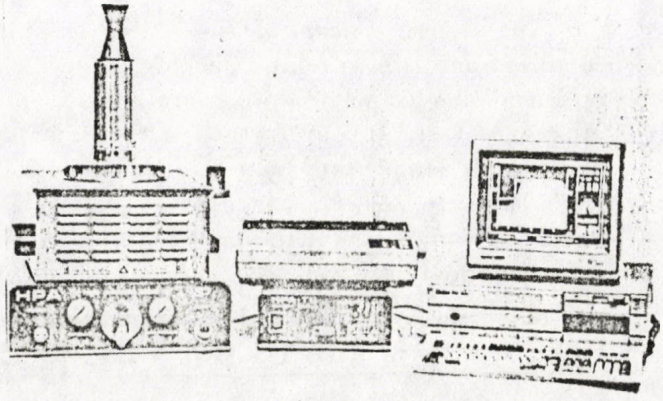
A fentiekben bemutatott automatizált mintaelőkészítő berendezés alkalmas arra, hogy a különleges követelményeknek (150°C, ill. 250°C hőmérséklet; 24 ill. 48 órás kezelés; vizes, illetve bórsavas extraktumok készítése) megfeleljen és megbízhatóan, reprodukálhatóan biztosítsuk a reaktorban uralkodó üzemi körülményeket.

A kén meghatározására induktív csatolású plazma sugárforrású optikai emissziós spektrometriás módszert alkalmaztunk.



2. ábra

Nagynyomású feltáró (HPA) autokláv 1 – nagynyomású külső ház; 2 – fedőlemez; 3 – tömítőgyűrű (hőálló szilikongumi); 4 – zárógyűrű; 5 – lefúvató szelep; 6 – kvarc feltáró edény; 7 – kvarc záró fedél; 8 – feltáró edény zárógyűrűje; 9 – fűtőblokk



3. ábra

Nagynyomású mintaelőkészítő berendezés (High Pressure Asher, HPA)

Készülékek, kísérleti körülmények

Mintaelőkészítés: HPA (High Pressure Asher) nagynyomású feltáró berendezés, Anton PAAR, Graz, Ausztria

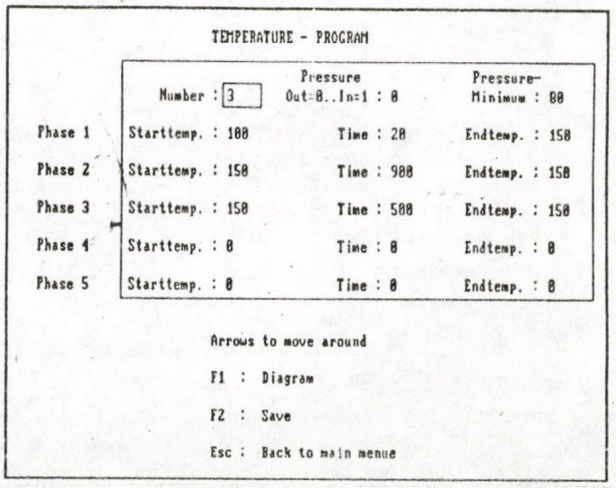
A mintaelőkészítés eljárása: 1–2 g grafitmintát bemérve, 70 ml-es kvarc feltáróedényt alkalmazva, vízzel és bórsavas oldattal végeztünk kioldódási kísérletet:

- 20 ml ioncserélt víz,
- 20 ml 12 g/l bórsavas oldat, esetenként
- 20 ml 12 g/l bórsavas oldat + 100 mg/l KOH + 100 mg/l NH_4OH.

Az elvégzett kísérletek körülményei:

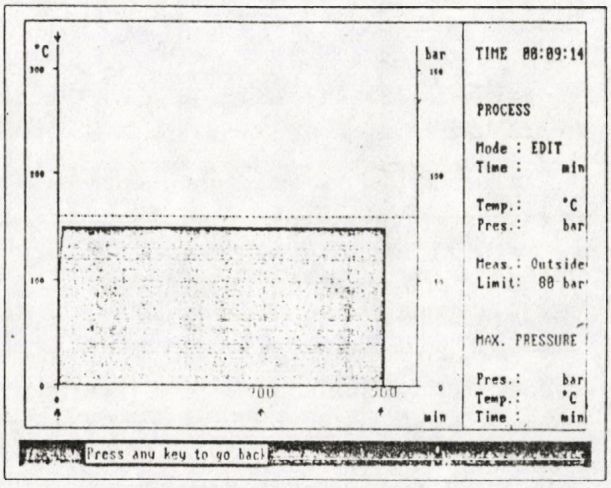
	150°C	250°C
Ioncserélt víz	24 h; 48 h	24 h; 48 h
Bórsavas oldat	24 h; 48 h	24 h; 48 h
Bórsavas oldat + KOH + NH_4OH		48 h

A HPA mintaelőkészítő rendszer egy kísérleti programja az alábbi ábrán látható (4. ábra), míg az adott programmal végzett kísérlet lefutását az 5. ábra mutatja be.



4. ábra

Mintaelőkészítő program



5. ábra

Mintaelőkészítő program lefutása

Mérőműszer: ICP–OES spektrométer ARL 3410, (USA) minitorc/2, vákuummonokromátor

Generátor: 27,12 MHz, 650 W

Teljes argonfelhasználás: 10 l/min; ebből a minta betáplálására Meinhard porlasztóval 1 l/min, külső (hűtő) gáz 8 l/min

Számítógép: IBM PS–2 Szoftver PC DOS V 3.0, EPIC

Elemzővonalak: S 180,731 nm, S 182,037 nm

Eredmények és az eredmények értékelése

Az ICP-spektrometriás kénmeghatározások a mintaoldatok szűrése után közvetlenül a kísér-

leti oldatokból elvégezhetők. Egy grafittömítés vizsgálata során nyert mérési eredményeket mutatunk be különböző szempontok szerint az 1. és 2. táblázatban. A táblázatok adatai mind a hőmérséklet emelésével, mind pedig a kezelési idő növelésével növekvő aktívkén-kioldódást mutatnak.

1. táblázat

Grafittömítés „aktív" kéntartalmának változása állandó kezelési idő, változó oldatok és hőmérséklet esetén

	Aktív kéntartalom, μg/g	
48 órás kísérlet	150°C	250°C
Ioncs. vizes kísérlet	24,3	34,2
Bórsavas kísérlet	42,9	59,4
Bórsavas oldat + KOH + NH_4OH	–	100,9

2. táblázat

Grafittömítés „aktív" kéntartalmának változása állandó hőmérsékleten, változó kezelési idő és különböző oldatok esetén

	Aktív kéntartalom, μg/g	
150°C	24 h	48 h
Ioncserélt víz	22,1	24,3
Bórsavas oldat	27,4	42,9
250°C		
Ioncserélt víz	32,0	34,2
Bórsavas oldat	36,2	59,4

A kén kimutatási határa ezzel a módszerrel vizes és bórsavas oldatokban:

S 180,731 nm 0,090 μg/ml S

S 182,037 nm 0,121 μg/ml S

koncentrációérték.

A módszerkidolgozás legnagyobb eredményének azt tartjuk, hogy egy, a gyakorlatban nehezen megfogható, analitikai probléma megoldására a nagynyomású mintaelőkészítő rendszer alkalmazásával olyan megismételhető, egységesíthető, és kézben tartható mintaelőkészítő rendszert használtunk, amelynek a segítségével az üzemi körülmények jól megközelíthetők és az „aktív" kéntartalom fogalma egységesíthető. Megfelelő hiteles minta nem áll rendelkezésre a módszer megbízható működésének igazolására, azonban az ICP-vákuumspektrométer alkalmazása méréstechnikai szempontból is előrelépést jelent az eddig alkalmazott gravimetriás és titrimetriás mérésekhez viszonyítva, amellett, hogy a független, megismételhető mintaelőkészítés problematikája is megoldott.

Összefoglalás

A nyomottvizes atomerőművek grafit tömítéseiből az üzemi körülmények között kioldódó ún. aktív kén meghatározás fontos feladat. Módszerünk egy megismételhető és megbízható mintaelőkészítést (HPA, nagynyomású mintaelőkészítő) alkalmaz, amellyel az üzemi körülmények jól közelíthetők. A kioldódó kéntartalmat ARL 3410 ICP–OES vákuumspektrométerrel határoztuk meg.

Method for the determination of active sulphur in the graphite packing of a nuclear power station.

J. Borszéki, P. Halmos, L. Kovács and *P. Tilky*

The determination of the active sulphur soluble from the graphite packing under the operating conditions of a power station is a very important task. In our method a reproducible and reliable sample preparation technique (HPA, High Pressure Asher), was used by which the operating conditions of the power station could be approached very well.

The soluble active sulphur content was determined with an ARL 3410 ICP–OES vacuum spectrometer.

IRODALOM

[1] *Schulek E., Szabó Z.L.*: A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei. Tankönyvkiadó, Budapest, 1966, 424-425, ill. 477. oldal.

[2] *Pataki L., Zapp E.*: Analitikai Kémia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1972, 488. oldal.

[3] MSZ 11733

[4] Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Annual Book of ASTM Standards D-129-64), 1978.

[5] *G. Knapp*: Trends in Analytical Chem., *9*. 182. 1984.

[6] *G. Kanpp*: Intern. Journ. Environ. Anal. Chem., *22*. 71. 1985.

Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék

Érkezett: 1990. III. 31.
Közlésre elfogadtuk: 1990. V. 8.

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. szeptember

Felületi és térfogati radioaktív koncentráció meghatározása béta detektálással, I.

A mérés elve és gyakorlata

SOLYMOSI József és NAGY Lajos György

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1111 Budapest, Egry József u. 20–22.

ZAGYVAI Péter

Budapesti Műszaki Egyetem, Nukleáris Technikai Intézet, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 9.

A bétasugárzó radioizotópokkal szennyezett felületek és anyagok radioaktív koncentrációjának közvetlen mérése egyre inkább elengedhetetlen — különösen a dozimetriai gyakorlatban. Az aktivitásmérés kivitelezésének legfőbb akadálya, hogy a nukleáris detektorok számlálási hatásfoka erősen változik a mérendő részecske béta-energiájától függően. Általános esetben viszont a szennyező radionuklid fajtáját, azaz energiáját ismeretlennek kell feltételezni.

A közleményben egy olyan új, empirikus eljárást mutatunk be, melynek alkalmazásával — az előzetesen kalibrált mérőrendszerrel — bármely ismeretlen eredetű, vagy összetételű bétasugárzó radioizotóp(ok)ra egyszerűen és gyorsan elvégezhető a minta felületi, vagy térfogati koncentrációjának meghatározása. A mérőrendszer számlálási hatásfokának közepes értékét az adott konkrét mérési folyamat részeként képezzük. Az eredményt közvetlenül Bq/cm^2, vagy Bq/g SI mértékegységben kapjuk. Az értékeléshez nem szükséges megmérni a vizsgált minta tömegét, illetve felszínét. Elengedhetetlen feltétel viszont, hogy felületi kontamináció mérésénél a minta végtelen vékony, míg térfogati mérésnél végtelen vastag rétegű legyen.

A radiokémiában és a sugárvédelemben, de napjainkban a környezetvédelemben is egyre nagyobb jelentőségű feladat a bétasugárzó radioizotópok koncentrációjának és/vagy a felület bétasugárzó koncentrációjának egyszerű módon történő meghatározása. A probléma különös jelentőségét az adja, hogy néhány bétabomló izotóp, így pl. a biológiailag egyik legveszélyesebbnek minősített ^{90}Sr(+ ^{90}Y) izotóp is, tiszta bétasugárzó és mint ilyen, más detektálási móddal nem mérhető annak aktivitás.

Ismeretes, hogy egy sugárforrás aktivitása és mért intenzitása közötti kapcsolat az alábbi összefüggéssel jellemezhető[1]:

$$A = I/(\eta \cdot fr) \qquad (1)$$

ahol:

A – az aktivitás [Bq]

I – a mért intenzitás [imp·s^{-1}]

η – a számlálási hatásfok [$\frac{\text{megszámolt}}{\text{összes}}$ részecske]

fr – a részecskegyakoriság (részecske/bomlás) (össz-béta számlálásnál fr értelemszerűen 1.)

Az η számlálási hatásfok rendkívül összetett módon függ a vizsgált radioizotóp béta-energiájától és a mérési körülményektől.

A függvénykapcsolat jellegzetes összetevő elemei a geometriai, vagy térszögfaktor, a véges kiterjedésű sugárforrás (preparátum) önabszorpciója, az abszorpció (a levegőben, a detektor belépő ablakában stb.), a szórási tényező, a detektor megszólalási valószínűsége, a feloldási idő faktor, valamint az átszámlálási faktor.

Az aktivitás mérése abszolút módszerrel a szokásos laboratóriumi gyakorlatban a fentiek miatt nem egyszerű feladat. Még a hiteles radio-

aktív anyagminta felhasználásával történő relatív méréseknél is számolni kell a két mérés közötti eltérő feltételekkel, így legalább az önabszorpciókorrekció alkalmazására szükség lehet.

Általános esetben akkor is meg kell tudni határozni a minta radioaktív koncentrációját, vagy felületi szennyezettségét, ha nem ismerjük a radioizotóp fajtáját, tehát az energiáját sem. A szabványokban előírt ilyen jellegű mérések[2,3] végrehajtásakor azzal a feltételezéssel kell élni (vagy másfajta méréssel kimutatni), hogy ismerjük a sugárzó izotóp fajtáját, ezzel együtt energiáját.

Közleményünkben ismertetjük a radioaktív koncentráció és a felületi koncentráció bétadetektálással történő meghatározására kialakított empirikus módszerünket és annak kísérleti igazolását. (Megjegyzés: Jelen általános megoldást követően a következő közleményünkben kitérünk az eljárás hibaelemzésére és a háttérkompenzációs eljárásokra.) Az eljárás jellemzője, hogy az ily módon kalibrált mérőeszköz a sugárzó izotóp fajtájának ismerete nélkül is közvetlenül Bq/kg, vagy Bq/dm^3, illetve Bq/cm^2 mértékegységben jelzi ki a radioaktív koncentráció vagy a felületi koncentráció értékét.

Az elemzés feltételei

A bétasugárzó radioizotópok mennyiségi analízisének vizsgálatakor az elemzés feltételeiből kell kiindulni. Ezeket az alábbi csoportosításban célszerű vizsgálni.

1. Az elemzés ideális feltételei:

a) a detektor számlálási hatásfoka független a mérési körülményektől
b) egyben energiafüggetlen is.

Kevert sugárzások mérésekor, valamint intenzív gamma háttérsugárzás esetén egy harmadik feltétel is fellép:

c) szelektíven csak bétasugárzásra érzékeny legyen a detektor.

Köztudott, hogy valós körülmények között ezek a feltételek soha sem teljesülnek. Tekintsük át röviden, melyek lennének a gyakorlatban elvárható és megteremthető optimális feltételek.

2. Az elemzés optimális feltételei:

a) megteremthetők és rögzíthetők legyenek olyan mérési körülmények, ahol a számlálási hatásfok állandó, illetve a körülményektől ismert módon függ,
b) a detektor számlálási hatásfoka a részecskeenergia ismert, monoton függvénye legyen,
c) a gamma- (vagy alfa) érzékenység pontosan ismert legyen.

Vizsgáljuk meg, a gyakorlatban milyen mód van az elemzés optimális feltételeinek megteremtésére.

2.1. Az optimális mérési körülmények kiválasztása

Amennyiben elkötelezzük magunkat egy adott vizsgálati minta és detektortípus mellett, úgy a mérési körülmények vizsgálata (lásd: az η számlálási hatásfok összetevőit az (1) egyenletben) a továbbiakban alapvetően a geometriai elrendezésre vezethető vissza. Ha a forrás és a detektor távolságát is rögzítjük, akkor csupán a minta mélységi méreteit (vastagságát) és a sűrűségét kell vizsgálnunk. Tehát a kedvező mérési körülmények kialakítása ily módon egyedül az önabszorpciós faktor optimálására redukálható. Homogén minta esetén az állandó radioaktív koncentrációjú sugárforrás önabszorpcióját — egy adott energia-intervallumban és a lehetséges elhanyagolásokat követően — az alábbi ismert exponenciális egyenlet írja le:

$$I = (I_0/\mu d)[1 - \exp(-\mu d)] \qquad (2)$$

ahol

I – az önabszorpcióval mért intenzitás a preparátum felületén [imp·s^{-1}],
I_0 – az önabszorpciómentes intenzitás [imp·s^{-1}],
μ – a tömegabszorpciós együttható [cm^2/g],
d – a minta felületi sűrűsége (rétegvastagsága) [g/cm^2].

Az önabszorpciós számítások szempontjából *optimális*, azaz könnyedén megteremthető és rögzíthető *körülmény* éppen a két szélső esetnek felel meg:

1. eset: ha $d \to 0$, azaz végtelen vékony rétegű a preparátum, ami a gyakorlatban éppen a felületi koncentráció mérésének felel meg.

$$I \cong I_0 \qquad (3.a)$$

2. eset: ha $d \to \infty$, azaz a preparátum ún. végtelen vastag rétegű. Ekkor a (2) egyenlet így egyszerűsödik:

$$I = I_0/\mu d \qquad (3.b)$$

Ha tehát a radioaktív koncentráció mérését végtelen vastag preparátummal végezzük, akkor a mért intenzitás nem a minta aktivitásával, hanem annak radioaktív koncentrációjával lesz arányos és az önabszorpció-korrekcióra — mivel állandó — nincs szükség.

Az optimális mérési körülmények így esetünkben:

– a felületi szennyezettség vizsgálatánál a kvázi végtelen vékony rétegű,

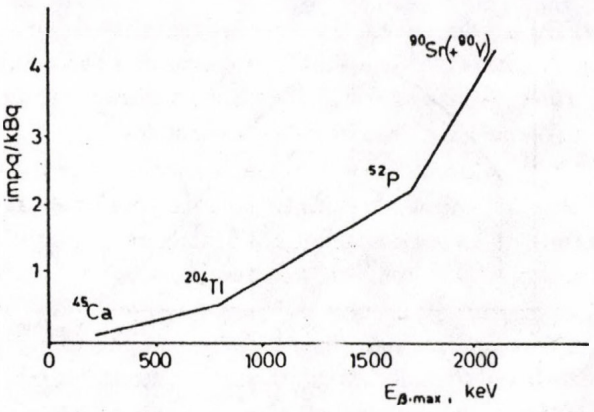
– a radioaktív koncentráció vizsgálatánál pedig a végtelen vastag rétegű preparátum.

2.2. A számlálási hatásfok energiafüggése

A méréstechnika szempontjából a számlálási hatásfok a megszámolt és az összes kibocsátott részecskék hányadosát jelenti (lásd (1) egyenlet). A számlálás két alapvető okból lehet veszteséges: a részecske valamely okból nem jut el a detektorba vagy nem nyelődik el a detektorban. Az első eset („környezeti hatás") vagy az önabszorpció, vagy az abszorpció következtében áll elő; mindkét esetben az a tapasztalat, hogy a maximális béta-energia növekedésével a veszteség csökken. (Nyilvánvaló, hogy e tárgyalásnál a geometriai okoktól eltekintünk, mivel a mérési elrendezést állandónak tételezzük fel.)

Ha a detektor nem elegendően vastag, azaz lényegesen vékonyabb a legnagyobb energiájú béta-sugárzás hatótávolságánál, akkor a nagyobb energiájú részecskék szóródva, vagy akár kölcsönhatás nélkül is áthaladhatnak rajta („detektorhatás"). Mivel a környezeti hatás folytán előálló veszteség kis energiánál, a detektorhatás következtében mutatkozó veszteség nagy energiánál nagyobb, a két hatást egyidejűleg kifejező számlálási hatásfoknak akkor lesz egyértelmű, monoton energiafüggése, ha valamelyik hatást kiküszöböljük. E szempontból a detektorhatás kezelése lényegesen egyszerűbb: elegendő, ha a detektort „végtelen vastagnak", azaz a hatótávolsággal legalábbis összemérhetőnek választjuk. Ebben az esetben tehát a számlálási hatásfok növekedni fog a béta-energiával.

A felületi- és a térfogati koncentráció meghatározását összehasonlítva a hatásfok energiafüggése jellegzetes eltérést mutat. Míg ugyanis a felületi méréseknél a minta végtelen vékonynak tekinthető, és ezért az önabszorpció energiafüggése nem befolyásolja a hatásfokot, addig a térfogati minták esetében az energia növekedésével csökkenő önabszorpció miatt nagyobb béta-energiáknál jelentősen nagyobb lesz a hatásfok. Térfogati minták 5 cm vastag plasztik szcintillátorral felvett hatásfokgörbéje látható az 1. ábrán.



1. ábra
A β-számlálási hatásfok energiafüggése

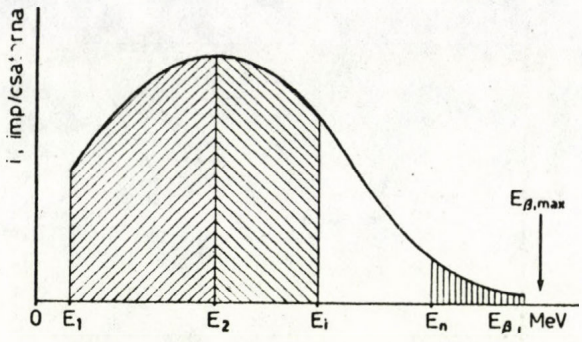
Mérési eljárás

Az eljárás elméleti alapjai

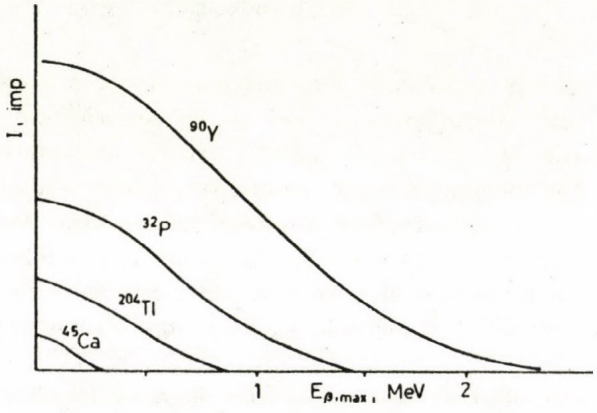
A radioaktív koncentráció és/vagy a felületi koncentráció mérése az egységnyi tömegre (ill. térfogatra), vagy felületre eső radioaktivitás meghatározását jelenti és nem célja a kontaminánó izotóp(ok) minőségi azonosítása. Alapvető feltétel, hogy a vizsgálandó minta felületi szennyezettségmérésnél kvázi végtelen vékony, koncentráció mérésénél pedig végtelen vastag legyen. Az eljárás gondolati alapja az a felismerés, hogy az energiaszelektív sugárzásdetektorral felvett integrális béta-spektrumokon (pontosabban: tapasztalati eloszlási görbéken) kijelölhetők olyan energia-intervallumok, amelyekben a bétasugárzó izotópok intenzitáshányadosai a maximális béta-energiának ($E_{\beta,max}$) monoton, jól definiált függvényei. Ugyancsak monoton, egyértelmű függvénykapcsolat áll fenn a maximális béta-energia és a mérőminta számlálási hatásfoka (η) között is. Nyilvánvaló, hogy ezáltal ugyancsak monoton és egyértelmű függvénykapcsolat létesíthető a számlálási hatásfok és az intenzitásviszonyok, azaz a legalább két energiaintervallumban mért intenzitások hányadosa(i) között is. Az intenzitáshányadosok és a hatásfokok energiafüggésének kalibrációjából tehát olyan adatcsoportot (grafikont) kapunk, amelyből a minta komponenseinek azonosítása nélkül jól becsülhető az adott mérés során érvényes átlagos számlálási hatásfok.

Az eljárás elvi alapjait egyszerűen nyomon követhetjük a 2., 3., 4. és 5. ábrákon.

A 2. ábra egy jellegzetes differenciális béta-eloszlási görbét mutat. Az ismert eloszláson feltüntettünk néhány energiadiszkriminációs küszöbértéket, majd az egyes ($E_1, \ldots E_i, \ldots E_n$) küszöbenergiák fölött mérhető integrális beütésszámokat az eltérő vonalozású területekkel jelöltük. Az ábrán az E_1 energiaszint az adott mérőrendszer zajszintje által determinált, nullától eltérő alapdiszkriminációnak felel meg.

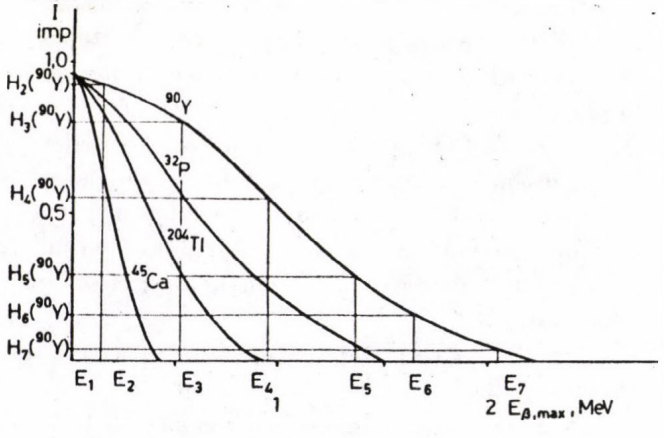


2. ábra
Differenciális β-eloszlási görbe



3. ábra
Néhány β-sugrázó radionuklid „fordított" integrális eloszlási görbéje ($E_{max} \rightarrow 0$)

A 3. ábrán a hiteles radioaktív anyagminták ilyen, fordított integrális béta-eloszlásait mutatjuk be. Ezeket a 2. ábra szerinti ismert módon képeztük, az E_{max}-tól a zéróig történő integrálással.



4. ábra
Az integrális β-eloszlási görbék normált alakjai

A továbbiakban megszerkesztjük az egyes integrális eloszlási görbék saját maximális értékére — $I(E_1)$ integrális intenzitásra — normált alakjait. A 4. ábra szerinti „fordított", normált integrális eloszlási görbék rendkívül szemléletesen mutatják a radioaktív koncentráció és a felületi koncentráció mérésére általunk kialakított eljárás azon összes elvi alapjait, amelyekre empirikus módszerünket felépítettük.

Normált alakban az integrális eloszlások a radionuklidok maximális béta-energiái szerint rendezetten elhelyezkedő görbesereget alkotnak. Első helyen tehát ily módon sikerült a természetes formájában egyébként rendezetlen függőségét mutató béta-eloszlások és a számlálási hatásfokok között egyértelműen rendezett kapcsolatot teremteni.

A normált integrális eloszlási görbék alapján az alábbi megállapításokat tehetjük:

– Az eloszlási görbék a maximális béta-energiák szerint rendezett sorrendben helyezkednek el.

– A görbesereget kvázi azonos típusú függvények alkotják.

– A normált integrális eloszlási függvények adott energiadiszkriminációknál vett függvényértékei, valamint egyes kiválasztott intervallumok meredeksége és a béta-számlálási hatásfokok között monoton összefüggés áll fenn.

E megállapításokból következik, hogy:

Ha a mérőrendszerünk kalibrációja során meghatározzuk az etalon (aktivitású és energiájú) radionuklidok normált integrális eloszlási függvényeinek a paramétereit, akkor ezzel egyben jól determinált összefüggést létesítettünk ezen függvények „meredeksége" és a béta számlálási hatásfokok között.

Ha a kalibráló etalonjaink között megtalálhatók a gyakorlatban előforduló (azaz az adott mérőrendszerrel mérhető) legkisebb és legnagyobb maximális béta-energiájú radionuklidok, akkor az ismeretlen összetételű és energiájú mérendő minta normált integrális eloszlási görbéje ugyancsak a kalibrációs görbeseregen belül helyezkedik el. Mi több, a közbenső energiákhoz tartozó eloszlási görbék az ismert kalibrációs etalonok eloszlási görbéinek valamilyen arányú keverékeként is felfoghatók, illetve előállíthatók.

Az elméleti megfontolások aprópénzre váltásaként kínálkozik az a kézenfekvő gyakorlati megoldás, hogy a mérőrendszer kalibrációja alkalmával a hiteles radioaktív anyagminták sokcsatornás differenciális béta-eloszlásaiból első lépésben numerikus integrálással képezzük azok normált integrális görbéit. Ezt követően görbeillesztéssel meghatározzuk ezen függvények paramétereit, majd feltárjuk az egyes függvények „meredekségi" paraméterei és az ugyanazon (ener-

giájú) preparátum béta-számlálási hatásfoka között fennálló összefüggést.

Az ismeretlen minta mérésekor hasonló módon meghatározzuk az adott anyag normált integrális eloszlási görbéjének a paramétereit és a meredekségi paraméter alapján a mintára jellemző számlálási hatásfokot a kalibrációval létesített összefüggésből.

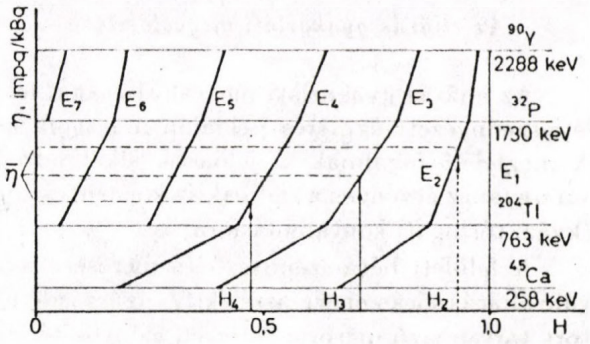
Külön bizonyítás nélkül is könnyen belátható az eljárás egyik legfontosabb gyakorlati előnye: a normált integrális spektrum a bétasugárzó radionuklidok esetében sokkal előnyösebben kezelhető, mint az elsődleges differenciális eloszlás. Egyfelől nagyon szemléletesen mutatja a növekvő energia szerinti rendezettséget, és így bármiféle (mérési vagy egyéb) rendellenesség, vagy anomália azonnal feltűnően szembeszökik. Másik, nem kevésbé fontos szempont a jelen vizsgálatunk tárgyát képező felületi vagy térfogati radioaktív koncentrációmérési eljárás gyakorlati kivitelezése tekintetében, hogy az integrálás önmagában is kiegyenlítő hatású, így a „simított" mérési görbe eleve előnyösebben kezelhető. A függvényillesztés a továbbiakban közismerten hasonló hatásokat eredményez.

A sokcsatornás mérőrendszerek összes mérési adatának felhasználásával történő, normált integrális görbeillesztési eljáráson alapuló radioaktív koncentráció-meghatározási eljárásunk az elmondottak alapján a gyakorlatban egyszerűen kivitelezhető. Ennek részletes kísérleti bemutatására egy későbbi közleményben kerül sor.

Jelen közleményünkben az eljárásnak szinte a végletekig leegyszerűsített változatát ismertetjük részleteiben. Ennél a változatnál mindössze nyolc energia-intervallumban dolgozunk, ami még hordozható műszerben is egyszerűen megvalósítható.

A nyolccsatornás, egyszerűsített mérési eljárás lényegét a 4. és 5. ábrán követhetjük nyomon. A 4. ábrán a már korábban megszerkesztett, normált integrális eloszlási görbék mellett, az abszcisszáról kiindulva rajzoljuk be az egyes energiadiszkriminációs küszöbszintek függőleges vonalait. Ezek metszéspontjai az egyes görbékkel egy viszonyszámot adnak. Ez az érték azt mutatja, hogy az adott küszöbenergia fölött mért integrális beütésszám mekkora hányadát teszi ki az adott izotóp etalon maximális, azaz a teljes energia-intervallumhoz tartozó integrális beütésszámának. Ezeket a hányadosokat használjuk fel a továbbiakban az egyszerűsített eljárásban.

Az 5. ábrán az egyes etalon izotópok teljes számlálási hatásfokait az abszcisszával párhuzamos vonalakkal jelöltük, míg maga az abszcissza a fenti, nullától egyig terjedő hányadosok ábrázolására szolgál. Az egyes izotópok hányadosértékeit a 4. ábra megfelelő görbéjének az egyes energiaküszöbökkel képzett metszéspontjaiból visszük át az 5. ábra adott számlálási hatásfok egyenesére.



5. ábra
Az átlagos számlálási hatásfok meghatározása

Következő lépésként az egyes etalonok azonos energiadiszkriminációhoz tartozó hányadosértékeit kötjük össze, hiszen az ismeretlen izotóp(ok) mérésekor az energiadiszkrimináció az a kézzelfogható paraméter, amely a gyakorlatban a legegyszerűbben felhasználható. Az 5. ábra alapján — az előzetesen kalibrált mérőrendszerrel — egyszerűen és gyorsan meghatározható az ismeretlen radionuklid számlálási hatásfoka, ha valamennyi energiadiszkriminációnál meghatározzuk a minta intenzitáshányadosait.

Ezt követően a *felületi szennyeződést* egyszerűen az alábbi egyenlet szolgáltatja[4]:

$$F = N/(\eta_F \cdot t_m)[\mathrm{Bq/cm^2}] \qquad (4)$$

ahol:

F – a felületi béta-szennyeződés [Bq/cm²] (pontosabban: béta-bomlás/cm²);

N – az adott t_m mérési idő (s) alatt mért beütésszám [imp];

η_F – a teljes átlagos számlálási hatásfok [imp·cm²/(Bq·s)]

A *radioaktív koncentráció* pedig ennek analógiájára az alábbi módon áll elő:

$$C_\beta = N/(\eta_c \cdot t_m) \qquad (5)$$

ahol

C_β – a radioaktív koncentráció [Bq/g]

N – az adott t_m mérési idő (s) alatt mért beütésszám [imp],

η_c – a teljes számlálási hatásfok [imp·g/Bq·s].

Az eljárás gyakorlati megvalósítása

Az eljárás gyakorlati megvalósítását a felületi szennyezettségmérés példáján mutatjuk be. A megfelelő fogalmak és jelölések alkalmazásával ugyanez érvényes a radioaktív koncentrációra (kvázi térfogati kontaminációra) is.

A felületi béta-szennyeződés mérésére szolgáló eljárás során energiaszelektív sugárzásdetektort tartalmazó mérőrendszerrel, előnyös térszöget adó geometriai elrendezésben több, alkalmasan megválasztott energia-intervallumban megmérjük a mintából detektálható, az adott 1, 2, ... m, ... n energia-intervallumokhoz tartozó N_1, N_2, ... N_m, ... N_n integrált beütésszámokat, majd az utóbbiakat rendre normáljuk a teljes energiatartományhoz tartozó N_1 beütésszámra. A mérőrendszer kalibrációja során (lásd alább) számított adatok alapján a különböző, ismeretlen maximális béta-energiájú izotópokkal kontaminált felületek felületi szennyeződését a (4) kifejezés szerint az η_F teljes számlálási hatásfok segítségével képezzük:

$$\eta_F(j,m) = f(E_1, E_m, N_m/N_1) \qquad (6)$$

ahol

$\eta(j,m)$ – a j-edik radioizotóp m-edik energia-intervallumhoz tartozó teljes számlálási hatásfoka [imp·cm²/Bq·s],

E_1 – maximális béta-energia [keV], (= teljes energia-intervallum)

E_m – m-edik energia-intervallum [keV],

N_m – az $E_m - E_1$ energia-intervallumban az adott idő alatt mért beütésszám [imp],

N_1 – az E_1 teljes energia-intervallumban az adott idő alatt mért, a maximális béta-energiához rendelhető beütésszám [imp].

A fenti kiértékelés akkor végezhető el, ha a mérőrendszert ismert, eltérő maximális béta-energiájú radioizotópokkal homogénen borított, úgynevezett nagyfelületű etalon sugárforrásokkal (hiteles radioaktív anyagmintákkal) rögzített geometriai elrendezésben kalibráljuk. Ennek során meghatározzuk a különböző 1, ... m, ... n energia-intervallumokhoz tartozó, N_1, N_2, ... N_m, ... N_n beütésszámokat, majd a teljes energiatartományt átfogó N_o beütésszámra normált értékekhez (intenzitáshányadosokhoz) hozzárendeljük a megfelelő teljes η_1 számlálási hatásfokot.

E módon legalább négy, különböző maximális béta-energiájú etalon felvételét kell kiértékelni, hogy jól használható kalibrációs görbesereget kapjunk.

Mivel a teljs η_1 számlálási hatásfokot meghatározó paraméterek az adott mérőrendszerre állandók és a kalibráció révén ismertek, így az F_β felületi béta-szennyeződés meghatározását a legalább két energia-intervallumban mért N_0 ... N_m beütésszámok mérésére vezetjük vissza.

Matematikai interpretálás

A mérési eljárás gyakorlati megvalósítása oly módon történik, hogy a mérőrendszerünket eltérő energiájú ismert aktivitású mintákkal kalibráljuk. Ennek eredményeként kapjuk a számlálási hatásfok (η) és az egyes energia-intervallumokban mérhető beütésszámok hányadosainak (H) összefüggését reprezentáló 5. ábrát. A radioaktív koncentrációt a (4) vagy (5) egyenlettel számítjuk. A koncentráció bizonytalanságának becslését az alábbi egyenletből kiindulva adhatjuk meg*:

$$\Delta C_\beta = [Var(C_\beta)]^{1/2} =$$

$$= \left[C_\beta^2 \left\{\frac{Var(I_1)}{I_1^2} + \frac{Var(\eta)}{\eta^2}\right\}\right]^{1/2} \qquad (7)$$

I_1 az 1. energiadiszkriminációhoz tartozó intenzitás, amelyet a B_1 bruttó beütésszámból és az $N_{H,1}$ háttérből számítunk:

$$I_1 = \frac{B_1 - N_{H,1}}{t_m} \qquad (8.a)$$

$$Var(I_1) = (\Delta I_1)^2 = \frac{B_1 + N_{H,1}}{t_m^2} \qquad (8.b)$$

t_m – a mérési idő;

A számításokhoz szükséges hatásfokokat az 5. ábra szerinti módon, a kalibrációs adatokból képezzük súlyozott átlagolással. A hatásfok becsült értékét valamennyi szignifikáns intenzitáshányadosból kiszámítjuk, és az átlagoláshoz az interpolált hatásfokbecslések varianciáját használjuk súlyozótényezőként (lásd III. rész).

1. A hatásfokgörbe interpolációs közelítése

A rendelkezésre álló béta-sugárzó izotópok viszonylag kis száma miatt a hatásfokgörbe egyes szakaszait a mért pontok közötti lineáris interpolációval közelíthetjük. Az 5. ábra alapján tegyük fel, hogy az i-edik intenzitáshányados segítségével leolvasott η_i hatásfok az η_N és η_M ismert

* Az eljárás hibaelemzésével a közlemény II. részében foglalkozunk.

hatásfokok közé esik. Ezeket az $I_{1,N}$ és $I_{1,M}$ intenzitások mérésével, az A_N és A_M aktivitások ismeretében számítottuk ki:

$$\eta_N = \frac{I_{1,N}}{A_N} \tag{9.a}$$

$$Var(\eta_N) = \eta_N^2 \cdot \left(\frac{Var(I_{1,N})}{I_{1,N}^2} + \frac{Var(A_N)}{A_N^2} \right) \tag{9.b}$$

η_M és varianciája ugyanígy számítható. Az intenzitás hibája a (8) egyenletből adódik, az etalonok aktivitása pedig annak hivatalos tanusítványáról olvasható le. A relatív hibák:

$$r_{\eta_N}^2 = r_{I_{1,N}}^2 + r_{A_N}^2 \tag{9.c}$$

Az interpolációs szakaszt a $(H_{k,M}; M)$ és $(H_{k,N}; N)$ pontok határozzák meg a k-adik diszkriminációs szint esetében. Az interpolációt a két ponton átmenő egyenes egyenletének megfelelően hajthatjuk végre:

$$\eta_k = \left(\frac{\eta_N - \eta_M}{H_{k,N} - H_{k,M}} \right) \cdot$$

$$\cdot \left(H_k - \frac{H_{k,N} + H_{k,M}}{2} \right) + \left(\frac{\eta_N + \eta_M}{2} \right) \tag{10}$$

H_k az ismeretlen minta mérése során meghatározott I_k/I_1 integrális intenzitáshányados. A leolvasott η_k hatásfok becsült hibáját közleményünk II. részében ismertetett módon számítjuk. A számítások eredményeként a becsült hatásfok varianciájaként olyan kifejezés áll elő, amely valamennyi „hibaforrást" magába foglalja.

2. A hatásfokgörbe regressziós közelítése

Ha az adott E_k energiadiszkriminációhoz tartozó hatásfokfüggvény az etalonok által átfogott teljes tartományban kielégítően leírható egy közös polinommal, ennek paraméterei lineáris regresszióval meghatározhatók.

Tegyük fel, hogy a függvény elsőfokú, tehát:

$$\eta = f(H) \cong a \cdot H_k + b \tag{11}$$

ahol: a és b kalibrációs konstansok.

A regresszió alapegyenlete:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{z} w_i \cdot (\eta_i - aH_{k,i} - b)^2 = \text{minimális} \tag{12}$$

ahol: z az adatok száma, w_i az egyes mérési pontok statisztikus súlya. Az egyszerűség érdekében feltesszük, hogy a H hányadosok mérése nagy pontossággal történt. Ez kalibrációs mérések esetében és nem túl kicsiny H értékekre kézenfekvő.

Ekkor

$$r_{H_{k,i}} \ll r_{\eta_i};$$

így

$$w_i \cong \frac{1}{Var(\eta_i)} \tag{13}$$

Az etalonhatásfokok hibáit a (9) egyenletekkel számítjuk. Az eljárás eredményeként az E_k diszkriminációs szintre jellemző a és b illesztési konstansokat és ezek Δa és Δb hibáit kiszámíthatjuk. Ezek birtokában egy ismeretlen mintával H_k intenzitásarányt mérve, a hatásfok a (11) egyenlettel kiszámítható.

A regressziós módszerrel képzett hatásfok hibájának számítását is a II. részben részletezzük.

A lineáris regresszió alkalmazásának előnye, hogy a kalibrációs paraméterek száma az interpolációs módszerhez képest kevesebb.

Kísérleti rész

Az ismeretlen radioaktív koncentrációjú minták összetett források esetén is jellemezhetők egy átlagos maximális béta-energiával és differenciális intenzitás-eloszlással. A mérést és adatkiértékelést számítógépes programmal végezzük. A minták mérése előtt szükséges a mérőrendszer kalibrációja. Ennek során több, különböző diszkriminációs szinten $(1, \ldots k, \ldots m)$ (energiaintervallumban) megmérjük a kalibrációs etalonokból kibocsátott jelszámot $(I_1, \ldots I_k, \ldots I_m)$, és képezzük ezek arányát, célszerűen a legkisebb energiadiszkriminációhoz tartozó, tehát legnagyobb integrális beütésszámra vonatkoztatva. Az 1. csatornában, tehát a legkisebb energiadiszkriminációnál mért intenzitás és az etalon sugárforrás ismert radioaktív koncentrációjának hányadosaként számítjuk a számlálási hatásfokokat (lásd (4) ill. (5) egyenlet) és a mért intenzitáshányadosokat felhasználva, a 2. ábrán bemutatott módon olvassuk le az átlagos becsült hatásfok értékét.

A megfelelő intenzitáshányados-hatásfok értékpárokat egyenes szakaszok kötik össze, mivel a beszerezhető tiszta béta-sugárzó etalonok száma csekély.

Az ismeretlen radioaktív koncentráció mérése során a kiválasztott energiadiszkriminációs szinteken mért, és a háttérrel korrigált intenzitások hányadosát képezve az 5. ábrán vázolt módon kijelöljük a H_k intenzitáshányadosokat.

Az ezekhez tartozó hatásfokokat leolvasva adódik a minta esetében érvényes számlálási hatásfok, mellyel a (5) egyenlet szerint a radioaktív koncentráció számítható.

$$\bar{\eta} = \frac{\sum_{i=2}^{max} w_i \cdot \eta_i}{\sum_{i=2}^{max} w_i} \qquad (14)$$

$$w_i = \frac{1}{r_{\eta_i}^2} \qquad (15)$$

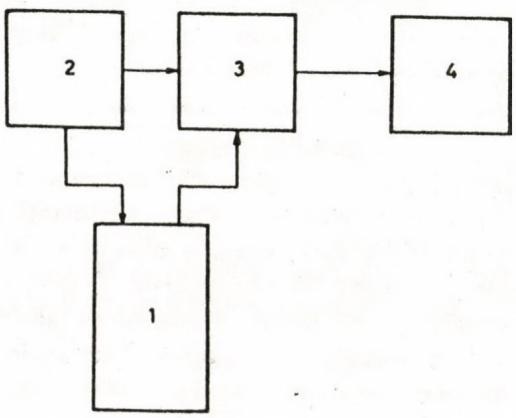
ahol:

$\bar{\eta}$ – a becsült átlagos hatásfok,

max – azon legnagyobb energiadiszkriminációs szint sorszáma, melynél jól mérhető beütésszám volt,

w_i – súlyozótényezők a leolvasott hatásfokok relatív varianciájának reciprokai.

A mérőrendszer leírása



6. ábra
A mérőrendszer vázlata
1: szcintillációs detektor
2: tápegység
3: analóg-digitális átalakító
4: személyi számítógép

Az automatikus működésű, egyszerűen kezelhető mérőrendszer összeállítási rajza a 6. ábrán látható.

A szcintillációs mérőfej egy 5 mm-es, NS 522458-as típusú, Gamma Művek, Budapest gyártmányú plasztik szcintillátort és egy ND 131/6 jelzésű fotoelektronszokszorosítót tartalmaz. A mérőfej számára szükséges nagyfeszültséget a tápegység nagyfeszültségű egysége szolgáltatja. A mérésekhez a fotoelektronszokszorozó kimenő jelét használjuk fel, amelynek amplitúdója arányos az elnyelt energiával.

Az egycsatornás amplitúdóanalizátor és az IBM PC számítógép közötti kapcsolatot az ADC illesztőegység látja el, amely tartalmaz egy analóg–digitális átalakítót, egy időzítőt és egy 220 V-os tápegységet. Az illesztőegység a következő feladatokat látja el:

- a detektor kimenő jelét átalakítja digitálisan feldolgozott jelekké;
- 7 biten jelzi a bejött amplitúdó nagyságát (128 részre osztja az energiatartományt);
- megszakításkérést küld a számítógép felé, ha beütést észlel;
- jelzi, ha lejárt a mérési idő, illetve
- fogadja a mérés indítását vezérlő jelet a számítógépből.

Az IBM PC számítógépre kiépített program két fő részt tartalmaz:

- a mérőprogramrész az illesztőegységet vezérli, illetve fogadja az onnan jövő információkat;
- az adatfeldolgozó programrész elvégzi a mérési adatok értékelését, a számításokat, és kommunikál a felhasználóval és a perifériákkal.

Az illesztőegységet kezelő program a gyorsasági követelmények miatt assembler nyelven íródott, így lehetővé válik a leggyorsabb megszakításkezelés, amely döntően befolyásolja az időegység alatt beérkező beütések számának feldolgozhatóságát. A kialakított mérőrendszer jelenleg maximálisan 20000 beütést tud kezelni másodpercenként.

A felhasználói program működését nem determinálja az idő, ezért ez BASIC forrásnyelvű. Alkalmas az előírt számítások elvégzésére, amelyek eredményét „elmenti" hajlékony mágneslemezre, illetve képes a kapott eredmények nyomtatón való megjelenítésére (párhuzamos jegyzőkönyvezés). A felhasználó számára egyszerű üzenetekkel jelzi a mérőrendszer aktuális állapotát, a mérések eredményeit, és az elvégzendő feladatokat. A kialakított mérőrendszer — a számítógépben futó felhasználói program segítségével — alkalmas a radioaktív koncentráció meghatározásához szükséges laboratóriumi mérések elvégzésére, továbbá az eredmények értékelésére és archiválására.

A radioaktív koncentráció kalibrációja

A radioaktív koncentráció mérési eljárásának a kalibrációját a Magyarországon hazai forrásból beszerezhető béta-sugárzó folyadéketalonokkal végeztük. Ezek nukleáris adatai a következők:

A radioaktív hiteles anyagminták aktivitásértékeit a gyártó intézmény, az Országos Mérésügyi Hivatal (OMH) hitelesítési bizonyítványa

1. táblázat
A kalibrációhoz használt etalonok nukleáris adatai

Radionuklid	Felezési idő	$E_{\beta,max}$	Aktivitás [MBq]	Tömeg [g]
^{45}Ca	165 nap	258 keV	20,1	5,003
^{32}P	14,28 nap	1730 keV	20,2	5,0171
^{204}Tl	3,8 év	764 keV	20,1	5,083
$^{90}Sr(+\ ^{90}Y)$		546 keV		
	28 év	2280 keV	10,1(+10,1)	5,034

tanúsítja. A hiteles radionuklid-oldatok mennyisége, mint az a fenti táblázatból is kiderül, nem elegendő az adott mérési elrendezésben a bétasugárzás áthatolóképességéhez viszonyítva „végtelen vastag rétegű" preparátum készítéséhez, ugyanis a mintatartó tálkában minimálisan 10 mm folyadékszintet kell elérni. Ezért a fenti oldatokat desztillált vízzel, úgynevezett törzsoldatokká hígítottuk. A hitelesítési bizonyítvány adataiból és a desztillált víz mennyiségéből a törzsoldatok radioaktív koncentrációja számítható. Ezen hígításokkal kapott törzsoldatokat használtuk fel a kalibráló méréseinkhez.

A radioaktív koncentráció méréséhez szükséges kalibráció menete a következő. Az etalonok törzsoldataiból a mintatartó tálkákba egyenlő mennyiségeket töltünk. Egymás után behelyezve a tálkákat az ólomtoronyba, felvesszük a 128 csatornás differenciális bétaspektrumukat. Ezekből a nagy energiától kezdődő összegzéssel képezzük az integrális bétaspektrumokat. A felvételekhez az előzőekben leírt mérőrendszert használjuk. A 128 csatornás integrális spektrumokat 16 zónára osztva integrális hányadosokat képeztünk az 1. zóna maximális beütésszámára normálva. A radioaktív törzsoldat-aktivitások és a mért törzsoldat-intenzitások felhasználásával számoltuk az adott mérőrendszer számlálási hatásfokát a radioaktív koncentrációra (mértékegysége: imp·g/kBq). Az integrális intenzitáshányadosokat és a hatásfokokat ábrázoltuk, és az azonos diszkriminációhoz tartozó hányadospontokat összekötöttük. Ezzel megkaptuk a radioaktív koncentrációméréshez szükséges kalibrációs egyeneseket, melyek adatait a 2. táblázatban mutatjuk be.

A mérések kiértékelésével kapcsolatos számítások

A keresett radioaktív koncentráció számítása az (5) egyenlettel történik.

A mérés során az $I_{x,1}$ integrális nettó intenzitás (imp·s^{-1}) mellett meg kell határozni az η_x számlálási hatásfokot, az előzőekben ismertetett módon. Ehhez a kiértékelő program a beépített

2. táblázat
Kalibrációs adatok a radioaktív koncentráció meghatározásához

D.sz.	a	Δa	r_a
Y–P interpolációs szakasz			
1.	∞	–	–
2.	2,130.10	2,643.10	1,241
3.	4237	1054	0,249
4.	1690	224,9	0,133
5.	946,5	107,1	0,113
6.	672,4	73,13	0,109
7.	559,2	60,04	0,107
8.	520,6	55,60	0,107
9.	534,6	56,97	0,107
10.	616,3	65,62	0,106
11.	799,5	85,13	0,106
12.	1195	127,4	0,107
13.	2058	220,2	0,107
14.	4243	458,9	0,108
15.	1,037.10	1159	0,112
16.	3,471.10	4378	0,126
P–Tl interpolációs szakasz			
1.	∞	–	–
2.	316,9	24,53	0,077
3.	155,2	11,18	0,072
4.	115,8	8,259	0,071
5.	107,6	7,655	0,071
6.	117,3	8,335	0,071
7.	147,7	10,50	0,071
8.	207,8	14,78	0,071
9.	315,9	22,48	0,071
10.	526,0	37,51	0,071
11.	966,6	69,21	0,072
12.	1981	143,1	0,072
13.	4297	316,9	0,074
14.	8748	669,5	0,077
Tl–Ca interpolációs szakasz			
1.	∞	–	–
2.	24,51	1,413	0,058
3.	29,99	1,681	0,056
4.	53,60	3,025	0,056
5.	120,3	6,779	0,056
6.	404,3	23,39	0,058
7.	2487	169,0	0,068

3. táblázat
A kalibráció során meghatározott hatásfokok

Izotóp	Béta-energia (keV)	Hatásfok $\left(\frac{\text{imp g}}{\text{kBq}}\right)$	Hatásfok %-os hibája
^{90}Y	2228	129,91	5,0
^{32}P	1730	61,95	5,0
^{204}Tl	764	16,72	5,0
^{45}Ca	258	1,613	5,4

kalibrációs paramétereket, és az egyes diszkriminációs szinteken mért $I_{x,k}$ és az $I_{x,1}$ intenzitások hányadosát használja fel. η_x számítása a (10) egyenlettel történik. Ugycsak szükséges a kapott

koncentráció hibájának becslése, a (7) egyenlet szerint.

A (7) egyenlet a relatív hibákkal kifejezve:

$$r_{C_{\beta,x}} = (r^2_{I_{x,1}} + r^2_{\eta})^{1/2} \qquad (16)$$

4. táblázat

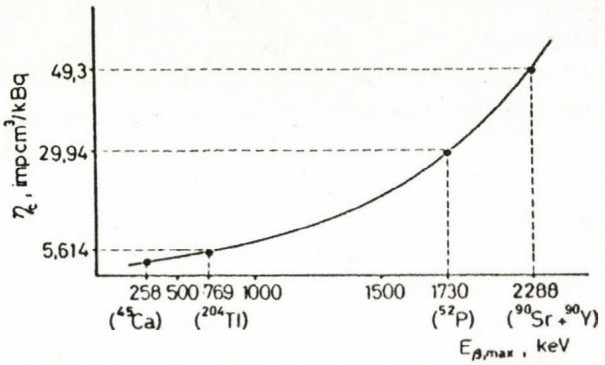
A leolvasott hatásfok százalékos hibája különböző diszkriminációs szinteknél

Diszkr. állás	A leolvasott hatásfok hibája (%) „Abszolút pontos" hányados	„Reális mérés"
Y–P szakasz		
3	100	100
4	80	85
5	39	44
6	26	30
7	18	23
8	13	20
9	11	20
10	9	25
11	8	37
12	8	71
P–Tl szakasz		
2	43	47
3	19	22
4	13	17
5	11	17
6	11	20
7	11	28
8	11	44
Tl–Ca szakasz		
2	9	10
3	9	13
4	9	31
5	13	100

$r_{I_{x,1}}$ értéke a (8) egyenletből számítható. A leolvasott hatásfok hibájának becslését a közlemény II. részében részletezzük. Mint az 5. ábrán látható, a hatásfok-intenzitáshányados grafikon egyes szakaszai rendkívül eltérő meredekségűek, és így igen nagy eltérés mutatkozik a leolvasások bizonytalanságai között is. A 4. táblázatban a leolvasott hatásfok relatív hibáját tüntettük fel különböző diszkriminációs szintek esetén. H értékeinek az adott interpolációs szakaszok középértékeit választottuk. Az „abszolút pontos" mérésnél a hányados számított hibáját elhanyagolhatóan kicsinek tekintettük, a „reális mérés" oszlopában szereplő adatok képzésekor abból indultunk ki, hogy a legalacsonyabb (legnagyobb intenzitást adó) diszkriminációs szint esetén mérhető a legpontosabban a hányados, és ez a pontosság ugyanazon minta esetén a diszkriminációs szint növekedtével fokozatosan romlik.

Az adatokból látható, hogy a reális esetben várható maximális pontosság a béta-energia függvényében más-más diszkriminációs szintnél adódik. Figyelemre méltó továbbá, hogy a meghatározás maximális pontossága 10–20% körül van, melyhez a lineáris közelítés miatt nyilván rendszeres hiba is járul. Ebből az következik, hogy a hányadosmérések hibáját felesleges 5%-nál kisebb értékre választani.

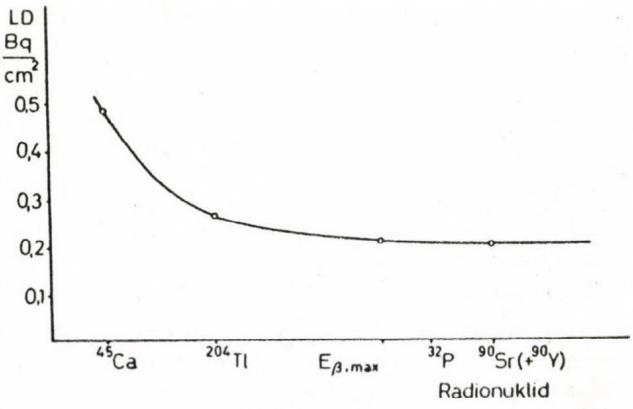
A radioaktív koncentráció hibájának nagyságát a hatásfokbecslés hibája fogja döntően megszabni, mivel a kalibrációs etalonok aktivitásának hibája csak 2–5%.



7. ábra

A térfogati radioaktív koncentráció (C_β) meghatározásának hatásfüggvénye

A 7. ábrán bemutajtuk a térfogati radioaktív koncentráció mérésére érvényes hatásfokkalibrációt.



8. ábra

Felületi szennyezettség mérés érzékenysége természetes háttér mellett. Mérési idő = 1000 s.

	$L_D \left[\frac{Bq}{cm^2}\right]$
^{45}Ca	0,49
^{204}Tl	0,24
^{32}P	0,21
^{90}Sr(+^{90}Y)	0,2

A 8. ábrán a felületi szennyezettség mérésének tapasztalt kimutatási érzékenységek (L_D) értékeit adjuk meg, optimális mérési körülmé-

nyek (alacsony háttér, 1000 s mérési idő, homogén minták) esetében.

Összefoglalás

Az ismertetett eljárással tömegmérés nélkül, gyorsan meghatározható — többkomponensű rendszerben is — közvetlenül az ismeretlen izotópösszetételű anyagokkal szennyezett (környezeti) minták felület-, vagy tömegegységre vonatkoztatott radioaktív koncentrációja. A mérés és értékelés végrehajtása számítógépes programmal történik. További előny az eljárást megvalósító berendezés egyszerűsége. Ezért az mind laboratóriumi eszközökkel, mind pedig hordozható műszerként kivitelezhető.

Determination of the bulk and surface concentration of radionuclides by means of beta detection, I. *J. Solymosi, P. Zagyvai* and *L.Gy. Nagy*

The surface or bulk concentrations of beta-emitting radionuclides are frequently required in radiocontamination assays for dosimetric purposes. Rapid and effective procedures of this kind must be based on a reliable estimation of the counting efficiency of the beta detector, even if the composition of the sample is unknown.

A new empirical procedure is introduced which is suitable for determining the concentration values directly in Bq/area or Bq/volume/mass units, without mass or surface area measurements. Making use of a calibration series taken with different pure beta-emitting standards, the effective mean of the counting efficiencies is calculated in the course of sample data evaluation on a case-by-case basis. The only condition is the marginality of the samples: surface samples must be infinitely thin, bulk ones must be infinitely thick relative to the characteristics of the detection system used.

IRODALOM

[1] *Nagy L.Gy.*: Radiokémia és izotóptechnika, Tankönyvkiadó, Budapest, 1983.

[2] MSZ 62/1-1989. Ionizáló sugárzás elleni védelem

[3] MSZ 19384-81. Szállítható mérőállomás folyadékminták radioaktív koncentrációjának helyszíni gyors meghatározására.

[4] Eljárás és kapcsolási elrendezés radioaktív felületi szennyeződés mérésére. 201 162 lajstromszámú magyar szabadalom.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1992. III. 23.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 11.

Felületi és térfogati radioaktív koncentráció meghatározása béta detektálással, II.*

Hibabecslés, hibaelemzés

SOLYMOSI József és NAGY Lajos György

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1111 Budapest, Egry József u. 20–22.

ZAGYVAI Péter

Budapesti Műszaki Egyetem, Nukleáris Technikai Intézet, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

A felületi és térfogati radioaktív koncentráció mérése intenzitásmérésen alapul, a végső eredmény kiszámításához pedig az intenzitások hányadosának képzése szükséges. A koncentrációk becsült hibájának meghatározásakor így ezen mennyiségek hibabecsléséből kell kiindulni.

Intenzitásmérés

A közlemény I. részében ismertetett számítások alapja az intenzitás mérése:

$$I = \frac{B - N_H}{t} = \frac{N}{t} \qquad (1)$$

ahol:

I – a mért intenzitás [imp·s^{-1}];
B – a bruttó beütésszám;
N_H – a háttér beütésszáma a t mérési idő alatt;
N – a nettó beütésszám.

Az intenzitás véletlen hibája:

$$\Delta I = [Var(I)]^{1/2} = \frac{(B + N_H)^{1/2}}{t} \qquad (2)$$

Az adott háttér mellett mérhető minimális beütésszám meghatározása a jólismert Currie-kritérium szerint történik[1]:

$$L_D = C_1 \cdot N_H^{1/2} + C_2 \qquad (3)$$

ahol:

L_D – az ún. detektálási küszöb (beütésszám);
C_1 és C_2 – állandók.

90%-os megbízhatósági szintnél $C_1 = 3{,}29$ és $C_2 = 2{,}71$. Ha a detektálási küszöböt intenzitásdimenzióban kívánjuk megadni, a mérési idő növekedtével ez az idő csökken. A mérési gyakorlatban rendszerint az eredmények relatív hibáját célszerű megadni.

$$r_I = \frac{[Var(I)]^{1/2}}{I} = \frac{(B + N_H)^{1/2}}{B - N_H} \qquad (4)$$

Mérési feladatok tervezésénél a szabadon választható paraméter általában a mérési idő.

Az intenzitás előre megválasztott (elérni kívánt) relatív hibája szoros kapcsolatban van a háttér beütésszámmal. Az (1) és (4) egyenleteket összevetve adódik, hogy

$$r_I^2 = r_N^2 = \frac{Var(N)}{N^2} = \frac{B + N_H}{(B - N_H)^2} = r^2 \qquad (5)$$

Az egyenletből B-t kifejezve az alábbi képletet kapjuk:

$$B = \frac{2r^2 N_H + 1 + (8r^2 N_H + 1)^{1/2}}{2r^2} \qquad (6)$$

A fenti összefüggés segítségével meghatározható a 90%-os megbízhatósági szinthez tartozó Currie-kritériumnak megfelelő — azaz maximális — relatív hiba értéke. A (3) egyenletet felhasználva ugyanis

$$B = L_D + N_H \qquad (7)$$

adódik és ezt (6)-tal összevetve, valamint L_D helyébe (3)-at helyettesítve, megadható a háttér beütésszámának függése r-től, esetünkben tehát L_D relatív hibájától:

$$N_H + \frac{1}{2r^2} + \frac{(8r^2 N_H + 1)^{1/2}}{2r^2} =$$

$$= C_1 \cdot N_H^{1/2} + C_2 + N_H \qquad (8)$$

és ezt N_H-ra megoldva:

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *98.* 333. 1992.

$$N_H = \left[\frac{8r^4C_1C_2 - 4r^2C_1 + (16r^2C_1^2 - 128r^4C_2^2 + 128r^6C_2^2)^{1/2}}{16r^2 - 8r^4C_1^2}\right]^2 \quad (9)$$

A (8) egyenlet N_H-ra nézve másodfokúvá alakult, amelynek gyökei közül a negatív előjelű diszkrimináns-négyzetgyökös tagnak nincs fizikai értelme. r Értékének jelentősége akkor tűnik ki, ha a (9) egyenletben szereplő diszkriminánst megvizsgáljuk:

$$D = 16r^2C_1^2 - 128r^4C_2^2 + 128r^6C_2^2 > 0 \quad (10)$$

Az egyenlőtlenség a másodfokú egyenlet valós gyökei létezésének feltételeit fejezi ki. Az egyenlőtlenségből r-t kifejezve:

$$r^2 > \frac{8C_2 - C_1^2}{8C_2^2} \quad (11)$$

Az előbiekben említett Currie-kritérium behelyettesítve $r = 0{,}43$ érték adódik, tehát megállapítottuk, hogy 43%-nál kisebb relatív hiba igénye esetén csak az L_D-nél nagyobb beütésszámok mérhetők. Az állítás megfordítása szerint ugyanakkor L_D-nek megfelelő beütésszám, illetve intenzitás észlelésekor a relatív hiba nem lehet 43%-nál kisebb.

A (9) egyenlet alapján lehetséges a szükséges mérési idő (t) meghatározása, mivel az alábbi egyenlet szerint

$$N_H = \mu \cdot t \quad (12)$$

ahol μ az ismert, azaz korábban hosszú időtartamú méréssel meghatározott "pontos" háttérintenzitás, de az egyenlet csak meglehetősen nagy relatív hiba esetén érvényes. A probléma $r < 0{,}43$ esetekre történő megoldására további összefüggéseket dolgoztunk ki.

Az előbbi levezetés kiterjesztésével jutunk el az általános megoldáshoz. Mivel azonos intenzitások mellett a mérési idő növekedtével N_H és ezzel együtt L_D is változik, az L_D/N_H kifejezés értéke is változhat:

$$p = \frac{L_D}{N_H} = \frac{C_1 \cdot N_H^{1/2} + C_2}{N_H} \quad (13)$$

Az egyenletbe (12) alapján a t mérési idő beépíthető. A fenti egyenletet ennek alapján t-re rendezve:

$$t = \frac{2pC_2 + C_1^2 + C_1(4pC_2 + C_1)}{2p^2\mu} \quad (14)$$

L_D alkalmazásával a fenti egyenlet csak az $r > 0{,}43$ esetekre érvényes, ezért egy később meghatározandó általános egyenlet egy speciális esetének tekinthető. Használatához a háttérintenzitás (μ) ismerete és p értékének előzetes becslése szükséges. Az általános összefüggés kidolgozásához a (6) egyenletből kell kiindulnunk. Ha ebbe B helyére $(N + N_H)$-t helyettesítünk (lásd (1)), az egyenletet rendezve és N-t kifejezve, a nettó beütésszám és a háttér összefüggésére az alábbi egyenlet adódik:

$$N = \frac{1 + (8r^2N_H + 1)^{1/2}}{2r^2} \quad (15)$$

Itt is bevezetve a $p = \frac{N}{N_H}$ paramétert:

$$p = \frac{1 + (8r^2N_H + 1)^{1/2}}{2r^2N_H} \quad (16)$$

Látható, hogy a fenti egyenlet is megoldható N_H-ra, illetve a (12) összefüggés helyettesítésével t-re:

$$N_H = \mu \cdot t = \frac{p+2}{p^2r^2} \quad (17)$$

$$t = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{p+2}{p^2r^2} \quad (18)$$

Az 1. táblázatban a detektálási küszöb (L_D) méréséhez minimálisan szükséges mérési időket tüntetjük fel, a p (jel/háttér)-arány két, egymástól jelentősen eltérő esetére, összevetve az általános (18) egyenlettel kapott értékekkel.

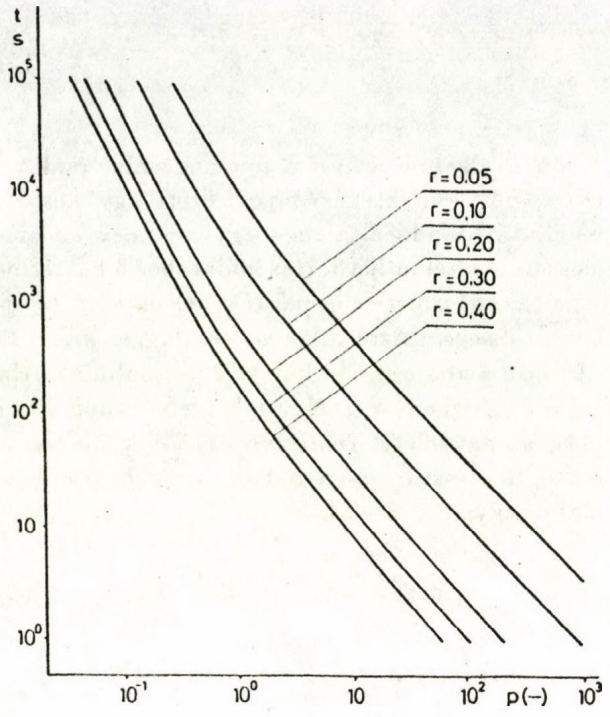
1. táblázat

Adott mérési pontosság eléréséhez szükséges mérési idő meghatározása

Háttér-intenzitás (μ) [imp·s^{-1}]	$p = 0{,}01$		$p = 2$	
	$r_N < 0{,}43$ t (s)	$N = L_D$ t (s)	$r_N < 0{,}43$ t (s)	$N = L_D$ t (s)
10^{-2}	$1{,}087 \cdot 10^7$	$1{,}086 \cdot 10^7$	555	505
10^{-1}	$1{,}087 \cdot 10^6$	$1{,}086 \cdot 10^6$	56	51
1	$1{,}087 \cdot 10^5$	$1{,}086 \cdot 10^5$	6	5
10	$1{,}087 \cdot 10^4$	$1{,}086 \cdot 10^4$	1	1
100	$1{,}087 \cdot 10^3$	$1{,}086 \cdot 10^3$	–	–

p: a (nettó/háttér) beütésszámok aránya ($p = N/N_H$)
r_N: a nettó intenzitás relatív hibája
L_D: detektálási küszöb

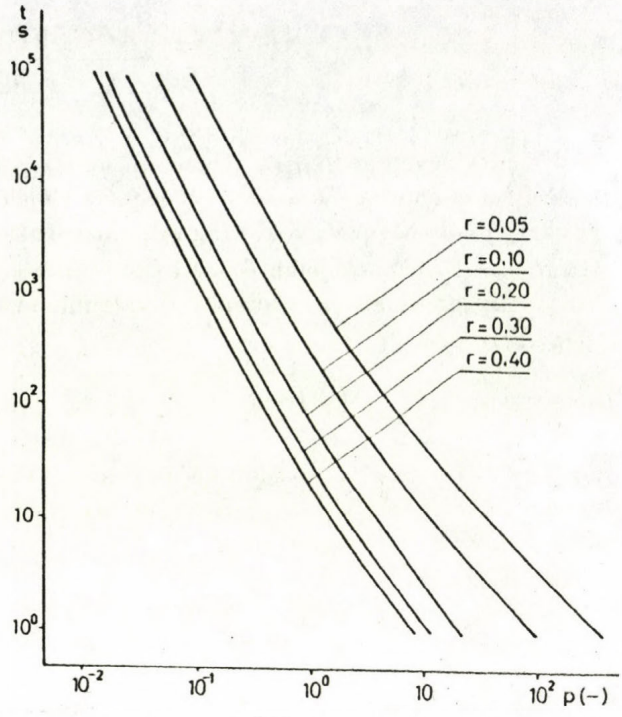
A táblázatból a két modell alapvető egyezésén túl kitűnik, hogy az értékek jelentős hányada irreálisan nagy, vagy kicsi, jelezve, hogy a p és



1. ábra

Adott mérési pontosság eléréséhez szükséges mérési idő meghatározása. (Háttérintenzitás: 0,1 imp·s^{-1})

t: szükséges mérési idő
p: nettó beütésszám/háttérbeütésszám
r: nettó intenzitás relatív hibája



2. ábra

Adott mérési pontosság eléréséhez szükséges mérési idő meghatározása. (Háttérintenzitás: 1 imp·s^{-1})

t: szükséges mérési idő
p: nettó beütésszám/háttérbeütésszám
r: nettó intenzitás relatív hibája

μ paraméterek által meghatározott mérési körülmények döntően befolyásolják annak lehetőségét, hogy az előzetes elvárásnak megfelelő relatív hibát valóban elérjük, reális mérési idő alkalmazásával.

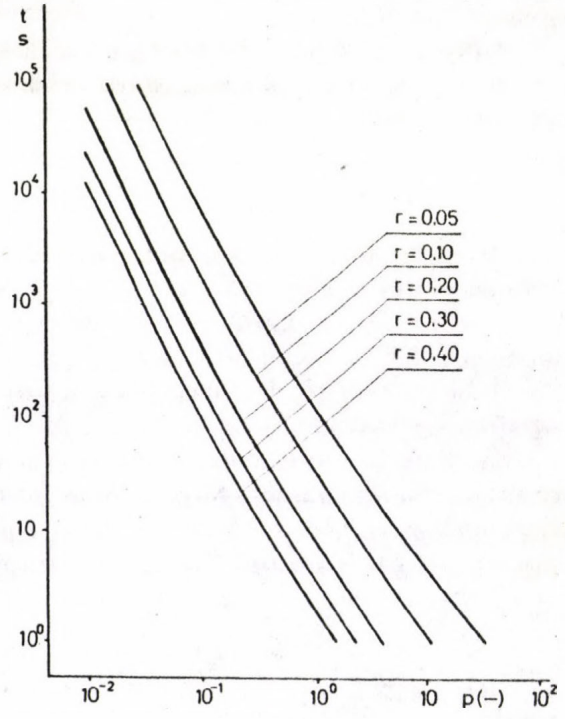
Az 1–4. ábráról a növekvő nagyságrendű háttérintenzitáshoz tartozó optimális mérési idők olvashatók le, az árnyékolt alacsony-hátterű mérőhelyektől a mintánál jóval intenzívebb külső háttér-sugárzás melletti terepi mérésekig terjedően. A minta béta-intenzitásánál jelentősen nagyobb (akár magából a mintából származó) gamma-háttérben végzett béta-detektálás speciális problémájával a közlemény III. része foglalkozik.

Intenzitáshányadosok

Ha két eltérő diszkriminátorszinthez tartozó intenzitás hányadosát képezzük, az egyik általában az úgynevezett alapszint (E_1), míg a másik egy magasabb energiának (E_d) felel meg.

Az E_1 és E_d szintekhez tartozó I_1 és I_d intenzitások hányadosa és e mennyiségek hibája az alábbi egyenletekkel adható meg:

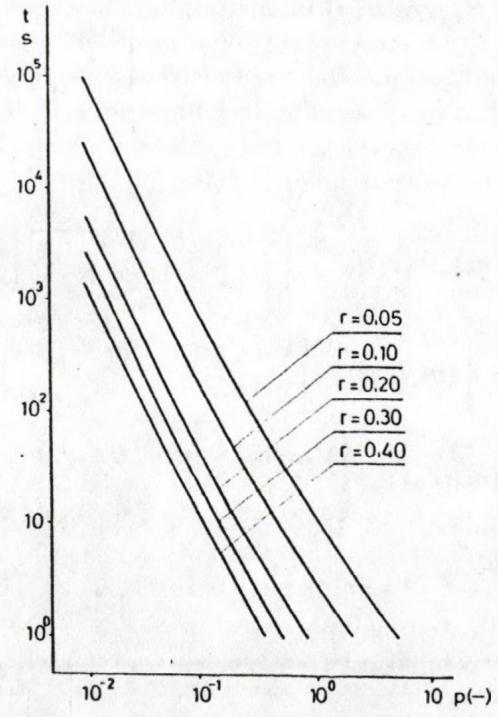
$$H_d = \frac{I_1}{I_d} \qquad (19)$$



3. ábra

Adott mérési pontosság eléréséhez szükséges mérési idő meghatározása. (Háttérintenzitás: 10 imp·s^{-1})

t: szükséges mérési idő
p: nettó beütésszám/háttérbeütésszám
r: nettó intenzitás relatív hibája



4. ábra

Adott mérési pontosság eléréséhez szükséges mérési idő meghatározása. (Háttérintenzitás: 100 imp·s^{-1})

t: szükséges mérési idő
p: nettó beütésszám/háttérbeütésszám
r: nettó intenzitás relatív hibája

$$Var(H_d) = H_d^2 \cdot \left[\frac{Var(I_1)}{I_1^2} + \frac{Var(I_d)}{I_d^2}\right] = \\ = H_d^2 \cdot (r_{I_1}^2 + r_{I_d}^2) \qquad (20)$$

$$r_{H_d}^2 = r_{I_1}^2 + r_{I_d}^2 \qquad (21)$$

Ha egy mérés előtt H_d hibáját valamely adott érték alatt kívánjuk rögzíteni, I_1 és I_d értékét ennél nagyobb pontossággal kell meghatároznunk. r_{H_d} meghatározása természetesen kapcsolatba hozható az előző fejezetben bemutatott számítási eljárásokkal.

Feltesszük, hogy H_d-t a (18) egyenlettel számítjuk, ezért E_1 és E_d diszkriminációs szintek értelmezéséből következően $H_d > 1$ minden reális esetben. A továbbiakban bemutatott összefüggések egyaránt érvényesek 1-nél kisebb és nagyobb intenzitáshányadosok esetére is.

$$h_d = \frac{1}{H_d} = \frac{I_d}{I_1} < 1 \qquad (22)$$

Ha a (22) definíciót választjuk, h_d relatív hibája azonos H_d relatív hibájával:

$$Var(h_d) = Var(H_d^{-1}) = Var(H_d) \cdot \frac{1}{H_d^4} \qquad (23)$$

átrendezés után:

$$\frac{Var(h_d)}{(1/H_d)^2} = \frac{Var(H_d)}{H_d^2} = r_{H_d}^2 = r_{h_d}^2 \qquad (24)$$

Az intenzitások hibájára érvényes az (5) összefüggés. Mivel ebben a nettó beütésszámok szerepelnek, célszerű azok értékét a (13) egyenlet szerint értelmezett p "jel/zaj viszonnyal" kifejezni. Így közvetlen kapcsolat teremthető a t szükséges mérési idő meghatározására szolgáló (18) egyenlettel:

$$N_1 = p_1 \cdot N_{H1} \qquad (25)$$

és

$$N_d = p_d \cdot N_{Hd} \qquad (26)$$

Az (5) egyenlet felhasználásával:

$$\frac{Var(I_1)}{Var(I_d)} = \frac{N_1 + 2N_{H1}}{N_d + 2N_{Hd}} = \\ \frac{p_1 \cdot N_{H1} + 2N_{H1}}{p_d \cdot N_{Hd} + 2N_{Hd}} = \frac{p_1 + 2}{p_d + 2} \cdot \frac{N_{H1}}{N_{Hd}} \qquad (27)$$

Figyelembe véve, hogy

$$H_d = \frac{I_1}{I_d} = \frac{p_1}{p_d} \cdot \frac{N_{H1}}{N_{Hd}} \qquad (28)$$

A hányados relatív hibája kifejezhető:

$$r_{H_d}^2 = r_{I_1}^2 + r_{I_d}^2 = \frac{\frac{p_1+2}{p_d+2} \cdot HH_d}{H_d^2} \cdot r_{I_d}^2 + r_{I_d}^2 \qquad (29)$$

$$r_{H_d} = r_{I_d} \cdot \left(1 + \frac{\frac{p_1+2}{p_d+2} \cdot HH_d}{H_d^2}\right)^{1/2} \qquad (30)$$

$HH_d = \frac{N_{H1}}{N_{H_d}}$, a háttérmérésből származó intenzitáshányados.

Ha $N_1 \gg N_{H1}$ és $N_d \gg N_{Hd}$, akkor az alábbi közelítések érvényesek:

$$\frac{Var(I_1)}{Var(I_d)} = \frac{p_1}{p_d} \cdot HH_d = H_d \cdot HH_d \qquad (31)$$

$$r_{H_d} = r_{I_d} \cdot \left(1 + \frac{HH_d}{H_d^2}\right)^{1/2} \qquad (32)$$

Végül legegyszerűbb közelítésként vizsgáljuk meg, hogyan egyszerűsíthető közvetlenül a (30) általános egyenlet. A gyökös kifejezésben szereplő tört számlálója mindig kisebb, mint H_d. Így H_d hibáját nem csökkentjük, ha az alábbi közelítést használjuk:

$$r_{H_d} = r_{I_d} \cdot (1 + 1/H_d)^{1/2} \qquad (33)$$

Bármelyik megoldást alkalmazzuk r_{H_d} becslésére, a t minimálisan szükséges mérési idő meghatározása azonos módon történik: a (30)–(33) egyenletek valamelyikéből kifejezett r_{I_d} értékét

felhasználva, t a (18) egyenlettel meghatározható.

A hatásfok meghatározása

A hatásfok meghatározását a mért intenzitáshányadosok alapján végezzük. Közleményünk I. részében ismertettük, hogy lényegében a rendelkezésre álló etalonok száma és minősége dönti el, hogy interpolációt vagy regressziós illesztést alkalmazunk-e. A két lehetséges megoldáshoz meglehetősen eltérő hibaszámítási modell tartozik.

1. A hatásfok interpolációs közelítése

A kalibrációs etalon sugárforrások bétasugárzásának intenzitásából képzett integrális hányadosok és a hatásfokok közötti függvénykapcsolatot lineáris interpolációs szakaszokkal közelítjük. A leolvasáskor a k-adik diszkriminációs szinthez tartozó H_k intenzitáshányadoshoz az η_k hatásfokot kapjuk, az "N" és "M" etalonok kalibrációs adataiból:

$$\eta_k = m \cdot \left(H_k - \frac{H_{k,N} + H_{k,M}}{2} \right) + \frac{\eta_N + \eta_M}{2} \tag{34a}$$

ahol:

$$m = \frac{\eta_N - \eta_M}{H_{k,N} - H_{k,M}} \tag{34b}$$

A (34a) egyenlettel definiált η_k hatásfok becsült hibája:

$$Var(\eta_k) = Var(m \cdot H_k) + 1/4 \cdot [Var(m \cdot H_{k,N}) + Var(m \cdot H_{k,M}) + Var(\eta_N) + Var(\eta_M)] \tag{35}$$

A (35) egyenlet még nem használható közvetlenül, mert összetett mennyiségek varianciáját is tartalmazza. A szögletes zárójelben szereplő kifejezések mindegyike csak az etalonsugárforrásos mérésekkel kapcsolatos, így a végső, közvetlen számításra alkalmas képletben célszerű ezeket egy közös kalibrációs állandóként megadni.

Az interpolációs szakasz m meredekségének hibája:

$$Var(m) = \frac{1}{(H_{k,N} - H_{k,M})^2} \cdot \left\{ \eta_N^2 \cdot \left[\frac{Var(\eta_N)}{\eta_N^2} + \frac{Var(H_{k,N}) + Var(H_{k,M})}{(H_{k,N} - H_{k,M})^2} \right] + \eta_M^2 \cdot \left[\frac{Var(\eta_M)}{\eta_M^2} + \frac{Var(H_{k,N}) + Var(H_{k,M})}{(H_{k,N} - H_{k,M})^2} \right] \right\} \tag{36}$$

A $H_{k,N}$ és $H_{k,M}$ intenzitáshányadosok hibáit a (21) egyenlettel számítjuk, a megfelelő etalonsugárforrásos mérések eredményeinek helyettesítésével. A fenti összefüggések figyelembevételével a kalibrációs görbéből interpolációs úton meghatározott hatásfok hibája tehát:

$$Var(\eta_k) = (mH_k)^2 \cdot \left[\frac{Var(m)}{m^2} + \frac{Var(H_k)}{H_k^2} \right] + 1/4 \cdot \left\{ (mH_{k,N})^2 \cdot \left[\frac{Var(m)}{m^2} + \frac{Var(H_{k,N})}{H_{k,N}^2} \right] + (mH_{k,M})^2 \cdot \left[\frac{Var(m)}{m^2} + \frac{Var(H_{k,M})}{H_{k,M}^2} \right] + Var(\eta_N) + Var(\eta_M) \right\} \tag{37}$$

A relatív hibákat bevezetve, és az egyenletet kissé átrendezve:

$$Var(\eta) = \frac{m^2}{4} \cdot [4H_k^2 \cdot (r_m^2 + r_{H_k}^2) + H_{k,N}^2 \cdot (r_m^2 + r_{H_{k,N}}^2) + H_{k,M}^2 \cdot (r_m^2 + r_{k,M}^2)] + 1/4[Var(\eta_N) + Var(\eta_M)] \tag{38}$$

A kizárólag az etalon sugárforrások mérésével kapcsolatos tagokat kalibrációs konstansokká összevonva:

$$Var(\eta) = \frac{m^2}{4}[4H_k^2 \cdot (r_m^2 + r_{H_k}) + k_1] + k_2 \tag{39a}$$

ahol

$$k_1 = H_{k,N}^2 \cdot (r_m^2 + r_{H_{k,N}}^2) + H_{k,M}^2 \cdot (r_M^2 + r_{k,M}^2) \tag{39b}$$

és $k_2 = 1/4 \cdot [Var(\eta_N) + Var(\eta_M)]$

A fenti egyenletekben szereplő m, $Var(m)$, k_1, k_2 értékek valamennyi interpolációs szakasznál különbözőek, lényegében a hatásfokokhoz hasonlóan kalibrációs állandók. A (39) egyenlet felhasználásával képezhető a 2., 3., ... k-adik diszkriminációs szinthez tartozó H_2, H_3, ... H_{dmax} intenzitáshányadok segítségével leolvasott η_2, η_3, η_{dmax} hatásfokok átlaga:

$$\overline{\eta} = \frac{\sum_{i=2}^{dmax} \eta_i \cdot \left(\frac{Var(\eta_i)}{\eta_i^2} \right)}{\sum_{i=2}^{dmax} \left(\frac{Var(\eta_i)}{\eta_i^2} \right)} \tag{40a}$$

a relatív hibákkal:

$$\overline{\eta} = \frac{\sum_{i=2}^{dmax} (\eta_i r^2 \eta_i)}{\sum_{i=2}^{dmax} r^2 \eta_i} \tag{40b}$$

2. A hatásfok regressziós közelítése

Ha feltesszük, hogy az intenzitáshányados-hatásfok függvény egy adott diszkriminációs szintnél elsőfokú polinommal közelíthető, akkor a minimálandó függvény ez lesz:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{z} w_i \cdot (\eta_i - a \cdot H_{k,i} - b)^2 \qquad (41)$$

A közlemény I. részében ismertetett megoldás szerint meghatározzuk a és b értékeit és a mátrix-invertálás révén a és b varianciája is számítható. A leolvasott η_k hatásfok hibája így fejezhető ki:

$$Var(\eta_k) = Var(a \cdot H_k + b) = a^2 \cdot H_k^2 \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{Var(a)}{a^2} + \frac{Var(H_k)}{H_k^2}\right] + Var(b) \qquad (42)$$

A relatív hibákat bevezetve:

$$Var(\eta_k) = a^2 \cdot H_k^2 \cdot (r_a^2 + r_{H_k}^2) + Var(b) \qquad (43)$$

Összefoglalás

Az intenzitások, az intenzitáshányadosok és a hatásfok hibája egyaránt hozzájárul a végső információ, a felületi vagy térfogati radioaktív koncentráció hibájának becsléséhez. A hibák pontos számítása az eljárás megbízhatóságának alapvető kritériuma, a hibaelemzés emellett fontos segítséget adhat a mérési körülmények optimálásához is.

Determination of the bulk and surface concentration of radionuclides by means of beta detection, II. *J. Solymosi, P. Zagyvai* and *L.Gy. Nagy*

The empirical procedures for the determination of surface and bulk concentration are based on the measured quotients of selected counting rates. Error estimation of the final results can only be achieved by detailed error analysis. Error parameters of the calibration data and those for detection limits are also deduced and determined.

IRODALOM

[1] *L.A. Currie*: Anal. Chem., *40*. 586. 1968.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1992. III. 23.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 11.

Felületi és térfogati radioaktív koncentráció meghatározása béta detektálással, III.*

A gamma-háttér korrekciója

SOLYMOSI József és NAGY Lajos György

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1111 Budapest, Egry József u. 20-22.

ZAGYVAI Péter

Budapesti Műszaki Egyetem, Nukleáris Technikai Intézet, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Ismeretes, hogy a felületi és térfogati radioaktív koncentráció meghatározásához általában három mérési információ szükséges:

- a minta radionuklid-összetétele;
- az egyes komponensekből származó sugárzás intenzitása, és
- a teljes mérőrendszer aktuális számlálási hatásfokának ismerete.

A béta-sugárzó radionuklidok keverékét tartalmazó minták esetében gyakran az említett három kritérium egyikét sem teljesíthetjük közvetlenül. Ennek ellenére a feladat bizonyos feltételek mellett mégis megoldható.

Ha meg tudunk határozni egy reprodukálhatóan érvényes átlagos számlálási hatásfokot, akkor elegendő megmérnünk a minta összes (nettó) béta-intenzitását és ebből az általunk kialakított eljárással (amelyet a közlemény I. részében mutattunk be) azonosítás nélkül is képezhetjük a minta aktivitásának, illetve célszerűen a radioaktív koncentrációnak a közelítő értékét.

Az alábbiakban azt az esetet elemezzük, amikor a természetes háttérsugárzáshoz képest megnövekedett, intenzív gamma-háttérben kell béta-detektálással mérni. Akár azért, mert a külső háttér magasabb a természetesnél, akár mert a mérendő minta tartalmaz gamma-sugárzó radionuklidokat is.

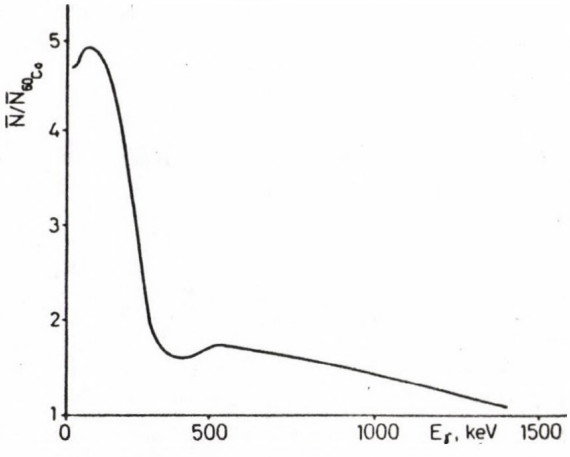
A mérés elve és körülményei

A mérés elve

A gamma-háttér korrekciója a gyakorlatban legegyszerűbben két eljárás együttes alkalmazásával vált megoldhatóvá.

Az első eljárás[1] alapját az a jelenség képezi, hogy az energiaszelektív sugárzásdetektorok béta-, valamint gamma-számlálási hatásfokának energiamenete az általunk kiválasztott mérési geometriában (végtelen vastag és végtelen vékony preparátum) merőben eltérő tendenciát mutat.

Ismeretes, hogy a gamma-sugárzásdetektorok számlálási hatásfokának energiamentes jó közelítéssel logaritmikusan csökken a növekvő energia függvényében. Példaként az 1. ábrán a szilícium–lítium félvezető detektor gamma-számlálási hatásfokának energiafüggését mutatjuk be. A felületi szennyezettség mérésére ugyanis ezt a detektortípust használtuk. Az 1. ábra jól mutatja, hogy a görbe a 100–200 keV környezetében rendkívül meredeken lecsökken, majd — eltekintve egy enyhe lokális maximumtól — gyakorlatilag ezen az alacsony értéken stabilizálódik.

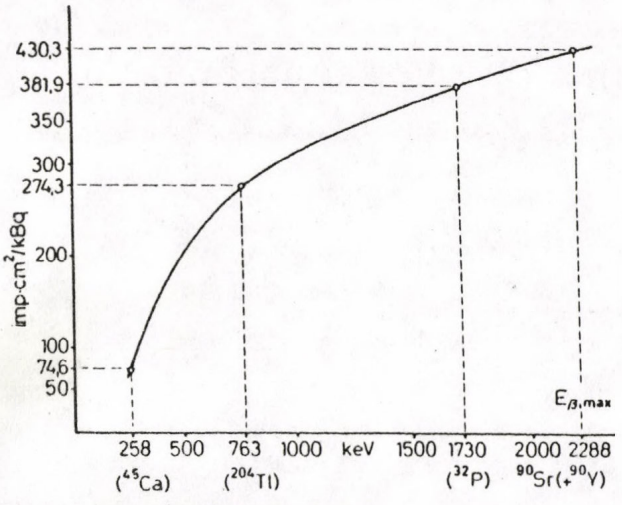


1. ábra

A Si/Li detektor γ-számlálási hatásfokának energiafüggése

A 2. ábrán ugyanezen Si/Li detektor béta-számlálási hatásfokfüggvényét mutatjuk be a felületi szennyezettség mérése esetén.

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *98.* 344. 1992.



2. ábra

A felületi radioaktív koncentráció (F_β) meghatározásának hatásfokfüggvénye

Az 1. és 2. ábra egybevetésével szembetűnő az általunk kialakított gamma-háttér korrekciós eljárás alapja. Ha ugyanis egy alkalmasan megválasztott energiadiszkriminációs küszöbenergiától fölfelé megmérjük a minta (béta+gamma) beütésszámát, valamint külön a gamma-beütésszámokat, akkor a két adat különbsége a minta béta-sugárzó radionuklid tartalmával közel arányos beütésszámot adja. (Szigorú arányosságról itt azért nem beszélhetünk, hiszen éppen a detektor energiafüggéssel mért beütésszáma ad módot az eljárás kivitelezésére.) Az energiaküszöb alkalmas megválasztásával elérhető, hogy a gamma(háttér)-beütésszám alapdiszkriminációhoz tartozó értéke ezen korrekciót követően több nagyságrenddel csökkenjen. Ugyanakkor a béta-beütésszámok csupán mintegy tíz százalékot veszítenek eredeti értékükből.

A fenti eljárás önmagában nem alkalmas a gamma-háttér korrekciójára a kis energiájú tartományban. Ugyanis az energia-diszkriminációs levágással ebben a tartományban a számunkra hasznos béta-jeleket is elveszítjük.

A 100 keV alatti tartományban is effektív háttérkompenzáció valósítható meg[2]. Az eljárás alapvetően arra az ismert és általánosan használt megoldásra épül, amely a minta „szűrő" nélkül mért (béta + gamma)-beütésszámok, valamint a béta-sugárzásra gyakorlatilag teljes elnyelődést szolgáltató abszorbens közbeiktatásával mért, gamma-beütésszámok különbségét béta-beütésszámnak fogadja el.

Az általunk kialakított korrekciós eljárás sajátossága, hogy a (béta + gamma)-, illetve az abszorbens közbeiktatásával mért, korrigált gamma-beütésszámokból a tiszta béta-beütésszámokat oly módon állítjuk elő, hogy a különbségképzésnél eleve figyelembe vesszük a gamma-számlálási hatásfok energiafüggésének eltérő menetét a (béta + gamma)-, illetve a korrigált gamma-mérés alkalmával.

Lényegében arról van szó, hogy amikor a detektor elé a béta-sugárzásra nézve gyakorlatilag teljes elnyelődést szolgáltató abszorbenst helyezünk el, ezzel a gamma-számlálási hatásfokfüggvényt is torzítjuk. Ennek mértéke különösen az alacsony energiatartományban lehet jelentős.

Az eljárás első lépéseként a szűrőzött és a szűrőzetlen csatornákat azonos energia-intervallumokra felosztva, megfelelő béta-, és gamma-sugárzó etalon radionuklidok felhasználásával kalibrációs méréseket végzünk, azaz meghatározzuk a béta-, és a korrigált gamma-hatásfokfüggvényt.

Az energiakorrekciós háttérkompenzációt ezután úgy végezzük, hogy egy adott energiaintervallumon belül az abszorbenssel kimért, korrigált gamma-hatásfok lényegében korrekciós faktorként szolgál. Segítségével képezzük a szűrőnélküli „tiszta" gamma-jelszámokat, amelyeket aztán kivonva a (béta + gamma) beütésszámokból, valósághűen kapjuk a nettó béta-beütésszámokat.

Az itt bemutatott háttérkorrekciós elv gyakorlati kivitelezését részletesen tárgyaljuk jelen közleményünk második részében.

A mérési körülmények

A méréseket olyan energiaszelektív sugárzásdetektorral kell elvégeznünk, amely a béta-sugárzásra minél szélesebb energiatartományban érzékeny. A detektor anyaga célszerűen szerves szcintillátor, vagy félvezető kristály lehet. A várhatóan kis aktivitások méréséhez előnyös a nagyobb térfogatban előállítható, így jobb érzékenységű, vékony-ablakos plasztik szcintillátor.

Ha a detektor nem „elegendően" vastag — ez tapasztalataink szerint 5 mm-t vagy annál nagyobb értéket jelent —, a detektorba bejutó béta-részecskék áthatolhatnak az érzékeny rétegen, ami megszünteti a hatásfok energiafüggésének kívánatos monotonitását. Ha a belső hatásfok értéke energiafüggetlen, azaz valamennyi bejutott részecske elnyelődik, akkor a teljes (tapasztalati) hatásfokot a detektorablak abszorpciós és a reflexiós hatása, a minta és a detektor közötti levegőréteg elnyelése és a minta önabszorpciója határozza meg. A teljes számlálási hatásfok a béta-energia függvényében monoton növekedést mutat, mert a gyengítési tényező összes

fenti komponens a kis béta-energiákra kedvezőtlenebb.

Mérési eljárásunkkal a minta radioaktív koncentrációját közvetlenül a mért intenzitásokból határozzuk meg, a tömeg, illetve a térfogat ismerete nélkül. Ez akkor lehetséges, ha a mintából a detektorba érkező részecskék száma maximális, a minta méretével tovább már nem növelhető, azaz a minta végtelen kiterjedésűnek tekinthető. A mérést olyan kialakítású ólomtoronyban végezzük, amelynek átmérőjét gyakorlatilag mind a detektor, mind a minta kitölti, így egyetlen változtatható paraméter a mintatartó edény mélysége. Ezt — a végtelen vastag réteg kialakulása érdekében — 15 mm-ben rögzítettük.

A térfogat helyes megválasztásával két, egymással ellentétes hatás megfelelő eredőjét keressük. Vékony minta esetén nincs annyira jelentős különbség a kisenergiájú-, illetve a nagyenergiájú béta-részecskék számlálási hatásfoka között. Ez előnyös abból a szempontból, hogy kisebb a hatásfok helytelen megállapításának, azaz a rendszeres hiba elkövetésének az esélye. Hátrányos viszont, hogy csökken a beütésszám értéke, ezáltal romlik a kimutatási érzékenység. A fenti hatások eredőjeként a próbamérésekkel megállapított optimális mintatérfogat esetünkben 46 cm^3.

A gamma-háttér korrekciója és az ellenőrző mérések

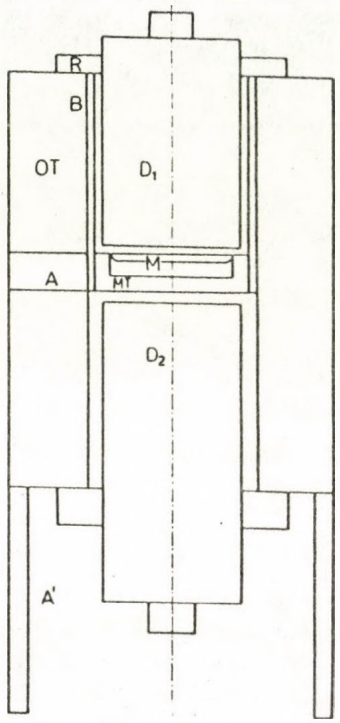
A gamma-háttér korrekciója

A gyakorlatban alig várható, hogy az elemzendő minták tisztán béta-sugárzóak lesznek, különösen akkor, ha a gyors, helyszíni (terepi), mérések esetén semmiképp sem lehetséges a komponensek kémiai szétválasztását elvégezni. A mintákból származó gamma-sugárzás válaszjeleket hoz létre a detektorban, melyeket a „tiszta" béta-koncentráció meghatározásához le kell vonni az összes beütésszámból. Ezután végezhető el a közlemény I. és II. részében ismertetett mennyiségi kiértékelés.

A lényegében háttérnek tekintendő gamma-sugárzás levonása elvileg két módon oldható meg.

A „hardver" megoldás szerint a detektorban keltett impulzusokat egy megfelelő elektronikus rendszerrel kell eredetük szerint szétválogatni, míg a „szoftver" eljárásnál viszont a kiértékelés során kell valamely módon következtetni arra, hogy mely impulzusok származnak a béta-, és melyek a gamma-, esetleg a röntgen-sugárzásból. A továbbiakban az utóbbi elv alapján kialakított mérő- és adatfeldolgozó rendszert mutatjuk be.

A mérőrendszer „lelke" a két energiaszelektív sugárzásdetektor, amelyeket a mintát tartó edény két oldalán helyeztünk el.



3. ábra

Mérési elrendezés béta-sugárzás mérésére gamma-háttérben

D_1, D_2 – plasztik szcintillációs detektorok
OT – ólomtorony
A – ajtó
Á – állvány
M – minta
MT – mintatartó
B – bélés
R – rögzítő

A mérési geometriát (lásd 3. ábra) úgy alakítottuk ki, hogy a tálka fölött mérjük a minta (béta + gamma)-sugárzását, míg a minta gamma-sugárzását a mintatartó tálka vastag alumíniumlemez-alaplapja alatt elhelyezett plasztik szcintillációs detektor érzékeli. Mivel célunk a „nettó" béta-energiaeloszlás mérése, a gamma-mérést korrekciós számításokra használjuk fel. A korrekciós kalibráció során ugyanazt a kizárólag gamma-sugárzást kibocsátó etalonforrást mindkét detektorral megmérjük.

A mérőberendezés 256 csatornás analóg-digitális átalakítókat tartalmaz. Nem volna azonban célszerű valamennyi csatorna, azaz energiadiszkriminációs szint tartalmát külön kezelni, mert így minden csatornához külön hatásfokot kellene rendelni és a gamma-korrekciót nagyszámú, rendre azonos értékkel különböző energi-

ájú forrással kellene meghatározni. Ezért a spektrumot csak 16, változó számú csatornát tartalmazó zónára osztottuk. Egy-egy zónához közös gamma-korrekciós tényezők tartoznak. A nagyszámú csatorna alkalmazása azért is felesleges, mert — megfigyeléseink szerint — egy adott csatorna korrekciós tényezője változik a radionuklid gamma-energiájának függvényében. A korrekciós adatok így nem vektor-, hanem mátrix-jellegűek.

Tételezzük fel, hogy a vizsgált tiszta gamma-sugárzó etalon sugárforrás energiaeloszlásának legnagyobb, még jelentős beütésszámot tartalmazó csatorna-intervalluma (határzónája): k, $(1 < k < 16)$.

A fenti követelmény az alábbi esetben teljesül:

$$Z(k) \geq ST \cdot Var[Z(k)]^{1/2} \qquad (1)$$

ahol:

$$Z(k) = ZM(k) - ZH(k) \qquad (2)$$

és

$$Var[Z(k)] = ZM(k) + ZH(k) \qquad (3)$$

ahol

$Z(k)$ – a k-adik zónában mért nettó beütésszám,
$ZM(k)$ – a mért (minta + háttér) bruttó beütésszám,
$ZH(k)$ – a mért háttérbeütésszám.

Az ST tényező értékeit 3-nak választjuk (95%-os megbízhatósági szint). A továbbiakban a (béta+gamma) detektorral mért értékeket „F" (felső), a gamma detektorral mért értékeket „A" (alsó) betűvel kiegészített jelzésekkel szerepeltetjük.

A GK gamma-korrekció értékei így az alábbiak:

$$GK(k,i) = \frac{ZF(i)}{ZA(i)}; \quad i = 1,2,\ldots k \qquad (4)$$

$$Var[GK(k,i)] = [GK(k,i)]^2 \cdot \left[\frac{Var[ZF(i)]}{[ZF(i)]^2} + \frac{Var[ZA(i)]}{[ZA(i)]^2}\right] \qquad (5)$$

A ZF-ek és ZA-k helyébe az (1)–(3) egyenletekben szereplő Z-k helyettesítendők, k a határzóna sorszáma.

A GK gamma-korrekciós mátrix értékei 16 sorból és 16 oszlopból állnak, közülük természetesen nincs valamennyi elem értelmezve.

A korrekciós tényezők ismeretében a nettó béta-beütésszámok és varianciájuk az alábbi összefüggésekkel határozhatók meg:

$$ZB(i) = ZMF(i) - ZMA(i) * GK(hz,i) \qquad (6)$$

$$Var[ZB(i)] = ZMF(i) + [ZMA(i) * GK(hz,i)]^2 \cdot \left[\frac{Var[GK(hz,i)]}{GK(hz,i)^2} + \frac{1}{ZMA(i)}\right] \qquad (7)$$

ahol: hz jelenti az előzetesen meghatározott gamma-határzóna sorszámát (lásd (1)–(3) egyenletek), ZMF és ZMA a minta mérésekor a felső, illetve az alsó detektorral mért differenciális zónabeütésszámokat, ZB a nettó differenciális béta-beütésszámot.

Az így kapott differenciális eloszlásból előállíthatjuk az integrális jelszámokat, majd végrehajtjuk a közlemény I. részében részletesen ismertetett eljárást. A korrekció következtében az ott bemutatott számítási összefüggésekben egyetlen változás áll elő: az integrális beütésszámok hibáját a (6) és (7) egyenletek figyelembevételével kell képezni.

$$IB(i) = \sum_{j=i}^{hb} ZB(i) \qquad (8)$$

$$Var[IB(i)] = \sum_{j=i}^{hb} Var[ZB(i)] \qquad (9)$$

ahol: hb – a legnagyobb sorszámú, még jelentős nettó béta-beütésszámot tartalmazó zónát jelenti. (hb és az előbbiekben szerepelt hz természetesen különböző lehet!)

A korábbiakban már ismertetett kiértékelési eljárás során ezután az integrális intenzitáshányadosokat határozzuk meg, majd a hatásfok-kalibrációt felhasználva valamennyi szignifikáns zónában kiszámítjuk a hatásfokot, és elvégezzük ezek súlyozott átlagolását. Végül az átlagos hatásfok, a t_m mérési idő és a nettó összes béta-beütésszám ismeretében képezzük a radioaktív koncentrációt:

$$C_\beta = \frac{IB(1)}{\overline{\eta} t_m} \qquad (10)$$

$$Var(C_\beta) = C_\beta^2 \left[\frac{Var[IB(1)]}{IB(1)^2} + \frac{Var(\overline{\eta})}{\overline{\eta}^2}\right] \qquad (11)$$

Az ellenőrző mérések eredményei

A gamma-korrekciót is alkalmazó, béta-sugárzó radionuklidtól eredő felületi vagy térfogati szennyezettséget meghatározó eljárás megvalósítására összeállított mérő-, mérési adatgyűjtő- és kiértékelő rendszer ellenőrző vizsgálatát az Országos Mérésügyi Hivatal (továbbiakban

OMH) szakembereivel közösen végeztük, a típusvizsgálati eljárás előkészítéseként. A méréseket több részletben hajtottuk végre.

Az első alkalommal az OMH Magspektrometriai Laboratórium munkatársai az erre a célra készített folyadék radioaktív hiteles anyagmintákkal (továbbiakban RHA) végeztek méréseket és a spektrumokat mágneslemezen rögzítették. Ezeket a méréseket a BME Fizikai Kémiai Tanszékén értékeltük ki.

Ezt követően, az ellenőrző mérések második lépéseként újból megmértük a fenti mintákat a tanszéki laboratóriumban rendelkezésünkre álló kalibrációs etalon sugárforrásokkal. A későbbiekben a végleges formájában elkészített mérési adatgyűjtő és kiértékelő CBETA programot átadtuk az OMH munkatársainak, és az ellenőrző mérések harmadik sorozatát ők végezték. Az eredményeket az alábbi táblázatban mutatjuk be.

1. táblázat

A radioaktív koncentráció mérése béta-detektálással

1. mérési sorozat: mérések az OMH-ban, kiértékelés a BME Fizikai Kémia Tanszékén

Radionuklid	RHA rad. koncentráció [kBq/dm^3]	Mért érték az RHA rad. koncentráció %-ában [%]	Szórás [%]
^{32}P	55,8	103	8
^{45}Ca	89,6	84	32
^{204}Tl	94,6	101	22
^{90}Sr(+^{90}Y)	99,9	100	10

Megjegyzés: Az alábbi, eltérő energiájú elektronbefogó gamma-sugárzó radionuklidok egyike sem adott mérhető értéket, azaz a háttérkompenzáció mindegyikre jól működött: ^{133}Ba, ^{54}Mn, ^{57}Co, ^{88}Y.

2. táblázat

A radioaktív koncentráció mérése béta-detektálással

2. mérési sorozat: ellenőrző mérések a BME Fizikai Kémia Tanszékén

Radionuklid	RHA rad. koncentráció [kBq/dm^3]	Mért érték az RHA rad. koncentráció %-ában [%]	Szórás [%]
^{90}Sr(+^{90}Y)	982,4	85	16
^{45}Ca	773,5	116	28
^{204}Tl	951,9	93	8

Az ellenőrző mérések értékelése

1. A mérési eljárás megbízhatósága

Az ellenőrző mérések legkedvezőbb tapasztalata, hogy a gamma-korrekció jól működik: a „vakpróba" jellegű gamma-mérések során az eljárás egyetlen esetben sem jelzett béta-koncentrációt.

3. táblázat

A radioaktív koncentráció mérése béta-detektálással

3. mérési sorozat: ellenőrző mérések az Országos Mérésügyi Hivatalban[3] *

Radionuklid	CBETA átlag [Bq/dm^3]	Mérési biz. ** [Bq/dm^3]	RHA rad. konc. [Bq/dm^3]	Eltérés [%]
^{32}P	29,2	2,9	27,0	+8,14
^{32}P	0,29	0,08	0,275	+5,45
^{40}K	0,74	0,10	0,959	-23,0
^{45}Ca	94,67	18,6	83,6	+23,33
^{90}Sr(+^{90}Y)	102,7	10,3	99,77	+3,0
^{90}Sr(+^{90}Y)	0,797	0,093	1,014	-21,33

* Az itt bemutatott eredmények az Országos Mérésügyi Hivatal 2936/89/1. OHM. sz. vizsgálati jegyzőkönyvéből valók. Táblázatunkban három mérés átlagait tüntettük fel.

** 95%-os megbízhatósági szintnél

Az eljárás jóságának legjobban felhasználható kritériuma pedig a mért és a várható értékek nagyon jó egyezése. Bár az egyes mérések eltérése esetenként meghaladta a 10%-ot, az átlagosan 97%-os egyezés valóban kiválónak tekinthető.

Az eredmények megbízhatóságára utal az Országos Mérésügyi Hivatalban, illetve a Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén, tehát két különböző mérőhelyen végrehajtott mérések jó egyezése. Tovább növeli ezt a hatást az a tény, hogy az alkalmazott etalonforrások radioaktív koncentrációja között több nagyságrend eltérés is volt.

2. A mérőrendszer érzékenységének becslése

A mérési eljárás megbízhatóságának vizsgálata mellett igen fontos a mérőrendszer érzékenységének becslése is. A rendelkezésünkre álló kismennyiségű etalonizotóppal ugyan nem végezhettünk kimerítő kimutatási érzékenységi vizsgálatokat, de ez a feladat néhány próbamérés alapján, számítógépes programmal is megoldhatónak bizonyult.

A számítógépes kimutatási érzékenység-vizsgálatok alapját az (1) egyenlettel azonos alakú kritérium képezi, amelynek a segítségével képezhető az adott mérési idő és háttér esetén érvényes kimutatási határ (L_D), azaz a még szignifikáns béta-beütésszám. Ez azt a legkisebb radioaktív koncentrációt jelenti, amelynek a jelenléte esetén még éppen teljesül a feltétel. Ez a feltétel valamennyi energiaintervallumra (zónára) felírható, és az egyenletek megoldásai közül a legkisebb értékűt kell kiválasztanunk. A mérőrendszer

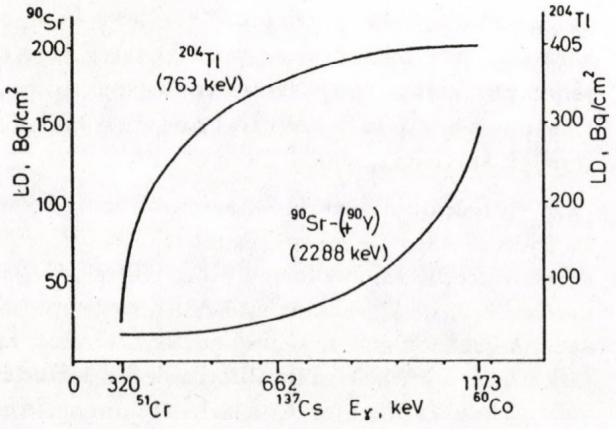
kimutatási érzékenységének becslésére végzett értékelésünk eredményét a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

A radioaktív koncentráció mérési eljárásának kimutatási érzékenysége a kétdetektoros mérőberendezéssel

Feltételezett béta-sugárzó radioizotóp	L_D gamma-háttér esetén	
	Természetes „labor-háttér"	1000 Bq/cm^3 [^{60}Co]
^{90}Sr(+^{90}Y)	0,2 Bq/cm^3	1,8 Bq/cm^3
^{204}Tl	0,9 Bq/cm^3	40,0 Bq/cm^3

A kimutatási határ változását a mérendő béta-, valamint a háttér gamma-energiájának függvényében jól szemlélteti a 4. ábra.



4. ábra

A kimutatási határ változása a béta-energia és a háttér gamma-energiájának függvényében (P = 50 mGy/h)

A felületi szennyezettségmérő műszerben megvalósított háttérkorrekció hatékonyságát jól érzékelteti az 5. táblázat.

5. táblázat

A felületi szennyezettségmérés L_D értékei [Bq/cm^2]

Mérendő béta-sugárzó radionuklid	Ha a gamma-háttérsugárzás értéke	
	Természetes háttér (50–100 nGy/h)	Cs-137 dózistérben 50 mGy/h
^{204}Tl	2,4	345
^{90}Sr(+^{90}Y)	2,0	38

Az 5. táblázatból kitűnik, hogy az általunk kialakított korrekciós eljárással valóban hatékony gamma-háttérkorrekció valósítható meg, hiszen a háttér mintegy hat nagyságrendnyi növekedése mindössze egy–két nagyságrend L_D-növekedéssel jár.

Az eljárás természetesen továbbfejleszthető. Egyik kézenfekvő változat lehet pl., ha a gamma-háttér korrekciójához nem a kifejezetten béta-detektálásra érzékeny plasztik szcintillátort, hanem NaI(Tl) szcintillációs gamma-detektort alkalmazunk. Ebben az esetben a gamma-detektorral mért beütésszám ugyanazon kalibráció (ill. mérendő) forrásokkal lényegesen nagyobb lesz, mint a béta-detektorral mért beütésszám és így várhatóan jelentősen csökken a gamma-korrekciós tényezők bizonytalansága.

A szerzők őszinte köszönetüket fejezik ki *Erbeszkorn Lajos* kollégának az OMH-mérések odaadóan gondos kivitelezéséért, *Gujgiczer Árpád, Németh György, Harmann Péter, Zsille Ottó* és *Gresits Iván* kollégáknak a szoftver és a tanszéki mérések kivitelezéséért.

Összefoglalás

Megállapítható, hogy az adott eljárással kielégítően jó pontossággal és reprodukálhatósággal meghatározható a térfogati minták béta-sugárzó szennyezőinek radioaktív koncentrációja, valamint a síkfelületek radioaktív koncentrációja még a természetes háttérsugárzást nagyságrendekkel meghaladó gamma-sugárzás jelenlétében is — származzon az akár a külső térből, akár pedig magából a vizsgált mintából.

Determination of the bulk and surface concentration of radionuclides by means of beta detection, III. *J. Solymosi, P. Zagyvai* and *L.Gy. Nagy*

The determination of the concentration of beta-emitters is generally disturbed by the presence of gamma-radiation. In addition to the effect of the "external" natural radioactivity, many nuclides in the sample itself can contribute to the gamma background. Energy discrimination can lead to satisfactory solution only in rare favourable cases. As a general solution, the subtraction of gamma counts can be achieved by a double measurement using a beta-absorbing cover layer and an appropriate calibration set of pure gamma-emitting standards applied for the calculation of energy-dependent correction parameter functions.

IRODALOM

[1] Eljárás és berendezés béta-sugárzó izotópo(ka)t tartalmazó minta aktivitásának mérésére nagyintenzitású gamma-sugárzási háttérben. 200 001. lajtstromszámú magyar szabadalom.

[2] Eljárás és berendezés háttérsugárzás kompenzálására. 3890 alapszámú magyar találmány.

[3] OMH vizsgálati jegyzőkönyv, 2936/89/1.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1992. III. 23.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 11.

A C_1–C_5 alifás karbonsavak gázkromatográfiás meghatározása 2,3-dibróm-propilészterek formájában elektronbefogásos detektorral

IGAZ Sarolta és MAROS László

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1518 Budapest 112., Pf. 32.

Karbonsavak gázkromatográfiás meghatározása halogénezett észterszármazékok formájában nagyságrendekkel érzékenyebben oldható meg elektronbefogásos detektorral mint lángionizációs detektorral. E nagyérzékenységű módszerek kutatását a természetes vizek és a biológiai oldatok karbonsav-tartalmának mérése tette indokolttá, mivel nagyságrendekkel kisebb térfogatú oldatok felhasználását, koncentrálását igényelték.

A klasszikus, alkoholokkal történő közvetlen savkatalizált észterezés halogénezett alkoholokkal nem oldható meg az alkoholos hidroxilcsoport csökkent nukleofilitása miatt, ezért az elektronbefogásos detektálásra alkalmas halogéntartalmú észtereket számos, egyéb úton próbálták meg előállítani. Kawahara[1] pentafluorobenzilészterek készítését tanulmányozta. Az észterezés acetonos oldatban pentafluoro-benzilbromiddal, kálium-karbonát jelenlétében 3 órai forralással valósítható meg. Körülményes és jelentős veszteséggel jár az észterek izolálása, különösen a kis móltömegű karbonsavészterek esetében. Alley és munkatársai[2] 2,2,2-triklór-etilészterek formájában mértek C_1–C_5 alifás karbonsavakat. Az eljárás során kénsavval savanyított vizes oldatból kloroform–etanol (94:6) eleggyel extrahálták a karbonsavakat. Az oldószer elpárologtatása után triklór-etanol és heptafluorovajsavanhidrid eleggyel szobahőmérsékleten észtereztek. A triklór-etanol feleslegét palmitinsavval történő észterezéssel távolították el, mert különben zavarná a kis móltömegű karbonsavak mérését. Larsson és Roos[3] C_1–C_4 alifás karbonsavak p-bróm-fenacil-észtereit készítették el. A kálium- illetőleg kvaterner-ammóniumsók p-bróm-fenacilbromiddal való reakciója során keletkező bomlástermékek között a hangyasav is megjelenik, ami a hangyasav mérését bizonytalanná teszi.

Karbonsavak szelektív és érzékeny meghatározása lehetséges gázkromatográfiásan egyéb specifikus detektorokkal is. Vairavamurthy és Mopper[4] a kis móltömegű karbonsavakat 2-nitrofenilhidrazidok formájában mérte nitrogénszelektív detektorral. A 2-nitro-fenil-hidrazidok Miwa és munkatársai[5] módszerével állíthatók elő a karbonsavak vizes oldataiból egy vízben oldódó karbodiimid, 1-etil-3-(3-dimetil-aminopropil)-karbodiimid, jelenlétében 2-nitro-fenil-hidrazinnal, majd etil-acetáttal extrahálhatók. Ghoos és munkatársai[6] terc-butil-dimetil-szilil-észterek formájában gázkromatografálták és tömegspektrometriás, ún. ioncsapda detektorral mérték a kis móltömegű karbonsavakat.

Vizsgálataink szerint a kis móltömegű karbonsavak nagy érzékenységgel mérhetők 2,3-dibróm-propilészterek formájában GC–ECD módszerrel. E származékok az allil-észterek brómozásával állíthatók elő. A karbonsavakat vizes oldataik lúgos bepárlása után allilalkohollal észtereztük kénsav katalizátor és szárított magnéziumszulfát vízelvonószer jelenlétében. Az észterezés befejezése után az elegyet vizes nátrium-bromid oldatban oldottuk, majd brómos vízzel brómoztuk, s a bróm feleslegének szulfitos redukciója után hexánnal extraháltuk az észtereket. A hexános fázis részleteit gázkromatografáltuk. A módszer $1–10 \cdot 10^{-6}$ mólos vizes karbonsavoldatok 5–10 cm^3-es részleteinek felhasználásával teszi lehetővé a karbonsavtartalom mérését. A módszerrel esővizek hangyasav és ecetsav tartalmát mértük.

Kísérleti rész

Vegyszerek

Oldatkészítéshez analitikailag legtisztább vegyszereket és desztillált vizet használtunk.

- 1 mólos kénsavoldat,
- 0.1 mólos káliumhidrogénkarbonát-oldat,
- 1 mólos nátriumbromid-oldat,
- 0.5 mólos nátriumszulfit-oldat,
- 0.3 mólos brómoldat (10 cm^3 1 mólos nátriumbromid-, 5 cm^3 0.3 mólos káliumbromát- és 1 cm^3 10 mólos kénsav-oldat elegyítésével készítettük)

– szárított magnézium-szulfát (a kereskedelmi szárított készítményt két órán át 180°C-on szárítottuk)

– allilalkohol (Merck; a hangyasav- és ecetsavészter-szennyezés eltávolítása céljából 80 cm^3 allilalkoholt 20 cm^3 1 mólos nátriumhidroxid-oldattal egy órán keresztül visszafolyózva forraltuk, majd ledesztilláltuk)

– hexán ($2 \cdot 10^{-6}$ M p-dibróm-benzolt tartalmaz)

– kalibráló standard oldatok: $1.00 \cdot 10^{-3}$ mólos nátriumformiát-, nátriumacetát-oldat, valamint $1.00 \cdot 10^{-3}$ mólos propionsav-, izovajsav-, vajsav-, izovaleriánsav-, valeriánsav-oldat. Az oldatokat hidegen, 10±2°C-os hűtőszekrényben tároltuk. A formiát-acetát-oldatot hetente frissen készítettük $1.00 \cdot 10^{-1}$ mólos oldat hígításával.

Kalibrálás

25 cm^3-es, kónikus fenekű, rövid nyakú csiszolatos desztilláló lombikba 10, 20, ... 50 μl kalibráló standard oldatokat 1 cm^3 0.1 mólos kálium-hidrogén-karbonát-oldattal való elegyítés után rotációs vákuumbepárló készülékkel 80–100°C-on szárazra pároltuk. A maradékot 50 μl allilalkohollal és 0.2 cm^3 1 mólos kénsavval feloldottuk, majd 0.5 g szárított magnézium-szulfátot szórtunk a lombikba, ledugaszolva összeráztuk és hűtőszekrényben, 10°C-on, egy éjszakán át állni hagytuk. Ezután 3 cm^3 1 mólos nátriumbromid-oldatot adtunk hozzá, összeráztuk, s a magnézium-szulfát feloldódása után brómot juttattunk a lombikba a bróm sárga színének megmaradásáig (kb. 3 cm^3-t). Ledugaszolva összeráztuk az oldatot, majd nátriumszulfit cseppenkénti adagolásával redukáltuk a bróm feleslegét. Ezután 2.0 cm^3 belső standardot is tartalmazó hexánnal összeráztuk az oldatot, rázótölcsérbe öntöttük, s a vizes fázis leengedése után a hexános fázist 4×5 cm^3 desztillált vízzel kiráztuk. A vizes fázisokat elöntöttük, s a hexános fázis 1 μl-es részleteit gázkromatografáltuk.

Esővízminták előkészítése

Az esővízminták 5, illetőleg 10 cm^3-es részleteit 1 cm^3 0.1 mol/l-es kálium-hidrogén-karbonát-oldattal lúgosítva szárazra pároltuk, s a fentiek szerint készítettük elő az analízisre.

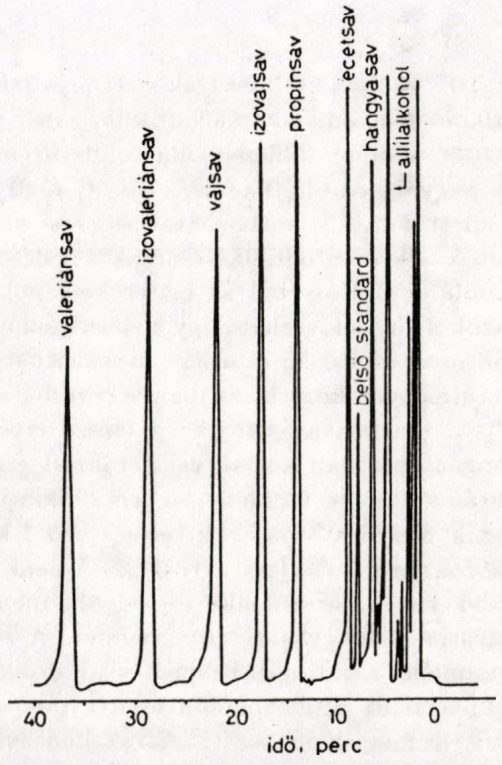
Az észterek gázkromatográfiás mérése

Készülék:

Chromatron Model GCHF–5 típusú (NDK) tríciumforrású elektronbefogásos detektorral ellátott gázkromatográf, CHINOIN Model Digint 80L típusú integrátorral.

- 30 m hosszú 0,53 mm belső átmérőjű ömlesztett kvarc kapilláris oszlop HP–1-es bevonattal (100% dimetil-polisziloxán) 0,88 μm filmvastagsággal,
- vivőgáz: nagytisztaságú nitrogén, lineáris áramlási sebesség 30 $cm\ sec^{-1}$,
- az oszlop és a detektor hőmérséklete 130°C, injektorhőmérséklet 260°C,
- az oszlop előkondicionálása: rendszeres napi használat esetén 30–60 perc, 30 $cm\ sec^{-1}$ nitrogén árammal, 190°C-on.

Az 1. ábra a C_1–C_5 karbonsavak 2,3-dibrómpropilésztereinek gázkromatogramját, a 2. ábra a kalibrációs görbéket szemlélteti.

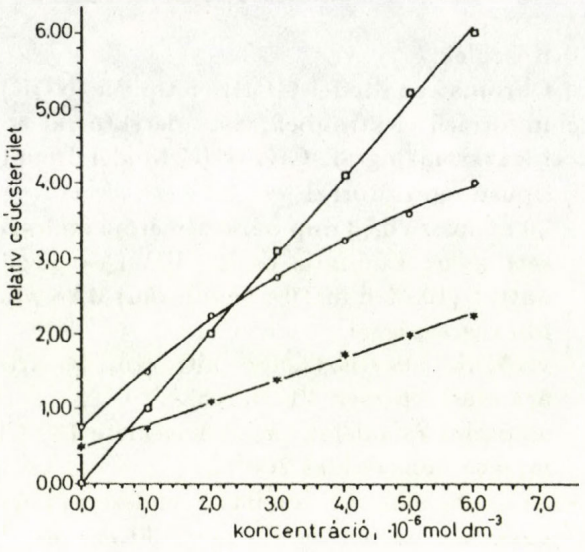


1. ábra

C_1–C_5 karbonsavak 2,3-dibróm-propilésztereinek kromatogram (HP–1 kapilláris oszlopon)

Mérési eredmények és értékelésük

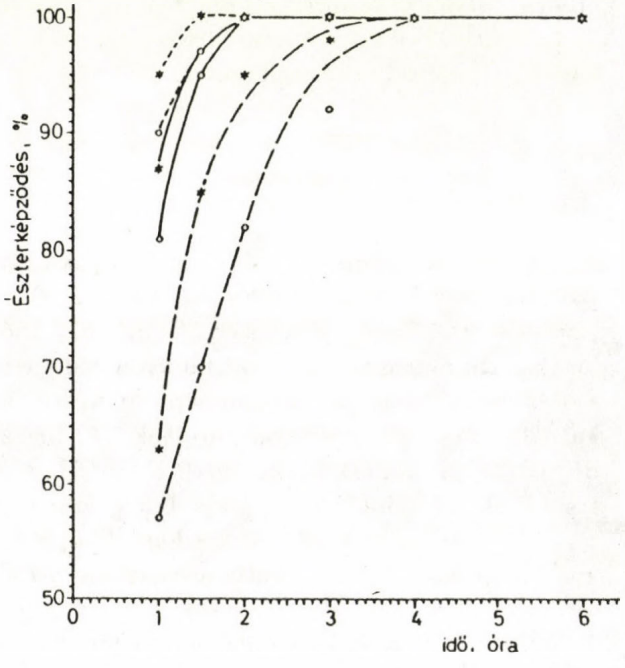
Allilalkohollal a klasszikus savkatalizált karbonsavészterezés megvalósítható. A vízmentes körülmények között, homogén oldatban sósavval, illetőleg kénsavval katalizált allilezés az 1–



2. ábra
A karbonsavak kalibráló görbéi
* hangyasav
o ecetsav
□ C_3–C_5 monokarbonsav

$10 \cdot 10^{-8}$ mólnyi karbonsavak esetében csak aránytalanul nagy mennyiségű, 0.1–0.2 cm^3, azaz 2–$4 \cdot 10^{-3}$ mólnyi allilalkohollal oldható meg. Az öt nagyságrenddel nagyobb mennyiségű alkohol mellett a C_1–C_3 karbonsavak észterei nem mérhetők a kromatográfiás csúcsok átfedése miatt. Apoláros oldószerből az észtereknél polárosabb alkohol vízzel kirázható, így koncentrációja a kromatografálhatóság szintjére csökkenthető. Ilyen körülmények között azonban a kevésbé apoláros C_1–C_2 karbonsavészterek egy része elvész. Homogén oldatban a sósavval katalizált észterezés során számottevő mennyiségben allilklorid keletkezik, melynek brómozott terméke, az 1-klór-2,3-dibróm-propán, vizes extrakcióval nem távolítható el az észterek mellől, és nagyobb mennyisége zavarja a hangyasavészter mérését. A sósavhoz hasonlóan a hidrogén-bromid és a hidrogén-jodid is reagál az allilalkohollal és a brómozott termékeik megjelennek a C_1–C_5 karbonsavészterek kromatogramján. Az 1,2,3-tribróm-propán csúcsa nem válik el teljesen a hangyasavészter csúcsától, így zavarja annak értékelését. Az 1-jód-2,3-dibróm-propán csúcsa az ecetsav- és a propionsavészter csúcsa között elkülönülten jelenik meg a kromatogramon. Tömény kénsavval az allilalkohol hőfejlődés közben roncsolódik, így homogén vízmentes oldatban szintén nem használható katalizátorként. Mindezek figyelembevételével célszerűnek látszott a megfelelő származékok heterogén fázisú észterezéssel történő előállítása.

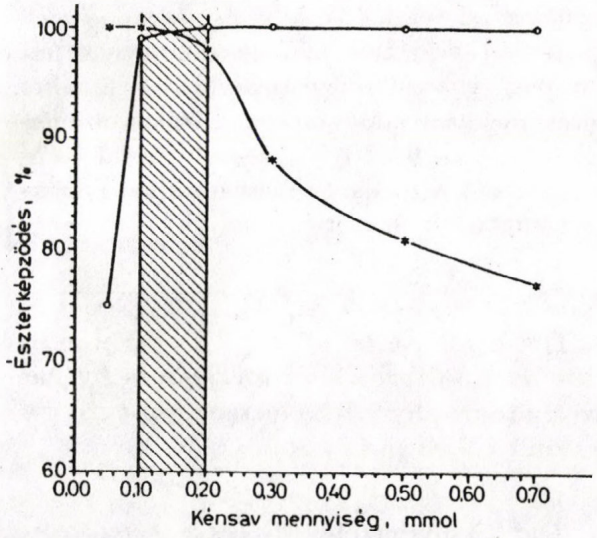
A híg vizes karbonsav-oldat lúgos bepárlása után a lombikban visszamaradó sókeveréket 0.2–0.3 cm^3 vizes kénsavas allilalkoholban oldottuk. E folyadékmennyiséggel a 25 cm^3-es lombik falán tapadó só a lombik döntésével és lassú forgatásával oldható, bár az oldat egy része folyadékfilmként tapad a lombik falához. Az észterezés az ezután hozzáadott viszonylag nagy mennyiségű szárított magnézium-szulfát vízelvonó hatására megy végbe. Az, hogy a vízmegkötéssel párhuzamosan az allilalkohol roncsolódása hidegen nem következett be, a kénsav magnézium-hidrogén-szulfáttá való átalakulásával magyarázható.



3. ábra
A hangyasav- és ecetsavészterek képződésének függése a reakcióidőtől, különböző allilalkohol mennyiségek esetén.
* hangyasav
o ecetsav
– – 25 μl allilalkohol
— 50 μl allilalkohol
- - - 100 μl allilalkohol

Részletesen tanulmányoztuk az észterezés sebességét az allilalkohol mennyisége, a vizes kénsavoldat koncentrációja, a reakcióidő és a hőmérséklet függvényében. A 25, 50 és 100 μl allilalkohollal végzett vizsgálatok szerint az 50 μl allilalkohol használata bizonyult célszerűnek. Nagyobb mennyiség nem növelte számottevően a reakció sebességét, viszont megnehezítette az allilalkohol feleslegének eltávolítását. A viszonyokat a 3. ábra szemlélteti. A felhasznált 0.2 cm^3 kénsav koncentrációjának hatását az 1–8 M tartományban tanulmányoztuk. A vizsgált tartományban C_2–

C_5 karbonsavak esetében az észterezés sebességét nem befolyásolja számottevően a kénsav koncentrációja, a hangyasavészter mennyisége azonban töményebb kénsav használata esetén csökken (4. ábra). A hangyasavveszteség feltehetően a szénmonoxiddá történő dehidratáció következménye.



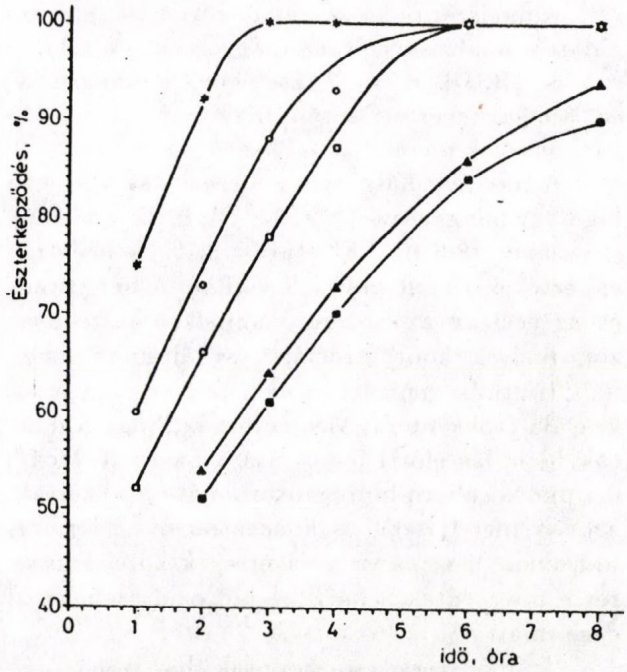
4. ábra

A hangyasav- és ecetsavészterek képződésének függése az alkalmazott kénsav mennyiségétől. (50 μl allilalkohol; 2 óra reakcióidő)
* hangyasav
o ecetsav

A vizsgált karbonsavak közül a hangyasav és ecetsav észtereződése a leggyorsabb, s az izovajsav és izovaleriánsav észtereződése a leglassúbb (5. ábra). Az éjszakán át (12 óra) 10°C-on végzett észterezés után további észterképződést nem tapasztaltunk.

A heterogén fázisban történő észterezésnél a hőmérséklet növelésével (50–60°C) szemmel láthatóan roncsolódás következik be, az elegy megbarnul. Szobahőmérsékleten sokkal lassabban, de szintén tapasztaltuk a jelenséget, ezért a mellékreakciók elkerülése végett 8–10°C-on észtereztünk.

Az allilalkohol és az allilészterek brómozására a vizes nátrium-bromidra nézve 1 mólos közeg bizonyult alkalmasnak. A brómozás hatásfoka a 0.5 mólos bromid-oldatban 80%-os, a 0.1 mólos oldatban pedig csak 50%-os. A brómozást kénsavval savanyított bromát-bromid-oldattal végeztük. A kereskedelmi forgalomban kapható brómmal készült bromidos brómoldat ugyanis illó szerves brómvegyületeket tartalmaz, melyek zavarhatják a 2,3-dibróm-propilészterek mérését. Az allilszármazékok brómozása gyors folyamat, kvázi titrálva végezhető el, a bróm feleslegének megjelenéséig. A bróm feleslegét nátriumszulfit-oldat cseppenkénti adagolásával redukáltuk. Az ezt követő hexános extrakció után a mintegy tízezerszeres mennyiségben levő 2,3-dibróm-propanol feleslegét desztillált vizes extrakcióval csökkentettük olyan koncentrációszintre, hogy a hangyasavészter csúcsával ne kerüljön átfedésbe a gázkromatográfiás mérés során.



5. ábra

Az észterek képződésének függése a reakcióidőtől 50 μl allilalkohol esetén
* propionsav
o vajsav
□ valeriánsav
▲ izovajsav
■ izovaleriánsav

A hexános fázis vizes kirázásakor — mint említettük — a hangyasav- és ecetsavészter egy része szintén kioldódik. A négyszeres vizes kirázás után a hexános fázis a hangyasavészter 30%-át, az ecetsavészter 60%-át tartalmazza. A C_3–C_5 karbonsavészterek esetében extrakciós veszteséget nem tapasztaltunk.

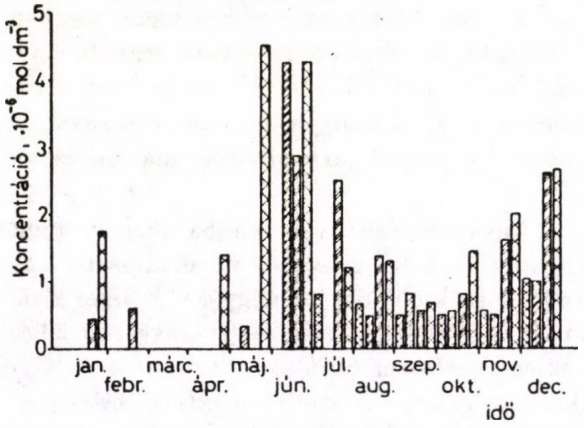
Méréseink szerint a 2,3-dibróm-propil-formiát megoszlási hányadosát, (K_d hexán/víz) 12-nek, a 2,3-dibróm-propil-acetátét pedig 25-nek találtuk.

A 2,3-dibróm-propil-észterek moláris válaszjele elektronbefogásos detektorral azonosnak adódott. A hangyasav- és ecetsavészter kisebb értékei (2. ábra) az extrakciós veszteségből adódnak. Ez teszi indokolttá, hogy az extrakciós műveletek során mind a kalibráló, mind a vizsgálandó minták esetében pontosan azonos számú és térfogatú extrakciót alkalmazzunk.

A módszer pontosságát 10 cm^3 $4 \cdot 10^{-6}$ mólos oldatok analízisével tanulmányoztuk. A relatív szórás (RSD) $n = 7$ esetében a hangyasav és ecetsav mérése során 5.2%-nak, a C_3–C_5 karbonsavak mérésénél 1.7%-nak adodott.

A módszer hátránya a reagens vak viszonylag nagy hangyasav- ($1.5 \cdot 10^{-6}$ M, RSD = 10.8%) és ecetsav- ($8.8 \cdot 10^{-7}$ M, RSD = 9.7%) koncentráció értékei, 10 cm^3 mintára vetítve. A hangyasav és az ecetsav az észterező allilalkohol szennyezői, melyek koncentrációját az általunk használt tisztítási művelettel nem tudtuk ezen értékek alá csökkenteni. Megjegyezzük, hogy a minták bepárlás előtti lúgosítására használt 1 cm^3 0.1 mólos kálium-hidrogénkarbonát-oldat helyett azonos mennyiségű és koncentrációjú nátrium-hidroxidot használva a vakértékek közel kétszeresre növekedtek a nátrium-hidroxid szennyeződése miatt.

A módszert esővízminták hangyasav- és ecetsavtartalmának mérésére használtuk fel. Az esővízmintákat (havi gyűjtésben) a Központi Légkörfizikai Intézet hivatalos mérőhelyeiről kaptuk. A mintákat a felhasználás előtt hűtőszekrényben, 10°C alatti hőmérsékleten tároltuk. A baktériumos szennyeződésektől származó esetleges veszteségeket e minták esetében nem állt módunkban ellenőrizni. A mérések eredményeit szemlélteti a 6. ábra.



6. ábra

Az esővizek hangyasav- és ecetsavtartalma 1990-ben.
XX hangyasav K-Puszta
// // hangyasav Pestlőrinc
/// ///ecetsav K-Puszta
/\/\ ecetsav Pestlőrinc

Összefoglalás

A C_1–C_5 karbonsavak gázkromatográfiás elektronbefogásos detektorral történő meghatározását 2,3-dibróm-propil-észterek formájában oldottuk meg. A 2,3-dibróm-propil-észterek az allil-észterek brómozásával állíthatók elő. A vizes karbonsavoldatokat lúgos bepárlás után, allilalkohollal észtereztük kénsav és szárított magnézium-szulfát jelenlétében. Az $1–5 \cdot 10^{-6}$ mol/l koncentrációjú oldatok 10 cm^3-es részleteinek felhasználásával mérhetők a karbonsavak. Ezzel, egy speciális vegyszert nem igénylő, úgynevezett „one pot" eljárást dolgoztunk ki a szubmikro koncentrációban való mérésre. A legkisebb mérhető mennyiség $9.7 \cdot 10^{-11}$ g ecetsav és $5.7 \cdot 10^{-11}$ g hangyasav. A módszerrel esővizek hangyasav- és ecetsavtartalmát mértük

Determination of C_1–C_5 carboxylic acids as 2,3-dibromo-propyl esters by gas chromatography with electron capture detection.

S. Igaz and *L. Maros*

The 2,3-dibromo-propyl esters were prepared by bromination of the allyl esters. Aqueous solutions of carboxylic acids were made alkaline and evaporated to dryness. The residue was treated with allyl alcohol, sulphuric acid and dried magnesium sulphate. The reaction was allowed to proceed at 8–10°C overnight. The mixture was dissolved in sodium bromide solution and was brominated with bromine solution. Excess bromine was reduced and the esters were extracted into hexane. The method was used for the determination of formic and acetic acid in rain water in the micromolar range.

IRODALOM

1 *F.K. Kawahara*: Anal. Chem., *40.* 2073. 1968.

2 *C.C. Alley, J.B. Brooks, G. Choudhary*: Anal. Chem., *48.* 387. 1976.

3 *M. Larsson, C. Roos*: Chromatographia, *17.* 185. 1983.

4 *A. Vairavamurthy, K. Mopper*: Anal. Chim. Acta, *237.* 215. 1990.

5 *H. Miwa, C. Hiyama, M. Yamaoto*: J. Chromatogr., *321.* 165. 1986.

6 *Y. Ghoos, B. Geypens, M. Hiele, P. Rutgeerts, G. Vantrappen*: Anal. Chim. Acta, *247.* 223. 1991.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem
Érkezett: 1992. IV. 14.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 11.

Gyógyszerhatóanyagok gyökös redox reakcióinak in vitro vizsgálata impulzusradiolízissel

GYÖRGY István és FÖLDIÁK Gábor

MTA Izotópkutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 77.

A szabadgyökök története a biológiában és az orvostudományban több mint fél évszázadra nyúlik vissza. A szuperoxid diszmutáz enzim izolálásától (1939) biológiai szerepe — az élő szervezet szuperoxid aniongyök elleni védelme — felismeréséig (1969) három évtized telt el. Azóta fiziológiai folyamatok egész soráról, így egyes gyógyszerek metabolizmusáról is kimutatták, hogy elemi reakcióik között szabadgyökök oxidációs és redukciós reakciói is részt vesznek[1]. A biokémiai gyökreakciók tanulmányozásában az impulzusradiolízisnek is fontos szerep jutott. Így például ezzel a módszerrel igazolták az E- és C-vitamin közötti redox kölcsönhatást, az antitumor kinonok redox reakcióival indukált szerkezeti átalakulását, határozták meg a mitokondriumban működő elektrontranszport-lánc egyes lépéseinek kinetikáját és biológiai szempontból fontos vegyületek redukciós potenciálját[2].

Ebben a munkában impulzusradiolízis-technikát alkalmaztunk a silibinin májvédő gyógyszer, a dihidrokinolin-típusú CH 402 és MTDQ antioxidánsok és az amiodarone szívgyógyszer olyan gyökreakcióinak vizsgálatára, amelyek — eddigi ismereteink szerint — fontos szerepet játszanak a gyógyszerek biológiai hatásmechanizmusában.

Kísérleti módszerek

A LINAC LPR–4 lineáris elektrongyorsítót, a kinetikai spektrofotometriás berendezést és a vezérlő számítógépes rendszert korábban részletesen ismertettük[3]. Röviden összefoglalva, a berendezéssel 4 MeV átlagos energiájú elektronok 80 ns vagy 2,6 μs hosszúságú impulzusát állítottuk elő. Hagyományos tiocianát dozimetriát alkalmazva a dózis/impulzus 5–50 Gy értékűnek adódott, amely híg vizes oldatokban $1–30 \cdot 10^{-6}$ M elsődleges gyökkoncentrációt hozott létre[4].

A gyökös köztitermékek sorsát kinetikai spektrofotométerrel követtük a 250–650 nm hullámhossztartományban. Az átáramoltatásos rendszerű, 10 mm optikai úthosszú, kvarcból készült mérőcellát alkalmazva minden sugárimpulzus friss oldatrészletet ért.

A vizsgált vegyületek analitikai tisztaságúak voltak. A kétszer desztillált vízzel készült, 0,05–10 mM töménységű oldatok pH-értékét karbonátmentes nátrium-hidroxiddal vagy perklórsavval állítottuk be, vagy Sörensen-féle foszfátpufferrel stabilizáltuk (3–6 mM). A kísérlet megkezdése előtt az oldatokat a vizsgálandó rendszer kívánalmai szerint N_2O, O_2, He vagy N_2 gázzal 30 percig buborékoltatva telítettük.

A szabadgyököket megfelelő összetételű híg vizes oldatok radiolízisével állítottuk elő, szobahőmérsékleten, a víz elsődleges gyökös radiolízistermékeinek

$$H_2O \sim\!\!\!\rightarrow e^-_{aq}, \dot{O}H, H, H_3O^+ \qquad (1)$$

konverziója útján. Hidroxilgyökök előállítására az e^-_{aq} N_2O-dal történő átalakítását használtuk:

$$e^-_{aq} + N_2O + H_2O \rightarrow \dot{O}H + OH^- + N_2 \qquad (2)$$

Az $\dot{N}_3$, azidgyök, 0,1–0,5 M NaN_3 oldatban az $\dot{O}H$ konverziója útján termelődött:

$$\dot{O}H + N_3^- \rightarrow OH^- + \dot{N}_3 \qquad (3)$$

Szuperoxid aniongyököt oxigénnel telített (1,3 mM) 0.1–1 M nátriumformiát oldat besugárzásával állítottuk elő:

$$e_{aq} + O_2 \rightarrow \dot{O}_2^- \qquad (4)$$

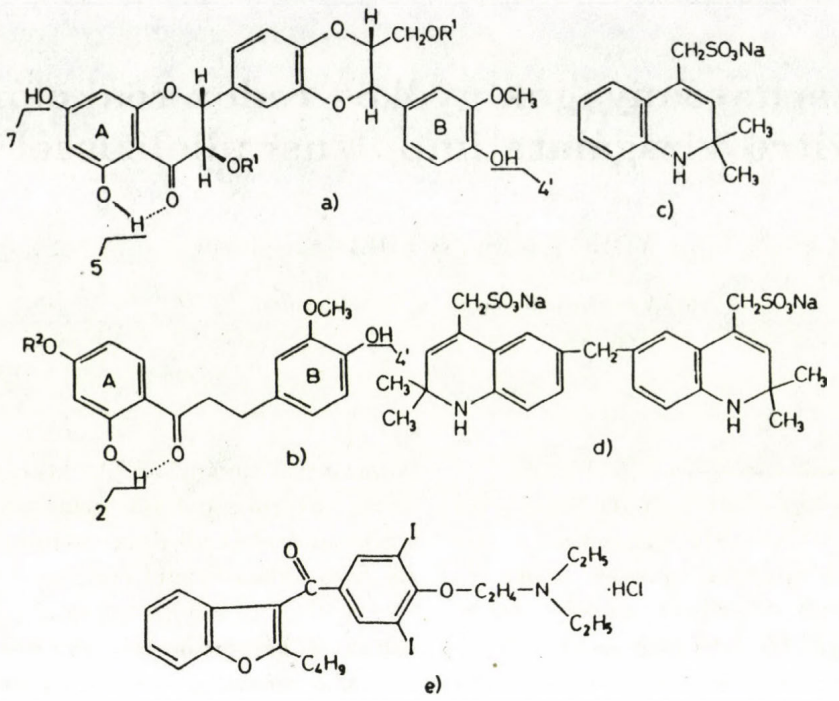
$$\dot{O}H, H + HCO_2^- \rightarrow H_2O, H_2 + C\dot{O}_2^- \qquad (5a,b)$$

$$C\dot{O}_2^- + O_2 \rightarrow CO_2 + \dot{O}_2^- \qquad (6)$$

Különféle reakcióképességű, redukáló tulajdonságú α-hidroxigyököket, $R_2\dot{C}OH$, a megfelelő alkohol N_2O-dal telített vizes oldatának (5–50 tf%) radiolízisével hoztunk létre:

$$\dot{O}H, H + R_2CHOH \rightarrow H_2O, H_2 + R_2\dot{C}OH \qquad (7)$$

ahol R = H vagy CH_3.



1. ábra

A vizsgált gyógyszerhatóanyagok szerkezeti képlete:
a: silibinin (R^1 = H) és dihemiszukcinát-nátrium sója (R^1 = $CO(CH_2)_2COONa$);
b: C19 (R^2 = $(CH_2)_3SO_3Na$);
c: CH 402;
d: MTDQ-DS;
e: amiodarone·HCl.

Kísérleti eredmények és értékelésük

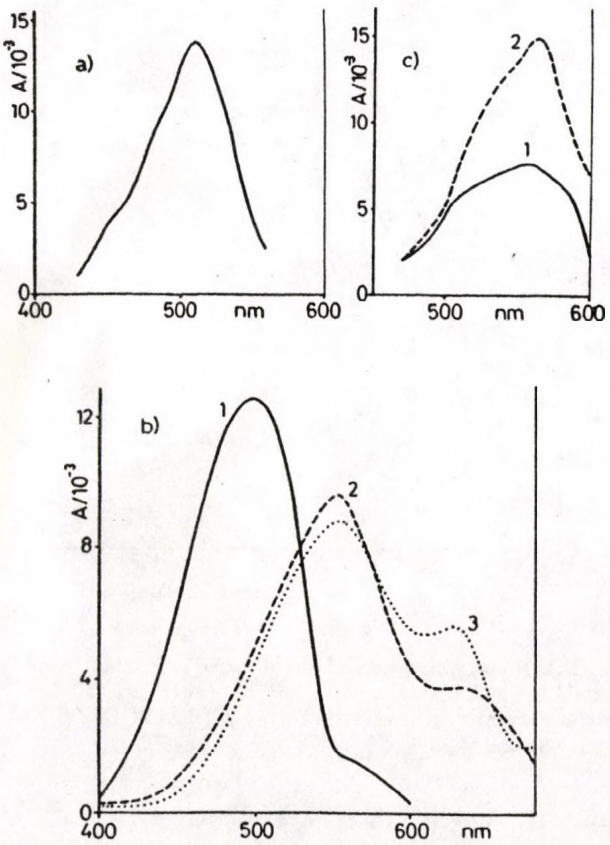
Silibinin gyökös oxidációja

A polifenol jellegű, növényi eredetű flavonoidok köréből sok gyógyhatású szer, elsősorban antioxidáns került ki[5]. A molekulaszerkezet és a reakcióképesség kapcsolatát feltáró vizsgálatok arra utaltak, hogy a gyökfogó hatás annál nagyobb, minél nagyobb a molekula OH-szubsztituenseinek a száma. A 3',4'-dihidroxi- és a 3',4',5'-trihidroxi-szerkezet mutatkozott különösen kedvezőnek a flavonoid reakciókészsége szempontjából[6–8]. A vegyületcsoport tagjainak a biológiai pH-tartományban gyenge vízoldhatósága miatt azonban e kutatásokat általában erősen savas vagy lúgos közegben végezték.

A silibinin flavolignán (1.a ábra) a májvédő hatású Legalon^R (Madaus) hatóanyaga, feltételezett antioxidáns, amelynek biológiai hatékonysága egyenértékű a kedvezőbb, di- illetve trihidroxi-szerkezetű molekuláéval[1,9,10]. Reakcióképességének vizsgálatát a biológiai pH-tartományban az tette lehetővé, hogy rendelkezésre áll a molekula vízoldható dihemiszukcinát formája. Rokonszerkezetű, de egyszerűbb felépítésű modellvegyületeket és különféle reakcióképességű, oxidáló tulajdonságú gyököket alkalmaztunk a silibinin reakcióképességének felmérésére és a molekula támadáspontjának meghatározására.

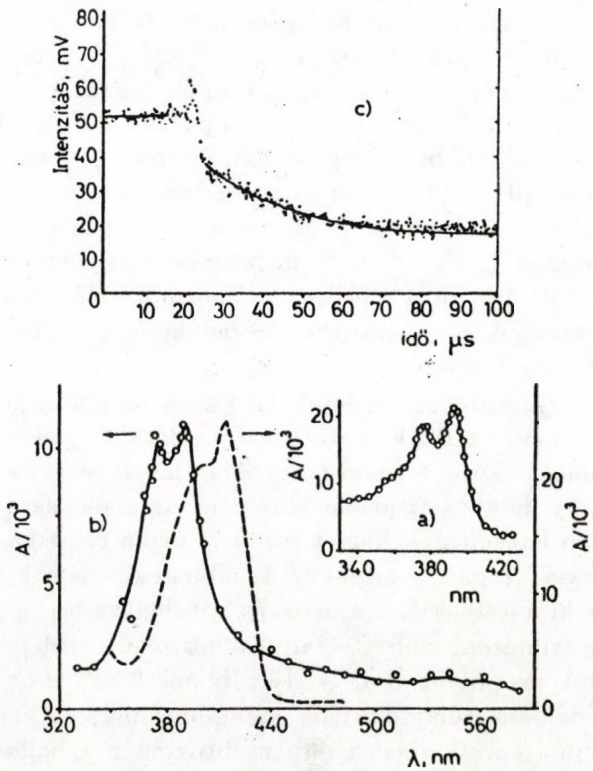
Korábban kimutattuk, hogy a hidroxi- és 2,4-dihidroxi-acetofenonok közepes reakcióképességű oxidáló gyökökkel ($\dot{N}_3$, $\dot{ClO}_2$, $(\dot{SCN})_2^-$) semleges közegben egyáltalán nem, lúgosban, deprotonálódott állapotban közel diffúzióvezérelt sebességgel oxidálhatók a megfelelő fenoxiltípusú gyökké[11]. A vegyületek csekély reakcióképessége protonált állapotban az acetilcsoportnak tulajdonítható: erős elektronszívó és mezomer hatása (Hammett σ_p^- = 0,87)[12] elsősorban a parahelyzetű, míg a kelátos hidrogénkötés az ortohelyzetű fenolos OH-csoport oxidációra való hajlamát csökkenti.

A silibinin molekula kromanon szerkezetét jobban modellező 2-hidroxi-4,6-dimetoxi-acetofenon lúgos közegben azidgyökkel lejátszódó oxidációja során fenoxilgyök képződik, amelynek abszorpciós maximuma 510 nm körül jelentkezik (2.a ábra). Floroglucin és 2,4-dihidroxi-6-metoxi-acetofenon esetében a tranziens spektrum a pH növekedésével eltolódik a nagyobb hullámhosszak



2. ábra

Azidgyök hatására keletkező szubsztituált fenoxilgyökök tranziens abszorpciós spektruma (A = abszorbancia, 10 Gy dózisra átszámítva). *a*: 2-Ö-4,6-dimetoxi-acetofenon (pH 11,3). *b*: 1-Ö-3,5 dihidroxi-benzol gyök (1, λ_{max} = 510 nm) és egyszer ill. kétszer deprotonált formája (2, λ_{max} = 560 nm, ill. 3, λ_{max} = 630 nm). *c*: 2,4-dihidroxi-6-metoxi-acetofenonból képződő, részlegesen deprotonálódott fenoxilgyökök spektruma (1, pH 6,8 és 2, pH 8,8).



3. ábra

Azidgyök hatására keletkező szubsztituált fenoxilgyökök tranziens abszorpciós spektruma (A = abszorbancia, 10 Gy dózisra átszámítva). *a*: C19 modellvegyületből keletkező orto-metoxi-fenoxilgyök. *b*: Silibininből képződő orto-metoxi-fenoxilgyök (pH 7) és 4-metoxi-fenoxilgyök (szaggatott vonal). *c*: Tranziens egyensúly beállása silibinin: 4-metoxi-fenol (6:1) elegyben (pH 11,3); 415 nm-en felvett oszcilloszkópi jel.

irányában, jelezve, hogy a fenoxilgyökök egyre nagyobb hányada deprotonálódik gyökanionokká (2.b és c ábra).

Az orto-metoxifenol és hidroxikromanon szerkezetét egyidejűleg hordozó C19 modellvegyület (1.b ábra) azidgyökkel történő oxidációjakor az orto-metoxi-fenoxilgyökökre jellemző tranziens kettős abszorpciós csúcsot detektáltunk, ami azt jelzi, hogy az oxidáció szelektíven az orto-metoxi-fenoxilgyök képződése irányában játszódik le (3.a ábra). Az oxidáció már semleges pH-n is közel diffúzióvezérelt sebességgel ($k = 2{,}2 \cdot 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$) végbemegy.

Silibinin esetében az azidgyökkel lejátszódó reakció során észlelt spektrum (3.b ábra) azt igazolja, hogy biológiai szempontból számításba jöhető pH-értéken az oxidáló gyökök támadáspontja szelektíven az orto-metoxi-fenol szerkezet. A spektrum felépülése alapján nyert reakciósebességi együttható, $k = 4{,}4 \cdot 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$, kismértékben elmarad a diffúzióvezérelt folyamatokétól ($k \sim 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$). A tranziens fényabszorpció hiánya az 500 nm fölötti hullámhossztartományban arra utal, hogy a molekula dihidroxi-kromanon szerkezete az oxidáció szempontjából inaktív.

Meghatároztuk a silibinin egyelektronos redukciós potenciálját 0,1–0,5 mM koncentrációjú vizes para-metoxifenol-silibinin elegyekben, ahol a komponensek mólaránya 2:1 és 1:10 között változott. A fenoxilgyököket azidgyökkel hoztuk létre. A tranziens spektrumok igazolták, hogy a lúgos kémhatású elegyekben mérhető sebességgel játszódott le az egyensúlyra vezető elektronátadási reakció.

$$4'\text{-}\dot{O}\text{-silibinin} + 4\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}O^- \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons 4'\text{-}O^-\text{-silibinin} + 4\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}\dot{O} \qquad (8)$$

A spektrumok közötti csekély átfedés lehetővé tette, hogy a kétféle gyök sorsát 375 nm-en illetve 415 nm-en követve detektáljuk a tranziens egyensúlyt, meghatározzuk az egyensúlyi koncentrációkat és ebből az egyensúlyi állandót: $\log K = 0{,}68 \pm 0{,}04$ (3. c ábra). A Nernst

egyenlet alapján a kétféle fenoxilgyök redukciós potenciáljának különbségére $\Delta E = (RT/F) \cdot \log K = 0{,}040 \pm 0{,}002$ V adódott. A 4-metoxi-fenoxilgyök/4-metoxi-fenolát-anion párra közölt 0,54±0,02 V értékű redukciós potenciál[13] ismeretében a silibinin deprotonált állapotára vonatkozó, pH = 11,3-en érvényes redukciós potenciál 0,58±0,02 V. A savi disszociáció egyensúlyi állandója ($pK_a = 10{,}1$) figyelembevételével protonált állapotra átszámított, normál hidrogénelektródokra vonatkoztatott redukciós potenciál $E_7^0 = 0{,}76 \pm 0{,}02$ V.

A silibinin — redukciós potenciálja alapján — nem tartozik a könnyen oxidálható polifenolok[14] közé, termodinamikailag mégis alkalmas arra, hogy a triptofán vagy tirozin aminosavakon létesült gyökhelyet redukció útján megszüntesse („repair"), amint ezt korábban kísérletekkel is kimutattuk[15]. Az orto- és parahelyzetben di- és trihidroxi-szubsztituált fenolok jóval kisebb redukciós potenciálja[14] kedvezőbbnek tűnik az antioxidáns tulajdonságok szempontjából, ugyanebből következően azonban autoxidációra hajlamosak, amely során toxikus szuperoxid aniongyököt képezhetnek[16]. A silibinin és más, metoxicsoporttal esetleg többszörösen szubsztituált fenolok és flavonoidok autoxidációra kevésbé érzékenyek, s ezért az antioxidánskutatás szempontjából figyelmet érdemelnek.

Dihidrokinolin-származékok reakciója szuperoxid aniongyökkel

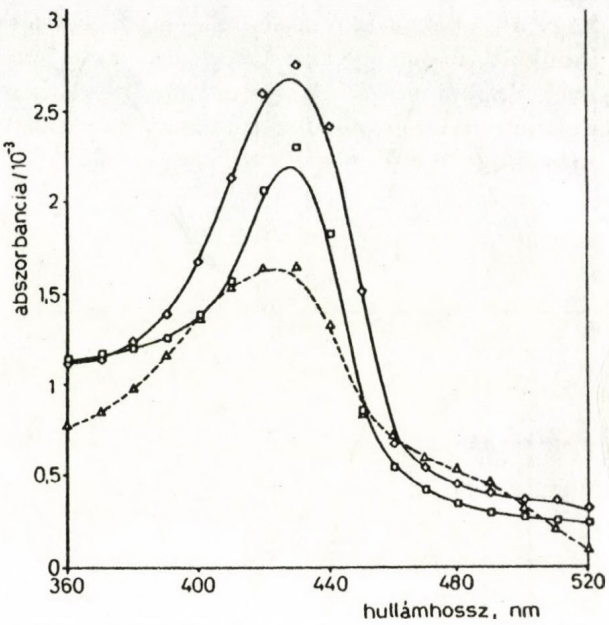
A CH 402 és az MTDQ-DS (1.c és d ábra) dihidrokinolin-származékok inhibeálják az enzimes vagy más módon indukált, szuperoxid aniongyök részvételével lejátszódó szabadgyökös reakciókat[17,18], például az adrenalin-andrenokrom átalakulást és a citokrom c redukcióját a xantin/xantin-oxidáz enzimrendszer jelenlétében.

A dihidrokinolinok és szuperoxid aniongyök reakciójának vizsgálatára összehasonlító impulzusradiolízis-kísérleteket végeztünk a vegyületek szelektív oxidációjára és redukciójára.

Redukció céljára az erős redukálószerként ismert CO_2^--t használtuk ($E_7^0 = -2{,}0$ V[14]). Az impulzusradiolízis során nem tapasztaltunk reakcióra utaló abszorbancia-változást 400 nm hullámhossz fölött.

A vegyületeket azidgyökkel oxidálva 430 nm körül maximumot mutató tranziens abszorpciós spektrumot detektáltunk (4. ábra).

A szuperoxid aniongyök jelenlétében fölvett tranziens spektrum az azid gyök hatására keletkezőhöz nagymértékben hasonló sajátságokat



4. ábra

Dihidrokinolinszármazékokból gyökös oxidációval képződő gyökök tranziens abszorpciós spektruma (10 Gy dózisra átszámítva). □ MTDQ-DS + N_3, ◇ MTDQ-DS + O_2^-, △ CH 402 + O_2^-.

mutatott. A 430 nm környezetében észlelt abszorpciós maximum arra utal, hogy a szuperoxid aniongyök oxidálja a dihidrokinolinokat. A reakciósebességi együtthatókat az abszorpciós maximumban mutatkozó abszorbancianövekedés alapján állapítottuk meg:

$k(\dot{O}_2^- + \text{MTDQ}) = 4 \cdot 10^8\ \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és

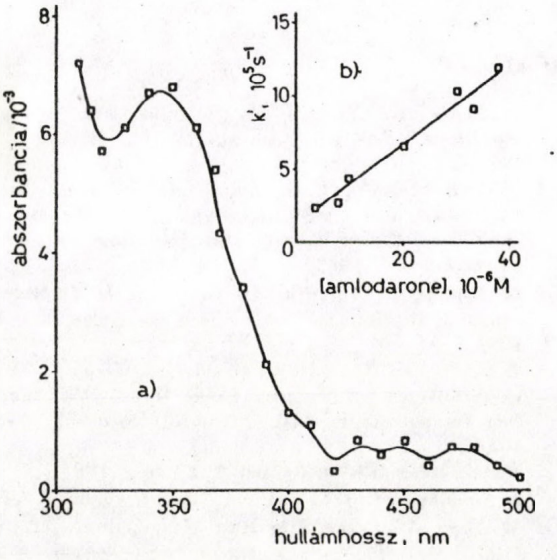
$k(\dot{O}_2^- + \text{CH 402}) = 1{,}5 \cdot 10^7\ \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A spektrumok alakulása hosszabb, ms-os időskálán arra utal, hogy további, az előzetes kísérleti eredmények alapján feltételezhetően oxidációs folyamatok játszódnak le a rendszerben levő oxigén (1,3 mM) részvételével. Az eredmények igazolják az enzimes vizsgálatok alapján felállított hipotézist, amely szerint a rendkívül könnyen oxidálható dihidrokinolinok alkalmasak a toxikus szuperoxid aniongyök redukciójára. Ismert, hogy a gyök a pH-tól és a reagáló partner egyelektronos redukciós potenciáljától függően egyaránt alkalmas oxidációs és redukciós reakciókra.

Amiodarone gyökös reduktív dehalogénezése

A klinikai gyakorlatban használt antianginális-antiaritmiás szer (1.e ábra) krónikus szedés során esetenként súlyos mellékhatások (így például pneumonitisz, tiroid hormon funkciózavar, bronchiális asztma, máj- és veserendellenességek)

léphetnek fel[19]. A tünetek alapján feltételezték, hogy a mellékhatások kialakulásáért a szer által indukált toxikus gyökök a felelősek. Az előzmények alapján vizsgáltuk az amiodarone gyökös redukciós reakcióit, amelyek potenciálisan toxikus másodlagos gyökök keletkezésével járnak.



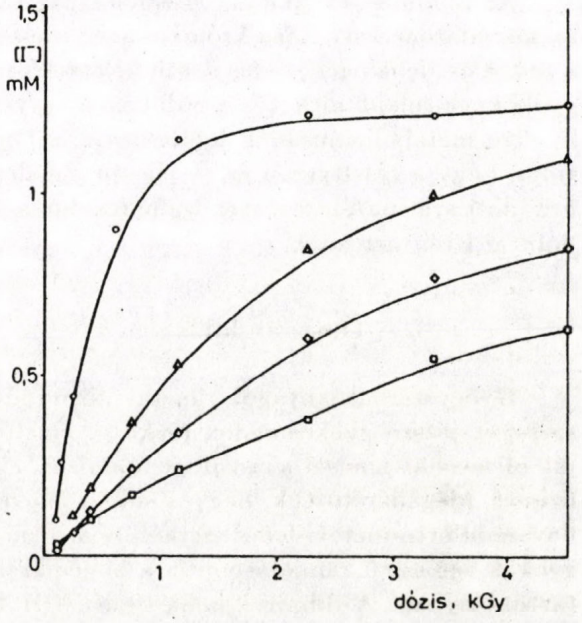
5. ábra

Amiodarone·HCl redukciója szolvatált elektronnal. *a*: Az elektronbefogással keltett ketilgyök tranziens abszorpciós spektruma (10 Gy dózisra átszámítva). *b*: A szolvatált elektron 580 nm-en követett abszorbanciájának lecsengéséből számított pszeudoelsőrendű reakciósebességi együttható változása az amiodarone koncentrációjával.

Híg vizes oldatban (amely a vegyület jobb oldhatósága és a hidroxilgyökök és hidrogénatomok eltávolítása érdekében terc-butanolt tartalmazott) amiodarone jelenlétében a szolvatált elektron jellegzetes fényabszorpciójának pszeudo-elsőrendű lecsengését észleltük. A folyamatot 580 nm hullámhosszon követve kimutattuk, hogy a szer diffúzióvezérelt folyamatban fog be szolvatált elektronokat, $k = (2{,}8\pm0{,}4)\cdot10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ (5.b ábra).

Az elektronbefogás során képződött tranziens spektruma az $R_2 = \dot{C}{-}O^-$ aniongyök protonált formájára, a $R_2 = \dot{C}{-}OH$ ketilgyökre jellemző (5.a ábra). A ketilgyökök pK_a értéke általában 9–10, ezért az amiodarone enyhén savas természetes pH-ján a protonált forma a stabilis. A ketilgyök lecsengése elsőrendű kinetika szerint játszódott le, amiből k(-ketyl) $= (6{,}9\pm0{,}5)\cdot10^4$ s^{-1} értékű reakciósebességi együtthatót számítottunk. A gyök lecsengésével egyidejűleg, 360 nm környezetében, fényelnyelő tulajdonságú, stabilis termék képződött.

Jodidionra szelektív elektród alkalmazásával kimutattuk, hogy a szolvatált elektronnal lejátszódó reakció terméke jodidion. Ismert, hogy halogénezett szénhidrogének elektronbefogása pillanatszerű dehalogéneződéssel jár (disszociatív elektronbefogás). Az amiodarone esetében a redukciós reakció centruma a ketocsoport: redukált formájának dehalogéneződéssel történő stabilizálódása — az aromás gyűrű közreműködésével — jelentősen lassúbb folyamat.



6. ábra

Amiodarone·HCl ^{60}Co-gammabesugárzással indukált reduktív dehalogéneződése során létrejövő jodidionkoncentráció a dózis függvényében, különböző redukáló gyököknél: ○ $(CH_3)_2\dot{C}OH$, △ $CH_3\dot{C}HOH$, ◇ $\dot{C}H_2OH$, □ e^-_{aq}.

Vizsgáltuk az amiodarone redukcióját kevésbé reakcióképes α-hidroxigyökökkel: redukciós potenciáljuk a $\dot{C}H_2OH$, $CH_3\dot{C}HOH$, ill. $(CH_3)_2\dot{C}OH$ sorrendben $E = -1{,}2$, $-1{,}25$ ill. $-1{,}4$ V. A gyököket stacionárius ^{60}Co-gammasugárzással állítottuk elő, a képződött jodidionok koncentrációját potenciometrikusan határoztuk meg (6. ábra). A dózis–$[I^-]$ görbék kezdeti iránytangenséből meghatározott sugárhatáskémiai hozam, a $(CH_3)_2\dot{C}OH$ esetében $G(I^-) = 22$ ion/100 eV, rövid láncreakció kialakulását jelzi, amelynek mechanizmusa feltételezésünk szerint a következő:

$$AMI + (CH_3)_2\dot{C}OH \rightarrow AMI^{\cdot} + I^- + (CH_3)_2CO + H^+ \quad (9)$$

$$AMI^{\cdot} + (CH_3)_2CHOH \rightarrow AMIH + (CH_3)_2\dot{C}OH \quad (10)$$

ahol a láncvivő a részlegesen dehalogénezett, reakcióképes $AMI^{\cdot}$ arilgyök (AMI = amiodarone). A különböző redukáló gyökök esetében tapasztalt eltérő hozam, illetve lánchossz, nem a redukciós

potenciálbeli különbségekre, hanem a megfelelő alkoholmolekula lazított (tercier) hidrogénatomjainak szerepére utal.

A reduktív dehalogéneződés komplementer termékeit — az amiodarone részlegesen és teljesen dehalogéneződött származékait — nagynyomású folyadékkromatográfiával, ionpárkromatográfiás technikával azonosítottuk.

Az eredmények alapján feltételezzük, hogy az amiodarone toxicitása krónikus szedés esetén a reduktív dehalogéneződés során keletkező arilgyököknek tulajdonítható. A redukció a vegyület in vivo metabolizmusának fontos része: ezt igazolja, hogy a részlegesen és a teljesen dehalogéneződött származékok a szer legfontosabb metabolitjai közé tartoznak.

Összefoglalás

Gyógyszerhatóanyagok metabolizmusában szerepet játszó gyökös redox reakciók kinetikáját és mechanizmusát vizsgáltuk impulzusradiolízissel. Megállapítottuk, hogy a silibin májvédő flavonoid orto-metoxi-fenol szerkezete az oxidáló gyökök valószínű támadáspontja a biológiai pH-tartományban. A dihidrokinolin-típusú CH 402 és MTDQ–DS antioxidánsok redukálják a szuperoxid aniongyököt ($\dot{O}_2^-$). Az amiodarone szívgyógyszer gyökösen indukált reduktív dehalogéneződése — ketilgyök intermedieren keresztül — reakcióképes arilgyök képződésére vezet, amely a szer toxicitásának hordozója lehet.

Free-radical induced redox reactions of drugs: a pulse radiolysis study. *I. György* and *G. Földiák*

The kinetics and mechanism of free-radical induced redox reactions contributing to the metabolism of drugs was investigated by pulse radiolysis. The ortho-methoxy-phenolic structure of the molecule of silybin, a liver-protecting flavonoid, was assigned as the major target for attack by oxidizing free radicals at biological pH. The dihydroquinoline type antioxidants, CH 402 and MTDQ–DA, were shown to efficiently reduce superoxide radical anion ($\dot{O}_2^-$). The reductive deiodination of amiodarone, an antiarrhytmic/antianginal drug, proceeds via ketyl radical intermediates and generates reactive aryl radicals, likely to be responsible for the toxicity of the drug on prolonged administration.

IRODALOM

1 *J. Fehér, G. Csomós, A. Vereckei*: Free Radical Reactions in Medicine. Springer Verlag, Berlin, 1987, 117. o.
2 *R.V. Bensasson, E.J. Land, T.G. Truscott*: Flash Photolysis and Pulse Radiolysis. Contributions to the Chemistry of Biology and Medicine. Pergamon Press, Oxford, 1983.
3 *G. Földiák, P. Hargittai, L. Kaszanyiczki, L. Wojnárovits*: J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, *125*. 19. 1988.
4 *E.M. Fielden*: The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis. Szerk.: J.H. Baxendale, F. Busi. D. Reidel, Dordrecht, 1982, 49. o.
5 *R.A. Larson*: Phytochemistry, *27*. 969. 1988.
6 *S. Steenken, P. Neta*: J. Phys. Chem., *86*. 3661. 1982.
7 *W. Bors, M. Saran*: Free Rad. Res. Comms., *2*. 289. 1987.
8 *W. Bors, W. Heller, C. Michel, M. Saran*: Antioxidants in Therapy and Preventive Medicine. Szerk.: I. Emerit. Plenum Press, New York, 1990, 165. o.
9 *L. Cavallini, A. Bindoli, N. Siliprandi*: Pharmacol. Res. Comms., *10*. 133. 1978.
10 *A. Valenzuela, R. Guerra, A. Garrido*: Planta Med., 402. 1987.
11 *I. György, S. Antus, G. Földiák*: Radiat. Phys. Chem., *39*. 81. 1992.
12 *J.A. Dean*: Handbook of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York, 1987.
13 *J. Lind, X. Shen, T.E. Eriksen, G. Merényi*: J. Amer. Chem. Soc., *112*. 479. 1990.
14 *P. Wardman*: J. Phys. Chem. Ref. Data., *18*. 1637. 1989.
15 *I. György, A. Blázovics, J. Fehér, G. Földiák*: Radiat. Phys. Chem., *36*. 165. 1990.
16 *W.F. Hodnick, F.S. Kung, W.J. Roettger, C.W. Bohmont, R.S. Pardini*: Biochem. Pharmacol., *35*. 2345. 1986.
17 *A. Blázovics, A. Somogyi, G. Lengyel, I. Láng, J. Fehér*: Free Rad. Res. Comms., *4*. 409. 1988.
18 *A. Blázovics, I. György, A.J.N. Zsinka, P. Biacs, G. Földiák, J. Fehér*: Free Rad. Res. Comms., *6*. 217. 1989.
19 *Vereckei A., Fehér E., György I., Földiák G., Tóth M., Toncsev H., Fehér J.*: Orvosi hetilap, *132*. 1233. 1991.

Budapest, MTA Izotópkutató Intézete
Érkezett: 1992. VI. 8.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 10.

Műszaki újdonságok

Aminofoszfonsavak korróziós inhibíciós hatása szénacélon, sósavas közegben

HORVÁTH Tibor és KÁLMÁN Erika
Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 17.
KUTSÁN György és RAUSCHER Ádám
József Attila Tudományegyetem, 6701 Szeged, Pf. 105.

Különböző aminofoszfonsavakat évek óta széles körben alkalmaznak inhibitorként vastartalmú fémek vizes közegekkel érintkező felületeinek korrózió elleni védelmére. E vegyületek, optimálisan megválasztott inhibitorkompozícióban alkalmazva, semleges közegben, már nagyon kis koncentrációkban (1–50 mg/dm^3) is hatékony védelmet nyújtanak. Vizsgálták egyes aminofoszfonsavak ipari alkalmazásának tapasztalatai mellett hatásmechanizmusukat, valamint a hatás és a szerkezet összefüggéseit[1], széles körben tanulmányozták fenti vegyületek átmeneti fémekkel alkotott komplexeinek szerkezetét és stabilitását[2–5], mindezidáig tisztázatlan azonban e vegyületek savas közegbeli viselkedése. Munkánk során ezért néhány aminofoszfonsavnak szénacél sósavas közegben lezajló korrózióját gyakorolt hatását vizsgáltuk. Az egyes aminofoszfonsavak korróziós hatásának tanulmányozását 5%-os sósavban, gravimetriás és elektrokémiai polarizációs módszerrel végeztük.

Kísérleti rész

Kísérleteink során az alábbi foszfonsavakat vizsgáltuk:

(2-etilhexil)-imino-di-metilénfoszfonsav (EHIDMP)
nitrilo-tri-metilénfoszfonsav (NTMP)
etilén-diamin-N,N,N',N'-tetra-metilénfoszfonsav (EDTMP)
dietilén-triamin-N,N,N',N",N"-penta-metilénfoszfonsav (DTPMP)

Kísérleteinket 5%-os sósavban, A 60 jelű ötvözetlen szerkezeti acél (MSZ 500–81) próbatesteken 30 és 60°C-on végeztük. Gravimetriás méréseink során 50×20×4 mm méretű próbatesteket használtunk, melyeket 600-as szemcseméretű csiszolópapírral történő polírozást követően acetonnal zsírtalanítottunk. A zsírtalanított próbatesteket 15%-os HCl-oldatba merítettük, lemostuk, desztillált vízzel, majd acetonnal öblítettük. Az így előkészített mintalemezek szárítást követő tömegét 0,2 mg pontossággal mértük. Vizsgálataink során az oldattérfogat/fémfelület arányt 10 cm^3/cm^2 érték felett tartottuk. A fémfelület korróziós viselkedése, az oldat korrozivitása és a korróziósebesség időbeli változásának követése érdekében méréseink során a TM–01–69 NACE STANDARD útmutatásait követtük[6,7].

A mérések során azonos oldatban elhelyezett több próbatest segítségével, azonos kezdési idővel többféle időperiódusban, illetve különböző kezdési időponttal azonos időperiódus alatt mérve a korróziósebességet, a rendszer változásairól, az oldatban és a fémfelületen lejátszódó folyamatokról bővebb információt kapunk[8]. A vizsgált időperiódusok hosszát, a várt korróziósebességnek megfelelően, a hőmérséklet, illetve a foszfonsavak jelenlétének, vagy távollétének függvényében határoztuk meg. Az egyes, fentiek szerint megállapított intervallumokat az 1. táblázatban ismertetjük.

1. táblázat
A gravimetriás mérések periódusai

	tesztperiódusok t/óra			
	A_1	A_t	A_{t+1}	B
inhibitor nélkül 30°C	3	15	18	3
inhibitorral 30°C	48	144	192	48
inhibitor nélkül 60°C	1,65	4,65	6,3	1,65
inhibitorral 60°C	18	48	66	18

A kívánt hőmérsékletek elérését követően három, fentiek szerint azonosan előkészített pró-

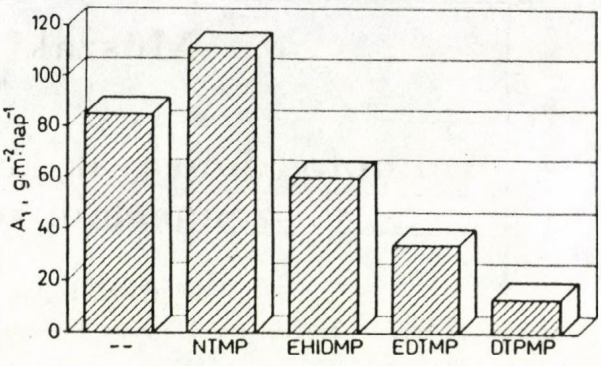
batestet helyeztünk el a cellában (A_1, A_t, A_{t+1}), melyeket a táblázat szerinti periódusok elteltével távolítottunk el. A második próbatest kivételével egyidőben (A_t) egy negyediket helyeztünk el a cellában (B), melynek vizsgálati ideje az előtte eltávolított próbatestével (A_1) megegyező volt. Az A_t és A_{t+1} korróziós adatokból a két próbatest eltávolítása közti időszakra (mely azonos B időperiódusával) számítható az e periódusban a később eltávolított próbatesten lezajló fémoldódás sebessége (A_c). Ily módon az A_t és A_{t+1} korróziós értékekből számítható A_c, valamint a mért A_1 és B korróziós adatok azonos időperiódusra vonatkoztathatók, felvilágosítást adva a rendszerben bekövetkező változásokról. A próbatestek eltávolításakor vizes mosást követő acetonos öblítés, majd szárítás után 0,2 mg pontossággal mértük a próbatestek végső tömegét.

A polarizációs ellenállás mérése során műgyantába ágyazott, körszelvényű szénacél próbatesteken vizsgáltuk a polarizációs ellenállás időbeli változását. A méréseket galvanosztatikus módszerrel, négyszögjel alkalmazásával végeztük, egy perióduson belül előbb negatív, majd pozitív irányban polarizálva az elektródot. A polarizáló áram nagysága olyan volt, hogy a hatására kialakuló feszültségesés 10 mV alatt maradjon. Vizsgálataink során három azonos, a gravimetriás méréseknél alkalmazottal megegyező anyagminőségű szénacél elektródot használtunk[9]. A vizsgált $A = 1$ cm^2, sík felületű elektródok előkészítését a gravimetriás méréseknél leírtakkal egyezően végeztük. Az elektródok polírozása alkalmával folyamatos vizes öblítést végeztünk. Kísérleteink során tanulmányoztuk a vizsgált rendszer oldat- és elektródmódosításokra adott válaszát.

A polarizációs görbék felvételét galvanosztatikus módszerrel végeztük. E mérések során megközelítően $A = 10$ cm^2 felületű (pontosan mért, de nem azonos felületek) hengeres próbatestek hengerpalástján mértünk az élek és végszelvények lezárásával. Méréseinkhez platinaellenelektródot és Ag/AgCl referenciaelektródot használtunk. A felületek előkészítését a polarizációs ellenállás meghatározásánál leírtak szerint végeztük.

Eredmények, értékelés

Az 5% sósavban, valamint az $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3 koncentrációban különböző foszfonsavat tartalmazó oldatokban mért A_1 korróziós adatokat az 1. ábrán tüntettük fel. A HEDP és az NTMP 5%-os sósav oldatban, minden vizsgált esetben



1. ábra

Korrózióssebességek (A_1) különböző foszfonsavak jelenlétében. (5% HCl, 30°C, c_{inh}: 10^{-2} mol/dm^{-3})

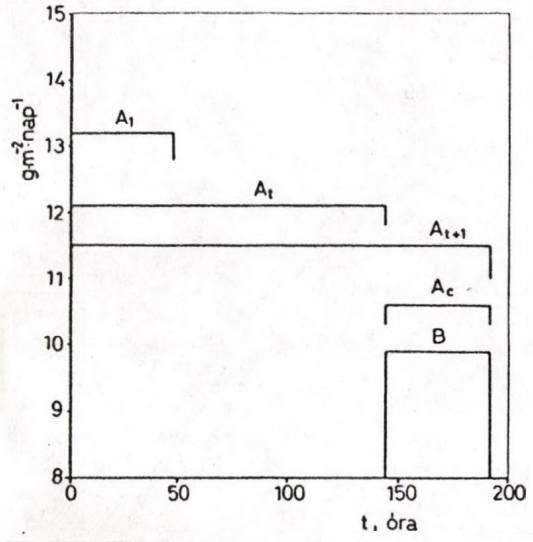
és koncentrációban növelte a szénacél savkorrózióját. Az EHIDMP 30°C-on némileg csökkentette, de 60°C-on szintén minden esetben növelte a mért korróziót. A vizsgált foszfonsavak közül csupán az EDTMP és a DTPMP csökkentette a korróziót mindkét hőmérsékleten. E két aminofoszfonsav 30 és 60°C-on mért korróziós értékeit a 2. táblázatban ismertetjük.

2. táblázat

A gravimetriás mérések eredményei EDTMP és DTPMP jelenlétében

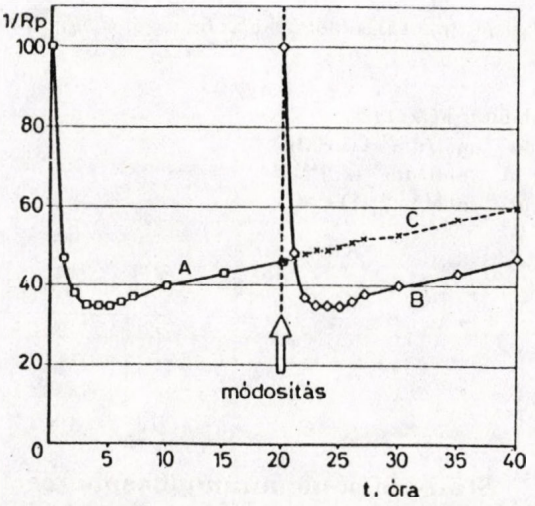
inhibitor 10^{-2} mol·dm^{-3}	periódus	korrózióssebesség g·m^{-2}·nap^{-1} 30°C	60°C
–	A_1	84,9	921,9
	A_t	148,1	1116,4
	A_{t+1}	174,4	1163,1
	B	134,9	1060,7
	A_c	253,5	1295,0
EDTMP	A_1	34,1	586,6
	A_t	36,9	844,2
	A_{t+1}	35,1	918,7
	B	35,1	689,1
	A_c	30,0	1117,5
DTPMP	A_1	13,2	191,4
	A_t	12,1	195,8
	A_{t+1}	11,5	192,4
	B	10,6	145,5
	A_c	9,9	183,5

A 2. ábrán bemutatjuk az $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3 DTPMP jelenlétében 30°C-on mért korróziós adatokat. Az ábra alapján könnyebben értelmezhetők az egyes korróziós értékek. EDTMP jelenlétében 30°C-on egyenletes sebességű korróziót tapasztaltunk. 60°C-on a nagyobb korrózióssebesség mellett a kísérleti idő előrehaladtával nőtt az oldat korrozivitása ($B > A_1$) és főként a fémfelület korrózióval szembeni érzékenysége ($A_c \gg B$). Ez utóbbi mindenekelőtt a nagyobb korrózióssebesség mellett kialakuló felületnöveke-



2. ábra

Korrózósebességek DTPMP jelenlétében (5% HCl, 10^{-2} mol/dm^3 DTPMP, 30°C).



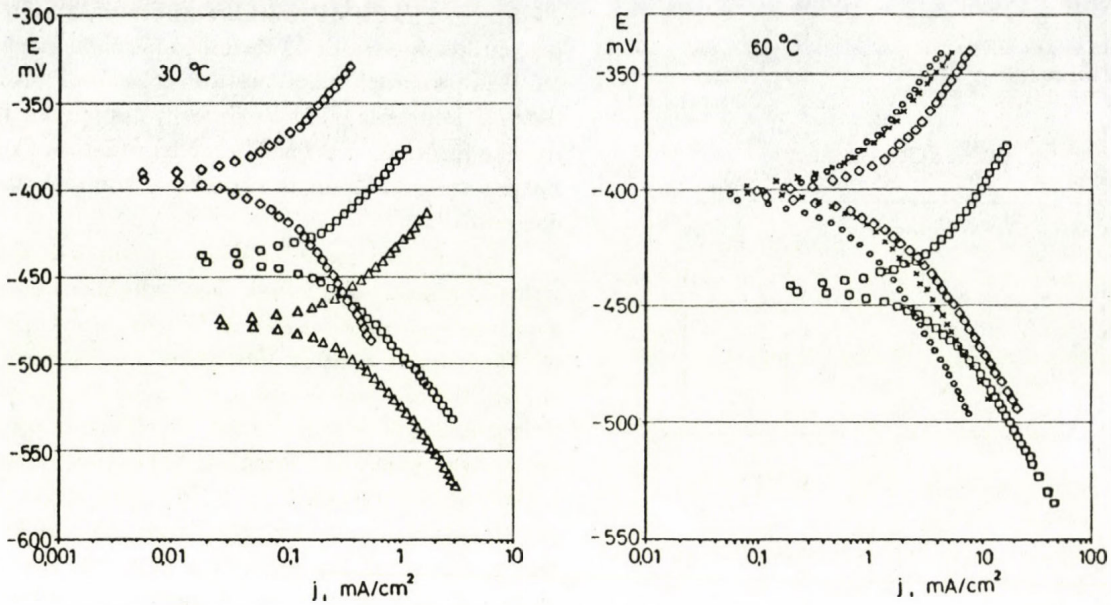
3. ábra

A polarizációs ellenállás időbeli változása DTPMP jelenlétében (10^{-2} mol/dm^3 DTPMP, 5% HCl, 30°C).
A: a friss oldat, új elektród,
B: eredeti oldat, újracsiszolt elektród,
C: friss oldat, változatlan elektród

dés következménye lehet. A korrozivitás növekedésében az oldat vaskoncentrációjának növekedése játszhat fő szerepet. DTPMP jelenlétében (amellett, hogy a korróziósebesség az inhibitormentes sósavban mért értékhez viszonyítva csökkent) 30°C-on a kísérleti idővel csökkent a korrózió sebessége ($A_c < A_1$) az oldat korrozivitása ($B < A_1$), de csökkent a fém korróziós hajlama is ($A_c < B$). 60°C-on csupán az oldat korrozivitásában figyelhető meg csökkenés ($B < A_1$), miközben a fém korróziós hajlama nő. E kettős hatás eredményezi az időben közel állandó korróziósebességet. Az eredmények szerint — amellett, hogy mindkét aminofoszfonsav csökkenti a fém inhibitor nélküli, alapállapotban mért korrózióját — a DTPMP mindkét hőmérsékleten képes túlkompenzálni a fémoldódás sebességének az oldat korrozivitása, valamint a fémionok oldatbeli koncentrációnövekedése alapján várható növekedését. Az EDTMP korrozivitást csökkentő hatása már 30°C-on is csupán a kompenzálásra elegendő.

A polarizációs ellenállás időbeli változásainak vizsgálatából, melyek összhangban vannak a gravimetriás mérésekkel, a 3. ábrán a DTPMP 30°C-on mért adatait mutatjuk be. A vizsgálat során 20 órán át mértük a polarizációs ellenállás változását (A görbe), majd az elektród újracsiszolásával az eredeti oldatban (B görbe), illetve a változatlan elektródot új, $t = 0$ időpontnak megfelelő oldatba helyezve, újabb 20 órán át követtük a változást. Ily módon a B görbe felvilágosítást ad az első 20 órás vizsgálati periódus (A) alatt a vizsgált oldat korrozivitásában bekövetkező változásokról, míg a C görbe az ugyanezen idő alatt a fémfelületen lezajló folyamatok korróziós hatását, a fémfelület korrodeálhatóságának alakulását jellemzi. Méréseink szerint a mért polarizációs ellenállás döntően a felületen kialakuló állapotok (védőréteg) függvénye, alakulásában az oldat összetételének változása nem játszik jelentős szerepet. Ezt jelzi, hogy a B görbe lefutása az A méréssel szinte azonos, tehát a felületen kialakuló védőréteg eltávolításával az eredeti, friss, fémionoktól mentes oldatban mért görbét kapjuk. Mindez, az analitikai mérésekkel egyezően, azt mutatja, hogy a foszfonsav a vizsgált közegben nagyfokú stabilitással rendelkezik, valamint jelzi, hogy jelenlétében az oldatba kerülő fémionok nem növelik észlelhető mértékben a fémoldódást. A C görbe ezzel szemben az A változatlan folytatásának tűnik, ez szintén arra mutat, hogy a korróziós folyamat alakulásában a felületen lezajló folyamatok, a fémfelület állapota a meghatározók. A mérések szerint a korróziós védőhatás kialakulása időben elhúzódó folyamat (a maximális polarizációs ellenállás 4–5 óra múlva alakul ki).

Polarizációs méréseink során mindkét előzőekben említett hőmérsékleten vizsgáltuk a korróziós folyamat alakulását. Példaként a DTPMP jelenlétében mért galvanosztatikus polarizációs görbékből mutatunk be néhányat a 4. ábrán. Az ábrán látható, hogy DTPMP jelenlétében a korróziós potenciál mintegy 50 mV értékkel pozitív irányban tolódik el, s a foszfonsav egyaránt csökkenti a katódos, valamint az anódos folyamat áramsűrűségét.



4. ábra

Polarizációs görbék ARMCO vason, 1 mol/dm³ sósav oldatban. Inkubálás időtartama: inhibitoros oldatban: 300 perc, inhibitor nélkül: A: 10 perc B: 90 perc.

△ inhibitor nélkül (A)
□ inhibitor nélkül (B)
◇ $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ DTPMP

□ inhibitor nélkül (B)
◇ $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ DTPMP
× $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ DTPMP
○ $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ DTPMP

Az inhibitor jelenlétében a korróziós potenciál már az első 10 percet követően beáll a nyugalmi állapottól legfeljebb 10 mV-tal eltérő értékre, míg inhibitormentes oldatban e nyugalmi érték változását a 30°C-on mért polarizációs görbéken (4. ábra) szemléltetjük.

Összefoglalás

Különböző aminofoszfonsavaknak szénacél savkorróziójára kifejtett hatását vizsgáltuk sósavas közegben, gravimetriás és elektrokémiai módszerekkel. Eredményeink szerint egyes aminofoszfonsavak a molekula szerkezetétől, a nitrogénatomok és foszfonsavcsoportok számától függő hatást eredményeznek. A legaktívabb dietilén-triamin-N,N,N',N",N"-penta-metilénfoszfonsav inhibíciós hatása főként a felületen időben elhúzódóan felépülő felületi védőréteg kialakulásától függ.

Study of some aminophosphonic acids as corrosion inhibitors in hydrochloric acid solutions. *T. Horváth, E. Kálmán, Gy. Kutsán* and *Á. Rauscher*

The inhibition effect of some aminophosphonic acid derivatives on the corrosion behaviour of carbon steel was investigated in hydrochloric acid solutions by gravimetric and electrochemical methods. Our results show that some aminophosphonic acids have some inhibition effects in hydrochloric acid. These effects depend on the structure of molecules, the number of nitrogen atoms and the number of phosphonic groups. It is suggested that the inhibition effect of diethylenetriaminepentamethylenephosphonic acid depends mainly upon the protective inhibitor film formed on the surface of the steel.

IRODALOM

[1] *J. Kubicki, S. Kuczkowska, P. Falewicz, B. Pyrwanow*: Proceedings of the 6th European Symp. on Corrosion Inhibitors (6 SEIC) Ann. Univ. Ferrara, 1131, 1985.

[2] *E.N. Rizkalla*: Rev. Inorg. Chem., *5.* 223. 1983.

[3] *E.N. Rizkalla, G.R. Choppin*: Inorg. Chem., *22.* 1478. 1983.

[4] *J. Oakes, C.G. Kralingen*: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1133. 1984.

[5] *R.D. Gillard, P.D. Newman, J.D. Collins*: Polyhedron, *8.* 2077. 1989.

[6] NACE Standard TM-01-69 (1976 Revision), NACE Publications Department, Houston

[7] *A. Wachter, R.S. Treseder*: Chemical Engineering Progress, *43.* 315. 1947.

[8] *Á. Rauscher, Gy. Kutsán, Z. Lukács, E. Kálmán*: Proceedings of the 7th European Symp. on Corr. Inhibitors (7 SEIC), Ann. Univ. Ferrara, Vol. 1., 293. 1990.

[9] *R.H. Hausler*: Corrosion, *42.* 729. 1986.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. III. 6.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 11.

Könyvismertetés

Burger Kálmán: A mennyiségi analízis alapjai: kémiai és műszeres elemzés. Semmelweis Kiadó, Budapest, 1992.

A könyv előző három kiadása „Burger Kálmán: A mennyiségi kémiai analízis alapjai" címmel jelent meg 1973, 1981 és 1986-ban a Medicina Könyvkiadó gondozásában. Az 1992-évi új kiadásnál a műszeres elemzés tárgyalása is helyet kapott a könyvben, így egy kötet foglalja össze a kémiai és a műszeres elemzés alapelveit és alkalmazását.

A kémiai analízis előkészítő műveleteinek tárgyalása után a térfogatos analízis, a tömeg szerinti analízis és a kinetikus analízis részletes bemutatása következik az első részben. A második részben az elektrokémiai, a spektrokémiai, a mágneses, az elektronspektroszkópiai, a magkémiai és a kromatográfiás módszerek szerepelnek. Az egyes fejezetek arányát, a szerző többévtizedes oktatási tapasztalatai alapján, elsősorban didaktikus szempontok szabták meg.

E 476-oldalas egyetemi tankönyvet nemcsak a kémiai tárgyakat tanuló egyetemi hallgatók tanulmányozhatják sikerrel, hanem az oktatók és az analitikai kémiát alkalmazni kívánók számára is nagyon hasznos lehet.

Hangos Istvánné

Hírek

Az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) véleményezésre közzéteszi a **„Szimmetria, kiválasztási szabályok és elnevezések a felület-spektroszkópia területén"** című ajánlást.

A rezgési spektroszkópiás és fotoelektron-spektroszkópiás technikák egykristályok felületén lévő adszorbátumok vizsgálatára való alkalmazása felhívta a figyelmet az adszorbeált molekulák szimmetriájának és a kiválasztási szabályok alkalmazásának fontosságára. Sok megjelent munkában azonban a megfelelő pontcsoportok és a rendezett fedőrétegek esetén a megfelelő tércsoportok tekintetében nem egységesek a nézetek. A jelen dokumentum a tiszta és az adszorbeált réteggel borított egykristályok szimmetria-sajátságait írja le, megfelelő elnevezéseket ajánl és a felület-spektroszkópiás módszereknél a kiválasztási szabályokhoz elvezető fizikai elveket sorolja fel.

[Az ajánlás teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben.]

Hozzászólásokat szívesen vesznek és várnak 1993. március 31-ig a következő címen:

Prof. A.M. Bradshaw
Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft
Faradayweg 4–6
D–1000 Berlin 33

Az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a **Pure and Applied Chemistry** *64.* 1992. 6–8. számaiban a következő anyagokat közli:

A júliusi (**7**) számban az Öngerjesztő magashőmérsékletű szintézis szimpózium (First International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS), Alma-Ata, USSR, 23–28 September 1991) plenáris és meghívott előadásainak a szövegét és a következő nevezéktani ajánlásokat és technikai beszámolókat:

Irányelvek a kísérleti szerves kémiai kutatások közléséhez.

A légköri aeroszolokban, részecskékben és üledékekben lévő nyomelemek meghatározására alkalmazott nukleáris aktivációs módszerek kritikai áttekintése.

Reaktánsok adszorpciója az analitikai impulzus voltammetriában: Módszertan és ajánlások.

Ochratoxin A: Áttekintő összefoglalás.

A mikróbás folyamatokkal kapcsolatos kifejezések, jelölések és egységek kiválasztása (1992-évi IUPAC ajánlások).

Az augusztusi (**8**) számban az Enzimek a szerves szintézisben szimpózium (International Symposium on Enzymes in Organic Synthesis, New Delhi, India, 6–9 January 1992) plenáris és meghívott előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolót:

Irányelvek a kvantummechanikai számítógépes adatok közlésére a szerves kémiában.

A szeptemberi (**9**) számban a Fotokémiai szimpózium (Fourteenth International Symposium on Photochemistry, Leuven, Belgium, 19–25 July 1992) plenáris előadásainak szövegét és a következő technikai beszámolót:

A fotokémia tanításával kapcsolatos tapasztalatok összegzése.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
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, 92/690, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 323-10157 folyószámlára, „MKE 012 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,- Ft. Egy szám ára 300,- Ft.
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 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. október

Feromonok szintézise, IV.*

A Wittig-reakció kémiája, I[1].

A feromon szintézisek során alkalmazott Wittig-reakció sztereoszelektivitásának és kitermelésének függése a reakciókörülményektől.

A Wittig-reakció kivitelezéséhez szükséges reaktánsok előállításának vizsgálata.

VINCZER Péter és JUVANCZ Zoltán

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

NOVÁK Lajos

BME Szerves Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Pf. 91.

SZÁNTAY Csaba

BME Szerves Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Pf. 91. és
MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

A rovarok kommunikációjában kulcsszerepet játszó feromonelegyek számos összetevője tartalmaz szén–szén kettős kötést, melyek kialakítása általában kulcslépése szintézisünknek[2–4]. Meghatározott geometriájú kettős kötések kialakítására számos módszer ismert az irodalomból[5] de a nagyobb méretekben elvégzett szintéziseknél két módszer alkalmazása terjedt el: egyik eljárás során a szén–szén hármas kötést redukálják olefinkötéssé, a másik során a Wittig-kapcsolást alkalmazzák, ahol egy aldehidet addicionáltatnak egy foszfóniumsóból bázissal képezett ilidre és a keletkező adduktból foszfinoxid-eliminációval képződik a megfelelő olefin. A két módszer alkalmazásához szükséges reagensek és reaktánsok előállítását összehasonlítva a Wittig-kapcsolás egyszerűbb kivitelezhetőségével tűnik ki (1. és 2. ábra).

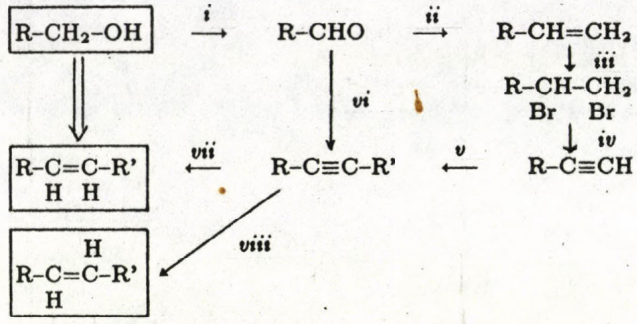
A két eljárás sztereoszelektivitását összevetve megállapítható, hogy a szén–szén hármas kötés katalitikus hidrogénezéssel történő részleges redukciója[18,19] elsősorban **Z**-geometriájú olefint eredményez, de a végtermék 1–3% mennyiségben tartalmaz **E**-geometriájú olefint is. Az acetilénkötés lítium-tetrahidroaluminát(III)-tal történő redukciója csak **E**-geometriájú olefint ad[20]. Ezzel szemben a Wittig-kapcsolás eredménye mindig olefin-izomerek elegye. Alifás reaktánsok esetén az elegy főleg a **Z**-izomert tartalmazza. A legnagyobb **Z**/**E** arány amit eddig sikerült elérni a 98/2 volt[26].

Azon rovarfajoknál, amelyek alifás telítetlen vegyületeket termelnek feromonkomponensként, a szén–szén kettős kötés konfigurációja elsősorban **Z**. De kevés kivételtől eltekintve egy meghatározott **Z**/**E** izomer elegy alkotja a feromonelegy jelentős részét[27–30]. Ezért a Wittig-kapcsolás ha-

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *97.* 266. 1991.

Angolul megjelent: [1]

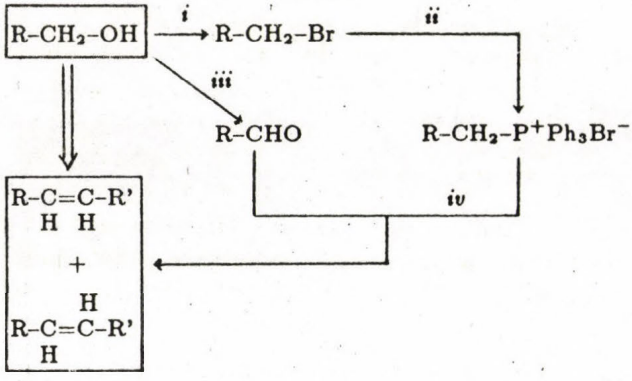
1. ábra



	Reagensek:	Irodalom:
i:	PCC vagy	6
	Aktivált DMSO (Swern-oxidáció)	7,8,9
ii:	$Ph_3P{=}CH_2$ vagy	10
	$CH_2I_2/Zn/Et_3Al$	11
iii:	Br_2	12
iv:	KOH/PTC katalízis	13,14
v:	a) BuLi/HMPA-THF	
	b) R'-X	15
vi:	a) $CBr_4/PPh_3/Zn$	
	b) 2 ekv. BuLi	
	c) R'X	16,17,18
vii:	H_2/katalizátor	12,19
viii:	$LiAlH_4$/diglim	20

Olefinképzés acetilén közti terméken keresztül

2. ábra



	Reagensek:	Irodalom:
i:	48% HBr vagy	21
	Ph_3PBr_2 vagy	22
	PBr_3	23
ii:	PPh_3	24
iii:	PCC vagy	6
	Aktivált DMSO (Swern-oxidáció)	7, 8, 9
iv:	bázis	25

Olefinképzés Wittig-kapcsolással

tékonyan alkalmazható ilyen olefin-izomer elegyek szintézisére.

A Wittig-kapcsolás[31-34] során keletkező **Z**- és **E**-izomerek aránya elsősorban a reaktánsok szerkezetétől függ és csak jóval kisebb mértékben a reakciókörülményektől. Azonban egy szintézis során a szén–szén kettős kötés kialakítása nem az első lépések során történik, és ezáltal nincs lehetőség a reaktánsok szerkeztének módosítására a jobb **Z/E** arány elérése érdekében. Ilyenkor a reakciókörülmények megfelelő megválasztása az egyetlen lehetőség a megfelelő **Z/E** arány elérésére.

Az eddig közölt vizsgálatok jelentős része a sztereoszelektivitásnak a reaktánsok szerkezetétől való függésével foglalkozik[31-44]. Emellett csak néhány közleményben található adat a sztereoszelektivitásnak a reakciókörülményektől való függésére[45-47], pedig ez utóbbi terület rendkívül fontos a szintézis kivitelezése szempontjából.

Ezért tűztük ki célul a Wittig-kapcsolás során a sztereoszelektivitás és a reakció kitermelésének a reakció körülményeitől való függésének vizsgálatát.

Kísérleteinkhez olyan reaktánsokat választottunk, amelyek csak a Wittig-kapcsoláshoz szükséges funkciós csoportokat tartalmazták, így a reakció eredményét nem befolyásolta más reaktív csoport. Későbbiekben az elért eredményeinket különböző feromonok szintézisében alkalmaztuk.

A vizsgálatok során pentil-trifenil-foszfónium-bromidból (**1a**) képeztük a kapcsoláshoz szükséges ilidet a megfelelő bázissal, majd erre addicionáltattuk a pelargon-aldehidet (**2a**). Feldolgozás után 5(**Z**)- és 5(**E**)-tetradecén (**3a** és **4a**) elegyét kaptuk (3. ábra).

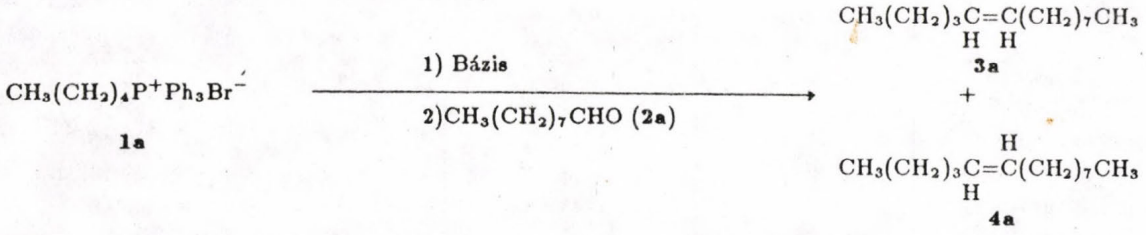
A feromon-szintézisek során alkalmazott Wittig-reakció sztereoszelektivitásának és kitermelésének függése a reakciókörülményektől

1. A reakciókörülmények hatása a sztereoszelektivitásra a Wittig-kapcsolás során

1.a) A bázis szerepe

A négy leggyakrabban használt bázis hatását vizsgáltuk meg. Ezek: butil-lítium (BuLi), nátrium-bisz(trimetilszilil)-amid (NaHMDS), aminban oldott kálium- és az alkáli-alkoxidok (MOR). A kísérleteket oxigénmentes argonatmoszférában végeztük. A vizsgálatok során a foszfóniumsót (**1a**) elszuszpendáltuk a megfelelő oldószerben, majd a bázist hozzákeverve állítottuk elő az ilid szuszpenzióját. Az ilidhez a megfelelő hőmérsékleten csepegtettük az aldehidet (**2a**) majd 0,1–24 órát kevertettük a feldolgozás előtt szobahőmérsékleten. A feldolgozás során két változatot alkalmaztunk: az egyik módszer szerint a reakcióelegyet vákuumban bepárolva a terméket a maradék kevés hexánban történő elszuszpendálásával, majd a kapott elegy szűrése

3. ábra

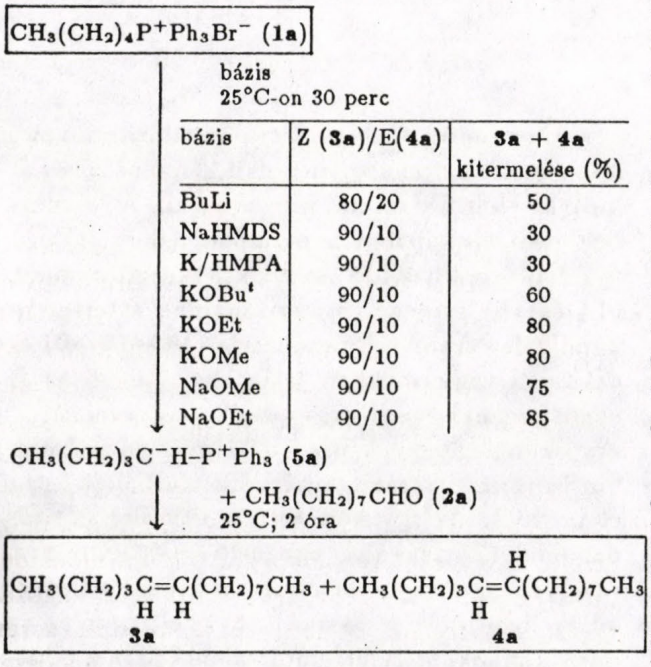


A vizsgálatokhoz használt Wittig-kapcsolás

és a szűrlet bepárlásával nyerjük ki, míg a második változat szerint a reakcióelegyet vízre öntve a kapott többfázisú szuszpenziót extrahálva nyerjük ki a végterméket.

Az általunk a vizsgálatokhoz használt Wittig-kapcsolás során nincs szükség a vízzel történő bontásra, mivel a Wittig-reakció az eddig ismert mechanizmusok alapján nem igényel protont végbemenetele során. Az irodalomban azonban többször is alkalmazzák a vizes bontást, részint azért, mert a reaktánsok tartalmaznak olyan funkciós csoportot melyek a bázissal reakcióba lépnek, részint pedig, egyes vélemények szerint, a kapcsolás során keletkező melléktermékek könyebben távolíthatók el a vizes feldolgozással. Vizsgálataink során a kétféle módszer gyakorlatilag azonos eredményt adott a legtöbb esetben.

4. ábra



bázis	Z (3a)/E(4a)	3a + 4a kitermelése (%)
BuLi	80/20	50
NaHMDS	90/10	30
K/HMPA	90/10	30
KOBu^t	90/10	60
KOEt	90/10	80
KOMe	90/10	80
NaOMe	90/10	75
NaOEt	90/10	85

A bázis szerepe a Wittig-kapcsolás során

A különböző bázisokkal azonos körülmények között elvégzett Wittig-kapcsolások eredményeként lényegében azonos sztereoszelektivitást sikerült elérni (4. ábra). Csak butil-lítium alkalmazása adott némileg eltérő eredményt. Egy ekvivalens butil-lítium alkalmazása esetén gyakorlatilag mindig a 80:20-as **Z**:**E** arányt értük el, bármilyen körülmények között. A butil-lítium/**1a** mólarányt változtatva jellegzetes **Z**/**E** arányváltozást sikerült elérni. Míg 1.1 ekv. **1a**-hoz 1.2 ekv. BuLi-t adva (1. táblázat, 1. változat) 85:15, addig 0.8 ekv. BuLi esetén 92:8, (1. táblázat, 2. változat) míg 3.0 ekv. BuLi esetén pedig 60:40 (1. táblázat, 3. változat) volt a **Z**:**E** arány. De 0.8 ekv. BuLi alkalmazásakor a kitermelés a felére csökkent. Az 1.–3. változatok (1. táblázat) esetében a feldolgozás során a vizes bontást alkalmaztuk. Ha a vizes bontás helyett az elegy bepárlása után a hexános vagy petroléteres szuszpendálást alkalmaztuk a feldolgozás során, akkor 3.0 ekv. BuLi használata esetén a **Z**:**E** arány 92:8 volt (1. táblázat, 4. változat), de a kitermelés erősen csökkent.

A Wittig-reakció mechanizmusának számos, lényegében közös alapokon nyugvó magyarázata ismert az irodalomban[34,38,39,44,48–66]. Mivel a reakció végeredménye több tényező függvénye, a mai napig nem sikerült olyan átfogó elméletet megalkotni, amely többek között a várható sztereoszelektivitásról megfelelő pontosságú információt szolgáltat. Az eddig ismert elméletek meghatározott feltételek között fedik a valóságot. Ezek összefoglalása látható az 5. ábrán.

Az aldehidnek (**2**) az ilidre történő addíciója során a hőmérséklettől függően két úton mehet végbe a kondenzáció. Magasabb hőmérsékleten először egy betain képződik. Az *eritro*-betain (**8**) kinetikusan kontrollált folyamat eredménye, amely átrendeződhet a termodinamikailag stabilabb *treo*-betainná (**9**). A betainból a megfelelő oxafoszfetán-gyűrű (**8**→**10**; **9**→**11**) alakul ki, majd a gyűrű felnyílik (**10**→**12**; **11**→**13**)

1. táblázat
Wittig-kapcsolás butil-lítiummal[a] (A. módszer)

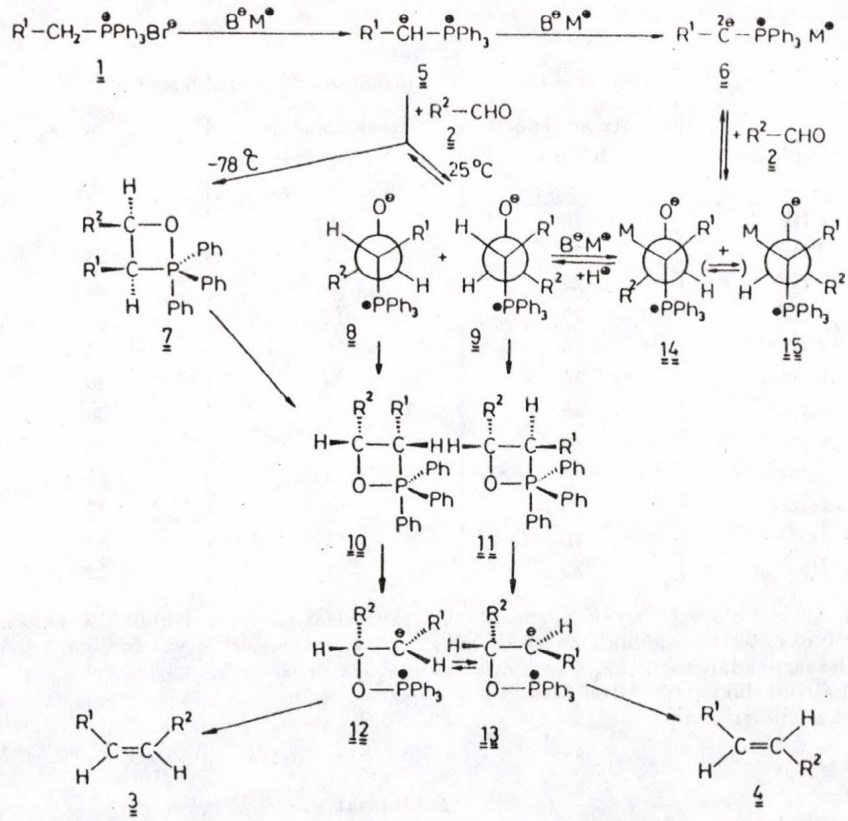
Változat	Oldószer	Az addíció hőfoka (°C)	Reakcióidő az addíció után 25°C-on (óra)	Kitermelés (%)	Z:E arány[b] **3a:4a**
1[c]	benzol	25	1	40	85:15
2[c,d]	benzol	25	1	20	92: 8
3[c,e]	benzol	25	1	35	60:40
4[e]	benzol	25	1	5	92: 8
5[c]	benzol	25	24	40	85:15
6	benzol	25	1[h]	30	80:20
7[f]	benzol	25	1	60	80:20
8[f,g]	benzol	25	1	50	75:25
9[f]	benzol	25	0,1	40	80:20
10[c,f]	benzol	25	1	75	80:20
11	toluol	25	1	40	85:15
12	ciklohexán	25	1	25	80:20
13	hexán	25	1	10	80:20
14	hexán	25	2[h]	15	80:20
15[i]	TEMDA[j]	25	1	–	–
16	THF	25	1	61	75:25
17	THF	-78	1	55	85:15
18	THF	25	24	60	75:25
19[d]	THF	25	24	30	91: 9

[a] Az ilidet a megfelelő oldószerben elszuszpendált 1.1 ekvivalens foszfóniumsóból (**1a**) képezzük 1.2 ekv. butil-lítiummal, majd 1.0 ekv. **2a**-t adagolunk hozzá. Feldolgozás: a reakcióelegyet vákuumban bepároljuk és a maradékot petroléterben elszuszpendálva szűrjük, a szűrletet vákuumban bepároljuk.
[b] Meghatározás gázkromatográfiával.
[c] A reakcióelegyhez 10.0 ekv. vizet adunk és 10 percig kevertetjük a feldolgozás előtt 25°C-on.
[d] 0.8 ekv. butil-lítiumot használtunk.
[e] 3.0 ekv. butil-lítiumot használtunk.
[f] Az ilidképzés során a foszfóniumsó (**1a**) és a butil-lítium megfelelő oldószerben képzett elegyét egy órát forraltuk, majd vákuumban bepároltuk és a maradékot ugyanabban az oldószerben elszuszpendáltuk.
[g] 1.1 ekv. TMEDA-t adtunk az ilidhez az aldehid beadagolása előtt.
[h] A reakcióelegyet az addíció után forraltuk.
[i] A reakcióelegy színtelen maradt a butil-lítium beadagolása után.
[j] TMEDA: N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamin.

és trifenil-foszfin-oxid eliminációval képződik a megfelelő olefin. Az *eritro*-betainból (**8**) a Z-konfigurációjú (**3**), míg a *treo*-betainból az E-konfigurációjú (**4**) olefin képződik. Alacsonyabb hőmérsékleten $[\pi_s^2 + \pi_a^2]$ cikloaddícióval közvetlenül az oxafoszfetán-gyűrű képződik. A vizsgálatok kimutatták, hogy, elsősorban a sztérikus okok miatt, ilyenkor csak a *cisz*-oxafoszfetán (**10**) képződik. Ebből a gyűrűből a $Ph_3P{=}O$ eliminációval a **Z**-konfigurációjú olefin képződik. A tapasztalat azonban azt mutatja, hogy a reakció végterméke ebben az esetben is tartalmaz kis mennyiségben **E**-konfigurációjú olefint is. Ez csak úgy képzelhető el, ha a trifenil-foszfin-oxid elimináció első lépéseként betain képződik (**12** és **13**), amely képes izomerizálódni (**12**→**13** és **13**→**12**). A betain élettartamától függ az izomerizáció mértéke és egyben a végtermékben a **Z** és **E** olefinek aránya.

E-szelektív Wittig-kapcsolás valósítható meg, ha eggyel több ekvivalens alkil-lítiumot használunk az előírtnál az ilid-képzés során. A feleslegben lévő alkil-lítium a betainból (**8** és **9**) egy újabb protont hasít le. Az így keletkezett anionok (**14** és **15**) gyorsan izomerizálódnak a termodinamikailag stabilabb betain felé (**14**→**15**→**9**) és ezáltal a végtermékben jelentősen megnő az **E** olefin mennyisége. Egyes vizsgálatok szerint[67,68] egy ekvivalens butil-lítium alkalmazása esetén a butil-lítium egy része a képződő ilidből (**5**) von el protont. Az így keletkező α-litio-ilid (**6**) aldehiddel (**2**) reagálva egy *eritro*-α-litio-betaint (**14**) képez, amely gyorsan izomerizálódik a megfelelő *treo*-α-litio-betainná (**15**). Feltehetőleg ez az oka annak, hogy lítiumtartalmú bázisok alkalmazása esetén a Wittig-kapcsolás végtermékében viszonylag nagy az **E** konfigurációjú olefinek aránya, mivel a bázis egy része a megfelelő α-litio-származékokat (**6**, **14**, **15**) képezi.

5. ábra



Kevesebb mint egy ekvivalens butil-lítium alkalmazása esetén (1. táblázat, 2. változat) jobb **Z**:**E** arány (92:8) érhető el, mivel a betainból történő anion; illetve α-litio-ilid-képződés nem tud végbe menni a kisebb mennyiségű bázis miatt.

Ha feleslegben alkalmazzuk a butil-lítiumot (3 ekv.) akkor a **Z**:**E** arány 60:40-re csökken (1. táblázat, 3. változat) feltehetőleg az α-litio-ilid (**6**) nagyobb arányú képződése miatt.

Vízmentes feldolgozás esetén, ha a butil-lítiumot feleslegben alkalmazzuk, viszonylag nagy (92:8 = **Z**/**E**) izomerarány érhető el. Ennek oka, hogy poláros, illetve protikus oldószerek hiánya esetén jelentős mértékben lelassul a keletkezett sók átizomerizálódása (**14**→**15**). Ilyenkor a betainból illetve az α-litio-ilidből képződött α-litio-ilidből képződött α-litio-betain nem tud a megfelelő olefinné alakulni teljes mértékben. Ez az átalakulás (**14**→**8**→**3** illetve **15**→**9**→**4**) protonforrást igényel a megfelelő konverzió eléréséhez. Ez csak a butil-lítium alkalmazása esetén merült fel. A többi bázis használata során a „vizes" illetve vízmentes feldolgozás gyakorlatilag azonos eredményt adott.

Lítiumtartalmú bázis alkalmazása esetén a **Z**/**E** arány csökkenésének egy másik feltételezett oka, hogy az ilidképzés során keletkező lítiumsók a Wittig-kapcsolásnál általában használt oldószerekben jól oldódnak, növelik a betaintípusú közti terméke (**8**, **9**, **12** és **13**) élettartamát, ezáltal pedig növekszik az átizomerizálódás lehetősége. Nátrium- és káliumtartalmú bázisok esetén ez a hatás nem lép fel, mivel a nátrium- és káliumsók nem oldódnak a Wittig-kapcsolásnál használt oldószerekben[34,69–71].

Nátrium-bisz(trimetilszilil)amid (2. táblázat) aminban oldott kálium- (3. táblázat) és alkáli-alkoxidok (4. táblázat) alkalmazása esetén nem észleltünk a bázisra jellemző sztereoszelektivitást.

Alkáli-alkoxidokat viszonylag ritkán alkalmaztak bázisként Wittig-kapcsolásnál. Az általában alkalmazott bázisokhoz viszonyítva lényegesen olcsóbbak, s mivel ugyanolyan sztereoszelektivitás (és kitermelés) érhető el velük is, alkalmazásuk előnyös lehet a Wittig-reakció során.

A **Z**/**E** arány csökkenését okozhatja, egyes feltételezek szerint, ha alkáli-alkoxidok alkalmazása esetén a bázis kevés szabad alkoholt is tartalmaz. Az alkohol a betaint (**8** és **9**) reverzibilis disszociációra késztetheti. Ha az alkáli-alkoxidot a reakció előtt a megfelelő fémnek a megfelelő alkoholban történő feloldásával készítjük, akkor az alkoholfelesleg eltávolítására szolgáló desztilláció

2. táblázat
Wittig-kapcsolás NaHMDS-dal[a,b] (B. módszer)

Változat	Oldószer	Az addíció hőfoka (°C)	Reakcióidő az addíció után 25°C-on (óra)	Kitermelés (%)	Z:E arány[b] 3a:4a
1	THF	-78	1	30	97: 3
2	THF	-78	12	35	98: 2
3	THF	25	1	30	92: 8
4	THF	25	12	31	92: 8
5	benzol	25	1	30	92: 8
6	benzol	25	24	30	92: 8
7	toluol	25	1	30	90:10
8	toluol	25	24	30	93: 7
9	toluol	-78	1	35	97: 3
10	toluol	-78	24	35	97: 3
11	HMDS[c]	25	1	35	92: 8
12	HMPA	25	1	20	93: 7

[a] Az ilidet a megfelelő oldószerben elszuszpendált 1.1 ekvivalens foszfóniumsóból (**1a**) képezzük 1.2 ekv. NaHMDS-dal, majd 1.0 ekv. **2a**-t adagolunk hozzá. Feldolgozás: a reakcióelegyet vákuumban bepároljuk és a maradékot hexánban elszuszpendálva szűrjük, a szűrletet vákuumban bepároljuk.
[b] NaHMDS: nátrium-bisz (trimetilszilil)amid
[c] HMDS: hexametildiszilazán

3. táblázat
Wittig-kapcsolás aminban oldott káliummal[a] (C. módszer)

Változat	Amin	Oldószer	Reakcióidő az addíció után 25°C-on (óra)	Kitermelés (%)	Z:E arány[b] 3a:4a
1	HMPA	HMPA	2	30	95: 5
2	HMPA	HMPA/benzol (1:1)	2	20	90:10
3	HMPA	HMPA/benzol (1:1)	24	50	93: 7
4	DCHA[b]	DCHA	24	25	95: 5
5	HMDS	HMDS	2	30	93: 7
6	HMDS	HMDS	24	40	93: 7

[a] Az ilidet 1.2 ekv. foszfóniumsóból (**1a**) a megfelelő oldószerrel hígított aminban képezzük, amelyben előzőleg 1.4 ekv. káliumot oldottunk fel. Az ilidhez 25°C-on 1.0 ekv. **2a**-t adagolunk. Feldolgozás: Az elegyet vízzel hígítjuk és hexánnal extraháljuk.
[b] DCHA: diciklohexilamin.

során nem lehet az alkoholt maradéktalanul eltávolítani az elegyből[67]. Ez a nyomnyi mennyiségű alkohol feltehetőleg számos változást eredményez a Wittig-reakció lefutása során, de ennek részletes vizsgálata még nem történt meg.

1.b) Az addíció hőmérsékletének hatása

Minél alacsonyabb hőmérsékleten történik az aldehid (**2**) addíciója az ilidre (**5**) annál nagyobb a **Z/E** arány a keletkező olefin-izomerelegyben. Az addíció hőmérsékletének csökkenésével előtérbe kerül a követlen oxafoszfetán (**10**) közti terméken keresztüli olefinképződés. Az oxafoszfetánváz kialakulása egy $[\pi_s^2 + \pi_a^2]$ cikloaddícióval történik, melynek eredményeként elsősorban a sztérikus okok miatt a *cisz*-oxafoszfetángyűrű (**10**) tud csak kialakulni. Ebből a közti termékből trifenil-foszfinoxid elimináció után **Z** konfigurációjú, kettős kötést tartalmazó olefin (**3**) keletkezik. Mivel az elimináció több lépésen keresztül megy végbe és ezek közül az egyik eredménye egy betain (**12**), amely át tud izomerizálódni a *transz*-oxafoszfetánból (**11**) keletkező betainné (**13**), ezért a végtermék mindig tartalmaz kis mennyiségben **E** olefint (**4**) is. Az izomerizáció mértéke a betain (**12**) élettartamától függ.

4. táblázat
Wittig-kapcsolás alkáli alkoxidokkal[a] (D. módszer)

Változat	Bázis	Oldószer	Az addíció hőfoka (°C)	Reakcióidő az addíció után 25°C-on (óra)	Kitermelés (%)	Z:E arány[b] 3a:4a
1	NaOEt	benzol	25	1	60	90:10
2	NaOEt	benzol	25	24	60	92: 8
3	NaOEt	benzol	25	1[b]	60	88:12
4[c]	NaOEt	benzol	25	1	55	92: 8
5	NaOEt	toluol	25	1	70	90:10
6	NaOEt	toluol	25	24	65	90:10
7	NaOEt	toluol	−78	1	70	95: 5
8	NaOEt	toluol	−78	24	70	95: 5
9	NaOEt	THF	25	1	85	91: 9
10	NaOEt	THF	25	24	95	90:10
11	NaOEt	THF	25	1[b]	75	93: 7
12	NaOEt	THF	−78	1	70	95: 5
13	NaOEt	THF	−78	24	70	95: 5
14[d]	NaOEt	HMPA	25	1	50	90:10
15	NaOMe	THF	25	1	75	91: 9
16	KOEt	benzol	25	1	70	88:12
17	KOEt	THF	25	1	80	90:10
18	KOMe	benzol	25	1	70	88:12
19	KOMe	THF	25	1	80	90:10
20	KOBu^t	benzol	25	1	50	92: 8
21	KOBu^t	benzol	25	24	60	90:10
22	KOBu^t	benzol	25	2[b]	30	90:10
23	KOBu^t	THF	25	1	60	92: 8
24	KOBu^t	THF	25	2[b]	60	90:10
25	KOBu^t	THF	−78	1	50	98: 2
26	KOBu^t	THF	−78	24	60	98: 2
27	KOBu^t	toluol	25	1	60	92: 8
28	KOBu^t	toluol	25	24	60	92: 8
29	KOBu^t	toluol	−78	1	55	98: 2
30	KOBu^t	toluol	−78	24	60	98: 2

[a] Az ilidet a megfelelő oldószerben 1.2 ekv. foszfóniumsóból (**1a**) 1.4 ekv. bázissal képezzük, majd 1.0 ekv. aldehidet (**2a**) adunk hozzá. Feldolgozás: a reakcióelegyet 1M sósavoldatba öntve a végterméket hexánnal extraháljuk ki. A bázist mindig a reakció előtt készítjük el a megfelelő fémnek alkoholban történő oldásával, majd az alkohol feleslegét kidesztilláljuk az elegyből.
[b] Az addíció után az elegyet forraljuk.
[c] Az aldehidet (**2a**) a beadagolás előtt feloldjuk HMPA-ban.
[d] Az ilidképzés során a foszfóniumsó (**1a**) és az NaOEt elegyét 1 órát kevertetjük 80°C-on, majd a keletkezett melléktermékeket vákuumban kidesztilláljuk az elegyből.

Magasabb hőmérsékleten végzett addíció esetén növekszik az izomerizálódásra hajlamos közti termékek élettartama és ezáltal az izomerizálódott közti termékek mennyisége. Az addíció első lépése reverzibilis és betaint eredményez (**8** és **9**). A tapasztalatok szerint ez a lépés, illetve a kialakuló betainok aránya (**8**/**9**) döntő a végtermék **Z**/**E** arányára nézve. Az *eritro*-betain (**8**) kinetikusan kontrollált folyamat eredménye, de magasabb hőmérsékleten növekszik a termodinamikusan kontrollált folyamat eredményeként keletkező *treo*-betain (**9**) mennyisége és ezáltal a végtermékben az **E** olefin (**4**) aránya (5. és 6. ábra).

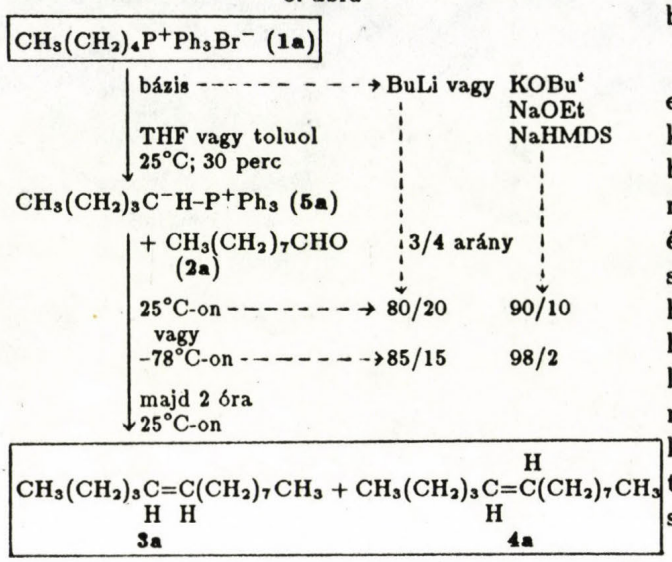
1.c) Az oldószer szerepe

Az oldószer polaritása meghatározó szerepet játszik a Wittig-reakció sztereokémiájában, mivel az ionos köztitermékek (betainok: **8**, **9**,**12**, **13**) élettartama szoros összefüggésben van a reakcióelegy polaritásával. Az erősen poláros oldószerek növelik a betainok élettartamát, ezáltal nő az izomerizáció lehetősége is. Kísérleteink során a vízmentes tetrahidrofurán és toluol adta a legjobb eredményeket (1. táblázat: 1, 11, 12, 13 és 16. változat).

A THF, melynek vízmentesítése munkaigényes folyamat, eltávolítása az elegyből desztillá-

cióval könnyen megvalósítható. A toluol vízmentesítése a THF-éhez képest sokkal egyszerűbb, viszont eltávolítása az elegyből, magasabb forráspontja miatt, körülményesebb.

6. ábra



Az addíció hőmérséklete és a sztereoszelektivitás kapcsolata

1.d) A reakcióidő hatása

Vizsgálataink során nem észleltünk összefüggést az addíció utáni szobahőmérsékleten történő keverés ideje és a sztereoszelektivitás mértéke között.

2. A reakciókörülmények hatása a Wittig-kapcsolás kitermelésére

2.a) A bázis szerepe

A Wittig-kapcsolás során különböző bázisok alkalmazása jelentős eltéréseket eredményezett a kitermelésben (4. ábra).

Az eredményeket a *kemény-lágy-sav-bázis* elmélet (*HSAB*) segítségével lehet magyarázni[72–74]. Az elmélet szerint a felhasznált bázisokat három csoportba lehet sorolni:

Lágy bázisok: butil-lítium, nátrium-bisz(trimetilszilil)-amid, kálium oldva aminban

Átmeneti („*borderline*") bázis: kálium *terc.*-butoxid

Kemény bázisok: nátrium- és kálium-alkoxidok

(csak elsőrendű alkoholokból készült bázisok sorolhatók ide, a másod illetve harmadrendű alkoholokból készült alkoxidok az átmeneti bázisok csoportjába tartoznak.)

Az elmélet értelmében a reagensek és a reaktánsok reakciójának feltétele az azonos jelleg, azaz pl. *lágy* bázis *lágy* savval képes reakcióba lépni elsősorban. Az ilid (**5**) képzése során a foszfóniumsó (**1**) három helyen támadható a bázissal (7. ábra):

a) az alkillánc α-helyzetű szénatomján. Ez egy *kemény* centrum, elsősorban *kemény* bázisokkal lehet az az anionképzést megvalósítani. Bár a bázis által lehasított proton a HSAB elmélet szerint egy *kemény* sav, a gyakorlatban az *átmeneti* és *lágy* bázisok képesek aniont képezni. Ezt a látszólagos ellentmondást az elmélet úgy hidalja át, hogy a reagensek és reaktánsok jellegének meghatározásakor figyelembe kell venni az alapszabályok (elektronegativitás, molekula elektronfelhő méret) mellett az oldószer és a szomszédos molekula csoportok jellegét is. Ezek a tényezők együttesen alakítják ki a molekula reakcióba lépő részének jellegét.

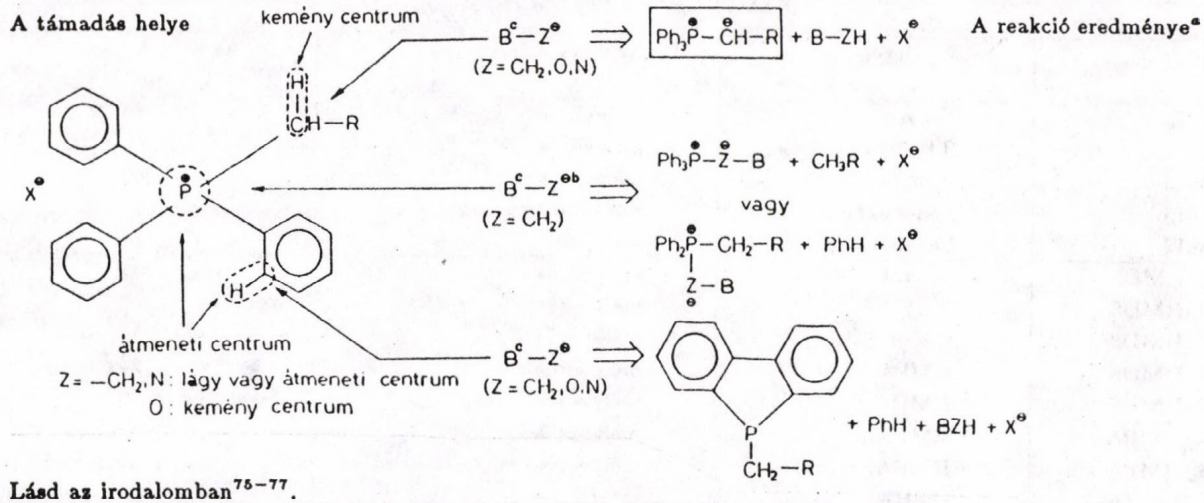
b) a foszforatomon. Ez egy *átmeneti* centrum, amelyet mindhárom jellegű bázis képes támadni, de legkevésbé a *kemény* és leginkább a *lágy* karakterű.

c) a benzolgyűrűn. A gyűrű jellege az *átmeneti* és a *lágy* között van, ezért elsősorban az ilyen karakterű bázisok képesek támadni.

A gyakorlati eredmények azt mutatják, hogy a legnagyobb kitermelést a *kemény* jellegű bázisokkal sikerült elérni (4. táblázat: 9, 10, 17 és 19. változatok). Az *átmeneti* karakterű kálium *terc.*-butoxiddal 10–15%-kal volt kisebb a kitermelés (4. táblázat: 20–30. változatok), míg a *lágy* karakterű bázisok 30–40%-kal kisebb kitermelést adtak (1.–3. táblázatok).

A kitermelések összhangban vannak a centrumok és a bázisok a HSAB elmélet által meghatározott jellegével. A csökkenő kitermelés oka, hogy a foszfóniumsó (**1**) több centrumát is képesek a bázisok támadni[75–77], de a Wittig-kapcsoláshoz szükséges ilid (**5**) csak az α-helyzetű szénatomon történő támadás eredményeként keletkezik (7. ábra). A foszforatomon történő támadás eredménye többféle lehet, attól függően, hogy melyik szubsztituens szakad le a reakció első lépése során, illetve, hogy milyen típusú bázist alkalmazunk. Leszakadhat az alkillánc is (**18**) ami magyarázza, hogy a Wittig-kapcsolás során mindig keletkezik telített szénhidrogén is. Gyakoribb a benzol leszakadása a molekulából. Ilyenkor a foszforvegyület (**17**) többféleképpen is átalakulhat.

7. ábra



[a] Lásd az irodalomban[75–77].

[b] Alkoxidtípusú bázis (Z = O⁻) esetén egy másik mellékreakció is felléphet:

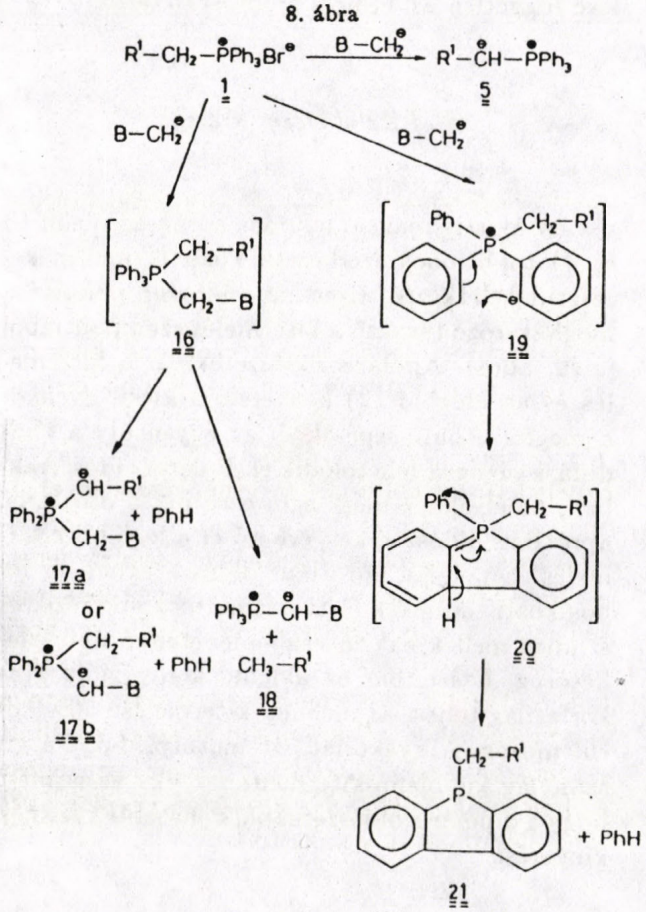
$$Ph_3P^+-CH_2-R'X^- + B-Z^-M^+ \longrightarrow Ph_2\overset{\overset{CH_2-R'}{|}}{P}-Z-B + M^+X^- \longrightarrow Ph_2\overset{\overset{Ph}{|}}{P}-CH_2-R' + PhB$$

[c] Ha B = H, a reakció jól ismert[78]. B = Me, Et, Bu^t estében lejátszódó folyamatok vizsgálata folyamatban van.

bázis	B	Z^-
BuLi	C_3H_7–	CH_2
NaHMDS	$(Me_3Si)_2$–	N
K/HMPA	$(Me_2N)_2PON$–	CH_2
KOBu^t	Bu^t–	O
NaOEt	Et–	O

Bázisok reakciója foszfóniumsóval (1) a Wittig-kapcsolás során

8. ábra



Ha a bázis alkáli-alkoxid, akkor gyakori mellékreakció az alkil-difenilfoszfinoxiddá (**22**) történő átalakulás (7. és 8. ábra).

$$R-P^+Ph_3Br^- + NaOR' \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{P}Ph_2 + NaBr$$

1 **22**

A folyamat mechanizmusára többféle magyarázat is ismert[78–86], feltehetőleg R'-től függően többféle reakcióút is lehetséges.

A benzolgyűrűt elsősorban a *lágy* jellegű bázisok támadják. A reakció eredményeként egy kinoidtípusú közti termék (**20**) és egy gyűrűs foszforvegyület (**21**) keletkezik (8. ábra). A kinoidtípusú közti termék okozza az ilidképzés során jelentkező jellegzetes narancsvörös–vörös színt. Tapasztalataink szerint az ilidképzés során minél mélyebb ez a szín annál kisebb az olefin kitermelése (5. táblázat). Ez egyben igazolja, hogy téves az a nézet, miszerint az ilidképzés hatékonysága arányos a reakcióelegy színének mélységével. Az elegy színe függ még az oldószer típusától és a koncentrációtól is.

5. táblázat
A reakcióelegy színe az ilid (5)-képzés során

Bázis	Oldószer	Az elegy színe	Az elért legnagyobb kitermelés (%)
BuLi	benzol	mélyvörös	40
BuLi	THF[a]	mélyvörös	61
BuLi	toluol	mélyvörös	40
BuLi	ciklohexán	sötét narancssárga	25
BuLi	hexán	sötét sárga	10
NaHMDS	benzol	mélyvörös	35
NaHMDS	THF	mélyvörös	30
NaHMDS	toluol	mélyvörös	30
NaHMDS	HMPA	mélyvörös	20
NaHMDS	HMDS	mélyvörös	35
K/HMPA	HMPA	mélyvörös	30
K/HMPA	HMPA/benzol	mélyvörös	50
K/DCHA	DCHA	sötét sárga	25
KOBu^t	THF[a]	vöröstől mélyvörösig	60
KOBu^t	benzol	vöröstől mélyvörösig	60
KOBu^t	toluol	vöröstől mélyvörösig	60
NaOEt	THF[a]	sárgától narancssárgáig	95
NaOEt	benzol	sárgától narancssárgáig	75
NaOEt	toluol	sárgától narancssárgáig	70

[a] A THF-ban keletkező szín valamivel világosabb, mint a toluolban vagy benzolban képződő szín.

A kísérletek azt mutatták, hogy amennyiben a foszfóniumsó (**1**) bázisérzékeny csoportot is tartalmaz, a Wittig-kapcsolás kitermelése nagy mértékben csökken. Hasonló eredményre jutunk, ha a bázist feleslegben alkalmazzuk és a feldolgozás során nem használunk vizes bontást. Ilyenkor, főleg a butil-lítium esetében, csökken a termelés, még akkor is, ha a foszfóniumsó nem tartalmaz más funkciós csoportot. Ennek oka a már korábban említett ilid (**5**) illetve betain közti termék (**8** és **9**) egyrészéből keletkező só (**6**, **14** és **15**; 5. ábra). Vízmentes feldolgozás esetén, proton hiányában, ezeket a sókat a trifenil-foszfin-oxiddal együtt kiszűrjük az elegyből. Ezért célszerű a vizes feldolgozást választani, ha egy bizonyos **Z/E** arány elérése céljából a bázist feleslegben alkalmazzuk.

A bázisfelesleg másik kitermelés-csökkentő hatása, hogy amennyiben az ilidképzés során a fentebb említett sóképzésnél nem fogy el a bázis feleslege, akkor az az aldehidet aldolkondenzációra készteti. Az aldolreakció gyorsabb az ilidre történő addíciónál. Ekkor számos melléktermék jelenik meg az elegyben, jelentősen csökkentvén az előállítani kívánt olefin mennyiségét. Tovább nehezíti a helyzetet, hogy ezek a melléktermékek sokszor nehezen választhatók el a főterméktől.

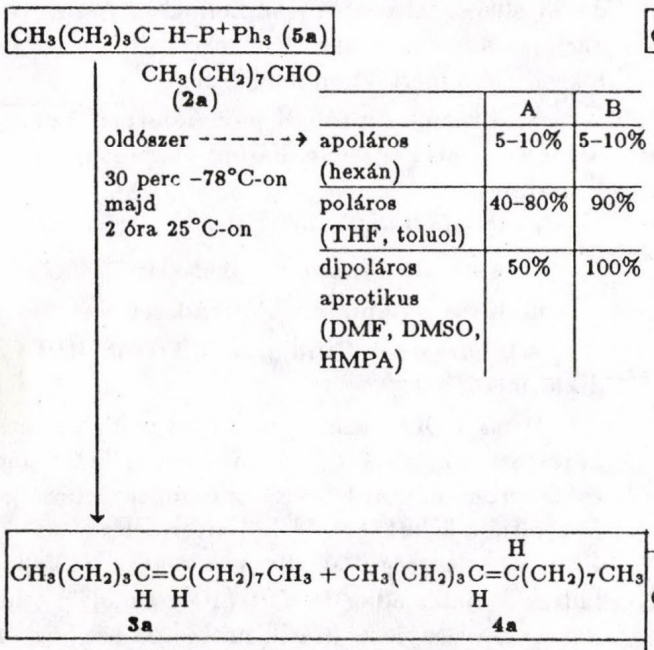
2.b) Az addíció hőmérsékletének hatása

Az ilidre (**5**) történő aldehid (**2**)-addíció eredményeként keletkező olefin (**3** és **4**) kitermelése független az addíció hőmérsékletétől.

2.c) Az oldószer szerepe

A Wittig-reakció lefutása során az olefin (**3** és **4**) több ionos szerkezetű közti terméken keresztül keletkezik. Ezért az oldószer polaritása meghatározó tényező a kitermelés szempontjából is (9. ábra). Apoláris oldószerekben a kitermelés és az aldehid (**2**) konverziója kicsi, ilyenkor a megfordítható lépéseknél az egyensúly a kiindulási anyagok felé tolódik el. Poláris oldószerekben, amelyekhez most nem soroljuk a dipoláris, aprotikus oldószereket, érhető el a legjobb kitermelés. Dipoláris, aprotikus oldószerekben az ionos közti termékek élettartama megnövekszik és számos mellékreakció végbemenetelére nyílik lehetőség. Ezért, bár az aldehid konverziója gyakorlatilag teljes, az olefinek kitermelése 50% körül mozog. A gyakorlat azt mutatja, hogy a viszonylag kis olefin-kitermelésnek oka az is még, hogy a dipoláris oldószerekből nehezebb a termék kinyerése.

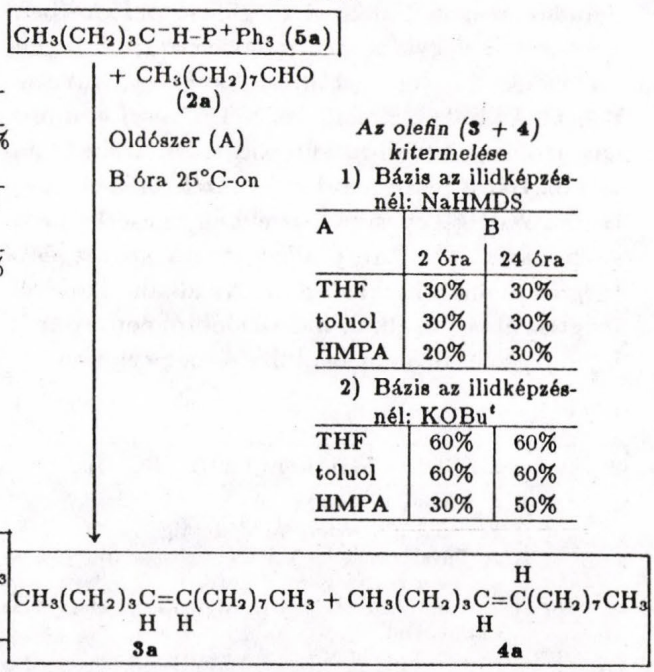
9. ábra



Az olefin kitermelése ----------→A
Az aldehid (2a) konverziója -----→B

Az oldószer és a Wittig-kapcsolás kitermelésének kapcsolata

10. ábra



Az olefin (3 + 4) kitermelése

1) Bázis az ilidképzésnél: NaHMDS

A	B	
	2 óra	24 óra
THF	30%	30%
toluol	30%	30%
HMPA	20%	30%

2) Bázis az ilidképzésnél: $KOBu^t$

THF	60%	60%
toluol	60%	60%
HMPA	30%	50%

A reakcióidő és a kitermelés kapcsolata a Wittig-kapcsolás során

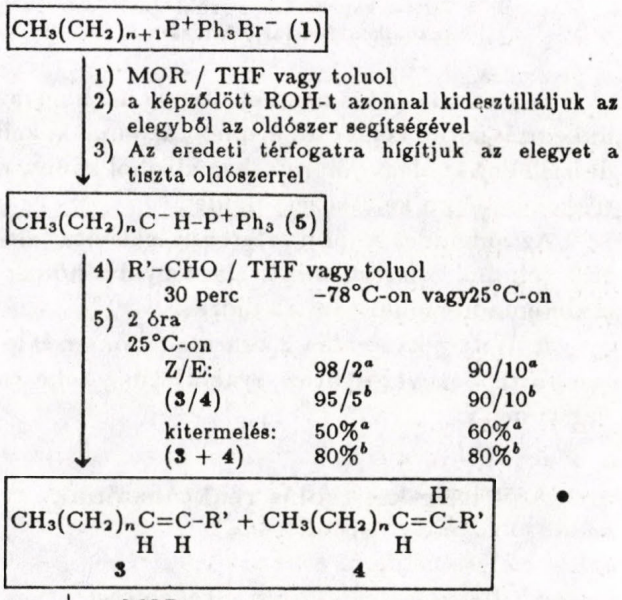
2.d) A reakcióidő hatása

Az ilidre történő aldehid-addíció után az olefinképződés gyakorlatilag teljesen lejátszódik, ha az elegyet két órán át kevertetjük még szobahőmérsékleten. A jobb kitermelés elérése céljából végzendő hosszabb kevertetési idő csak dipoláris, aprotikus oldószerek (HMPA, DMF, DMSO) alkalmazása esetén célravezető, bár a kitermelés csak 10–20%-kal növelhető ily módon (10. ábra).

Összegzés (11. ábra)

Az elvégzett kísérletek összegzése során megállapítható, hogy az alifás reaktánsokkal elvégzett Wittig-kapcsolás során a legjobb sztereoszelektivitást akkor értük el, ha bázisként kálium-*terc*.-butoxidot használtunk. Az eredmény megegyezett a nátrium-bisz(trimetilszilil)amid alkalmazása esetén kapottakkal. Oldószerként a tetrahidrofurán és a toluol adta a legjobb eredményeket. A nátrium-etoxid is használható bázisként, de a tapasztalatok szerint az elérhető sztereoszelektivitás valamivel kisebb mint a $KOBu^t$ használata esetén. Az alkáli-alkoxidok alkalmazása során a bázist célszerű mindig a felhasználás előtt a megfelelő alkoholban a megfelelő fém feloldásával elkészíteni. Az alkoholt hígítjuk a Wittig-kapcsolás során használandó oldószerrel, és a fém teljes oldódása után a feleslegben lévő alkoholt

11. ábra



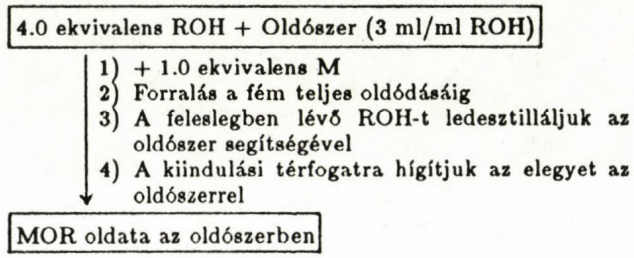
	MOR
a	$KOBu^t$
b	NaOEt

Az alkáli-alkoxidok bázisként történő alkalmazása a Wittig-kapcsolás során (Összegzés)

(a felesleg a gyors és teljes oldódáshoz szükséges) az oldószer segítségével desztilláljuk ki az elegyből. Ezután az elegyet a tiszta oldószerrel a kiindulási térfogatra hígítva kapjuk a bázis oldatát (12. ábra). Így töményebb oldat állítható elő, mintha a poralakban megvásárolt bázist pró-

bálnánk meg feloldani a megfelelő oldószerben. Emellett a vegyszerként megvásárolható alkáli-alkoxidok mindig tartalmaznak kis mennyiségben alkáli-hidroxidokat, melyek a foszfóniumsókat azonnal difenil-foszfinoxid-származékká alakítják. Bár a foszfinoxid-származékkal is elvégezhető a Wittig-kapcsolás, de ebben az esetben erősebb bázis (pl. BuLi) alkalmazása szükséges a megfelelő ilid kialakításához. Az alkáli-alkoxidok megtisztítása az alkáli-hidroxidoktól nem könnyű feladat, sokszor nem is oldható meg teljesen.

12. ábra



M: K, Na
R: Et, Bu^t
Oldószer: toluol, THF

A Wittig-kapcsoláshoz szükséges alkálialkoxid-oldat előállítása

Egy másik fontos megfigyelésünk az, hogy az ilidképzés során keletkező alkoholt azonnal ki kell desztillálni az elegyből, mivel az alkohol könnyen reakcióba lép a keletkezett ilidde l.

Az aldehidet a jobb sztereoszelektivitás elérése céljából célszerű minél alacsonyabb hőmérsékleten addicionáltatni az ilidre.

A Wittig-kapcsolás 2 óra szobahőmérsékleten történő keverés után gyakorlatilag teljesen végbe megy.

A Wittig-kapcsolás reaktánsainak előállítása

Aldehidek előállítása alkoholokból

Az aldehideket leggyakrabban alkoholokból állítjuk elő oxidációval. A megfelelő módszer kiválasztásánál két mellékreakciót kell figyelembe venni. Az egyik során a keletkező aldehid tovább oxidálódik karbonsavvá, míg a másik esetben a keletkező aldehid lép reakcióba a még el nem reagált kiindulási alkohollal hemiacetált képezvén, amely oxidációval a megfelelő észterré alakulhat át. Ez utóbbi reakció elsősorban akkor megy végbe, amikor az oxidáció egylépéses folyamat, a termék és a kiindulási anyag egyszerre található meg az elegyben, illetve az oxidáció sebessége gyorsan csökken és előtérbe kerül az aldehid alkohollal végbemenő hemiacetálképző reakciója. A mellékreakciók a méretnövelés során fokozottabb mértékben lépnek fel.

Az általunk kipróbált módszereket[87] az oxidálószer típusa alapján három csoportba lehet beosztani:

A: Króm alapú oxidálószer

B: Aktivált dimetilszulfoxid-alapú rendszer

C: N-oxid-alapú oxidáló rendszer

A1: *Reagens*: Piridinium-dikromát (PDC) diklórmetánban[88]

Bár a PDC a semleges jellegű oxidálószerek közé tartozik, nagy hátránya, hogy a heterogén rendszerben hamar lelassul az oxidáció sebessége és ezáltal a keletkező aldehid kitermelése romlik. Ezen némileg segít az, hogy a reakció előrehaladtával újabb adag PDC-t (10–20 mol%) adagolunk az elegyhez. Másik probléma az, hogy a reakció során keletkező kátrányos fázisból csak nagy mennyiségű éterrel lehet kioldani a végterméket. Ez elsősorban nagyobb mennyiségek esetén (több mint 100 g alkohol oxidációja során) jelent gondot. Ilyenkor az oxidáció általában 30–50%-os kitermeléssel valósítható meg.

A2: *Reagens*: Piridinium-klór-kromát[6,89] kloroformban

A PCC savas jellegű oxidálószer, ezért első alkalmazása során pufferolt rendszert[6] használtak, de később kiderült, hogy enyhén savas közegben az oxidáció hatékonyabban megy végbe[89].

Kísérleteink azt mutatták, hogy a mellékreakciók mértéke 60%-os konverzió után válik számottevővé. A reakcióelegyet gázkromatográfiás analízissel vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy amikor az elegy aldehidtartalma eléri a 85%-ot, az oxidáció annyira lelassul, hogy az aldehidnek a még jelenlévő kiindulási alkohollal végbemenő hemiacetál-képzése kerül előtérbe. Ez a mellékreakció tovább lassítja az oxidációt, mivel a hemiacetál észterré oxidálódása során fogyasztja az oxidálószert. Ezt a folyamatot az oxidálószer mennyiségének növelésével sem sikerült számunkra kedvező irányba módosítani. Az oxidálószer adagolását változtatva azt tapasztaltuk (6. táblázat), hogy célszerű a reagens 80%-át élénk keverés során egy részletben az elegyhez adni, majd a maradékot az oxidáció előrehaladottságától függően elosztani több részre és adagolni 5–20 perces időközönként. A 6. táblázat 6. változata alkalmas nagyobb méretben történő kivitelezésre is.

A3: *Reagens:* Alumínium-oxidra lecsapott piridinium-klór-kromát[90,91]

6. táblázat
Dodekanol oxidációja PCC-vel kloroformban

Változat	Kloroform mennyisége (ml/mmol PCC)	PCC mennyisége (ekv.)	PCC adagolása[a]	Dodekanál kitermelése (%)
1	6,25	1,5	A	50
2	1,25	1,5	A	60
3	2,50	1,5	A	50
4	1,25	1,5	B	60
5	0,625	1,5	A	67
6	0,625	1,05	C	65

[a] PCC adagolása:
A: Egyszerre beadjuk az előírt mennyiséget, majd egy óra keverés után, a teljes konverzió eléréséig, 15–20 percenként az eredeti mennyiség 10%-át adjuk még az elegyhez.
B: Három részletben 20 percenként adagoljuk be az előírt mennyiséget, majd A szerint folytatjuk.
C: Az előírt mennyiség 80%-át egyszerre, a maradékot 20 perc múlva adagoljuk be, majd A szerint folytatjuk.

Ez a módszer a gyakorlatban több hátrányos tulajdonságot mutatott. A viszonylag kis konverzió (60%) mellett jelentős mértékű túloxidálódást észleltünk és emellett számos esetben az alumínium-oxid hordozó kiváló adszorbensnek bizonyult a termék számára, megnehezítve annak kinyerését.

A4: *Reagens:* Alkáli, dikromát savas közegben fázis-transzfer katalízissel[92] (I. változat)

Az irodalomban leírt eljárás jó kitermeléssel (65–70%) adja a megfelelő aldehidet, de nagyobb méretekben történő alkalmazása esetén a feldolgozás során gyakran észleltünk makacs emulzióképződést, ami megnehezítette a termék kinyerését.

A5: *Reagens:* Alkáli-dikromát savas közegben fázis-transzfer katalízissel[93] (II. változat)

Az I. változat (A4) módosított formája ez a módszer. Az eltérés az egyszerűbb feldolgozásban és a szobahőmérsékleten hosszabb ideig végzett keverésben van. Így 60–80%-os kitermeléssel lehet a megfelelő aldehidet előállítani. A két órás keverés optimálisnak bizonyult. Hosszabb reakcióidő nem adott jobb eredményt. Méretnövelés esetén a fázis-transzfer katalizátor költségessé teheti az eljárást. Megpróbáltuk az eredeti eljárásban használt tetrabutil-ammónium-hidrogénszulfátot Aliquat 336-tal helyettesíteni, de 10–20%-os kitermelés-csökkenés lett az eredmény.

A6: *Reagens*: Alkáli-dikromát dimetil-szulfoxidban[94]

A módszer segítségével 30–50%-os kitermeléssel lehet a megfelelő aldehidet előállítani. A viszonylag kis kitermelés mellett a feldolgozás során az extrakcióhoz szükséges nagymennyiségű éter is hátránya az eljárásnak.

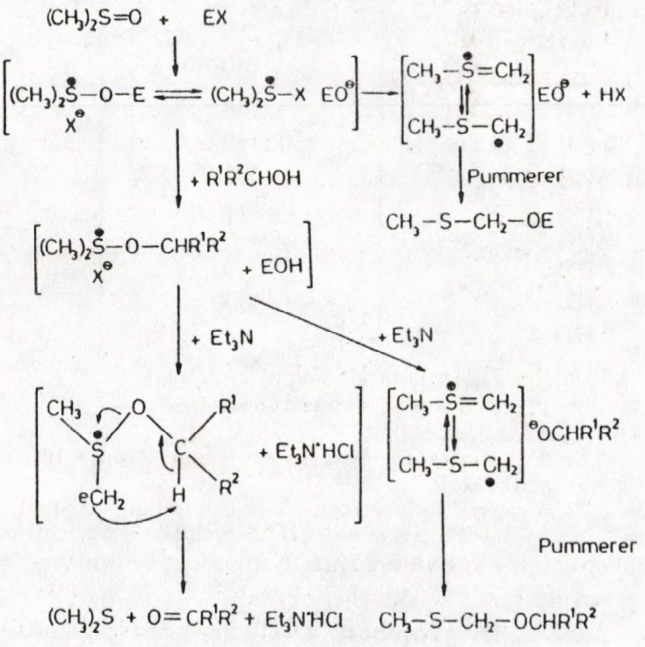
A7: *Reagens:* Szilikagélre lecsapott króm(VI)-oxid[95,96]

Az eljárás meglehetősen rossz kitermeléssel (15–30%) adja a megfelelő aldehidet a kiindulási alkohol gyakorlatilag 100%-os konverziója ellenére. Előnye az eljárásnak, hogy az oxidáció során keletkezett egyéb termékek a szilikagélen kötődnek meg és a reagens kiszűrése után általában csak az aldehid marad az oldatban.

B1: *Reagens:* Foszforpentoxiddal aktivált dimetil-szulfoxid[97]

A módszer könnyen kivitelezhető és kiválóan alkalmas a méretnövelésre is. Egyetlen hátránya a feldolgozás során felszabaduló dimetilszulfid kellemetlen szaga. Fontos, hogy az eljárás során az elegy hőmérsékletét 0–10°C között tartsuk, ezzel akadályozván meg a mellékreakcióként jelentkező Pummerer-átrendeződést (13. ábra). A reagensek mólarányainak és a koncentrációnak a megváltoztatása nem javítja a kitemelést (7. táblázat). A 7. táblázat 1. változata adta a legjobb eredményt. Ez a változat megegyezik az irodalomban[97] közölt eljárással.

13. ábra



Az aktivált dimetilszufoxiddal végzett oxidáció mechanizmusa

B2: *Reagens:* Szulfinil-kloriddal aktivált dimetilszulfoxid[98]

7. táblázat

Alkoholok oxidációja foszforpentoxiddal aktivált dimetil-szulfoxiddal

Változat	Reagensek mólaránya				DCM[a] mennyisége (ml/g OH)	Aldehid kitermelése (%)
	OH	DMSO	P_2O_5	Et_3N		
Alkohol: oktanol (O) heptanol (H)						
1 (O)	1,0	2,0	1,8	3,5	10	70
2[b] (O)	1,0	2,0	1,8	3,5	10	60
3[c] (O)	1,0	2,0	1,8	3,5	10	70
4[d] (O)	1,0	1,5	1,3	2,0	5	50
5[e] (O)	1,0	1,5	1,3	2,0	5	55
6[f] (O)	1,0	1,5	1,3	2,0	5	32
7 (H)	1,0	2,0	1,8	3,5	10	58

[a] DCM = diklórmetán
[b] A reagens képzés (DMSO + P_2O_5) és a bázissal (Et_3N) történő bontás 10-20°C között történt az eredetileg előírt 0–10°C helyett.
[c] A bázissal (Et_3N) történő bontás után az elegyet 30 perc helyett másnap reggelig kevertettük. A feldolgozás során makacs emulzió képződött a vizes mosásnál.
[d] A reagensképzés (DMSO + P_2O_5) és a bázissal (Et_3N) történő bontás 10°C-on történt az eredetileg előírt 0–10°C helyett.
[e] A reagensképzés (DMSO + P_2O_5) és a bázissal (Et_3N) történő bontás 0°C-on történt az eredetileg előírt 0–10°C helyett.
[f] Et_3N helyett piridint használtunk.

8. táblázat

Alkoholok oxidációja 4-metil-morfolin-N-oxiddal (katalizátor: tetrapropil-ammónium-perrutenát (TPAP))

Változat	Oldószer-arány[a] (ml/ml)	TPAP adagolása[b]	Aldehid kitermelése (%)	Aldehid/hemiacetál arány[c]
Alkohol: oktanol (O) dodekanol (D)				
1 (O)	1/0	A	60	1,4
2 (O)	1/0	B	80	2,0
3 (O)	9/1	A	60	1,8
4 (O)	9/1	B	95	2,6
5 (D)	1/0	A	33	1,8
6 (D)	1/0	B	60	2,0
7 (D)	9/1	A	50	2,3
8 (D)	9/1	B	85	3,0

[a] Oldószerelegy: diklórmetán/acetonitril
[b] TPAP mennyisége: 0.005 ekvivalens
Adagolása:
A: A reakció kezdetén a TPAP mennyiségének 10%-át adagoljuk be, 1,5 óra múlva 50%-át, majd a 3. óra után a maradékot
B: A reakció indulásakor a TPAP teljes mennyiségét egy adagban adjuk az elegyhez.
[c] Az arányt gázkromatográfiás elemzéssel határoztuk meg.

Az irodalomban leírt eljárást kipróbáltuk több alkohol oxidálására, de a kívánt aldehidet 5–10%-os termeléssel sikerült csak előállítani. A reakcióelegyek fő komponense minden esetben a megfelelő alkoholnak a Pummerer-átrendeződés eredményeként keletkező metil-tiometil-étere volt (50–80%-os kitermeléssel) (13. ábra). A reakcióelegy hőmérsékletének, a reagensek koncentrációjának és arányának változtatása sem növelte az aldehid kitermelését. A kísérletek azt mutatták, hogy ez az eljárás nem előnyös alkoholoknak aldehiddé történő oxidálására.

C: *Reagens*: 4-Metil-morfolin-N-oxid (NMO), katalizátor: Tetrapropil-ammónium-perrutenát (TPAP)[99]

Hatékony eljárás aldehidek előállítására. Az oxidációhoz szükséges katalizátor (TPAP) mennyisége 0,1–10 mol% között változik, a pontos

érték függ az alkohol típusától és a mennyiségétől, ezért célszerű kísérleti úton meghatározni. A reakció során nem észleltünk túloxidációt. A kivitelezés során a TPAP-ot egyszerre, egy adagban kell az elegyhez adni. Ez az eredményes kivitelezés egyik legfontosabb szempontja. Tapasztalataink szerint, amennyiben a TPAP-ot több részletre osztjuk fel, az első részlet beadagolása után, amikor az oxidáció sebessége lelassul, a további TPAP-részletek hozzáadása nem gyorsítja fel számottevően a reakciót, nem növekszik a keletkező aldehid mennyisége jelentősen. A végső kitermelés kisebb lett, mint amikor egy adagban adtuk be a katalizátort. Azt is megfigyeltük, hogy ha az oxidáció lelassul és van még kiindulási alkohol az elegyben, akkor az reakcióba lép az aldehiddel a megfelelő hemiacetált képezvén. A TPAP ezt a folyamatot is gyorsítja. A TPAP beadagolásakor az elegy 5–10 perc keverés után hevesen melegedni kezd. Ekkor fontos, hogy külső hűtéssel 30°C alatt tartsuk a belső hőmérsékletet. Diklórmetán helyett jobb a diklórmetán–acetonitril (9:1) elegyet használni (8. táblázat).

Összegzés

A kipróbált módszerek közül az **A2, B1 és C eljárásokat** találtuk alkalmasnak aldehidek előállítására alkoholokból oxidációval, nagyobb mennyiségben is. Kitermelés szempontjából legjobb eredményt a **C** eljárás adta, de ennek reagensei a legdrágábbak. Az **A2** és **B1** módszer közel azonos, a **C**-nél valamivel gyengébb kitermelést ad. **A2** eseténél a feldolgozás nagyobb mennyiségű éter felhasználását igényli, míg **B1** módszernél a feldolgozást kellemetlen szag kíséri.

Foszfóniumsók képzése

A Wittig-kapcsolás során használt foszfóniumsót a megfelelő oldószerben a megfelelő halogenidből trifenilfoszfinnal történő forralás során lehet előállítani. Általában az acetonitril a legjobb oldószer, de számos esetben szokták alkalmazni a toluolt illetve az etanolt is. A toluolban végzett reakció során a keletkező foszfóniumsó kicsapódik az oldatból, de a kitermelés általában kisebb, mint az acetonitrilben végzett reakcióé. Számos esetben, ha etanolban képezzük a foszfóniumsót, a terméket könnyebben lehet tisztítani, pl. kristályosítani.

A Wittig-kapcsolás alkalmazása feromonok szintézisénél

Mivel számos rovarfaj, elsősorban a lepkék (*Lepidopterák*) által használt feromonrendszerek komponensei olefin izomerek elegyei, a megfelelő körülmények között elvégzett kettőskötéskialakítással hatékony feromonelegyeket lehet előállítani. A Wittig-kapcsolás vizsgálatánál nyert tapasztalatokat gyakran előforduló feromonelegyek szintézisénél próbáltuk ki.

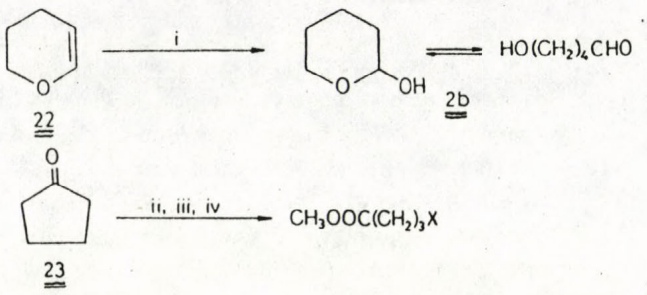
5(Z)-Decén-1-il acetát (25) szintézise

Számos rovarfaj használja az 5(**Z**)-decén-1-il acetátot (**25**) feromonkomponensként (pl. *Agrotis segetum*, Schiff[100–102]). Két úton is előállítottuk a megfelelő **Z/E** izomer elegyet (14. ábra). Mindkét módszernél a Wittig-kapcsolás során a pentil-trifenil-foszfónium-bromid (**1a**) volt az ilidképzés kiindulási vegyülete. Az A. változat során az aldehidkomponens az 5-hidroxi-pentanal (**2b**), melyet 3,4-dihidro-2H-piránra (**22**) történő vízaddícióval állítottunk elő. Az eredeti eljárás[103–104] sósavkatalízist alkalmaz, azonban ebben az esetben, tapasztalataink szerint, nem csak az 5-hidroxi-pentanal (**2b**) és annak laktolformája, a 2-hidroxi-tetrahidropirán, képződik, hanem ezek THP-vel védett formái is (5-(2-tetrahidropiraniloxi)pentanál és 2-(2-tetrahidropiraniloxi)tetrahidropirán) megtalálhatók az elegyben[105–106]. Ezért ezt az eljárás úgy módosítottuk, hogy katalizátorként nátriumhidrogénszulfitot alkalmaztunk[105–106]. Ez a só vizes oldatban katalizálja a vízadszorpciót, de nem segíti a keletkező hidroxi-vegyület addícióját egy újabb molekula 3,4-dihidro-2H-piránra (**22**). Emellett mivel nem katalitikus, hanem ekvivalens mennyiségben alkalmaztuk, a reakció során keletkező aldehiddel szulfitadduktot (**AD**) képez és ezzel megszűnik a lehetősége a termék (**2b**) addíciójának a még jelen lévő kiindulási vegyületre (**22**). Az adduktból (**AD**) a hagyományos módon, lúgos közegben nyertük vissza **2b**-t (15. ábra).

A B. változat során az aldehidkomponens (**2c**) a lánc végén észtercsoportot tartalmaz. A vegyületet ciklopentanolból (**23**) Baeyer–Villiger oxidációval, majd az azt követő észterképzéssel állítottuk elő.

A Wittig-kapcsolások eredményei azt mutatták, hogy a $KOBu^t$ -bázissal végzett reakció adta a legnagyobb **Z/E** arányt vagy ugyanazt az eredményt értük el, mint az általában alkalmazott bázisok esetén (pl. NaHMDS). A legjobb

14. ábra



24 (X = CH_2OH)
2c (X = CHO)

A. változat:

1a $\xrightarrow[2)\ +\ \mathbf{2b}\ \ 3)\ vi]{1)\ v}$ $CH_3(CH_2)_3CH{=}CH(CH_2)_4OH$

3b (Z), 4b (E)

3b + 4b $\xrightarrow{vii}$ $CH_3(CH_2)_3CH{=}CH(CH_2)_4OAc$

25 (Z), 26 (E)

B. változat:

1a $\xrightarrow[2)\ +\ \mathbf{2c}\ \ 3)\ vi]{1)\ v}$ $CH_3(CH_2)_3CH{=}CH(CH_2)_3COOCH_3$

3c (Z), 4c (E)

3c + 4c $\xrightarrow{viii}$ **3b + 4b** $\xrightarrow{vii}$ **25 + 26**

	Reagensek:	Termelés:
i:	$Na_2S_2O_5/H_2O$; 25°C, 24 óra majd 10% NaOH; 25°C, 30 perc	80%
ii:	H_2O_2 (50%)/HCOOH (98%); 30–40°C, 1–3 óra	
iii:	CH_3OH/kat. c.c.H_2SO_4; reflux, 18 óra	50%
iv:	PCC/$CHCl_3$; 25°C, 2 óra (A2 módszer)	80%
v:	bázis/toluol vagy THF majd → −78°C-ra	
vi:	−78°C, 30 perc majd 25°C, 2 óra	Lásd külön
vii:	Ac_2O/piridin; 25°C, 24 óra	90%
viii:	$LiAlH_4$/THF; reflux, 2 óra	85%

A Wittig-kapcsolások eredményei:

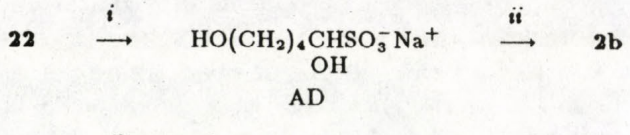
1a + 2b ⟶ 3b + 4b			**1a + 2c ⟶ 3c + 4c**		
bázis	**3b/4b**	term. (%) (**3b + 4b**)	bázis	**3c/4c**	term. (%) (**3c + 4c**)
BuLi	80/20	35	BuLi	80/20	30
NaHMDS	96/ 4	40	NaHMDS	95/ 5	20
K/HMPA	95/ 5	40	K/HMPA	94/ 6	15
KOBu^t	98/ 2	60	KOBu^t	95/ 5	50
NaOEt	95/ 5	80	NaOEt	90/10	60

5(Z)-Decén-1-il acetát szintézise

kitermelést a nátrium-etilát alkalmazásakor kaptuk, de a KOBu^t használatakor is magasabb értéket értünk el mint a többi bázis esetében.

A B. változatnál, ahol az aldehidkomponensben (**2c**) észtercsoport van a lánc végén, a kitermelések kisebbek, mint az A. változatnál. Feltételezzük, hogy alacsony hőmérsékleten a hidroxilcsoport (**2b**-ben) kevesebb melléktermékét ad, mint az észtercsoport.

15. ábra



	Reagensek:	Termelés:
i:	$NaHSO_3$ ($Na_2S_2O_5 + H_2O$); 25°C, 24 óra	
ii:	10% NaOH; 25°C, 30 perc	80%

5-hidroxi-pentanál (**2b**) előállítása szulfit-adduktján keresztül

Az A. változat alkalmazása esetén megvizsgáltuk a bázis mennyiségének növelésekor bekövetkező változásokat (9. táblázat). A kitermelés a bázis mennyiségének növelésével csökkent és ugyanezt tapasztaltuk a **Z/E** arány alakulásánál is. 5 ekvivalens bázis alkalmazásakor gyakorlatilag a **Z/E** arány 98/2-ről 35/65-re fordult (9. táblázat, 4. változat).

9. táblázat

A bázis mennyiségének hatása a szelektivitásra és kitermelésre **1a** + **2b** *Wittig-kapcsolása során*[a] *(5-(Z)-decén-1-il acetát szintézise)*

Változat	KOBu^t mennyisége (ekv.)	Z/E arány (**3b/4b**)	Kitermelés (%)
1.	1.1	98/2	60
2.	2.0	90/10	50
3.	3.0	70/30	30
4.	5.0	35/65	5

[a] Az ilidet **1a**-ból (1.2 ekv.) toluolban képeztük KOBu^t-tal 25 perces forralás során, majd az elegyhez −78°C-on adagoltuk az aldehidet (**2b**). −78°C-on 30 percet, majd 25°C-on 2 órát kevertetve az elegyet 1 M sósav oldatba öntve a szokásos módon feldolgoztuk.

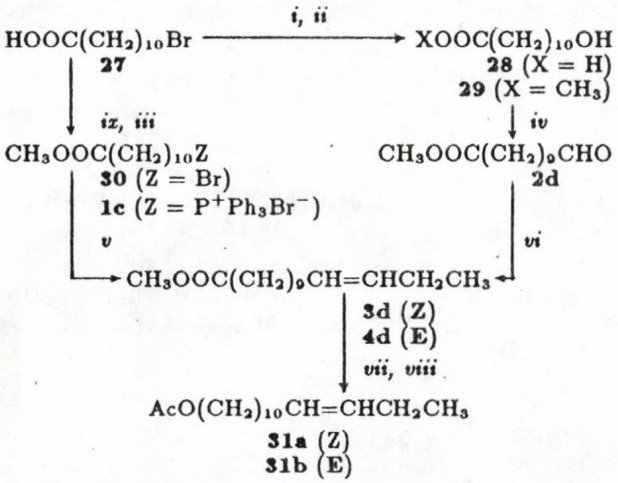
*11-(Z)-Tetradecén-1-il acetát (**31a**) szintézise*

A 11-(**Z**)-tetradecén-1-il acetát (**31a**) több nagy kárt okozó rovarfaj feromonelegyének fő komponense (pl.: *Ostrinia nubilalis*, Hb.[107,108], *Argyrotaenia velutinana*[109], *Adoxophyes fasciata*[110], *Archips semiferanus*[111], *Platynota idaeusalis*[112]).

A szintézis egyik közti terméke, melyből redukcióval, majd az azt követő acilezés során kapható meg a feromonkomponens (**31**) a 11-tetradecénsav metilészter (**3d+4d**), amelyet a Wittig-kapcsolással képeztünk két úton (16. ábra).

A két módszer során a reaktánsok láncvégi funkciós csoportjait cseréltük fel. Ez azt eredményezte, hogy akkor kaptuk a jobb kitermeléseket,

16. ábra



	Reagensek:	Termelés:
i:	2 N NaOH; reflux, 5 óra	90%
ii:	CH_3OH/kat. c.c. H_2SO_4; reflux, 24 óra	90%
iii:	PPh_3/CH_3CN; reflux, 24 óra	90%
iv:	$PCC/CHCl_3$; 25°C, 2 óra (A2 módszer)	80%
v:	a) **1c**/bázis/toluol vagy THF b) **2e**; −78°C, 30 perc majd 25°C, 2 óra	Lásd külön
vi:	a) **1b**/bázis/toluol vagy THF b) **2d**; −78°C, 30 perc majd 25°C, 2 óra	Lásd külön
vii:	$LiAlH_4$/THF; reflux, 1 óra	90%
viii:	Ac_2O/piridin; 25°C, 24 óra	80%
ix:	$SOCl_2$/piridin/MeOH; reflux, 3 óra	80%

A Wittig-kapcsolások eredményei:

1c + 2e ⟶ 3d + 4d			**1b + 2d ⟶ 3d + 4d**		
bázis	3d/4d	term. (%) (3d + 4d)	bázis	3d/4d	term. (%) (3d + 4d)
BuLi	80/20	20	BuLi	80/20	45
NaHMDS	97/ 3	20	NaHMDS	97/ 3	45
K/HMPA	94/ 6	18	K/HMPA	95/ 5	30
$KOBu^t$	98/ 2	30	$KOBu^t$	97/ 3	60
NaOEt	94/ 6	50	NaOEt	95/ 5	70

11-(Z)-tetradecén-1-il acetát szintézise

ha a foszfóniumsó nem tartalmazott más funkciós csoportot. A két módszer szelektivitása közel azonos volt.

3,13-Oktadekadién-1-il acetátok (3g, 3h, 4g, 4h) szintézise

A 3,13-Oktadekadién-1-il acetátok (**3g**, **3h**, **4g**, **4h**) számos Synanthedon faj (szitkárfélék) feromonelegyének komponensei (*Synanthedon pictipes*, Grote és Robinson[113], *Synanthedon myopaeformis*, Brkh.[114], *Synanthedon tenuis*, Clerk[115], *Synanthedon hector*, Butler[116]). Wittig-kapcsolással történő előállításuk lehetőségeit korábban is vizsgáltuk[12]. Ezeket folytattuk tovább alkalmazván a modellkísérletek során elért eredményeket (17. ábra). Az eredmények itt is azt mutatták, hogy az alkáli alkoxidok használata azonos vagy jobb eredményt ad a korábban gyakran alkalmazott bázisokkal elérteknél.

9(Z)-Tetradecén-1-il acetát (43a) szintézise

A 9(Z)-Tetradecén-1-il acetát (**43a**) többek között a következő fajok feromonelegyének fő komponense: *Spodoptera frugiperda*[117], *Adoxophyes orana*[118]. Kisebb mennyiségben megtalálható pl. az *Agrotis segetum*[119] feromonelegyében.

A szintézis kiindulási vegyülete az olajsav (**39**) volt (18. ábra). Az ebben található kettős kötést elhasítva kaptuk a 8-formil-oktánsavmetilésztert (**2i**). Ez az aldehid-észter sokoldalúan használható fel a feromonkémiában, mivel számos komponens tartalmaz 9-es helyzetben kettős kötést.

A Wittig-kapcsolás itt is az eddig észlelt tendenciákat mutatta. A $KOBu^t$, NaHMDS és K/HMPA gyakorlatilag azonos szelektivitással képezte az olefint, míg a termelés NaOEt alkalmazásakor volt a legnagyobb.

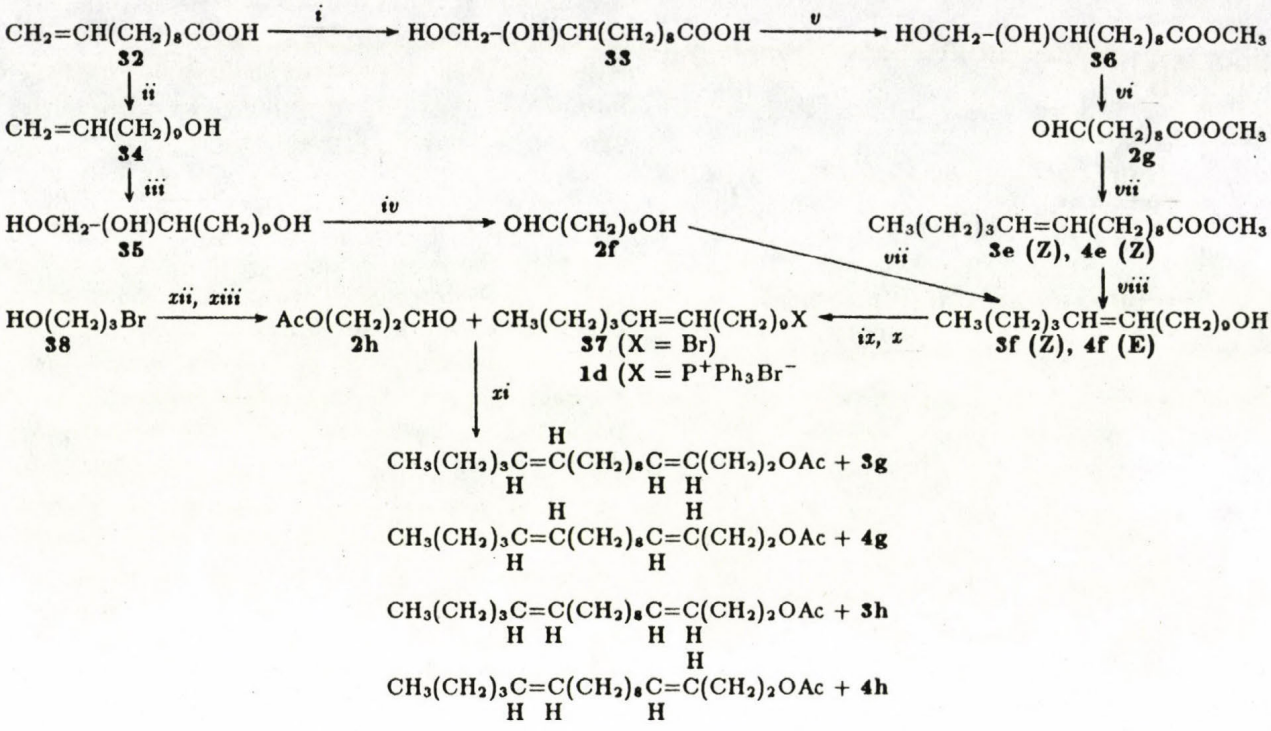
7(Z)-Dodecén-1-il acetát (47a) szintézise

Ez a vegyület a következő fajok feromonelegyének komponense: *Agrotis segetum*, Schiff[119,102], *Autographa gamma*, L.[120,121], *Trichoplusia ni*, Hbn.[122], *Pseudoplusia includes*, Walker[123]. A szintézist a 19. ábra mutatja. A Wittig-kapcsoláshoz szükséges aldehid-észter (**2j**) a már korábban alkalmazott eljárással cikloheptanonból (**44**) Baeyer–Villiger oxidációval, majd az azt követő észterképzéssel állítottuk elő. A Wittig-kapcsolások eredményei összhangban voltak az előkísérletek során kialakult képpel.

Félszárazoszlop-kromatográfia

Termékek tisztítására, illetve a reakcióelegyből történő kinyerésére jól használható elválasztási technika a félszárazoszlop-kromatográfia (SDC = Semi-Dry Column Chromatography)[124]. Ez a módszer a szárazoszlopos gyors kromatográfia (DCFC = Dry Column Flash Chromatography)[125,126] tovább fejlesztett változata. A módszer lényege, hogy a töltetre csak annyi eluenst

17. ábra



$CH_3(CH_2)_3C(H)=C(H)(CH_2)_8C(H)=C(H)(CH_2)_2OAc$ + **3g**

$CH_3(CH_2)_3C(H)=C(H)(CH_2)_8C(H)=C(H)(CH_2)_2OAc$ + **4g**

$CH_3(CH_2)_3C(H)=C(H)(CH_2)_8C(H)=C(H)(CH_2)_2OAc$ + **3h**

$CH_3(CH_2)_3C(H)=C(H)(CH_2)_8C(H)=C(H)(CH_2)_2OAc$ + **4h**

	Reagensek:	Termelés:
i:	HCOOH (100%)/H_2O_2 (30%) (7/1); 40°C, 2 óra majd 3 N NaOH; 100°C, 10 perc, majd 3 N HCl	95%
ii:	$LiAlH_4$/THF; 3 óra, reflux	93%
iii:	HCOOH (100%)/H_2O_2 (30%) (7/1); 30°C, 2 óra majd 3 N NaOH; 100°C, 1 óra, majd 3 N HCl	70%
iv:	$Pb(OAc)_4$/benzol; 25°C; 25°C 3 óra	60%
v:	CH_3OH/kat. c.c.H_2SO_4; reflux, 24 óra	98%
vi:	$Pb(OAc)_4$/benzol; 25°C, 3–12 óra	70%
vii:	Wittig-kapcsolás: a) **1a**/bázis/toluol vagy THF b) + aldehid (**2g** vagy **2f**); –78°C-on 30 perc majd 2 óra 25°C-on	Lásd külön
viii:	$LiAlH_4$/éter; 25°C, 3 óra	80%
ix:	PBr_3; 85°C, 1 óra	80%
x:	PPh_3/CH_3CN; reflux, 24 óra	95%
xi:	Wittig-kapcsolás: a) **1d**/bázis/toluol vagy THF b) + **2h**; –78°C-on 30 perc majd 2 óra 25°C-on	Lásd külön
xii:	AgOAc/2-butanon; reflux, 48 óra	89%
xiii:	PCC–Al_2O_3/hexán; 25°C, 2 óra	80%

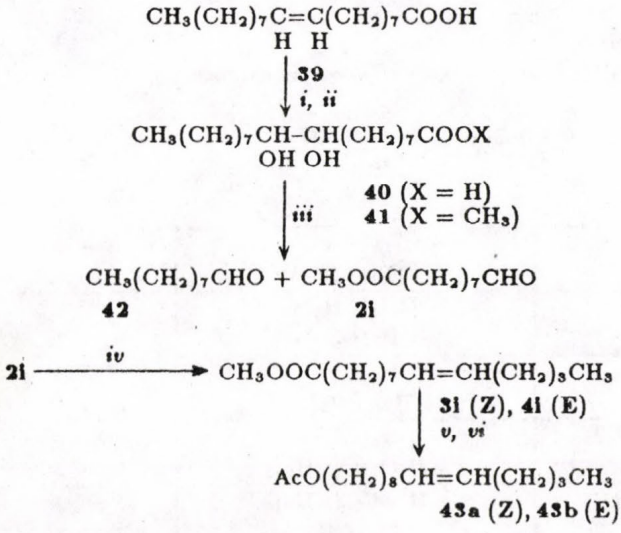
A Wittig-kapcsolások eredményei:

1a + 2f ⟶ 3f + 4f			**1a + 2g ⟶ 3e + 4e**			**1d + 2h ⟶ 3g/3h + 4g/4h**		
bázis	**3f/4f**	kitermelés (%) (**3f + 4f**)	bázis	**3e/4e**	kitermelés (%) (**3e + 4e**)	bázis	**3g+3h/4g+4h**	kitermelés (%) (**3g + 3h + 4g + 4h**)
BuLi	80/20	40	BuLi	80/20	50	BuLi	80/20	35
NaHMDS	97/ 3	45	NaHMDS	98/ 2	50	NaHMDS	98/ 2	30
K/HMPA	93/ 7	35	K/HMPA	95/ 5	35	K/HMPA	94/ 6	20
KOBu^t	98/ 2	60	KOBu^t	98/ 2	70	KOBu^t	98/ 2	40
NaOEt	96/ 4	70	NaOEt	94/ 6	80	NaOEt	92/ 8	50

A 3,13-Oktadekadién-1-il acetát szintézise

öntünk, amennyi egy frakció térfogata és ezt átszívatjuk az oszlopon. Szedőcsere után újabb adag eluenst öntve a töltetre, a szívást megismételjük és így végezzük el a szétválasztást. Míg a DCFC alkalmazása során a töltetet minden egyes frakció után teljesen szárazra szívatjuk, addig az SDC-nél a töltet kismértékben nedves marad. Ezáltal csökken a teljes elúció ideje, kevesebb eluens fogy (a szárazra szívatás során nagy a veszteség az elúció során gőz formájában a vákuum által el-

18. ábra



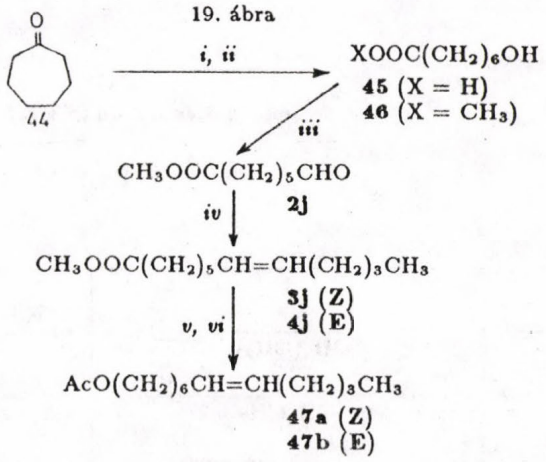
	Reagensek:	Termelés:
i:	$HCOOH$ (100%)/H_2O_2 (30%) (7/1); 40°C, 2 óra majd 3 N NaOH; 100°C, 10 perc, majd 6 N HCl	60%
ii:	$CH_3OH/SOCl_2$; reflux, 3 óra	90%
iii:	$Pb(OAc)_4$/benzol; 25°C, 0,5–2 óra	60%
iv:	a) **1a**/bázis/toluol vagy THF b) **2i**; –78°C, 30 perc majd 25°C, 2 óra	Lásd külön
v:	$LiAlH_4$/THF; reflux, 1 óra	90%
vi:	Ac_2O/piridin; 25°C, 24 óra	80%

A Wittig-kapcsolások eredményei:

1a + 2i ⟶ 3i + 4i		
bázis	**3i/4i**	term. (%) (**3i + 4i**)
BuLi	80/20	40
NaHMDS	98/ 2	40
K/HMPA	98/ 2	30
KOBu^t	98/ 2	60
NaOEt	95/ 5	80

9(Z)-Tetradecén-1-il acetát (**43a**) szintézise

19. ábra



	Reagensek:	Termelés:
i:	H_2O_2 (50%)/$HCOOH$ (98%); 30–40°C, 1-3 óra	
ii:	CH_3OH/kat. c.c. H_2SO_4; reflux, 18 óra	60%
iii:	PCC/$CHCl_3$; 25°C, 2 óra (A2 módszer)	75%
iv:	a) **1a**/bázis/toluol vagy THF b) **2j**; –78°C, 30 perc majd 25°C, 2 óra	Lásd külön
v:	$LiAlH_4$/THF; reflux, 1 óra	85%
vi:	Ac_2O/piridin; 25°C, 24 óra	88%

A Wittig-kapcsolások eredményei:

1a + 2j ⟶ 3j + 4j		
bázis	**3j/4j**	term. (%) (**3j + 4j**)
BuLi	80/20	20
NaHMDS	97/ 3	30
K/HMPA	97/ 3	20
KOBu^t	97/ 3	50
NaOEt	94/ 6	60

7(Z)-Dodecén-1-il acetát szintézise

szívott oldószer miatt) és tapasztalataink szerint jobb az elválasztás hatékonysága is.

Az SDC-nél használt oszlop egy üvegszűrő. Ennek méretei meghatározzák a frakciók térfogatát is, mivel egy elúcióhoz minimálisan annyi oldószert kell használni, hogy a töltetet 3–5 mm magasan ellepje. Töltetnek legjobban a gravitációs oszlopkromatográfiához és a vékonyréteg-kromatográfiához használt szilikagélek 1:1 arányú elegye vált be.

Az eluálás hatékonyságátnak növelésére nem a töltet magasságát, hanem az üvegszűrő átmérőjét kell növelni. Az átlagos töltetmagasság 4–6 cm.

Kísérleti rész

A Wittig-kapcsolás során, és minden olyan eljárásnál, ahol nedvességre, oxigénre érzékeny reagenst használtunk, a reakciót inert gáz(argon vagy nitrogén)-atmoszférában végeztük. Az oldószereket a felhasználás előtt vízmentesítettük.

A Wittig-kapcsolás alapeljárásai

A. módszer: (bázis: butil-lítium)

A foszfóniumsót (**1**; 1.1. ekv.) elszuszpendáljuk a megfelelő oldószerben (5 ml/g só) és szobahőmérsékleten 1.2 ekvivalens butil-lítium-oldatot csepegtetünk hozzá élénk keverés közben. 30 perc keverés után az aldehidnek (**2**; 1.0 ekv.) a megfelelő oldószerben (1 ml/g aldehid) készült oldatát adagoljuk a képződött ilidoldathoz a megadott hőmérsékleten. A kapott elegyet a táblázatokban meghatározott ideig kevertetjük a megfelelő hőmérsékleten, majd vákuumban bepároljuk.

10. táblázat

A feromonszintézisek során alkalmazott Wittig-kapcsolások (a jelölések áttekintése)

$$R\text{–}CH_2P^+Ph_3Br^- + R'\text{–}CHO \longrightarrow \underset{H\ H}{R\text{–}C{=}C\text{–}R'} + \underset{H}{\overset{H}{R\text{–}C{=}C\text{–}R'}}$$

1 **2** **3** **4**

	1	2	3 + 4 (R és R')	1 + 2
a	$CH_3(CH_2)_3$	$CH_3(CH_2)_7$	$CH_3(CH_2)_3$ $CH_3(CH_2)_7$	1a + 2a
b	CH_3CH_2	$HO(CH_2)_4$	$CH_3(CH_2)_3$ $HO(CH_2)_4$	1a + 2b
c	$CH_3OOC(CH_2)_9$	$CH_3OOC(CH_2)_3$	$CH_3(CH_2)_3$ $CH_3OOC(CH_2)_3$	1a + 2c
d	$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH(CH_2)_8$	$CH_3OOC(CH_2)_9$	$CH_3OOC(CH_2)_9$ CH_3CH_2	1c + 2e 1b+2d
e		CH_3CH_2	$CH_3(CH_2)_3$ $CH_3OOC(CH_2)_8$	1a + 2g
f		$HO(CH_2)_9$	$CH_3(CH_2)_3$ $HO(CH_2)_9$	1a + 2f
g		$CH_3OOC(CH_2)_8$	$CH_3(CH_2)_3$ $-CH{=}CH(CH_2)_8$ (*transz*) $AcO(CH_2)_2$	1d + 2h
h		$AcO(CH_2)_2$	$CH_3(CH_2)_3$ $-CH{=}CH(CH_2)_8$ (*cisz*) $AcO(CH_2)_2$	1d + 2h
i		$CH_3OOC(CH_2)_7$	$CH_3(CH_2)_3$ $CH_3OOC(CH_2)_7$	1a + 2i
j		$CH_3OOC(CH_2)_5$	$CH_3(CH_2)_3$ $CH_3OOC(CH_2)_5$	1a + 2j

A maradékot petroléterrel (Fp.: 40–70°C) extraháljuk, ismét bepároljuk vákuumban és szükség szerint tisztítjuk.

B. módszer: (bázis: nátrium-bisz(trimetilszilil)-amid)

Nátrium-hidridet (1.2 ekv.) feloldunk hexametil-diszilazánban (HMDS; 1.4 ekv.) melegítés és élénk keverés közben, majd a HMDS feleslegét vákuumban kidesztilláljuk az elegyből. Az így kapott sárga kristályos anyagot (NaHMDS) elszuszpendáljuk és hozzákeverjük a foszfóniumsót (**1**; 1.1 ekv.). Az így kapott szuszpenziót 30 percig forraljuk, majd vákuumban bepároljuk. A maradékot a megfelelő oldószerben (20 ml/g maradék) elszuszpendálva az aldehidnek (**2**; 1.0 ekv.) a megfelelő oldószerben (1 ml/g aldehid) készült oldatát csepegtetjük hozzá, élénk keverés közben, a megadott hőmérsékleten. Az elegyet a táblázatokban meghatározott ideig kevertetjük, majd vákuumban bepároljuk. A maradékot hexánban elszuszpendálva a keletkezett csapadékot kiszűrjük, a szűrletet mossuk 1 M sósav, 5%-os $NaHCO_3$-oldatokkal, vízzel és telített NaCl-oldattal. Szárítás majd szűrés után a szűrletet vákuumban bepárolva a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

Megjegyzés: Az NaHMDS előállítása során célszerű a nátrium-hidridet feleslegben (15–30%) alkalmazni. Ilyenkor a HMDS-ban történő oldás során, amikor a hidrogénfejlődés megszűnik, szürke masszát kapunk, amiből tetrahidrofurán segítségével lehet kiextrahálni a terméket. Az extraktum beprálásával kapjuk meg a sárga kristályos bázist (NaHMDS).

C. módszer: (bázis: aminban oldott kálium)

Jól megtisztított káliumot (1.4 ekv.) feloldunk keverés és melegítés közben a megfelelő amin, vagy amidban (50 ml/g K). A melegítés során az elegy hőmérséklete ne menjen 80°C fölé! A kapott oldatot felhígítjuk a megadott oldószerrel (8 ml/g foszfóniumsó) és hozzákeverjük a foszfóniumsót (**1**; 1.2 ekv.). A kapott szuszpenziót szo-

bahőmérsékleten 40 percig kevertetjük, majd a keletkezett melléktermékeket vákuumban kidesztilláljuk az elegyből. A maradékot lehűtve 0°C-ra az aldehidnek (**2**; 1.0 ekv.) a hígításhoz használt oldószerben (1 ml/g aldehid) készült oldatát adagoljuk keverés közben. Az így kapott elegyet szobahőmérsékleten a táblázatban megadott ideig kevertetjük, majd telített nátriumklorid-oldattal a háromszorosára hígítjuk. Hexánnal, majd éterrel extraháljuk, az extraktumot 1 M sósav oldattal aminmentesre, majd 5%-os $NaHCO_3$-oldattal, vízzel és telített sólével pedig semlegesre mossuk. Szárítás, majd az azt követő szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk, a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

Kísérleteink során a káliumnak hexametildiszilazánban történő oldódása három napig tartott, és az ilidképzéshez egy órás forralásra volt szükség.

D. módszer: (bázis: alkáli alkozid)

Jól megtisztított káliumot vagy nátriumot (1.4 ekv.) feloldunk a megfelelő alkoholban (10 ml/g K v. Na) és a kapott oldatot vákuumban bepároljuk. A maradékot (MOR) a megfelelő oldószerben (100 ml/g K v. Na) elszuszpendálva a foszfóniumsót (**1**; 1.2 ekv.) keverjük hozzá 25°C-on. Az ilidképzés során keletkező alkoholt az oldószer segítségével kidesztilláljuk az elegyből (ezt azonnal, a foszfóniumsó beadagolása után el kell kezdeni!!). A desztilláció akkor ér véget, ha a gőztér hőfoka azonos lesz az oldószer forráspontjával. Amennyiben az elegy a kidesztillálás során besűrűsödne és még nem értük el a kívánt forrpontot, az oldószerrel hígítsuk fel az elegyet és így folytassuk a desztillációt. A kidesztillálás befejezése után az elegyet az eredeti térfogatára hígítsuk fel az oldószerrel (100 ml/g foszfóniumsó). Kisebb mennyiség (1,0–5,0 g foszfóniumsó) esetén a kidesztillálás helyett be lehet párolni az elegyet és az előbb használt oldószerben (100 ml/g foszfóniumsó) elszuszpendáljuk a maradékot.

Az aldehidnek (**2**; 1.0 ekv.) a megfelelő oldószerben (1 ml/g aldehid) készült oldatát adagoljuk keverés közben az előbb elkészített ilidszuszpenzióhoz a megfelelő hőmérsékleten és a táblázatokban megadott ideig kevertetjük a kapott elegyet. A reakcióelegyet hideg 1 M sósavoldatba (4.0 ekv.) öntjük, alapos elkeverés után hexánnal extraháljuk. Az extraktumot 5%-os $NaHCO_3$-oldattal, vízzel és telített sólével mossuk, majd szárítás és az azt követő szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk. A maradékot szükség szerint tisztítjuk.

Megjegyzés: A MOR megfelelő oldószerben készült oldatát elkészíthetjük a következőképpen is: A megfelelő alkohol (4.0 ekv.) és a megfelelő oldószer (3 ml/ml alkohol) elegyében forralás közben feloldjuk a jól megtisztított káliumot vagy nátriumot (1.0 ekv.). A kapott elegyből az alkohol feleslegét az oldószer segítségével kidesztilláljuk. Amikor a gőztér hőfoka eléri az oldószer forráspontját, az oldószerrel az eredeti térfogatra hígítjuk az elegyet. Ehhez az oldathoz adagoljuk a foszfóniumsót (**1**) a fent leírtak szerint!

Aldehidek előállítása alkoholból

A1- Reagens: Piridinium-dikromát (PDC) diklórmetánban

Alkoholmentes diklórmetánban (10 ml/g alkohol) feloldjuk az oxidálni kívánt alkoholt (1.0 ekv.) és élénk keverés közben PDC-t (1.5 ekv.) adagolunk az elegybe, hőfokát szobahőmérsékleten tartva. 3–8 óra 25°C-on történő keverés után vékonyréteg- (VRK) vagy gázkromatográfiával (GC) ellenőrizzük a konverziót. Amennyiben az elegy még tartalmaz alkoholt, újabb adag PDC-t (az eredeti mennyiség 10–20%-a) adva az elegyhez, további kevertetéssel növelhető a keletkező aldehid mennyisége, de ilyenkor az ellenőrzést célszerű sűrűbben elvégezni. A szuszpenziót éterrel (20 ml/g alkohol) felhígítjuk keverés közben, majd 10 perc keverés után átszűrjük Kieselgél 60-as rétegen (1.0 g/g PDC; oszlopkromatográfiához használt változat; célszerű, minél kisebb átmérőjű üvegszűrőre tölteni!). A töltetet ciklohexánnal (max. 15 ml/g alkohol) átmossuk, a szűrletet nátrium-szulfáton történő szárítás, majd az azt követő szűrés után vákuumban bepároljuk. A maradékot szükség szerint tisztítjuk.

Megjegyzés: A reakció során fontos a megfelelő hatékonyságú, élénk keverés biztosítása, mivel a PDC könnyen lesüllyed a lombik aljára, és ezzel reaktivitása gyorsan csökken!

A2- Reagens: Piridinium-klór-kromát (PCC) kloroformban

Az oxidálni kívánt alkoholt (1.0 ekv.) feloldjuk kloroformban (0.625 ml/mmol PCC) majd élénk keverés (lásd A1-nél a Megjegyzés!) közben száraz PCC-t (0.8 ekv.) adagolunk az oldathoz. 20 perc 25°C-on történő keverés után újabb adag PCC-t (0.25 ekv.) adagolunk az elegyhez. A kapott szuszpenziót egy órát kevertetjük 25°C-on, majd GC-vel vagy VRK-val ellenőrizzük a kon-

verziót! Amennyiben az elegy még tartalmazna alkoholt, újabb adag PCC-t (0.1 ekv.) adunk hozzá és 15–20 perc múlva elvégezzük az ellenőrzést ismét. Amikor az átalakulás teljes, vagy a reakció leállt, a reakcióelegyet vízmentes éterrel (2 ml/ml kloroform) felhígítjuk és 10 percig kevertetjük. Izzított magnézium-szulfátot (2.0 g/g alkohol) és Kieselgél 60-at (oszlopkromatográfiához használt töltet; 1.5 g/g alkohol) keverünk hozzá, majd 10 perc kevertetés után leszűrjük. A csapadékot vízmentes éterrel (max. 1.5 ml/ml kloroform) átmossuk. A szűrletet vákuumban bepároljuk, a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

A3- Reagens: Alumínium-oxidra lecsapott piridinium-klór-kromát

Az alkoholt (1.0 ekv.) feloldjuk hexánban (10 ml/g alkohol) és élénk keverés közben beadagoljuk az alumínium-oxidra lecsapott PCC-t[91] (2.0 ekv.). Az elegyet 2–5 órát kevertetjük, közben a konverziót VRK-val illetve GC-vel ellenőrizzük. A reagens fajsúlya nagyobb a PCC-nél, ezért gondoskodni kell a megfelelően élénk keverésről. Az elegyből a csapadékot kiszűrjük, a szűrletet nátrium-szulfáton történő szárítás, majd az azt követő szűrés után vákuumban bepároljuk. A maradékot szükség szerint tisztítjuk.

A4- Reagens: Alkáli-dikromát savas közegben fázis-transzfer katalízissel (I. változat)

Az alkoholt (1.0 ekv.) feloldjuk alkoholmentes diklórmetánban (15 ml/g alkohol), tetrabutil-ammónium-hidrogén-szulfátot (0.1 ekv.) adagolunk hozzá és a kapott elegyet lehűtjük –5°C-ra. Az elegyhez –5°C-on alkáli-dikromát (0.66 ekv.) 30%-os kénsavban (6.0 ml/g dikromát) készült oldatát adagoljuk élénk keverés közben. A kapott elegyet a beadagolás után még 15 percig kevertetjük 0°C-on. A feldolgozás során először 10%-os vas(II)-szulfát oldatot (10 ml/g alkohol) adagolunk hozzá, majd 10 perc keverés után a leválasztott szerves fázist mossuk 10%-os nátriumhidroxid-oldattal és vízzel. Nátrium-szulfáton történő szárítás, majd az azt követő szűrés után az elegyet vákuumban bepároljuk, a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

A5- Reagens: Alkáli-dikromát savas közegben fázis-transzfer katalízissel (II. változat)

Az alkoholt (1.0 ekv.) és tetrabutil-ammónium-hidrogénszulfátot (0.1 ekv.) elkeverjük alkoholmentes diklórmetánban (20 ml/g alkohol) és a kapott elegyhez 25°C-on alkáli-dikromát (0.33 ekv.) 3 M-os kénsavban (16 ml/g dikromát) készült oldatát adagoljuk élénk keverés közben. Az elegyet két órát kevertetjük 25°C-on, majd a szerves fázist megszárítjuk nátrium-szulfáton. Szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk, a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

A6- Reagens: Alkáli-dikromát dimetilszulfoxidban

Az alkoholt (1.0 ekv.) feloldjuk dimetilszulfoxidban (DMSO; 12 ml/g alkohol) és szobahőmérsékleten hozzákeverünk alkáli-dikromátot (0.66 ekv.). A kapott elegyhez tömény kénsavat (2.7 ekv.) csepegtetünk keverés közben, az elegy hőmérsékletét 70°C alatt tartva. A beadagolás után még 30 percet kevertetjük az elegyet 70°C alatt majd jégre (1.0 g/ml elegy) öntjük. Éterrel extraháljuk, majd semlegesre mossuk (5% $NaHCO_3$, telített NaCl-oldatokkal) és szárítjuk nátrium-szulfáton. Szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk. A maradékot szükség szerint tisztítjuk.

A7- Reagens: Szilikagélre lecsapott króm(VI)-oxid

Az alkohol (1.0 ekv.) éteres (50 ml/g alkohol) oldatához keverés közben adagoljuk a szilikagélre lecsapott króm(VI)-oxidot[95] (3.0 ekv.) és a kapott szuszpenziót 30–60 percig kevertetjük élénken. A reagens fajsúlya nagy, könnyen lesüllyed a lombik aljára ha a keverés nem megfelelő. A reakció lefutását VRK-val vagy GC-vel ellenőrizzük, de 60 percnél tovább nem érdemes folytatni! A csapadékot kiszűrjük az elegyből és éterrel jól átmossuk. A szűrletet vákuumban bepároljuk és a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

B1- Reagens: Foszfor-pentoxiddal aktivált dimetil-szulfoxid

Alkoholmentes diklórmetán (10 ml/g alkohol) és dimetil-szulfoxid (DMSO; 2.0 ekv.) elegyében feloldjuk az alkoholt (1.0 ekv.) és a kapott oldatot lehűtjük 0°C-ra. Ezen a hőmérsékleten beadagoljuk élénk keverés közben a foszforpentoxidot (1.8 ekv.), majd a kapott elegyet addig kevertetjük 10–20°C között, amíg a VRK-s ellenőrzés során az alkohol elfogyását nem észleljük. Ezután az elegyet 10°C alá hűtve trietilamint (3.5 ekv.) csepegtetünk hozzá, majd még 30 percig kevertetjük, közben hagyjuk felmelegedni szobahőmérsékletre. A feldolgozás során az elegyet 2:1 hígítású sósavoldatba (15–30 ml/g alkohol) öntjük hűtés és keverés közben. Ennél a lépésnél szabadul fel az elegyből

a dimetil-szulfid, amely már kis koncentrációban is kellemetlen szaga mellett erősen mérgező hatású is! A sósavoldat mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy 10 perc keverés után a vizes fázis pH-ja savas legyen. A kapott elegyet diklórmetánnal extraháljuk, az extraktumot semlegesre mossuk telített nátrium-klorid oldat és 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát-oldat 1:1 arányú elegyével, majd nátrium-szulfáton megszárítjuk. Szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk és a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

C- Reagens: 4-metil-morfolin-N-oxid (NMO) katalizátor: Tetrapropil-ammónium-perrutenát (TPAP)

Alkoholmentes diklórmetán (1.8 ml/mmol alkohol) és acetonitril (0.2 ml/mmol alkohol) elegyében feloldjuk az alkoholt (1.0 ekv.) és hozzáadjuk az NMO-t (1.5 ekv.). Az elegyhez adagolunk előzőleg jól kiizzított és elporított (!!) 4a-ös molekulaszitát (500 mg/mmol alkohol) és a TPAP-ot (0.01–0.10 ekv.) élénk keverés közben. A keverés olyan legyen, hogy a molekulaszita ne tudjon lesűllyedni a lombik aljára! A kapott szuszpenziót kevertetve 5–10 perc eltelte után hirtelen elkezd melegedni. Ekkor igyekezzünk az elegy hőfokát 20–30°C között tartani külső hűtés segítségével. A kevertetést addig folytatjuk, amíg VRK-s vagy GC-s ellenőrzés alapján a reakció végbe nem ment, vagy meg nem állt. Ha a konverzió leállna, újabb TPAP adagolása az elegyhez nem segít, csak a melléktermékek száma növekszik!

A feldolgozás során az elegyet először leszűrjük, majd a csapadékot hexánnal (max. 10–14 ml/mmol alkohol) jól átmossuk. Amennyiben a szűrlet a hexános mosás során csapadékossá válna, akkor ugyanezen a szűrőn szűrjük át újból. A szűrletet vákuumban bepároljuk, a maradékot hexánban (10 ml/mmol alkohol) elszuszpendáljuk. A kapott oldatot átszűrjük egy max. 1.0 cm vastag, hexánnal nedvesített Kieselgél 60 (oszlopkromatográfiához használt szilikagél) és izzított magnézium-szulfát 1:1 arányú keverékéből álló rétegen. A szűrletet vákuumban bepároljuk és a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

Foszfóniumsók képzése

Trifenilfoszfint (1.0 ekv.) feloldunk keverés és melegítés közben acetonitrilben (2.0 ml/g PPh_3) és a teljes oldódás után az elegyhez adagoljuk az alkil-bromidot (1.0 ekv.). A kapott elegyet 24 órát forraljuk, majd lehűlés után vákuumban bepároljuk. A maradék vagy fehér, kristályos anyag, vagy sűrű, üvegszerű olaj.

Ha kristályos anyagot kapunk:

Üvegszűrőre téve kevés benzollal és sok vízmentes éterrel jól átmossuk. Az éter a végtermék kivételével mindent old, de lényeges, hogy vízmentes legyen, különben elkocsonyásodhat a kapott foszfóniumsó! A fehér csapadékot szárazra szívatjuk, majd olvadáspontjától függően levegőn szárítjuk.

Ha olajat kapunk:

Vízmentes éterrel, vagy éter és toluol különböző arányú keverékével többször jól elkeverjük a kapott sűrű olajat. A műveletet addig ismételjük, amíg az olaj kristályos masszává nem alakul át. Sokszor segít, ha a kapott olajat toluollal elkeverve forraljuk 1–2 órát, ezt többször ismételjük a toluolt cserélve, majd lehűlés után az éteres kioldással folytatjuk a fentiek szerint. Az éteres kioldás során célszerű az elkeverés után 16–50 percet állni hagyni az elegyet. Ha sikerül kristályos anyaggá alakítani az olajat, akkor azt az előbbi bekezdésben leírtak szerint tisztítjuk tovább.

A következő foszfóniumvegyületeket állítottuk elő:

Pentil-trifenil-foszfónium-bromid (**1a**)

Kitermelés: 90%; Op.: 169°C.

Propil-trifenil-foszfónium-bromid (**1b**)

Kitermelés: 70%; Op.: 241°C.

10-(Metoxikarbonil)-decil-trifenil-foszfónium-bromid (**1c**)

Kitermelés: 90%; Op.: 124°C.

10(**Z**)-Pentadecén-1-il-trifenil-foszfónium-bromid (**1d**)

Kitermelés: 98%; színtelen, majdnem szilárd, üvegszerű anyag.

Alkohol előállítása észterekből redukcióval

Tetrahidrofuránban (40 ml/g $LiAlH_4$) elszuszpendálunk lítium-tetrhidroaluminát(III)ot (0.8 ekv.) és a kapott szuszpenzióhoz keverés közben csepegtetjük az észter (1.0 ekv.) THF-ban (1 ml/g észter) készült oldatát, úgy, hogy az elegy hőfokát 30°C alatt tartjuk. Az elegyet 4 órán át forraljuk, majd jeges vízzel (80 ml/g $LiAlH_4$) hűtés és élénk keverés közben megbontjuk. A bontás során 10°C körül tartsuk az elegy hőmérsékletét! A kapott szuszpenzióhoz annyi tömény sósavoldatot adagolunk, hogy a vizes bontás során keletkezett csapadék oldódjon fel, vagy ha ez nem történne meg, ak-

kor a vizes fázis pH-ja savas legyen. Az elegyet éterrel extraháljuk, az extraktumot semlegesre mossuk 5%-os nátrium-hidrogén-kabonát- és telített nátriumklorid-oldatokkal, majd nátrium-szulfáton megszárítva leszűrjük. A szűrletet vákuumban bepárolva a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

Acetátok képzése alkoholból

Piridinben (9.0 ekv.) oldott alkoholhoz (1.0 ekv.) ecetsavanhidridet (5.0 ekv.) adagolunk és a kapott elegyet szobahőmérsékleten 24 órán keresztül kevertetjük. A kapott elegyet jeges vízbe (50 ml/g alkohol) öntjük és hexánnal extraháljuk. A szerves fázist 1 M sósavoldattal piridinmentesre, majd 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát- és telített nátriumklorid-oldatokkal semlegesre mossuk. Magnézium-szulfáton történő szárítás és az azt követő szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk, a maradékot szükség szerint tisztítjuk.

Egyéb intermedierek előállítása

*5-Hidroxi-pentanál (***2b***)*:

Nátrium-metabiszulfitot ($Na_2S_2O_5$; 10,5 g, 0,055 mol) feloldunk vízben (30 ml) és hozzáadjuk a 3,4-dihidro-2H-piránt (**22**; 10 ml, 0,109 mol). A kapott elegyet addig kevertetjük szobahőmérsékleten, amíg homogén nem lesz. Ez a megadott mennyiségek esetében kb. 24 óráig tart. Az elegyet vákuumban szárazra pároljuk és az így nyert fehér port (AD) 10%-os nátriumhidroxid-oldatban (60 ml) oldjuk fel hűtés és keverés közben. Az oldatot 30 percig kevertetjük 25°C-on, majd éterrel extraháljuk. Az extraktumot magnézium-szulfáton megszárítjuk, majd szűrés után vákuumban bepároljuk. A maradékot desztillációval tisztítjuk.

Fp.: 100–110°C/16 torr.

Az így kapott színtelen folyadék (kb. 10 g) 97%-a **2b**, 1%-a a **2b** laktol formája (2-hidroxi-tetrahidropirán), 1%-a a **2b** védett formája (5-(2-tetrahidropiraniloxi)pentanal) és kevesebb mint 1%-a a laktolforma védett származéka (2-(2-tetrahidropiraniloxi)tetrahidropirán).

GC adatok:

Készülék: PERKIN ELMER F22 FID detektorral

Oszlop: CPWAX 57CB kapilláris oszlop; 25 m × 0.22 mm i.d.

Hőmérsékletek: detektor és injektor: 200°C, oszlop: 150°C

Vivőgáz: nitrogén, 2,7 ml/perc; split 1:100

Retenciós idők:

2b (aldehidforma): 6,6 perc

2b (laktolforma): 2,7 perc

2b védett (aldehidforma): 3,9 perc

2b védett (laktolforma): 3,5 perc

NMR adatok:

Készülék: VARIAN XL-100

Oldószer: $CDCl_3$

Belső standard: TMS

2b *(aldehidforma)*:

^{1}H: 9.81 (t, J=2Hz, 1H, -CHO); 3.40–3.70 (m, 2H, $-OCH_2-$); 3.0 (br.s, 1H, -OH); 2.4 (m, 2H, $-CH_2C=O$); 1.35-1.85 (m, 4H,$-(CH_2)_2-$) ppm

^{13}C: 29.2 (C-3), 32.0 (C-4), 43.6 (C-2), 62.7 (C-5), 202.5 (C-1).

2b *(laktolforma)*:

^{1}H: 4.80 (m, 1H, -OCHO-); 3.30-3.95 (m, 2H, $-OCH_2-$); 1.30-1.90(m,6H,$-(CH_2)_3-$) ppm

^{13}C: 19.5 (C-3), 25.3 (C-4), 30.9 (C-2), 62.3 (C-5), 98.8 (C-1).

2b *védett (aldehidforma)*:

^{1}H: 9.8 (t, J=2Hz, 1H, -CHO); 4.54 (m, 1H, -OCHO-); 3.3-3.9 (m, 4H, 2× $-CH_2O-$); 2.54 (m, 2H, $-CH_2C=O$); 1.3-1.9 (m, 10H, $-(CH_2)_3-$ + $-(CH_2)_2-$) ppm

^{13}C: 19.1 (C-3'), 25.5 (C-4'), 29.2 (C-3), 30.4 (C-2'), 33.9 (C-4), 43.6 (C-2), 63.3 (C-5'), 67.0 (C-5), 98.5 (C-1'), 202.5 (C-1).

2b *védett (laktolforma)*:

^{1}H: 4.93 (m, 2H, -OCHOCHO-); 3.3-3.8 (m, 4H, 2× $-OCH_2-$); 1.3-1.9 (m, 12H, 2× $-(CH_2)_3-$) ppm

^{13}C: 19.7 (C-3), 25.5 (C-4), 30.4 (C-2), 62.8 (C-5), 94.5 (C-1).

*5-Hidroxi-pentánsav metilészter (***24***)*:

Hangyasavhoz (98%-os; 4.0 ekv.) hozzákeverünk lassan hidrogén-peroxidot (50%-os vizes oldat; 2.0 ekv.) és a kapott elegyet egy órát kevertetjük 20°C-on. Az elegyhez keverés közben lassan adagolunk ciklopentanont (**23**; 1.0 ekv.). Az adagolás során célszerű hidegvizes külső hűtéssel a felmelegedő elegyet mérsékelt forrásban tartani. Ha a hűtés túl erős, a hangyasav könnyen kifagy és leáll a reakció. Ha viszont a reakció beindulásakor nem megfelelő a hűtés, akkor a hevesen beinduló forrást nehéz mérsékelni. Célszerű induláskor a melegedés sebességét figyelni és 30°C elérésekor ennek megfelelően elkezdeni a visszahűtést. Amikor a forrás már magától mérséklő-

dik, a hűtést meg lehet szüntetni. A beadagolás befejezése után még 2 órát kevertetjük a kapott elegyet 25–30°C-on hűtés nélkül, majd metanolt (5 ml/g ciklopentanon) és tömény kénsavat (0,01 ml/ml metanol) keverünk hozzá. Ezt az elegyet 18 órán át forraljuk. A feldolgozás során a lehűlés után éterrel (5 ml/ml metanol) felhígítjuk, peroxidmentesre mossuk 10%-os nátriumszulfit-oldattal és semlegesre telített nátriumkarbonát- és telített nátriumklorid-oldatokkal. Nátrium-szulfáton történő szárítás és az azt követő szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk. A maradékot desztillációval tisztítjuk.

Fp.: 114°C/14 torr.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 3.60 (s, 3H, $-OCH_3$); 3.50(t, J=6Hz, 2H, $-CH_2OH$); 3.35 (s, 1H, -OH); 2.30 (m, 2H, $-CH_2C{=}O$); 0.90 (m, 4H,$-(CH_2)_2-$) ppm.

7-Hidroxi-heptánsav metilészter (46):

Az 5-hidroxi-pentánsav metilészter (**24**) előállítása alapján járunk el.

Fp.: 140-160°C/12 torr.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 3.70 (s, 3H, $-OCH_3$); 3.60 (t, J=6Hz, 2H, $-CH_2OH$); 3.20 (s, 1H, -OH); 2.30 (m, 2H,$-CH_2C{=}O$); 0.90 (m, 4H, $-(CH_2)_4-$) ppm.

11-Bróm-undekánsav (27) tisztítása:

Az itt leírt eljárás alkalmazására akkor van szükség, ha **27** barna színű, esetleg szúrós szagú.

A 11-bróm-undekánsavat (**27**; 100 g) feloldjuk éterben (1000 ml) és a teljes oldódás után aktív szenet (30 g) és vízmentes magnéziumszulfátot (30 g) keverünk hozzá. Az így kapott szuszpenziót 10 percig élénken kevertetjük, majd leszűrjük olyan G-3-as üvegszűrőn, amelyre előzőleg éterrel nedvesített magnéziumszulfát-réteget töltöttünk kb. 1,0–1,5 cm vastagságban. Ha a kapott szűrlet sárga lenne, akkor a szűrést ismételjük meg ugyanazon a rétegen. Ha a szűrés ismétlésével a sárga szín nem szüntethető meg, akkor folytassuk tovább az eljárást! A szűrletet vákuumban bepároljuk. Ekkor fehér port, vagy állás közben megszilárduló olajat kapunk.

A tiszta **27** olvadáspontja: 47–48°C.

Megjegyzés: Egyszerre 100 g-nál több **27**-et ne tisztítsunk!

11-Hidroxi-undekánsav (28):

Tisztított 11-bróm-undekánsavat (**27**; 1.0 ekv.) elszuszpendálunk 2 M-os nátriumhidroxid-oldatban (4.0 ekv.). A kapott szuszpenziót 5 órán át forraljuk élénk keverés közben. Az elegyet lehűtjük 25°C-ra és keverés közben annyi tömény sósavat adagolunk hozzá, hogy a vizes fázis pH-ja éppen savas legyen. Az így kapott elegyet egy éjszakán keresztül állni hagyjuk, majd a kivált csapadékot kiszűrjük és megszárítjuk vákuumban foszfor-pentoxid felett. Zsíros tapintású fehér port kapunk.

Op.: 69–70°C.

11-Hidroxi-undekánsav metilészter (29):

Vízmentes metanolban (5.0 ml/g **28**) elszuszpendálunk 11-hidroxi-undekánsavat (**28**) és a kapott elegyet keverés közben felforraljuk. A forró elegyhez keverés közben lassan hozzáadagolunk tömény kénsavat (0.5 ml/1.0–10.0 g **28**; 1.5 ml/11.0–100.0 g **28**; 5–10 ml/10.0–1000.0 g **28**; célszerű egy adott sarzsméret esetén kísérleti úton meghatározni!). Az elegyet 24 órán keresztül forraljuk. Közben időnként célszerű a pH-t ellenőrizni, végig enyhén savas legyen az elegy! Lehűtjük 25°C-ra és keverés közben telített nátriumkarbonát-oldattal semlegesítjük. A kivált csapadékot kiszűrjük az elegyből és a szűrletet vákuumban bepároljuk. Ha a bepárlás során még válna ki csapadék, akkor azt közben még kiszűrjük. A maradékot benzolban (2 ml/g maradék) elszuszpendáljuk és a keveréket vákuumban ismét bepároljuk. Ezt a lépést addig ismételjük, amíg a kidesztilláló benzol már nem zavaros. Halvány sárga olajat kapunk, amely állás közben megdermed.

Op.: 32°C.

11-Bróm-undekánsav metilészter (30):

Tisztított 11-bróm-undekánsavat (**27**; 1.0 ekv.) feloldunk keverés és melegítés közben vízmentes metanolban (10 ml/g **27**). Teljes oldódás után piridint (1.2 ekv.) adunk hozzá, majd lassan csepegtetve adagoljuk be folyamatos keverés mellett a szulfinil-(tionil)kloridot (1.2 ekv.). A kapott elegyet 3 órát forraljuk, majd lehűlés után vákuumban bepároljuk. A maradékot hexánban (20 ml/g **27**) elszuszpendáljuk és piridinmentesre, majd semlegesre mossuk 1 M sósav, 10%-os nátriumhidroxid- és telített nátriumklorid-oldatokkal. Nátrium-szulfáton történő szárítás, majd az azt követő szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk. Halvány sárga olajat kapunk.

10-undecén-1-ol (34):

Száraz tetrahidrofuránban (40 ml/g $LiAlH_4$) elszuszpendálunk lítium-tetrahidroaluminát(III)-ot (1.5 ekv.) és lassan csepegtetve élénk keverés és hűtés mellett hozzáadjuk 10-undecén-sav (**32**; 1.0 ekv.) THF-ban (1 ml/g **32**) készült oldatát, úgy, hogy az elegy az adagolás alatt mér-

sékelten forrjon. A kapott elegyet először szobahőmérsékleten egy órát kevertetjük, majd két órát forraljuk. Lehűtés után először vízzel (5.0 ml/g $LiAlH_4$) majd 10%-os sósavoldattal (5.0 ml/g $LiAlH_4$) bontjuk meg élénk keverés mellett. Éterrel extraháljuk, majd az extraktumot semlegesre mossuk 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát- és telített nátriumklorid-oldatokkal. Szárítás (Na_2SO_4), majd az azt követő szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk, a maradékot desztillációval tisztítjuk.

Fp.: 102°C/0.3 torr.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 5.84 (m, 1H, =CH-); 4.99 (m, 1H, $=H_{cisz}$CH-); 4.94 (m, 1H, $=HCH_{transz}$-); 3.63 (t, J=7Hz, 2H, $-CH_2O$-); 2.05 (m, 2H, $-CH_2C=$); 1.1–1.3 (m, 14H, $-(CH_2)_7$-) ppm.

*1,2,11-Trihidroxi-undekán (**35**):*

Hangyasavban (98%-os; 5 ml/g **34**) feloldunk 10-undecén-1-olt (**34**; 1.0 ekv.) és a 10°C-ra lehűtött elegyhez élénk keverés közben lassan csepegtetünk hidrogén-peroxidot (30%-os; 1.3 ekv.). Az elegy melegszik, az adagolás során a hőfokát tartsuk 30°C alatt. A kapott elegyet két órát kevertetjük 30°C-on, majd a hangyasav feleslegét vákuumban ledesztilláljuk. A maradékot 3 M nátriumhidroxid-oldatba (3.0 ekv.) öntjük és egy órát kevertetjük 100°C-on. 40°C-ra lehűtve az elegyet 3 M sósavoldatban (7 ml/g **34**) öntjük és alapos elkeverés után egy éjszaka állni hagyjuk. A kivált csapadékot kiszűrjük, vízzel átmossuk és foszforpentoxid felett vákuumban megszárítjuk. Fehér, kristályos anyagot kapunk.

Op.: 72–73°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 3.60–3.35 (m, 6H, $-OCH_2CH(O)$- + $-CH_2O$- + -OH); 1.3 (m, 16H, $-(CH_2)_8$-) ppm.

^{13}C-NMR (DMSO-d_6): 61.19 (C-1), 32.57 (C-2), 25.63 (C-3), 25.34 (C-8), 33.32 (C-9), 71.45 (C-10), 66.15 (C-11) ppm.

*10-Hidroxi-dekanál (**2f**):*

Benzolban (9 ml/g **35**) feloldunk 1,2,11-trihidroxi-undekánt (**35**; 1.0 ekv.) és az oldathoz adagolunk keverés közben ólom(IV)-acetátot (1.0 ekv.), úgy, hogy közben az elegy hőmérsékletét 30°C alatt tartjuk. A kapott szuszpenziót három órát kevertetjük szobahőmérsékleten majd leszűrjük. A szűrletet hexánnal (3.5 ml/ml benzol) felhígítjuk és semlegesre mossuk vízzel, 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát- és telített nátriumklorid-oldatokkal. Szárítás (Na_2SO_4), majd az azt követő szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk. Színtelen olajat kapunk, amely állás közben megdermed.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 9.8 (t, J=2Hz, 1H, -CHO); 3.6 (t, J=6Hz, 2H, $-CH_2$-); 2.45 (tt, J_1=7Hz, J_2=2Hz, 2H, $-CH_2C=O$), 1.3 (m, 14H, $-(CH_2)_7$-) ppm.

^{13}C-NMR (DMSO-d_6): 202.86 (C-1), 43.64 (C-2), 25.85 (C-8), 32.85 (C-9), 61.74 (C-10) ppm.

*9,10-Dihidroxi-sztearinsav (**40**):*

Hangyasavban (100%-os; 3 ml/g **39**) elkeverünk olajsavat (**39**; 1.0 ekv.) és a kapott oldathoz keverés közben lassan beadagoljuk a hidrogén-peroxidot (30%-os; 1.05 ekv.) szobahőmérsékleten. A kapott elegyet két órát kevertetjük 40°C-on. 5–10 perc keverés után az elegy elkezd melegedni és homogén lesz. Ha ez nem történne meg, az azt jelenti, hogy a reakció nem indult be. Ilyenkor célszerű leállítani a további műveleteket. 10–15 perc után az elegy magától felmelegszik 40°C-ra, eleinte még hűteni is kell, majd a második órában már fűtéssel lehet a megadott hőfokot biztosítani. A hangyasav feleslegét vákuumban ledesztilláljuk (célszerű a desztilláció alatt a levegő helyett nitrogéngázt átbuborékoltatni az elegyen), a maradékot 3 M nátriumhidroxid-oldatban (3.0 ekv.) elkeverjük és a kapott elegyet 100°C-on 3–4 órát kevertetjük. A 40–50°C-ra lehűtött elegyet 3 M sósavoldatba (3.5 ekv.) öntjük és egy éjjel állni hagyjuk. Ügyeljünk arra, hogy a vizes fázis pH-ja savas legyen. A kivált csapadékot leszűrjük, meleg (50°C) vízzel kloridmentesre mossuk és a levegőn megszárítjuk. Az így kapott sárgás anyagot 96%-os etanolból (1.8–2.5 ml/g csapadék) átkristályosítva, közben esetleg kevés aktív szénnel derítve fehér, kristályos anyagot kapunk.

Op.: 96–98°C.

*9,10-Dihidroxi-sztearinsav metilészter (**41**):*

Vízmentes metanolban (4 ml/g **40**) feloldunk keverés és melegítés közben 9,10-dihidroxi-sztearinsavat (**40**). Teljes oldódás után a forró oldathoz csepegtetünk keverés közben szulfinil-(tionil-)kloridot (0.1 ml/g **40**), úgy, hogy az elegy közben csak mérsékelten forrjon. A kapott elegyet három órát forraljuk, majd lehűtjük szobahőmérsékletre, és ha vált ki csapadék, azt kiszűrjük. A lehűtött elegyet, illetve szűrletet benzollal (2 ml/g **40**) hígítjuk. Ha nagyon sárga lenne, akkor aktív szenet (0.01 g/g **40**) keverünk hozzá és ismét leszűrjük. A kapott oldatot vákuumban bepároljuk. A maradék, ha nagyon sárga lenne és/vagy nem szilárdulna meg állás közben, ak-

kor először ismételjük meg a benzolos hígítást és aktív szenes derítést. Ezt legfeljebb kétszer ismételjük. Ha továbbra sem kapunk kristályos anyagot és/vagy a termék szúrós szagot áraszt, oldjuk fel éterben (20 ml/g termék) és az oldathoz keverés közben csepegtessünk trietilamint addig, amíg válik le fehér csapadék. A csapadékot szűrjük ki, a szűrletet vákuumban pároljuk be. Egy fehér, kristályos anyagot kapunk.

Op.: 64–66°C.

11. táblázat
Adatok a félszárazoszlop-kromatográfiához

	I	II	III	IV	V
A szűrő átmérője (mm)	200	120	90	65	40
TÖLTET: (g)					
Kieselgel 60[a]	500	200	100	30	10
Kiselgel HF[b]	500	200	100	30	10
Egy frakció térfogata (ml)[c]	160	80	60	30	8
Elválasztható minta mennyisége (g)[d]	30–50	10–30	1–10	1–5	0.1–1

[a] Oszlopkromatográfiához használt szilikagél (0.063–0.200 mm; 70–230 mesh).
[b] Vékonyréteg-kromatográfiához használt szilikagél
[c] A megadott mennyiség 5–30%-kal csökkenthető, vagy növelhető. Csökkentés esetén növekszik a frakciók száma és az elúció ideje, de javul az elválasztás hatékonysága. Növelés esetén ennek a fordítottja igaz!
[d] Nagymértékben függ a komponensek számától és R_f-értéküktől.

*8-Formil-oktánsav metilészter (**2i**):*

Vízmentes (!) benzolban (10 ml/g **41**) feloldjuk a 9,10-dihidroxi-sztearinsav-metilésztert (**41**; 1.0 ekv.; szükség esetén az oldószer mennyiségét növelni kell, mivel hidegen homogén oldattal lehet csak a reakciót jó termeléssel elvégezni) és élénk keverés közben ólom(IV)-acetátot (1.0 ekv.) adagolunk hozzá, olyan ütemben, hogy az elegy hőfoka 26–28°C között maradjon. A kapott elegyet addig kevertetjük 25–28°C-on, amíg VRK-s ellenőrzés alapján a reakció végbe nem megy.

– Ha VRK alapján az átalakulás leállna, ezt kisebb mennyiségű ólom(IV)-acetát (kb. 0.1 ekv.) hozzáadásával lehet újból megindítani és teljessé tenni.

– Ha VRK alapján az átalakulás végbe ment, az elegy nem tartalmazhat feleslegben lévő ólom(IV)-acetátot, mivel ebben az esetben a feldolgozás nehézkessé válik, csökken a termelés. A reagensfeleslegről úgy győződhetünk meg, hogy az elegy kis részletét kémcsőben vízzel összerázzuk. Ha két tiszta fázisra válik szét a kémcső tartalma, akkor fel lehet dolgozni. Ha barna, zavaros levet kapunk, ez a $Pb(OAc)_4$-felesleget jelzi. Ezt úgy távolíthatjuk el, ha az elegyhez pár gramm **41**-et adunk és 5–10 percig kevertetjük. Ezután ismét elvégezzük a próbát. Ezt addig ismételjük, amíg a barna szuszpenzió már nem keletkezik az ellenőrzés során.

12. táblázat
Gázkromatográfiás adatok

Vegyület	Oszlop	Oszlophőmérséklet (°C)	Retenciós idő (perc)
3a	A	90	25,9
4a	A	90	26,3
3b	A	90	81,3
4b	A	90	82,1
3c	A	90	51,2
4c	A	90	51,9
3d	B	160	5,9
4d	B	160	5,7
3e	B	150	12,7
4e	B	150	12,5
3f	B	160	10,3
4f	B	160	9,8
3g/3h	A	180	31,2
4g/4h	A	180	31,8
3i	B	140	18,6
4i	B	140	18,4
3j	B	130	10,1
4j	B	130	9,9
25	A	90	61,1
26	A	90	61,6
31a	B	160	8,5
31b	B	160	8,1
43a	B	150	14,1
43b	B	150	13,7
47a	B	130	17,3
47b	B	130	16,9

Készülék: PERKIN ELMER F22, FID detektorral
Detektor és injektor hőmérséklete: 200°C
Oszlop:
A: CPSIL 5CB kapilláris oszlop 50 m × 0.22 mm i.d., df = 0.15 μm
B: CPWAX 57CB kapilláris oszlop 25 m × 0.22 mm i.d., df = 0.15 μm

A feldolgozás folyamán először az elegyből kiszűrjük a csapadékot, ezt száraz benzollal jól átmossuk, majd a szűrletet semlegesre mossuk 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát- és telített nátriumklorid-oldatokkal. Magnézium-szulfáton történő szárítás, majd az azt követő szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk. A maradékot desztillációval tisztítjuk. A tisztítás során először a pelargon-aldehid (**42**) desztillál ki az elegyből, majd ezután a termék (**2i**).

Fp.: **42**: 46–48°C/0.2 torr; **2i**: 80–82°C/0.2 torr.

Az így előállított aldehidek (**42**, **2i**) mélyhűtőben jól tárolhatók.

Megjegyzés: A feldolgozás során a semlegesremosás fontos követelmény, elmaradása esetén a ledesztillált aldehid könnyen savkatalizált di- és trimerizációt szenved!

Félszárazoszlop-kromatográfia

Az oszlop elkészítése:

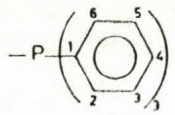
Egy üvegszűrőt (porozitása: 15–6.5 mikron) megtöltünk Kieselgél 60 (0.063–0.200 mm; 70–230 mesh, oszlopkromatográfiához használt töltet) és Kieselgel HF (vékonyréteg-kromatográfiához használt hordozó) 1:1 arányú keverékével, szárazon. A töltet mennyiségét a 11. táblázat mutatja.

A tisztítandó anyagot feloldjuk egy frakció térfogatának megfelelő eluensben és ráöntjük a töltetre. Vákuum segítségével az oldatot rászívatjuk a hordozóra. Nagyobb mennyiségű minta esetében azt több részre osztjuk és egymás után töltjük fel és szívatjuk rá az oszlopra.

Az elválasztás:

Az elúció során egy frakciónak megfelelő eluenst töltünk az oszlop tetejére és azt átszívatjuk a tölteten. Szedőcsere után ezt a műveletet megismételjük. Az első két–három adag eluens felöntése és átszívása során a töltet csak nedvesedik, ekkor nem kapunk frakciót még. Ennek gyűjtése ezután kezdődik a leírtak szerint. Az átszívatást addig folytatjuk, amíg a csepegés sebessége 1 csepp/1–2 sec.-re csökken le. Ekkor cserélünk szedőt.

13. táblázat
NMR adatok

Vegyületrész	^{1}H	^{13}C
-CHO	9.8	202.4–202.7
-CH_2-CHO	2.3	43.5–43.9
-$COOR$	–	174.1–174.3
-COOCH_3	3.6–3.7	51.0–51.2
-CH_2-COOR	2.2–2.3	24.9–29.7
-CH_2-OH	3.6	62.7–62.9
-OOC-CH_3	–	171.0–171.1
-OOC-CH_3	2.0	20.7–20.9
-CH_2-P^+Ph_3	3.5–4.1	19.5–21.6 ($J^{1'}_{CP}$= 52.4 Hz)
	7.8	C^1= 117.7 (J^1_{CP}= 83.7 Hz) C^2+C^6= 133.5 (J^2_{CP}= 10.1 Hz) C^3+C^5= 130.5 (J^3_{CP}= 12.5 Hz) C^4= 135.2 (J^4_{CP}= 3.0 Hz)
-CH=CH-	5.4	129.0–131.8
-CH_2-OAc	4.0	64.5–64.7
-CH_2-CH=CH-CH_2- (*cisz*)	2.0	27.1–27.3
-CH_2-CH=CH-CH_2- (*transz*)	2.0	32.0–32.3
-CH_2-Br	3.5–3.8	33.0–34.3

Készülék: VARIAN S-100 XL;
^{1}H: 100 MHz, ^{13}C: 25.2 MHz
Belső standard: TMS
Az adatok δ-értékek.

Összefoglalás

A Wittig-reakció szelektivitásának és kitermelésének a reakciókörülményektől történő függése vizsgálatát ismerteti a közlemény. A kísérletek során, mely_ek alapját a nonanál pentiltrifenil-foszfónium bromidból képzett ilidre történő addíciója képezte, a reakcióidőnek, az addíció hőmérsékletének hatását és az oldószer szerepét vizsgáltuk meg. Tanulmányoztuk a különböző bázisok szerepét is. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az alkálialkoxid-típusú bázisok alkalmazása során elérhető szelektivitás azonos, a kitermelés pedig jobb, mint a hagyományos bázisokkal (BuLi, NaHMDS, aminban oldott kálium) elért értékeknél. A toluol mint oldószer alkalmazása sok szempontból tűnt előnyösnek.

Megvizsgáltuk a reaktánsok előállításának lehetőségeit, különös tekintettel az aldehidekre. Itt az alkoholokból oxidációval történő gyakran használt módszereket (PDC, PCC, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3–SiO_2, aktivált DMSO, NMO/TPAP) néztük át alaposabban. A legjobb eredményt a PCC, az aktivált DMSO és az NMO adta.

A Wittig-reakció vizsgálata során szerzett tapasztalatokat feromonok (5(**Z**)-decén-1-il acetát; 11(**Z**)-tetradecén-1-il acetát; 3,13-oktadekadién-1-il acetátok; 9(**Z**)-tetradecén-1-il acetát és 7(**Z**)-dodecén-1-il acetát) szintézise során alkalmaztuk, ahol hasonló eredményeket értünk el.

A közlemény ismertet egy gyors és hatékony eljárást (félszáraz oszlopkromatográfia) termékek tisztítására.

Effects of reaction conditions on the stereoselectivity and yield of the Wittig reaction applied in the pheromone synthesis. Investigation of the formation of reagents for the Wittig coupling. *P. Vinczer, Z. Juvancz, L. Novák* and *Cs. Szántay*

The dependence of the selectivity and yield of Wittig coupling on the reaction conditions was investigated. During the experiments which were based on the addition of nonanal to ylide formed from pentyl triphenyl phosphonium bromide with base, the role of the temperature of addition, reaction time and solvent was studied. The effect of bases was investigated thoroughly. The results showed that the application of alkali alkoxide as base produced the same selectivity and higher yields than the use of common bases (BuLi; NaHMDS; potassium dissolved in amine). Toluene was the best solvent in many cases. The formation of reactants, especially aldehydes was investigated. Aldehydes were formed from alcohols by oxidation. The most often applied methods (PDC, PCC, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3–SiO_2, activated DMSO, NMO/TPAP) were studied thoroughly and the best results were achieved by the application of PCC, activated DMSO and NMO.

The results of the investigation of Wittig coupling were applied in the synthesis of pheromones (5(**Z**)-decen-1-yl acetate; 11(**Z**)-tetradecen-1-yl acetate; 3,13-octadecadien-1-yl acetates; 9(**Z**)-tetradecen-1-yl acetate and 7(**Z**)-dodecen-1-yl acetate).

A fast and efficient method is described for the purification of products by column chromatography (Semi Dry Column Chromatography = SDC).

IRODALOM

[1] A közlemény a következő angol nyelven megjelent közlemények összevont változata:
P. Vinczer, Z. Juvancz, L. Novák, Cs. Szántay: Acta Chimica Hungarica, *125*. 797. 1988.
P. Vinczer, Z. Juvancz, L. Novák, Cs. Szántay: Proc. Acad. Sci. Estonian SSR, Chem., *37*. 215. 1988.
P. Vinczer, L. Novák, Cs. Szántay: Org. Prep. Proced. Internat., *23*. 443. 1991.
A közlemény anyaga előadás formájában elhangzott: Universita di Pisa, Pisa, 1985. október 24., Olaszország
MTA Terpenoidkémiai Munkabizottság ülése, Balatonfüred, 1986. november 20.
Abo Akademi, Turku, 1989. augusztus 23., Finnország.
Unviersity of Helsinki, Helsinki, 1989. augusztus 29., Finnország.
Institute of Organic and Bioorganic Chemistry of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prága, 1990. szeptember 11., Csehszlovákia.
Central Drug Research Institute, Lucknow, 1992. január 31., India.
Indian Institute of Chemical Biology, Calcutta, 1992. február 4., India.
University Colleges of Science and Technology, Calcutta, 1992. február 5., India.
Department of Organic Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore, 1992. február 10., India.
School of Chemistry, Univesity of Hyderabad, Hyderabad, 1992. február 12., India.
A közlemény anyaga poszter formájában a következő konferenciákon lett bemutatva:
Vegyészkonferencia, Pécs, 1985. július 3-5.
IUPAC VIth International Conference on Organic Synthesis, Moszkva, 1986. augusztus 10-15., Szovjetúnió.
31st International Congress of Pure and Applied Chemistry, Szófia, 1987. július 13-18., Bulgária.

[2] *M.N. Inscoe, M. Beroza*: Insect-Behaviour Chemicals Active in Field Trials, In: Pest Management with Insect Sec Attractants. A.C.S. Symposium Series Vol. *23*, pp. 145-181 (Ed. M.Beroza) Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1976.

[3] *K. Mori*: Synthetic Chemistry of Insect Pheromones and Juvenil Hormones, In: Recent Developments in the Chemsitry of Natural Carbon Compounds. Vol. *9*. pp. 11-209 (Eds. R. Bognár, V. Bruckner, Cs. Szántay) Akadémiai Kiadó, Budpest, 1979.

[4] *H.J. Bestmann, O. Vostrowsky*: Chemistry of Insect Pheromones, In: Chemie der Plazenschutz- und Schädlingsbekampfungsmittel. Band *6*, pp. 29-100. (Ed. R. Wegler) Springer Verlag, Berlin, 1981.

[5] Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), *V/1b*, pp. 1-1308., Georg Thieme Verlag, 4. kiadás, Stuttgart, 1972.

[6a] *E.J. Corey, J.W. Suggs*: Tetrahedron Lett., 1975. 2647.

[6b] *F.A. Luzzio, F.S. Guziec, Jr.*: Org. Prep. Proced. Internat., *20*. 533. 1988.

[7] *A.J. Mancuso, D. Swern*: Synthesis, 165. 1981.

[8] *T.T. Tidwell*: Synthesis, 857. 1990.

[9] *T.T. Tidwell*: Org. React., *39*. 297. 1990.

[10] *A. Maercker*: Org. React., *14*. 270. 1965.

[11a] *P. Turnbull, K. Syhora, J.H. Fried*: J. Am. Chem. Soc., *88*. 4764. 1966.

[11b] *F. Bertini, P. Graselli, G. Zubiani, G. Cainelli*: Tetrahedron, *26*. 1281. 1970.

[11c] *I.T. Harrison, R.J. Rawson, P. Turnbull, J.H. Fried*: J. Org. Chem., *36*. 3515. 1971.

[11d] *K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki*: Tetrahedron Lett., 2417. 1978.

[11e] *K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki*: Bull. Chem. Soc. Japan, *53*. 1698. 1980.

[12] *P. Vinczer, G. Baán, Z. Juvancz, L. Novák, Cs. Szántay*: Synth. Commun., *15*. 1257. 1985.; Magy. Kém. Folyóirat, *96*. 515. 1990.

[13] *D. Villemin, P. Cadiot, M. Kutegan*: Synthesis, 230. 1984.

[14] *P. Vinczer, T. Kovács, L. Novák, Cs. Szántay*: Org. Prep. Proced. Internat., *21*. 232. 1989.

[15] *D.N. Brattesani, C.H. Heathcock*: Synth. Commun., *3*. 245. 1973.

[16] *E.J. Corey, L.R. Fuchs*: Tetrahedron Lett., 3769. 1972.

[17] *H.J. Bestmann, H. Frey*: Liebigs Annalen, 2061. 1980.

[18] *H.J. Bestmann, K. Li*: Chem. Ber., *115*. 828. 1982.

[19] *D. Cram, N.L. Allinger*: J. Am. Chem. Soc., *78*. 2518. 1956.

[20] *R. Rossi, A. Carpita*: Synthesis, 561. 1977.
[21] *O. Kamm, C.S. Marvel*: Org. Synth. Coll. Vol. *1.* 25. 1948.
[22a] *G.A. Wiley, R.L. Hershkowitz, B.M. Rein, B.C. Chung*: J. Am. Chem. Soc., *86.* 964. 1964.
[22b] *G.A. Wiley, B.M. Rein, R.L. Hershkowitz*: Tetrahedron Lett., 2509. 1964.
[23a] Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Band *V/4*, pp. 387-400., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1960.
[23b] *J.B. Cloke, R.J. Anderson, J. Lachmann, G.E. Smith*: J. Am. Chem. Soc., *53.* 2791. 1931.
[23c] *G.R. Noller, R. Dinsmore*: Org. Synth., Coll. Vol., *2.* 358. 1943.
[24] *K. Friedrich, H.G. Hennig*: Chem. Ber., *92.* 2756. 1959.
[25] *B.E. Maryanoff, A.B. Reitz*: Chem. Rev., *89.* 863. 1989.
[26] *A.M. Moiseenkov, B. Schaub, C. Margot, M. Schlosser*: Tetrahedron Lett., 305. 1985.
[27] *C.R. Gentry, M. Beroza, J.L. Blythe*: Environ. Entomol., *4.* 227. 1975.
[28] *C.R. Gentry, M. Beroza, J.L. Blythe, B.A. Bierl*: Environ. Entomol., *4.* 822. 1975.
[29] *H. Arn, B. Delley, M. Baggiolini, P.J. Charmillot*: Entomol. Exp. Appl., *19.* 139. 1976.
[30] *T.H. Chan, K. Kougmaglo*: Tetrahedron Lett., *27.* 883. 1986.
[31] *S. Trippett*: Quart. Rev., *17.* 406. 1963.
[32] *A. Maercker*: Org. React., *14.* 270. 1965.
[33] *A.W. Johnson*: Ylide Chemistry, Acad. Press, New York, 1966.
[34] *M. Schlosser*: The Stereochemistry of the Wittig Reaction, In: Topics in Stereochemistry, Vol. *5.*, pp.1-30. (Eds. E.L. Eliel and N.L. Allinger) John Wiley and Sonc Inc., New York, 1970.
[35] *J. Reucroft, P.G. Sammes*: Quart. Rev., *25.* 135. 1971.
[36] *J.S. Boutagy, R.E. Thomas*: Chem. Rev., *74.* 87. 1974.
[37] *W.S. Wadsworth, Jr.*:Org. React. *25.* 73. 1977.
[38] *H.J. Bestmann*: Pure Appl. Chem., *51.* 515. 1979.
[39] *H.J. Bestmann*: Pure Appl. Chem., *52.* 771. 1980.
[40] *M. Schlosser*: Chem. Lab und Betrieb, *33.* 259. 1982.
[41] *B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, B.A. Duhl-Emswiler*: J. Am. Chem. Soc., *107.* 217. 1985.
[42] *B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, M.S. Mutter, R.R. Inners, H.R. Almond, R.R. Whittle, R.A. Olofson*: J. Am. Chem. Soc., *108.* 7664. 1986.
[43] *G. Ohloff, G. Vial, Y. Näf, M. Pawlak*: Helv. Chim. Acta, *60.* 1161. 1977.
[44] *M. Schlosser, B. Schaub*: J. Am. Chem. Soc., *104.* 5821. 1982.
[45] *R.J. Anderson, C.A. Henrick*: J. Am. Chem. Soc., *97.* 4327. 1975.
[46] *D.W. Allen*: J. Chem. Res. (S), 384. 1980.
[47] *C. Sreekumar, K.P. Darst, W.C. Still*: J. Org. Chem., *45.* 4260. 1980.
[48] *H.J. Bestmann*: Bull. Soc. Chim. Belg., *90.* 519. 1981.
[49] *E. Vedejs, K.A.J. Snoble*: J. Am. Chem. Soc., *95.* 5778. 1973.
[50] *E. Vedejs, K.A.J. Snoble, P.L. Fuchs*: J. Org. Chem., *38.* 1175. 1973.
[51] *E. Vedejs, G.P. Meier, K.A.J. Snoble*: J. Am. Chem. Soc., *103.* 2823. 1981.
[52] *E. Vedejs, H.W. Fang*: J. Org. Chem., *49.* 210. 1984.
[53] *M. Schlosser, B. Schaub, J. Oliveira-Neto, S. Jeganathan*: Chimia, *40.* 244. 1986.
[54] *B. Schaub, S. Jeganathan, M. Schlosser*: Chimia, *40.* 246. 1986.
[55] *E. Vedejs, T. Fleck, S. Hara*: J. Org. Chem., *52.* 4637. 1987.
[56] *E.G. McKenna, B.J. Walker*: Tetrahedron Lett., *29.* 485. 1988.
[57] *B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, D.W. Graden, H.R. Almond,Jr.*: Tetrahedron Lett., *30.* 1361. 1989.
[58] *R. Ideses, A. Shani*: Tetrahedron, *45.* 3523. 1989.
[59] *E. Vedejs, C.F. Marth*: J. Am. Chem. Soc., *111.* 1519. 1989.
[60] *E. Vedejs, T. Fleck*: J. Am. Chem. Soc., *111.* 5861. 1989.
[61] *W.J. Ward,Jr, W.E. McEwen*: J. Org. Chem., *55.* 493. 1990.
[62] *E. Vedejs, C.F. Marth*: J. Am. Chem. Soc., *112.* 3905. 1990.
[63] *Z. Liu, M. Schlosser*: Tetrahedron Lett., *31.* 5753. 1990.
[64] *H. Yamataka, K. Nagareda, T. Hanafusa, S. Nagase*: Tetrahedron Lett., *30.* 7187. 1989.
[65] *M. Tsukamoto, M. Schlosser*: SYNLETT, 605. 1990.
[66] *B.E. Maryanoff, A.B. Reitz*: Chem. Rev., *89.* 863. 1989.
[67] *M. Schlosser, K.F. Christmann*: Justus Liebigs Annalen Chem., *708.* 1. 1967.
[68] *M. Schlosser, H.B. Tuong, J. Respondek, B. Schaub*: Chimia, *37.* 10. 1983.
[69] *M. Schlosser, K.F. Christmann*: Angew. Chem., Int. Ed. Engl., *4.* 689. 1965.
[70] *L.D. Bergelson, L.I. Barsukov, M.M. Shemyakin*: Tetrahedron, *23.* 2709. 1967.
[71] *M. Schlosser, K.F. Christmann, A. Piskala*: Chem. Ber., *103.* 2814. 1970.
[72] *R.G. Pearson*: J. Am. Chem. Soc., *85.* 3533. 1963.
[73] *T.-L. Ho*: Chem. Rev., *75.* 1. 1975.
[74] *T.-L. Ho*: Tetrahedron, *41.* 3. 1985.
[75] *D. Seyferth, W.B. Hughes, J.K. Heeren*: J. Am. Chem. Soc., *84.* 1764. 1962.
[76] *D. Seyferth, W.B. Hughes, J.K. Heeren*: J. Am. Chem. Soc., *87.* 3467. 1965.
[77] *B. Schaub, M. Schlosser*: Tetrahedron Lett., 1623. 1985.
[78] *A.D. Buss, S. Warren*: J. Chem. Soc. Perkin Trans. I., 2307. 1985.
[79] *L. Hey, C.K. Ingold*: J. Chem. Soc., 531. 1933.
[80] *K. Friedrich, H.-G. Hennig*: Chem. Ber., *92.* 2944. 1959.
[81] *G. Wittig, W. Haag*: Chem. Ber., *88.* 1654. 1955.
[82] *G.W. Fenton, C.K. Ingold*: J. Chem. Soc., 2342. 1929.
[83] *A. Mondon*: Liebigs Annalen Chem., *603.* 115. 1957.
[84] *M. Grayson, P.T. Keough*: J. Am. Chem. Soc., *82.* 3919. 1960.
[85] *C.B. Parisek, W.E. McEwen, C.A. van der Werf*: J. Am. Chem. Soc., *82.* 5503. 1960.
[86] *H.J. Bestmann, H. Häberlein, I. Pils*: Tetrahedron, *20.* 2079. 1964.
[87] *Sztruhár Szilvia*: Diplomamunka, MTA KKKI - BME Szerves Kémia Tanszék, Budapest, Témavezető: Vinczer Péter és Novák Lajos, 1991.
[88] *E.J. Corey, G. Schmidth*: Tetrahedron Lett., 399. 1979.
[89] *S. Agarwal, H.P. Tiwari, J.P. Sharma*: Tetrahedron, *46.* 4417. 1990.
[90] *Y. Cheng, W. Liu, S. Chen*: Synthesis, 223. 1980.
[91] *Vinczer P., Baán G., Novák L., Szántay Cs.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 128. 1990.
[92] *D. Landini, F. Montanari, F. Rolla*: Synthesis, 134. 1979.
[93] *D. Pletcher, S.J.D. Tatt*: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II., 788. 1979.
[94] *Y.S. Rad, R. Filler*: J. Org. Chem., *39.* 3304. 1974.

95 *E. Santaniello, F. Ponti, A. Mazocchi*: Synthesis, 534. 1978.

96 *J.D. Lou, Y.Y. Wu*: Chem. & Ind., 531. 1987.

97 *D.F. Taber, J.C. Amedio,Jr., K.Y. Jung*: J. Org. Chem., *52.* 5621. 1987.

98 *K. Omura, D. Swern*: Tetrahedron, *34.* 1651. 1978.

99 *W.P. Griffith, S.V. Ley*: Aldrichimica Acta, *23.* 13. 1990.

100 *H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, K.-H. Koschatzky, H. Platz, Th. Brosche, I. Kantardjiew, M. Rheinwald, W. Knauf*: Angew. Chem., *90.* 815. 1978.

101 *Cs. Szántay, L. Novák, M. Tóth*: Belg. Pat., 897 483. 1982.; Hung. Pat. Appl., 2569. 1982.

102 *Ch. Löfstedt, J.N.C. van der Pers, J. Löfqvist, B.L. Lanne, M. Appelgren, G. Bergström, B. Thelin*: J. Chem. Ecol., *8.* 1305. 1982.

103 *G.F. Woods*: Org. Synth. Coll., *3.* 470. 1955.

104 *L.E. Schniepp, H.H. Geller*: J. Am. Chem. Soc., *68.* 1646. 1946.

105 *P. Vinczer, Z. Juvancz, L. Novák, Cs. Szántay*: Org. Prep. Proced. Internat., *21.* 344. 1989.

106 *P. Vinczer, Z. Juvancz, L. Novák, Cs. Szántay*: Acta Chimica Hungarica, *127.* 581. 1990.

107 *J.A. Klun, T.A. Brindley*: J. Econ. Entomol., *63.* 779. 1970.

108 *J.A. Klun, O.L. Chapman, K.C. Mattes, P.W. Wojtkowski, M. Beroza, P.A. Sonnet*: Science, *181.* 661. 1973.

109 *W.L. Roelofs, H. Arn*: Nature, *219.* 513. 1968.

110 *Y. Tamaki, H. Noguchi, T. Yushima*: Appl. Entomol. Zool., *6.* 139. 1971.

111 *J.R. Miller, T.C. Baker, R.T. Cardé, W.L. Roelofs*: Science, *192.* 140. 1976.

112 *A.S. Hill, R.T. Cardé, A. Comeau, W. Bode, W.L. Roelofs*: Environ. Entomol., *3.* 249. 1974.

113 *J.H. Tumlinson, C.E. Yonce, R.E. Doolittle, R.R. Heath, C.R. Gentry, E.R. Mitchell*: Science, *185.* 614. 1974.

114 *S. Voerman, A.K. Minks, G. Vanwetswinkel, J.H. Tumlinson*: Entomol. Exp. Appl., *23.* 301. 1978.

115 *Y. Tamaki, T. Yushima, M. Oda, K. Kide, T. Yabuki, J.H. Tumlinson*: Research Report on the Utilization of Sex Pheromones, 1977, Japan Assoc. Plant Protection.

116 *K. Yaginuma, M. Kumakura, Y. Tamaki, T. Yushima, J.H. Tumlinson*: Appl. Entomol. Zool., *11.* 266. 1976.

117 *A.A. Sekul, A.N. Sparks*: J. Econ. Entomol., *60.* 1270. 1967.

118 *A. Minks, S. Voerman*: Entomol. Exp. Appl., *16.* 541. 1973.

119 *M. Tóth, J. Jakab, L. Novák*: Z. Angew. Entomol., *90.* 505. 1980.

120 *M. Tóth, G. Szőcs, B. Majoros, T.E. Bellas, L. Novák*: J. Chem. Ecol., *9.* 1317. 1983.

121 *I. Újváry, A. Kis-Tamás, L. Novák*: J. Chem. Ecol., *11.* 113. 1985.

122 *R.S. Berger*: Ann. Entomol. Soc. *59.* 767. 1966.

123 *J.H. Tumlinson, E.R. Mitchell, S.M. Browner, D.A. Lindquist*: Environ. Entomol., *1.* 466. 1972.

124 *P. Vinczer, L. Novák, Cs. Szántay*: Org. Prep. Proced. Internat., *23.* 443. 1991.

125 *L.M. Harwood*: Aldrichimica Acta, *18.* 25. 1986.

126 *J.F. Coll, B.F. Bowden*: J. Nat. Prod., *49.* 934. 1986.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1990. II. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VI. 13.

Cisz - transz-$[Co(diamin)_2XY]^{n+}$ típusú komplexek színképi sajátságairól, különös tekintettel az oldószerhatásra

CSÁSZÁR József

József Attila Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Rerrich Béla tér, Pf. 105.

A *cisz – transz*-$[Co(diamin)_2XY]^{n+}$ típusú komplex izomerek látható színképének[1–5], izomerizációs[6–10] és helyettesítési[11–16] reakcióinak irodalma gazdag. Az utóbbi években mind több dolgozat jelent meg az átmenetifém-komplexek színképének oldószerfüggéséről[17–20] is. Munkánk célja — ezen témakörhöz kapcsolódva — Co(III) központi iont tartalmazó izomerpárok látható színképének tanulmányozása volt, különös tekintettel az oldószerhatásra.

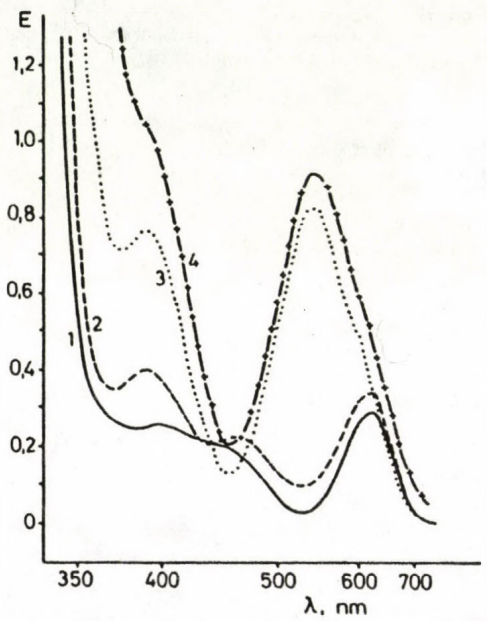
Kísérleti rész

A komplexeket irodalmi leírások[21] alapján állítottuk elő. Az oldószerek spektroszkópiai tisztaságúak voltak. A színképeket SPECORD UV–VIS spektrofotométeren mértük a 330–800 nm tartományban, $1–2\cdot10^{-2}$ mol/dm^3 koncentrációjú oldatokkal; a kinetikai jellegű méréseket 298–333 K közötti hőmérsékleten, 0–24^h intervallumban végeztük. A közölt színképek és intenzitásadatok $t = 0$ időre (E_0) extrapoláltak; E_∞-ként a 24^h elteltével mért abszorbanciát vettük.

Eredmények

Cisz-transz-[Coen$_2$XY]$^{n+}$ izomerek látható színképe.

A C_{2v}, illetve D_{4h} szimmetriájú *cisz-*, illetve *transz*-Co(III)-komplexek színképében a ligandumtérelmélet[22,23] szerint négy közepes intenzitású d–d sávot várunk, amelyek a $^1E_g^+ \leftarrow {}^1A_{1g}[\nu_1(I)]$, $^1A_{2g} \leftarrow [\nu_1(II)]$, $^1B_{2g} \leftarrow [\nu_2(I)]$, $^1E_g^- \leftarrow [\nu_2(II)]$ Laporte-tiltott átmeneteknek felelnek meg. Az elmélet szerint tehát az oktaéderes alakra jellemző sávok két–két komponensre hasadnak fel. Ezzel szemben a ν_2 sáv felhasadása nem észlelhető, a ligandumok saját elnyelése a legtöbb esetben elfedi ezt a sávot. A ν_1 sáv kisebb energiájú oldalán általában csak gyenge deformáció figyelhető meg, de néhány komplexnél a részsávok helyzete görbeanalízissel meghatározható, ritkán jelentős mértékben el is különülnek.



1. ábra

A [Coen$_2$Cl$_2$]Cl izomerpár látható színképe: 1: transz, vízben; 2: transz, metanolban; 3: cisz, vízben, 4: cisz, metanolban.$c = 1.01\cdot10^{-2}$ mol/dm^3; $d = 1.0$ cm. A színképek a $t = 0$ időre extrapolált abszorbanciák alapján korrigáltak.

Az izomerpárok színképe a fentiek alapján nagymértékben különbözik egymástól (1. ábra). A *cisz*-izomereknél a ν_1 sáv összetett voltát csak gyenge inflexió jelzi, a *transz*-[Coen$_2$Cl$_2$]$^+$ esetében e sáv két részsávja 100–150 nm-rel el is különül (1. táblázat). Ha az oktaéderes alakra jellemző sáv felhasad, a felhasadás mértéke a *transz*-alaknál kb. kétszer nagyobb, mint a *cisz*-alaknál[22]; nagyjából ez tükröződik a számított *Dt* (és *Ds*) paraméterek értékeiben is. A *transz*-izomer sávjai mindig kisebb intenzitásúak, mint a *cisz*-izomeré, ugyanis az előbbi rendelkezik szimmetriacentrummal, az utóbbi nem[22].

Sajnos csak az 1. táblázatban szereplő néhány oldószer és DMSO oldják elfogadható mértékben a vizsgált vegyületeket. Ezekben az oldószerekben lényegében azonos, vagy nagyon hasonló színképszerkezeteket mérhetünk csaknem minden vegyületnél, de teljesen eltérő színképi sajátságokat tapasztalunk két esetben, a *transz-*

$[Coen_2Cl_2]Cl$ és *transz*-$[Coen_2Br_2]Br$ komplexeknél. E két vegyületnél a *transz*-alakra jellemző sáv — főleg a $\nu_1(I)$ — nem azonosítható, 640–680 nm körül egy új, nagyintenzitású összetett sáv jelenik meg[9] (2. ábra); a kérdésre a későbbiekben visszatérünk.

A számított ligandumtérparaméterek (Dq, Dt, Ds, B; 1. táblázat) jelzik, hogy az ismert és általánosan használt, de jelentős elhanyagolásokat tartalmazó függvények[24] csak közelítően alkalmasak a komplexek tényleges szimmetria- és energiaviszonyainak figyelembevételére. Például a *transz*-$[Coen_2Cl_2]Cl$ komplexnél a nefelauxetikus-hányados értéke $\beta = 0.44$, ami azt jelenti, hogy e komplexekben a kötések kb. 44%-ban ionosak. Ezzel szemben magkvadrupólusmomentum mérések[25] alapján a fenti komplexben a Co–Cl kötések kb. 75%-ban ionosak. Annak ellenére, hogy az előbbi adat oldott komplexre, az utóbbi egykristályra vonatkozik, az eltérés rendkívül nagy.

1. táblázat

Cisz–transz izomerpárok színképadatai és számított ligandumtér-paraméterei

transz X_2	oldószer	ν_1 (I)	ν_1 (II)	ν_2	Dt^*	B^*	Dq^X
NO_2^-	H_2O[2]	430(2.27)			−413		3255
	DMFA	437(2.31)			−328		3084
	MeOH	436(2.22)			−340		3126
NH_3	H_2O[4,5]	467(1.77)		336(1.73)	8	523	2518
	DMFA	475(1.89)		341(1.78)	88	552	2374
	MeOH	469(1.81)		337(1.75)	29	525	2482
NCS^-	H_2O[1]	505(2.44)			377		1874
	DMFA	514(2.28)			456		1735
	MeOH	527(2.13)			566		1543
H_2O	H_2O[3]	545(1.52)	441(1.57)	349(1.73)	354	579	1913
	DMFA	552(1.71)	448(1.62)	352(1.86)	381	574	1866
	MeOH	547(1.59)	443(1.60)	349(1.76)	362	582	1899
Cl^-	H_2O	613(1.43)	480(1.45)	393(1.40)	587	464	1506
	DMFA	612(2.16)	480(1.65)	393(1.53)	587	464	1506
		681(2.35)					
	MeOH	613(1.53)	463(1.35)	391(1.60)	587	472	1506
Br^-	H_2O[1]	658(1.73)			715		1283
	DMFA	654(1.74)	550(1.35)		687		1316
		689(2.08)					
	MeOH	648(1.67)	560(1.40)		688		1329
cisz X_2							
NO_2^-	H_2O[2]	435(2.26)			−352		3429
	DMFA	445(2.28)			−234		3130
	MeOH	450(2.03)			−177		2981
NH_3	H_2O[4,5]	467(1.79)			8		2512
	DMFA	472(1.86)			60		2379
	MeOH	470(1.80)			40		2431
NCS^-	H_2O[1]	491(2.53)			248		1902
	DMFA	511(2.48)			430		1438
	MeOH	518(2.26)			490		1286
H_2O	H_2O[3]	495(1.85)		355(1.82)	143	472	2169
	DMFA	504(1.98)		363(1.92)	184	448	2065
	MeOH	498(1.96)		358(1.86)	156	462	2136
Cl^-	H_2O	537(1.95)		392(1.84)	323	231	1711
	DMFA	544(1.97)		~430	351	390	1640
	MeOH	537(1.96)		~390	323	231	1711
Br^-	H_2O[4]	552(2.04)		~410	381	323	1563
	DMFA	563(2.02)		~410	421	337	1461
	MeOH	559(1.95)		~405	407	351	1497

* cm^{-1}-ben

1. táblázat folytatása

transz X	Y	oldószer	ν_1 (I)	ν_1 (II)	ν_2	Dt^*	B^*	Dq^Y	Dq^X
NH_3	Cl^-	H_2O	529(1.62)	453(1.28)		291		1548	2480
		DMFA	nem oldódik						
		MeOH	533(1.69)	458(1.37)		307		1492	2424
NH_3	Br^-	H_2O	544(1.71)	452(1.30)		351		1338	2470
		DMFA	nem oldódik						
		MeOH	549(1.80)	454(1.33)		370		1271	2403
NCS^-	Cl^-	H_2O	543(2.05)			347		1712	2284
		DMFA	550(2.12)			374		1617	2189
		MeOH	544(2.11)			351		1698	2270
NCS^-	Br^-	H_2O	571(2.09)	500		450		1351	2123
		DMFA	572(2.10)	500(1.80)		453		1342	2114
		MeOH	579(2.07)	510		478		1254	2026
NO_2^-	Cl^-	H_2O	472(1.89)			60		1796	3288
		DMFA	481(?)			151		1478	2970
		MeOH	476(?)			101		1653	3145
NCS^-	NO_2^-	H_2O	475(2.03)			91		2508	1688
		DMFA	480(2.09)			140		2436	1516
		MeOH	473(?)			70		2681	1761
cisz X	Y								
NH_3	Cl^-	H_2O	527(1.86)	457(1.36)	333(1.87)	283	642	1554	1903
		DMFA	nem oldódik						
		MeOH	528(1.77)	~480	367(1.88)	287	467	1540	1890
NH_3	Br^-	H_2O	540(1.92)	462(1.43)		335		1372	1797
		DMFA	nem oldódik						
		MeOH	544(1.98)	~470		351		1316	1741
NCS^-	Cl^-	H_2O	504(2.20)			368		1392	1606
		DMFA	511(2.22)			430		1175	1389
		MeOH	508(2.18)			403		1269	1484
NCS^-	Br^-	H_2O	506(2.26)			386		1597	1790
		DMFA	508(2.33)			403		1537	1730
		MeOH	508(2.29)			403		1537	1730
NO_2^-	Cl^-	H_2O	504(1.95)	458(1.95)		184		1691	2250
		DMFA	nem oldódik						
		MeOH	nem oldódik						
NCS^-	NO_2^-	H_2O	473(2.32)			70		2435	2090
		DMFA	472(2.37)			60		2470	2187
		MeOH	482(?)			161		2116	1771

* cm^{-1}-ben

Az 1. táblázat utolsó oszlopai a $Dq^{X,Y}$-értékeket adják; tendenciaként figyelhető meg, hogy értékük az oldószer relatív permittivitásának növekedésével csökken. A $Dq[(NH_3)_5X]$–$Dq[en_2X_2, en_2XY]$ összefüggések közel lineárisak, az egyenesek meredekségei a

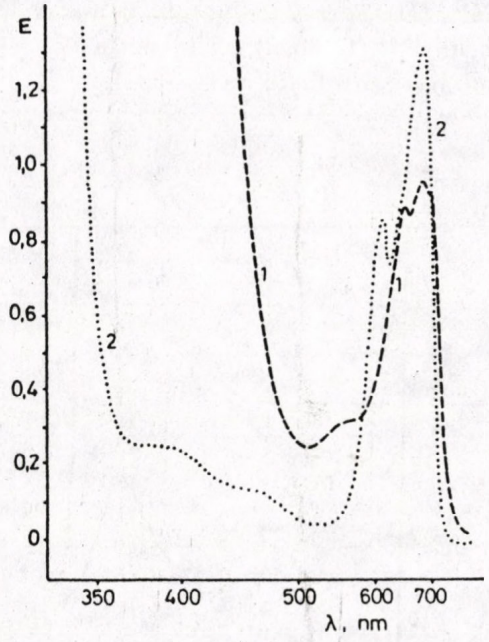
cisz-en_2X_2 > *cisz*-en_2XY > *transz*-en_2XY > *transz*-en_2X

sorban változnak. A különbségeket a *cisz*-, illetve *transz*-helyzetben levő ligandumok elektrosztatikus kölcsönhatása mellett azok sztérikus hatásával is magyarázhatjuk.

A Dt (és Ds), valamint a Dq értékek között a megfelelő függvények egyértelmű kapcsolatot jeleznek. Valóban, vegyületeinknél a $Dq[cisz,transz\text{-}X_2]$–$Dt$ és a $Dq[cisz,transz\text{-}XY]$–$Dt$ ábrázolások jó egyezéssel lineáris kapcsolatot adnak; az egyenesek a *cisz–cisz*, illetve a *transz–transz* pároknál párhuzamosak és nem sokban különböznek egymástól. A *cisz*-, illetve *transz*-vegyületpárok (X_2 + XY) átlag adatai alapján a Dq számítására a $Dq(cisz) = -2.5 \cdot Dt + 2500$ és $Dq(transz) = -2.125 \cdot Dt + 2650$ összefüggéseket kapjuk, azaz a vizsgált vegyületcsoportnál növekvő Dt (és Ds)-vel azaz a molekulaszimmet-

ria növekvő torzulásával, a ν_1 sáv növekvő felhasadásával a Dq értékek csökkennek.

E vegyületcsoport tagjainak színképi sajátságait nem lehet úgy tárgyalni, hogy ne vennénk figyelembe az oldószer jelenlétében bekövetkező változásokat, elsősorban a spontán szolvolitikus folyamatokat. Valamennyi vizsgált komplex látható színképe jelentős időfüggést mutat, ami elsősorban helyettesítési reakciókkal függ össze. Tapasztalataink szerint ezek a folyamatok minden oldószerben (amelyek oldják a kérdéses komplexet) és minden komplexnél végbemennek, de a folyamatok sebessége, az észleléshez szükséges optimális hőmérséklet, a folyamat mechanizmusa komplexenként és oldószerenként különbözhet. Az akvotizáció mechanizmusával foglalkozó irodalomból[10,11,16,26–29] kitűnik, hogy nem lehet minden Co(III)-komplexre, illetve minden oldószerre érvényes általános mechanizmust megadni, gyakran más típusú folyamatok párhuzamos lejátszódása is zavarja a képet (izomerizáció, disszociáció, stb.).



2. ábra

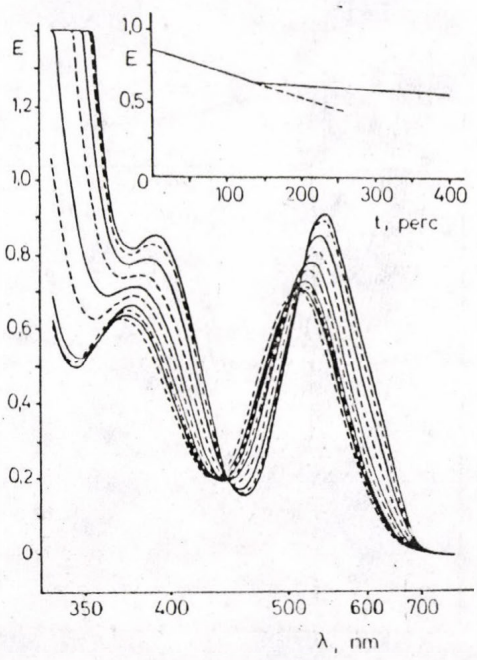
DMF-os oldatok látható színképe.

1: transz-$[Coen_2Br_2]^+$, $c = 6.4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3, d = 2 cm;

2: transz-$[Coen_2Cl_2]^+$, $c = 5.2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3, d = 0.5 cm.

A színképek felvételét az oldás megkezdését követően 3 perc múlva kezdtük.

Az oldószer és az idő hatását a vizes és a metanolos oldatok példáján mutatjuk be. A *cisz*-$[Coen_2Cl_2]Cl$ vizes oldata $T = 293$ K-en a 3. ábrán látható görbesorozatot adja. A jellemző sávok a nagyobb energiák felé tolódnak



3. ábra

A *cisz*-$[Coen_2Cl_2]Cl$ látható színképének változása az idővel, vizes oldatban, $c = 1.02 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3, $d = 1.0$ cm, $T = 298 \pm 0.2$ K, t = (csökkenő E-vel) 0, 10, 35, 70, 110, 140, 200, 260, 380, 1440 perc.

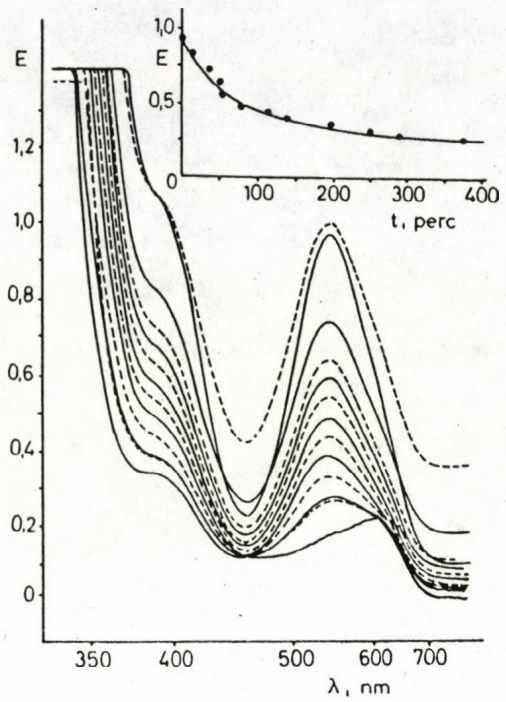
el, az intenzitásuk időben csökken; 440 és 510 nm-nél két izobesztikus pont van. A 24^h múlva mért színkép csaknem azonos a kristályos *cisz*-$[Coen_2(H_2O)_2]^{3+}$ komplex vizes oldatának színképével. Az $E - t$ diagram két, kismértékben eltérő hajlásszögű egyenest ad. Az egyszerű grafikus ábrázolásból elfogadható pontossággal $k = 1.14 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1} számítható, amely jól egyezik az irodalomban[10,11] található értékekkel. Ha az első szakaszt a

$$[Coen_2Cl_2]^+ + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [Coen_2 \cdot H_2O \cdot Cl]^{2+} + Cl^-$$

egyensúlyi folyamathoz rendeljük, számítógépes analízissel* a sebességi állandókra $k_1 = 7.73 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1}, illetve $k_{-1} = 6.01 \cdot 10^{-3}$ mol^{-1}sec^{-1} adódott. Vizes oldatban az izomeráció lehetősége elhanyagolható, az csak kb. 370 K körül megy végbe[6].

Teljesen más képet kapunk ugyanezen komplexnél metanolos oldatban (4. ábra). A ν_1 sáv intenzitása csökken és 615 nm táján fokozatosan kialakul egy új sáv, amely a *transz*-alakra jellemző. Az $E - t$ összefüggés nem lineáris és jól látszik, hogy kb. 80 perc elteltével a metanolízis mellett az izomeráció is megindul, kezd kialakulni a *transz* alak jellemző sávja. Egy metanolmolekula

* A számítógépes értékelésért köszönetet mondok *Peintler Gábornak* (JATE Fizikai Kémiai Tanszék)



4. ábra

A *cisz*-$[Coen_2Cl_2]Cl$ látható színképének változása az idővel, metanolos oldatban, $c = 1.02 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3, $T = 298 \pm 0.2$ K, $d = 1.0$ cm, $t =$ (csökkenő E-vel) 0, 5, 25, 35, 45, 55, 80, 110, 140, 200, 290, 380, 1440 perc.

beépülése a koordinációs övbe lehetséges, hiszen a *cisz*-$[Coen_2(CH_3OH)\cdot Cl]^{2+}$ ismert[12], izolálható vegyület. Jóval bonyolultabb a kép a DMF-os oldatoknál, itt a szolvolízis mellett izomerizáció is végbemegy és ehhez járul még a központi ion valószínű redukciójával járó új színképi jelenség is.

A szolvatáció sebessége nagyon eltérő lehet; leggyorsabb a folyamat vizes oldatban, a többi oldószernél a sebességi állandók nagyságrendekkel különbözhetnek; mind az aktiválási energia, mind az aktiválási entrópia a $H_2O < CH_3OH <$ DMF sorban változik (2. táblázat).

2. táblázat

A cisz-$[Coen_2Cl_2]^+$ szolvolitikus reakcióinak kinetikai és termodinamikai jellemzői[10,11]

oldószer	$k \cdot 10^5$ sec^{-1}	E_a kJ/mol	$\Delta H^{\neq}$ kJ/mol	$\log A$ sec^{-1}	$-\Delta S^{\neq}$ J·K^{-1}
H_2O	24.0	92.1	89.6	12.5	13.9
MeOH	0.57	95.5	93.0	11.5	33.3
DMF	0.16	96.7	94.2	10.7	48.1

Az elmondottak alapján megállapítható, hogy

a) a komplexek jellemző sávjai a spektrokémiai sornak megfelelően helyezkednek el és az oldószerek lényegesen nem változtatják meg a színképszerkezetet, a λ_a-értékek a vegyületek többségénél a $H_2O < CH_3OH <$ DMF sorban változnak;

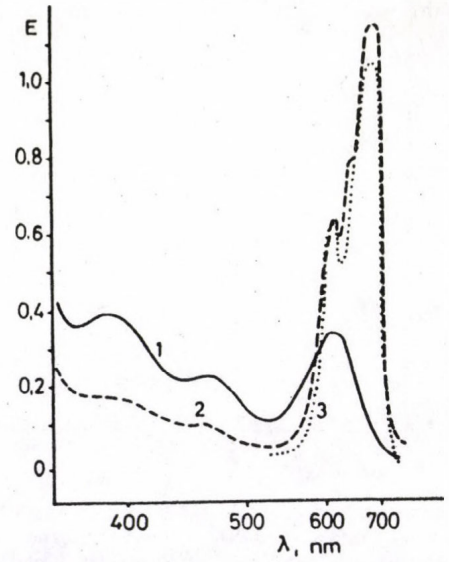
b) az oldatszínképek az idő függvényében a spontán szolvolízis következtében jelentősen változnak; a szolvolízis sebessége szintén a $H_2O > CH_3OH >$ DMF sorban változik;

c) két komplex DMF-os oldatának eltérő viselkedése alapján arra lehet következtetni, hogy az eredeti komplex szétesik (legalábbis részben) és tetraéderes szerkezetű Co(II)-komplex keletkezik;

d) a Dq és Dq, valamint a Dt értékek között lineáris összefüggés van, valószínű továbbá, hogy a Dq értékek és az oldószer akceptorszáma között hasonló kapcsolat van.

A transz-$[Co(diamin)_2Cl_2]^+$ komplexek színképe DMF-ban

Az en-komplex metanolos oldatának színképéhez képest DMF-ban drasztikus változás figyelhető meg. A kiindulási komplex 610 nm körüli sávja eltűnik és 640–700 nm között egy új, összetett, intenzív sáv jelenik meg. Ez a színképszerkezet egyértelműen a Co(II)-ion négyesen koordinált, tetraéderes szerkezetű komplexeire jellemző, pl.[3031] (5. ábra); az új sáv a $^4T_1 \leftarrow {}^4A_2$ átmenethez rendelhető[22].



5. ábra

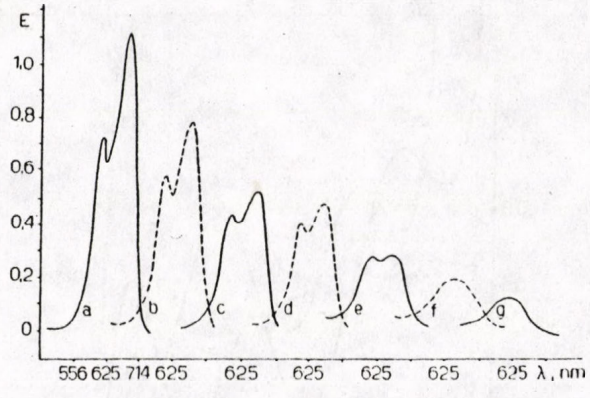
A *transz*-$[Coen_2Cl_2]Cl\cdot HCl\cdot 2H_2O$ színképe 1: metanolban, $c = 1.01 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3, $d = 1.0$ cm; 2: DMF-tel. Me_4NCl, $d = 0.5$ cm; 3: $CoCl_2\cdot 6H_2O$ DMF-ban, $c = 1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3, $d = 0.2$ cm.

Úgy tűnik tehát, hogy a Co(III)-komplex a DMF-dal való kölcsönhatás eredményeként részben elbomlik, a Co(III)-ion Co(II)-ionná redukálódik és tetraéderes Co-komplex képződik.

A vízmentes $CoCl_2$ DMF-ban és Me_4NCl-dal telített DMF-ban mért színképének szerke-

zete azonos, de az intenzitások különböznek. A DMF-os oldathoz képest (λ_{max}: 687, 616 nm, $\log\varepsilon$: 2.48, 2.25) Me_4NCl-felesleggel igen nagy intenzitás mérhető (λ_{max}: 688, 615 nm, $\log\varepsilon$: 2.78, 2.55); ezek az adatok nem sokban térnek el a kb. 12 mol/dm^3 HCl-t tartalmazó oldatban mértektől, amely oldatban feltehetően $[CoCl_4]^{2-}$ komplex van jelen, pl.[32]. Ha ezeket az adatokat egybevetjük a *transz*-$[Coen_2Cl_2]Cl\cdot HCl\cdot 2H_2O$ DMF-os oldatában mértekkel (λ_{max}: 612, 681 nm, $\log\varepsilon$: 2.16, 2.35), feltételezhetjük, hogy $[CoCl_2(DMF)_2]$ vegyes komplex képződik, míg Me_4NCl felesleg jelenlétében (λ_{max}: 612, 682 nm, $\log\varepsilon$: 2.19, 2.41) a fenti mellett a $[CoCl_3\cdot DMF]^-$ komplex is megjelenhet. Buffagni és Dunn[32] a $[CoCl_3\cdot DMF]^-$ komplexnél a sávintenzitásra az $\varepsilon \sim 350$ valószínű értéket közöl, de hasonló értéket mértünk a $[CoCl_2(DMF)_2]$ komplexnél is DMF-ban (λ_{max}: 612, 683, $\log\varepsilon$: 2.21, 2.42), méginkább Me_4NCl-dal telített DMF-ban (λ_{max}: 614, 688, $\log\varepsilon$: 2.28, 2.51).

A törzskomplex átalakulását a koordinációs övben lévő ligandumok feleslegével nem lehet befolyásolni. Feleslegben alkalmazott Me_4NCl jelenlétében a színkép gyakorlatilag változatlan, ha pedig etiléndiamint adunk az oldathoz, annak színe sárgára változik és a $[Coen_3]^{3+}$ jellemző színképét kapjuk (λ_{max}: 463 nm).



6. ábra

A *transz*-$[Coen_2Cl_2]Cl\cdot HCl\cdot 2H_2O$ látható színképe CH_3OH/DMF elegyekben.

c(kompl.) = $1.01\cdot10^{-2}$ mol/dm^3, d = 0.5 cm;

c(DMF)$_{a\rightarrow}$: 12.97, 11.67, 10.38, 9.73, 9.60, 8.56, 7.78 mol/dm^3.

A Co(III) → Co(II) redukció az oldószer hatására is végbemehet, hiszen ismert a DMF redukáló hatása[33,34]. Változó mennyiségű DMF-ot tartalmazó H_2O/DMF, CH_3OH/DMF és dioxán/DMF oldószersorozatokat készítettünk és mértük a *transz*-$[Coen_2Cl_2]Cl\cdot HCl\cdot 2H_2O$ színképét azonos komplexkoncentrációval. A 6. ábrán és a 3. táblázatban látható, hogy CH_3OH/DMF elegy esetében a komplex:DMF aránynak kb. 1:750 kell lennie, hogy változás észlelhető legyen; kisebb aránynál a komplex metanolos oldatának színképét kapjuk. Hasonló tendencia figyelhető meg a H_2O/DMF rendszernél is, itt az észlelhetőségi arány kb. 1:950, míg dioxán/DMF elegyeknél 1:900 aránynál a komplex már nem oldódik, nagyobb DMF-koncentrációknál pedig az oldószer összetétele alig befolyásolja a sávok intenzitását.

3. táblázat

A transz-$[Coen_2Cl_2]Cl$ színképe

Oldószer	λ/nm és logε		[DMF]/[kompl.] mólarány
DMF	681(2.35)	612(2.16)	
DMF+Me_4NCl	682(2.41)	612(2.19)	
CH_3OH/DMF [DMF] =			
12.97	681(2.35)	612(2.16)	1270
11.67	680(2.19)	612(2.06)	1144
10.38	675(2.04)	612(1.95)	1118
9.73	668(1.98)	612(1.91)	954
9.60	661(1.75)	612(1.75)	941
8.56	648(?)	—	838
7.78	616(?)	—	763

Lényeges megfigyelés volt, hogy a *transz*-$[Coen_2Cl_2]NO_3$ DMF-ban nem változik, a színkép teljesen azonos a *transz*-$[Coen_2Cl_2]Cl$ komplexnél mérttel. Kézenfekvő volt a kérdés, vajon a külső szférában lévő egyéb anionok esetében vane változás? A *transz*-$[Coen_2Cl_2]X$ komplexek körében nem találtunk olyan X-et ($X = Br^-$, NO_3^-, NO_2^-, ClO_4^-, $PtCl_6^{2-}$, $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$), amelynél a Co(II) vegyület sávja megjelent volna (4. táblázat).

Kérdés volt, hogy a diamin ligandum mérete, szerkezete befolyásolja-e a kialakult komplexek tulajdonságait, szerkezetét, színképét? Előállítottuk, az en-komplexen kívül, a következő diaminok *transz*-$[Co(diamin)_2Cl_2]Cl$ általános formulával jellemezhető komplexeit; diamin: 1,3 diaminopropán (tn), 1,2-diaminopropán (pn), N-metil-etiléndiamin (meen). Jellemző, hogy a zöld kristályok formájában izolálható tn-komplex (hatos kelátgyűrű) vizes oldatának színe rendkívül gyorsan ibolyára változik és a *cisz*-alakra jellemző színképszerkezetet kapjuk (7. ábra). Irodalmi utalások vannak arra[35], hogy a tn-komplex gyorsan akvotizál; a színkép alapján fel kell tételeznünk, hogy ezzel párhuzamosan izomerizáció is végbe megy.

4. táblázat

Transz-[Coen$_2$Cl$_2$]X típusú komplexek DMF-ban mért színképadatai

komplex	λ_{max}/nm és logε				
[Coen$_2$Cl$_2$]Cl	391(1.47)	466(1.21)		610(2.00)	675(2.35)
[Coen$_2$Cl$_2$]NO$_3$	387(1.26)	458(1.08)	613(1.10)		
[Coen$_2$Cl$_2$]Br	390(1.35)	464(1.18)	615(1.44)		
[Coen$_2$Cl$_2$]ClO$_4$	388(1.66)	457(1.39)	616(1.55)		
[Coen$_2$Cl$_2$]·[Cr(NH$_3$)$_2$(NCS)$_4$]$^-$	399(2.01)	527(1.89)	~610		
[Coen$_2$Cl$_2$][BF$_4$]	382(1.77)	475(1.38)	619(1.68)		
[Coen$_2$Cl$_2$]$_2$·[PtCl$_6$]	?	466(2.05)	608(1.96)		

5. táblázat

A transz-[Co(diamin)$_2$Cl$_2$]Cl típusú komplexek különböző oldószerben mért színképadatai

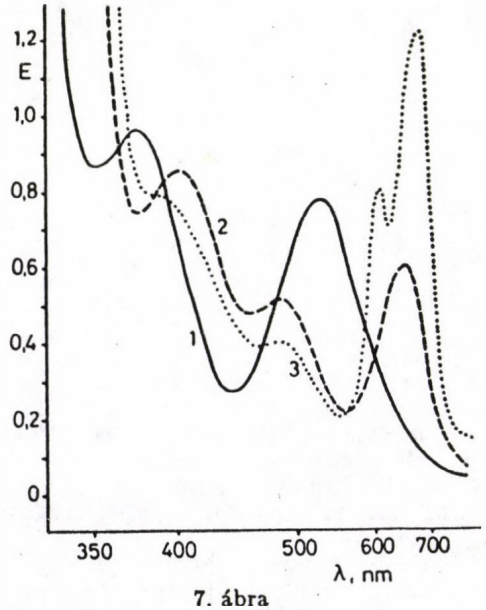
diamin	oldószer	λ_{max}/nm és logε				
en	H$_2$O	406(1.44)	463(1.34)	612(1.46)	—	—
	MeOH	389(1.54)	465(1.29)	613(1.46)	—	—
	DMF	391(1.47)	466(1.21)	—	610(2.00)	676(2.18)
tn	H$_2$O	372(1.76)	—	523(1.66)	—	—
	MeOH	398(1.68)	480(1.45)	644(1.52)	—	—
	DMF	393(1.63)	486(1.35)	—	612(2.15)	679(2.37)
pn	H$_2$O	410(1.57)	480(1.44)	622(1.54)	—	—
	MeOH	391(1.63)	422(1.36)	616(1.51)	—	—
	DMF	398(1.52)	463(1.35)	—	614(2.18)	676(2.32)
meen	H$_2$O	398(1.54)	467(1.41)	636(1.43)	—	—
	MeOH	398(1.59)	473(1.35)	627(1.42)	—	—
	DMF	400(1.67)	470(1.45)	—	615(2.15)	682(2.34)

Ugyanezen vegyület metanolos oldata a tipikus „*transz*-színkép"-et adja. Ezzel szemben az ötös kelátgyűrűvel képződő en- és meen-komplexek vizes és metanolos oldatban egyaránt a zöld *transz*-alakra jellemző színképszerkezetet adják (8. ábra; 5. táblázat).

DMF-ban valamennyi vegyület az en-komplexhez hasonlóan viselkedik, megjelenik a Co(II)-sáv, tehát függetlenül a diamin ligandum tulajdonságaitól, végbemegy a feltételezett bomlás, redukció és a tetraéderes Co(II)-komplex képződése. Ha a külső szférában az X ≠ Cl$^-$ (pl. *transz*-[Cotn$_2$Cl$_2$]NO$_3$, *transz*-[Copn$_2$Cl$_2$]NO$_3$), az en-komplexnél leírthoz hasonlóan, DMF-ban változás nincs (9. ábra).

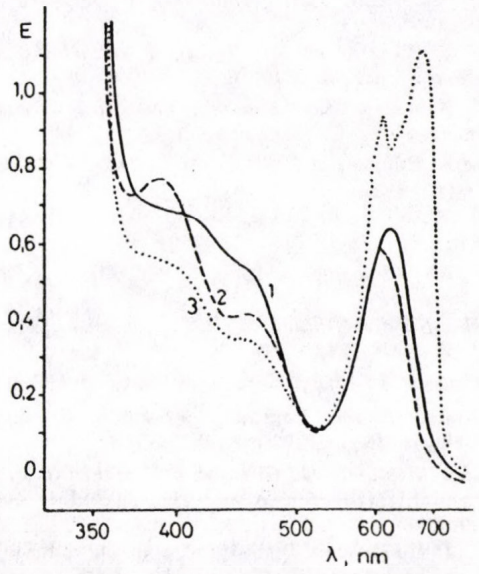
Kimértük a HCl-tartalmú en-komplex DMF-os, kb. ekvivalens mennyiségű NaOH-t tartalmazó oldatának, valamint a NO_3^-- és ClO_4^--származéknak a színképét fölös Me$_4$NCl-ot tartalmazó DMF-ban. Az előbbi színképben megjelent, az utóbbiakban nem, a tetraéderes Co(II)-komplex jellemző sávja.

Az elmondottak alapján jogos a következtetés, hogy a megfigyelt átalakulás nem köthető a komplexet felépítő egyetlen alkotórészhez sem, e tulajdonság a *transz*-[Co(diamin)$_2$Cl$_2$]Cl típusú molekulák sajátja (kisebb mértékű, de hasonló



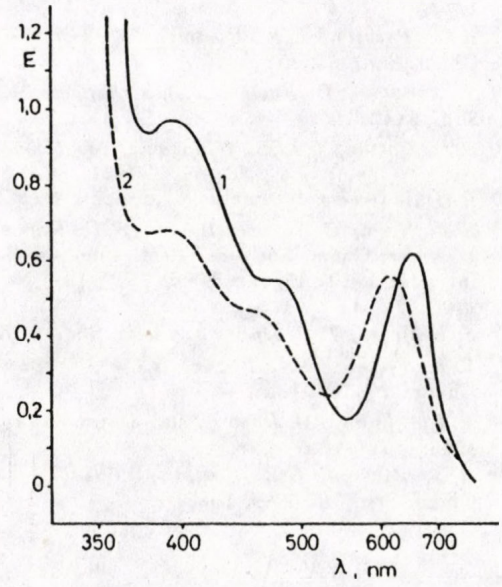
7. ábra

A transz-[Cotn$_2$Cl$_2$]Cl színképe.
1: vízben, $c = 9.38 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3;
2: metanolban, $c = 8.93 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3;
3: DMF-ban, $c = 9.12 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3; $d = 2.0$ cm.



8. ábra

A *transz*-[Copn$_2$Cl$_2$]Cl színképe.
1: vízben, $c = 9.12 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3;
2: metanolban, $c = 9.25 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3;
3: DMF-ban, $c = 8.85 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3; $d = 2.0$ cm.



9. ábra

A *transz*-[Cotn$_2$Cl$_2$]NO$_3$, $c = 8.75 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 (1) és a *transz*-[Copn$_2$Cl$_2$]NO$_3$, $c = 9.10 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 (2) színképe; $d = 2.0$ cm.

változás van az analóg Br$^-$-származékoknál is). Arra a kérdésre, hogy a komplexnek, vagy/és az oldószernek milyen tulajdonsága döntő a jelenség létrejöttében, jelenleg nem tudunk választ adni.

Megállapítható volt tehát, hogy

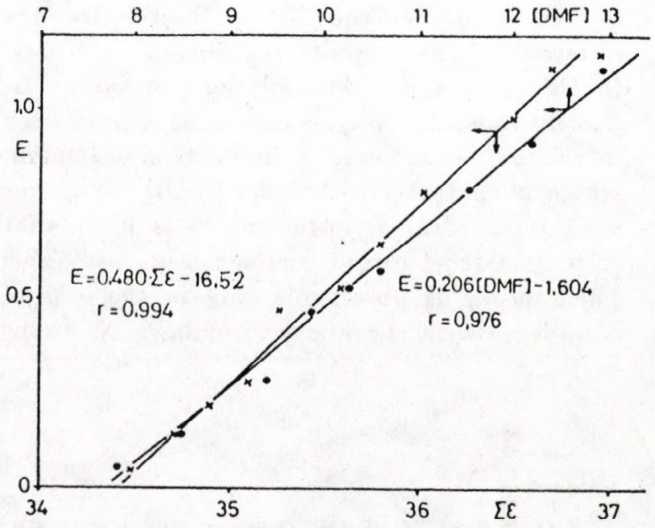
a) a fősáv és a melléksáv intenzitásviszonya és e két sáv közötti távolság csökken a [DMF]-val;

b) a fősáv helyzete jelentős hipszokróm eltolódást mutat, CH_3OH/DMF rendszernél 683–616 nm (tiszta metanolban λ_{max}: 613 nm);

c) a *transz*-[Co(diamin)$_2$Cl$_2$]Cl vegyületek azonos spektrális viselkedésűek, függetlenül az amin méretétől és szerkezetétől; a sztérikus hatás az N-szubsztituált diaminoknál jelentős lehet;

d) bármilyen Cl$^-$-tól eltérő anion van a külső szférában, a változás nem észlelhető;

e) az E–[DMF], valamint az E–$\Sigma\varepsilon$ összefüggések lineárisak (10. ábra).



10. ábra

E–[DMF] (– • –) és E–$\Sigma\varepsilon$ (– × –) összefüggések a CH_3OH/DMF elegyekben mértek alapján.

Munkánk során nem foglalkoztunk a külsőszféra-komplexekkel, ezek szerepe az átalakulásban nem zárható ki, de a színképek szerkezete szempontjából nem meghatározóak. Számos kérdés vár megválaszolásra, erre irányuló vizsgálatainkat folytatjuk.

Összefoglalás

Co(III)-komplexek *cisz–transz* izomerpárjainak látható színképét vizsgálta a szerző vizes, metanolos, DMSO-os és DMF-os oldatban és tárgyalja a színképeket a ligandumtérelmélet alapján, a spontán szolvolízis figyelembevételével. Összefüggés mutatható ki a számított Dq és Dt, valamint a Dq és az oldószerek relatív permittivitása között. DMF-os oldatban a *transz*-[Co(diamin)$_2$Cl$_2$]Cl típusú komplexek színképében a tetraéderes Co(II)-komplexekre jellemző sávok jelennek meg; feltehetően [CoCl$_2$(DMF)$_2$] vegyes komplex képződik. A jelenség, kisebb mértékben, az analóg Br-vegyületnél is megfigyelhető.

On the spectral behaviour of several *cis/trans*-$[Coen_2XY]^{n+}$ type isomer pairs with special regard to the solvent effect.
J. Császár

The visible spectra of *cis/trans*-$[Coen_2XY]^{n+}$ isomer pairs were measured in H_2O, CH_3OH, DMSO and DMF, and discussed in terms of the ligand field theory, considering the spontaneous solvolytic processes, too. Linear relationships exist between the calculated *Dq* and *Dt*, as well as between the *Dq* and the relative permittivity of the solvents and solvent mixtures. In the spectra of DMF solutions of the *trans*-$[Co(diamine)_2X_2]X$ type molecules a new, high intensity band appears in the range of 6–700 nm, which is characteristic of the Co(II) complexes with tetrahedral arrangement; it is likely that $[CoCl_2(DMF)_2]$ mixed complex is formed. This phenomenon is observable only in the case of complexes with the above formula, if X = Cl^- or Br^-.

IRODALOM

1 *M. Linhard, M. Weigel*: Z. Anorg. Allg. Chem., *271.* 101. 1952.
2 *B. Adell*: Acta Chem. Scand., *5.* 540. 941. 1951.
3 *F. Basolo*: J. Amer. Chem. Soc., *72.* 4393. 1950.
4 *Y. Shimura, R. Tsuchida*: Bull. Chem. Soc. Japan, *29.* 311. 1956.
5 *Y. Shimura*: Bull. Chem. Soc. Japan *31.* 311. 1958.
6 *G.W. Ettle, C.H. Johnson*: J. Chem. Soc., 1490. 1939.
7 *D.D. Brown, C.K. Ingold*: J. Chem. Soc., 2680, 1953.
8 *R.C. Brasted, C. Hirayama*: J. Amer. Chem. Soc., *80.* 788. 1958.
9 *M.L. Tobe, D. Watts*: J. Chem. Soc., 4614. 1962., 2991. 1964.
10 *F. Basolo, R.G. Pearson*: Advances in Inorg. Chemistry and Radiochemistry., Acad. Press, New York, 1961. Vol.3.
11 *M.L. Tobe*: Inorganic Reaction Mechanism., Ed. T.C. Waddington, Durham, 1972.
12 *B. Bosnich, J. Ferguson, M.L. Tobe*: J. Chem. Soc., 1636. 1966. *B. Bosnich, C.K. Ingold, M.L. Tobe*: J. Chem. Soc., 4074. 1965.
13 *D.D. Brown, R.S. Nyholm*: J. Chem. Soc., 2696. 1953.
14 *R.G. Pearson, P.M. Henry, F. Basolo*: J. Amer. Chem. Soc., *79.* 5379. 1957.
15 *S. Asperger, M. Orhanovic, V. Reic*: J. Chem. Soc., Inorg. Phys. Theoret., 589. 1966.
16 *M.E. Baldwin, S.C. Chan, M.L. Tobe*: J. Chem. Soc., 4637. 1961.
17 *T. Taura*: Bull. Chem. Soc. Japan, *62.* 2541. 1989., *63.* 1105. 1990., *64.* 2362. 1991.
18 *A.W. Adamson*: J. Inorg. Nucl. Chem., *28.* 1955. 1966.
19 *N. Miura, M. Shimura, H. Agino*: Bull. Chem. Soc. Japan, *60.* 1349. 1987.
20 *Császár J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *98.* 153. 1992.
21 *Gmelin-Kraut*: Handbuch der anorg. Chemie., Vlg. Chemie, Berlin, 1930. Syst. No. 58.
22 *H.L. Schläfer, G. Gliemann*: Einführung in die Ligandenfeldtheorie., Akad. Vlg., Frankfurt am Main, 1967.
23 *C.J. Ballhausen*: Introduction to Ligand Field Theory., McGraw-Hill. Co., London, New York, 1962.
24 *M. Bán, J. Császár*: Acta Chim. Hung., *54.* 133. 1967.; *57.* 153. 1968.
25 *H. Hartmann, M. Fleissner, H. Sillescu*: Theoret. Chim. Acta, *2.* 63. 1964.
26 *M.L. Tobe*: Sci. Progr., *48.* 483. 1960.
27 *C.H. Langford*: Inorg. Chem., *3.* 228. 1964.; *C.H. Langford, P. Langford*: Inorg. Chem., *2.* 300. 1963.
28 *R.G. Pearson, C.R. Boston, F. Basolo*: J. Amer. Chem. Soc., *59.* 304. 1955.
29 *S. Asperger, D. Pavlovic, M. Orhanovic*: J. Chem. Soc., 3142. 1961.
30 *F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame*: J. Amer. Chem. Soc., *83.* 4690. 1961., *F.A. Cotton, R.H. Soderberg*: J. Amer. Chem. Soc., *84.* 872. 1962.
31 *R.H. Holm, G.W. Everett, Jr., W.D. Horrocks, Jr.*: J. Amer. Chem. Soc., *88.* 1071. 1966.; *B.N. Figgis*: Introduction to Ligand Fields., J. Wiley, New York, 1966.
32 *S. Buffagni, T.M. Dunn*: J. Chem. Soc., 5105. 1961.
33 *R.T. Pflaum, A.I. Popov, N.C. Goodspeed*: Anal. Chem., *27.* 253. 1955.
34 *R.T. Pflaum, A.I. Popov*: Anal. Chim. Acta, *13.* 165. 1955.
35 *R.G. Pearson, C.R. Boston, F. Basolo*: J. Amer. Chem. Soc., *75.* 3089. 1953.

Szeged, JATE, Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1992. VI. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 26.

Műszaki újdonságok

Változatos kémiai felhasználású VUV fotoelektron-spektrométer (ATOMKI ESA 32)

CSÁKVÁRI Béla, NAGY Attila, ZANATHY László és SZEPES László

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.

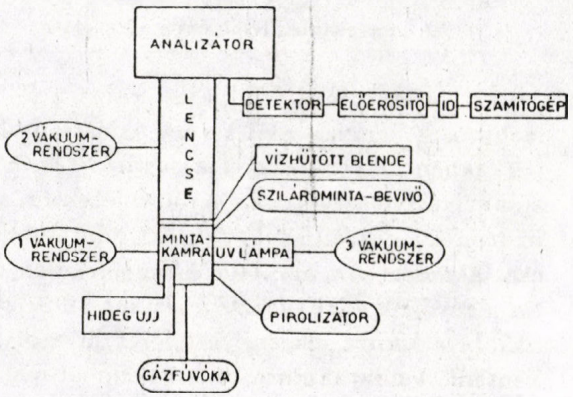
A vákuum ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia (UPS) rövid idő alatt a kémiai szerkezetkutatás rutinmódszerévé vált. Ezzel egyidejűleg kialakult az a standard műszerfelépítés, amelynek segítségével atomok és molekulák ionállapotai — és sok esetben a molekulaionok rezgési állapotai — eredményesen tanulmányozhatók[1-4].

A kereskedelmi berendezések mellett azonban egyre nagyobb szerephez jutnak azok a speciális, egyedi tervezésű készülékek, amelyek különleges folyamatok, vagy kémiai rendszerek tanulmányozását teszik lehetővé. A monokromatizált synchrotron sugárzás alkalmazása például az ionizációs folyamatok mélyebb megismerését segíti elő[2], a zérus kinetikus energiájú elektronok analízisén alapuló UPS — extrém nagy energiafelbontása révén — a forgási szintek és hosszú élettartamú Rydberg-állapotok kísérleti megfigyelésére ad alkalmat[5]. A magas hőmérsékletű UPS[6] és az átmeneti termékek vizsgálata[7] szintén speciális berendezéseket kíván. A módszert alkalmazó kémikusok törekvése elsősorban az, hogy a spektrométer — lépést tartva a preparatív módszerek fejlődésével — minél többféle anyagrendszer kutatására legyen alkalmas.

Közleményünkben egy olyan berendezésről számolunk be, amelynek tervezésénél ez utóbbi szempontokat próbáltuk érvényesíteni, nevezetesen:

- a spektrométer mintakamrája legyen alkalmas szilárd, cseppfolyós és gázhalmazállapotú vizsgálati anyagok egyszerű és gyors kezelésére, pirolizátor, valamint külső reakciótér csatlakoztatására, továbbá rendelkezzen olyan hűtött felületekkel, amelyek megvédik a spektrométer többi részét az elszennyeződéstől;
- normális működés közben (stabilis anyagok vizsgálata) az energiaanalizátor nagy felbontású (⟨ 30 meV) és intenzitású spektrumok felvételére legyen alkalmas, ugyanakkor konstrukciója tegye lehetővé kis jelintenzitások mérését is kielégítő felbontás mellett (tranziens speciesek tanulmányozása);
- a mintakamra terét nagy szívássebességű diffúziós szivattyú szívja, hogy ezáltal a pirolízis során keletkező termék(ek) spektrumának felvételéhez minél kedvezőbb körülményeket biztosítsunk (nagy beeresztések, rövid repülési idő a keletkezés és az ionizáció helye között), valamint a gyakori szét- és összeszerelést követő leszívatás ideje a lehető legrövidebbre csökkenjék.

Az így specifikált berendezés a Magyar Tudományos Akadémia Atommag Kutató Intézetében (Debrecen) készült.



1. ábra
Az ESA 32 UPS berendezés egyszerűsített rajza

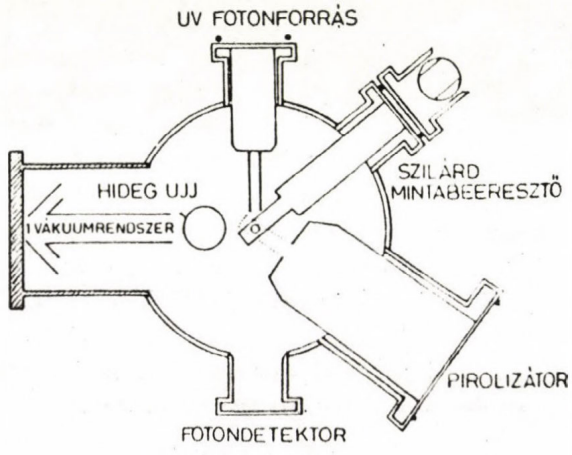
Az ESA 32 berendezés

A fotoelektron-spektrométer egyszerűsített rajzát az 1. ábra mutatja.

A berendezés *vákuumrendszere* három olajdiffúziós- és a hozzájuk csatlakozó elővákuumszivattyúkból áll. A két 600 l/s szívássebességű diffúziós szivattyú közül az egyik az analizátor és az elektrosztatikus lencserendszer, a másik a mintakamra vákuumterét szívja. Ez utóbbi nagy

hatékonyságú kifagyasztóval van felszerelve a rendszer elszennyeződésének megakadályozására; hasonló célból vízzel hűtött rézfelület választja el a mintateret az analizátortól. A harmadik, 300 l/s szívássebességű szivattyú a He kisülési lámpa differenciális szivattyúzásának második fokozata.

Az *ionizáló fotonforrás* He(I) kisülési lámpa, a kisülési áram 20–150 mA között folyamatosan változtatható. A sugárforrás intenzitását fotondetektorral ellenőrizzük, amelynek működése a fotonsugárral szembe helyezett, párologtatott aranyrétegből kilépő elektronok áramának mérésén alapul.

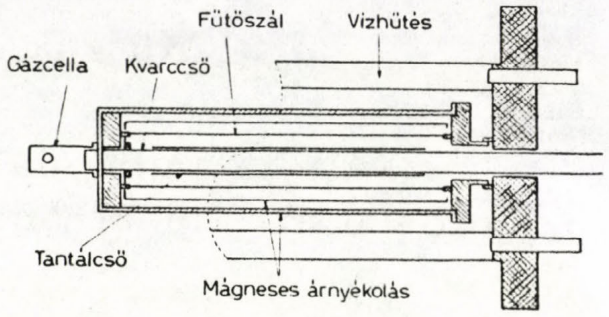


2. ábra
A mintakamra felülnézeti ábrázolása

A *mintakamra* felülnézeti rajza a 2. ábrán látható. A hengeralakú kamra palástján vízszintes síkban helyezkedik el a sugárforrás, a diffúziós szivattyú szívótorka, a fotondetektor, a pirolizátor és a gázcella (vagy direkt mintabeeresztő) csatlakozása. Az alaplapról függőlegesen nyúlik be a fúvókás gázbevezető és a réz "hűtőujj"; ez utóbbi a kamra elszennyeződését hivatott csökkenteni. A mintakamra konstrukciója további fejlesztéseket is lehetővé tesz, így például olyan mintahordozó beépítésére is lehetőség van, amelynek segítségével szilárd minták, vagy adszorbeált rétegek UPS vizsgálata is elvégezhető lenne ultravákuumos körülmények között.

A vizsgálandó gázok, vagy szobahőfokon illékony folyadékok gőzei *fúvókán*, vagy *gázcellás bevezetésen* keresztül jutnak az ionizációs térbe. A kis illékonyságú minták bevitelére szolgáló *direkt mintabeeresztő* 250°C-ig szabályozható fűtéssel rendelkezik.

A 3. ábrán a *pirolizátor* látható. A pirolízis a 6 mm külső és 3 mm belső átmérőjű kvarccsőben történik. A kvarccsövet 72 mm hosszúságban tantálcső veszi körül, amely egyrészt a kívül vezetett wolframfűtőszállal, másrészt elektronbombázással fűthető kb. 1000°C-ig. A hőmérsékletet a pirolíziscső végén nikkel–krómnikkel termoelemmel mérjük. A pirolizátort vízhűtéses köpeny veszi körül. A kvarccső vége és a pirolizátor végére szerelt gázcella ionizációs pontja között a forró gázoknak mintegy 10 mm utat kell megtenniük.



3. ábra
A pirolizátor felépítése

A fotoelektronok energiaanalízise *elektrosztatikus félgömbanalizátorral* történik[8]. Az analizátor munkasugara 150 mm, az azonos be- és kilépő rések szélessége 0.5, 1.0 és 1.5 mm, amely a résbetétek cseréjével könnyen változtatható. Az analizátor konstans átmenő energiával (E_p) működik, amelynek értéke 0 és 10 eV között tetszés szerint változtatható. A kinetikusenergia-tartomány 1–50 eV. Az analizátor előtt egy 7 elemből álló elektrosztatikus lencserendszer helyezkedik el, amelynek részletes ismertetésére egy másik közleményben kerül sor[9].

A mintakamrát, az elektronoptikát és az analizátort kétrétegű mágneses árnyékolás veszi körül.

A mérésvezérlés és az adatok kiértékelése IBM AT–286 személyi számítógéppel történik.

Fotoelektron-spektrumok

Az analizátor optimális működési paramétereinek meghatározása argonminta mérésével

Ebben a méréssorozatban az analizátor energiafelbontását és a jelintenzitást határoztuk meg konstans átmenő energia (E_p) mellett a résszélesség (S) függvényében, valamint konstans résszélesség mellett az átmenő energia függvényében. Az energiafelbontást a $^2P_{1/2}$ argon csúcs félsávszélességéből ($FWHM$) határoztuk meg, az intenzitás adatok szintén erre a csúcsra vonatkoznak.

Az eredményeket at 1. és 2. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

Az energia-felbontás (FWHM) és jelintenzitás (I) függése az analizátor résszélességétől (S) az argon $^2P_{1/2}$ csúcsán mérve konstans átmenő energia esetén (E_{p1} = 1 eV, E_{p2} = 5eV)

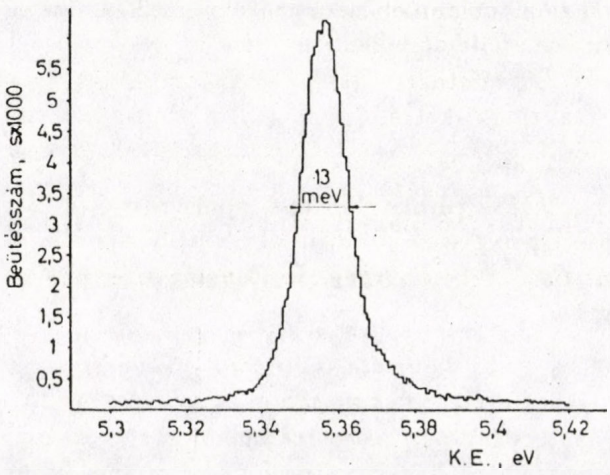
S/mm	$FWHM$/meV	I/cps	E_p/eV
0,5	13	3.100	1,0
1,0	13–14	7.000	1,0
1,5	14–15	15.400	1,0
0,5	23	8.400	5,0
1,0	27	17.500	5,0
1,5	35	31.700	5,0

2. táblázat

Az energia-felbontás (FWHM) és a jelintenzitás (I) függése az analizátor átmenő energiájától (E_p) az argon $^2P_{1/2}$ csúcsán mérve konstans résszélesség esetén (S = 1,5 mm)

E_p/eV	$FWHM$/meV	I/cps
0,5	13–14	7.100
1,0	14–15	15.400
1,5	17	16.800
2,0	18–19	18.000
2,5	21	19.600
3,0	24	21.000
3,5	26	23.500
4,0	29	26.000
4,5	32	29.000
5,0	35	31.700

Az analizátor felbontását a 4. ábrán szemléltetjük, amely a $^2P_{1/2}$ argon csúcsot mutatja S = 1,0 mm és E_p = 0,75 eV kísérleti paraméterek mellett.



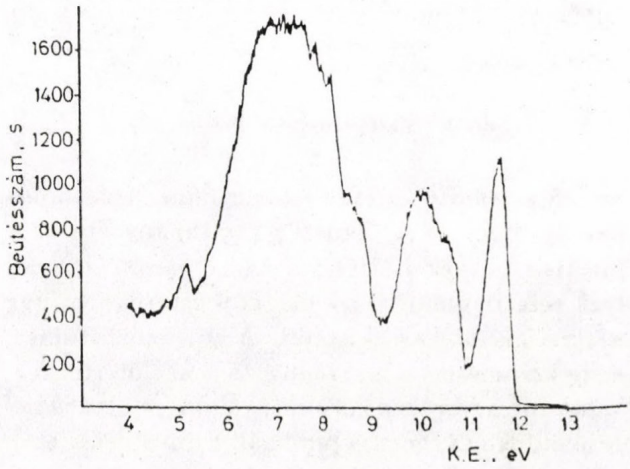
4. ábra
Az argon $^2P_{1/2}$ csúcsa ($FWHM$ = 13 meV)

A bisz-trimetilszilil-acetilén spektruma

A bisz-trimetilszilil-acetilén, $Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3$, stabilis, szobahőfokon illékony, kristályos, könnyen kezelhető anyag. UPS spektrumát — tudomásunk szerint — eddig még nem vették fel.

Gázcellás mintabeeresztőt alkalmazva a mérést az alábbi paraméterek mellett végeztük: S = 1,5 mm, E_p = 0,75 eV.

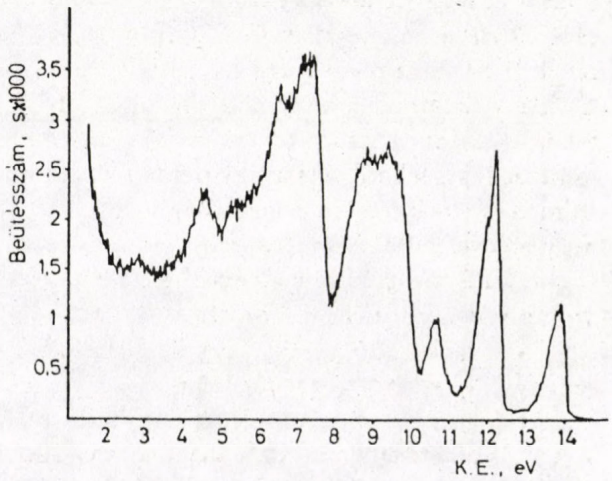
A spektrumot az 5. ábra szemlélteti. Az ionizációs energiák jó összhangban vannak az acetilén[4] és a trimetilszilil-acetilén[10] spektrumával; az első ionizációs energia (Π^{-1}_{c-c},e) változása például jól szemlélteti a trimetilszilil-szubsztituens hatását; a megfelelő értékek rendre: 11,4 [4], 10,2 [10] és 9,6 eV.



5. ábra
A bisz-trimetilszilil-acetilén HeI spektruma

Difenil-amin spektruma a direkt mintabeeresztővel

A difenil-amin spektruma az irodalomból jól ismert[11], így alkalmas anyagnak ígérkezett a direkt mintabeeresztő bemérésére.



6. ábra
A difenil-amin HeI spektruma

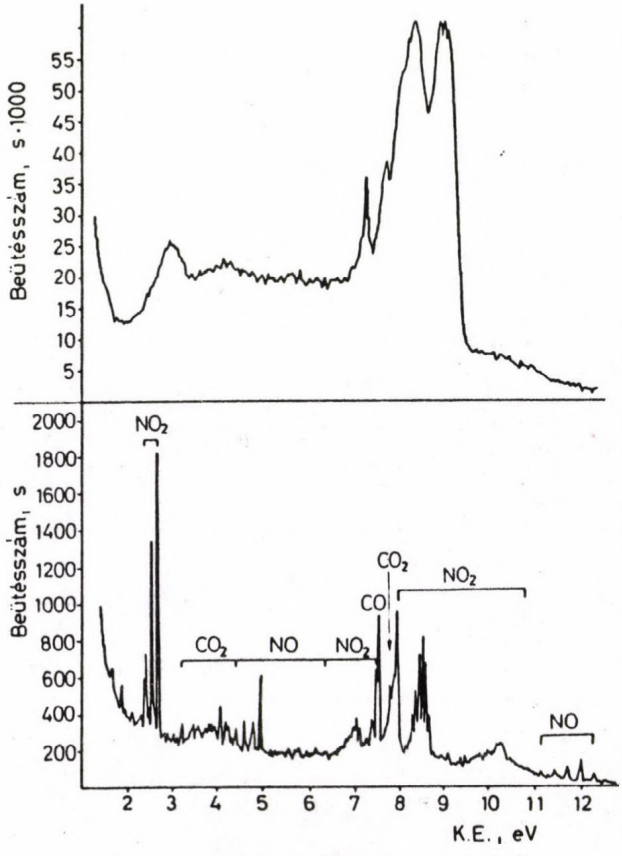
A spektrumot (lásd 6. ábra) 66°C-on vettük fel 4,0 eV átmenő energiánál és 1,5 mm-es

résszélességnél. A spektrum mind az energiafelbontást, mind a jel/zaj viszonyt tekintve igen jó minőségű. Az első három vertikális ionizációs energia (IE_v) és a relatív csúcsintenzitások jól egyeznek az irodalmi adatokkal, amit az alábbi összehasonlítás szemléltet:

	Ionizációs energiák		Relatív intenzitás	
	Irodalmi[11]	Saját mérés	Irodalmi[11]	Saját mérés
IE_{1v}	7,35 eV	7,31 eV	1,6	1,8
IE_{2v}	9,00 eV	9,01 eV	3,7	4,0
IE_{3v}	10,56 eV	10,51 eV	1,0	1,0

A tetranitro-metán pirolízise

A tetranitro-metán gázfázisú pirolízisét újabban H. Bock és L. Zanathy tanulmányozta[12]. A pirolízis termékei $^{\bullet}NO_2$, $^{\bullet}NO$, CO_2 és CO, amelyek relatív mennyisége magától értetődően függ a pirolízis hőmérsékletétől. A jól azonosítható, a spektrométert nem szennyező reakciótermékek, valamint a pirolízis körülményeinek pontos ismerete indokolta, hogy a pirolizátor működését ezen a modellen ellenőrizzük.



7. ábra

A tetranitro-metán szobahőmérsékletű spektruma (felül) és a 653 K-en végzett pirolízis termékeinek HeI spektruma (alul)

A pirolízist az alábbi kísérleti körülmények között hajtottuk végre: S = 1,5 mm; E_p = 4 eV; T(pirolízis) = 380°C. A mérési eredményeket a 7. ábra szemlélteti, amelynek felső részén a tetranitro-metán szobahőmérsékleten felvett spektruma látható, az alsó részen a pirolízistermékek színképe található. A bomlástermékek megegyeznek az eredeti kísérletben képződött vegyületekkel. A termékek relatív mennyiségét az irodalmi adatokkal összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy esetünkben kevesebb CO_2 és NO keletkezett, ami az eltérő kísérleti körülményekkel magyarázható (hőmérséklet, kvarc illetve molibdén pirolíziscső).

Összefoglalás

Közleményünkben olyan fotoelektron-spektrométerről számolunk be, amelynek tervezésénél a széleskörű kémiai alkalmazás, a nagy felbontás és érzékenység, valamint a továbbfejlesztés lehetősége játszottak meghatározó szerepet. A félgömbanalizátorral és a hozzátartozó elektrosztatikus lencserendszerrel az általunk elért energiafelbontás 13 meV, igen jó jel–zaj viszony mellett. A spektrométer működését az argon, a bisztrimetilszilil-acetilén, a difenil-amin spektrumával és a tetranitro-metán pirolízisének a vizsgálatával szemléltetjük.

VUV photoelectron spectrometer for multipurpose chemical applications.

B. Csákvári, A. Nagy, L. Zanathy and *L. Szepes*

A VUV photoelectron spectrometer is described which has been designed by considering factors such as multipurpose chemical applications, high energy resolution and sensitivity as well as capability for further development. The best energy resolution achieved by the hemispherical energy analyzer and the electrostatic lens system was 13 meV at very good signal-to-noise ratio. The spectrometer performance is shown by the photoelectron spectra of argon, bis-trimethylsilylacetylene and diphenylamine as well as by the pyrolysis of tetranitromethane.

IRODALOM

[1] *J.W. Rabalais*: Principles of Ultraviolet Photoelectron Spetroscopy, Wiley, New York, 1977.

[2] *D. Briggs* (Ed): Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Heyden, London, 1977.

[3] *J.H.D. Eland*: Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Halsted, New York, 1974.

[4] *K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata*: Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Japan Sci. Soc. Press, Tokyo, 1981.

[5] *K. Müller-Dethlefs, E.W. Schlag*: in Ann. Rev. Phys. Chem., *42*. 109. 1991.

[6] *J. Berkowitz*:Electron Spectroscopy, C.R. Brundle and A.D. Baker (Ed.), Academic Press, London, V.1. p. 355. 1977.

[7] *M.C.R. Cockett, J.M. Dyke, H. Zamanpour*: Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters, C.Y.Ng (Ed.), World Scientific Publ., Singapore, p. 43. 1991.

[8] *D. Varga, L. Kövér, I. Cserny, K. Tőkés*:ATOMKI Annual Report, 1991, p. 141.

[9] *D. Varga* és *munkatársai*: előkészületben

[10] *G. Bieri, F. Brogli, E. Heilbronner, K. Jensen*: J. Electron Spectr. Relat. Phen., *1*. 67. 1972.

[11] *T.P. Debies, J.W. Rabalais*: Inorg. Chem., *13*. 308. 1974.

[12] *H. Bock, L. Zanathy*: Angew. Chemie., közlése folyamatban van

Budapest, ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék
Érkezett: 1992. VI. 26.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VII. 14.

Hírek

A magyar gyógyszeranalitika nemzetközi hírű, kiemelkedő személyisége Schulek Elemér professzor, akadémikus születésének 100. évfordulója alkalmából a *Magyar Gyógyszerészeti Társaság Gyógyszeranalitikai Szakosztálya*

SCHULEK PÁLYÁZAT-ot ír ki.

A pályázat célja fiatal szakemberek gyógyszeranalitikai témájú tudományos tevékenységének inspirálása és a legjobbnak ítélt munkák megismertetése a gyógyszeranalitikus szakemberek széles körével.

Pályázni lehet a gyógyszeranalitika körébe tartozó, még nem publikált, új eredményeket tartalmazó, maximum 20 oldalas dolgozattal.

Pályázati feltételek:
35 éves korhatár;
a pályázat jeligés;
beadási határidő: 1993. július 1.

A jeligés pályázatokat a következő címre kérjük eljuttatni (külön lezárt borítékban a szerző nevével, címével):

Takácsné Dr. Novák Krisztina
MGYT Gyógyszeranalitikai Szakosztály titkára
SOTE Gyógyszerészi Kémiai Intézet
H–1092 Budapest, Hőgyes E. u. 9.

A pályázatokat az MGYT Tudományos Bíráló Bizottsága értékeli.

Eredményhirdetés a Congressus Pharmaceuticus Hungaricus IX, (1993. szeptember 19–21) analitikai szekciónapján lesz.

Díjak:
I. díj 30.000 Ft
II. díj 20.000 Ft
III. díj 10.000 Ft

MGYT Gyógyszeranalitikai Szakosztály

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
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, 92/743, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 323-10157 folyószámlára, „MKE 012 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,- Ft. Egy szám ára 300,- Ft.
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 0025–0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. november

Illékony szerves anyagok gázkromatográfiás meghatározása víz- és talajmintákban ioncsapdás detektorral

KRAUTNÉ VASS Anna

Environmental Health Laboratories, 110 S. Hill Street, South Bend, IN 46617, USA

KRAUT Béla

Environmental Health Laboratories, 110 S. Hill Street, South Bend, IN 46617, USA és
Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék, H-8201 Veszprém, Pf. 158, Hungary

A környezeti szempontból veszélyes szennyező anyagok egy fontos csoportjába tartozó ún. illékony szerves vegyületek (VOC) világszerte egyre súlyosbodó gondot jelentenek. Az elsősorban halogénezett és aromás szénhidrogénekből álló vegyületcsoport számos úton kerülhet a talajba és a vizekbe. Jellemző szennyezési forrást képviselnek a gyárak, töltőállomások földbe süllyesztett, idővel korrodeáló oldószer- és üzemanyagtartályai, a vegytisztítás, tartályhajók, tartálykocsik balesetei és régebbi, nem elég körültekintően telepített hulladéktemetők. Az ivóvíz klórozásánál ugyancsak nagy mennyiségben keletkezhetnek az egészségre káros halogéntartalmú vegyületek, ha a tápvíz szervesanyag-tartalma nagy volt.

E vegyületek mérgező és rákkeltő volta miatt a legtöbb országban korlátozó intézkedések érvényesek rájuk. Így pl. az Egyesült Államokban a tíz legfontosabb illékony szerves anyag maximális megengedett koncentrációja ivóvízben nem lehet nagyobb, mint 0,005–10 mg/dm^3 [1]. A környezetvédelmi hivatalok általában ellenőriztetik további 40–60 illékony vegyületnek a koncentrációját is, melyekre ilyen korlátozások egyelőre még nem érvényesek.

Tulajdonságai folytán e vegyületcsoport gázkromatográfiásan könnyen analizálható. Bár vízmintáknál közvetlen, ill. folyadék–folyadék extrakciót követő beinjektálás, vagy az oldat feletti gőztér elemzése is lehetséges, e módszerek kevéssé terjedtek el. Az alacsony kimutatási határok eléréséhez a kromatográfiás elemzést megelőzően a minta koncentrálása célszerű, ami a leggyakrabban úgy történik, hogy az illékony szerves anyagokat inert gázzal kihajtják az oldatból, illetve talajminták esetén a vizes szuszpenzióból, és egy adszorbenseket tartalmazó csapdában megkötik. A csapdából hirtelen melegítéssel egyenesen a kromatográfiás oszlopra deszorbeálhatók az elemezni kívánt anyagok. Ezzel a módszerrel elkerülhető a víz illetve a kevéssé illékony anyagok az oszlopot károsító hatása. Az Egyesült Államok Környezetvédelmi Hivatalának (U.S. EPA) ivóvizek illékony szervesanyag-tartalmának meghatározására vonatkozó, töltött ill. kapilláris oszlopos gázkromatográfiás módszerei csaknem kivétel nélkül ezt a technikát alkalmazzák[1]. Nyilvánvaló előnyeik folytán a kapilláris oszlopokat egyre gyakrabban alkalmazzák ezen a területen is.

A különösen illékony, gyorsan eluáló anyagok megfelelő kromatográfiás elválasztása érdekében az oszlop elején alacsony hőmérsékletű (–20 – –30°C-os) hűtőcsapdákat alakítanak ki, és hasonlóan alacsonyról induló hőmérséklet-programokkal javítják az elválasztást[2–3]. Újabban azonban több cég is forgalmaz olyan kapilláris oszlopokat, melyek alkalmazásával ezek a költségnövelő és nehézkes módszerek mellőzhetők[4].

1. táblázat
Az elemzésnél használt standard vegyületek jellemzői

Vegyület	*ST*	*ION*, mmu	*RT*, min:sec	SD_{RT} sec	*RF*	RSD_{RF}, %
Belső standardok						
1 1,4-Difluor-benzol	1	114	13:51	1,2	1	–
2 Klór-benzol-d5	2	117	20:50	1,1	1	–
3 Fluor-benzol	3	96	13:38	1,5	1	–
Másodlagos standardok						
4 1,2-Diklór-etán-d4	1	65	12:52	1,5	1.01	1
5 Toluol-d8	1	98	17:18	1,3	1.53	1
6 4-Bróm-fluorbenzol	2	95	23:55	1,2	0.55	2
7 1,2-Diklór-benzol-d4	3	150	28:07	1,5	0.80	2

ST: a mennyiségi értékeléshez használt belső standard száma
ION: az illető anyag kimutatására alkalmas, elsődleges molekulaion
RT: retenciós idő
SD_{RT}: a retenciós idő korrigált empirikus szórása
RF: relatív válaszfaktor
RF_x = (csúcsterület$_x$/csúcsterület$_{st.}$)/(koncentráció$_x$/koncentráció$_{st.}$)
RSD_{RF}: a relatív válaszfaktor relatív korrigált empirikus szórása

Az illékony szerves anyagok többsége hagyományos (pl. fotoionizációs vagy halogén-szelektív) detektorral is meghatározható, de az ellenőrizendő vegyületek nagy és egyre növekvő száma célszerűvé teszi a tömegspektrométer alkalmazását. Ez utóbbi ellen elsősorban magas ára szól. Az elterjedőben lévő ioncsapdás tömegspektrométerek[5] népszerűségüket — egyéb elvitathatatlan jó tulajdonságaik mellett — főleg viszonylagos olcsóságuknak köszönhetik.

Az USA-ban ivóvízek, szennyvízek és egyéb mátrixok (pl. talajminták, szilárd hulladékok) illékony szervesanyag-tartalmának meghatározására számos, egymáshoz igen hasonló, a vizsgált anyagokat tekintve egymással részben átfedő módszert alkalmaznak. Ezzel kapcsolatban jogos kifogások merültek fel a laboratóriumok részéről, mivel egy adott minta teljes elemzéséhez gyakran több csaknem azonos módszert kell alkalmazniuk, ami növeli az adminisztrációt és a költségeket[6]. Az 1. táblázatban feltüntetett vegyületlista bizonyos tagjainak meghatározására szolgáló EPA módszerek közül — a teljesség igénye nélkül — a következőket említhetjük meg: ivóvízre 502.1, 502.2, 503.1, 524.2; szennyvízre 601, 602, 603, 624; szilárd hulladékra 8010, 8015,8020, 8021, 8030, 8240, 8260. E módszerek töltetes ill. kapilláris oszlopot és hagyományos vagy tömegspektrometriás detektort írnak elő.

Magyarországon az új környezetvédelmi törvény elkészülte után várhatóan ugrásszerűen megnövekszik mind a környezet elemzésével foglalkozó laboratóriumok, mind az elvégzendő elemzések száma. Nyilvánvalóan felesleges — és költséges — olyan módszereket átvennünk külföldről, melyek máig való létezését elsősorban az adminisztrációs folyamatok lassúsága és hasonló történelmi okok magyarázzák, és amelyek a gyorsuló műszerfejlesztés új eredményeinek tükrében részben már elavultak vagy célszerűtlenek.

A jelen közleményben egy olyan gyors és hatékony gázkromatográfiás–tömegspektrometriás elemzési módszert mutatunk be, mely egyesít számos korábbi eljárást. Menetét és a minőségellenőrzés követelményrendszerét tekintve elsősorban az U.S. EPA 524.2 és 8260-as módszereit[7–8] követi, és közel nyolcvan illékony szerves anyag egyidejű meghatározását teszi lehetővé vízben, talajban és egyéb mátrixokban.

Kísérleti rész

Felhasznált anyagok

Az elemzéshez használt metanolos törzsoldatokat az Accustandard Inc. szolgáltatta. Összesen négyféle keveréket alkalmaztunk, melyek közül egy a belső és másodlagos standardokat tartalmazta, míg a többiben az elemezni kívánt illékony szerves anyagok voltak. A belső és másodlagos standardként használt anyagok listája és az alább leírt mérési körülmények között, az 1. sz. keverékkel készített, ötpontos kalibráció során meghatározott kromatográfiás paramétereik az 1. táblázatban találhatók.

Készülékek

Az elemzéshez használt műszeregyüttes Varian 3400-as gázkromatográfból, Finnigan MAT ITD 800 ioncsapdás detektorból, OI 4460 Purge and Trap mintadúsítóból és Dynatech PTA–30 automatikus mintavevőből állt. Az egységeket oly módon szinkronizáltuk, hogy az automatikus mintavevőről származó indítójel a csapdáról való deszorpcióval egyidejűleg elindította a kromatográf hőmérséklet-programját és az ioncsapdás detektort is. Az automatikus mintavevő érzékelte a többi elem esetleges meghibásodását, és a mérést szükség esetén azon a ponton megszakította. Az adatok gyűjtésére, tárolására, értékelésére és az ioncsapdás detektor vezérlésére egy IBM AT számítógép szolgált.

Az Egyesült Államokban jelenleg forgalmazott mintavevők közül a P'TA–30-as az egyetlen, amely egyidejűleg folyadék- és szilárd mintákat is képes kezelni[9]. Közvetlenül a kibuborékoltatás előtt ill. annak során mind a szilárd, mind a folyadék halmazállapotú mátrixok keverhetők. A PTA–30-on elemzésre váró minták hűtésére azonban nincs lehetőség, ami kétségkívül hátrányos.

Mintaelőkészítés

1. Mesterséges minták

Az eredeti 1–10 mg/ml koncentrációjú metanolos standard törzsoldatokból mindennapi használatra hígítással 100–200 μg/ml koncentrációjú metanolos oldatokat készítettünk. Utóbbiakból 500–1000-szeres higítással az elemezni kívánt vizes oldatokat közvetlenül előállíthattuk, ez 0,5–100 μl metanolos oldatot jelentett 100 ml ioncserélt és aktív szénnel kezelt vízre. A mesterségesen szennyezett talajmintákat mosott folyami homokból és előzetesen negatívnak talált agyagból készítettünk, és azonnal felhasználtuk. A folyadékmintákat buborékmentesen feltöltött, szabványos, teflonnal borított szeptummal és csavaros zárókupakkal ellátott, 45 cm^3-es üvegedényben tartottuk. A légmentesen lezárt, sósavval megsavanyított vizes standard oldatokat 1 napig, a megbontott metanolos törzsoldatokat legfeljebb két hétig tartottuk meg és hűtőszekrényben, 5°C-nál alacsonyabb hőmérsékleten tároltuk.

2. Valódi minták:

A vízminták vételekor történő sósavas tartósítást kivéve semmiféle mintaelőkészítés nem volt szükséges. Talajminták gyűjtésére egy átalakított dugófúrót használtunk, ami lehetővé tette 5 ± 0,3 g minta vételét. A pontos tömeget az ismert üres tömegű gyűjtőedény visszamérésével állapítottuk meg, és a tömegspektrométer értékelő programjával számított, pontosan 5 g-ra vonatkozó eredményeket megfelelően korrigáltuk. A talaj- és egyéb szilárd részeket tartalmazó mintákat alul-felül szeptumos, középen zsugorított üvegfrittet tartalmazó edényben gyűjtöttük és tároltuk. Az automatikus mintavevő közvetlenül innen buborékoltatta ki az illékony szennyezőket. Mind a szilárd fázisban, mind a felette levő gőztérben levő vegyületek megkötődtek a csapdán. Így elkerülhetők voltak a szilárd minták tárolásánál, a belőlük való másodszori mintavételnél bekövetkező veszteségek, amelyek ebben az esetben — ellentétben a jól kezelhető és konzerválható vízmintákkal — az eredményeket megbízhatatlanná tehetik[10,11].

Mérési módszer

Az ismertetett összeállítás teljesen automatikus működésű. Miután az irányítószemélyzet meggyőződött arról, hogy az egyes elemek megfelelően működnek, az automatikus mintavevő teljes kapacitásának megfelelő mennyiségű víz-, és/vagy szilárd minta elemezhető további felügyelet nélkül.

A készülék indításakor az automatikus mintavevő 5 cm^3 vízmintát a buborékoltató edénybe továbbított, ill. a talajmintát 5–10 cm^3 vízzel elegyítette, és annyi belső és másodlagos standardot adott hozzá, ami az eredeti mintában 20 μg/dm^3 ill. 20 μg/kg koncentrációnak felelt meg. Ezt követően az illékony szerves anyagokat héliummal kibuborékoltatta az oldatból ill. a zagyból.

A kibuborékoltatás befejeztével a mintadúsító az elemzendő anyagokat termikusan deszorbeálta a csapdáról, egyenesen a kromatográf kapilláris oszlopára. Az alkalmazott módszernél a korábban említett kriogén hűtésre nem volt szükség, és a hőmérsékletprogramot is 35°C-ról indítottuk.

Egy adott minta kromatográfiás elemzésével egyidejűleg lezajlott az automatikus mintavevő és a csapdás mintadúsító öblítése, az adszorbens regenerálása, a következő minta vétele, az illékony anyagok kibuborékoltatása és a csapdán való megkötése. Így egy teljes ciklus 45 percet vett igénybe, ami lehetővé tette, hogy 24 óra alatt — a műszer rutinszerű ellenőrzése mellett — harminc elemzést végezhessünk, ami azonos az automatikus mintavevő helyeinek számával.

2. táblázat

Az 1. keverékben található anyagok és paramétereik

Vegyület	*ST*	*ION*, mmu	*RT*, min:sec	SD_{RT} sec	*RF*	RSD_{RF}, %	*MDL*, $\mu g/dm^3$
8 Metil-klorid***	1	49	4:07	1,0	0,04	9	0,12
9 Vinil-klorid*,**	1	62	4:27	0,8	0,17	8	0,10
10 Metil-bromid	1	93	5:10	0,5	0,19	29	0,40
11 Triklór-fluor-metán	1	101	5:59	0,9	0,06	25	0,15
12 1,1-Diklór-etilén*,**	1	96	7:11	1,8	0,26	13	0,09
13 Diklór-metán	1	49	8:16	2,1	0,73	22	0,09
14 transz-1,2-Diklór-etilén	1	61	8:53	1,8	0,56	22	0,05
15 1,1-Diklór-etán***	1	63	9:47	2,2	0,44	13	0,05
16 cisz-1,2-Diklór-etilén	1	61	11:05	1,8	0,47	5	0,07
17 Kloroform**	1	83	11:46	1,5	0,78	5	0,05
18 Szén-tetraklorid*	1	117	12:35	1,8	0,64	8	0,06
19 Benzol*	1	78	13:01	2,1	0,74	6	0,05
20 Triklór-etilén*	1	95	14:28	1,5	0,46	5	0,10
21 1,2-Diklór-propán**	1	61	14:57	1,1	0,54	4	0,08
22 Bróm-diklór-metán	1	83	15:35	1,3	0,57	6	0,05
23 Toluol**	2	91	17:27	1,3	1,72	4	0,05
24 Tetraklór-etilén	2	164	18:48	1,2	0,60	6	0,06
25 Dibróm-klór-metán	2	127	19:22	1,3	0,64	9	0,06
26 Klór-benzol***	2	112	20:54	1,3	0,61	4	0,03
27 Etil-benzol**	2	91	21:13	1,3	1,16	5	0,05
28 m-Xilol	2	91	21:31	1,3	2,10	4	0,07
29 o-Xilol	2	91	22:32	1,3	1,71	5	0,04
30 Bromoform***	2	171	23:01	1,0	0,38	9	0,07
31 Izopropil-benzol	2	105	23:32	1,1	1,29	4	0,07
32 Bróm-benzol	2	77	24:19	1,1	0,48	5	0,19
33 1,1,2,2-Tetraklór-etán***	2	83	24:18	1,1	0,56	9	0,05
34 o-Klór-toluol	2	91	24:52	1,1	1,37	4	0,03
35 1,3,5-Trimetil-benzol	2	105	25:08	1,1	1,09	4	0,04
36 1,2,4-Trimetil-benzol	2	105	26:09	1,1	1,01	7	0,06
37 1,3-Diklór-benzol	2	146	26:55	1,1	0,40	4	0,09
38 p-Izopropil-toluol	2	119	27:03	1,1	0,79	4	0,06
39 n-Butil-benzol	2	91	28:12	1,1	0,82	10	0,06
40 1,2-Dibróm-3-klór-propán	2	155	30:17	1,1	0,09	12	0,28
41 1,2,4-Triklór-benzol	2	180	31:59	0,8	0,37	7	0,27
42 Naftalin	2	128	32:19	0,8	0,71	4	0,11
43 1,2,3-Triklór-benzol	2	180	32:39	0,6	0,42	4	0,12

MDL: a módszer biztosította kimutatási határ vizes oldatokra
*: az EPA által szabályozott vegyületek
**: a kalibráció ellenőrzésére szolgáló vegyületek
***: a rendszer teljesítőképességének ellenőrzésére szolgáló vegyületek

Figyelembe véve a szükséges ellenőrző minták és vakpróbák mennyiségét, ez napi 20 valódi mintát jelent. Mivel a számítógép hálózatba volt kapcsolva, optimális körülmények között a rendszert gyakorlatilag folyamatosan tudtuk működtetni, miközben a következő 30 minta előkészítését és egy második számítógépen az eredmények értékelését végeztük.

A mérési paraméterek a következők voltak:

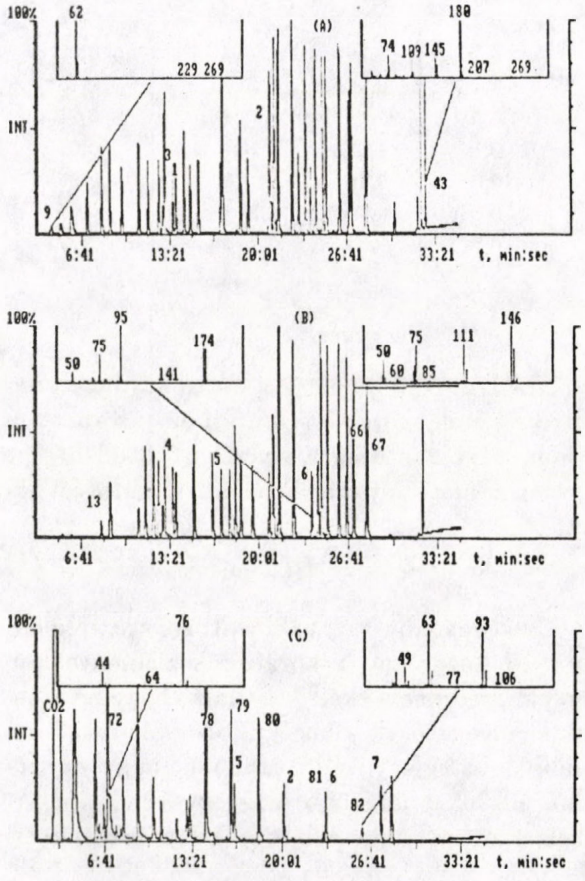
OI 4460 mintadúsító: csapda OI#4 (töltete OV–1/Tenax/szilikagél/aktív szén), buborékoltatás 11 percig 35°C-on, 39 cm^3 hélium/perc sebességgel, deszorbeálás 3 percig 180°C-on, regenerálás 12 percig 205°C-on.

Varian 3400 kromatográf: oszlop 70 m × 0,53 mm kvarc kapilláris kolonna, állófázis DB–624, 3 μm filmvastagság, vivőgáz hélium, 10 cm^3/perc.

Hőmérsékletprogram: 35°C 4 percig; 35–160°C 5°C/perc sebességgel; 160–180°C 10°C/perc sebességgel; 180–240°C 50°C/perc sebességgel; 240°C 3 percig, injektor állandó 150°C.

Finnigan ITD 800 ioncsapda: összekötő vezeték 240°C, csapdatest 225°C, gázáramleosztás 10:1, háttér 48 vagy 41 mmu. Az ioncsapda kalibrálását fluorozott tributil-aminnal végeztük, az egyes tömegszegmensek hangolását bróm-fluorbenzollal ellenőriztük.

Az elemezni kívánt anyagok azonosítása retenciós idejüknek a megfelelő standardéval való összehasonlításával, és tömegspektrumuknak az EPA által elfogadott NIST (NBS) spektrumkönyvtárral való összevetésével történt. A mennyiségi értékelés a jellemző ionokhoz rendelt idő–jel csúcs területét felhasználva, ötpontos, lineáris vagy négyzetes illesztésű kalibrációs görbe alapján történt. A kalibrációs tartomány 0,5–50 $\mu g/dm^3$ vagy $\mu g/kg$ volt.



1. ábra

A módszerrel kapott tipikus kromatogramok. (A): 1. sz. keverék, 25 $\mu g/dm^3$; (B): 2. sz. keverék, 25 $\mu g/dm^3$; (C): 3. sz. keverék, 100 $\mu g/dm^3$.

A három keverék vizes oldatának a módszer szerint kapott kromatogramja az 1. ábrán látható.

Eredmények és értékelés

Az ismertetett mérési módszerrel egy lépésben meghatározható illékony szerves anyagok nevét, a mennyiségi értékeléshez felhasznált (az 1. táblázatban szereplő) vonatkoztatási standard sorszámát, az anyagok elsődleges jellemző ionjainak tömegeit és egyéb — az ötpontos kalibráció során meghatározott — kromatográfiás paramétereiket a 2. és 3. táblázat tartalmazza. A vegyületek ilyen szétválasztása azt a célt szolgálta, hogy a kalibráció során az izomerek és az egymáshoz közel eluáló anyagok kölcsönös zavaró hatása a lehető legkisebb legyen.

Bár a két táblázatban szereplő vegyületek együtt is meghatározhatók, az volt a tapasztalatunk, hogy kalibrációs célokra negyvennél több elemezni kívánt anyagot egyetlen standard elegybe összezsúfolni nem célszerű. Annak valószínűsége, hogy egy valódi mintában húsznál több elemezni kívánt anyag egyidejűleg, közel azonos koncentrációban forduljon elő elég kicsi, főként ha ivóvíz elemzéséről van szó. A gyakorlatban az egymáshoz közel eluáló izomerek, pl. m-, ill. p-xilol, o-, ill. p-klór-toluol elválasztása általában nem is szükséges.

Megjegyzendő még, hogy a diklórmetán, mely tipikus háttérszennyeződést okozhat olyan laboratóriumokban, ahol oldószeres extrakcióra használják, mind az 1., mind a 2. keverékben jelen volt, de csak a 2. táblázatban szerepel.

A táblázatokban szereplő rövidítések az EPA dokumentumokban használt angol kifejezésekből (RF = response factor, MDL = method detection limit) származnak. Az irodalomban ettől eltérő jelöléseket is használnak (RDR = relative detector response, ill. LDQ = lowest detectable quantity), de az eredeti módszerekkel való összevethetőség érdekében mi az előbbieket választottuk.

A táblázatokból kitűnik, hogy míg az aromások szinte kivétel nélkül jól meghatározhatók, egyes halogénezett szénhidrogének relatív válaszfaktora kicsi. Ez a gond pl. a legalacsonyabb forráspontú vegyületekkel, a kriogén hűtést főként ennek a problémának a megoldására alkalmazzák. A költségek azonban nincsenek arányban az elért eredménnyel. Az említett vegyületek egyébként ritkán jelentenek környezeti problémát, legalábbis ami a vizeket és a talajt illeti, mivel levegőztetés nélkül is gyorsan elillannak az említett közegekből.

3. táblázat

Az 2. keverékben lévő anyagok és paramétereik

Vegyület	*ST*	*ION*, mmu	*RT*, min:sec	SD_{RT} sec	*RF*	RSD_{RF}, %	*MDL*, $\mu g/dm^3$
44 Diklór-difluor-metán	1	85	3:48	0,5	0,04	6	1,04
45 Klór-etán	1	49	5:25	0,5	0,01	22	1,40
46 Metil-t-butil-éter	1	73	8:56	0,6	0,53	4	0,26
47 2,2-Diklór-propán	2	76	11:04	0,2	0,24	2	0,39
48 Bróm-klór-metán	1	49	11:35	0,7	0,33	4	0,04
49 1,1,1-Triklór-etán*	2	97	12:12	0,6	0,38	5	0,03
50 1,1-Diklór-propilén	2	75	12:34	0,6	0,35	4	0,08
51 1,2-Diklór-etán*	2	62	13:01	0,8	0,45	5	0,03
52 Dibróm-metán	2	93	15:13	0,8	0,44	3	0,04
53 cisz-1,3-Diklór-propilén	2	75	16:38	0,7	0,09	1	0,68
54 transz-1,3-Diklór-propilén	2	75	17:57	0,6	0,56	3	0,56
55 1,1,2-Triklór-etán	2	96	18:23	0,7	0,42	6	0,07
56 1,3-Diklór-propán	2	76	18:48	0,6	0,23	4	0,15
57 1,2-Dibróm-etán (EDB)	2	107	19:39	0,5	0,21	5	0,55
58 1,1,1,2-Tetraklór-etán	3	131	21:07	0,7	1,04	4	0,09
59 p-Xilol	3	91	21:31	0,7	2,10	5	0,07
60 Sztirol	3	104	22:34	0,5	0,64	10	0,12
61 1,2,3-Triklór-propán	3	75	24:24	0,5	0,25	4	0,34
62 n-Propil-benzol	3	91	24:39	0,7	1,29	8	0,08
63 p-Klór-toluol	3	91	25:09	0,7	0,99	9	0,43
64 t-Butil-benzol	3	91	26:01	0,5	1,14	8	0,15
65 sz-Butil-benzol	3	105	26:38	0,5	1,34	8	0,05
66 1,4-Diklór-benzol*	3	146	27:09	0,6	0,56	8	0,39
67 1,2-Diklór-benzol	3	146	28:10	0,5	0,60	7	0,08
68 Hexaklór-butadién	3	223	32:15	0,5	0,33	5	0,07

*: az EPA által szabályozott vegyületek

Kivételt képez a vinil-klorid, melynek pontos meghatározása lényeges. Ez utóbbi vegyület — részben a nagy tömegben alkalmazott PVC csövek és egyéb elemek miatt — az ivóvizek gyakori szennyezője lehet. Mivel kimutatása nehéz — hasonlóan néhány később tárgyalt vegyületéhez —, az elemző berendezés minősítésére is felhasználható. Amennyiben a vinil-klorid meghatározásával nincsenek problémák, valószínűleg a többi hasonló vegyület analízise sem okoz majd gondot.

A 2. és 3. táblázatban szereplő, a teljes kalibrációs tartományban mért és átlagolt válaszfaktorok relatív korrigált empirikus szórása kisebb volt, mint 30%. Megjegyzendő azonban, hogy jelen esetben ez a paraméter az egyes vegyületek kimutathatóságának összehasonlításakor kevéssé használható, mivel az ioncsapdás detektoroknál a kalibrációs görbe többnyire nem lineáris, hanem négyzetes jellegű.

A táblázatok ugyancsak tartalmazzák a fenti módszerrel vizes oldatokra megállapított kimutatási határokat (MDL) is, $\mu g/dm^3$-ben. Ezeket kilenc párhuzamos mérés eredményeiből számítottuk, ahol a célkoncentráció 0,5 $\mu g/dm^3$ (diklórmetánra 1 $\mu g/dm^3$) volt. Az egyes anyagok koncentrációjának korrigált empirikus szórását a 99%-os megbízhatóságra vonatkozó Student-féle t-faktorral megszorozva[7] kaptuk a kimutatási határt:

$$\mathrm{MDL} = \sigma \cdot t_{(8,1-\alpha=0,99)} \qquad (1)$$

Összehasonlítva a táblázatban szereplő kimutatási határokat a korábbi közleményekben szereplő eredményekkel[7,8] kitűnik, hogy az általunk kapott értékek többségükben valamivel magasabbak. Megjegyzendő azonban, hogy az irodalmi adatokat nagyobb érzékenység elérése érdekében 25 cm^3 oldat kibuborékoltatásával nyerték.

A felsorolt kimutatási határok természetesen a mesterséges mintákra vonatkoznak, valódi mintákban — a mátrixtól, a szennyezettség mértékétől és más anyagok jelenlététől függően — jóval magasabbak is lehetnek. Tapasztalataink azt mutatják, hogy rutin elemzés során hígítatlan ivóvízmintáknál a 0,5 $\mu g/dm^3$, szennyvízmintáknál (10–50-szeres hígítás után) az 5–25 $\mu g/dm^3$ koncentrációhatárt meghaladó szennyezőket érdemes mennyiségileg értékelni.

4. táblázat
Speciális kezelést igénylő illékony szerves vegyületek paraméterei

Vegyület	*ST*	*ION*, mmu	*RT*, min:sec	SD_{RT} sec	*RF*	RSD_{RF}, %
69 Etil-éter	1	59	5:52	0,8	0,04	6
70 Akrolein	1	55	6:10	1,1	0,15	10
71 Aceton	1	43	6:44	1,1	0,15	17
72 Szén-diszulfid	1	76	7:05	1,3	1,00	2
73 t-Butanol	1	59	7:49	0,8	0,04	10
74 Akrilnitril	1	53	8:13	1,1	0,10	9
75 Vinilacetát	1	43	9:19	0,8	1,20	20
76 2-Butanon (MEK)	1	72	10:30	0,5	0,02	5
77 Tetrahidrofurán	1	72	11:05	0,5	0,05	24
78 1,2-Diklórpropilén	2	75	14:19	0,5	0,61	15
79 Metil-izobutil-keton	2	43	16:15	0,5	0,49	7
80 2-Hexanon	2	43	18:24	0,5	0,39	7
81 Ciklohexanon	2	55	23:00	0,5	0,01	2
82 bisz(2-klóretil)-éter	2	93	25:58	0,7	0,07	2

Ez utóbbi mintákat hígítás nélkül futtatni kockázatos, mivel a csapdát idő előtt tönkretehetik, különösen, ha felületaktív anyagokat is tartalmaznak.

Az említett gyakorlati határnál kisebb koncentrációban jelenlévő anyagokat — ha szükséges — egyedileg vagy vegyületcsoportonként, külön futtatásban célszerű vizsgálni. Ebben az esetben nagyobb mintamennyiséggel lehet dolgozni, és az ioncsapda érzékenysége — egyes alkatrészek élettartamának rovására — olyan szintig növelhető, ami rutin elemzéseknél szükségtelen. Ezekkel a módosításokkal elérhetők pl. azok az igen alacsony kimutatási határok is, amiket az EPA egy speciális módszerben folyadék–folyadék extrakció és elektronbefogásos detektor alkalmazása mellett 1,2-dibróm-etánra és 1,2-dibróm-3-klórpropánra megkövetel. Véleményünk szerint azonban gyakorlati szempontból ennek a két vegyületnek a különválasztása és a többi illékony anyagénál jóval alacsonyabb kimutatási határ felállítása indokolatlan.

Amennyiben erre mód van, az ivóvíz- és szennyvízmintákat külön készüléken kell futtatni, mert az egyik mintáról a másikra átvitt szennyeződés — elsősorban a nehezebb szénhidrogén frakciók — jelentős lehet. A vizsgálni kívánt illékony anyagok többségénél azonban még két egymást követő minta közti ezerszeres koncentrációkülönbség sem okoz ilyen problémát.

Mesterséges talajmintákkal dolgozva a 2. és 3. táblázatban szereplő kimutatási határokkal gyakorlatilag azonos számértékeket kaptunk, természetesen μg/kg-ban. Az egyetlen lényeges különbség a folyékony és szilárd minták között az, hogy az utóbbiak tárolása és kibuborékolása egyazon edényben történik, és az automatikus mintavevő a buborékoltatás során az edény mindkét — alsó és felső — szeptumát kilyukasztja. Megbízható eredményeket csak akkor kaphatunk, ha a szeptumok minősége megfelelő, mivel a folyamat során illékony szilikonvegyületek juthatnak a csapdára. Bekövetkezhet a levegőből a szeptumon és az üvegfritten adszorbeált anyagok — elsősorban diklór-metán, freonok és aromás vegyületek — deszorpciója is, ami egyes vegyületek kimutatását nagymértékben zavarhatja. Ezért az edényeket és szeptumokat mintavétel előtt 120–130°C-on, 2–5 órás időtartamra ki kell hevíteni, és felhasználásig összerakott állapotban, jól szellőző, tiszta levegőjű helyen kell tárolni őket.

Megjegyzendő, hogy valós minták esetén egyes szilárd mátrixoknál, pl. homoknál a fent említett kimutatási határok jól megközelíthetőek, bonyolultabb, pl. agyagos vagy humuszos mátrixoknál azonban 5 μg/kg alatt mennyiségi értékelést gyakran nem érdemes végezni. Ugyanígy, vízminták esetén az a feltétel, hogy az egyes anyagok vesztesége 30%-nál kisebb legyen, könnyen teljesíthető, míg szilárd mátrixoknál gyakran nem ez a helyzet, és az eredményeket — amennyiben lehetőség van rá — megfelelő összehasonlító minták eredményei alapján korrigálni kell.

A 4. táblázatban szereplő anyagok különválasztását több dolog is indokolja. Ezek a vízben többnyire jól oldódó vegyületek speciális kezelést igényelnek, mivel kibuborékoltatásuk kis hatásfokú. Jellemző molekulaionjuk tömege kicsi, ezért az ioncsapdán a hátteret 41 mmu-ra kell állítani. Így a tömegspektrumokban 42 mmu-nál nagyobb tömegű ionok szerepelnek, ez természetesen azt

jelenti, hogy a széndioxid ebben az esetben zavarni fog. Mindezek eredményeként kimutatásuk nehezebb, biztonságos gyakorlati alsó határként 10 $\mu g/dm^3$-t és 50 $\mu g/kg$-ot fogadhatunk el. A kalibrációs tartomány ebben az esetben 10–200 $\mu g/dm^3$.

A 4. táblázat vegyületeinek rutinszerű vizsgálatára általában nincs szükség, amennyiben normál futtatás során szennyezés gyanúja merül fel külön ellenőrizhetők. Kizárásuk azonban megfelelő biztonsággal a normál futtatás alapján is elvégezhető, ha két saját (48-as ill. 41-es háttérrel felvett) gyakorlati spektrumkönyvtárat használunk. Normál futtatás során e vegyületeknek csak egy részspektrumát tudjuk felvenni, így az NIST (NBS) könyvtárral való összehasonlítás helytelen következtetésekhez vezetne.

Az 1/C ábráról leolvasható retenciós idők valamelyest eltérnek a táblázatokban szereplő értékektől. Ennek az az oka, hogy ezt a kromatogramot egy másik DB–624-es kolonnával vettük fel. Jóllehet a két kapilláris oszlop elvben azonos hosszúságú volt, az ugyancsak DB–624-es előtétkolonnák hosszúságában és a vivőgáz sebességében lévő különbségek néhány másodperc eltolódást okoztak.

Minőségellenőrzés

Ahhoz, hogy az eredmények megbízhatóságáról meggyőződjünk, bizonyos feltételeknek teljesülniük kell. Az illékony szerves vegyületek meghatározásával foglalkozó U.S. EPA módszerek[1,7,8] erre nézve részletes — bár nem egységes és nem mindig következetes — információval szolgálnak, ezért csak röviden ismertetjük, hogy a fenti műszerekkel és módszerrel folyamatos üzemben milyen előírásokat célszerű betartani.

1. Kalibráció: ötpontos, számítás a görbe alapján. Ellenőrzése egy közepes koncentrációjú standarddal 12 óránként, ha egy válaszfaktor az eredeti kalibrációhoz képest több, mint 25%-ot változott, a kalibrációs görbe módosítása szükséges. Az U.S. EPA ajánlásai[7,8] szerint ennek valamennyi vegyületre, vagy legalább egyes vegyületekre (a 2. és 3. táblázatban **-gal jelölve) teljesülnie kell. A kalibrációt egy független forrásból származó standard keverékkel havonta célszerű ellenőrizni.

Ugyancsak az EPA ajánlása alapján más vegyületek válaszfaktorát a rendszer teljesítőképességének jellemzésére használhatjuk (***-gal jelölve). Így pl. a klór-metáné a túl gyors, a bromoformé a túl lassú kibuborékoltatás következtében 0,3 ill. 0,25 alá eshet (ezek az értékek kriogén hűtés mellett érvényesek). A tetraklór-etán és az 1,1-diklór-etán — és a hasonló vegyületek — relatív válaszfaktorát a csapdát és a kromatográfot, ill. a kromatográfot és az ioncsapdát összekötő vezetékben bekövetkező bomlás csökkentheti a megkívánt 0,3-as érték alá.

2. Laboratóriumi vakpróba: induláskor, majd 12 óránként, különösen szennyezett mintasorozatnál gyakrabban kell futtatni. Mivel a brómfluór-benzol másodlagos standard is, egyidejűleg a tömegspektrométer hangolása is ellenőrizhető.

3. Mesterségesen szennyezett vakpróba: az elemzendő anyagokat a kimutatási határ közelében, vízben pl. 2 $\mu g/dm^3$-nek megfelelő koncentrációban tartalmazza. A kimutatási határ elérhetőségének ellenőrzése céljából, naponta egyszer célszerű futtatni.

4. Mesterségesen szennyezett mátrix: mátrixonként két párhuzamost célszerű készíteni, közepes koncentrációban, elsősorban akkor, ha gyanítható, hogy az elemzendő anyagok kimutathatóságát a közeg lényegesen befolyásolja.

Amennyiben bármely mintában a másodlagos standardok, ill. a mesterségesen szennyezett mátrixokban néhány adott vegyület koncentrációjára az elméletileg várható érték 70 százalékánál kevesebbet ill. 130 százalékánál többet kapunk, az egész mérési sorozatot felül kell vizsgálni, és szükség esetén megismételni ill. az eredményeket korrigálni. A mátrixhatás ellenőrzésére javasolt vegyületek pl. a benzol, toluol, klór-benzol, triklór-etán és 1,1-diklór-etán. Az eredmények megbízhatóságát jelzi, ha e vegyületek az említett két párhuzamos mintában meghatározott koncentrációjának eltérése kisebb, mint 15%.

A fentiek mellett még célszerű a mintagyűjtés körülményeit és a mintavevő eszközöket is egy-egy vakpróbával ellenőrizni, és mintasorozatonként — igény szerint — párhuzamosokat futtatni.

5. Felbontóképesség: A jelen munka során használt DB–624-es (J&W) oszlophoz hasonló, 50–70 m-es, metil-fenil-cianopropil-szilikon fázist tartalmazó kapilláris kolonnák, pl. Rtx–Volatiles (Restek) vagy 007–624 (Quadrex) ioncsapdás detektorral várhatóan ugyancsak kielégítő eredményt adnak kriogén hűtés nélkül is. A felbontási tényező (két egymást követő csúcs retenciós idejének különbsége osztva átlagos csúcsszélességükkel, mindkettő időegységben kifejezve) egyes vegyületeknél 1,2-nél nagyobb kell legyen. Ilyen vegyületpárok pl. az o-klór-toluol és n-propil-

benzol, vagy az 1,2-diklór-benzol és 1,3-diklórbenzol. Más detektorkombinációk használata esetén ajánlatos a hőmérsékletprogramon változtatni.

A szerzők köszönetet mondanak *Jerry Thomá*nak az értékes észrevételekért.

Összefoglalás

Az ismertetett, kibuborékoltatást, csapdás dúsítót és ioncsapdás detektort alkalmazó gázkromatográfiás–tömegspektrometriás módszer illékony szerves vegyületek vízben, talajban és egyéb mátrixokban való meghatározására alkalmas. Előnyei már létező módszerekkel szemben, hogy teljesen automatizálható, oldószeres extrakcióra nincs szükség és az eredmények ellenőrzése egy második, másféle oszlopon történő futtatással ugyancsak felesleges. A módszer mintegy 80 vegyület 1 $\mu g/dm^3$-nél ill. 5 $\mu g/kg$-nál nagyobb koncentrációban való jelenlétének egyidejű, rutinszerű ellenőrzésére alkalmas.

Determination of volatile organic compounds in water and soil by gas chromatography and ion trap detector. *A. Kraut-Vass* and *B. Kraut*

A purge and trap/GC/MS method is described for the determination of volatile organic compounds (VOC's) in water, soil and other matrices. There are advantages of this method over existing U.S. EPA procedures. It is fully automated, eliminates the need for solvent extraction and confirmation of the results using a second, dissimilar column. The method is suitable for the simultaneous screening of nearly 80 VOC's in different matrices, in concentrations above 1 $\mu g/dm^3$ or 5 $\mu g/kg$.

IRODALOM

1 Federal Register, 56(20), January 30 1991. 3539.
2 *A. Bianchi, M.S. Varney, J. Phillips*: J. Chrom. *467.* 111. 1989.
3 *J.W. Cochran*:J. High. Res. Chrom. and Chrom. Comm., *11.* 663. 1988.
4 J&W Scientific, The Separation Times, 4(3) 1991. 3.
5 *R.G. Cooks, F.L. Glish, S.A. McLuckey, R.E. Kaiser*: Chem. Eng. News, March *25.* 26. 1991.
6 *R.G. Mealy*: Environmental Lab, September 28. 1989.
7 *J.W. Eichelberger, W.L. Budde*: Method 524.2, Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Rev. 3.0, U.S. EPA. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio, 1989.
8 U.S. EPA, SW-846: Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3d. Ed., Vol. 1B: Physical/Chemical Methods, Method 8260. 1987.
9 *P.J. Schrynemeeckers*: Environmental Lab, October, 24. 1989.
10 *M.P. Maskarinec, L.H. Johnson, S.K. Holladay, R.L. Moody, C.K. Bayne, R.A. Jenkins*: Environ. Sci. Technol., *24* 1665. 1990.
11 *R.L. Siegrist, P.D. Jensen*: Environ. Sci. Technol., *24.* 1387. 1990.

Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék
és South Bend, Environmental Health Laboratories
Érkezett: 1992. II. 21.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VI. 11.

Indirekt enzimatikus immunoassay rendszer amino-triazolok kimutatására*

SZÉKÁCS András

MTA Növényvédelmi Kutatóintézete, Szerveskémiai osztály, 1525 Budapest, Pf. 102.

Freia JUNG és Bruce D. HAMMOCK

Departments of Entomology and Environmental Toxicology, University of California, Davis CA 95616, USA

A gyomirtó hatóanyagként elterjedten alkalmazott amitrol (3-amino-1,2,4-triazol) igen jó vízoldhatósága miatt fokozott bemosódási veszélyt jelent, s így a felszíni vizek és a talajvizek szennyezése révén környezetvédelmi gondot okozhat. A vegyület lehetséges mutagenitása az alkalmazás toxikológiai veszélyességét tovább fokozza[2]. Az amitrol talajvízből, talajból illetve növényi terményekből történő kimutatására kolorimetriás[3–5], valamint HPLC[6], GC[7,8] és kapilláris GC[9] módszereket alkalmaznak. A kémiai származékoltatáson alapuló hagyományos módszerek ugyanakkor a szabad hatóanyagot nem kellő szelektivitással mutatják ki. A triazolgyűrű specifikus kimutatására pedig — annak tágkörű ipari alkalmazásainak (mezőgazdasági vegyszer, polimer prekurzor, fotokémiai vegyszerek, gyógyszeripari vegyianyagok, festékek) ellenére — analitika módszer nem áll rendelkezésünkre.

Az immunokémiai kimutatási technika gyors, kis költségigényű és érzékeny detekciós módszer[10]. A humán és állatgyógyászati diagnosztikában elterjedten alkalmazott enzimatikus immunoassay (ELISA) rendszerek kismolekulák kimutatására csupán az elmúlt évtizedben nyertek teret a mezőgazdasági kémia és a környezetvédelmi toxikológia terén[11–13]. A módszer alapja, hogy a célanalitikum kimutatására állati (gerinces) szérumból kinyert szelektív antitesteket használ fel. Minthogy az immunrendszer csupán nagyobb molekulatömegű (>5000) immunogének hatására aktiválható, kis molekulatömegű vegyületek önmagukban legfeljebb toxikózist okoznak, antitest (immunoglobulin) termelést azonban nem. A spontán immunválasz (humorális antitestek képzése) érdekében a célmolekula egyes származékait (a *hapténeket*) fehérjékhez kapcsoljuk és a kapott fehérjekonjugátumokkal immunizálunk. A korábban elterjedt radioimmunoassay[14] módszerével ellentétben, izotóposan jelzett anyag helyett az antitestet (vagy a haptént) valamely jelzőenzimhez kapcsoljuk és a kimutatásra ezen enzim kolorimetrikus szubsztrátját alkalmazzuk. Két lehetséges kimutatási módszer sémáját az 1. ábra mutatja be.

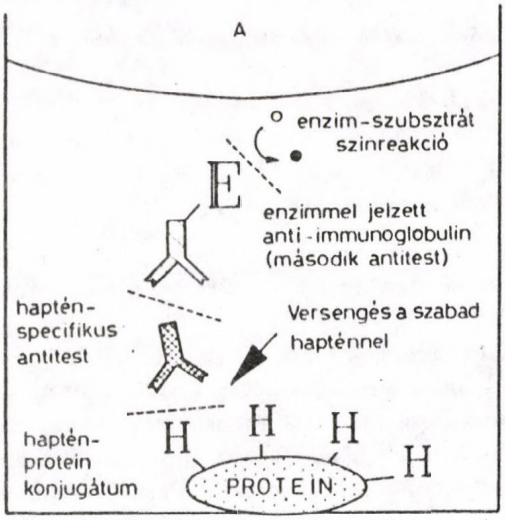
Kis molekuláris méretük és elektronszerkezetük miatt az amino-triazolok ugyanakkor várhatóan gyenge immunogén hatást mutatnak[1,15]. Ennek megfelelően, az egyes triazol-fungicidek, a triadimefon és a tetraconazol kimutatására kifejlesztett immunoassay rendszerekben[16,17] az 1,2,4-triazol keresztreaktivitást nem mutatott. E dolgozatban a kismolekulák kimutatására szolgáló immunoassay rendszerek fejlesztésének két problémáját érintjük. A dolgozat egyrészt beszámol az amino-triazol haptén vegyületek szabad aminocsoportjainak kémiai védelméről, majd a védőcsoportoknak a kapcsolást követő szelektív eltávolításáról. A másik probléma a molekula kis molekulatömegét (84,1) érinti, ami arra utal, hogy a molekula egésze az antitest kötőhelyén történő immunprezentálás során egyetlen epitópként szerepel.

Kísérleti rész

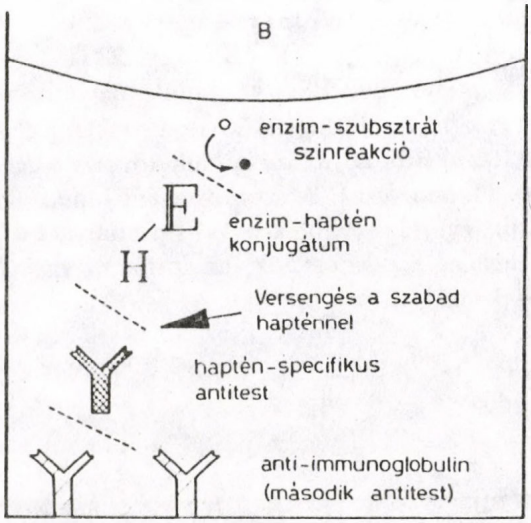
Hapténszintézis:

5-(3-Hidroxi-propil)-3-[(2-nitro-fenil)-szulfenil]-amino-2*H*-1,2,4-triazol (**1b**): Metanolban (20 ml) feloldunk 0,43 g (3 mmol) 3-amino-5-(3-hidroxi-propil)-2H-1,2,4-triazolt (**1a**), ezután 0,57 g (3 mmol) 2-nitro-benzolszulfénsav-kloridot majd 0,41 g (4 mmol) trietil-amint adagolunk az elegyhez és a reakcióelegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük. Az oldószert csökkentett nyomáson bepároljuk, a maradékot forró ciklohexánnal mossuk és metanolból háromszor átkristályosítjuk, így 0,19 g (0,64 mmol) **1b** vegyületet nyerünk (21,3%). Olvadáspontja: 151–152°C. VRK $R_f = 0{,}73$ (kloroform/metanol 7:3). IR (KBr, cm^{-1}) 3400 (m, ν_{str} NH); 3200–3000

* Elhangzott az IUPAC 33. Kongresszusán, Budapesten 1991. aug. 21-én. A közlemény anyaga angol nyelven is megjelent[1].



A 96-üreges mikrotálca üreg



A 96-üreges mikrotálca üreg

1. ábra

Az ELISA rendszer modelljei.

Felületi (coating) antigén módszer (A): A hordozófehérjéhez kötött haptént a szilárd felületen rögzítjük. A specifikus antitest aktív helyéért a rögzített hapténés a szabad analitikum verseng (kompetitív rendszer). A szilárd felületen megkötött specifikus antitesthez jelzőenzimhez kapcsolt második antitest kötődik, melynek mennyiségét annak kolorimetrikus szubsztrátreakciója útján detektáljuk.

Kettős antitest módszer (B): A szilárd felületen — második antitest segítségével — rögzített specifikus antitest aktív helyéért a jelzőenzimhez kapcsolt haptén és a szabad analitikum verseng. A megkötődött haptén mennyiségét a jelzőenzim kolorimetrikus szubsztrátreakciója útján detektáljuk.

(vs, ν OH); 1680 (s, ν triazol); 1600, 1570, 1550 (s, ν_{str} arom); 1530 (s, ν_{sym} NO_2); 1320, 1340 (s, ν_{asym} NO_2, NH). NMR (DMSO-d_6) δ 1,75 (2H, CH_2, m); 2,45 (2H, CH_2, t); 3,45 (2H, CH_2OH, t); 4,10 (OH, s); 6,45 (1H, aromás, d); 6,80 (NH-S, s); 7,45 (1H, aromás t); 7,70 (1H, aromás, t); 8,45 (1H, aromás, d), UV λ_{max} (CH_3OH-H_2O, nm) 275 (triazol), 349 (NO_2PhS), ϵ_M(349) 3337±122.

A 3-Amino-5-(3-szukcinil-oxi)-propil-2*H*-1,2,4-triazolt (**1c**) Zervas és mtsai.[18] módszere szerint állítottuk elő, a kapott **1b** vegyületből az alábbi módosításokkal: 1,31 g (11 mmol) tionil-kloridban feloldunk 0,30 g (1,2 mmol) 2,2,2-triklór-etil-hemiszukcinátot [készítve 2,2,2-triklór-etanol és borostyánkősav-anhidrid reakciójában Okabayashi és mtsai.[19] szerint], az oldatot 65°C-on 1 órán át keverjük, majd csökkentett nyomáson bepároljuk. Ezután 0,35 g (1,2 mmol) **1b** és 0,13 g (1,3 mmol) trietil-amin 1,8 ml *N*,*N*-dimetil-acetamidban készített oldatát adjuk hozzá és az elegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük. Az oldószert csökkentett nyomáson bepároljuk, a maradékot kevés metanolban szuszpendáljuk, a szilárdan kiváló 2-nitro-fenil-diszulfidot kiszűrjük, majd a szűrletet bepároljuk, így 0,44 g nyersterméket kapunk. Az anyagot kloroform/metanol (8:1) eluenselegy alkalmazásával preparatív rétegkromatográfiás úton tisztítjuk, így 0,23 g (0,62 mmol) 3-amino-5-[3-(2,2,2-triklór-etil)-szukcinil-oxi]-propil-2*H*-1,2,4-triazol terméket nyerünk (51,5%). VRK R_f = 0,38. NMR (DMSO-d_6) δ 1,65 (2H, CH_2, m); 2,10 (2H, CH_2, t); 2,55 (4H, szukcinil CH_2, t); 2,95 (2H, CH_2O, t); 4,80 (2H, CCl_3CH_2, s). A kapott termék 1 ml dimetil-formamidban készített oldatához 0,20 g (2,8 mmol) cinkpor és 0,28 ml jégecet elegyét adjuk, majd a reakcióelegyet egy éjszakán át keverjük. A maradék cinket kiszűrjük és az oldószert csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradék sűrű folyadékot 0,30 ml acetonban szuszpendáljuk és a kiváló szilárd anyagot kiszűrjük. A szűrletet bepárlás után kloroform/metanol (7:3) eluenselegy alkalmazásával preparatív rétegkromatográfiás úton tisztítjuk, így 0,14 g (0,59 mmol) **1c** terméket nyerünk (48,4%). VRK R_f=0,33. IR (KBr, cm^{-1}) 3750–3650 (m, ν_{str} NH); 1650 (νs, n triazol); 1300 (νs, n NH). NMR (DMSO-d_6) δ 1,90 (2H, CH_2, m); 2,10 (2H, CH_2, t); 2,50 (4H, szukcinil CH_2, t); 2,85 (2H, CH_2O, t); 3,40 (NH_2); 6,20 (COOH). UV λ_{max} (CH_3OH-H_2O, nm) 282 (triazol).

A 3-(2-nitro-fenil-szulfenil)-amino-2*H*-1,2,4-triazol-5-tiol (**2b**) vegyületet az **1b** vegyülethez hasonló módon állítottuk elő 3-amino-2*H*-1,2,4-triazol-5-tiolból (**2a**) 51,1%-os termeléssel. Olvadáspontja: 185–186°C. R_f = 0,92 (kloroform/metanol 7:3). IR (KBr, cm^{-1}) 3850–3650 (m, ν_{str} NH); 2350 (vs, ν SH); 1680 (s, ν triazol); 1700, 1650, 1500 (s, ν_{str} aromás); 1550 (s, ν_{sym} NO_2); 1340 (m, ν_{asym} NO_2, NH). NMR (DMSO-d_6) δ 6,50 (1H, aromás, d); 6,60 (1H, NH-S, s);

7,55 (1H, aromás, t); 7,80 (1H, aromás, t); 8,35 (1H, aromás, d). UV λ_{max} (CH_3OH-H_2O, nm) 276 (triazol), 347 (NO_2PhS); ϵ_M(347) 4080±63.

Hapténkapcsolás:

Az **1b** haptén hidroxilcsoportját észterkötéssel szukcinált hordozófehérjékhez, így marha-szérumalbuminhoz (BSA) és ovalbuminhoz (OVA) kötöttük. A terméket vízben 4°C-on egy hétig dialízisnek vetettük alá, majd liofilizáltuk és −10°C-on tároltuk. A szukcinált fehérjékhez történő konjugálást (**II**) vízmentes körülmények között végeztük. Így két párhuzamos reakcióban, 72 mg (1,01 mmol) szukcinált BSA vagy 52 mg (1,01 mmol) szukcinált OVA 15 ml száraz dimetil-szulfoxidban készített oldatához 30 mg (101 mmol) **1b** vegyületet, 1,5 mg (9,9 mmol) 4-(dimetil-amino)-piridint (DMAP) valamint 422 mg (2,2 mmol) 1-etil-3-(3-dimetil-amino)-propil-karbodiimidet adtunk, az elegyet szobahőmérsékleten nitrogénatmoszféra alatt 4 órán át kevertük, majd 4°C-on vizes dialízisnek vetettük alá. A sikeres kötődést metanol/víz (1:1) oldószerben UV spektroszkópiai úton igazoltuk, a fényelnyelés 500–250 nm-es hullámhossztartományában. A fehérje haptén-epitópsűrűségét specifikus abszorbancia (349 nm) és a megfelelő haptén (**1b**) moláris extinkciós koefficiense segítségével számítottuk.

Az **1b** vegyületet a 2,4-toluol-diizocianát (TDI) kapcsolóreagens[20,21] segítségével is sikeresen kötöttük fehérjékhez (**IV**). Az epitópsűrűséget a **II** vegyülethez hasonlóan spektroszkópiás úton határoztuk meg.

A **2b–3** vegyületeket fehérjékhez merkaptocsoportjaikon keresztül kötöttük, e reakcióban heterobifunkciós reagenseket, így 3-[(2-piridil)-tio]-propionsav-(*N*-hidroxi-szukcinimid)-észtert (SPDP)[21,22] vagy 3-maleimido-benzoesav-(*N*-hidroxi-szukcinimid)-észtert (MBS)[21,23] alkalmaztunk. Hasonló eljárást alkalmaztunk a 2*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (**2c**) és 4-metil-1,2,4-triazol-3-tiol (**3**) haptének konjugálásához is. Kromofór csoportok híján e konjugátumokat UV spektroszkópiás úton nem tudtuk vizsgálni.

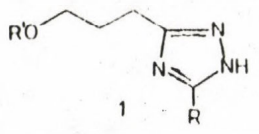
A 2-(triazol-1-il)-ecetsav (**4**) haptént a hordozófehérjéhez az aktivált észteres módszerrel[24] kapcsoltuk. Az **1c** és **4** vegyületeket emellett torma peroxidáz (HRP) enzimhez is kapcsoltuk a vegyes anhidrides módszer[25] alkalmazásával.

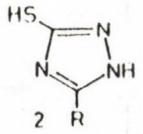
A védőcsoportok eltávolítása a hordozófehérjén:

A **II**, **IV** és **VI** konjugátumok *N*-szulfenil védőcsoportjait hagyományos úton, 2-merkaptoetanol[26] alkalmazásával távolítottuk el (így a **III**, **V** és **VII** konjugátumokat nyertük).

Immunizálás és a szérum kinyerése:

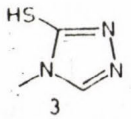
New Zealand fehér nyulakat (nőstény, 3 hónapos) intradermális úton a **III** immunogénnel immunizáltunk (2 hetes szünetekkel alkalmazott 3 injektálás 100 μg immunogénnel [1:1 Freund's teljes adjuvánssal] majd 3 hetes szünetekkel alkalmazott injektálások 150 μg immunogénnel [Freund's részleges adjuvánssal]). Swiss Webster egereket (nőstény, 4 hetes) szubdermális úton a **III**, **V**, **VII**, **IX** vagy **XIII** haptének valamelyikének BSA-konjugátumával immunizáltunk (az immunogént 25 μg dózisban [1:1 hígítva 100 μl Ribi adjuvánssal] alkalmazva a 0., 7., 21. és 26. napokon). A szérumot a 10. nap után kezdtük gyűjteni. Emlékeztető immunizálást 3–4 hetenként alkalmaztunk, az immunogének 50 μg-os dózisaival.

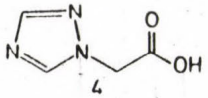




a: R = NH_2 R' = H a: R = NH_2
b: R = NH-NPS R' = H b: R = NH-NPS
c: R = NH_2 R' = $HOOC(CH_2)_2CO$ c: R = H

NPS: 2-nitro-fenil-szulfenil

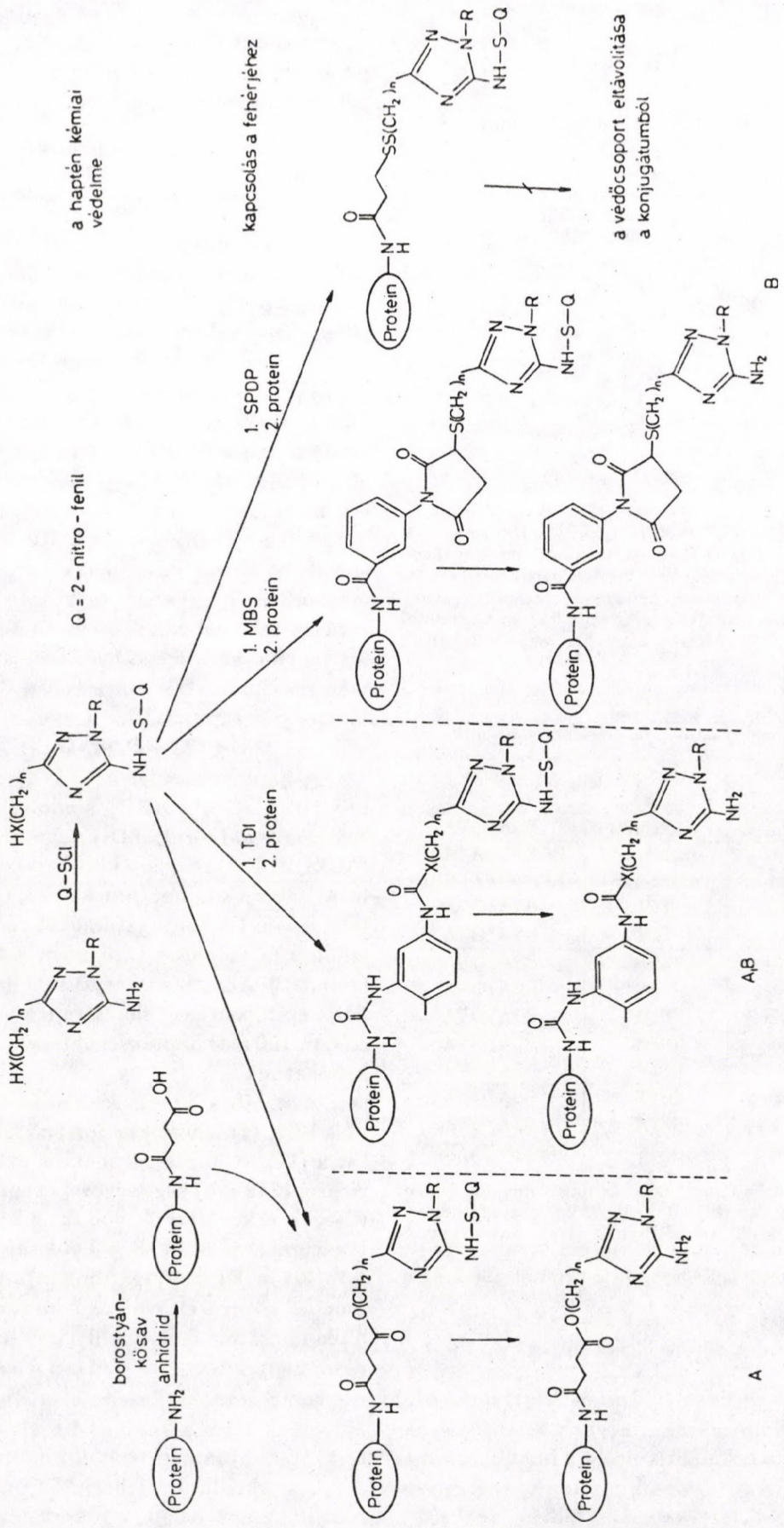




2. ábra
Az előállított triazolhaptének szerkezete.

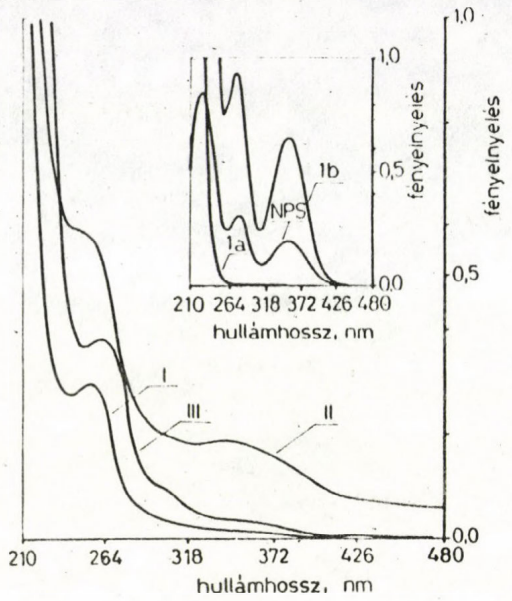
ELISA:

Az enzimatikus immunoassay (ELISA) rendszereket 96 üreges mikrotálcán dolgoztuk ki, kötő antigénként a megfelelő OVA-konjugátumokat használva. A szilárd fázisra kötődő antitesteket alkálikus foszfatáz (AP) enzimhez kötött nyúl vagy egér anti-IgG (1:2500 hígítás) antitestekkel detektáltuk, az AP enzim aktivitását pedig (4-nitro-fenil)-foszfát szubsztrát segítségével követtük. A gyors detekciós rendszer érdekében ál-



3. ábra

Az amitrol haptén konjugátumok előállításának reakciósémája. A: szukcinált fehérje, B: heterobifunkcionális kötőcsoportok.



4. ábra

A fehérjéhez való kötődés igazolása UV spektroszkópia útján. Az I, II és III fehérjekonjugátumok spektrumai. Figyeljük meg a kromofór védőcsoport elnyelését 349 nm-en a II konjugátumban, amely a védőcsoport eltávolítása után szintén eltűnik. A megfelelő haptén vegyületek (**1a**, **1b**) és az NPS védőcsoport spektrumai a belső ábrán lathatóak.

1. táblázat

Az alkalmazott haptén-fehérje konjugátumok.

antigén	haptén	kötőcsoport (híd)	fehérje[a]
I	–	szukcinát	BSA/OVA
II	**1b**	szukcinát	BSA/OVA/HRP
III[b,c]	**1a**	szukcinát	BSA/OVA/HRP
IV	**1b**	TDI	BSA/OVA
V[c]	**1a**	TDI	BSA/OVA
VI	**2b**	MBS	BSA/OVA
VII[c]	**2a**	MBS	BSA/OVA
VIII	**2b**	SPDP	BSA/OVA
IX[c]	**2c**	MBS	BSA/OVA
X	**2c**	SPDP	BSA/OVA
XI	**3**	MBS	BSA/OVA
XII	**3**	SPDP	BSA/OVA
XIII[c]	**4**	–	BSA/OVA/HRP

[a] Az immunizáláshoz BSA konjugátumokat, felületi (coating) antigénként pedig OVA konjugátumokat alkalmaztunk. Az HRP-konjugátumokat a „kettős antitest" módszerben alkalmaztuk.

[b] Az antigént (BSA)nyulak immunizálásához alkalmaztuk.

[c] Az antigént (BSA)egerek immunizálásához alkalmaztuk.

talában nem-egyensúlyi, kompetitív (vetélkedő) módszert alkalmaztunk, melyben az antitest aktív helyeiért a célanalitikum és a haptén származék verseng. A vizsgálatok másik részénél egyensúlyi rendszert, szekvenciális telítési analízist[27] alkalmaztunk az egyes reagensek egymást követő és mosási lépésekkel elválasztott adagolásával. A szekvenciális tesztekben az antitestet és a haptént előinkubáltuk. Az analitikum koncentrációját közvetett úton, a kötő antitesthez való kompetitív kapcsolódás segítségével határoztuk meg.

Eredmények

Hapténszintézis és -kapcsolás:

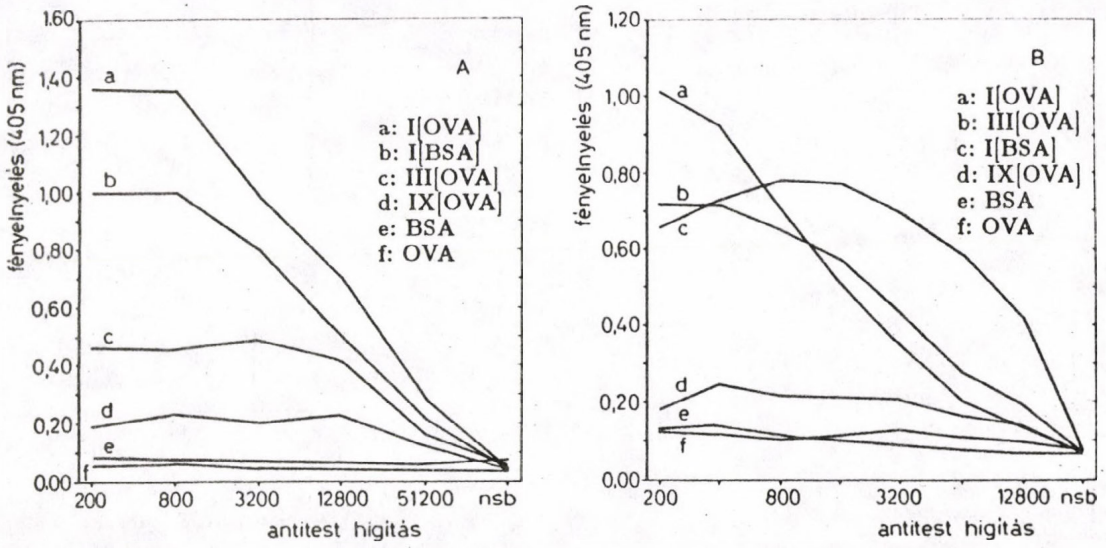
A hapténvegyületek szerkezeteit a 2. ábra mutatja be. Az amino-triazol haptének szabad aminocsoportjait a kapcsolás előtt a peptidszintézisekben gyakran használatos kromofór aminovédőcsoporttal[26], 2-nitro-fenil-szulfenil (NPS) [és 2,4-dinitro-fenil-szulfenil]-származékuk formájában védtük, amely védőcsoportok 2-merkaptoetanolos vagy 2-piridin-tiolos kezeléssel könnyen eltávolíthatóak. A fehérjékhez történő kapcsolások reakciósémáját a 3. ábra mutatja be.

A fehérjekonjugátumok UV spektroszkópiás specifikus abszorbanciájának mérése (349 nm) az epitópsűrűség egyszerű és kvantitatív meghatározását teszi lehetővé. A kromofór védőcsoport **1a** vegyületbe történő beépítése után az **1b** termék maximális UV elnyelését a 349 nm-es hullámhosszon tapasztaltuk, a moláris extinkciós koefficiens 3337±122 volt (4. ábra).

A hapténvegyületeket (**1**–**4**) egyes fehérjékhez (BSA, OVA, HRP) homobifunkcós (borostyánkősav-anhidrid, TDI) vagy heterobifunkciós (MBS, SPDP) reagensekkel kapcsoltuk. Az előállított fehérjekonjugátumokat az 1. táblázat foglalja össze. (A konjugátumokat római számokkal jelöltük, a szögletes zárójelben a hordozófehérje szerepel.) Az átlagosan 20 mól haptén/mól fehérje epitópsűrűség elérésére a konjugációs reakcióban 100 mól haptén/mól fehérje mólarányt alkalmaztunk.

A 4. ábra az **1b** kromofór haptén szukcinált BSA (**I**) fehérjéhez történő kapcsolását mutatja (**II**). A haptének moláris extinkciós koefficiensei (349 nm) segítségével számított epitópsűrűségek a következők voltak: 8,2 (**1b** a **II** konjugátumban), 3,2 (**1b** a **IV** konjugátumban) és 1,7 (**2b** a **VI** konjugátumban). Az NPS védőcsoport sikeres eltávolítását mutatta 349 nm-es hullámhosszon észlelt elnyelési maximum eltűnése, melyet tízszeres moláris feleslegben vett 2-merkapto-etanolos kezeléssel értünk el. Kromofór csoportok híján a **2c**, **3** és **4** haptének UV spektroszkópiai úton nem voltak kimutathatóak.

Az előállított fehérjekonjugátumok közül ötöt immunogénként, a többit pedig felületi (coating) antigénként alkalmaztunk (lásd 1. táblázat).



5. ábra

A nyúlantitestek különböző antigének iránti szelektivitása. Az anti-**III[BSA]** antitestek kétdimenziós titere a második (A) és a harmadik (B) véreztetés után. Figyeljük meg a harmadik véreztetéskor a homológ antigén iránt mutatkozó növekvő és a szukcinált fehérje iránt mutatkozó csökkenő affinitást.

Antitestvizsgálatok:

Az antitestek titerértékét (az antiszérum olyan hígítása, amelynél az antigén 50%-a kötődik) a harmadik immunizáció után állapítottuk meg, átlagos értéke nyulakra 1:6400–9000, egerekre 1:500–800 volt. Ámbár az antitesttiter az ismételt immunizálások során mindkét állatfajnál emelkedett, az egereknél észlelt titerérték legalább két nagyságrenddel alacsonyabbnak mutatkozott, mint a nyúl antiszérum hasonló értéke. Tíz egér és nyúl antiszérum jellegzetes kötődési tulajdonságait a 2. és 3. táblázatokban foglaltuk össze. A 2-merkapto-etanolos kezelés nyomán valamennyi, a **III[BSA]** ellen nyert antitest elvesztette szelektivitását a természetes BSA ellen. Hasonlóképpen, a **VII[BSA]** antigénnel egérben képzett antitest kivételével, egyik a nyúlban illetve egérben képzett antitest sem kötődött a merkapto-etanollal denaturált fehérjékhez. Az anti-**III** antitest (egér) nem kötődött a szukcinált ovalbuminhoz, amíg a megfelelő nyúlantitest erős szukcinát-kötőcsoport felismerési tulajdonságokat mutatott. Az 5. ábra a nyúlantitest specifitás időbeli kifejlődését mutatja. Az egérantitestek esetén hasonló fejlődést tapasztaltunk, ám az 5B. ábrához hasonló érési folyamat nélkül.

A 2. táblázat adatai az immunogén iránt mutatott nagy specifitást jelzik. Amennyiben a szilárd fázison (coating) egyszeres heterologiát mutató konjugátumokat alkalmaztunk, a nyúlból és egérből nyert anti-**III[BSA]** szérumok gyenge kötődést mutattak, feltehetően az anti-

2. táblázat

*Nyúl és egér anti-**III[BSA]** antitestek homológ és heterológ antigénekkel mutatott relatív kötődése*[a].

immunogén		**III[BSA]**					
felületi (coating) antigén [OVA]		**III**	**IX**	**VII**	**V**	**X**	**XII**
haptén		**1a**	**2c**	**2a**	**1a**	**2c**	**3**
spacer		succ[b]	MBS	MBS	TDI	SPDP	SPDP
heterológia[c]		none	H/B/S	H	B	H/B	H/B
nyúl #	1277	1	0,17	0,10	0,02	0,03	0,08
	1280	1	0,48	0,04	0,04	0,00	0,00
	1281	1	0,20	0,12	0,03	0,03	0,04
	1290	1	0,43	0,12	0,01	0,03	0,08
	1291	1	0,55	0,14	0,02	0,04	0,08
egér #	350	1	0,10	0,00	0,00	0,04	0,44
	351	1	0,27	0,00	0,00	0,02	0,10
	352	1	0,09	0,00	0,00	0,03	0,18
	353	1	0,54	0,00	0,00	0,05	0,28

[a] A relatív kötődést a homológ antigénre normalizáltuk.
[b] szukcinát kötőcsoport
[c] H: haptén-heterológia
B: kötőcsoport-heterológia
S: kötőhely-heterológia

génkonjugátum kis epitópsűrűsége és az antitestek kis affinitása miatt. Ezzel szemben a többszörös heterológiát mutató (coating) antigén **(IX)** alkalmazása esetén [mely haptén-, kötőhely- és kötőcsoport-heterológiát egyszerre mutat] mintegy 50%-os értékű kötődést tapasztaltunk, ami az antitest triazolspecifitására utalt.

A 3. táblázat adatai az egérben a **IX[BSA]** immunogénnel szemben képzett antitestekre vonatkoznak. A hasonló kötőcsoportot tartalmazó haptén, **XI[OVA]**, erőteljes antitest kötődést

3. táblázat

Egér anti-IX[BSA] antitestek homológ és heterológ antigénekkel mutatott relatív kötődése[a].

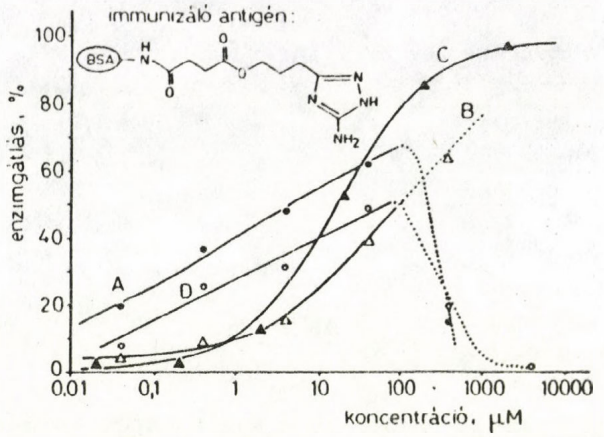
immunogén	IX[BSA]				
felületi (coating) antigén [OVA]	IX	XI	VII	XII	X
haptén	**2c**	**3**	**2a**	**3**	**2c**
spacer	MBS	MBS	MBS	SPDP	SPDP
heterológia[b]	none	H	H	H/B	B
egér # 365	1	0,37	0,04	0,36	0,36
366	1	0,24	0,04	0,10	0,21
367	1	0,42	0,03	0,12	0,38
368	1	0,37	0,01	0,23	0,15

[a] A relatív kötődést a homológ antigénre normalizáltuk.
[b] H: haptén-heterológia
B: kötőcsoport-heterológia
S: kötőhely-heterológia

mutatott, ami arra utalt, hogy az MBS kötőcsoport — feltehetőleg nagy molekulatömege miatt — fontossággal bír az antitest felismerőképességében. Különös, hogy a kötőhely-heterológiát mutató haptén (**2a** a **VII** konjugátumban) esetén — a szintén hasonló MBS kötőcsoport jelenléte ellenére — kötődést szinte alig észleltünk. E jelenség valószínűleg a hordozófehérje kis hapténsűrűségével magyarázható. A **IX[BSA]** immunogén (#368 egér) a homológ konjugátummal magas titert adott, míg a heterológ konjugátum egy másik hapténnel (**XI**), az immunizálási antigénhez képest csupán mintegy 37%-os kötődést mutatott, ami a kötőcsoport iránti affinitás jele. Mindazonáltal az antitest a kötőcsoport-heterológ rendszerhez (**X**) és a kötőcsoport- és haptén-heterológ rendszerhez (**XII**) szintén az MBS és SPDP kontrol konjugátumokhoz hasonló mértékben kötődött. Az egérszérumokban — a nyúlszérumokkal ellentétben — az immunizálási fehérjékkel mutatott kötődést általában nem észleltünk.

Antitest affinitás és gátlás:

A 6. ábra az optimalizált szekvenciális ELISA-rendszer vizsgálati eredményeit mutatja, amelyben a haptént és az antitestet a célanalitikummal való kompetíciós reakció előtt preinkubáltuk. Az ábra **C** görbéje mutatja, hogy az **1c** amino-triazol haptén által tanúsított antitestgátlási reakció e várt szigmoid típusú koncentrációfüggési görbét szolgáltatta. Az alacsony, 16,8 μM-os IC_{50} érték arra utal, hogy az amino-triazol gyűrű és a szukcinát kötőcsoport egyaránt jelentős részben felelős az antitest aktív helyéhez való kötődésért. A 3-amino-1,2,4-triazol



6. ábra

Az anti-III antitest amino-triazol hapténnel történő kompetitív inhibíciós vizsgálata. ELISA standard féllogaritmikus gátlási görbék amitrolra (A,•) és az 1a (B,△), 1c (C,▲ és 2c (D,○) hapténekre. Az ELISA kimutatást szekvenciális módszerrel végeztük 10 μg/ml IX[OVA] felületi antigén alkalmazásával. Az abszorbancia-értékeket korrigáltuk, és legalább három párhuzamos mérés alapján átlagoltuk.

célvégyület által tanúsított alacsonyabb IC_{50} érték (az ábra **A** görbéjén) az antitestnek e haptén iránt tanúsított jobb specifitására utal, ámbár annak affinitása a 60%-osnál nagyobb gátlásokhoz alacsonynak bizonyult. Az ábra **B** görbéje alapján látható, hogy az (amino-triazol)-propanol haptén karbonil-része az immunfelismeréshez önmagában nem elegendő. A **C** görbével ellentétben az **A** és **D** görbék inkább lineáris, semmint szigmoid lefutásúak, és a 100 μM feletti analitikum koncentrációk esetén törést mutatnak (a görbék pontozott vonallal jelzett szakasza). Az ilyen viselkedést az analitikum-antitest komplexnek nagy koncentrációknál a szilárd fázishoz történő kötődésével magyarázzák[28]. Minthogy a görbék ilyen lefutása a kísérletek során konzisztensen jelentkezett, ezt a kifejleszthető analitikai rendszer belső korlátjaként is figyelembe kell venni.

A 4. táblázatban ismertetett, szerkezetükben hasonló vegyületek esetében antitest-keresztreaktivitást nem tapasztaltunk, ami egyértelműen azt támasztja alá, hogy a B-limfociták az amino-triazol epitóp felismerésére csupán korlátozott mértékben voltak képesek. Az antitest specifitás ugyanakkor a módszer körülményeinek módosításával javíthatónak bizonyult.

Amint a fentiekben már említettük, az anti-**IX[BSA]** antitestek vizsgálata a heterológ rendszerben nem szolgáltatott használható kimutatási görbét. Hasonló, negatív eredményt szolgáltattak a **V[BSA]**, **VII[BSA]** és **XIII[BSA]** konjugátumok. A **XIII[HRP]** konjugátum ugyanakkor lehetővé tette a „kettős antitest módszer"

4. táblázat

Nyúl anti-III[BSA] antitestek különböző vegyületekkel mutatott keresztreakciója.

vegyület	IC_{50} [ng/ml][a]
3-amino-1,2,4-triazol (amitrol)	119
5-(3-hidroxi-propil)-3-amino-2H-1,2,4-triazol (**1a**)	909
5-(3-hidroxi-propil)-3-(2-nitro-fenil-szulfenil)-amino-2H-1,2,4-triazol (**1b**)	(21)[b]
3-amino-5-(3-szukcinil-oxi)-propil-2H-1,2,4-triazol (**1c**)	4070
3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol (**2a**)	(5)
3-(2-nitro-fenil-szulfenil)-amino-2H-1,2,4-triazol-5-tiol (**2b**)	> 1 mM[c]
2H-1,2,4-triazol-3-tiol (**2c**)	35
4-metil-1,2,4-triazol-3-tiol (**3**)	> 1 mM
(1,2,4-triazol-2-il)-ecetsav (**4**)	> 1 mM
1,2,4-triazol	(11)
4-amino-1,2,4-triazol	> 1 mM
3-acetamido-2H-1,2,4-triazol	> 1 mM
3-amino-1,2,4-triazol-5-karbonsav-hemihidrát	> 1 mM
2-(4-klór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-metil-hexánsav	(13)
borostyánkősav	8560
imidazol	> 1 mM
L-hisztidin	(15)
L-glutaminsav	> 1 mM

[a] 1 mM koncentráció feletti IC_{50} értékeket nem határoztunk meg.
[b] A zárójelben közölt adatok az 1 mM koncentráción észlelt százalékos inhibíciós értéket jelzik.
[c] Az IC_{50} érték meghaladja a vegyület oldhatóságát.

alkalmazását[25]. Az **1c** hapténnek HRP enzimhez kötött másik konjugátumát a karboxil-csoporton szukcinát kötőcsoporttal sikerült előállítanunk: az aminocsoport nem reagált. Bár az ezen formátum alkalmazásával beállított módszer az enzimgátlási tesztek tanúsága szerint az amitrol kimutatási érzékenységet nem javította, az adatok az anti-III[BSA] antitestek eredményeit igazolják.

Következtetések

Egy sorozat triazol és amino-triazol haptént állítottunk elő, majd homo- és heterobifunctionális kötőreagesekkel hordozófehérjékhez kapcsoltunk. A haptén vegyületek aminocsoportjainak kémiai védelmét nitro-fenil-szulfenil védőcsoporttal sikeresen megoldottuk. Az immunogén szintézishez alkalmazott különböző haptének közül az anti-3-amino-triazol-propanol antiszérum mutatta a legkedvezőbb szelektivitást a 3-amino-triazolra és annak szerkezeti analógjaira nézve. A heterobifunkcionális kötőcsoportok alkalmazásával előállított különböző antigének ellen használható triazol-antitestek nem képződtek, de e konjugátumok felületi (coating) antigénként alkalmazhatóak voltak.

Legkedvezőbb kötőcsoportnak a hidroxi-propil csoport bizonyult, melyet a szukcinált fehérje elhagyásával, aktivált hidroxilcsoportokon keresztül közvetlenül a lizin egységekhez is köthetünk. A nyúlantitesteknek a kis immunogén egységként szereplő szukcinát részhez tanúsított magas kötődése valószínűleg a szukcinált fehérje nagy szukcinát-sűrűségének köszönhető. Ennek megfelelően a kis hapténmolekulák nagyobb epitópsűrűsége lenne kívánatos. A módszer az enzimgátláshoz szükséges jellegzetes ionerősség-, pH-, hőmérséklet- és kémiai egyensúlyoptimumot mutatta. Monoklonális antitestek előállítása az antitesteknek nyilvánvalóan kedvezőbb választékát biztosítaná. A jelenlegi antitestek amitrol és rokon amino-triazolok kvalitatív kimutatásához és affinitáskromatográfiás tisztításhoz megfelelő affinitást és szelektivitást tanúsítanak.

A szerzők köszönetüket fejezik ki *Shirley Gee*, *Dr. Robert O. Harrison* és *Dr. William H. Newsome* kutatóknak, akik észrevételeikkel és tanácsaikkal hozzájárultak a projekt sikeréhez. A triazol-ecetsav (**4**) és 2-(4-klór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-metil-hexánsav a *Rohm & Haas* cég (Spring House, PA, USA) ajándéka voltak. A munka pénzügyi hátterét a következő USA pályázatok biztosították: CR-814709-01-0 (EPA), PHS ES04699-01 (Superfund, NIEHS) és UCAL-WRC-W-701 (CDPR). *Székács András* Fulbright ösztöndíjas (Institute of International Education, Program # 33917) volt, valamint részleges támogatást kapott a Magyar–Amerikai Közös Alap 051/90 sz. pályázatából. *Prof. Bruce D. Hammock* a toxikológia Burroughs Wellcome Díjasa.

Összefoglalás

Amino-triazol vegyületek, így a gyomirtó hatású 3-amino-1,2,4-triazol (amitrol) kimutatására szolgáló új enzimatikus immunoassay (ELISA) rendszer kidolgozása céljából új amino-triazol haptén vegyületeket illetve fehérje konjugátumokat állítottunk elő. A konjugátumokkal nyulakat és egereket immunizálva a szérumból kinyert antitesteket kompetitív ELISA rendszerben vizsgáltuk.

A kötőcsoportokat (hidakat) a triazol-gyűrű N1 illetve C5 atomjain kapcsoltuk. A haptén vegyületek szabad aminocsoportjait a fehérjékhez való kapcsolás során szulfenilezéssel védtük: a kromofór védőcsoportot egyben az epitópsűrűség kimutatására is felhasználhattuk.

Az analitikum kis molekulatömege, ikerionos szerkezete és kémiai védelemre szoruló reaktív funkciós csoportjai a vegyület kis termé-

szetes immunogenitását eredményezték, emiatt a vegyület immunprezentálása körülményesnek mutatkozott. A specifikus poliklonális antitestek kompetitív gátlása az indirekt ELISA rendszerben az amitrol és hasonló vegyületek által a 0,1–100 μM koncentrációtartományba estek, az I_{50} értékek 10 μM körül ingadoztak. Imidazol és hasonló öttagú gyűrűt tartalmazó vegyületek keresztreakciót nem mutattak.

Indirect enzyme-linked immunoassay system for the detection of amino-triazoles.
A. Székács, F. Jung and *B.D. Hammock*

In the scope of the development of an enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for the detection of aminotriazole compounds i.e. the herbicide 3-amino-1,2,4-triazole (amitrole), a series of new aminotriazole haptenic derivatives and protein conjugates have been synthesized. The conjugates were used for immunization of rabbits and mice, and the antibodies obtained from the sera were studied in a competitive ELISA system.

Spacer arms were attached on the N1 and C5 atoms of the triazole ring. The free amino groups of the haptenic compounds were protected *via* sulfenylation during conjugation to proteins: the chromophore protecting group was also utilized for monitoring epitope densities.

Due to the low molecular weight and zwitterionic structure of the analyte as well as the presence of reactive functional groups to be protected, presentation of the compounds to the immune system appeared to be problematic and resulted in low natural immunogenicity. Competitive inhibition of the specific polyclonal antibodies in an indirect ELISA system by amitrole and related compounds appeared in the range of 0.1–100 μM concentration, the I_{50} values ranged around 10 μM. Imidazole and similar five-membered ring systems did not show cross-reactivity.

IRODALOM

[1] *F. Jung, A. Székács, Q.X. Li, B.D. Hammock*: J. Agric. Food Chem., *39.* 129. 1991.

[2] *D. Steinhoff, H. Weber, U. Mohr, K. Boehme*: Toxicol. Appl. Pharmacol., *69.* 161. 1983.

[3] *E. Kroller*: Deut. Lebensm. Rundsch., *57.* 107. 1961.

[4] *R.W. Storherr, J. Burke*: J. Assoc. Off. Anal. Chem., *44.* 196. 1961.

[5] *M. Galoux, J-C. van Damme, A. Bernes*: J. Assoc. Off. Anal. Chem., *65.* 24. 1982.

[6] *H. Lokke*: J. Chromatogr., *200.* 234. 1980.

[7] *J.P. Barrette, E. Scheuneman*: J. Agric. Food Chem., *21.* 142. 1973.

[8] *A. Jacques*: Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. *XIII*, G. Zweig, J. Sherma, Eds., Academic Press, Orlando, p 191. 1984.

[9] *J.M. Van der Poll, M. Vink, J.K. Quirijns*: Chromatographia, *25.* 511. 1988.

[10] *B.D. Hammock, S.J. Gee, P.Y.K. Cheung, T. Miyamoto, M.H. Goodrow, J. Van Emon, J.N. Seiber*: Pesticide Analytical Methodology, R. Greenhalgh, T.R. Roberts, Eds., Blackwell Scientific, Ottawa, p 309. 1987.

[11] *J.M. Van Emon, J.N. Seiber, B.D. Hammock*: Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators. Advanced Analytical Techniques Vol. *XVII*, J. Sherma, Ed., Academic Press, San Diego, p 217. 1991.

[12] *F. Jung, S.J. Gee, R.O. Harrison, M.H. Goodrow, A.E. Karu, A.L. Braun, Q.X. Li, B.D. Hammock*: Pestic. Sci., *26.* 303. 1989.

[13] *B.D. Hammock, S.J. Gee, R.O. Harrison, F. Jung, M.H. Goodrow, Q.X. Li, A. Lucas, A. Székács, K.M.S. Sundaram*: Immunochemical Methods for Environmental Analysis, J. Van Emon, R. Mumma, Eds., American Chemical Society, Symp. Ser. *442*, Chapter 11, ACS, Washington D.C., 1990. p 106.

[14] *F. László, T. Janáky*: Radioimmunoassay, Medicina, Budapest, 1986.

[15] *A. Székács, F. Jung, B.D. Hammock*: Proc. 302 ACS Meeting, Kurtz, D., Ed., American Chemical Society, Symp. Ser., ACS, Washington D.C., 1992. közlés alatt

[16] *W.H. Newsome*: Bull. Environ. Contam. Toxicol., *36.* 9. 1986.

[17] *F. Forlani, A. Arnoldi, S. Pagani*: J. Agric. Food Chem., *40.* 328. 1992.

[18] *L. Zervas, D. Borovas, E. Gazis*: J. Am. Chem. Soc., *85.* 3660. 1963.

[19] *T. Okabayashi, S. Mihara, D.B. Repke, J.G. Moffatt*: Cancer Res., *37.* 619. 1977.

[20] *R.R. Modesto, A.J. Pesce*: Biochim. Biophys. Acta, *295.* 283. 1973.

[21] *S.S. Wong*: Chemistry of Protein conjugation and Cross-Linking, CRC Press, Boca Raton, 1991.

[22] *J. Carlson, H. Drevin, R. Axén*: Biochem. J., *173.* 723. 1978.

[23] *T. Kitagawa, T. Shimozono, T. Aikawa, T. Yoshida, H. Nishimura*: Chem. Pharm. Bull., *29.* 1130. 1981.

[24] *G.W. Anderson, J.E. Zimmermann, F.M. Callahan*: J. Am. Chem. Soc., *86.* 1839. 1964.

[25] *F. Jung, H.H. Meyer, R.T. Hamm*: J. Agric. Food Chem., *37.* 1183. 1989.

[26] *M. Stern, A. Warshawsky, M. Fridkin*: J. Peptide Protein Res., *13.* 315. 1979.

[27] *A. Zettner, P.E. Duly*: Clin. Chem., *20.* 5. 1974.

[28] *J.H. Peterman, J.E. Butler*: BioTechniques, *1989.* 608.

Budapest, MTA Növényvédelmi Kutatóintézete
Érkezett: 1992. VII. 23.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VII. 27.

Fotoszenzibilizátorok hatása biológiai és kémiai folyamatokban: a MIT mechanizmus a fotodinamikus terápiában

GÁL Dezső

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, H-1525, Budapest, Pf. 17.

Az utóbbi évtizedben egyre nagyobb figyelemmel fordultak a kutatások fotoszenzibilizátorok kémiai, biológiai és orvosi alkalmazása felé, elsődlegesen azért, mert gyors fejlődésnek indult a különböző, száloptikával kombinált koherens fényforrások kifejlesztése.

Érdekes módon a legbíztatóbb területnek mutatkozik az orvosi alkalmazás, az úgynevezett Fotodinamikus Terápia (FDT), melynek értelmében bizonyos szenzibilizátorok, mint például a hematoporfirin (Hp), utóbbi származékai (Hpd), ftalocianinok, stb... intravénás injekció útján az emberi szervezetbe történő bejuttatását követően (5–15 mg/kg testsúly mennyiségben) azok a rosszindulatú daganatokban viszonylagosan nagyobb koncentrációkban halmozódnak fel, mint a normális sejtekben. A felhalmozódási maximum elérése után — a beadást követő 24–48 óra elteltével — a rákos sejteket besugározzák, aminek hatására a szenzibilizátorok olyan kémiai és biológiai folyamatokat iniciálnak, melyek során e sejtek elpusztulnak[1–6].

Bár az eddigiek során mintegy 8–10000 beteget kezeltek az eljárással — II. illetve III. fázisú klinikai kísérletekben — és a Food and Drug Administration jóváhagyása az Egyesült Államokban folyamatban van tüdő, hólyag és endobronchiális rák kórházi kezelésére, a folyamat kemizmusáról nem sok ismerettel rendelkezünk[7].

Irodalmi adatok értelmében jelenleg kétféle mechanizmust tételeznek fel az FDT értelmezésére[8–12].

Az I. típusú (IT) mechanizmus szerint a besugárzott Hp illetve Hpd szingulett gerjesztett állapotba kerül, majd triplett molekula képződik belőle. Ez utóbbi speciesz Hp-gyököket vagy gyökionokat eredményez, amelyek stabilis molekulákkal reagálva sejtpusztuláshoz vezetnek.

A II. típusú (IIT) mechanizmus azt feltételezi, hogy szingulett oxigénmolekulák a sejtpusztító ágensek, amelyek a triplett Hp és a jelenlevő triplett oxigénmolekulák közötti kölcsönhatás útján, egyszerű energiaátadás eredményeképpen keletkeznek. Közismert, hogy a szingulett oxigén igen reakcióképes stabilis molekulákkal szemben.

Annak ellenére, hogy nagyszámú kísérleti adat utal az IT illetve IIT mechanizmusok realitására az FDT folyamán, kinetikai analízis e két mechanizmus kompetíciójára nem található az irodalomban.

Kinetikai megfontolások és újabb kísérleti adatok indokolják az IT mechanizmus továbbfejlesztését, az úgynevezett *módosított IT, azaz az MIT mechanizmus* bevezetését amely sok új tényt tud megmagyarázni és reálisabb képet nyújt a sejtpusztulást okozó elemi folyamatok versenyéről.

Az MIT mechanizmus értelmében a besugárzás során a szenzibilizátorból képződő aktív részecskék a biológiai rendszerben *függetlenül* képződő aktív részecskékkel (gyökök, gyökionok, stb...) reagálnak és e kölcsönhatás vezet az FDT effektushoz.

Hasonlítsuk össze az IIT és az MIT mechanizmusokat kísérleti adatok felhasználásával.

Első közelítésben az MIT mechanizmus bruttó sebessége (w_{MIT}) felírható, mint:

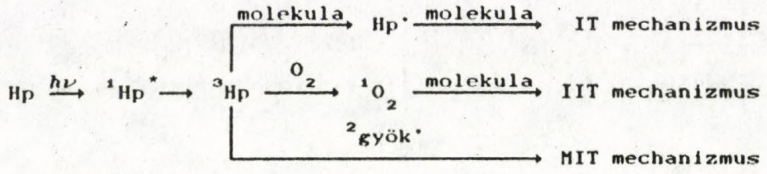
$$w_{MIT} = k_{MIT}[\mathrm{Hp}]^*[\mathrm{Rad}^\bullet] \qquad (1)$$

ahol $[\mathrm{Hp}]^*$ és $[\mathrm{Rad}^\bullet]$ a szenzibilizátorból besugárzás hatására keletkező, illetve a sejtekben levő aktív részecskék koncentrációit jelentik.

Laboratóriumunkban végzett lézer villanófény fotolitikus és fotonszámlálásos kísérleteink szerint[13] a Hp-gerjeszett szingulett állapotú részecskék és gyökök közötti kölcsönhatások elhanyagolhatók, míg a triplet fotoszenzibilizátorok és dublett gyökök közötti reakciókat részletesen tanulmányozták[14–16]. Ezért a továbbiakban csak a $^3\mathrm{Hp} + {}^2\mathrm{Rad}^\bullet$ folyamatokat vettük figyelembe a kétféle mechanizmus összehasonlításánál, azaz:

$$w_{MIT} = k_{MIT}[^3\mathrm{Hp}][\mathrm{Rad}^\bullet] \qquad (2)$$

Az eddig feltételezett reakcióutakat sematikusan az 1. ábra foglalja össze.



1. ábra
Besugárzott fotoszenzibilizátorok rosszindulatú daganatokra kifejtett hatásának eddig feltételezett reakcióútjai.

Az IIT mechanizmus bruttó sebessége az alábbiakban adható meg:

$$w_{IIT} = k_{IIT}[^1O_2][\mathrm{Mol}] \qquad (3)$$

ahol [Mol] a szingulett oxigénnel reagáló molekulák koncentrációját jelenti.

Stacionárius állapotban a szingulett oxigénmolekulák koncentrációváltozására — feltételezve, hogy fogyásuk kizárólagosan molekulákkal történő kölcsönhatás során valósul meg — felírható:

$$\frac{d[^1O_2]}{dt} = k_1[^3\mathrm{Hp}][O_2] - k_{IIT}[^1O_2][\mathrm{Mol}] \qquad (4)$$

ahol k_1 a triplet Hp és a triplet oxigén közötti energiaátvitelre vonatkozó sebességi állandó.

Természetesen nem *minden egyes* szingulet oxigénmolekula kölcsönhatása vezet sejtpusztuláshoz, a másodlagos folyamatok (mint például kioltás, egyerű energiaátvitel, stb...) jelentős szerepet játszhatnak. Ennek következtében (4) szubsztitúciója (3)-ba az IIT mechanizmus *maximális* bruttó sebességét szolgáltatja:

$$(w_{IIT})_{max} = k_1[^3\mathrm{Hp}][O_2] \qquad (5)$$

Az (1), (2) és (5) egyenletekből kapjuk:

$$\frac{w_{MIT}}{(w_{IIT})_{max}} = \frac{k_{MIT}}{k_1}\frac{[\mathrm{Rad}^\bullet]}{[O_2]} \qquad (6)$$

Irodalmi adatok szerint az oxigén koncentrációja a rákos sejtekben igen alacsony, mintegy $(1–5)\cdot10^{-5}$ mol/l tartományban van[17].

Rosszindulatú daganatok kezdeti fejlődési szakaszában az oxi- illetve peroxitípusú szabad gyökök koncentrációja mintegy 4–5-szörösen meghaladja a normál szövetekben mért értékeket[18–20]. Kinetikus ESR spektroszkópiai méréseink szerint[21] melyeket cseppfolyós nitrogénnel fagyasztott mintákon végeztünk, egerek transzplantált tumorában a szabadgyök-koncentráció (g = 2.0016) az átoltást követő korai szakaszban $(0.5–1.5)\cdot10^{-5}$ spin mol/l között változott, azaz hasonló nagyságrendben, mint az $[O_2]$.

Ilyen esetben tehát:

$$\frac{w_{MIT}}{(w_{IIT})_{max}} \sim \frac{k_{MIT}}{k_1}$$

Irodalmi adatok szerint $k_1 \sim (2–6)\cdot10^9$ $M^{-1}s^{-1}$ [22] és k_{MIT} szintén diffúzkontrollált sebességi állandó[15].

Fentiek alapján megállapítható, hogy kinetikai szempontból adott esetben a MIT mechanizmus kompetitív, sőt egyes esetekben sebességmeghatározó is lehet az IIT, illetve IT mechanizmushoz képest. Ugyanakkor azt is hozzá kell tenni, hogy az MIT mechanizmus hatásfoka döntő mértékben függ a $^3\mathrm{Hp} + {}^2\mathrm{Rad}^\bullet$ kölcsönhatás jellegétől és utóbbi tanulmányozása igen fontos.

Túlmenően a különböző mechanizmusok kinetikai jellegzetességeinek érdekességén, a kérdés felvetésének komoly gyakorlati jelentősége is van. Ugyanis az FDT fejlesztésének egyik központi kérdése új és hatékonyabb fotoszenzibilizátorok kutatása és előállítása. Jelenleg e téren a meghatározó szempontok az alábbiak: *a*) aktiválási lehetőség nagyobb hullámhosszaknál, ahol az áthatolóképesség a szövetekben nagyobb; *b*) kisfokú toxicitás; *c*) megnövekedett felhalmozódás a rosszindulatú sejtekben; *d*) optimális fotodegradáció (photobleacing); *e*) egységes molekula és nem különböző szerkezetű specieszek keveréke.

Amennyiben az MIT mechanizmus szerepe meggyőző kísérleti alátámasztást nyer, egy újabb szempont járulhat hozzá az új szenzibilizátorokkal szemben támasztott követelményekhez: aktivált formájuk legyen hatékony partner gyökökkel történő kölcsönhatásaikban, beleértve esetleges sugárhatáskémiai bomlásukat és ezáltal megnövelve „hordozó" tulajdonságukat.

Összefoglalás

Fotoszenzibilizátorok biológiai alkalmazásával kapcsolatosan egy új mechanizmus bevezetésére került sor, melynek értelmében a fotokémiailag aktív triplett szenzibilizátor kölcsönha-

tásba lép a malignus szövetekben biológiai úton képződő szabad gyökökkel és ez vezet az úgynevezett Fotodinamikus Terápiánál tapasztalható sejtpusztulást eredményező folyamatokhoz.

Az új mechanizmust mind az irodalomban található tények, mind saját kísérleti adataink egyaránt alátámasztják és a kinetikai elemzés szerint versenyképes a korábban feltételezett mechanizmusokkal.

Effect of photosenzitizers in biological and chemical process: The MIT mechanism in photodynamic therapy. *D. Gál*

A new, so called *Modified Type One* mechanism has been suggested in order to explain the effect observed in Photodynamic Therapy when various photosensitizers, after administered to tumor patients and activated by irradiation, annihilate maligant tissues. According to this mechanism the triplet photosensitizer interacts with the dublet free radicals generated in the tumor cells.

The mechanism is supported by experimental results and kinetic analysis.

IRODALOM

[1] *D. Russell, T. Dougherty*: Adv. Exp. Med. Biol., New York Plenum, 1983, p. 160.

[2] *Y. Hayata, T. Dougherthy*: Lasers and Haematoporphyrin Derivatives in Cancer, Tokyo, Igaku-Shoin, 1984.

[3] *G. Jori*: in Primary Photoprocesses in Biology and Medicine, New York Plenum Press, Eds: H.V. Bensasson, G. Jori, E.J. Land, T.G. Truscott, 1985, pp. 349-355.

[4] *R. Potter, T.G. Truscott*: Int. J. Radiat. Biol. *50.* 421. 1986.

[5] *Van den Bergh*: Chemistry in Britain, 1986, pp. 430-439

[6] Abstracts. 3rd Biennal Meeting of the International Photodynamic Association, Buffalo, New York, 1990.

[7] *G. Jori, J.D. Spikes*: Topics in Photodinamics, Ed: K.C. Smith, p. 183, New York Plenum, 1984.

[8] *C. Emiliani, M. Delmelle*: Photochem. Photobiol., *37.* 487. 1983.

[9] *G.R. Buettner*: Primary Photoprocesses in Biology and Medicine, Eds.: R.V. Bensasson, G. Jori, E.J. Land and T.G. Truscott, New York Plenum Press, pp. 341-344, 1985.

[10] *J. Moan*: Photochem. Photobiol., *39.* 445. 1984.

[11] *R. Bonnett, C. Lambert, E.J. Lasd, P.A. Scourides, R.S. Sinclair, T.G. Truscott*: Photochem. Photobiol., *38.* 1. 1983.

[12] *M. Krieg, D.G. Whitten*: J. Photochem., *25.* 235. 1984.

[13] *T. Vidoczy, S. El-Zemzam*: Közlés alatt

[14] *A. Seret, E. Gaudin, A. Van den Vorst*: J. Photochem., *38.* 145. 1987.

[15] *A. Kawai, T. Outsa, Kinichi Obi*: J. Phys. Chem., *95.* 9130. 1991.

[16] *R. Hiratsuka, S. Raja Durai, P.K. Dus, D.L. Hug, W. Fessenden*: Chem. Phys. Letters, *137.* 255. 1987.

[17] Lásd pl. : *V.S. Mosyenko, A.D. Bullach*: in Polarographic Determination of Oxygen in Biological Entities, Kiev, Nauka Dumka, 1974. pp. 191-200, in Russian.

[18] *N.M. Emanuel*: Kinetics of Experimental Tumor Processes, Nauka, Moscow, 1977, pp. 340-344, in Russian.

[19] *C.M. Dettmer, D.H. Driscoll, J.D. Wallace*: Nature, 492. 1967.; *J. Duchesne, R. Goutier, R. Marchal, A. van den Vorst*: Phys. Med. Biol., *20.* 305. 1975.

[20] *I.L. Mulay, L.N. Mulay*: J. Natl Cancer. Inst., *39.* 735. 1967. *N.I. Ekvtimishvili, L.P. Kaliushyn, G.N. Bogdanov, N.N. Zox*: Biofizika, *29.* 298. 1984.

[21] *T. Shulikovskaya, L. Sümegi*: közlés alatt

[22] *R.W. Redmond, S.E. Braslavsky*: Chem. Phys. Letters, *148.* 523. 1988.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. VIII. 4.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IX. 16.

Platinázott platinaelektródok ciklikus voltammetriás viselkedésében tapasztalható látszólag rendhagyó jelenségek, II.*

ClO_4^--ionok redukciója

BAKOS István és HORÁNYI György

Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 17.

Elektrokémiai vizsgálatokban perklórsavat vagy nátrium-perklorátot gyakran használnak alapelektrolitként. A más savas alapelektrolitokból (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) képződő anionokhoz képest a ClO_4^- ionok viszonylag gyengén adszorbeálódnak, így különösen savas közegben végzett elektroszorpciós vizsgálatoknál jut szerephez a perklórsav.

A perklórsav alapelektrolitként történő felhasználása természetesen azon a hallgatólagos feltételezésen alapul, hogy stabil rendszerről van szó, és a perklorátionok a vizsgált potenciálintervallumban semmiféle reakcióban nem vesznek részt. E feltételezés a tapasztalatok alapján hosszú időn keresztül jogosnak tűnt, annak ellenére, hogy majdnem minden felhasználó tisztában volt azzal, hogy vizes közegben termodinamikai értelemben a perklorátionok a hidrogén- és az oxigénleválás közötti potenciálintervallumban korántsem tekinthetők stabil képződménynek. Mint ezt az 1. táblázatban feltüntetett reakciókhoz tartozó standardpotenciál értékek is tükrözik, termodinamikai megfontolások alapján a ClO_4^--ionok redukcióját várhatnánk savas közegben, az oldatba merülő hidrogénelektródhoz képest meglehetősen nagy pozitív potenciálokon is.

1. táblázat

Reakció			E^0 (V)
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e$	$\rightleftharpoons$	$ClO_3^- + H_2O$	1,19
$ClO_3^- + 2H^+ + e$	$\rightleftharpoons$	$ClO_2 + H_2O$	1,15
$ClO_2 + e$	$\rightleftharpoons$	ClO_2^-	0,93
$ClO_2 + H^+ + e$	$\rightleftharpoons$	$HClO_2$	1,27
$HClO_2 + 2H^+ + 2e$	$\rightleftharpoons$	$HClO + H_2O$	1,64
$HClO + H^+ + 2e$	$\rightleftharpoons$	$Cl^- + H_2O$	1,50

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *98.* 146. 1992.

Az elmúlt egy-két évtizedben egyre több olyan megfigyelés, kísérleti eredmény tűnt fel az irodalomban, amely kétségessé tette, annak a feltevésnek jogosságát, hogy a lehetséges reakciók kinetikai gátlásai miatt a perklorátionok redukciójával nem kell számolni.

A ClO_4^--ionok ródiumozott és platinázott elektródon bekövetkező elektrokatalitikus redukciójára vonatkozó első információk Vaszina és Petrij nevéhez fűződnek[1].

A hetvenes években egyértelműen igazolódott, hogy WC és Pt porokon molekuláris hidrogénnel elektrokémiai úton is lejátszódik a redukciós folyamat[2,3].

Spanyol kutatók Ir és Ru elektródokon ciklikus voltammetriás vizsgálatokkal igazolták, hogy e fémeken is lejátszódik a ClO_4^--ionok reduktív átalakulása[4,5].

Mindezek alapján arra lehetne gondolni, hogy komoly kétségek merültek fel a $HClO_4$ alapelektrolitként történő alkalmazásával kapcsolatban, különösen akkor, ha nemesfém elektródokon lejátszódó folyamatok vizsgálatáról van szó.

Sajnos korántsem ez a helyzet, a tudományos közvélemény egyszerűen nem akart tudomást venni a ClO_4^- redukciós folyamatairól. Ennek egyik legszembetűnőbb példáját a Rh egykristályokkal végzett vizsgálatok kapcsán tapasztalhattuk, jóllehet a nyolcvanas évek végén már köztudott volt, hogy a ródiumozott elektródokon nagyságrendekkel nagyobb sebességgel játszódik le a redukció mint a platinán. Feltételezhető volt, hogy a folyamat az adszorbeált ClO_4^--ionok és hidrogénatomok részvételével a hidrogénadszorpciós tartománynak megfelelő potenciálokon következik be. Ennek ellenére a Rh-egykristálylapokon $HClO_4$-alapelektrolitban felvett voltammogrammokon tapasztalható torzulásokat sokáig nem hozták összefüggésbe a ClO_4^--ionok redukciójával. Csak az elmúlt években sikerült bebizonyítani, hogy a szabálytalan voltam-

metriás viselkedés egyértelműen magyarázható, ha tekintetbe vesszük a redukciós folyamatot[6,7].

A ródiumhoz hasonlóan platina esetében sem merült fel az irodalomban, hogy a $HClO_4$-alapelektrolitban felvett voltammetriás görbék alakját a redukciós folyamat befolyásolhatja.

E kérdés tanulmányozását platinázott platinaelektróddal érdemes megkezdeni, mert ebben az esetben kis fajlagos hatások megfigyelésére — ha ilyenek egyáltalán léteznek — több esélyünk van.

Előző dolgozatunkban[8] azzal foglalkoztunk, hogy milyen körülmények között jellemzőek a platinázott platinaelektródok voltammetriás görbéi az elektrolit anionjaira. Jelen munkánkban — fentiekkel összhangban — azt vizsgáljuk, hogy milyen kísérleti feltételek esetén észlelhető platinázott platinaelektródok voltammetriás viselkedésében a ClO_4^--ionok redukciójának hatása. Mivel a platinaelektródok jellemzésére szolgáló voltammetriás vizsgálatokat általában szobahőmérsékleten végzik, jelen dolgozatunkban szereplő vizsgálatainknál is erre szorítkozunk, jóllehet az irodalomból egyértelműen következik, hogy magasabb hőmérsékleteken ($t > 30°C$) lényegesen nagyobb redukciósebességet várhatnánk. A voltammetriás görbék esetleges torzulása és a hőmérséklet közötti összefüggés későbbi vizsgálatok tárgya lehet.

Kísérleti rész

A kísérletek során alkalmazott voltammetriás és voltradiometriás módszerek megegyeztek a korábban leírtakkal[9,10].

Hagyományos „fekete" (ólom-acetátos platinázó oldatból leválasztott) és „szürke" (ólommentes platinázó oldatból leválasztott) platinázott platinaelektródot használtunk munkaelektródként. Az elektródok durvasági faktora nagyobb volt 200-nál.

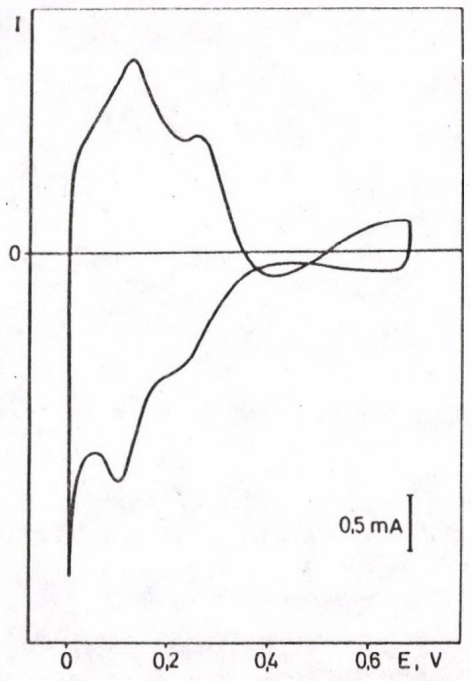
A perklórsavoldatokat Merck p.a. minőségű tömény savból és háromszor desztillált vízből készítettük.

A referenciaelektród az alapelektrolittal megegyező összetételű oldatba merülő hidrogénelektród volt.

Eredmények

Redukciós csúcs a voltammogramok anódos szakaszában

Az 1. ábrán egy Pt/Pt elektród 1 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban készült ciklikus voltammogramja látható. A megszokott voltammogramoktól — így az előző közleményünkben[8] szereplőtől is — eltérően ezen az ábrán 300 és 500 mV között, a görbe anódos ágában negatív áram figyelhető meg. A görbe katódos szakasza ugyanebben a potenciáltartományban a megszokott képet mutatja. 400 mV-nál az 1 mV s^{-1} sebességgel pozitív irányba történő polarizáció hatására nagyobb negatív áram folyt az elektródon mint az ellenkező irányú polarizációkor.



1. ábra

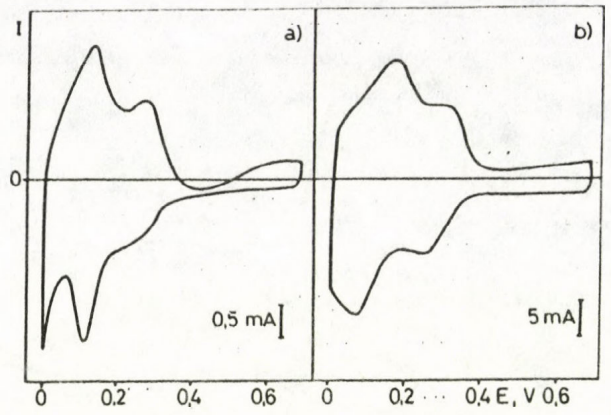
Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramja 1 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban. Potenciálhatárok: 0–0.700 V. A polarizáció sebessége: 1 mV s^{-1}.

Ez, a $HClO_4$ alapoldatokban, az egyes elektródok esetében különböző mértékben jelentkező szokatlan voltammetriás viselkedés a mérési paraméterek megfelelő megválasztásával általában reprodukálható.

Lényeges paraméter a potenciálváltoztatás sebessége. A 2. ábrán ugyanazon elektród 1 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban 1 mV s^{-1} (a) és 10 mV s^{-1} (b) sebességgel felvett voltammogramjai láthatók. Kellően gyors potenciálváltoztatás esetén a jelenség már nem tapasztalható.

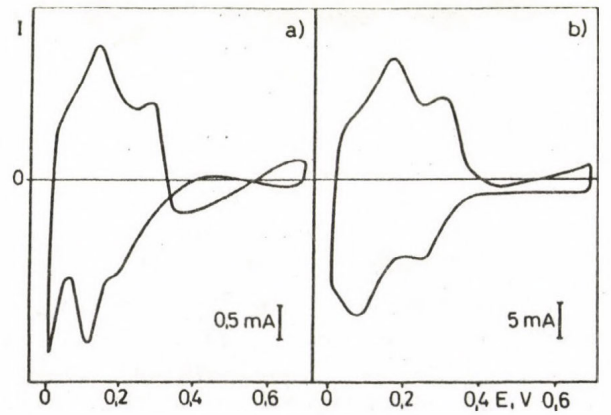
Az anódos polarizáció közben mérhető negatív áram nagysága függ a perklórsavoldat koncentrációjától. A 3. ábrán 2,5 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban 1 mV s^{-1} (a) és 10 mV s^{-1} (b) polarizációs sebességgel készült voltammogramok szerepelnek. (Az elektród megegyezett az előző mérésben használttal, melynek eredménye a 2. ábrán szerepel.)

A 4. ábrán látható, hogy a negatív áramcsúcs (hullám) nagysága függ a katódos poten-



2. ábra

Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramja 1 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban. A polarizáció sebessége: 1 mV s^{-1} (a), 10 mV s^{-1} (b).



3. ábra

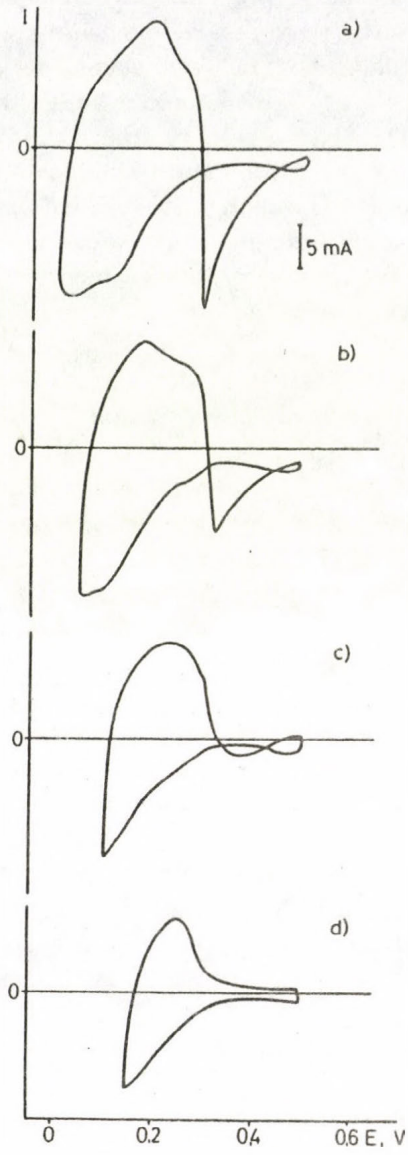
Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramja 2.5 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban. A polarizáció sebessége: 1 mV s^{-1} (a), 10 mV s^{-1} (b).

ciálhatár értékétől is. Azt tapasztaltuk, hogy 1 mol dm^{-3} perklórsavoldatban ugyanazon elektród ciklikus voltammogramjain a katódos potenciálhatárt növelve fokozatosan csökkent, majd 150 mV kezdőpotenciálnál eltűnt a negatív áram.

Adszorbeálódó anionok hatása a redukcióra

Az erősen adszorbeálódó Cl^--ionok csökkentik a perklórsavban készült voltammogramok anódos szakaszában észlelhető redukciós hullámot. Mint az 5. ábrán látható már 5×10^{-5} mol dm^{-3} koncentrációban jelenlévő Cl^- is elegendő a redució jelentős inhibíciójához.

A HSO_4^--ionok hasonlóképpen befolyásolják a redukciót. A 6. ábrán 3×10^{-4} mol dm^{-3} S–35-tel jelzett szulfátiont tartalmazó 1 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban készült voltammetriás és voltradiometriás mérés eredménye szerepel. A szaggatott vonallal rajzolt görbe a szulfátmentes perklórsav-



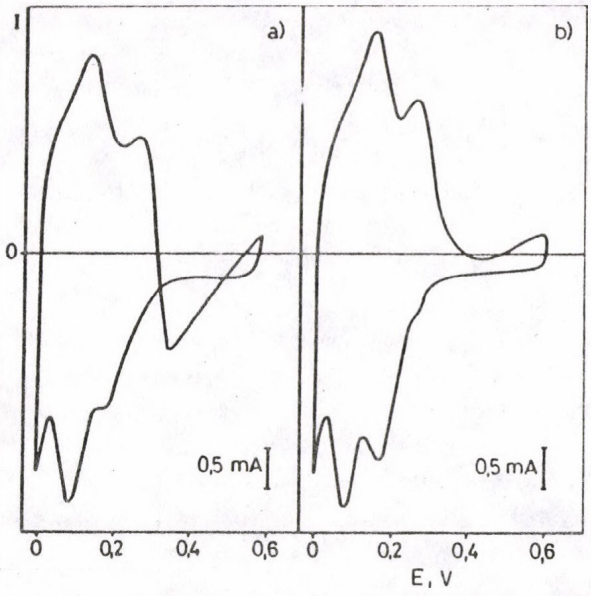
4. ábra

Ciklikus voltammogramok 1 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban. Katódos potenciálhatár: 0 mV (a), 50 mV (b), 100 mV (c), 150 mV (d).

ban készült voltammogram anódos ága. A voltammogramokról és a szulfát jelenlétében felvett $\Delta\Gamma/\Delta E$ görbéből látható, hogy a HSO_4^--ionok adszorpciója együtt jár a redukciós áram csökkenésével.

A redukciós áram változása potenciálugrást követően

2 mol dm^{-3} $HClO_4$-oldatban egy 0 mV-ra polarizált platinázott platinaelektród potenciálját különböző pozitív értékekre kapcsoltuk, miközben regisztráltuk az elektródon átfolyó áramot. Az eredmények a 7. ábrán szerepelnek. Látható, hogy 0 mV-ról 200 és 800 mV közötti potenciálra polarizálva az elektródot negatív ára-



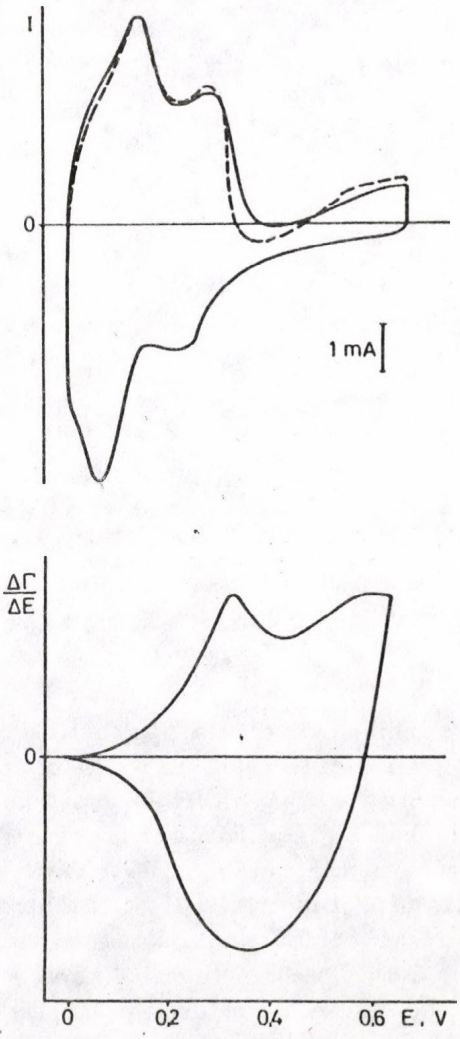
5. ábra

Voltammogram 1 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban (a) és 5×10^{-5} mol dm^{-3} HCl tartalmú 1 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban. A polarizáció sebessége: 0.4 mV s^{-1}.

mot kaptunk, amely azután néhány perc elteltével közel 0-ra csökkent. 350 és 600 mV között (7/c és 7/d) a kezdeti áramsűrűség rendkívül nagy, ez azonban H_2SO_4 hatására, az előző eredményekkel összhangban, drasztikusan csökken. A 7/c és 7/d ábrán szaggatott vonallal rajzolt görbét kaptuk 1×10^{-2} mol dm^{-3} H_2SO_4-koncentrációt eredményező mennyiségű kénsavnak, a perklórsavas alapoldathoz történt adagolása után. Első pillantásra meglepő, hogy a 200 mV-ra történő potenciálugráskor nem tapasztalható negatív áram — azaz redukció. Ha viszont arra gondolunk, hogy a hidrogén adszorpciója ugyanúgy gátolhatja a redukciót, mint az anionoké, akkor nagyon is természetes, hogy növekvő hidrogénadszorpciónál (azaz csökkenő potenciálnál) a reakció sebessége jelentősen csökken.

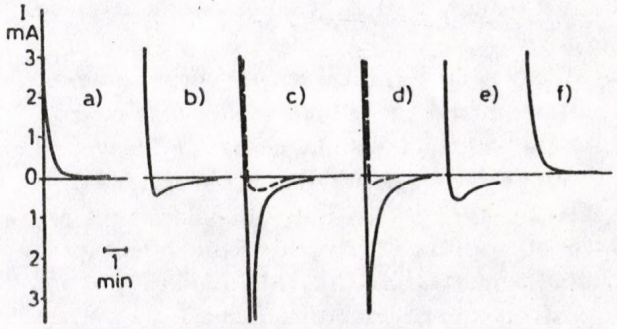
Az elektród anódos polarizációval történő kezelésének hatása a redukcióra

Az, hogy a kérdéses redukció milyen mértékben jelenik meg a voltammogramokon, jelentős mértékben függ a platinázott elektród előéletétől. Így ciklikus voltammetriás vizsgálatoknál fontos tényező, hogy mekkora a potenciálciklus felső határa. Frissen platinázott platinaelektródon 3 mol dm^{-3} $HClO_4$-oldatban kapott voltammogrammot tüntettünk fel a 8/a ábrán. Ugyanezt az elektródot 0,05–1,4 V között ötször ciklizáltuk 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 alapelektrolitban 20 mV s^{-1} sebességgel. E kezelés után a 8/b ábrán feltüntetett voltammetriás görbét kaptunk 3 mol



6. ábra

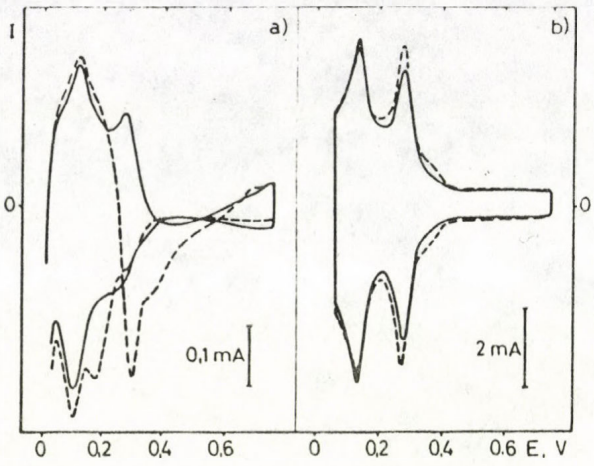
Pt/Pt elektród ciklikus voltammetriás (a) és differenciális voltradiometriás (b) görbéje 3×10^{-4} mol dm^{-3} jelzett H_2SO_4-tartalmú 1 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban. Szaggatott vonallal: voltammogram anódos szakasza H_2SO_4-mentes perklórsavban. A polarizáció sebessége: 1 mV s^{-1}, $\Delta\Gamma/\Delta E$ önkényes egységben.



7. ábra

Pt/Pt elektródon átfolyó áram változása 2 mol dm^{-3} $HClO_4$ oldatban potenciálugrást követően: 0 mV-ról 200 mV-ra (a), 250 mV-ra (b), 350 mV-ra (c), 600 mV-ra (d), 800 mV-ra (e) és 900 mV-ra (f).

dm^{-3} $HClO_4$ jelenlétében, azaz a redukció sebessége jelentős mértékben csökkent. E vizsgálat



8. ábra

Frissen platinázott elektród voltammogramjai (szaggatott vonal), és ugyanezen elektród voltammogramjai 0,05–1,40 V közötti ciklikus polarizációk után (folyamatos vonallal) 3 mol dm^{-3} $HClO_4$-ban (a) és 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4-ban (b). A polarizáció sebessége: 1 mV s^{-1} (a), 20 mV s^{-1} (b).

eredménye némi fényt vet arra, hogy évtizedeken keresztül miért nem észleltek redukciós folyamatot platinázott elektródokon $HClO_4$-oldatokban. Az irodalomban leírt platinázási eljárások szerint a platinázás befejezése után az elektródot tiszta alapoldatban (pl. 1 mol dm^{-3} H_2SO_4) többszöri anódos–katódos polarizációnak kell alávetni. A 8/a és 8/b ábra összehasonlításából következik, hogy az anódos kezelés a redukcióban tapasztalható elektrokatalitikus aktivitás jellentős csökkenését eredményezi.

Az eredmények értékelése

Az előzőekben leírt eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy platinázott platinaelektród $HClO_4$-ban, pozitív irányba történő (anódos) polarizációjakor, az elektród voltammogramján a kettősréteg szakasznak megfelelő potenciáltartományban, redukciós folyamat játszódik le. Ugyanezen folyamat nem, vagy lényegesen kisebb sebességgel folyik, ha a megfelelő potenciálértékekhez pozitív irányból polarizáljuk az elektródot, vagy az előzőleg nem volt 150 mV potenciálnál negatívabb értékre polarizálva.

A redukciót feltehetően az adszorpciós versengés következtében gátolja az adszorbeált hidrogén, és az erősen adszorbeálódó Cl^- vagy a gyengébben adszorbeálódó HSO_4^--ionok jelenléte. Mindez azt mutatja, hogy a reakcióban résztvevő molekula vagy ion rendkívül gyengén adszorbeálódik a platina felületén, ami jellemző például a ClO_4^--ionokra.

Felmerülhet a kérdés, hogy az észlelt redukciós folyamat nem tulajdonítható-e az oldatkészítéshez felhasznált tömény perklórsavban jelenlévő valamilyen redukálható szennyezésnek, ugyanis abból, hogy a redukció sebessége ugyanazon elektródon nő a perklórsav koncentrációjának növelésével, erre is lehetne következtetni.

Az utóbbi feltevésnek viszont az mond ellent, hogy frissen platinázott elektródok esetén a redukciós áramsűrűség olykor 5–10 mA cm^{-2} áramsűrűséget is elér. Ekkora áramsűrűség-értéket az elképzelhető kis koncentrációkban jelenlevő szennyezők elektród felé irányuló transzportjának lassúsága miatt nem tulajdoníthatunk a szennyezők redukciójának, a redukálódó anyag tehát csak a ClO_4^- lehet.

A perklorátionok rendkívül gyenge adszorpciója magyarázza a redukciós folyamat különleges sajátosságait:

- A $ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightarrow Cl^- + 4H_2O$ reakcióban keletkező kloridionok erősen adszorbeálódnak, így leszorítják a perklorátionokat a felületről. Ez az oka annak, hogy a potenciálugrásokat követően a nagy sebességgel folyó redukció rövid idő alatt leáll (lásd 7. ábra).
- A perklórsavoldatban eleve jelenlevő klorid- és szulfátionok adszorpciója eredményezi, hogy redukció csak a voltammogramok anódos szakaszán tapasztalható. (A felhasznált analitikai tisztaságú koncentrált perklórsavban a Cl^- és a SO_4^{2-} koncentrációja 0,001%-nál kisebb. Ha 10^{-4}%-ot tekintünk, akkor is 1 mol dm^{-3} $HClO_4$ oldatban a két ion koncentrációja 10^{-5} mol dm^{-3} nagyságrendű lesz.) A hidrogénszakaszban ezek az anionok deszorbeálódnak, az adszorbeált hidrogén mintegy megvédi a felületet, majd a hidrogén gyors deszorpciója után a visszamaradó aktív platinafelületen beindul a perklorát redukciója. A keletkező Cl^- és az oldatból a felületre diffundáló anionok azután rövid idő alatt újra blokkolják a felületi platinaatomokat. Az adott körülmények között 350–400 mV potenciálon egyensúlyi állapotban az elektród olyan mértékben van a ClO_4^--nál erősebben adszorbeálódó anyagokkal borítva, hogy a redukció nem játszódhat le. Ez az oka annak, hogy a voltammogramok katódos ágában a redukciós reakció nem észlelhető. A platinafelület „megtisztításához", mint a 4. ábrán látható, bizonyos ideig legalább 150 mV-nál negatívabb potenciálra kell az elektródot polarizálni.

A perklorátionok platinaelektródon tapasztalt redukciója tökéletesen egybevág a bevezetőben említett korábbi kísérleti eredményekkel. A perklórsavas oldatokban végzett voltammetriás vizsgálatok során azonban általában nem számolnak ezzel a folyamattal. Legtöbbször, főleg sima platinaelektródokon, nagy polarizációs sebességeket alkalmazva, valóban nem észlelhető semmi jele a voltammogramokon a perklorát instabilitásának. A bemutatott eredmények azonban felhívják a figyelmet arra, hogy ennek ellenére figyelembe kell venni a redukciót hígabb, 1 mol dm^{-3} oldatokban is. Ennek ugyanis közvetett hatása is lehet. Nevezetesen, a keletkező Cl^--ionok miatt a perklórsav tisztasága kétségessé válik, és nem (vagy csak rendkívül gyengén) adszorbeálódó aniont tartalmazó alapelektrolitként való használatát célszerű felülvizsgálni.

Összefoglalás

Bemutattuk, hogy a perklorátionok redukciója következtében bizonyos esetekben a platinázott platinaelektródok $HClO_4$-oldatban felvett voltammogramjának alakja eltérhet a megszokottól. A voltammogram torzulásának mértéke függ a perklórsav koncentrációjától és a potenciálváltoztatás sebességétől. Cl^-- vagy HSO_4^--ionok jelenléte gátolja a redukciót.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. VIII. 7.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IX. 18.

"Anomalies" in the voltammetric behaviour of platinized platinum electrodes, II. Reduction of ClO_4^- ions. *I. Bakos* and *Gy. Horányi*

It has been shown that in consequence of the reduction of ClO_4^- ions a distortion of the shape of cyclic voltammetric curves can be observed at platinized platinum electrodes in $HClO_4$ supporting electrolytes. The concentration of $HClO_4$, the sweep rate and the presence of Cl^- or HSO_4^- ions have significant effect on the phenomenon.

IRODALOM

[1] *S.Ja. Vaszina, O.A. Petrij*: Elektrohimija, *6.* 242. 1970.

[2] *G. Horányi, G. Vértes*: J. Electroanal. Chem., *63.* 339. 1975.

[3] *G. Horányi, G. Vértes*: J. Electroanal. Chem., *64.* 252. 1975.

[4] *M.J. Gonzalez-Tejera, M.C. Villamanon*: Electrochim. Acta, *30.* 1563. 1985.

[5] *F. Colom, M.J. Gonzalez-Tejera, M.S. Cruz*: J. Electroanal. Chem., *190.* 243. 1985.

[6] *C.K. Rhee, M. Wasberg, G. Horányi, A. Wieckowski*: J. Electroanal. Chem., *291.* 281. 1990.

[7] *C.K. Rhee, M. Wasberg, P. Zelenay, A. Wieckowski*: Catalysis Letters, *10.* 149. 1991.

[8] *Bakos I., Horányi Gy.*: Magy. Kém. Foly., *98.* 146. 1992.

[9] *G. Horányi*: Electrochim. Acta, *25.* 43. 1980.

[10] *G. Horányi, E.M. Rizmayer*: J. Electroanal. Chem., *218.* 337. 1987.

A 6-(fenilhidrazono-metil)-dezoxivasicinon átrendeződési reakciói

KÖKÖSI József, ŐRFI László és SZÁSZ György

Semmelweis Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi-Kémiai Intézet, H-1092 Budapest, Hőgyes E. u. 9.

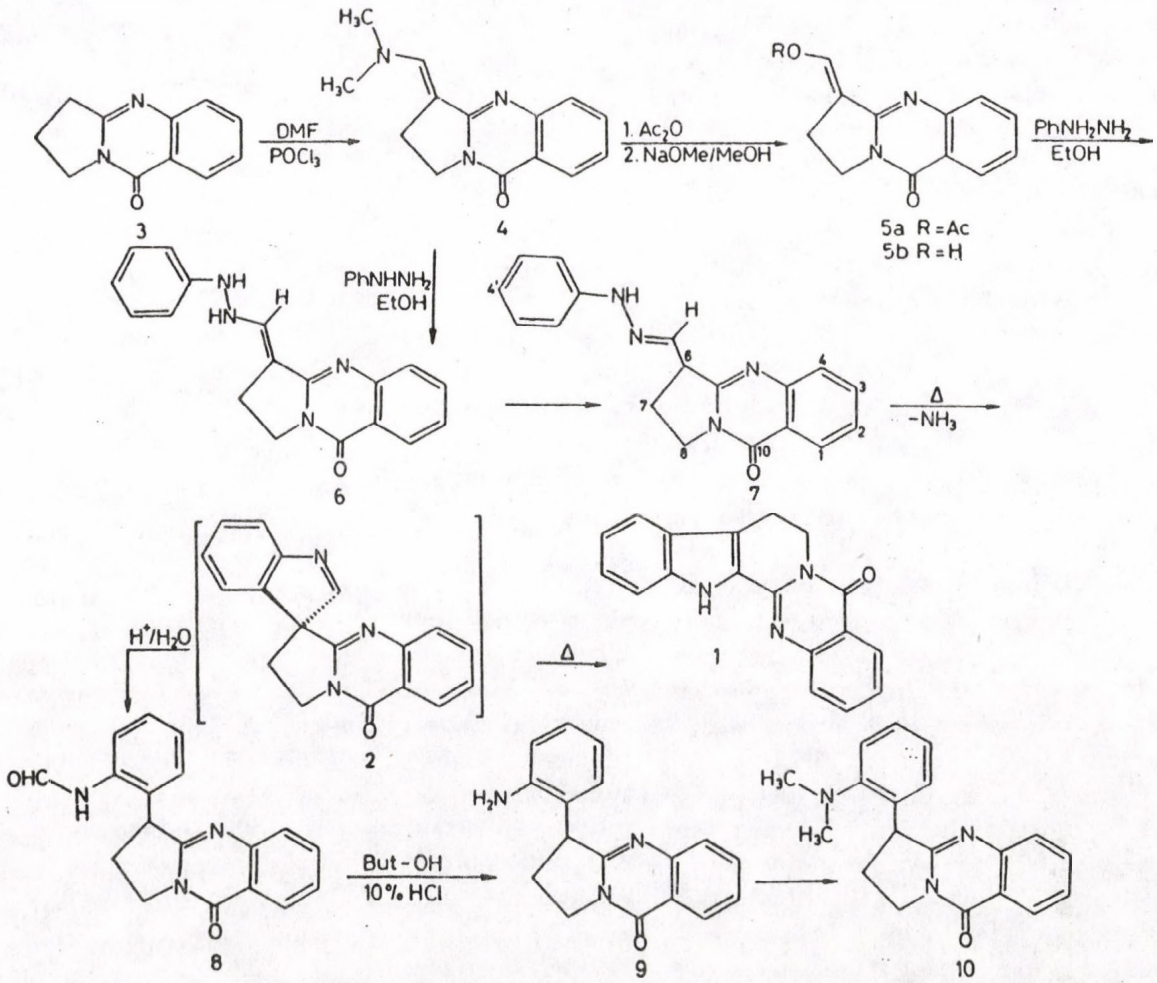
HERMECZ István

CHINOIN Gyógyszergyár, 1045 Budapest, Tó u. 1-5.

Az Evodia Rutaecarpa régóta ismert indolalkaloidja, a rutekarpin[1] (7,8-dihidro-5H,13H-indolo[2,3;3',4']piridо[2,1-b]kinazolin-5-on) (**1**) pentaciklusos gyűrűrendszerének szintézisére számos szintetikus eljárást[2] dolgoztak ki. Az utóbbi évek során is kifejlesztettek néhány új reakcióutat[3-7] és a korábbi eljárások előnyösen módosított változatait dolgozták ki a hagyományos kínai népgyógyászati szerek hatóanyagkomponenseként alkalmazott alkaloid előállítására. A molekula N-metil-származékai, az evodiamin[8] és a dihidro-evodiamin[9] kedvező pozitív inotróp hatásuk alapján, mint kardiostimuláns farmakonok gyógyszerfejlesztés alatt állnak, és újabban kiemelkedő antianoxiás hatásukat is bizonyították[10,11].

Nemrégiben közöltük a rutekarpin (**1**) szintézisének új reakcióútját, amely a szerkezeti analógok előállítására[12] is széleskörű lehetőséget biztosít. A szintézis kulcslépése a piridо[2,1-b]kinazolinok aktív metiléncsoport reaktivitását felhasználva előállított fenilhidrazonok Fischer-indol lebontása, amelynek útján indolo-piridokinazolin vázas alkaloidokhoz[5,12] juthatunk. Miután irodalmilag ismert, hogy az öttagú ciklusokhoz kapcsolódó aldehidcsoportok fenilhidrazonjai indolizációs reakcióban[13,14] az intermedierként képződő spiro-indolenin származékok gyűrűbővülési reakciója eredményeképpen a megfelelő hattagú kondenzált indolszármazékokká rendeződnek át, ezért megkíséreltük ezt a szintetikus lehetőséget kihasználni a rutekarpin (**1**) előállítására. A kereskedelmi forgalomban olcsón beszerezhető pirrolidon és antranilsav kondenzáltatásával egyszerűen hozzáférhető dezoxivasicinon[15] (**3**) reális kiindulási anyagnak látszott a korábbi szintézismódszer módosított változatának kidolgozására, mivel a spiro-indolenin-dezoxivasicinon intermediert (**2**) Bergmann[4] ill. Kaneko és mtsai.[7] már leírták a rutekarpin új szintéziseinek köztitermékeként, indolil-etil-kinazolonok ciklizációs folyamataiban.

A dezoxivasicinont (**3**), amelyet Kametani módszerével[15] kondenzáltatószerként tionilkloridot alkalmazva állítottunk elő, dimetilformamid foszforoxidtriklorid reagenssel Vielsmeyer-Haack formilezési eljárásnak[16] vetettük alá. A reakcióelegy vizes megbontása után a stabil dimetilamino-metilén származék (**4**) képződik. A dimetilamino-metilén származékból (**4**) az aldehidcsoport csak viszonylag körülményesen — ecetsavanhidrides forralással nyerhető acetoxi-metilén származék (**5a**) nátriummetilátos dezacetilezésével[16] — szabadítható fel. A 6-formil származék (**5b**) ekvivalens fenil-hidrazinnal készségesen kondenzálódik és a várt fenilhidrazont (**7**) szolgáltatja. A (**4**) vegyület dimetilaminocsoportja fenilhidrazinnal közvetlenül is szubsztituálható és etanolos szuszpenzióban fenilhidrazin felesleggel melegítve 5 órás reakcióidővel jó hozammal alakul át a fenil-hidrazino-metilén származékká (**6**), amely az alkalmazott reakciókörülmények között a fenilhidrazon tautomer formába (**7**) rendeződik át. A lehetséges tautomerek közül spektroszkópiásan kizárólagosan csak a hidrazon-tautomer formát (**7**) tudtuk kimutatni. Ezt a tautomer formát igazolja, hogy a fenilhidrazon ultraibolya spektruma szerint nincs konjugáció a kinazolon gyűrű és az oldallánc funkciós csoportja között és a vegyület ^{1}H–NMR spektrumában 4.05 ppm értéknél megjelenik a C-6 metincsoport egy proton intenzitású multiplett jele, amely a szomszédos iminocsoport hidrogénatomjával csatolásban van, így az iminocsoport CH protonja 7.64 ppm értéknél dublettként jelenik meg. A vegyület ^{13}C–NMR spektruma is a (**7**) tautomer formát támasztja alá. A hidrazoncsoport szénatomjának 136.9 ppm-es és a 6-os metincsoport 46.7ppm-es kémiai eltolódás értékei egyértelműen a fenil-hidrazon formát igazolják.



1. ábra
A 6-(fenilhidrazono-metil)-dezoxivasicinon szintézise és átrendeződési reakciói

Az előállított fenilhidrazon (**7**) Fischer indol lebontását termikusan és savas katalízis alkalmazásával vizsgáltuk. A fenilhidrazon (**7**) termikus lebontását különböző hőmérsékleteken vizsgálva iners oldószerben az átalakulást 160°C-nál magasabb hőmérsékleti értékeknél tapasztaltuk. 180–200°C közötti hőmérsékleten félórás reakcióidővel igen heterogén reakcióelegyből közepes hozammal sikerült a rutecarpint (**1**) preparálnunk.

A fenilhidrazon (**7**) Fischer-indol lebontása, amely az ismert módon ammóniavesztéssel a spiro-indolenin-pirrolo-kinazolinon (**2**) származékhoz vezet, a lebontás körülményei között az indolizációt követően további átrendeződési folyamattal folytatódik és gyűrűbővülési reakcióban az indolo-pirido-kinazolonhoz (**1**) jutunk. A gyűrűbővülési reakció mechanizmusának ezt a típusát a közelmúltban Rodriguez és munkatársai[14] elemezték és megállapították, hogy a gyűrűtranszformáció protonkatalizált folyamat és az indolizációs reakció savas katalízissel történő lefolytatása esetén a kompetitív gyűrűbővülési reakció minden esetben lejátszódik. Az átrendeződési folyamat analóg a 3-szubsztituált indolok kettes helyzetben történő elektrofil szubsztitúciós reakciójával amelyről igazolták, hogy az új szubsztituens belépése a hármas helyzetbe történik, majd azt követően rendeződik át a kettes pozícióba[17,18]. Az instabil spiro-indolenin (**2**) vegyület az adott reakciókörülmények között rögtön továbbalakult a folytonosan konjugált rendszert alkotó indolszármazékká (**1**). A gyors átrendeződési folyamat hajtóereje, hogy ennek során megszűnik az öttagú spirokondenzált gyűrűk feszültsége, és a bekövetkező aromatizáció további energianyereséggel jár. Az **1** és **2** molekulák energiaszintjeinek összehasonlítására AM1 szemiempirikus kvantumkémiai közelítést alkalmazva kiszámítottuk a vegyületek képződéshőjét (322.58 KJ/mol ill. 394.18 KJ/mol). A két molekula energiaszintjében mutatkozó 72 KJ/mol különbség indokolja a **2** szerkezet tapasztalt instabilitását.

A Fischer-lebontás savas katalízissel történő megvalósítására elkészítettük a (7) fenilhidrazon hidroklorid-sóját. Meglepő módon, az indolizációt etilénglikolos közegben megkísérelve, csak nyomokban mutatható ki a várt rutekarpin (1), ellenben 6-(o-formamido-fenil)-6,7,8,10-tetrahidro-pirrolo[2,1-b]kinazolin-10-ont (8) tudtunk közepes hozammal (42%) kinyerni, amely az intermedier spiro-indolenin-pirrolo-kinazolon (2) retro-aldol-típusú savas gyűrűfelnyílása útján keletkezett.

A fenilhidrazon (7) savas lebontása során butanol/10%-os sósav elegyében is csak csekély rutekarpint (1) szolgáltat. A főtermék a 8 vegyület, ill. hosszabb reakcióidő alkalmazása esetén a belőle a formilcsoport hidrolitikus hasadásával keletkező 6-(o-aminofenil)-dezoxivasicinon (9). A 8 és 9 vegyületek ultraibolya spektruma a dezoxivasicinonra (3) jellemző abszorpciós maximumokat mutatja. Az ^{1}H-NMR spektrumokban az öttagú C-gyűrűn elhelyezkedő arilszubsztituens jellegzetes változásokat okoz a gyűrű metilén protonok abszorpciójában. A N-CH_2 csoport két protonja 4.24 ppm értéknél kiátlagolódott triplett jelet ad. A 7-CH_2 metilén protonok multiplett jelet adnak 2.58 ppm értéknél. A 6-metilén csoport protonjele a fenilcsoport hatására 4.64 ppm értékre tolódik el és triplett felhasadást mutat.

Az átrendeződési folyamatok felderítése után tanulmányoztuk azokat a lehetőségeket, amelyeket a katalizátor típusa, a hőmérséklet és az oldószer változtatása okozhat a reakciók lefutásában. A fenilhidrazon (7) lebontása és átrendeződése igen érzékeny a savas katalizátor minőségére. A folyamatot erős ásványi savak katalizálják, de tömény savak (polifoszforsav, cc. kénsav) alkalmazásakor erős bomlás lép fel. Savas katalizátor jelenlétében a spiro-indolenin szerkezet (2) instabilitása következtében minden esetben csak az átrendeződött termékeket tudtuk izolálni. Apoláris iners oldószerben, vízmentes körülmények között erős ásványi sav jelenlétében a rutekarpinhoz (1) vezető út válik dominánssá, míg protikus oldószerben (különböző alkohol–víz elegyekben) ásványi sav katalízissel lefolytatva a reakciót a 8 és 9 vasicinon-származékokhoz vezető hidrolitikus gyűrűfelnyílási folyamat válik kizárólagossá. A 6-(o-aminofenil)-dezoxivasicinon származék (9) metilezési reakciója az Adhatoda vasica (Acanthaceae) alkaloidjának[6], a vasicolinonnak (10) a képződéséhez vezet. Így az általunk megvalósított reakcióút egyben a vasicolinon (10) új szintetikus előállítási módszerét is jelenti.

Kísérleti rész

A ^{1}H-NMR spektrumok BRUKER WP80 spektrométerrel, $CDCl_3$, DMSO, oldatban, szobahőmérsékleten, TMS ill. TSS belső standardot használva készültek.

Valamennyi újonnan előállított vegyület elemi analízisadatai megfelelnek a számítottnak (C,H,N ± 0.3%). Az olvadáspontokat Boetius mikro olvadáspontmérő készülékkel határoztuk meg.

A kvantumkémiai számításokat a SOTE Számítóközpont VAX 3500 számítógépén végeztük az AMPAC programcsomag felhasználásával.

6-Dimetilamino-metilén-dezoxivasicinon előállítása (4)

1.86 g (10 mmol) dezoxivasicinont (3) 5 ml vízmentes dimetilformamidban feloldottunk és 15–20°C között 1.86 ml (20 mmol) foszforoxid-trikloridot csepegtettünk hozzá, 1 órát kevertettük szobahőmérsékleten, majd 3 órát melegítettük 60°C-on. Az elegy lehűtése után az oldatot 60 ml 5%-os vizes szódaoldatra csepegtettük. A levált csapadékot szűrtük és vízzel mostuk. Szárítás után etanolból átkristályosítottuk. 2.27 g (94%) halványsárga terméket kaptunk, amely 179–180°C-on olvad.

Elemanalízis $C_{14}H_{15}N_3O$ összegképletre:

Számított:	C 69.69	H 6.27	N 17.41
Talált:	C 69.23	H 6.24	N 17.44

IR_{KBr}: $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1},

UV (EtOH) λ_{max}(lg ε) 226 (4.28); 276 (3.92); 283 (3.97); 353 (4.56).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2.83 (6H, s, NCH_3), 3.28 (2H, m, 7-CH_2), 3.98 (2H, t, J = 7 Hz, 8-CH_2), 7.25 (1H, s, N–CH=) 7.1–7.7 (3H, m, Ar–H), 8.1 (1H, d, J = 8 Hz, Ar–H-1).

6-Acetoxi-metilén-dezoxivasicinon előállítása (5a)

2.41 g (10 mmol) 6-dimetilamino-metilén-dezoxivasicinont (4) 10 ml ecetsavanhidridben 6 órát refluxáltattunk. Az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláltuk. A maradékot 20 ml kloroformban oldva 2 × 10 ml 10%-os szódaoldattal és 2 × 10 ml vízzel extraháltuk. A kloroformos oldatot izzított nátrium-szulfáttal vízmentesítve bepároltuk. A maradékot etanolból kristályosítva szép fehér kristályokat kaptunk, m = 2.15 g (84%), o.p. = 214–216°C.

Elemanalízis $C_{14}H_{12}N_2O_3$ összegképletre:

Számított:	C 65.62	H 4.72	N 10.93

Talált: C 65.38 H 4.70 N 10.98

IR_{KBr}: $\nu_{C=O}$ 1725, 1670 cm^{-1}

UV (EtOH) $\lambda_{max}(\lg \varepsilon)$ 263 (4.46); 307 (4.18);

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2.02 (3H, s, CH_3), 2.95 (2H, t, J = 7 Hz, 7-CH_2), 4.20 (2H, t, J = 7 Hz 8-CH_2), 7.3–7.5 (3H, m, Ar–H), 8.21 (1H, d, J = 8 Hz, Ar–H-1), 8.42 (1H, s, =CH–O).

6-Formil-dezoxivasicinon előállítása (5b)

2.56 g (10 mmol) 6-acetoximetilén-dezoxivasicinont (**5a**) 40 ml metanolban 0.23 g (10 mmol) nátriummetoxid jelenlétében 25°C-on 0.5 órát kevertettük. Az oldatot ecetsavval semlegesítettük és bepároltuk. A maradék szilárd terméket vízzel felszuszpendálva szűrtük, és metanollal mostuk. 1.4 g (65%) fehér kristályos terméket kaptunk, amely 207–209°C-on olvad.

Elemanalízis $C_{12}H_{10}N_2O_2$ összegképletre:

Számított: C 67.28 H 4.71 N 13.08

Talált: C 67.34 H 4.70 N 13.01

UV: $\lambda_{max}(\lg \varepsilon)$ 224 (4.44); 266 (3.92); 303 (3.70); 314 (3.67).

6-Fenilhidrazono-metilén-dezoxivasicinon előállítása (7)

A.

2.41 g (10 mmol) 6-dimetilamino-metilén-dezoxivasicinont (**4**) 30 ml etanolban 2 ml (20 mmol) fenilhidrazinnal reagáltattunk forráspont hőmérsékleten, 3 órát. Lehűtés után a levált kristályokat szűrtük, etanollal mostuk. 2.65 g (87%) halvány sárgás–fehér kristályokat kaptunk, amelyek 162–164°C-on olvadnak.

Elemanalízis $C_{18}H_{16}N_4O$ összegképletre:

Számított: C 71.04 H 5.30 N 18.41

Talált: C 71.11 H 5.32 N 18.35

IR_{KBr}: ν_{NH} 3400 cm^{-1}, 3300–2600 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 1660 cm^{-1}

UV: λ_{max} 224 (4.30); 276 (4.07); 284 (4.02); 315 (3.92); 368 (4.65).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2.44 (2H, m, 7-CH_2), 3.8–4.4 (2H, m, 8-CH_2), 4.05 (1H, m, 6-CH–), 7.64 (1H, J = 6.8 Hz, d, N=CH–) 6.5–7.9 (8H, m, Ar–H), 8.25 (1H, d, J = 8 Hz, Ar–H-1), 10.05 (1H, s, NH).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

C-7: 24.4, C-8: 45.0, C-6: 46.7, C-4': 118.6, C-2: 119.9, C-1a: 120.6, C-4: 125.9, C-1: 127.3, C-3': 129.2, C-2: 134.3, C-3: 134.3, C=N: 136.9, C-1': 145.8, C-4a: 149.2, C-5a: 149.8, C-10: 160.1.

B.

2.56 g (10 mmol) 6-acetoximetilén-dezoxivasicinont (**5a**) 20 ml etanolban 2 ml (20 mmol) fenilhidrazinnal 3 órát forraltunk. Lehűtés után a levált kristályokat szűrtük és etanollal mostuk. m: 2.75 g (91%). O.p.: 161–163°C.

C.

2.14 g (10 mmol) 6-formil-dezoxivasicinont (**5b**) 8 ml dimetilformamidban felszuszpendáltunk és 2 ml (20 mmol) fenilhidrazint adtunk hozzá, 1 órát 80°C-on melegítettük, majd 20 ml vízzel hígítva a levált csapadékot kiszűrtük, etanollal mostuk. m: 2.24 g (74%). O.p.: 160–163°C.

6-(Fenilhidrazono-metilén)-dezoxivasicinon (7) hidroklorid előállítása

3.04 g (10 mmol) 6-(fenilhidrazono-metilén)-dezoxivasicinont (**7**) 10 ml dimetilformamidban feloldottunk és 10 ml sósavval telített etanolt adtunk hozzá. A levált csapadékot hidegen szűrtük és etanollal mostuk. m : 2.65 g (78%). O.p: > 217°C (bomlik).

Elemanalízis $C_{18}H_{19}N_4OCl$ összegképletre:

Számított: C 63.44 H 5.03 N 16.44 Cl 10.40

Talált: C 63.28 H 5.00 N 16.38 Cl 10.48

6-(Fenilhidrazono-metilén)-dezoxivasicinon (7) lebontása

Termikus lebontás:

1 g 6-(fenilhidrazono-metilén)-dezoxivasicinont (**7**) intenzív keverés mellett 10 ml 160°C-ra előmelegített difilbe vagy nitrobenzolba adagoltunk és 30 perc alatt a hőmérsékletet 180–190°C-ra emeltük. Lehűtés után a levált csapadékról dekantáltuk az oldatot, majd etanollal digeráltuk az olajos maradékot és ismét dekantáltuk az oldószert. A maradékot dimetilformamidból kristályosítottuk. m: 0.36 g (39%) rutekarpint (**1**) kaptunk, amely 258–260°C-on olvad. (Háromszor kristályosított (**7**) fenilhidrazont használva kiindulási anyagként a termelés kb. 50%-ra emelkedett.)

A. Savas lebontás:

1 g 6-fenilhidrazono-metilén-dezoxivasicinon (**7**) hidrokloridot 5 ml 160°C-ra előmelegített etilénglikolba adagoltunk és 20 perc alatt 180°C-ra melegítettük az elegyet. Lehűtés után 30 ml vízzel hígítottuk és a csapadékos elegyet 2 × 10 ml kloroformmal extraháltuk. A kloroformos fázist 2 × 10 ml 10%-os szódaoldattal és 2 × 10 ml vízzel mostuk, szárítottuk, aktív szénnel derítettük. A kapott oldatot bepároltuk és a maradék olajos terméket etilacetátból kristályosítottuk. m: 0.38g (42%) 6-(o-formamido-fenil)-dezoxivasicinont (**8**) kaptunk, amely 218–220°C-on olvad.

Elemanalízis $C_{18}H_{15}N_3O_2$ összegképletre:

Számított: C 70.81 H 4.95 N 13.76
Talált: C 70.85 H 4.91 N 13.70

UV: (EtOH) $\lambda_{max}(\lg \varepsilon)$ 203 (4.62); 226 (4.51); 266 (3.88); 273 (3.85); 304 (3.55); 314 (3.50).

^{1}H–NMR ($CDCl_3$)

2.71 (2H, m, 7-CH_2), 4.32 (2H, t, J = 7 Hz, 8-CH_2), 4.78 (1H, t, J = 7 Hz, 6-CH), 6.9–7.9 (7H, m, Ar–H), 8.13 (1H, d, J = 7.6 Hz, Ar–H-1), 8.3–8.6 (1H, széles, –HC=O), 10.1 (1H, s, NH).

B. Savas lebontás

1 g 6-(fenilhidrazono-metilén)-dezoxivasicinont (**7**) 5 ml butanol és 1 ml 10%-os sósav elegyében szuszpendáltunk és az elegyet 4 órát melegítettük 100°C-on. Ezt követően a reakcióelegyet 20 ml vízzel hígítottuk, 10%-os szódaoldattal semlegesítettük és 4 × 10 ml kloroformmal extraháltuk. A kloroformos fázist 2 × 10 ml vízzel mostuk, aktív szénnel derítettük és bepároltuk. A maradékot etilacetátban oldottuk, a nem oldódó részt kiszűrve az oldatot éterrel hígítottuk. Hűtőszekrényben kristályosodni hagytuk. m: 0.38 g (41.7%) 6-(o-amino-fenil)-dezoxivasicinont (**9**) kaptunk, amely 81–83°C-on olvad.

Elemanalízis $C_{17}H_{15}N_3O$ összegképletre:
Számított: C 73.63 H 5.45 N 15.15
Talált: C 73.48 H 5.43 N 15.19

UV: (EtOH) $\lambda_{max}(\lg \varepsilon)$ 204 (4.76); 226 (4.53); 230 (4.52); 272 (3.91); 291 (3.77); 302 (3.78); 314 (3.61).

^{1}H–NMR ($CDCl_3$)

2.58 (2H, m, CH_2), 4.0 (2H, s, NH_2), 4.24 (2H, t, J = 7 Hz, NCH_2), 4.57 (1H, t, J = 7 Hz, 6-CH) 6.45–7.7 (7H, m, Ar–H), 8.13 (1H, d, J = 8 Hz, Ar–H-1).

Összefoglalás

A 6-(fenilhidrazono-metil)-dezoxivasicinon (**7**) Fischer-féle indol lebontása során két természetes alkaloid alternativ szintetikus előállítási módszerét találtuk meg. A termikus és apoláris körülmények között végzett lebontás spiro-indolenin-pirrolo-kinazolon (**2**) intermedieren keresztül gyűrűtranszformációval a rutekarpint (**1**) szolgáltatja. Savas katalízissel, protikus oldószerekben, a spiro-indolenin-pirrolo-kinazolon (**2**) retro-aldol típusú gyűrűfelnyílással 6-(2-amino-fenil)-pirrolo-kinazolonná (**9**) alakul, amely közvetlenül a vasicolinon (**10**) alkaloiddá konvertálható.

Synthetic transformations of 6-(phenyl-hydrazono-methyl)-desoxy-vasicinone. *J. Kökösi, L. Őrfi, Gy. Szász* and *I. Hermecz*

The investigations of the Fischer indolization of 6-(phenyl-hydrazono-methyl)-desoxy-vasicinone (**7**) offered alternate methods for the synthesis of natural quinazoline alkaloids. The thermal rearrangement of **7** resulted Rutecarpine (**1**) via the spiro-indolenin-pyrrolo-quinazolon (**2**) intermediate. Acidic media promoted the retro-aldol type ring opening of **2** providing 6-(2-amino-phenyl)-pyrrolo-quinazolone (**9**) which could be converted into Vasicolinone (**10**).

IRODALOM

1 *Asahina, Kashiwaki*: J. Pharm. Soc. Japan, 1293. 1915.
2 *J. Bergman*: The Alkaloids, *21.* 33. 1983.
3 *T. Kametani, Chu Van Loe, T. Higa, M. Koizumi, M. Ihara, K. Fukumoto*: J. Am. Chem. Soc., *99.* 2306. 1977.
4 *J. Bergman, S. Bergman*: Heterocycles, *16.* 347. 1981.
5 *J. Kökösi, I. Hermecz, Gy. Szász, Z. Mészáros*: Tetrahedron Lett., *22.* 4861. 1981.
6 *J. Bergman, S. Bergman*: J. Org. Chem., *50.* 1246. 1985.
7 *C. Kaneko, T. Chiba, K. Kasai, C. Miwa*: Heterocycles, *23.* 1385. 1985.
8 *N. Shoji, A. Umeyama, T. Takemoto, A. Kajiwara, Y. Ohizumi*: J. Pharm. Sci., *75.* 612. 1986.
9 Drugs of the Future, *10.* 556. 1985.
10 *J. Yamahara, T. Yamada, T. Kitani, Y. Naitoh, H. Fujimura*: Chem. Pharm. Bull. Tokyo, *37.* 1820. 1989.,
11 *J. Yamahara, T. Yamada, T. Kitani, Y. Naitoh, H. Fujimura*: J. Ethnopharmacol., *27.* 185. 1989.
12 *J. Kökösi, I. Hermecz, B. Podányi, Gy. Szász, Z. Mészáros*: J. Heterocyclic Chem., *22.* 1373. 1985.
13 *G.P. Tokmakov, I.I. Grandberg*: U.S.S.R. patent 523,096 1976. [Chem. Abstr., *86*: P106553y (1977)]
14 *J.G. Rodriguez, Y. Benito, F. Temprano*: J. Heterocycl. Chem., *22.* 1207. 1985.
15 *T. Kametani, T. Higa, Chu Van Loc, M. Ihara, M. Koizumi, K. Fukumoto*: J. Am. Chem. Soc., *98.* 6186. 1976.
16 *Á. Horváth, I. Hermecz, M. Pongor-Csákvári, Z. Mészáros, J. Kökösi, G. Tóth, Á. Szöllősy*: J. Heterocycl. Chem., *21.* 219. 1984.
17 *E. Wenkert, K.G. Dave, C.T. Gnewuch, P.W. Sprague*: J. Am. Chem. Soc., *90.* 5251. 1968.
18 *A.H. Jackson, B. Naidoo, P. Smith*: Tetrahedron, *24.* 6119. 1968.

Budapest, SOTE, Gyógyszerészi-Kémiai Intézet
Érkezett: 1992. VIII. 24.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IX. 18.

Vas(II)-fumarát nehézfémszennyezőinek meghatározása atomspektrometriás eljárásokkal

VERES Sándor és CSIKKELNÉ SZOLNOKI Anna

József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék 6720 Szeged, Dóm tér 7.

A vas(II)-fumarátot (a telítetlen, $C_4H_6O_4$ összegképletű dikarbonsav, a fumársav vas(II)-komplexét) anaemia ellenes gyógyszerként közvetlenül alkalmazzák, de felhasználják más gyógyszerkészítmények alapanyagaként is. Vas(II)-fumaráttal növelik néhány gyermektápszer és állati takarmány vastartalmát. A vas(II)-fumarát ezen felhasználási területei indokolják, hogy ne, illetve csak minimális koncentrációban tartalmazzon olyan mérgező elemeket, mint az arzén, ólom, stb. A közvetlenül gyógyszerként alkalmazott vas(II)-fumarát esetében az angol[1] és amerikai[2] gyógyszerkönyv e szennyezők alábbi mennyiségeit engedi meg maximálisan (1. táblázat).

1. táblázat

Vas(II)-fumarát arzén- és ólomtartalmának határértékei (mg/kg)

	BP 1988	USP XXII
As	5	3
Pb	2	10

A különböző elemek meghatározásához a fenti gyógyszerkönyvek más-más mintaelőkészítési eljárásokat írnak elő. Az amerikai gyógyszerkönyv szerint az arzénmeghatározás első lépéseként a fumársavat kénsavas közegből leválasztjuk, majd a leszűrt oldatból arzint fejlesztünk. Az ólommeghatározást, salétromsav–perklórsavas feltárás, sósavas oldás, majd trioktilfoszfinoxid-tartalmú 4-metil-2-pentanon szerves fázisban való extrakciója (tízszeres dúsítás) után, atomabszorpciós eljárással végezzük. Az angol gyógyszerkönyv az arzén elkülönítésére brómos oxidáció utáni desztillációt, a nehézfémek meghatározására pedig a minta szénmentességig való izzítását követő sósav–salétromsavas oldása után a kimutatáshoz komplexképzők alkalmazását írja elő. Az atomspektroszkópia leghatékonyabb módszerét az ICP spektrometriát eddig e feladat megoldására nem alkalmazták.

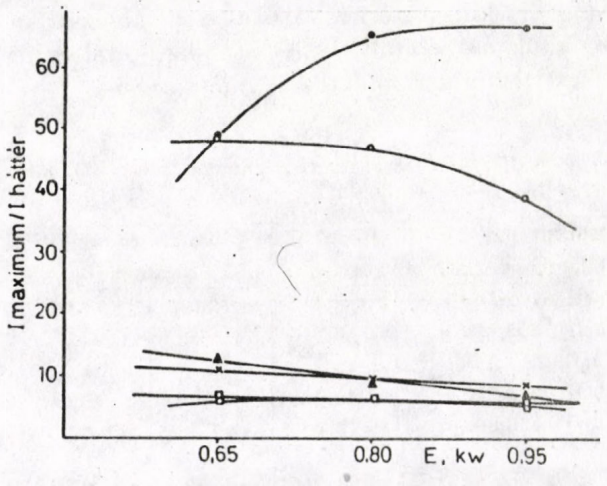
Munkánk célja a gyógyszerként, tápszerként illetve takarmánygyártási alapanyagként alkalmazott vas(II)-fumarát arzén-, ólom-, cink-, réz-, kadmium- és krómtartalmának ICP spektrofotometriás ill. atomabszorpciós meghatározása volt, minél egyszerűbb mintaelőkészítési eljárások alkalmazásával.

Kísérleti rész

Vizsgálatainkat Jobin Yvon 24 típusú szekvens ICP ill. Zeiss AAS spektrométerrel végeztük. A mintaoldatok készítéséhez analitikai tisztaságú vagyszereket használtunk.

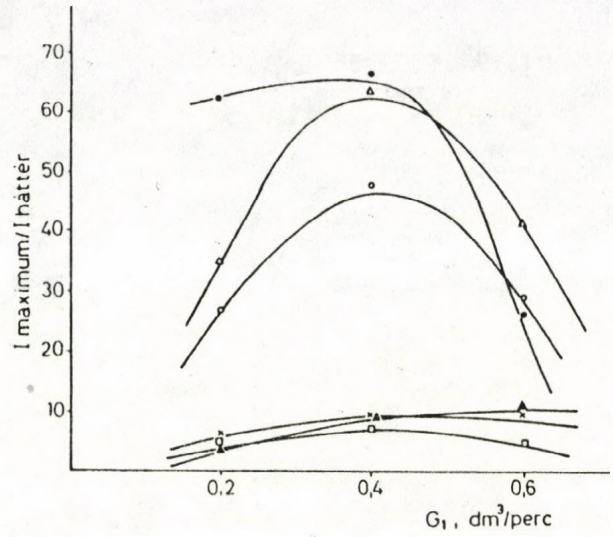
Az ICP spektrometriás mérés optimális kísérleti paramétereinek meghatározása

A kiválasztott — vasszínképvonal-koincidenciától mentes — színképvonalaknál meghatároztuk a maximum- valamint a háttérintenzitások változását az RF-generátor teljesítményének függvényében. Ezeket a vizsgálatokat 12 dm^3/perc argonplazmagáz, 0,2 dm^3/perc argonporlasztógáz továbbá 0,4 dm^3/perc argon aeroszol burkológáz (a továbbiakban burkológáz) áramlási sebesség és 1,4 cm^3/perc porlasztási sebesség alkalmazása mellett végeztük. A maximum- és háttérintenzitások viszonyának a teljesítménnyel való változását az 1. ábrán mutatjuk be.



1. ábra

$I_{maximum}/I_{háttér}$ változása az energia függvényében, 5 mg/dm^3 koncentrációjú cink (•), króm (○), réz (×), ólom (□), kadmium (△) és réz (▲) esetében. A burkológáz (G_1) áramlási sebessége 0,4 dm^3/perc. Réz (×) 219,958 nm; réz (▲) 327,396 nm.



2. ábra

$I_{maximum}/I_{háttér}$ változása a burkológáz (G_1) áramlási sebességének függvényében, 5 mg/dm^3 koncentrációjú cink (•), króm (○), réz (×), ólom (□), kadmium (△) és réz (▲) esetében. Réz (×) 219,958 nm; réz (▲) 327,396 nm. Az energia 0,80 kW.

2. táblázat

JY 24 ICP spektrométernél alkalmazott optimális gerjesztési paraméterek

Rf generátor frekvenciája:	40,68 MHz
Rf generátor teljesítménye:	0,80 kW
Plazmagáz (argon) áramlási sebessége:	12 dm^3/perc
Porlasztógáz áramlási sebessége:	0,2 dm^3/perc
Burkológáz áramlási sebessége:	0,4 dm^3/perc
Porlasztási sebesség (Meinhard porlasztó)	1,4 cm^3/perc

A burkológáz-áramlási sebesség változásának hatása a maximum és a háttér viszonyára a 2. ábrán látható. Az ábrák alapján meghatározott — valamennyi elem vizsgálatánál alkalmazott — gerjesztési paramétereket a 2. táblázat tartalmazza. Az ezen kísérleti paraméterek mellett mért kimutatási határokat a 3. táblázatban foglaltuk össze multielemes standard-, valamint a vas(II)-fumarát-oldatokra vonatkozóan.

3. táblázat

Az alkalmazott kísérleti paraméterek mellett mért kimutatási határok [μg/dm^3]

Színképvonal hullámhossza [nm]	Irodalmi érték	Standard és mintaoldatoknál	
Zn(II) 202,548	4,0	2,0	4,0
Cr(II) 205,552	6,1	5,8	4,7
Cu(I) 327,396	9,7	19,0	22,0
Pb(II) 220,353	42,0	25,0	40,0
Cd(I) 228,802	2,7	1,6	3,2

A kimutatási határ (C_k) meghatározásánál

$$C_k = \frac{0,01 \times 3 \times C}{I_n/I_h}$$

ahol:

C = aktuális koncentráció
I_n = nettó intenzitás
I_h = háttérintenzitás

összefüggést[3] alkalmaztunk.

Mintafeltárási eljárások összehasonlító vizsgálata

1. Izzítási maradék oldása sósav–salétromsav elegyben

Az 1,0000 g vas(II)-fumarát mintát előzetesen 0,5 M salétromsavval kimosott porcelán tégelybe mértük, majd 1 órán keresztül 600°C-on izzítottuk. Az izzítási maradékot 5 cm^3 cc. sósavval főzőpohárba mostuk át, majd 1 cm^3 cc. salétromsavval csaknem szárazra pároltuk. Hozzáadtunk 1 cm^3 tömény sósavat, felforraltuk, majd lehűtve és desztillált vízzel higítva 50,00 cm^3 törzsoldatot készítettünk.

2. Salétromsav–hidrogén-peroxidos feltárása

Az 1,000 g vas(II)-fumarát mintát előzetesen 0,5 M salétromsavval átmosott, csiszolatos gömblombikba mértük, majd hozzáadtunk 14 cm^3 tömény salétromsavat és 2 csepp oktilalkoholt habzásgátlóként. A szuszpenziót visszafolyós hűtő alkalmazása mellett 15 percig forraltuk, majd 40°C-ra lehűtöttük. 7 cm^3, kis részletekben adagolt, tömény hidrogén-peroxid hozzáadása után ismét melegítés következett a nitrózus gőzök eltűnéséig. Amennyiben nem kaptunk tiszta, világos színű oldatot, a hidrogén-peroxidos kezelést 3 cm^3 tömény hidrogén-peroxiddal megismételtük. A feltárt oldatot 3–4 cm^3 tömény kénsavval szirupsűrűségűre pároltuk, majd desztillált vízzel 25,00 cm^3 törzsoldatot készítettünk.

3. Feltárási módszerek összehasonlítása

Az 1. pontban bemutatott optimális kísérleti paraméterek mellett minden elemre kalibráló egyenest vettünk fel a 0–1,00 mg/dm^3 koncentrációtartományban és ezek segítségével határoztuk meg a kétfajta feltárási módszer után kapott oldatok elemtartalmát. A 4. táblázat három különböző vas(II)-fumarát minta esetében mutatja be a nehézfémtartalmat.

A minta izzítása közben esetleg fellépő elemveszteségek megítélése érdekében az egyes szilárd mintákhoz már izzítás előtt hozzáadtunk 10 ill. 20 mg/kg-nyi nehézfémmennyiséget, majd a leírt módon elvégeztük a feltárást és a mérést. Ugyanilyen mértékű addíciót és mérést végeztünk az izzítás után kapott mintaoldatokkal is.

4. táblázat

Vas(II)-fumarát minták hitelesítő egyenesek segítségével mért analíziseredményei (mg/kg)

Elem	Feltárás					
	Visszacsepegő hűtővel (HNO_3, H_2O_2)			Izzítással (HCl, HNO_3)		
Mintaszám	1	2	3	1	2	3
Zn	13,5	26,8	26,8	12,5	26,7	27,6
Cr	40,8	11,5	8,3	42,1	15,6	8,0
Cu	22,0	29,7	31,0	30,2	37,4	30,4
Pb	28,0	23,1	24,8	24,2	23,8	30,9
Cd	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

A mérések relatív hibája 5–7%

5. táblázat

Addíciós vizsgálatok az izzítás folyamán fellépő veszteség megítélésére

Mintaszám		1			2			3		
Addíció (mg/kg)		0	10	20	0	10	20	0	10	20
Elem		Hitelesítő egyenes segítségével mért koncentrációk (mg/kg)								
Zn	*A*	12,5	25,2	33,5	26,7	38,2	47,8	27,6	41,2	59,6
	B		23,1	29,3		40,2	47,1		38,9	45,5
Cr	*A*	42,1	54,5	61,0	15,6	24,0	31,4	8,0	18,2	25,3
	B		50,5	58,6		25,1	34,3		15,8	25,4
Cu	*A*	30,3	35,0	41,4	37,4	51,0	59,5	30,4	45,1	54,0
	B		39,0	46,9		48,2	58,1		40,7	49,8
Pb	*A*	24,2	38,6	44,0	23,8	39,9	46,6	30,9	41,2	48,4
	B		37,4	42,9		34,8	55,0		39,6	47,5
Cd	*A*	<0,2	8,0	15,7	<0,2	9,8	19,2	<0,2	8,0	16,0
	B		7,9	15,3		9,3	19,0		7,5	16,8

A Izzítás előtt, a szilárd mintánál végzett addícióval kapott koncentrációk
B Az izzítás után készült oldat addíciójánál kapott koncentrációk
A mérések reletív hibája 5–7%

6. táblázat

A vas(II)-fumarát analízisének hitelesítő egyenessel és addíciós eljárással értékelt eredményei

Mintaszám	1		2		3	
Elem	Kalibráció	Addíció*	Kalibráció	Addíció*	Kalibráció	Addíció*
Zn	12,5	21,2	26,7	35,6	27,6	35,6
Cr	42,1	50,0	15,6	17,7	8,0	9,3
Cu	30,2	34,5	37,4	48,6	30,4	42,9
Pb	24,2	22,7	23,8	22,4	30,9	24,7
Cd	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

* Az izzítás után készült oldat addíciójával kapott koncentrációk

7. táblázat

Vas(II)-szulfát × 7 H_2O alapanyag fémiontartalma (mg/kg) hitelesítő egyenes felvételével és addíciós módszerrel

Mintaszám	1		2		3	
Elem	Kalibráció	Addíció	Kalibráció	Addíció	Kalibráció	Addíció
Zn	7,7	12,5	7,6	13,1	9,4	13,9
Cr	8,5	11,9	8,0	10,4	12,3	13,3
Cu	13,0	19,1	18,1	27,8	15,8	19,7
Pb	12,9	10,6	11,3	6,3	14,1	6,0
Cd	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

A kétfajta méréssorozat eredményeit az 5. táblázat tartalmazza. A várt eredményektől való eltérések mindkét esetben azonos irányúak és hasonló mértékűek. Ebből következik, hogy a 4. táblázatban a kétféle feltárással kapott eredmények eltérése nem a feltárásban, hanem a mátrixhatásban keresendő.

A mátrixhatások kiküszöbölésére, ill. csökkentése érdekében elvégeztük a minták addíciós eljárással végzett elemanalízisét is. Ezeket az adatokat, a kalibráció alapján nyert adatokkal együtt a 6. táblázatban mutatjuk be.

Elvégeztük a vas(II)-fumarát előállításához használt vas(II)-szulfát alapanyag nehézfémtartalmának meghatározását is mind kalibrációs mind addíciós eljárással (7. táblázat). Olyan bemméréseket alkalmaztunk, hogy a kapott vas(II)-szulfát-oldatok vasiontartalma a feltárt vas(II)-fumarát mintaoldatok vastartalmával megegyezzen.

Arzénmeghatározás atomabszorpciós eljárással

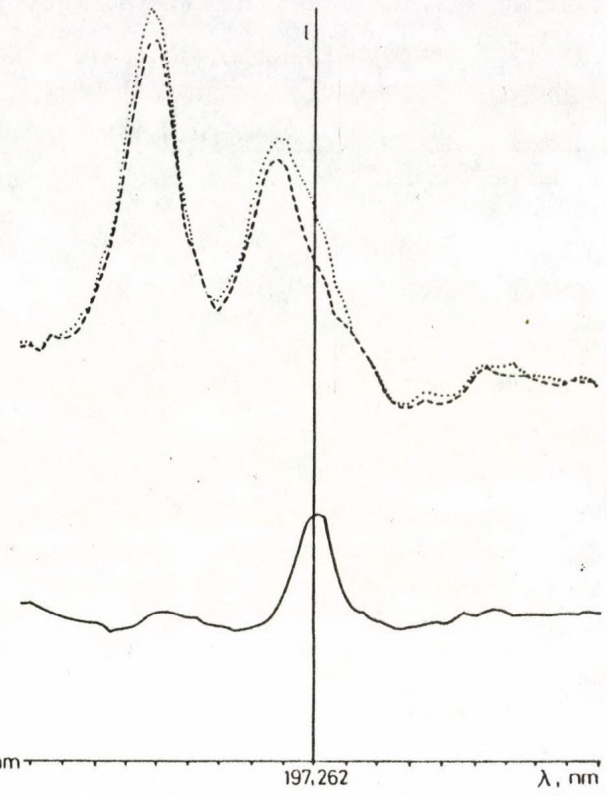
Az ICP-vel történő arzénvizsgálatainknál a számításba jöhető színképvonalak közül a 197,262 nm-es vonal alkalmazhatóságát vártuk. A többinél jelentős vaskoincidenciával kell számolnunk[3]. Sajnos azonban a 197,262 nm-es arzénvonal mellett lévő kis intenzitású 197,245 nm-es vasvonal is jelentős intenzitásnövekedést okozott (3. ábra), ami lehetetlenné tette az arzén ICP spektrometriás meghatározását. Ezért választottuk arzénmérésre a hidridfejlesztéses atomabszorpciós eljárást.

Az arzéntartalom mérését Zeiss AAS–3 atomabszorpciós spektrofotométerrel végeztük HS3 hidridgenerátor alkalmazásával a 8. táblázatban bemutatott paraméterek alkalmazása mellett.

8. táblázat

Az arzén AAS meghatározásánál alkalmazott paraméterek

Rezonanciavonal hullámhossza:	197,3 nm
Vájtkatódlámpa fűtőárama:	8 mA
Résszélesség:	0,7 mm
Vivőgáz:	nitrogén (1,2 bar nyomással)
Redukálószer:	20,0 g/dm^3 koncentrációjú nátrium-tetrahidroborát 10 g/dm^3 töménységű nátrium-hidroxidban oldva
Mintatérfogat:	10 cm^3
Mérési mód:	háttérkoncentráció alkalmazása
Előöblítési idő:	15 mp
Reakcióidő:	12 mp
Utóöblítési idő:	30 mp
Atomizálási hőmérséklet:	900°C
Értékelés:	csúcsmagasság alapján
Integrálási idő:	24 másodperc, 3 másodpercig tartó nullázással



3. ábra

Profilgörbék az arzén 197,262 nm-es vonalának környékén

— arzénoldat (5 mg/dm^3)

- - - vas(II)-oldat (6,6 g Fe/dm^3)

. . . vas(II)-fumarát mintaoldat (6,6 g Fe/dm^3) és arzén (5 mg/dm^3)

Energia: 0,80 kW

G_1: 0,4 dm^3/perc

A hitelesítő egyenes felvételéhez 0–0,06 mg/dm^3 koncentrációtartományban 1:10 hígítású kénsavval készítettük az arzén standard oldatokat.

A salétromsav–hidrogén-peroxidos feltárással kapott mintaoldatból 5,00 cm^3-t 25,0 cm^3-re hígítottunk 1:10 kénsavval, majd ebből 10,00 cm^3-t használtunk a vizsgálatokhoz.

A mérések értékelését mind hitelesítő egyenest alkalmazó, mind kétpontos addíciós eljárással elvégeztük. Az utóbbival kapott adatokat a 9. táblázat tartalmazza.

9. táblázat

Vas(II)-fumarát minták arzéntartalma az addíciós értékelésű atomabszorpciós eljárással

Minta	As-tartalom (mg/kg)
1	1,5
2	1,8
3	2,3

Következtetések

Az optimális gerjesztési paraméterekre vonatkozó vizsgálataink alapján az 1. ábra szerint a 0,80 kW-os RF generátorteljesítményt, ill. a 2. ábra alapján a 0,4 dm^3/perc burkológáz-áramlási sebességet választottuk méréseinkhez. A 0,80 kW-nál nagyobb energia alkalmazása esetén nagyobb maximális intenzitásokat kapunk, de a cink kivételével romlik a maximum/háttér intenzitásviszony.

A Jobin Yvon készüléknél burkológázt, azaz aerosol burkológázt alkalmaznak, amelynek bevezetése közvetlenül a permetkamra fölött, az injektor előtt történik. A burkológáz szerepe bizonyos szennyeződési hatások, pl. a memóriaeffektus, az injektorban bekövetkező kristályosodás megakadályozása. Az 1. ábrán látható, hogy mennyisége jelentősen befolyásolja a maximum/háttér intenzitásviszony értékét, továbbá, hogy 0,4 dm^3/perc áramlási sebesség biztosítja a legmegfelelőbb maximum/háttér intenzitásértéket. Mérés folyamán a burkológáz az aerosol vivőgázhoz adódik, anélkül, hogy a porlasztási sebességet befolyásolná. Az alkalmazott porlasztási viszonyok mellett 0,2 dm^3/percnél kisebb burkológáz-áramlási sebesség beállítása nem lehetséges, mert a plazma kialszik. A gerjesztési energia ill. a burkológáz optimálására végzett méréseket a szintetikus standard oldatok mellett mintaoldatokkal is elvégeztük és ezeknél is a már bemutatott 0,8 kW energia illetve a 0,4 dm^3/perc burkológáz-áramlási sebesség alkalmazása az optimális.

A 4. táblázatban a visszacsepegtető hűtő alkalmazásával, salétromsav és hidrogén-peroxid feltárószerrel kapott oldatok nehézfémtartalmát mutatjuk be. Ezek az eredmények általában nem nagyobbak a jóval egyszerűbben kivitelezhető, az izzítás utáni sósav és salétromsavas kezeléssel nyert oldatok elemtartalmánál. Megállapítható, hogy izzítás során nem lépett fel anyagveszteség. Ennek további ellenőrzését mutatja be az 5. táblázat. Izzítás előtt, a szilárd mintához hozzáadott fémtartalmak esetén mért koncentrációk (A sorok) általában nem kisebbek a már feltárt mintaoldatokhoz hasonló mennyiségben addícionált elemcentrációknál (B sorok). Látható továbbá, hogy bizonyos esetekben a hozzáadott mennyiségnél kisebb, ill. nagyobb fémtartalmat mértünk. Ezt a megfigyelést a közeghatással magyarázzuk. A hitelesítő oldatok csak a meghatározandó iont tartalmazzák, a mintaoldatok pedig kb. 6,6 g vasat literenként. Célszerű tehát mindegyik mintát a saját hitelesítő egyenesén, azaz addíciós eljárással értékelni (6. táblázat).

Hasonló tapasztalatokat nyertünk a vas(II)-fumarát előállításához alapanyagként alkalmazott vas(II)-szulfát esetében is. A hitelesítő egyenes segítségével és az addíciós eljárással kapott adatsorok között ugyanolyan jellegű eltérések vannak, mint amelyeket a vas(II)-fumarát mintáknál megállapítottunk.

A fentiek figyelembevételével a vas(II)-fumarát-minták cink-, króm-, réz-, ólom-, kadmiumtartalmának meghatározására alkalmasnak tartjuk az ICP spektrometriát standard-addíciós értékelő eljárás alkalmazásával. A minták oldatbaviteléhez az izzítást követő sósav–salétromsav oldás alkalmas. Méréseink szerint az elérhető reprodukálhatóság ±5–7%. Az ICP-spektrometriás eljárás az arzéntartalom mérésére egyrészt a magas kimutatási határ, másrészt az arzénvonalak vasvonalakkal való egybeesése miatt nem használható. Elvégezhető azonban a mérés hidridfejlesztéses atomabszorpciós eljárással, a salétromsav–hidrogén-peroxidos kénsavas feltárással kapott oldatból, standard addíciós eljárással, 5–7%-os relatív hibával.

Összefoglalás

Takarmány-, tápszer- és gyógyszeralapanyagként alkalmazott vas(II)-fumarát cink-, króm-, réz-, ólom- és kadmiumtartalmának ICP-spektrometriás, valamint arzéntartalmának atomabszorpciás meghatározására dolgoztunk ki eljárásokat. Az ICP-spektrometriás méréshez a minta izzításával és sósav–salétromsavas oldással végzett feltárása alkalmas. Az arzén hidridfejlesztéses atomabszorpciós meghatározásához a minták salétromsav–hidrogén-peroxid–kénsavas feltárása szükséges. A fémtartalmak meghatározását — a mátrixhatások kiküszöbölése érdekében — mindkét módszernél standard addíciós eljárással végeztük el.

Determination of heavy metal impurities of ferrous fumarate by atomic spectroscopy.

S. Veres and *A. Csikkel-Szolnoki*

ICP atomic emission- and atomic absorption spectrophotometric methods are used for the determination of zinc-, chromous-, copper-, lead-, cadmium-, and arsenic contaminations in ferrous fumarate used as parent compound for the preparation of fodder, food and pharmaceutical

products. Ferrous fumarate samples were ignited then dissolved by a hydrochloric acid-nitric acid mixture for the ICP spectrophotometric analysis. Arsenic determination was made with atomic absoption spectrophotometry (by hydride generation) after the digestion of the samples with nitric acid, hydrogen peroxide and sulfuric acid. The analytical procedure led also to the recognition of the matrix effect.

IRODALOM

[1] British Pharmacopoeia, 1988. London Her Majesty's Stationery Office, 1983 242. o.

[2] The United States Pharmacopeia, USPC, Inc., 12601 Twinbrook Borkway, Rockville, MD 20582 USA 1990. 563. o.

[3] *R.K. Winge, V.A. Fassel, V.J. Peterson, M.A. Floyd*: Inductively Couped Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, Elsevier, New York, 1985. 4. o.

Szeged, JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1992. VII. 14.
Közlésre elfogadtuk: 1992. VII. 20.

Alumínium-szulfát-hidrát formák és deuterizált származékaik FT–IR vizsgálata

MOSELHY Hossam, IZVEKOV Vladiszláv, POKOL György, GÁL Tamás, GÁL Sándor és PUNGOR Ernő

BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, 1111 Budapest, Gellért tér 4.

A vízmolekula rezgésének tanulmányozása kristályos szilárd (kristályvizet tartalmazó) anyagok esetében nemcsak a H_2O belső vibrációs paramétereinek ismerete szempontjából érdekes, hanem azért is, hogy megértsük a hidrogénkötések milyen szerepet játszanak a rácsdinamikában, a rácsstabilitásban. A szervetlen sók kristályrácsában jelenlevő víz jellemezhető különböző kölcsönhatásai, így kation–víz, anion–víz, víz–víz kölcsönhatások szempontjából. Továbbá az oxigéntartalmú anionokkal történő hidrogénhídkötés képződése a vízmolekulák vibrációs módjának változását, az anionok szimmetriájának változását okozhatja.

Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, és a kevesebb vízmolekulát tartalmazó formák ($16H_2O$ és $14H_2O$) ebből a szempontból alkalmasak arra, hogy a fent említett hatásokat tanulmányozzuk.

Jelen munkánkban az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, és részlegesen deuterizált termékei IR spektrumát közöljük, továbbá a 14 és 16 molekula vizet tartalmazó alumínium-szulfátok spektrumát. A spektrális adatok közlésekor figyelmünket elsősorban a szulfátion belső rezgéseire, szimmetriájára, és a hidrogénhídkötésben részvevő vízmolekulára fordítottuk.

Az alumínium-szulfát-oktadekahidrát és részlegesen vízmentesített termékeinek infra spektrumát tanulmányoztuk, de sok, a megfelelő analízishez szükséges információt nem tudtunk megszerezni, főként a műszer korlátozott teljesítőképessége, és részben a sávok azonosítási hibái miatt[1,2].

Kísérleti rész

A kereskedelmi $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$-t kétszer kristályosítottuk át ionmentes vízből, majd szobahőmérsékleten szárítottuk. Deuterálás céljából a kiindulási szulfátot háromszor kristályosítottuk át nehézvízből (D_2O). A deuterálás az ezt követő meghatározás szerint mintegy 50%-os volt.

Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$-t és az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$-t a kiindulási anyag részleges vízmentesítésével nyertük derivatográfban[3], mely egyben termoanalitikai berendezés is. Amint a kívánt összetételt elértük, a hőmérséklet-programot leállítottuk, a reakciót „befagyasztottuk" száraz nitrogénatmoszférában. Ezután a mintát gyorsan áttettük az IR spektrométer gyémánt cellájába. A termoanalitikai kísérletek részletei, eredményei máshol kerültek közlésre[4].

Minden minta FT–IR spektrumát gyémánt cellában (Spectra Tech. Inc., USA) mértük, Nicolet 710 (Nicolet Inc., USA) spektrométeren, 400–4000 cm^{-1} tartományban.

Eredmények és értékelésük

Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ és $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18HOD$ minták mért és dekonvolúcióval felbontott FT–IR spektrumait tünteti fel az 1–2. ábra, a mért és azonosított rezgési módokat az 1. és 2. táblázat.

A szulfát belső optikai módjai:

A szabad szulfátionnak a T_d szimmetriaállapotban négy alapvető rezgése van, két háromszorosan degenerált (ν_3 és ν_4) egy kétszeresen degenerált (ν_2) és egy nem degenerált (ν_1) melyek közül csak két antiszimmetrikus mód (ν_3 (nyújtási) és ν_4 (hajlítási)) infravörösen aktív. Általánosságban az anionok szimmetriája a kristályokban csökken. Az alumínium-szulfát-hidrát esetében az alacsonyabb szimmetriát okozhatja az anion és a fém közötti koordináció, és a vízmolekulákkal kialakuló hidrogénhídkötés. Elvben a szulfátion szimmetriája csökkenhet D_{2d}, C_{3v}, vagy C_{2v}-re, ahol a degenerált rezgések felhasadnak és a tiltott sávok (ν_1 és ν_2) is infravörösen aktívakká válnak[5].

Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ spektrumok első ránézésre bizonyos információt nyújtanak a szulfátion szimmetriájáról. A 1144, 1108 és 1075 cm^{-1} sávokból álló triplett és a ν_1 sáv jelenléte 990 cm^{-1}-nél bizonyítja, hogy a szulfátion szerkezete torzult, és a szimmetriája C_{3v} vagy C_{2v} lehet. A T_d szimmetriaállapotban az előbbiek tartomá-

nyában csak 1106 cm^{-1}-nél van elnyelés[6], a ν_1 frekvencián pedig tiltott az elnyelés. A D_{2d} pontcsoport kizárható, mivel a ν_1 rezgés tiltott marad ebben a szimmetriában[5]. Az antiszimmetrikus nyújtási mód tekintélyes felhasadása (70 cm^{-1}, 1. táblázat) bizonyíthatja a hidrogénhídkötéseket a szulfátion és a rácsban elhelyezkedő vízmolekulák között[7].

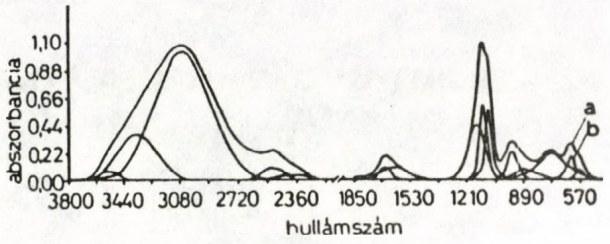
1. táblázat

A szulfátion rezgési módjai az $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$-hidrátokban (cm^{-1})

x = 18	x = 18HOD	x = 16	x = 14	Asszignáció
1144	1155	1124	1143	
1108	1109	1110	1108	ν_3
1075	1075	1077	1079	
990	988	988	992	ν_1
614	623	614	617	ν_4

A részleges deuterizáció (50%-os) hullámszámnövekedést okoz a magasabb frekvenciájú komponensnél (ν_3: 1144-ről 1155 cm^{-1}-re, 1. táblázat) anélkül, hogy változna a másik két komponens frekvenciája. A három ν_3 komponens relatív intenzitása szintén változik. Így az eredeti $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$-nál az 1144 cm^{-1} sáv az intenzívebb, míg a részlegesen deuterizált mintánál 1109 cm^{-1}-en intenzívebb az elnyelés. Ugyanakkor a magas és alacsony frekvenciájú komponensek intenzitásai 1155 cm^{-1} és 1075 cm^{-1}-nél csökkentek. Mindezek a jelenségek kapcsolatba hozhatók a szulfátionok kettős szerepével a vízmolekulákkal való hidrogénhídkötés kialakításában. Hasonló eredményeket közöltek[8] a ritkaföldfémek szulfátionjainak kristályvizeiről. További bizonyíték erre a nagyobb frekvenciájú ν_3 komponens eltolódása az anyag részleges víztelenítésekor (1. táblázat). Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ IR spektrumában a nagyfrekvenciájú komponens 1124 cm^{-1}-nél jelent meg, míg az eredeti anyagnál (18 vízmolekula) 1144 cm^{-1}-nél, a dehidratáció a másik két komponensre gyakolatilag nem hat. A két vízmolekula által okozott eltolódás azt mutatja, hogy ez a két vízmolekula gyengébb hidrogénhídkötés kialakításában vehet részt. A vízmentesítés folyamán a környezethez gyengén kötött vízmolekulák szabadulnak fel először.

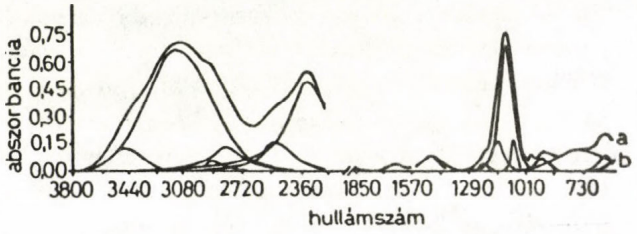
A két további vízmolekula elveszítése a ν_3 magasfrekvenciájú komponensek eltolódását eredményezi, vissza 1143 cm^{-1}-re, azaz gyakorlatilag az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$-ban található értékre. Látható, a hidrogénhídkötés jellege a szulfát- és a vízmolekulák között az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$-ban hasonló az oktadekahidrátéhoz, számításba véve azt, hogy a megmaradt ν_1, ν_4 rezgések azonosak.



1. ábra

Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ infravörös színképének részletei

a) mért
b) dekonvolúcióval felbontott



2. ábra

Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18HOD$ infravörös színképének részletei

a) mért
b) dekonvolúcióval felbontott

A szulfátion szerkezete mindhárom, ebben a munkában vizsgált kristályvizes formában torzult.

A víz belső optikai módjai:

Ahogyan az 1. és 2. ábrából látható, a víz normálmódjai igen szélesek és spektrális dekonvolúciós módszert igényel, hogy a sávközpontok frekvenciáit megadjuk (2. táblázat).

2. táblázat

A víz rezgési módjai az $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$-hidrátokban (cm^{-1})

x = 18	x = 18HOD	x = 16	x = 14	Asszignáció
3527	3448	3541	3577	ν_3 terminális OH
3352	3107	3415	3434	ν_1 terminális OH
		3271	3265	kötött H_2O
3054	2813	3021	3009	kötött H_2O
	2894			
2687		2718	2653	kötött H_2O
2501	2513	2502	2508	kombináció
				vagy felharmonikus
2366	2300	2342	2359	kötött H_2O
1668	1657	1674	1667	
1614	1486	1626	1611	ν_2 hajlítási H_2O
	1430	1605	1584	
943	923	943	953	kaszáló mód H_2O
725	703	717	722	bólogató mód H_2O
573	576	578	579	ν_3 AlO_6

Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ és a részlegesen deuterizált származékok hat abszorpciós sávját határoztuk meg a 3448–2300 cm^{-1} tartományban. Az OH nyújtási rezgések száma mutatja a kristályokban található hidrogénkötések nagy energiaváltozatosságát. Mivel részletes krisztallográfiai adatok az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ esetében nem állnak rendelkezésre, az észlelt abszorpciós csúcsokat nem tudjuk pontosan illeszteni a hidrogénhídkötésekben részvevő vízmolekulához. Bizonyos következtetéseket lehet levonni az alumínium-szulfát-hidrátban a vízmolekulák elhelyezkedésére. A ν_2 rezgések (H_2O hajlítási módok) száma jellemzi a krisztallográfiásan elkülönített vízmolekulák számát, míg a ν_3 módok száma (HOD hajlítási mód) az elkülönített OH-csoportok számára utal a kristályvízet tartalmazó kristályokban[9].

Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ infravörös spektrumában két ν_2 hajlítási módot észleltünk 1614 cm^{-1} és 1688 cm^{-1}-nél. A részlegesen deuterizált mintákban három módot állapítottunk meg, 1430, 1486 és 1657 cm^{-1}-nél. Ez egyértelműen mutatja, hogy a kristályos $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ minimum kétféle típusú vizet tartalmaz, melyek teljesen más szerepet játszanak a hidrogénhídkötés kialakításában, három különböző típusú hidroxilcsoportot eredményezve.

A kémiai szerkezet szempontjából mindez a következőképpen tehető szemléletessé. Minden egyes Al^{3+} kationt hat vízmolekula vesz körül, oktaéderes elrendezésben, így egy $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ egységben 12 vízmolekula közelítőleg azonos környezetben helyezkedik el, a maradék hat vízmolekula a szulfátion oxigénatomjához hidrogénhídkötéssel kapcsolódik. Másrészről a szulfátcsoportok szintén kapcsolatban vannak az Al-ion körül oktaéderes koordinációban levő vízmolekulákkal „bifurkált" hidrogénhídkötésekkel.

Az ilyen típusú hidrogénhídkötések rendszerint elég erősek, különösen, ha majdnem lineáris az elrendeződés[10]. A 3054, 2687 és 2366 cm^{-1}-nél lévő sávok ilyen „bifurkált" hidrogénkötésekhez tartozhatnak. Az 1668 cm^{-1}-nél található ν_2 bending módokat ilyen erős hidrogénkötéssel kötött vízmolekulák adják. Ismeretes, hogy ezen módok frekvenciája nő, amikor a hidrogénkötések kialakulnak.

A maradék sávok 3547 és 3352 cm^{-1}-nél azonosíthatók ν_3 és ν_1 (aszimmetrikus és szimmetrikus) rezgésekként a hidrogénkötéssel kapcsolt terminális vízmolekulák rezgéseként. Az 1614 cm^{-1}-nél található hajlítási mód (ν_2) azonos vízmolekulákra vonatkozik.

A deuterizációnak a különböző OH-sávokra gyakorolt hatása nem egyforma. Bizonyos sávok esetében a frekvenciák aránya ν_{H_2O}/ν_{HOD} közel 1,09, az elméletileg az 50%-os deuterizációra meghatározott értékhez közeli[11].

A részlegesen víztelenített mintáknál, melyek 16, 14 mol vizet tartalmaznak, három ν_2 hajlítási módot figyeltünk meg (1605, 1626, 1674, és 1584, 1611, 1667 cm^{-1}), ami három, krisztallográfiailag különböző vízmolekulát jelez.

Az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ esetében az OH nyújtási rezgések tartományában 3271 cm^{-1}-nél új sáv tűnt fel, mely újtípusú hidrogénkötés kialakulásával magyarázható. A ν_3 és ν_1 frekvenciák eltolódása 3541 és 3415 cm^{-1}-re a terminális vízmolekulák hidrogénkötésének gyengülését jelzi. További két vízmolekula elvesztése a terminális vízmolekulákkal kapcsolatos hidrogénhídkötések további gyengülését eredményezi.

A folyamat általános trendje, hogy a részleges vízvesztés a gyengébb hidrogénhídkötések átrendeződését eredményezi a rendszerben, míg az alumínium-szulfát kristály szerkezetét és stabilitását meghatározó „bifurkált" kötések változatlanok maradnak. A koordinatív kötésű vízmolekulák esetében, azoknak a molekuláknak, melyek erősen vannak kötve a szerkezetben (melyek az Al oktaéderes szerkezetét adják) a vízmolekulák vibrációs rezgéseit kell mutatniuk a spektrumban.

A 943 és 725 cm^{-1}-nél jelentkező sávok az $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ spektrumában bólogató (wagging) és kaszáló (rocking) rezgésekként azonosíthatók, a timsókkal mutatott analógia alapján[12]. Ezen kívül a normál koordinációs analízis[13] szerint $\nu_{rock} > \nu_{wag}$. Más kritérium, melynek alapján azonosíthatók ezek a sávok a kaszáló és bólogató rezgésekkel, az intenzitásuk. Kimutatták, hogy a bólogató módnak 2,7-szer intenzívebbnek kell lennie, mint a kaszáló mód[14]. A 943 cm^{-1} és 725 cm^{-1}-nél meghatározott integrált intenzitások értéke (önkényes egységben) 17 és 48. Ezen az alapon a 943 cm^{-1}-t a kaszáló a 725 cm^{-1}-t a bólogató módnak feleltettük meg. A különböző kristályvizet tartalmazó minták spektrumában 573 cm^{-1}-nál megfigyelt rezgési módot, mivel nem befolyásolta sem a deuterizáció sem a részleges víztelenítés, ν_3 rezgésként, az AlO_6 oktaéderrezgéseként azonosítottuk.

Összefoglalás

Különböző, hőkezeléssel készített, alumínium-szulfát-hidrátok FT–IR spektrumát vizsgáltuk 400–4000 cm^{-1} tartományban. A $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ és a részlegesen vízmentesített termékek abszorpciós sávjainak azonosítása alapján a víz–kation, víz–anion, víz–víz kölcsönhatásokat jellemeztük. A fokozatos vízmentesítés a szulfátanion szimmetriájának csökkenését okozza.

FT–IR Study of the hydrated forms of aluminium sulphate and its deuterated derivatives. *H. Moselhy, V. Izvekov, Gy. Pokol, T. Gál, S. Gál* and *E. Pungor*

The FT–IR spectra of different aluminium sulphate hydrates prepared by thermal treatment were studied in the 400–4000 cm^{-1} range. On the basis of detailed assignment of absorption bands of the starting material $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ and the partially dehydrated products, the water–cation, water–anion and water–water interactions were characterized. The gradual dehydration caused a lowering in the symmetry of the sulphate anion.

IRODALOM

1 *I. Gamo*: Bull. Chem. Soc., *35.* 1055. 1962.

2 *M. Harmelin*: Compt. Rend., *264.* 794. 1967.

3 *J. Paulik, F. Paulik*: Simultaneous Thermoanalytical Examination by Means of the Derivatograph, vol. 12, part A, Svehla G., Elsevier, Amsterdam, 1988.

4 *H. Moselhy, G. Pokol F. Paulik, M. Arnold J. Kristóf, K. Tomor, S. Gál, E. Pungor*: J. Thermal Analysis (megjelenés alatt).

5 *J.R. Ferraro*: Low-frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, plemum press, N.Y., 1971. p. 82.

6 *K. Nakamoto*: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, N.Y., 1970. p. 111.

7 *S. Kreska, V. Devarajan*: J. Phys. C., Solid State Phys., *15.* 7333. 1982.

8 *R.A. Vanderpool, M.A. Khan, R. Frech*: J. Mol. Struct., *245.* 255. 1991.

9 *M. Falk, O. Knap*: in Water-A Comprehensive Treatise, vol. 2, ch. 2, Ed., F. Franks. Plemum press, N.Y. 1973.

10 *P. Schuster, G. Zundel, C. Sandfory*: The Hydrogen Bond, vol. III, ch. 23, N.H., 1976.

11 *K. Ichida, Y. Kuroda, D. Nakamura, M. Kubo*: Spectrochim. Acta, *28A.* 2433. 1972.

12 *S.P. Bes, R.S. Armstrong, J.K. Beattie*: Inorg. Chem., *19.* 1958. 1980.

13 *I. Nakagawa, T. Shimanouchi*: Spectrochim. Acta, *20.* 429. 1964.

14 *T. Miyazawa*: Bull. Chem. Soc. Japan, *34.* 202 1961.

Budapesti Műszaki Egyetem,
Általános és Analitikai Kémiai Tanszék

Érkezett: 1992. IX. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IX. 18.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
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, 92/826, Budapest. Felelős vezető: Boncsa Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 323-10157 folyószámlára, „MKE 012 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,- Ft. Egy szám ára 300,- Ft.
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 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

98. évfolyam, 1992. december

Mikroorganizmus-szuszpenziók flokkuláltatása

BÁRÁNY Sándor és Alekszandr TESZLENKO

Miskolci Egyetem Kémiai Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros és Ukrán TA Kolloid- és Vízkémiai Intézete, 252680 Kijev, Vernadszky u. 42., Ukrajna

A biotechnológiában, s többek között a mikrobiológiai iparban, széleskörűen alkalmazzák a mikroorganizmusok tenyésztését. Függetlenül attól, hogy hol van a végtermék (cél produktum) — a sejttömegben vagy a natív oldatban — a biomassza elkülönítése a sejtközi folyadéktól a legtöbb esetben feltétlenül szükséges. A feldolgozásra kerülő biológiai szuszpenziók általában kis töménységűek-, a sejtek, fermensek, antibiotikumok koncentrációja nem haladja meg a 0,1–10%-ot.

Manapság a sejtszuszpenziók koncentrálására úgy reagensnélküli (szeparáció, szűrés, többek között ultra- és mikroszűrés), mint reagens alkalmazásával párosult (koaguláció, flokkuláció, flotáció, kromatográfia stb.) módszereket használnak. A reagensnélküli módszerek előnye az, hogy biztosítják a natív oldat, ill. sejtanyag tisztaságát. Ugyanakkor ezek hatékonysága rohamosan csökken a diszpergált fázis méreteinek csökkenésével. Nehézségek merülnek fel a szűrésnél, centrifugálásnál és egyéb módszereknél. A reagenseket alkalmazó eljárások előnye: a sűrítés nagy hatásfoka, aránylag kevés költsége és egyszerű technológiai megvalósítása. Ezek az előnyök természetesen csak hatékony reagensekkel valósíthatók meg.

A mikroorganizmusok sűrítésének sok problémája megoldható flokkulánsok — nagy molekulatömegű vízoldékony polimerek, ill. polielektrolitok — alkalmazásával, figyelembe véve ez anyagok nagy hatékonyságát, felhasználásuk gazdaságosságát és a biokolloidokra kifejtett lágy (gyengéd) hatását. Ugyanakkor a flokkulánsok széleskörű alkalmazását a biotechnológiában gátolja az, hogy aránylag keveset tudunk a sejtszuszpenziók flokkuláltatásának törvényszerűségeiről, mechanizmusáról, melyek megismerése tudományos alapokra helyezné és elősegítené ezen ígéretes és korszerű eljárás széleskörű felhasználását.

A flokkuláció módszere alkalmazható sejtszuszpenziók sűrítésére, úgy önállóan, mint segédszeközként a hagyományos módszerek — szűrés, flotáció, centrifugálás stb. — hatékonyságának növelésére.

Az alábbi tanulmányban a mikroorganizmusok polimerek által előidézett flokkulációjának kutatási eredményeit foglaljuk össze, illusztrációként saját eredeti kísérleti adatainkat felhasználva.

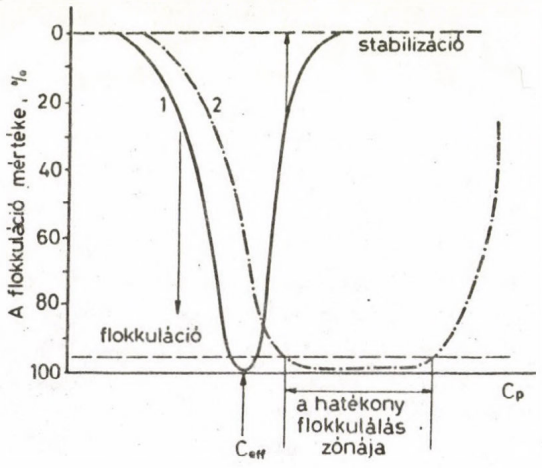
A makromolekulákkal történő flokkuláltatás általános törvényszerűségei

Flokkuláláson a részecskék makromolekulák által előidézett aggregálódását értjük, ami többnyire a makromolekulák fizikai adszorpciójának vagy kemiszorpciójának következménye. Flokkulálás során jól szűrhető aggregátumok ún. flokkulumok képződnek. A folyamat általában irreverzibilis, vagyis a polimer koncentrációjának csökkentésével nem érhetjük el az üledék teljes peptizációját, mint ami elektrolittal történő koaguláltatásakor sok esetben megvalósítható.

A flokkulálást sok tényező befolyásolja: a polimer szerkezete, a makromolekula és részecskefelület kötődése, az alkalmazott polimeroldat töménysége és a diszperzióval való elegyítés módja, a polimer molekulatömege, töltéselőjele és töltéssűrűsége (polielektrolitok esetében), az oldat termodinamikai jósága és elektrolittartalma, a szilárd fázis koncentrációja stb. Ezeket a kérdéseket részletesen tárgyalják összefoglaló cikkeink[1,2], valamint könyveink[3,4]. Egészen röviden a flokkuláció törvényszerűségeinek, kinetikájának és mechanizmusának csak a legfontosabb aspektusait

említjük meg, olyan mértékben, ahogyan ez szükséges a továbbiak megértéséhez.

A flokkuláció mértékét és feltételeit nagymértékben befolyásolja a makromolekulák adszorpciója az adott felületen és a képződő adszorpciós rétegek szerkezete, azaz a részecskefelületről oldatba nyúló hurkok és láncvégek hossza és sűrűsége, ill. a felületen és közelében lokalizált polimeranyag sűrűségének gradiense a távolság függvényében. Flokkuláltatás szempontjából kívánatos a hosszú hurkok és láncvégek, azaz laza, nem tömény polimerréteg képződése, aránylag kevés kötéssel a felülethez, ami nagymolekulatömegű, kis töltésű polimerek és polielektrolitok esetében nem túl kis termodinamikai jóságú oldatokban érhető el.



1. ábra

Diszperz rendszer flokkulációjának függése a bevitt flokkuláns mennyiségétől: *1* – flokkuláns szűk C_{eff} intervallummal, *2* – flokkuláns széles C_{eff} intervallummal.

A polimerek töménységüktől és az elegyítés módjától függően a diszperzió stabilitásának csökkenését és növekedését egyaránt előidézhetik. Kis mennyiségű polimer általában érzékenyítő vagy flokkuláltató hatást fejt ki, nagyobb polimermennyiség viszont stabilizálja a diszperziót (1. ábra). A flokkulálás hatékonysága legalább három paraméterrel jellemezhető: 1. a görbe minimumának ordináta értékével, amely a részecskék aggregálódásának mértékét mutatja, s amely jellemezhető a részecskék számának csökkenésével egységnyi térfogatban, az oldat optikai sűrűségével, az ülepedés sebességével, az elektrolitek koaguláló értékével stb.; 2. a maximális flokkulálás eléréséhez szükséges legkisebb polimertöménységgel, azaz a görbe minimumának megfelelő abcissza értékkel és 3. a destabilizációs zóna szélességével, ahol intenzív flokkuláció, ill. ülepedés figyelhető meg. Gyakran a polimerek flokkuláló képességét az $F = V/C_{min}$ hányadossal jellemzik, ahol V a szilárd fázis ülepedésének sebessége, C_{min} az ehhez szükséges minimális polimermennyiség[1,3,4].

A neminos vagy a részecskékkel azonos töltéselőjelű polielektrolitok flokkuláltató képessége a molekulatömeg növekedésével általában nő, vagyis ugyanaz a hatás kevesebb polimerrel is elérhető. Az ellentétes előjelű polielektrolitok molekulatömegének kisebb a szerepe, ezek hatékonysága inkább a makroion töltésének nagyságától függ. A diszperziós közeg elektrolittömény-ségének növelése a nemionos polimerek és polielektrolitok flokkuláltató hatását növeli: ez azzal is jár, hogy kevesebb polimer is intenzív flokkulálást idéz elő[1–5]. Egyidejűleg az aggregációt kiváltó polimerkoncentráció intervalluma, az ún. flokkulációs zóna is gyakran megnövekszik. A polimerek flokkuláltató hatását növelhetjük úgy is, hogy a polimert nem egy, hanem két egyenlő részben adjuk a diszperzióhoz vagy a polimert tartalmazó szolt polimer nélküli szollal elegyítjük[5–7]. A flokkuláltató hatás növelésének másik lehetséges módja a polimerek keverékeinek alkalmazása: ezekben az esetekben tapasztalt szinergizmus oka az, hogy a részecskefelülethez erősebben kötődő polimer meggátolja a gyengébben kötődő komponens oldatba nyúló hurkainak vagy láncvégeinek rövidülését[8,9].

Híg diszperziókban a szilárd fázis mennyiségének növelésekor arányosan nő az optimális flokkuláláshoz szükséges polimermennyiség, míg koncentrált, ill. mérsékelten koncentrált szuszpenziók esetében a flokkuláláshoz szükséges legkisebb polimertöménység jóval lassabban nő, mint a szilárd fázis koncentrációja[3,7,10].

A flokkulálás időbeni lefolyása több részfolyamatból áll[11]: 1. makromolekulák eloszlása a részecskék között, 2. polimerszegmensek diffúziója és kötődése a felülethez, 3. a polimerláncok elrendeződése a felületen, azaz a makromolekulák konformációjának átmenete a kezdeti állapotból az egyensúlyi (kváziegyensúlyi) állapotba és 4. az adszorbeált polimert tatalmazó részecskék ütközése flokkulumok képződésével. Az irodalomban részletesen tanulmányozták a határeseteket, azaz, amikor a flokkuláció a polimerdiffúzió és adszorpció által kontrollált folyamat, ill. a részecskék aggregációja által meghatározott folyamat[5,11–13]. Elemezték azokat az eseteket is, amikor a makromolekulák adszorpciójának sebessége és a részecskék ütközési sebessége összemérhető[11,12]. A gyakorlatban előforduló feltételeknél figyelembe kell venni, hogy a flokkulálást a legtöbb esetben nem adszorpciós (konfor-

mációs) egyensúlyi állapotban lévő polimer idézi elő[1,8,11,14], ugyanis a konformációs egyensúly beállásához szükséges idő általában nagyobb, mint a részecskék ütközései közötti idő. Így a felületen csak kissé deformált, a felülethez csak kevés kötéssel kötődő, aránylag nagyméretű (ill. hosszú láncvégekkel bíró) polimermolekulák képesek polimerhidat képezni több részecske között, azaz előidézni a részecskék aggregációját.

A flokkulálás leggyakrabban előforduló mechanizmusa — La Mer elképzeléseinek megfelelően[12] — az, hogy a polimermolekula két vagy több részecskéhez kapcsolódik (adszorbeálódik) és ily módon ún. polimerhidat hoz létre a részecskék között. A hídkötéselmélet alapján a flokkulációs folyamatoknál megfigyelhető legtöbb törvényszerűség (nagytérfogatú laza üledék képződése, a részecskék töltésével egyező töltéselőjelű polielektrolitok flokkuláltató hatása, a flokkuláltató hatás függése a flokkuláns molekulatömegétől, illetve a polimer és diszperzió elegyítési módjától stb.) jól értelmezhető[1–5].

A diszperzió részecskéivel ellentétes töltéselőjelű polielektrolitok flokkuláltató hatásának legkézenfekvőbb magyarázata a részecskék felületi töltésének, ill. potenciáljának a poliionok adszorpciója miatt bekövetkező csökkenése. A Stern-rétegben lévő többlet ellenion-mennyiség vagy a polielektrolitok funkciós csoportjainak az elektromos kettősréteg potenciálmeghatározó ionjaival való kémiai reakciója egyaránt előidézheti a potenciálcsökkentést. Egyes esetekben a kettősréteg ionjai és a bevitt makroionok kölcsönhatása következtében komplex vegyületek képződhetnek a részecskefelületen. Gregory[15] elképzelése szerint a polielektrolit flokkulánsok nagyszámú kötéssel kötődnek a felülethez és azon olyan mozaikszerű hálót képeznek, melyen a pozitív és negatív töltések száma nagyjából egyenlő.

Számos munkánkban kimutattuk, hogy az említett törvényszerűségek, a flokkulálás szervetlen diszperziókra érvényes mechanizmusa, jól alkalmazhatók sejtszuszpenziók flokkuláltatása esetében is. Ezeket a kérdéseket az alábbiakban tárgyaljuk.

A mikroorganizmusok-szuszpenziók flokkuláltatásának törvényszerűségei

A mikroorganizmus szuszpenzióinak flokkulálása, ennek kinetikája és mechanizmusa nemcsak a fent tárgyalt, szervetlen diszperziókra érvényes tényezőktől, hanem az ún. sejtközi folyadéknak, a sejtek, vírusok, spórák és egyéb biokolloidok éltető közegének, jellemzőitől is függ.

A flokkuláns minősége

Biokolloidok flokkulánsaként használnak úgy nemionos polimereket, mint polianionitokat, polikationitokat és polimfolitokat is.

A nemionos polimerek közül leginkább a természetes eredetű anyagokat alkalmazzák. Pl. $2 \cdot 10^6$ molekulatömegű dextrán kitűnően flokkuláltatja a Streptomyces mutants sejteket[16], a metilcellulóz 0,2% töménységben jól aggregáltatja a P. tularensis vagy Ser. marcenscens sejteket, egyidejűleg ülepítve a baktériumok 94%-át[17], oxymetilcellulóz flokkuláltatja a Micrococcus aureas, Sarcina lutea, Salmonella typhosa, Shigella paradysenteria, Brucella suis stb. szuszpenziókat[16]. A fém és széndúsításnál, ill víztisztításban széleskörűen használt szintetikus flokkulánsok — poliakrilamidok, polietilén-oxid, polivinil-alkohol stb. — még aránylag nagy töménységben is — 300 mg/milliárd sejt —, hatástalanok a sejtszuszpenziók stabilitására[18].

Hatékonyabb flokkulánsok az anionos polielektrolitok. Poliakrilsav vagy nátrium polisztirolszulfonát adagolás a Candida intermedia élesztőszuszpenzió 90%-os derítését idézi elő[19], míg a poliakrilsav nátriumsója 10–2000 mg/l töménységben kitűnően flokkuláltatja az aktív iszapot (46-37861. sz. japán szabadalom, 1979.). Az akrilsav kopolimerjeit alkalmazzák a gombatömeg elválasztására a natív oldattól antibiotikumok gyártása során. Természetes eredetű polianionitok — nátrium-alginát, karboxy-metilcellulóz sók, pektin stb. — jól flokkuláltatják a P. tularensis, E. freundii, Proteus morgani stb. baktériumszuszpenziókat[20]. A negatív bruttó töltéselőjelű baktériumok aggregációja anionos polielektrolitokkal azzal magyarázható, hogy a sejtfal szerkezete mozaikszerű, ahol pozitív és negatív töltések (pozitív és negatív töltésű funkciós csoportok) váltják egymást, s valószínű az anionos szegmens kötődése a pozitív felületi csoporthoz.

A nemionos vagy anionos polimerek általi jó hatásfokú flokkuláltatásnak az a feltétele, hogy a rendszerben elektrolitok, lehetőleg többvegyértékű fémionok legyenek, melyek csökkentik a sejtszuszpenzió aggregatív állandóját, illetve sejtfal–fémion–polielektrolit kötéseket hoznak létre[20].

A mikroorganizmusok leghatásosabb flokkulánsai a kationos polielektrolitok, úgy a természetes eredetűek, mint a szintetikusok.

Polietilenimint használtak Arthrobacter (3989596, sz. USA szabadalom, 1979.) E. coli[21], vírusszuszpenziók (543674 sz. szovjet szabadalom, 1977.) koncentrálására. Különösen jó hatás figyelhető meg nagymolekulatömegű ($M > 10^4$) mintáknál.

A dietilaminoetilmetakrilát és akrilamid kopolimerjeit (DEAEMA/AA) B. Subtilis és E. coli sejtszuszpenziók flokkuláltatására és sűrítésére használták[18,20]. Különböző sejtszuszpenziók, aktív iszap, mikroorganizmusokat tartalmazó szennyvizek kezelésére alkalmasnak bizonyultak a kationos poliakrilamid flokkulánsok — Superfloc 100[22], Zetagok stb.[23].

Akrilsavból és 2-metil-5-vinilpiridinből készült poliamfolitok jól flokkulálják a Candida lambica[24] takarmányélesztő-szuszpenziót.

A természetes eredetű polikationitok között a legelterjedtebb a kitozán, melyet kitint tartalmazó alapanyagokból — tengeri rákfélék páncéljából, vagy mikroszkópikus gombákból — nyernek ki. A kitozán 0,005–0,01% töménységekben kitűnően flokkulálja az E. coli, Staphylococcus aureas, Brevibacterium baktériumsejteket, Candida scotti élesztősejteket, ill. az aktív iszap mikroorganizmusait[18,20,25].

Az utóbbi években felhasználást nyertek a kationos bioflokkulánsok is — olyan sejtenkívüli polimerek, amelyeket életműködésük során egyes gombák és baktériumok produkálnak. Pl. a PF–101 jelzésű kationos bioflokkuláns, melyet a Paecilomyces basidospores gomba választ ki, hatékonyan destabilizálja az E. coli, B. subtilis, Micrococcus sp. stb. szuszpenziókat[26].

A kationos flokkulánsok sajátossága az, hogy optimális dózis felett stabilizálják a mikroorganizmus-szuszpenziókat, ami a sejtfal áttöltésével magyarázható a pozitív töltésű szegmensek adszorpciója következtében. Pl. az E. Coli sejtek felülete töltéselőjelt változtat 1–5 mg/l polietilénimin jelenlétében[21].

A molekulatömeg és a flokkuláns töltéssűrűségének hatása

Éppen úgy, mint szervetlen diszperzióknál, a biokolloidok esetében is a flokkuláns molekulatömegének növelésével növekszik annak flokkuláltató hatékonysága. Pl. 600, 1200 és 1800 molekulatömegű PEI minták az E. coli sejteket 3,7; 2,6 és 2,2 mg/l koncentrációknál flokkuláltatják, míg hasonló effektus $3{,}6 \cdot 10^4$ vagy $6 \cdot 10^4$ molekulatömegű mintáknál már ötször kisebb töménységnél érhető el[21].

A [17] szerzői szerint a kismolekulatömegű (10–20 nm-es effektív hidrodinamikai sugarú, R_g) PEI minták képtelenek polimerhidat létrehozni E. coli sejtek között, míg a nagymolekulatömegű minták (R_g = 100–200) erre igen alkalmasak.

Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy a polielektrolitok aggregáló hatásának függése a molekulatömegtől eléggé összetett, mert ez anyagok hidrodinamikai méreteire és konformációjára nagy befolyással van a makromolekula töltéssűrűsége, az oldat pH-értéke és elektrolittartalma is.

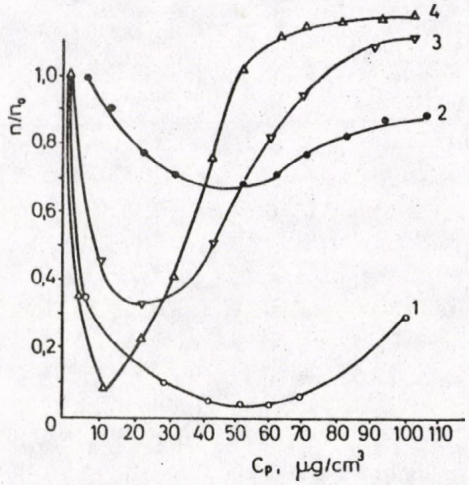
A makroionok pozitív töltésének növekedésével a polielektrolitok flokkuláltató hatása lényegesen növekszik. Ezt a kérdést behatóan tanulmányoztuk DEAEMA-val és ennek N-vinilpiridinnel, akrilsavval és akrilamiddal képezett kopolimerjeivel, melyeket speciálisan e célokra szintetizáltunk (1. táblázat)[18,27,28]. A polielektrolit töltéssűrűségét a monomer egység Donnan-féle fajlagos töltésével (ξ) jellemeztük, amelyet az $\xi = e^2/kT \cdot D \cdot l$ összefüggésből kapunk, ahol e – az elemi töltés, kT – a Bolzmann-féle állandó és az abszolút hőmérséklet szorzata, D – a víz relatív permittivitása, l – a linárisan kinyújtott makromolekula funkciós csoportjai közötti távolság.

Mint a 2. ábra adataiból látható, a DEAEMA és kopolimerjei töltésének növelése ezek flokkuláltató hatásának növekedésével párosul. Például a DEAEMA/N-VP kopolimerek, melyek 8,45 és 74 mol% mennyiségű kationos csoportokat tartalmaznak (ξ értékek megfelelően: 0,3; 1,32 és 2,1), 50 mikrogramm/milliárd sejt töménységben az E. coli szuszpenzióból a sejtek 35, 68 és 94%-át ülepítik ki. Mivel a kopolimerek molekulatömegei közel egyenlők ($M = 3–7 \cdot 10^5$) különböző flokkuláltató hatásuk elsősorban különböző töltéssűrűségükkel magyarázható. Ezt egy másik szemléletes példával is illusztrálhatjuk. Ha a nemionos polietilén-oxid láncba 2% mol kationos aminocsoportot építünk be, ennek az E. coli sejtekre kifejtett flokkuláltató hatása hatszorosára növekszik, annak ellenére, hogy a minta molekulatömege egyidejűleg lényegesen csökken[18].

1. táblázat

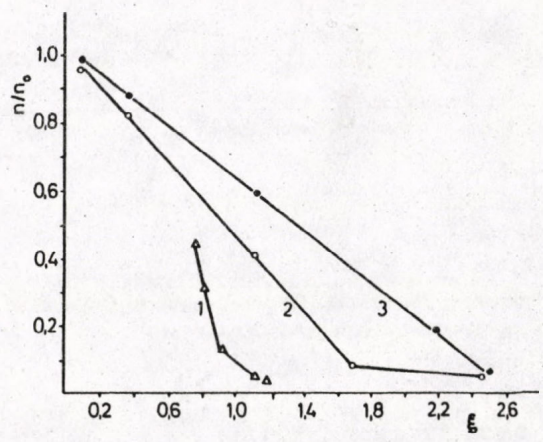
Hajlékonyláncú kationos polielektrolitok jellemzői 0,1 ionerősségű oldatban

Minta	$[\eta]$ dl/g	$M \times 10^{-4}$	R_g, nm, számítva viszkozitásból	R_g, nm, számítva diffúziós koefficiensből	ξ
Homo DEAEMA	1,7	29	23	21	2,8
DEAEMA kopolimer VP-al, a DEAEMA móltartalma (%)					
8,6	0,85	24	17	–	0,29
16,2	2,2	82	–	–	0,70
34,3	2,2	68	28		1,32
86,4	1,5	35	22		2,1
94,1	1,6	29	22,5		2,5
DEAEMA/VP·CH_3Br kopol.	1,4	35			2,1
DEAEMA/VP·C_4H_9Br kopol.	0,9	35			2,1
DEAEMA/VP·$C_9H_{19}Br$ kopol.	0,7	35			2,1
DEAEMA/Metakrilsav kopolimer, a DEAEMA móltartalma (%)					
6,9	0,22	13		8,6	0,12
31,5	0,27	15		9,9	0,28
82,0	0,15	7		8,7	1,28
89,3	0,46	14		15	2,43
DEAEMA/Akrilamid kopolimer, DEAEMA móltartalom (%)					
12	0,7	11	14	19	0,46
75	1,4	12	17		2,2



2. ábra

E. coli szuszpenzió derítésének mértéke (n/n_0) a bevitt homo-DEAEMA polimer (*1*) és DEAEMA/VP kopolimerek (*2-4*) koncentrációjának függvényében. A ξ értékek: *1* – 2,8; *2* – 0,29; *3* – 1,32 és *4* – 2,1 n – a szuszpenzióban lévő sejtek száma 20 órával a flokkuláns adagolása után, n_0 – a kiinduló (kezeletlen) szuszpenzióban lévő sejtek száma egységnyi térfogatban.



3. ábra

E. coli szuszpenzió derítésének mértéke (n/n_0) a bevitt polielektrolitok ξ-értékének függvényében: *1* – kitozán, *2* – DEAEMA/VP kopolimer és *3* – DEAEMA/metakrilsav kopolimer.

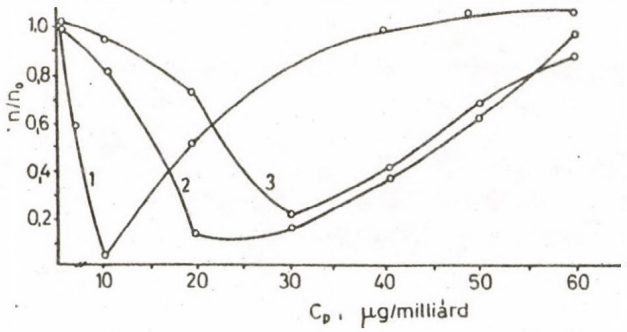
A 2. ábrából az is látható, hogy a DEAEMA/VP kopolimer ($\xi = 2,1$) hatékonysága jóval meghaladja ($C_{min} = 10$ μg/ml) a homo DEAEMA ($\xi = 2,8$) flokkuláltató hatását ($C_{min} =$ 50–60 μg/ml), ami valószínűleg azzal van összefüggésben, hogy a hidrofil N-vinilpirrolidon monomer egységeket tartalmazó kopolimer jobban adszorbeálódik a sejtfalon.

Dietilaminoetilmetakrilát-alapú hajlékonyláncú kopolimerek esetében a sejtek kiválasztásának mértéke lineárisan függ az ξ értékektől (3. ábra). A polikationitok flokkuláltató hatásának ilyen erős függése a makromolekulák töltésétől több okra vezethető vissza. Először, a töltéssűrűség növelése következtében növekszik a flokkuláns molekuláinak adszorbeált mennyisége a

negatív töltésű sejtfelületen. Másodszor, a makromolekulák töltésének a növekedésével nagyobbodnak a polimerlánc méretei (kinyúlik az azonos töltésű funkciós csoportok taszításának következtében), ami megkönnyíti a makromolekulák adszorpcióját (kötődését) több részecskéken, azaz a polimerhíd létrejöttét. Hasonló összefüggéseket találtunk DEAEMA/akrilsav poliamfolitok esetében is[18,20].

A flokkuláns hidrofil–hidrofób arányának hatása

Kísérleteink azt mutatják, hogy a makromolekula optimális töltése esetén a hidrofil akrilsavat, metakrilsavat vagy vinilpirrolidont tartalmazó kopolimerek jobb flokkuláltató szerek, mint a DEAEMA homopolimer. Az említett kopolimereknek az is előnyük, hogy a sejtszuszpenziókat széles töménységi intervallumban destabilizálják és hogy a sejtekra kisebb negatív fiziológiai hatást fejtenek ki[20].



4. ábra

E. coli szuszpenzió derítésének mértéke (n/n_0) a bevitt DEAEMA/VP kopolimer (*1*), DEAEMA/VP·C_4H_9Br (*2*) kopolimer és DEAEMA/VP·$C_9H_{10}Br$ kopolimer (*3*) koncentrációjának függvényében.

Ismeretes, hogy egy sor sejtnek vagy vírusnak a felülete (vagy azok része) kifejezetten hidrofób. Ezért fontos volt tisztázni a hidrofób kölcsönhatások részesedését a flokkulánsok adszorpciója és flokkuláltató képessége megítélésében. E célból DEAEMA/VP haloidalkil származékokat szintetizáltunk és tanulmányoztuk ezek hatását az E. coli szuszpenziók stabilitására[20]. Mint a 4. ábrából látható, az alkillánc hosszúságának, azaz a minták hidrofób tulajdonságainak növelése rontja a kopolimer flokkuláltató hatását. Így a minimális stabilitásnak megfelelő polimerkoncentráció C_4H_9Br-al vagy $C_9H_{19}Br$-al alkilált minták esetében két, illetve háromszor nagyobb, mint sima DEAEMA/VP kopolimer vagy DEAEMA/VP·CH_3Br adagolásakor.

A polimerlánc hajlékonyságának (merevségének) hatása

A polimerek, ill. polielektrolitok konformációs változásai, melyek meghatározzák ezek oldatban felvett hidrodinamikai méreteit, nemcsak az oldat pH-értékétől és ionerősségétől, hanem a polimerlánc merevségétől is függnek. Különösen szembetűnő e tényező hatása a makromolekulák adszorpciójára, illetve az adszorpciós réteg szerkezetére, melyek, mint említettük, meghatározzák a flokkulációs folyamat hatékonyságát.

A mondottak fényében érdeklődésre tart számot a merevláncú és hajlékonyláncú polimerek flokkuláltató hatásának összehasonlítása. A [18] munkánkban merevláncú polimerként a kitin poliszacharidot választottuk, amely alapul szolgált az anionos karboxymetilkitin (KMK), az oxyetilkitin (OEK), a kationos kitozán és az alkilkitozánok szintéziséhez. Kimutattuk, hogy míg a KMK és az OMK adagolása nem befolyásolja jelentősen az E. coli szuszpenziók stabilitását, a kationos kitozán 10–15 μg/ml mennyiségben teljesen kiülepíti a sejteket az említett szuszpenzióból. Éppen úgy, mint a hajlékonyláncú polikationitok esetében, a kitozánok sejtkiválasztó készsége (szuszpenzió derítési foka) lényegesen növelhető a makromolekula töltéssűrűségének növelésével (lásd 3. ábra). Ugyanakkor — s ez a legfontosabb — annak ellenére, hogy a kitozán molekulatömege 5–10-szer, s ξ-paraméterének értéke 2,5-ször kisebb, mint a DEAEMA hajlékonyláncú polimereké, az előbbi flokkuláltató hatása lényegesen meghaladja az utóbbiakét. Ez a kitozán polimerláncának jelentős termodinamikai merevségével, rigiditásával magyarázható[29]. Hasonló következtetésre jutott Ericsson és Hardin is[30], akik szintén megfigyelték, hogy a kitozán jobb flokkuláltató képességű E. coli szuszpenziók derítésénél, mint a hajlékonyláncú Zetag 92 vagy Praestol 444K.

A diszperziós közeg szerepe

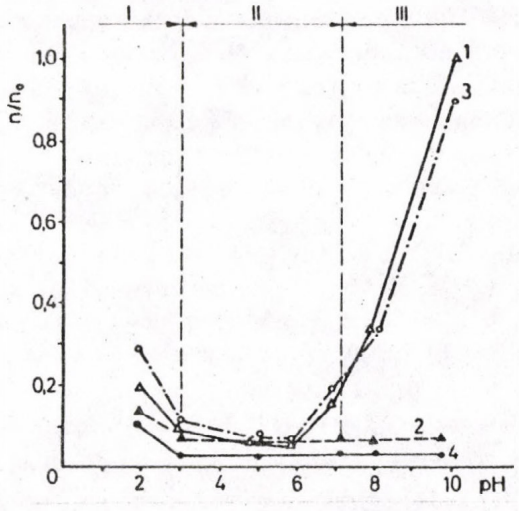
A mikroorganizmusok szuszpenzióinak flokkuláltatása sokkal bonyolultabb folyamat, mint a szervetlen részecskékből álló szuszpenziók aggregálása. Az utóbbiakkal ellentétben a sejtflokkuláns kölcsönhatásokat nagymértékben befolyásolják a sejtek életműködése során keletkező sejtmetabolizmus-termékek, a környező oldat komponensei, valamint a sejtfal állandóan változó felépítése, architektúrája.

A közeg ionos összetételének és főleg pH-értékének változásai drámai módon hatnak a biológiai szuszpenziók stabilitására, úgy a sejtfal funkciós csoportjai, mint magának a flokkuláns ionos csoportjai disszociációs fokának megváltozása következtében. Ez, mint ismeretes, kihat a makromolekulák oldatban felvett konformációjára és adszorbeálási képességükre. Ugyanakkor figyelembe kell venni azt is, hogy az ionösszetétel változása megváltoztatja magának a közegnek a sajátosságait, valamint a sejtszuszpenzió aggregatív állandóját flokkulánsok hozzáadása nélkül is. Pl. élesztősejtek aggregálódnak már a pH-érték 2,5–3,0-ig való csökkenésével, amit fel is használnak e sejtek elkülönítésére a közegtől[31].

A rendszer pH-értékétől függően a mikroorganizmusok aggregációja különböző mechanizmusok szerint játszódhat le. pH < 4,5 értékeknél a közegben fellelhető fehérjeanyagok, melyek izoelektrikus pontja általában pH = 5–8 körül van, s melyekre a polikationitok sajátosságai jellemzők, maguk is a sejtszuszpenziók flokkulánsaiként léphetnek fel; pH > 7,5 értékeknél gyakran képződnek kalcium-hidroxid, -karbonát vagy -foszfát heterofázisú kolloidrészecskék, melyek képesek a biokolloidok heterokoagulációját előidézni[31,32].

A reagens típusától és a sejtfal felépítésétől függően a közeg (sejtközi folyadék) pH-értékének változása úgy megkönyítheti, mint meg is nehezítheti a flokkuláltatás folyamatát. Pl. az E. coli szuszpenzió savasítása pH 2–3-ig növeli a E. coli sejtek aggregálódásának mértékét polietilenimin vagy más polikationitok jelenlétében[17,23]. Ez legalább két okra vezethető vissza. Az egyik — a sejtfal felületi töltéssűrűségének csökkenése a flokkuláns-adszorpció következtében, s ezáltal a köztük fellépő elektrosztatikus taszítóerők csökkenése, a másik — a polielektrolitok funkciós csoportjai disszociációjának változása, ami a makromolekuláris gomolyagok konformációváltozását idézi elő.

Munkáinkban[18,20,28,34] részletesen tanulmányoztuk az E. coli sejtszuszpenziók flokkuláltatásának mértékét a pH-függvényében DEAEMA kopolimerek és kitozánok jelenlétében (5. ábra). Mint látható, a n/n_0 (pH) görbéken három szakasz különíthető el. Az első — pH = 3,0 értékekig, amikor a sejtfal karboxilcsoportjainak disszociációfoka (α) nullával egyenlő, míg a flokkuláns aminocsoportja teljesen disszociált. A második szakaszon (3,0 < pH < 7,0) a sejtfelület (COOH-csoportok) disszociációfoka lényegesen növekszik és közelít az egyhez, ugyanakkor a flokkuláns töltése pozitív marad (α_{NR_2} = 1,0). A harmadik



5. ábra

E. coli szuszpenzió derítésének mértéke (n/n_0) a közeg pH-jának függvényében DEAEMA/VP kopolimer (*1*), kitozán (*3*), DEAEMA/VP·$(CH_3)_2SO_4$ (*2*) és trimetilkitozán-HJ (*4*) jelenlétében, C_p = 30 μg/cm^3.

szakaszon, pH > 7,0-nál a sejtek erősen negatív töltésűek, de a makromolekulák α-ja nulláig csökken. A kationos polielektrolitok erős flokkuláltató hatása pH = 3,0–6,0 tartományban az előbbiek funciós csoportjainak erős pozitív töltésével magyarázhatók. pH < 3 értékeknél az említett reagensek flokkuláltató hatása igen gyenge, ami a sejtfelület kis negatív töltésével, illetve átöltésével van összefüggésben, amikor is a polikationitok kötődése a felülethez igen meggyengül.

Ugyanakkor a Leuconostas mesen teroides baktériumok vagy algák, melyek sejtfala semleges poliszacharidokból van felépítve, flokkulációs foka alig függ a pH változásától[30,34]. A sejtre védőhatást kifejtő poliszacharid-réteg eltávolítása (kimosása) után, a sejtszuszpenzió könnyen koagulál, illetve flokkulál a pH-értékek megváltoztatásával, úgy a savas, mint a lúgos tartomány irányában[34].

Az E. coli-szuszpenzió flokkuláltatásának hatékonysága a vizsgált polielektrolitok kvaternizált mintáival — mint ez az 5. ábrából (2. és 4. görbék) jól látható — igen nagy és lényegében független a sejtközi folyadék pH-értékétől. Ez azzal magyarázható, hogy a kitozán és a poli-DEAEMA terciális sói erősen pozitív töltésűek az oldat széles pH-tartományában (pH = 1–11).

Elektrolitok hozzáadása általában növeli a polielektrolitok flokkuláltató hatását. Így, Al^{3+}-ionok adagolása számottevően növeli a poliakrilamidok flokkuláltató képességét E. coli baktérium vagy Candida scotti élesztősejt-szuszpenziók esetében[35]. Egyidejűleg csökken az egy adott aggregációs fokot előidéző reagensdózis nagysága és

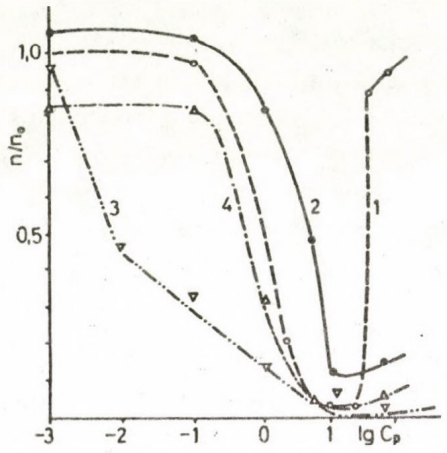
szélesedik a destabilizált állapotot biztosító polimerkoncentráció intervalluma. Az elektrolitok ilyen irányú hatása a diszperzió aggregatív állandójának további csökkentésével van kapcsolatban, amit az elektromos kettősréteg zsugorodása vagy (többvegyértékű ellenionok esetében) a felületi töltés és potenciál csökkenése idéz elő. Ez a sejtek közötti potenciálgát csökkenésével, illetve annak a felülethez való közeledésével párosul, s így létrejönnek a polimerhídképzéshez szükséges feltételek. E tekintetben a mikroorganizmusok szuszpenzióinak viselkedése megegyezik a szervetlen anyagok diszperzióinak viselkedésével[1-4].

Többvegyértékű ellenionok érzékenyítő hatása megnyilvánulhat összetett „sejtfal–polielektrolit–Mn^{n+}–polielektrolit–sejtfal" típusú hídkötések létrejöttében is[3,4].

Az elektrolitok adagolása, mely, mint említettük, a szuszpenzió stabilitásának pótlólagos csökkenéséhez vezet, az aránylag drága polimer reagens megtakarításával is jár. Ezt a cél szolgálja a kationos és anionos polielektrolitok együttes felhasználása is. Általában először azt a polielektrolitot viszik be, amely jól adszorpbeálódik a részecskéken (sejten), majd az ellentétes töltéselőjelű „koaguláló" polimer következik. Ilyen eljárással ajánlják sűríteni a baktériumok szuszpenzióit (53-25027 sz. japán szabadalom, 1978.), illetve tisztítani a mikrobiológiai termelés szennyvizeit (59-13993 sz. japán szabadalom, 1984.). Az említett típusú interpolimer kölcsönhatások hatékonyságát az ellentétes töltéselőjelű polielektrolitok kötésének állandója, illetve a reagensek koncentrációinak aránya határozzák meg. Ez elvek alapján új típusú flokkulánsokat, ún. kolloid- vagy asszociatív flokkulánsokat fejlesztettek ki, melyeknek számos előnyük van a vízoldékony polimerekkel szemben. Pl. a glikolkitozánból és nátrium-polivinil-szulfátból készített polielektrolit-komplexek (PEK) méretei 0,1 és 10 μ között mozognak[36], s a reagensek arányának változásával nyertek úgy pozitív, mint negatív töltéselőjelű, valamint különböző hidrofób–hidrofil tulajdonságokkal rendelkező polielektrolit-komplexeket. E tulajdonságok megválasztásával elérhető az említett anyagokkal kezelt iszapok (üledékek) víztartalmának szabályozása. Kolloid típusú flokkulánsok esetében, éppen úgy, mint szervetlen diszpergált anyagok adagolásakor, az aggregáció a heterokoaguláció mechanizmusa szerint játszódik le.

A sejtmetabolizmus által keletkezett fehérjeanyagok és a bevitt többvegyértékű ionok között szintén PEK-ek képződnek, melyek maguk is flokkuláló szerként léphetnek fel, ill. megváltoztatják az adagolt reagensek flokkuláltató hatását.

Kimutattuk[33], hogy a polietilenimin vagy kitozán minimális koncentrációja, mely a szuszpenzió ugyanazon derítési fokát idézi elő, sokkal kisebb a kimosott (fiziológiai oldattal kétszer kezelt és 0,1 M nátrium-kloridos oldatban reszuszpendált) E. sejtek esetében, mint az eredeti, „élő" közegben lévő sejteknél (6. ábra).



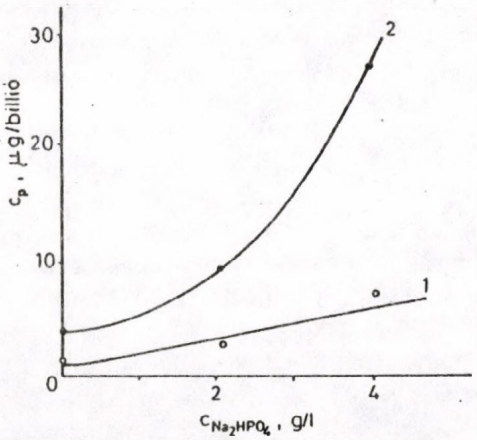
6. ábra

E. coli szuszpenzió derítésének mértéke (n/n_0) a bevitt kitozán (*1*) és polietilenimin (*2*) koncentrációjának függvényében, természetes közegben (*1*, *2*) ill. 0,1 M NaCl-oldattal kimosott sejtek szuszpenzióiban (*3*) és az utóbbi szuszpenzió dextránnal kezelt oldatában (*4*).

Ez azzal magyarázható, hogy a polielektrolit adszorpciós rétege ebben az esetben nem magán a sejtfelületen, hanem a felületi lipopoliszacharid kapszulában képződik, melynek méretei (10–150 nm) meghaladják a flokkuláns lineáris méreteit. Igen valószínű kölcsönhatások létrejötte a reagens és a felület nyálkahártyáját képező anyagok, illetve a reagens és a sejtközi folyadék komponensei és/vagy a sejtmetabolizmus termékei között is. Ezek a kölcsönhatások a flokkuláns pótlólagos igényét (ráfordítását) idézik elő, mint ez megfigyelhető volt kimosott E. coli sejtek esetében, melyeket előzőleg fehérjeanyagokkal (zselatin, ovalbumin) vagy poliszacharidokkal (dextrán) kezeltük[33]. A sejtmetabolizmus termékei és a polietilenimin vagy kitozán között képződött polielektrolit komplex részvételét E. coli natív szuszpenzióinak flokkuláltatásakor elektronmikroszkópikus vizsgálatokkal is bizonyítottuk[33].

A polielektrolitok felhasználásával történő sejtkiválasztás hatékonyságára jelentős befolyást gyakorolnak a sejttevékenység során az oldatban felhalmozódó hidrofoszfátionok is. Ezen io-

nok kölcsönhatása a kationos polielektrolitokkal gyengén oldódó, illetve rosszul disszociálódó vegyületek képződéséhez vezet. A 7. ábrán bemutattuk, hogy változik a PEI vagy a kitozán optimális dózisa, mely a E. coli sejtek 95%-ának ülepítéséhez szükséges, a rendszerben lévő HPO_4^{2-}-ionok mennyiségének függvényében[33].



7. ábra

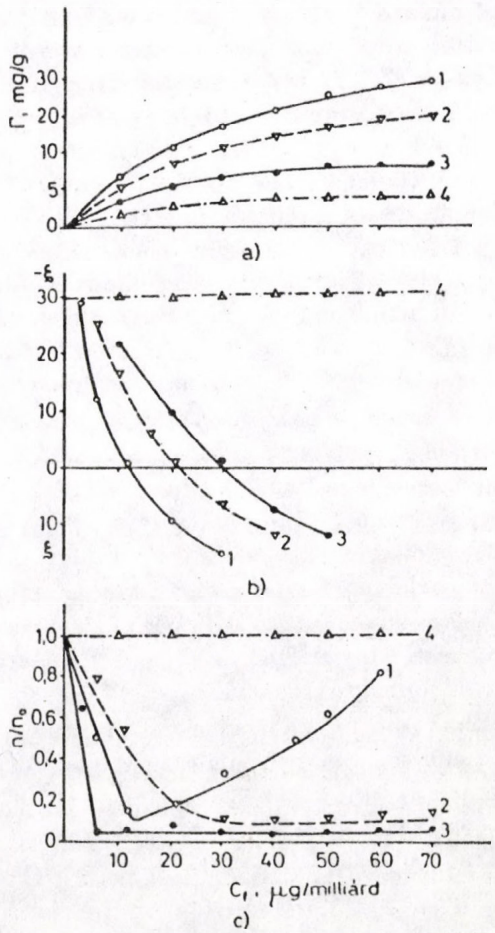
95% sejtmennyiségű E. Coli szuszpenzió kiülepítéséhez szükséges kitozán (*1*) vagy polietilenimin (*2*) koncentrációjának függése az oldatban lévő Na_2HPO_4 töménységétől.

A sejtszuszpenziók flokkuláltatásának mechanizmusa

Biológiai szuszpenziók flokkuláltatásakor általában a mikroorganizmusok aggregálásának két mechanizmusát tárgyalják. Az egyik, az ún. hídmechanizmus, amikor a sejteket adszorbeált vagy vegyileg kötött makromolekula „hídkötése" tartja egyben, a másik a kationos flokkulánsok által előidézett felületi töltés csökkenése vagy kompenzálása, semlegesítése. Az első mechanizmus nemionos vagy azonos töltéselőjelű polimerek esetében dominál, míg a másik nagytöltéssűrűséggel rendelkező ellentétes töltéselőjelű polielektrolitokra jellemző[1–4].

A flokkuláció mechanizmusáról leginkább a polimeradszorpció és ennek a sejtek elektrokinetikai potenciáljára és aggregálódásának mértékére kifejtett hatása alapján ítélhetünk. Ilyen típusú méréseket E. coli szuszpenziókon végeztünk különböző összetételű és szerkezetű flokkulánsok jelenlétében[18,20,28,37].

A 8. ábrán a poli-DEAEMA, ennek metakrilsavval képzett kopolimerjei és a kitozán adszorpcióját és ennek hatását az E. coli sejtek ζ-potenciáljára és aggregálásának mértékére (n/n_0) ábrázoltuk a bevitt reagens koncentrációjának függvényében. A kopolimerben különböző mennyiségű kationos DEAEMA monomert építettünk be, ami által különböző töltéssűrűségű mintákat nyertünk[18,28,37].



8. ábra

Poli-DEAEMA (*1*), DEAEMA/akrilsav $\xi = 1{,}8$ (*2*) kitozán (*3*), DEAEMA/akrilsav $\xi = 0{,}57$ kopolimer (*4*) adszorbeált mennyisége (a), E. coli sejtek ζ-potenciálja (b) és a szuszpenzió derítésének mértéke (o) a bevitt reagens töménységének függvényében.

Mint az ábrából látható, az adott sejtfelületen a nagy pozitív töltésű hajlékonyláncú poli-DEAEMA adszorbeálódik a legjobban (csaknem 30 mg/g). A töltéssűrűség — melyet a láncegység Donnan töltésével jellemzünk (ξ) — csökkenésével a polimeradszorpció lényegesen csökken, ami az adszorpció elektrosztatikus mechanizmusának bizonyítéka. A polimeradszorpció csökkenti a sejtfal ζ-ponteciáljának értékét, ill. egy bizonyos koncentráció elérése után áttöltést idéz elő. Minél jobban adszorbeálódik a polimer, annál inkább csökkenti elektrokinetikai potenciálját, ill. annál kisebb polimertöménységnél következik be az áttöltés. Az is megfigyelhető, hogy a poli-DEAEMA esetében a sejtek izoelektromos pontja és a szuszpenzió minimális stabilitása (maximális aggregációja) a reagens kb. egy

és ugyanazon (10 μg/milliárd sejt) koncentrációjánál érhető el. Ezt a szuszpenzió destabilizációjának elektrosztatikus mechanizmusával magyarázhatjuk, ami a sejtfaltöltés semlegesítésének következménye. Ugyanakkor a merevláncú kitozán esetében a sejttartalom maximális csökkenése a szuszpenzióban nagy, kb. 40 mV-os ζ-potenciál értékeknél figyelhető meg, azaz olyan értékeknél, amikor a szuszpenziónak még igen stabilnak kellene lennie az elektrosztatikus erők stabilizáló hatása révén. Innen azt a következtetést vonjuk le, hogy az adott rendszerben nem az elektrosztatikus destabilizálás, hanem más mechanizmusok játszanak döntő szerepet. Ez a hídmechanizmus lehet, amely a merevláncú kitozán gyenge deformációjával van összefüggésben a felületre való vándorlása során.

Hasonló megfigyeléseink voltak mikroorganizmus szuszpenziók flokkuláltatásakor a kitozán származékaival, a DEAEMA kopolimerjeivel vinilpirrolidonnal, akrilsavval stb.[18,28].

Tehát, megfigyeléseink szerint, sejtszuszpenziók esetében nem helytálló az az elterjedt nézet, amely szerint kationos, ill. ellentétes töltéselőjelű polielektrolitok esetében a rendszer destabilizációja a részecskék (sejtek) töltésének semlegesítése következtében valósul meg. Mint láttuk, a polimerlánc merevségétől függően ez a folyamat lejátszódhat úgy neutralizáció (hajlékonyláncú polielektrolitok adagolásakor, amikoris a lánc könnyen deformálódik az adszorpció során), mint hídkötés (merevláncú minták esetében, melyek nem vagy csak igen kis mértékben deformálódnak a felületen) mechanizmusa szerint is.

Gregory[11,15] elképzelései szerint, a hajlékonyláncú flokkuláns a felülethez nagyszámú kötéssel kötődik, rajta „szétterül" és egy mozaikszerű szerkezetet képez, amely kb. egyenlő számú pozitív és negatív töltésből áll. Mint tudjuk, kis ionerősségeknél már kis felületi potenciálértékek is biztosítják a kolloidrendszer stabilitását az elektrosztatikus taszítóerők hatására. Ezért már a felületen lévő negatív vagy pozitív töltések kis többlete is stabilizálja a részecskéket, ill. sejteket vízben vagy híg elektrolitoldatokban, annál is inkább, mivel a sejtek Hamaker-állandói igen kicsinyek. Ez azt jelenti, hogy a flokkuláció az adott mechanizmus szerint igen szűk polimerkoncentráció-intervallumban játszódik le, amikor is a felületi töltés semlegesítése biztosítva van. Ez intervallumon kívül a részecskék (sejtek) elegendő töltéssel bírnak, amely révén a rendszer stabilizált. Ez a magyarázata annak, hogy a sejtszuszpenzió kationos polielektrolitokkal való flokkuláltatásakor a destabilizációs zóna igen szűk. Az elektrolittartalom növelésével a flokkulálási zóna szélesedik, ugyanis az aggregálás meggátolására ebben az esetben nagyobb töltéssűrűség szükséges. Az ilyen részecskék jól flokkulálnak még a felületük töltésének polielektrolit-adszorpció következtében történő semlegesítése előtt.

Heterokoaguláció

A természetben és különböző technológiai folyamatoknál gyakran megfigyelhető a sejtek kölcsönhatása különböző szilárd részecskékkel, melyek méretei lényegesen kisebbek a mikroorganizmusok méreteinél. Ebben az esetben a heterokoagulációról, ill. adhéziós koagulációról (adagulációról) beszélünk, amelynek következtében a sejtfelület részben vagy egészben beborítódik szilárd részecskékkel. Ez a jelenség felhasználható mikroorganizmusok eltávolítására folyadékokból (vizekből); a tisztítás mértéke ebben az esetben sokkal nagyobb, mint rendes adszorbensek felhasználásával, tudniillik az utóbbiak kapacitása e tekintetben sokkal kisebb[38,39].

Egy sor munkában kimutatták, hogy kolloidoldat, pl. agyagszuszpenzió adagolása mikroorganizmusok szuszpenziójához baktérium–agyagrészecske komplexum képződéséhez vezet, melynek elektrokinetikai potenciálja jellemző az agyag ζ-potenciáljára[38,39]. Ezekben a rendszerekben a koaguláció az anyag pozitív töltéseinek és a sejtfal negatív töltéseinek, vagy a részecske negatív töltéseinek és a sejtfal pozitív töltéseinek kölcsönhatására jön létre. Ugyanakkor az agyag–sejt kötések létrejöttében jelentős szerepet kaphatnak a hidrofób kölcsönhatások is. Ismeretes, hogy a mikroorganizmusok felületén jelentős hidrofób részek vannak, s az agyagrészecskék élei és törési felületei is többnyire hidrofóbok[40].

Globa és Gordienko[41,42] részletesen tanulmányozták montmorrilonit, paligorszkit és kréta finom (kisebb mint 1 μm) részecskéinek koagulását E. coli, S. feacalis és egyéb baktériumrészecskék felületén, elektronmikroszkópia és elektrokinetikai potenciál mérések segítségével. Kimutatták, hogy sejt-anyagrészecske aggregátumok képződésének feltétele a folyamatban résztvevők ζ-potenciáljának csökkentése kb. 20–30 mV értékekig, ami a közeg pH-jának csökkentésével vagy elektrolit — elsősorban nagyvegyértékű kationok, pl. több kalcium, alumínium stb. — hozzáadásával érhető el.

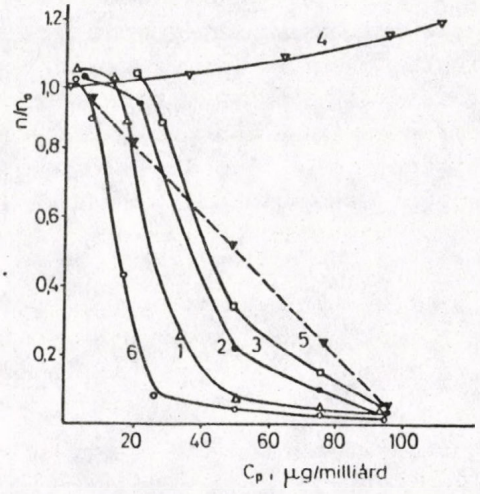
2. táblázat

DEAEMA kopolimer heteroflokkulánsok és E. coli sejtek sajátosságai

Minta	Monomer	Ionos csoport	Részecskeátmérő [nm]	Fajlagos felület [m^2/g]	ζ, [mV] (pH = 6,9)
HF-1	DEAEMA/BMA	$-NH(Et)_2$	100 ± 20	59,6	+105
HF-2	DEAEMA/Sztirol	$-NH(Et)_2$	150 ± 5	40,2	+74
HF-3	DEAEMA/Sztirol/ Matakrilsav	$-NH(Et)_2$ $-COO^-$	85 ± 5	70,3	+61
HF-4	Sztirol	$-HSO_4^-$	50 ± 3	120,8	-42
E. coli		$-COO^-$ $-HPO_4^-$	2000 × 500	1,5	-53

Eközben, jó összhangban a DLVO-féle elmélet követelményeivel, a heterokoagulációhoz szükséges elektrolitkoncentráció élesen csökken az ellenion töltésének növekedésével.

Munkáinkban[43,44] kimutattuk, hogy az E. coli baktérium szuszpenziók destabilizálására igen alkalmasak a szintetikus latexek, melyeket kationos dietilamino-etilmetakrilát, butilmetakrilát vagy sztirol és metakrilsav monomerek emulziós polimerizációjával nyertünk. A szintetizált heteroflokkulánsok jellemzőit a 2. táblázatban tüntettük fel. Ezek méretei 20–400-szor kisebbek az E. coli sejt méreteinél és — mint számításaink mutatják — a hatékony flokkuláció tartományában 1 sejtre kb. 100–150 heteroflokkuláns részecske jut.



9. ábra

E. coli szuszpenzió derítésének mértéke a bevitt HF-1 (*1*), HF-2 (*2*), HF-3 (*3*), HF-4 (*4*), nátrium-bentonit (*5*) és poli-DEAEMA homopolimer (*6*) koncentrációjának függvényében.

A pozitív töltéselőjelű latex részecskék destabilizáló hatása arányosan növekszik felületi töltéssűrűségük, illetve elektrokinetikai potenciáljuk növekedésével, valamint a részecskeméret csökkenésével (9. ábra). Pl. 15 milliárd/cm^3 koncentrációjú E. coli sejtszuszpenzió teljesen flokkuláltatható 50 $\mu g/cm^3$ DEAEMA/BMA heteroflokkuláns, azaz a legnagyobb ζ-potenciál értékkel rendelkező reagens hozzáadásával. Ugyanakkor az említett szuszpenzió fázis-szétválasztásához szükséges DEAEMA/sztirol heteroflokkuláns (ζ-potenciál értéke az előbbinél 1,5-ször kisebb) mennyisége több mint kétszerese az előbbi mintáénak (9. ábra).

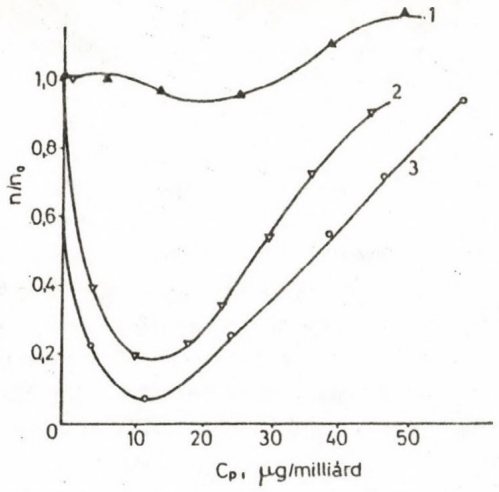
A baktériumszuszpenziókat negatív latex részecskékkel is destabilizálhatjuk, de csak abban az esetben, ha a heteroflokkulánssal egyidejűleg többvegyértékű kationokat tartalmazó elektrolitokat is adagolunk. Ezt a sejtfal karboxilcsoportja — többvegyértékű kation — latex szulfocsoportja hídkötések létrejöttével magyarázhatjuk. A polisztirol latex egyedül nem befolyásolja a sejtszuszpenzió stabilitását egészen 150 μg/milliárd sejt koncentrációig, míg a szintén negatív töltéselőjelű nátrium-betonit, melynek ζ-potenciálja közelít az említett latex ζ-potenciáljához, 90 μg/milliárd töménységtől teljesen leülepíti az E. coli baktériumsejteket (9. ábra). A bentonitok ilyen viselkedése felületük töltésének mozaikszerű struktúrájával van kapcsolatban: ezek pozitív részei felelősek a sejtfalhoz való tapadásért.

E. coli sejtek elektroforetikus mozgékonyságainak mérései azt mutatták, hogy a szuszpenzió maximális destabilizálása olyan HF-1 és HF-2 töménységnél lép fel, amelyek biztosítják a sejtfal töltésének semlegesítését[43].

A heteroflokkulánsok destabilizáló hatása nemcsak a töltésük előjelétől és nagyságától, hanem a részecskék méreteitől is függ. Ezt bizonyítja pl. az a tény, hogy nagy pozitív ζ-értékű (100 mV körüli) meleminformaldehid-részecskék igen kismértékben flokkulálják az E. coli sejteket[43]. Ennek oka az említett részecskék kis fajlagos felülete, mely 10–15-ször kisebb, mint a fent leírt heteroflokkuláns részecskéké (60–120 m^2/g). Ebben a munkában azt is kimutattuk, hogy a sejtszuszpenzió koncentrálásának mértéke

lényegesen növekszik a bentonitrészecskék diszpergáltsági fokával, maximális értéket érve el a 0,1 μm-nél kisebb részecskeméretű frakcióknál.

Az E. coli sejtek megtisztítása a metabolizmus termékeitől növeli a töményítés fokát és csökkenti a polimer latexek destabilizációs koncentrációját[44]. Ha a HF–4 jelzésű latex nem változtatja meg az E. coli sejtek aggregatív állandóját natív oldatban, akkor a sejtkimosás művelete után a sejtek 70%-ának ülepítése figyelhető meg 10 μg/milliárd reagenskoncentrációnál (10. ábra). A negatív latex részecskék képesek e sejtfelülethez tapadni, ami az utóbbi pozitív és negatív töltéseinek mozaikszerű eloszlásával van összefüggésben.



10. ábra

E. coli szuszpenzió derítésének mértéke a bevitt HF-4 heteroflokkuláns koncentrációjának függvényében: *1* – természetes oldat, *2* – fiziológiai oldattal kimosott sejtek szuszpenziója, *3* – az utóbbi szuszpenzió 0,05 g/l $CaCl_2$-oldat jelenlétében.

A [45] és [46] közlemény szerzői megállapították a mikroorganizmusok heterokoagulációjának törvényszerűségeit szervetlen részecskék jelenlétében. Kimutatták, hogy ez a folyamat szelektív, úgy az ásvány, mint a mikroorganizmus típusát illetően. Így a Chlorella, Anabaema és Plectonem algák, E. coli baktérium, Sacch. cerevisiae élesztősejt szuszpenziói intenzíven aggregálódnak Ag és FeO(OH) kolloidrészecskék hozzáadás után, de nem lépnek kölcsönhatásba As_2O_3, SiO_2 vagy AgI részecskékkel.

A mikroorganizmusok koagulációja szervetlen (agyag) részecskékkel csak az élő sejtekre jellemző. Ebben az esetben a sejt és részecske közötti kötés olyan erős, hogy az intenzív keverés, mosás, ultrahanggal való kezelés és egyéb hatások nem roncsolják el a képződött aggregátumokat. Ellenben a hő vagy röntgensugár hatására megölt sejtek elveszítik a heterokoagulációhoz való képességüket, függetlenül az agyag vagy mikroorganizmus természetétől.

Flotoflokkuláció

Még a hatékony flokkuláltatás eseteiben is a sejtek és közeg közötti kis sűrűségkülönbség miatt a képződött flokkulumok szedimentációja igen lassan megy végbe (általában 2–24 óra alatt). Ezért célszerűnek tűnik a sejtek, ill. sejtaggregátumok szétválasztása a sejtközi folyadéktól a sokkal gyorsabb flotálással. Ugyanakkor a sejtek tradicionális flotálása is igen lassú a sejtek buborékhoz való gyenge tapadása, ill. a sejtek és buborék ütközéseinek kis hatékonysága következtében. Az utóbbi a sejtek és buborékok méretei között nagy különbségekkel van összefüggésben. Azonkívül számos munkában kimutatták, hogy a flotáláshoz való képesség függ a sejtfal morfológiai sajátosságaitól is, többek között az elektrokinetikai potenciál értékétől és a sejtek aggregálódáshoz való képességétől. Pl. a [47] közlemény szerzői megállapították, hogy a flotáláshoz való képesség vonatkozásában az élesztősejteket 3 fő csoportba oszthatjuk; 1. 10–30 mV ζ-potenciállal jellemezhető sejtek, melyek könnyen aggregálódnak és így jól flotálhatók; 2. 30–45 mV ζ-potenciálú sejtek, amelyek könnyen aggregálódnak és ülepednek (itt a szeparáció a leghatásosabb elválasztási módszer) és 3. aggregatív stabil sejtek $\zeta > 45$ mV-os ζ-potenciállal és fejlett hidrofil felülettel, amelyek esetében a levegőbuborék–sejt kontaktus igen megnehezített.

Tehát számos esetben, amikor a flokkuláltatás és flotáció külön-külön meg vannak nehezítve, e két folyamat egyesítése egyben — a flokuláris flotációban — komoly (jelentős) kinetikai nyereséggel járhat. Így, kimutattuk[28,48], hogy 10–20 μg/milliárd koncentrációban kitozán kationos flokkuláns bevitele az E. coli szuszpenzióba, és az így kezelt szuszpenzió 10–15 perces elektromos flotálása a baktériumsejtek nagyfokú (96–99%-os) koncentrálásához vezet, ill. igen sűrű habkondenzátumot (220–230 milliárd sejt/cm^3) kapunk.

Hasonló eredményeket kaptunk más kationos polielektrolitok alkalmazásakor is, de meg kell jegyeznünk, hogy a hatékony flokkuláns nem minden esetben hatékony flotációs reagens sejtszuszpenziók esetében[28]. Pl. hajlékonyláncú polimerek — bár jó flokkuláltató szerek — nem segítették elő a flotálás folyamatát.

Flokkulánsok adagolása jelentősen javítja a flotációs folyamat hatékonyságát több tényező együttes hatásának következtében. Először is, a sejtek aggregálása növeli a sejtek, ill. aggregátumaik ütközésének hatékonyságát a buborékkal. Másodszor, a flokkulánsok adszorpciója csökkenti a sejtek hidrofilitását és így megkönnyíti kontaktusukat a hidrofób levegőbuborék felületével. Harmadszor, a flokkuláns csökkenti a közeg felületi feszültségét, ami szintén a sikeres flotáció egyik feltétele. Negyedszer, a flokkuláció során olyan sejtaggregátumok is képződhetnek, melyek levegőbuborékot is tartalmaznak, s ezek könnyen tapadnak a felszálló buborékokhoz.

Éppen úgy, mint a flokkuláció során, a sejtek elkülönítése, ill. letisztítása, kimosása a natív oldattól és ismételt szuszpendálása fiziológiai oldatban jelentősen növeli a flotációs kiválasztás hatékonyságát. Így, 90% E. coli sejt natív oldatból való kiválasztásához 10 μg/milliárd koncentrációjú kitozán szükséges, míg ugyanilyen mértékű kiválasztás fiziológiai oldatból már 3 μg/milliárd kitozántöménységgel is elérhető. A reagens ilyenméretű csökkenése azzal van kapcsolatban, hogy az utóbbi esetben nem kell számolni a flokkuláns és a sejtközi folyadék komponensei közötti fellépő kötéssel, azaz olyan zavaró effektusokkal, amelyek a flokkuláns tényleges koncentrációját csökkentik.

A flokuláris flotációnak számos előnye van: elsősorban az, hogy a folyamat gyors lefolyású, vele igen sűrű sejtkoncentrátumokat nyerünk és technológiailag könnyen megvalósítható.

Összefoglalás

Áttekintő cikkünkben a mikroorganizmus-szuszpenziók vízoldékony polimerekkel — főleg polielektrolitokkal — történő flokkuláltatásának törvényszerűségeit és mechanizmusát tárgyaljuk, elsősorban saját eredeti kísérleti adataink felhasználásával, ismertetésével. Kimutattuk, hogy a sejtszuszpenziók flokkuláltatásának általános törvényszerűségei megegyeznek a szervetlen anyagok diszperziói aggregálásának törvényszerűségeivel. Ugyanakkor az előbbiek flokkuláltatása lényegesen bonyolultabb folyamat, ugyanis a sejt–flokkuláns kölcsönhatásokat nagymértékben befolyásolják a sejtek életműködése során keletkező sejtmetabolizmus-termékek, a sejtközi folyadék komponensei, pH-értéke, elektrolittartalma stb., valamint a sejtfal állandóan változó szerkezete. Ismertetjük a mikroorganizmus-szuszpenziók koncentrálása, ill. fázisszétválasztása egyéb módszereinek — a sejtek heterokoagulációjának agyag vagy latex részecskékkel és a flokuláris flotáció (flotoflokkuláció) — jellemzőit és valószínű mechanizmusát.

Flocculation of microorganism suspensions. *S. Bárány* and *A. Teslenko*

In our review article the regularities and mechanism of microorganism suspensions flocculation by water-soluble polymers — and first of all polyelectrolytes — are discussed. For illustration we use mainly the results of our original investigations. It is shown that the main regularities of microorganism suspension flocculation are the same as the laws of flocculation of inorganic dispersions. At the same time the first process is much more complex because the cell-flocculant interactions are strong'y affected by products of cell metabolism, components of culture liquor, pH value, electrolyte content, etc. as well as the changing structure of the cell surface. The features and possible mechanism of other method of microorganism suspension concentration and phase separation — the heterocoagulation of cells by clay mineral or lattice particles and of the floccular flotation (flotoflocculation) — are described.

IRODALOM

[1] *A.A. Baran, I.M. Solomentseva*: Khimija i technologija vodi, *5.* 120. 1983.
[2] *Baran S.*: Magyar Kémikusok Lapja, *42.* 410. 1987.
[3] *A.A. Baran*: Polimerszogyerzsáscsije diszpersznije szisztemi. Kijev, Nauková Dumka kiadó, 1986. 203 old.
[4] *A.K. Zapolszkij, A.A. Baran*: Koaguljánti i flokkuljánti v processzáh ocsisztki vodi. Leningrád, Khimija kiadó, 1987. 204 old.
[5] *G.J. Fleer*: Ph.D. Thesis, Wageningen, The Netherlands, 1971.
[6] *I.M. Solomentseva, A.A. Baran, A.I. Posztoronko, O.D. Kurilenko*: Ukr. Khim. Zsurn., *39.* 785. 1983.
[7] *A.A. Baran, J.J. Vaszkó, B.V. Derjaguin*: Kolloidnij Zsurn., *38.* 835. 1976.
[8] *F. Csempesz, S. Rohrsetzer*: Colloids and Surfaces, *11.* 173. 1984.
[9] *F. Csempesz, S. Rohrsetzer*: Magy. Kém. Folyóirat, *91.* 379. 1985.
[10] *I.M. Solomentseva, N.K. Tuszupbájev, A.A. Baran*: Ukr. Khim. Zsurn., *46.* 929. 1980.
[11] *J. Gregory*: Trans Farad. Soc., *65.* 2260. 1969.
[12] *V.K. La Mer, T.W. Healy*: Rev. Pure Appl. Chem., *13.* 112. 1963.
[13] *W.E. Walles*: J. Colloid a. Interf. Sci., *27.* 789. 1968.
[14] *A.A. Bajcsenko, A.A. Baran, N.S. Mitina*: Khimija i technologija vodi, *4.* 225. 1982.

15 *J. Gregory*: J. Colloid a. Interf. Sci., *42.* 448. 1973.
16 *R.J. Gibbons, R.J. Fitzgerald*: J. Bacteriol., *98.* 341. 1969.
17 *J.V. Dizon, M.W. Zielyk*: Environ. Sci. a. Technol., *3.* 551. 1969.
18 *A.A. Baran, E.N. Lazarenko, A.Ya. Teslenko*: Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math. Naturwiss. Techn., 1986. (Publ. 1987), 185. old.
19 *L.L. Gasher, D. Wang*: Biotechn. a. Bioeng., *12.* 873, 1970.
20 *A.A. Baran, A.Ya. Teslenko, Ju.V. Medvedev*: Uszpehi kolloidnoj khimiji, Leningrád, Khimija kiadó, 1991. 358-476 old.
21 *G.P. Treweek, J. Morgan*: J. Colloid a. Interf. Sci., *60.* 258. 1977.
22 *J. Bautista, E. Chico et al.*: Biotechn. Letts, *8.* 315. 1986.
23 *J.B. Barford, G. Cail, I.J. Callander*: Biotechn. a. Bioeng. *28.* 1601. 1986.
24 *A.I. Kumareva et al.*: Kolloidnoj Zsurn. *47.* 1186. 1985.
25 *W.A. Bought et al.*: Biotechn. a. Bioeng., *20.* 1945. 1978.
26 *R. Kubane, K. Takeda, T. Suzuke*: Agric. Biol. Chem., *50.* 2301. 1986.
27 *T.V. Taraszova, A.Ya. Teszlenko*: Kolloidnij Zsurn., *47.* 737. 1985.
28 *A.A. Baran, A.Ya. Teszlenko, E.N. Lazarenko*: Vesznyik Akademiji Nauk Ukr. SzSzR., *11.* 23. 1986.
29 *N.V. Pogogyin et al.*: Viszokomolekul szojegyinyenyija, *A28.* 232. 1986.
30 *L.B. Eriksson, A.M. Hardin*: Flocculation in Biotechnology and Separation Systems /Ed. Y.A. Attila, N.Y.: Elsevier Publ. 1987. p. 441.
31 *M.G. Weeks, P.A. Munro, P.L. Spedding*: Biotechn. a. Bioeng., *23.* 335. 1981.
32 *A. Sukenik, G. Shelef*: Biotechnol. a. Bioeng., *26.* 142. 1984.
33 *Ju.V. Medvegyev, E.N. Lazarenko, A.A. Baran*: Khimija i Technologija vodi, *7.* 18. 1985.
34 *R.H. Harris, R. Mitchell*: Water Res., *9.* 993. 1975.
35 *A.I. Jelsin et al.*: Biotechnologija (USSR), *5.* 34. 1985.
36 *I. Kashika, A. Suzuki*: Ind. Eng. Chem. Fundam., *25.* 120. 1986.
37 *A.A. Baran*: Colloids a. Surfaces, *31.* 259. 1988.
38 *D.G. Zvjagincev*: Vzajmogyesztvije mikroorganizmov sz tvjordimi poverhnosztjami. Moszkva, Moszkvai Egyetemi kiadó, 1973. 176. old.
39 Microbial Adhesion to Surfaces /Eds. R.C.W. Berceley, J.M. Lynch, N.Y.: Ellis Horwood Ltd. 1980. 550 old.
40 *Yu.I. Taraszevics, F.D. Ovcsarenko*: Adszorpcija na glinyisztih minaráláh. Kijev, Naková Dumka kiadó, 1975. 352. old.
41 *L.I. Globa, A.Sz. Gorgyijenko, M.N. Rotmisztrov*: Mikrobiologija, *45.* 122. 1983.
42 *A.Sz. Gorgyijenko, L.I. Gloa*: Khimija i Technologija vodi, *8.* 43. 1986.
43 *A.Ya. Teszlenko et al.*: Kolloidnij Zsurn., *51.* 811. 1989.
44 *A.Ya. Teszlenko et al.*: Biotechnologija (USSR), *5.* 594. 1989.
45 *F.D. Ovcsarenko, Z.R. Ulberg, N.V. Pertsov et al.*: Prikladnaja biokhimija i mikrobiologija, *23.* 697. 1987.
46 *F.D. Ovcsarenko, Z.R. Ulberg, N.V. Persov et al.*: Fiziko-Khimicseszkaja mehanika i liofilnoszty diszpersznih szisztem, Kijev, Nauková Dumka kiadó, *17.* 96. 1985.
47 *N.V. Fomcsenko, Ja.Ja. Skop, E.G. Cvid*: Zsurn. prikladnoj biohimiji i mikrobiologiji, *23.* 486. 1987.
48 *E.N. Lazarenko, A.A. Baran, Ju.V. Medvegyev*: Kolloidnih Zsurn., *48.* 571. 1986.

Ukrán TA Kolloid- és Vízkémiai Intézete
Érkezett: 1992. VI. 22.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IX. 25.

Az oxigénfelvétel és a savképződés viszonya az LDPE-ömledék autooxidációjában

FODOR Zsolt és IRING Rezsőné

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59–67.

TÜDŐS Ferenc

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Technológiai Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32. és MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59–67.

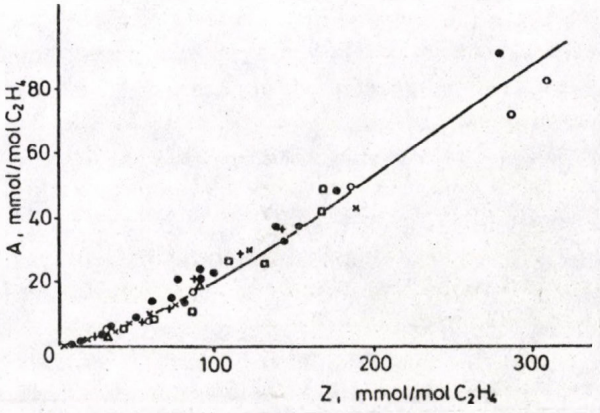
A poliolefinek oxidációja során a nem illó termékek között mindig megjelennek a karbonsavak. Mennyiségük (A) és a polietilén (PE) által kémiai reakcióban elfogyasztott összes oxigén mennyisége (konverzió, Z) között az oxidáció körülményei által befolyásolt kölcsönös és egyértelmű kapcsolat áll fenn. A kettő között fennálló viszony megismerésének az oxidáció mechanizmusáról alkotott elképzelések finomításában, valamint az oxidáltság mértékének megítélésében jelentősége lehet. A különféle módon és körülmények között oxidált minták vizsgálatakor az elfogyasztott összes oxigén (PE-be beépült + illékony termékkel eltávozott) mennyisége sokszor közvetlenül nem mérhető. A különféle szabványokban előírt termikus öregítésvizsgálatok során majdnem mindig ez a helyzet. A karboxilcsoportok mennyisége ezzel szemben egyszerű eszközökkel és viszonylag kevés mintából meghatározható[1,2]. Ha a konverzió és a savtartalom közötti összefüggést ismerjük, akkor a sav meghatározása után a konverzió számítható.

A keresett matematikai összefüggés elméletileg kifogástalan megadása analitikus alakban a reakciómechanizmus bonyolultsága miatt nem lehetséges, ezért olyan félempirikus formulát kerestünk, amely a két mennyiség közötti összefüggést a mérések hibahatárán belül leírja.

Kísérleti rész

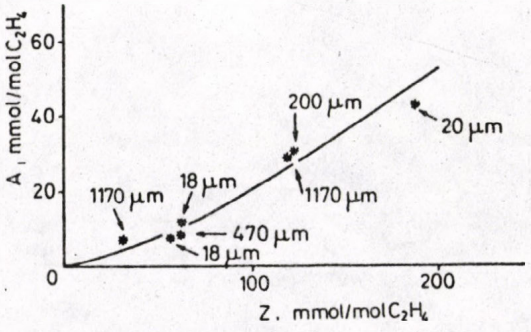
A modellanyag a TVK Tipolen FA 2210 márkanevű kissűrűségű PE-je (LDPE) volt, amelynek jellemzését és tisztítását már leírtuk[3]. A tisztítás után nyert porból különféle vastagságú (18–1200 μm) fóliákat préseltünk[3], és ezeket tiszta O_2-ben három különböző nyomáson (2,7, 20 és 100 kPa) és öt különböző (90–160°C) hőmérsékleten az ismertetett módon[4] oxidáltuk. Az oxidált minták savtartalmát titrálással[1] határoztuk meg.

A savtartalom és a konverzió közötti összefüggésre felírt egyenlet ismeretlen paramétereit szimplex-módszerrel számítottuk. A relatív eltérések négyzetösszegét minimalizáltuk.



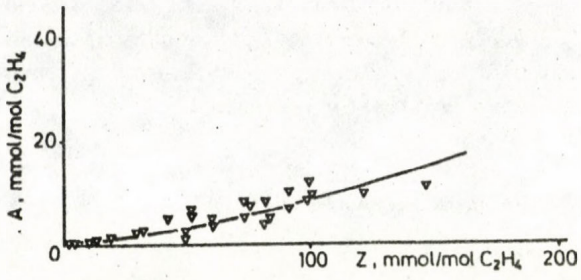
1. ábra

PE-film karboxilcsoport-koncentrációja (A) az abszorbeált oxigén mennyiségének (Z, konverzió) függvényében. Körülmények: 100 kPa O_2 nyomás, (△) 90°C, (+) 130°C, (×) 140°C, (○) 150°C, (•) 160°C, (□) 20 kPa O_2 nyomás, 140°C; filmvastagság 20–30 μm. Görbe a (18) egyenlet szerint a 20–100 kPa-ra érvényes konstansokkal számolva.



2. ábra

Különböző vastagságú PE filmek karboxilcsoport-koncentrációja (A) a konverzió (Z) függvényében. Körülmények: 140°C, 100 kPa. A görbe azonos az 1. ábrán láthatóval.



3. ábra

PE-filmek karboxilcsoport-koncentrációja (A) a konverzió (Z) függvényében. Körülmények: 150°C, 2,7 kPa, 20–30 μm filmvastagság. Görbe a 18. egyenletből számolva.

Eredmények

Az 1. ábrán a konverzió (Z) függvényében tüntettük fel a savtartalmat (A) különböző nyomáson és hőmérsékleten végzett oxidáció után. A 2. ábrán különféle vastagságú fóliákra vonatkozó eredményeket mutatunk be. A pontok ezúttal is az 1. ábrán látott menetet követik. A 3. ábrán 2,7 kPa oxigénnyomáson nyert A–Z függést mutatunk be. E három ábra alapján a következő megállapításokat tehetjük:

1. Az A–Z függvény trendje 20 kPa vagy afölötti oxigénnyomásnál (p) a nyomástól és a hőmérséklettől független.

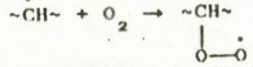
2. Az A–Z függvény független a minta vastagságától p = 100 kPa-nál; az 1. és 2. ábrán látható adatok azonos görbével írhatók le.

3. A értéke kisebb 2,7 kPa oxigénnyomásnál, mint a nagyobb p-nél azonos konverzióig végrehajtott oxidációban nyert mennyiség.

Értékelés

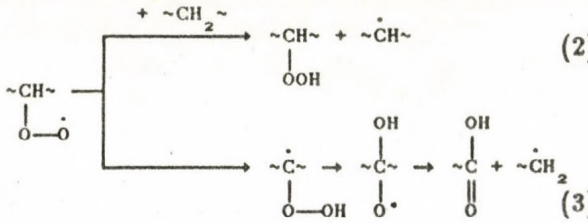
A PE oxidációjára vezető legfontosabb reakciókat korábban összefoglaltuk[5]. Most a mechanizmust elsősorban a savképződésre vezető, valamint az A–Z viszonyt befolyásoló rakciók figyelembevételével elemezzük.

Az iniciálási folyamatban főleg ~ĊH~ gyökök képződnek. A láncnövekedési reakcióban ezek a gyökök oxidálódnak és láncvivő peroxilgyökök képződnek.



(1)

E gyökök egy része reagál a szubsztrátummal és polimerhidroperoxid képződik, másrészük közvetlenül karboxilcsoporttá konvertálódhat, miközben a polimerlánc elszakad[6]. Az első folyamatban szekunder, a másodikban primer láncvivő alkil polimergyök képződik:

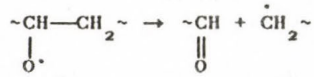


(2)

(3)

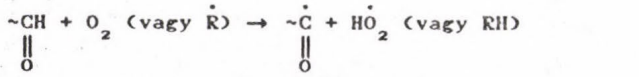
A peroxilgyök karboxilcsoport képződése mellett végbemenő transzformációját más szerzők is észlelték[7], eltérő mátrixban és körülmények között.

A (2) folyamatban képződő polimerhidroperoxid mintegy 80%-a kalitkán belül alakul végtermékké[5], míg a hidroxil- és alkoxilgyök kisebb hányada kilép a kalitkából és a lánc degenerált elágazását okozza. A peroxilgyök mellett az alkoxilgyök a másik prekurzora a PE oxidációjában képződő karboxilcsoportnak.

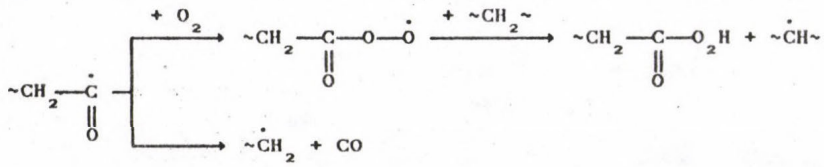


(4)

Az aldehidek szintén aktív közbenső termékei a folyamatnak[6,8], mivel oxidációjuk rendkívül gyorsan végbemegy:

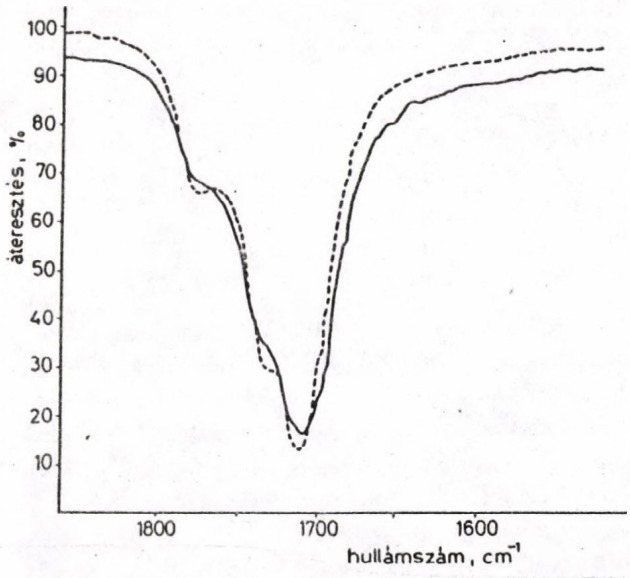


(5)



(6)

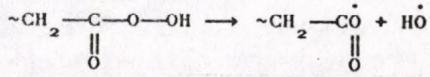
(7)



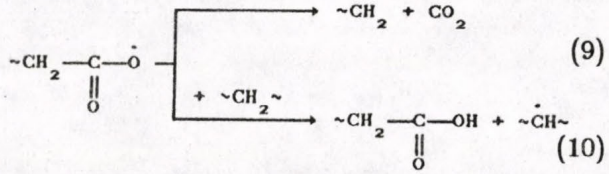
4. ábra

Oxidált PE-filmek IR spektrumrészlete, konverzió 140 mmol O_2/mol C_2H_4, 150°C, 25 ± 5 μm filmvastagság, (- - -) 2,7 kPa O_2 nyomás, (—) 100 kPa O_2 nyomás.

ahol Ṙ bármely gyök lehet. Az oxigénkoncentráció csökkenésével a (6) reakció sebessége is csökken. A persav gyökképződés közben bomlik (a folyamat további degenerált elágazása):

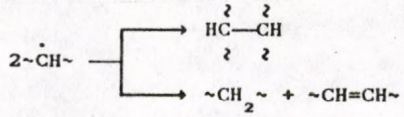

(8)

Az acil-oxilgyök a karboxilcsoport prekurzora, bár CO_2 képződésével járó bomlása sem zárható ki:

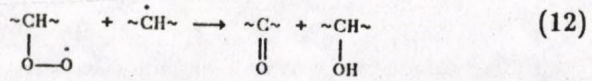

(9)

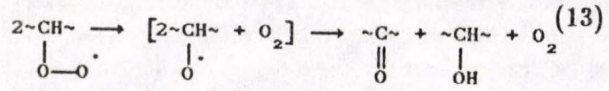
(10)

A gyökök homo vagy hetero bimolekuláris reakciója láncvégződéshez vezet:

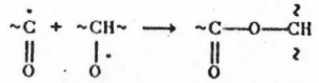

(11)

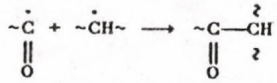
(11b)

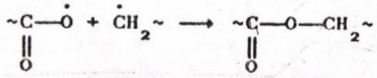

(12)


(13)

Nagy oxigénnyomáson a lánczáródás főleg a (13) folyamatban megy végbe, míg kis nyomásnál megnő az alkoxilgyökök szerepe. A téma vizsgálatánál figyelembe kell vennünk azokat a letörési reakciókat is, amelyek az A/Z viszonyt csökkentik. Néhány fontosabb ezek közül:


(14)


(15)


(16)

A (14–16) reakcióban résztvevő acil- és acil-oxilgyökökből nyilvánvalóan nem képződhet karboxilcsoport. Az egyes elemi reakciók jelentősége függ az oxigénnyomástól, azaz $[O_2]$ változásával meg kell változnia a termékösszetételnek. E tényt az IR spektrum tükrözi. A 4. ábrán két minta IR spektrumrészlete látható. A mintákat azonos konverzióig oxidáltuk különböző — 2,7 ill. 100 kPa - nyomásnál.

A kisnyomáson oxidált minta spektrumában 1770 cm^{-1} hullámszámnál csúcs jelenik meg, míg ugyanezen a helyen a nagynyomáson oxidált minta esetén csak egy váll jelentkezik. Ezek az eredmények a (14–16) reakciók szerepének növekedését bizonyítják.

A tárgyalt mechanizmus szerint karboxilcsoport két módon képződik: 1. A peroxilgyök közvetlen izomerizációja eredményeként (3. folyamat) és 2. a polimerhidroperoxidgyökök bomlásával kezdődő reakciósorozatban (4, 6, 8 és 10 folyamat).

Mindkét esetben a peroxilgyök a karboxilcsoport prekurzora. Ismeretes, hogy a peroxilgyökök stacionárius koncentrációja mintegy 20 kPa oxigénnyomásig növekszik; ez a „telítési" érték az $[O_2]$ további növelésével már alig változik. Az a kísérleti eredmény, hogy az A–Z függvény — a nagyon kis oxigénnyomás kivételével, — független a kísérleti körülményektől, erre a tényre vezethető vissza (lásd 1., 2. és 3. ábra).

Az oxidációban képződő karboxilcsoportok bomlanak is. Berezin[9,10] és Mitskevich[11] kismolekulás $^{14}COOH$ csoportot tartalmazó savak szénhidrogénoldatban végbemenő oxidációjakor $^{14}CO_2$-t detektáltak. Adams[8] feltételezi, hogy poliolefinek oxidációjában a karboxilcsoportok egy részéből észter képződik.

1. táblázat
A (18) egyenlet állandóinak értéke

O_2 nyomás kPa	m_1 $\frac{\text{mmol COOH}}{\text{mmol } O_2}$	m_2 $\frac{(\text{mmol COOH})(\text{mol } C_2H_4)}{(\text{mmol } O_2)^2}$	m_3 $\frac{\text{mol } C_2H_4}{\text{mmol } O_2}$
20–100[a]	0,0561	$5{,}88 \cdot 10^{-3}$	0,0169
2,7[b]	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	0,0158

[a] 76 kísérleti pontból számoltuk
[b] 32 kísérleti pontból számoltuk

Bár a tárgyalt mechanizmus alapján korrekt matematikai egyenlet írható fel a savkoncentrációra a konverzió függvényében, a differenciálegyenletek igen bonyolultak, analitikusan nem oldhatók meg. Ezért a keresett összefüggést indirekt úton korrelációs egyenlet alkalmazásával próbáltuk megközelíteni.

Jelölje dZ és dA a konverzió és a savkoncentráció infinitezimális változását. A legtöbb oxigén az (1) folyamatban fogy. Legyen m_1 arányos a peroxilgyökök azon hányadával, amely a gyors (3) reakcióban savvá alakul.

Több oxigént tartalmazó gyök és molekula vesz részt a karboxilcsoport képződésére vezető (2), (4), (5), (6) (8) és (10) reakciósorozatban. Feltételezzük, hogy teljes mennyiségük arányos a PE-ben kémiailag megkötött oxigénnel. Ez utóbbi, amint arra korábban rámutattunk[12], arányos a konverzióval.

Ha a sav ezen az úton képződik, úgy további oxigénfelvétel történik az (5) és (6) folyamatban. Feltételezzük, hogy az így elfogyasztott oxigén arányos dZ-vel.

Összefüggést kell feltételezni a karboxilcsoportok bomlása és a rendszerben jelenlévő gyökök koncentrációja között, másrészt ez utóbbi mennyiség arányos a konverzióval. Feltételezzük ezért, hogy az elbomló karboxilcsoport-hányad a konverzió változásával és így magával a savkoncentrációval arányos:

$$\frac{dA}{dZ} = m_1 + m_2 Z - m_3 A \qquad (17)$$

(17) integrálása $Z = 0$ és $A = 0$ kezdeti feltételeknél az alábbi egyenletet eredményezi:

$$A = (m_2/m_3)Z - (m_2 - m_1 m_3)[1 - \exp(-m_3 Z)]/m_3^2 \qquad (18)$$

A (18) egyenlet állandóit az 1. táblázatban foglaltuk össze. m_1 nem határozható meg a kis nyomású kísérletekből nyert adatok felhasználásával (kis értéke kevéssé befolyásolja a maradék hibát az iteráció során).

A számítások azt mutatják, hogy az oxidáció kezdeti szakaszában (Z csekély), a karboxilcsoportok főleg a (3) folyamatban, azaz a peroxilgyökök izomerizációjában képződnek. 20 kPa nyomáson és efölött a peroxilgyökök mintegy 5,5%-a alakul át ilyen módon. Az oxidáció előrehaladtával több karboxilcsoport képződik polimerhidroperoxidból és A bomlási sebessége is növekszik. Az indukciós periódus vége előtt már ez jellemzi a folyamatot.

Az m_1 kis értéke azt a tényt tükrözi, hogy kis nyomáson a peroxilgyökök nagyobb része vesz részt keresztletörési folyamatban az alkoxilgyökkel. Az m_2 érték a vártnak megfelel. A nagy $[O_2]$ kedvez a polimerhidroperoxid-képződésnek és a (2)–(10) reakciósorozaton belül az (5), (6) reakcióknak, a kompetitív folyamatok rovására. Az m_3 érték nem függ az oxigénnyomástól. Az eredmény értelmezéséhez a savképződés mechanizmusának mélyebb ismerete szükséges.

Ismerve a (18) egyenlet állandóit a 10 mmol/mol értéket meghaladó savkoncentrációból a nem ismert konverzió könnyen kiszámítható az alábbi approximáció segítségével.

$$Z = (m_3/m_2)A + (m_2 - m_1/m_3)/(m_2/m_3) \qquad (19)$$

Ha A kisebb, úgy Z értéke az 1. ábrán látható görbéből olvasható le.

Összefoglalás

Tanulmányoztuk a felvett oxigén és a képződött savmennyiség arányát LDPE oxidációjában. Azt találtuk, hogy a két mennyiség viszonya széles tartományban független a reakció körülményeitől (20–100 kPa oxigénnyomás, 90–160°C, 20–1170 μm filmvastagság). 2,7 kPa oxigénnyomásnál kevesebb karboxilcsoport képződött. Az elnyelt oxigén és a képződött sav mennyiségének viszonyát félempirikus differenciálegyenlet segítségével írtuk le.

Correlation between oxygen uptake and carboxyl formation in the oxidation of PE. *Zs. Fodor, M. Iring* and *F. Tüdős*

The ratio of absorbed O_2 and carboxyl groups formed was studied in LDPE oxidation. It has been found that this ratio is independent of the reaction conditions in a wide region (20–100 kPa O_2 pressure, 90–160°C, and thickness of 20–1170 μm). If the pressure of O_2 was 2,7 kPa, less –COOH formed. A semiempirical mathematical equation was constructed to describe the relationship between the acid content and oxygen consumption.

IRODALOM

[1] *Zs. László-Hedvig, M. Iring, G. Bálint, T. Kelen, F. Tüdős*: Magy. Kém. Folyóirat, *83.* 257. 1977.; J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., *35.* 161. 1979.

[2] *R. Geyer, W. Hagemeyer, A. Stab, H.-D. Bormann*: Chem. Techn. *30.* 198. 1978.

[3] *M. Iring, T. Kelen, F. Tüdős*: Magy. Kém. Folyóirat, *80.* 97. 1974.; Makromol. Chem., *175.* 467. 1974.

[4] *M. Iring, T. Kelen, F. Tüdős*: Magy. Kém. Folyóirat, *81.* 298. 1975.; Eur. Polym. J., *11.* 631. 1975.

[5] *M. Iring, F. Tüdős*: Acta Polymerica, *39.* 19. 1988.

[6] *M. Iring, F. Tüdős, Zs. Fodor, T. Kelen*: Polym. Degrad. Stab., *2.* 143. 1980.

[7] *A.A. Kefeli, Sz.D. Razumovszkij, G.E. Zaikov*: Vüszokomol. Szoegy. *A13.* 803. 1971.

[8] *J.H. Adams*: J. Polym. Sci., *A1.* 8. 1077. 1970.

[9] *I.V. Berezin, B.I. Makalets, L.G. Chuchukina*: Zh. Obshch. Khim., *28.* 2718. 1958.

[10] *I.V. Berezin, A.M. Ragimova*: Zh. Fiz. Khim., *36.* 581. 1962.

[11] *N.I. Mitskevich, B.V. Erofeev, V.A. Lashitskii*: Neftekhimiya, *5.* 381. 1965.

[12] *M. Iring, T. Kelen, Zs. Fodor, F. Tüdős*: Polym. Bull., *7.* 489. 1982.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. VI. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IX. 28.

Molekulamechanikai módszerek szerveskémiai alkalmazása, I.

Kefalospironok cikloaddíciós reakcióinak vizsgálata*

GUNDA Tamás és PITLIK János

MTA Antibiotikumkémiai Kutatócsoport, Kossuth Lajos Tudományegyetem, H-4010 Debrecen, Pf. 70.

Napjainkban mind gyakrabban lehet találkozni a szerveskémiai szerkezetfelderítő munkában a már megszokott spektroszkópiai eljárások mellett különféle elméleti számítási módszerekkel. Ezek közül a molekulamechanikai módszerek használhatóságát kívánjuk néhány példával bemutatni.

Egy molekula szerkezete pontos leírásának, az ezt meghatározó atomi kölcsönhatások elméleti közelítésének egyik útja a különböző kvantumkémiai módszerek alkalmazása. Az *ab initio* módszerek precíz eredményt szolgáltatnak, azonban rendkívüli számolásigényük még manapság is gátat vet akárcsak „normálméretű" szerves molekulák rutinszerű alkalmazásánál (a számítás időigénye a molekula összes vegyértékelektronjai számának kb. 4. hatványával arányos). A szemiempírikus kvantumkémia módszerek (CNDO/2, MNDO, AM1 stb.) viszont átlagos molekuláknál már rutinszerűen használhatók. Nagyobb rendszereknél, pl. gyógyszer–receptor kölcsönhatások tanulmányozásához viszont a mai számítástechnikai lehetőségek még nem elegendőek. Ehhez manapság, gyorsasága miatt, a molekulamechanikai, a szakzsargonban sokszor, röviden csak „force field", „erőtér" néven említett számításokat használják, amelyek természetesen kisebb molekulák konformációjának, az egyes konformerek relatív stabilitásának, termodinamikai paramétereinek kiszámolására is alkalmasak. Az Allinger csoport által kifejlesztett MM módszer mellett[1] több iskola is megalkotott ilyen molekulamechanikai módszereket (MMX-, Tripos-, Amberforce field). Mi a Gilbert–Gajewski féle MMX módszert alkalmaztuk[2], amelynek egyes paramétereit módosítottuk, hogy jobban figyelembe vegye a β-laktám gyűrű különleges geometriáját. Dióhéjban a következőképpen foglalhatjuk össze az erőtéreljárásokat: a molekulamechanika a klasszikus mechanika magas szintre fejlesztett kémiai alkalmazása, amely a molekulát egyszerű harmónikus erők (rugók) által összekapcsolt és deformálható gömbök formájában kezeli. Ezen erőket a klasszikus fizikából jól ismert potenciálfüggvények írják le, s a kötéshosszakat, szögeket, a nyújtó, hajlító stb. erőállandókat úgy határozzák meg, hogy minél pontosabban reprodukálják a szerves molekulák szerkezetét és sztérikus energiáját. Ezeket az összes atomra és kötésre nézve összegezni kell. Az így kapott E_s sztérikus energia tulajdonképpen a molekula szerkezetének az „ideálistól" való eltérését tükrözi, vagyis attól, amikor az összes kötéshossz, -szög stb. értéke éppen a torzulásmentes alapértéknek felel meg. Az erőteret leíró egyenletek a potenciális energiát a kötéshossz, szög, intramolekuláris távolság megváltozásával hozzák kapcsolatba. Egyszerűbb esetekben, mint a kötés megnyúlása (stretching), ezt a klasszikus Hook törvény jól leírja, de bonyolultabb esetekben, mint pl. a nemkötő kölcsönhatások, a kapcsolat nem ilyen egyszerű.

E sztérikus energia komponensei általánosan:

$$E_{steric} = E_{str} + E_{bend} + E_{tor} + E_{cross} + E_{VDW} + E_{electr} + E_{H-bond} \quad (1)$$

Az E_{str} és az E_{bend} a kötéshosszak és kötésszögek normálértéktől való eltéréséből adódó energiát tükrözi:

$$E_{str} = \sum_n \frac{k_i}{2}(l_i - l_i^0)^2 \quad (2)$$

$$E_{bend} = \sum_m \frac{k_m}{2}(\Theta_m - \Theta_m^0)^2 \quad (3)$$

ahol k az erőállandó, l^0 és Θ^0 a feszültségmentes, „ideális" kötéshossz, ill. szög.

Az E_{tor} term a kötések körüli belső rotációkat írja le a megfelelő diéderes szögek függvényében, az alábbi formában:

$$E_{tor} = \sum [\frac{1}{2}V_1(1 + \cos\omega) + \frac{1}{2}V_2(1 - \cos 2\omega) +$$

* Részben elhangzott a VIII. Fermentációs Kollokviumon, Hajdúszoboszló, 1992. ápr. 22–24-én.

$$\frac{1}{2}V_3(1+\cos 3\omega)] \qquad (4)$$

ahol az egyes tagok az egyszeres, kétszeres és háromszoros rotációs energiákat írják le, vagyis a 0°, 90° ill. 120°-nál fellépő potenciális energiamaximumokat. Így pl. a V_2 értéke mindig nagy a kettős kötésnél, tükrözvén a kettős kötés körüli nehéz rotációt. Az egyes módszerekben használt ún. „kereszt" tagok a fentiek kombinációiból adódnak, s a kötéshosszak és szögek együttes, összefüggő változásait írják le.

A nemkötő kölcsönhatások közül E_{VDW} a London-féle diszperziós erők okozta vonzás és a Van der Waals féle taszítás minimummal rendelkező eredőjét tükrözi. A gyakorlatban erre kétféle közelítést használnak, nevezetesen a Lennart–Jones és a Buckingham-féle potenciált:

$$V_{LJ} = A/r^{12} - B/r^6 \qquad (6)$$

$$V_{Buck} = A\exp(B/r) - C/r^6 \qquad (7)$$

A vonzó potenciált mindkettőben az r^6 tag írja le, a taszító termet viszont eltérően kezeli a kétféle potenciálfüggvény. A részletesebb taglalás helyett itt csupán az A tagot emelnénk ki, amelynek az értéke egy egyes atomokra jellemző állandótól függ:

$$A = \sqrt{(\varepsilon_a \varepsilon_b)} \qquad (8)$$

ahol ε az egyes atomok „keménysége, összenyomhatósága", vagyis annak mértéke, hogy milyen gyorsan növekszik a taszítópotenciál a két atom térbeli közelségénél.

Az elektrosztatikus tag az egyes kötés dipólusmomentumok egymásrahatását tükrözi, s többnyire a Jeans egyenlettel írják le:

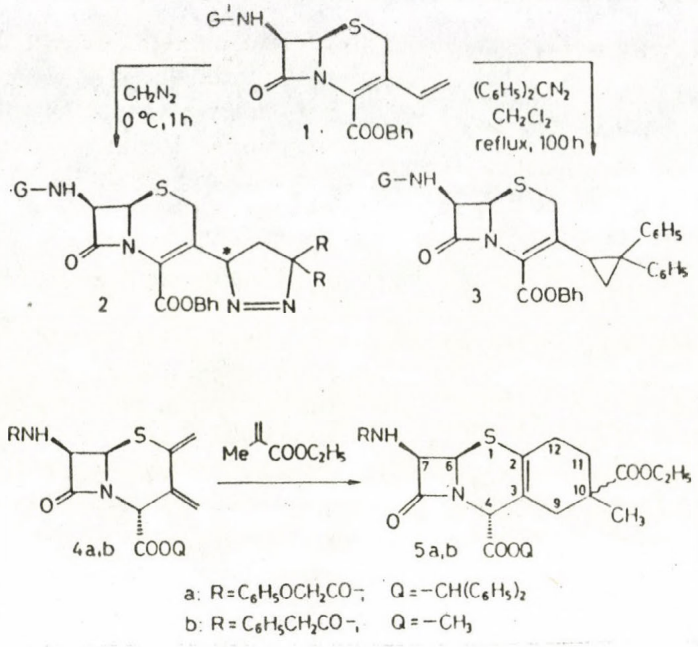
$$E_{electr} = \sum_{i,j} \frac{\mu_i \mu_j}{D r_{ij}^3}(\cos\chi - 3\cos\alpha_i \cos\alpha_j) \qquad (9)$$

A hidrogénkötéseket az egyes erőtérmódszerek különbözőképpen kezelik, vagy az egyszerűbbek el is hanyagolják. Az általunk is használt MMX módszerben[1] az N–H, O–H hidrogénatomok és az O:, N: stb magányos elektronpárjai közti hidrogénhídkötéseket egy $1/r^2$-tel arányos vonzó kölcsönhatással és a kötés dipólusokból eredő töltés–töltés kölcsönhatással írják le (a magányos elektronpárt jellemző pszeudoatom távolsága az anyaatomtól 0,6 Å, VDW sugara 0,2 Å).

Mint említettük, a molekulamechanikai módszerek tisztán a klasszikus mechanikán alapulnak, azonban a π rendszereknél kiegészítésképpen egy egyszerű π-elektron-molekulapálya módszerrel (VESCF) kiszámolják a kötésrendeket és töltéseket, majd ezzel korrigálják az atomtöltéseket, és az l^0 természetes kötéshosszakat, vagy a megfelelő erőállandókat.

A fenti függvényekben szereplő, s egyszerű alapkötésekre meghatározott paraméterekről feltételezzük, hogy érvényesek összetett, bonyolult, kémiailag különféle rendszerekben is (transzferábilitás és additivitás). Minden kölcsönhatást figyelembe véve és összegezve, az egyensúlyi szerkezet megállapítása végett egy iteratív eljárással az egész rendszer energiáját minimáljuk. Ez tulajdonképpen egy $3n-6$ dimenziós hiperfelülethez vezet, sok kisebb-nagyobb lokális és egy globális minimummal — másszóval, a molekula sztérikus energiáját leíró felület egy $3n-6$ dimenziós konformációs hipertérben van kifeszítve, ebben igyekszünk megtalálni az energetikailag legkedvezőbb helyzetet és ebből metsszük ki a minket érdeklő egy vagy néhány változó, pl. diéderes szög leírta egy vagy két dimenziós konformációs térképeket. Manapság e molekulamechanikai módszerekkel egy közepes-kis számítógépen, pl. munkaállomáson „élőben" lehet akár több molekula kölcsönhatását is (enzim–target vagy molekula–oldószer) vizsgálni, de egy kisebb molekula vizsgálatát, egy-egy oldallánc térbeli helyzetének analízisét személyi számítógépen is gyorsan elvégezhetjük.

A módszer viszonylag egyszerű és gyors, viszont néhány pontra ügyelni kell. Az energiaminimálás során a molekula a legközelebbi lokális energiaminimumba „csúszik" bele, ami egyáltalán nem biztos, hogy azonos a molekula globális minimumával. Másszóval, minden értelmes kiindulási konformációra el kell végezni a minimálást, nagy körültekintéssel, hogy elkerüljük a hamis minimumokat. Ez kis molekuláknál könnyen megoldható, nagyobb rendszereknél viszont sokkal problematikusabb, s a globális minimumot kereső mind megfelelőbb és gyorsabb módszerek, algoritmusok keresése jelenleg is sokfelé kutatás tárgya. Másik probléma a parametrizálás, amely új típusú molekulák, kötések vizsgálatánál lép fel.



1. ábra

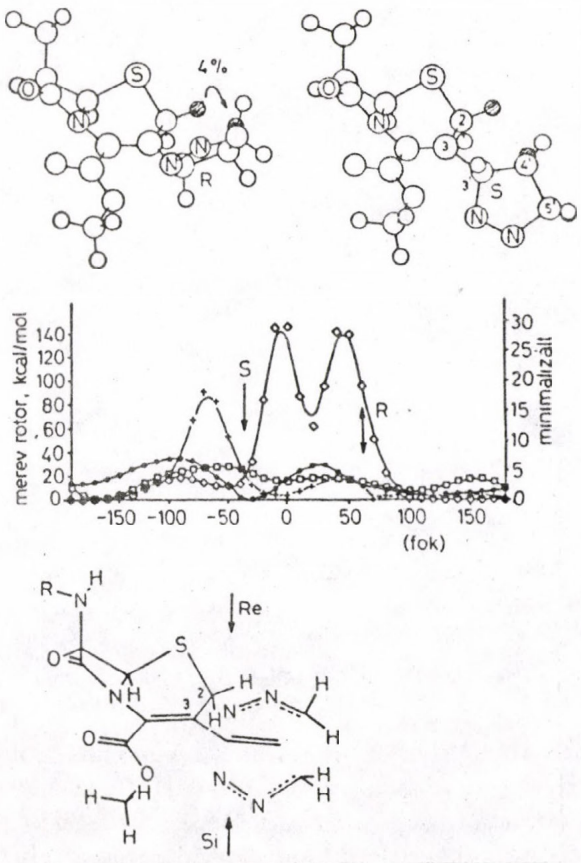
A legegyszerűbb eljárás, ha rokon szerkezetekből és meglevő paraméterekből, konstansokból kiindulva illesztünk egy próbamolekulát a röntgenkrisztallográfiával már meghatározott szerkezethez, majd az így kapott paraméterekkel számoljuk a többi molekulát, de lehetséges kvantumkémiai módszerekkel is illeszteni az MM paramétereket egy-egy új kötéstípushoz.

A következőkben a kefalosporin antibiotikumok köréből vett két példával mutatjuk be a módszer lehetőségeit. Kísérleti munkánkban már régebben foglalkozunk e vegyületek cikloaddíciós reakcióival, mivel így változatos, új gyűrűrendszereket tartalmazó vegyületeket lehet előállítani. A természetes kefalosporinok Δ^3-helyzetű kettős kötése mellé — vagy e helyett — további telítetlen centrumokat lehet a molekulába beépíteni, s ezek igen alkalmasak újabb gyűrűk kialakítására. Ezek közül itt két reakciót emelnénk ki, nevezetesen a 3-vinil-kefalosporinok 1,3-dipoláris cikloaddícióját diazolkánokkal, amelynek során 3-pirazolilkefemek[3], majd másodlagosan 3-ciklopropilkefemek keletkeznek (*2* ← *1* → *3*), valamint a 2,3-dimetilénkefalosporinok Diels–Alder rekcióját (*4* → *5*)[4]. A cikloaddíciós reakciók általában regio- és sztereospecifikusan játszódnak le, vagyis a lehetséges több termék közül reakciómechanikai okok miatt egyesek képződése kitüntetett. Esetünkben mindkét reakcióban új asszimetrikus szénatomok képződnek, ami tovább növeli a lehetséges izomerek számát. Ezért a végtermékek szerkezetének valószínűsítésére több párhuzamos módszert is célszerűnek látszott felhasználni. Az általánosan használt NMR spektroszkópia mellett megpróbálkoztunk a fentebb ismertetett molekulamechanikai módszerek alkalmazásával is.

3-pirazolil- és ciklopropil-kefalosporinok

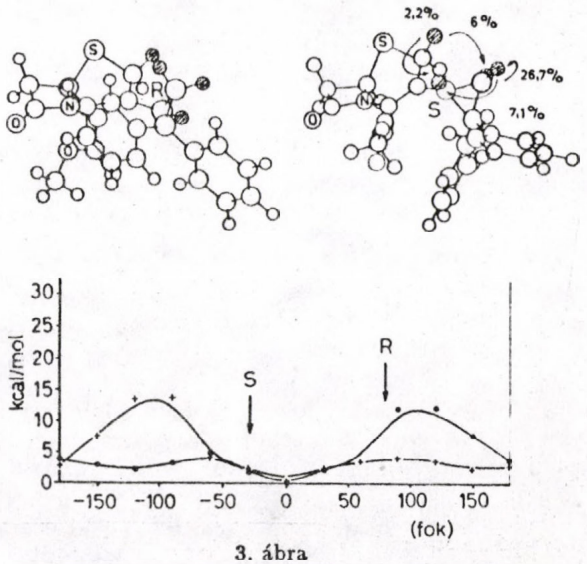
Első kémiai példánkban 3-vinilkefalosporinok *1* és diazoalkánok reakcióit vizsgáltuk. Diazometánnal *1* hidegen is gyorsan reagál és a *2* pirazolin származékot adja, míg a jóval kevésbé reakcióképes difenildiazometánnal enyhe melegítéssel a *3* difenilciklopropilszármazékká alakul[5]. Mindkét esetben egy új aszimmetriacentrum (*) keletkezett, amelynek konfigurációját protonmágneses rezonanciával (^{1}H-NMR) vizsgáltuk. Ennek során a fellépő 4%-os NOE effektus (nuclear Overhauser enhancement) arra utalt, hogy a molekula 2β- és az új pirazolin gyűrű 3' protonja térbelileg közel van (2. ábra). A cikloaddíció során attól függően, hogy a diazoalkán a vinilcsoport *Si* vagy *Re* oldala felől[6] támad (ez jelen esetben a kefalosporin molekula α ill. β oldalának felel meg,) az **S** vagy **R** izomer képződhet. Kérdés, hogy akár az **R**, akár az **S** izomerben el tud-e a pirazolingyűrű akadálytalanul fordulni a 3–3' tengely mentén úgy, hogy a szóbanforgó két proton a NOE effektus jelezte helyzetbe tud kerülni?

Egy adott kötés körüli forgatás elvégezhető az ún. merev rotor módszerrel, vagyis ilyenkor a molekula két felét merev egészként kezeljük. Ez



2. ábra
3-(3'-(RS)-pirazolil)kefem rotációja a 3–3' kötés körül.
+ S – merev rotor □ S – minimalizált
◇ R – merev rotor • R – minimalizált

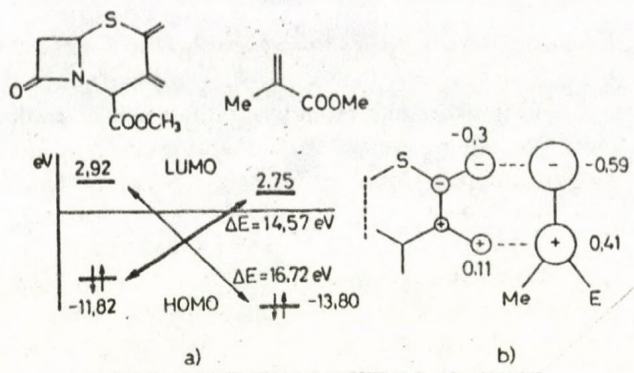
igen gyors, de egyszersmind durva módszer. Miként a 2. ábra grafikonjából látszik, az észtercsoport látszólag igen nagy ellenállást fejt ki a pirazolincsoport rotációjánál. A NOE effektus megkívánta 2–3–3'–4' diéderes szöget a két izomernél a nyilak mutatják. Eszerint az **R** izomernél a kívánt konformáció gyakorlatilag nem jöhet létre, energetikailag igen kedvezőtlen, míg az **S** izomernél ilyen akadály nincs. Ha azonban a rotációt minden egyes lépésnél energiaminimálással kötjük össze — vagyis figyelembe vesszük, hogy a molekula egyes részei deformálódva igyekeznek elkerülni az atomok túlzott térbeli közelségét — kiderül, hogy a NOE effektus megkívánta konformációban a két izomer közti sztérikus energiakülönbség alig néhány tized kcal/mol, (4,8 ill. 5.0 kcal/mol). Másrészt az energiagörbe igen lapos, vagyis szobahőmérsékleten mindkét izomer gyakorlatilag szabadon körberotálhat. Így legfeljebb azt jelenthetjük ki, hogy az NMR mérés mutatta térbeli helyzet az **S** izomer esetén valamivel valószínűbb, mint az **R** izomer esetén. Ez egyúttal jó példa arra, hogy a kellő óvatosság és körültekintés mennyire szükséges, mivel a különböző közelítések erősen eltérő eredményt szolgáltathatnak. A merev rotor közelítés gyakorlatilag csak arra jó, hogy megkeressük pl. egy oldallánc forgatásakor a fizikailag értelmes diéderes szögeket, majd csak ezek környékén végezzünk időigényesebb teljes minimálást.



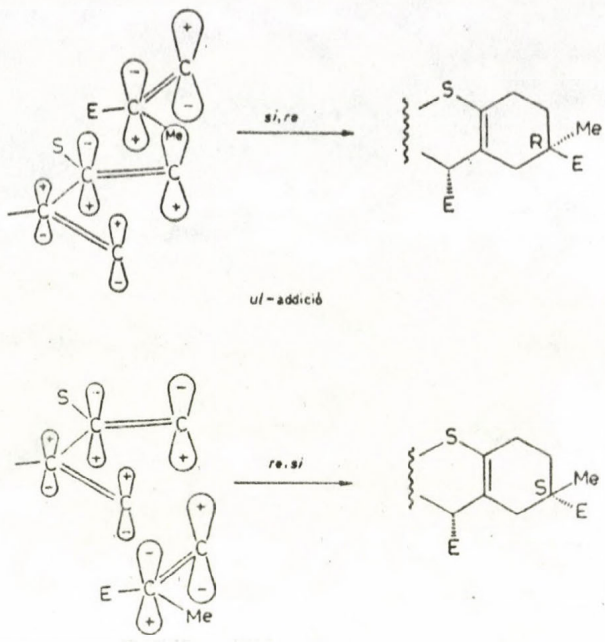
3. ábra
6 **R** és **S** konfigurációja a megfigyelt NOE értékeknek megfelelő konformációban, valamint a ciklopropán gyűrű forgatásakor fellépő energiaviszonyok.
• 3'–**R** + 3'–**S**

Más az eset a *6* difenilciklopropil-származéknál (3. ábra). Itt a két fenilcsoport már komolyabban akadályozza a ciklopropilgyűrű forgását. A merev rotáció lehetetlen, a minimált esetben is kifejezett energiagát adódik. Miként az ábrán is látható, itt négy proton között lép fel NOE effektus, a kefem-váz 2β-protonja a ciklopropángyűrű két másik protonjával kerül térbeli közelségbe, ami sokkal szigorúbb térbeli elrendeződést kíván, mint az előző eset. Létrejötte kifejezetten kedvezményezettebb az S izomer esetén. Így igen nagy valószínűséggel kijelenthetjük, hogy a diazoalkán támadása a *Si* oldalról a legvalószínűbb, s eredményül a 3'-S-difenilciklopropil származék képződött.

Következő példánkban a 7 2,3-dimetilénkefem származék és etil-metakrilát Diels–Alder reakcióját vizsgáltuk. A cikloaddíció során elvileg négy termék képződhet, aszerint, hogy az új gyűrűben a metil- és karbetoxicsoport a 10-es vagy 11-es szénatomhoz kapcsolódik, s ezen belül melyik csoport van α ill. β helyzetben — másszóval tisztázni, ill. indokolni kellett a reakció regio- és sztereospecifitását. A konkrét kísérleti munkában csak egy főtermék képződött, ez kétszeres oszlopkromatográfiával volt elválasztható két,



4. ábra



5. ábra

Az ábrán az *endo* konfigurációnak megfelelő helyzetek vannak feltüntetve, az *exo* konfigurációnak megfelelő *re,re* és *si,si* esetben E és Me helyzete értelemszerűen felcserélt.

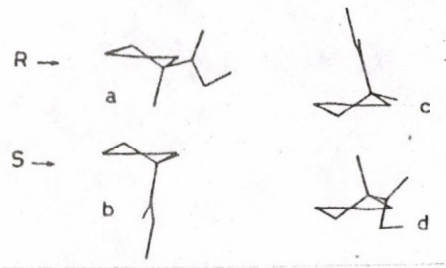
összesen néhány százaléknyi mennyiségben jelenlevő és szétválaszthatatlan minor komponenstől.

Az első kérdés eldöntésére gyakran sikeresen alkalmazható a frontális molekula orbitál elmélet (FMO), amelyben a reagáló anyagok HOMO–LUMO pályának szimmetria- és előjelviszonyai alapján elemzik a reakció térbeli, energetikai viszonyait[6]. Elektrociklikus reakcióknál az egyik reagens legmagasabban betöltött π-orbitálja (HOMO) és a másik reagens legalacsonyabb üres molekulaorbitálja (LUMO) „reagál". A két lehetséges variáció közül a kisebb energiájú valósul meg. CNDO/2 módszerrel kiszámolva az egyes molekulapályák energiáját, a viszonyok az 4a. ábrán láthatók (a számítások gyorsítása végett egy egyszerűsített kefem struktúrával dolgoztunk, ez azonban gyakorlatilag nem befolyásolja a két konjugált kettőskötés π orbitáljainak energiáját. Gyakorlatilag ugyanerre az eredményre vezetett geometriaoptimálással az MNDO módszer is). Esetünkben a dién HOMO kapcsolódik a metakrilát LUMO-val. E két molekulaorbitál pályakoefficiensei szerint a 4b. ábrán látható kölcsönhatás az energetikailag kedvezőbb (az azonos előjelű orbitálok átfedése hoz létre kötő átfedést, másrészt a nagyobb absz. koefficiensű pálya a nagyobbal, kisebb a kisebbel kapcsolódik). Így mindenképpen valószínű, hogy a 10-es atomhoz kapcsolódik a metil- és az észtercsoport, azonban a konkrét térkémiai viszonyok még nyitottak, mivel — miként az az 5. ábrán is látszik — a cikloaddíció lejátszódhat az α és a β oldal felől indulva is: másszóval, a *si,re* és *re,si ul*-addíció* a sztereokémiailag ellentétes két termékhez vezet (5. ábra).

Ezen túlmenően mind az **R**, mind az **S** vegyület ciklohexéngyűrűje két-két félszék konformációban létezhet, amint ez a 6. ábrán látható. A Diels–Alder reakciókban az *endo* átmeneti állapot kedvezményezettségét a másodlagos pályakölcsönhatásokkal magyarázzák[6b]. Ez ill. a HOMO–LUMO kölcsönhatás vizsgálata nem ad feleletet viszont arra, hogy a kétféle *endo*-kölcsönhatás közül melyik valósulhat meg nagyobb valószínűséggel. A vizsgált Diels–Alder reakció lehetséges átmeneti állapotainak az elvégzett MMX számítás szerinti sztérikus energiái az alábbiak:

	$E_{TS,gasph.}$ (kcal/mol)
si,si–exo	49,8
si,re–endo	48,5
re,si–endo	49,7
re,re–exo	49,9

* Ha egy dién 1-es vagy 4-es atomja szubsztituált, a cikloaddíció során egy új királis atom alakul ki. A relatív topicitás jelzésére így használható a *re* vagy *si* megkülönböztetés. Esetünkben e két atom szubsztituálatlan, ezért a diasztereotóp oldalak megkülönböztetéséül a kefem 2-es és 3-as atomjához viszonyítunk. Ekként a kefem molekula α oldala *re,re* ill. csak az új kiralitás centrummal szomszédos atomot figyelembe véve *re*. A metakrilsav molekulát is tekintetbe véve, a cikloaddíció relatív topicitására így alakul ki az 5. ábra *ul* („unlike") addíciója, amely igen gyakran jellemző a $_2\pi_s + _4\pi_s$ *endo* cikloaddíciókra.



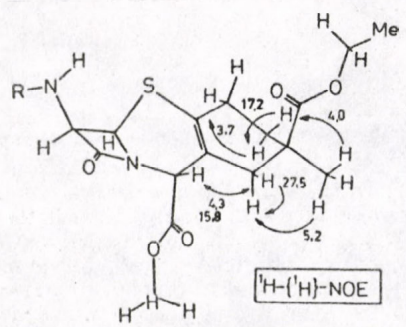
6. ábra

Az *5* cikloaddukt 10(R) és 10(S) izomerjének két-két konformerje. A jobb láthatás kedvéért csak a ciklohexén gyűrű van ábrázolva, a β-laktám gyűrű síkja felől nézve.

Relatív MMX energiák ($E - E_{min}$) [kcal/mol]:

a = 8,6 c = 0,0
b = 1,0 d = 1,1

vagyis a molekulamechanika szerinti sztérikus energiaviszonyok szintén az *endo*-termékeknek kedveznek (oldószerhatásokat nem vettünk figyelembe; nagyobb dielektromos állandójú oldószer használata kedvezhet az *exo*-folyamatnak)[7]. Az átmeneti állapoton túlmenően a két *endo* végtermék két-két konformációjára, tehát összesen négy állapot mindegyikére is elvégeztük az MMX számításokat. Ezek közül az *a* energetikailag kifejezetten kedvezőtlen, a másik három sztérikus energiája egymáshoz közeli és mintegy 7–8 kcal/mol-lal kisebb. Az utólagos NMR NOE mérések szerint (7. ábra) az új gyűrű protonjai között mért kölcsönhatások megfelelnek a minimális energiájú *c* izomernek ill. konformernek, s ehhez éppen a folyamattal létrejött legkisebb energiájú átmeneti állapot vezetett. Látható, hogy ennél a példánál a molekulamechanikai közelítés azonos eredményt adott a kísérletileg kapott térszerkezettel.



7. ábra

Összefoglalás

3-Pirazolino-kefemek (*2*), 3-difenilciklopropil-cefemek (*3*) és ennek Diels–Alder adduktja (*5*) konfigurációját tanulmányoztuk MMX molekulamechanikai és ^{1}H-{^{1}H}NME NOE módszerrel. Ezek szerint *2*-ben a 3-pirazilino gyűrű majdnem szabadon rotálhat, s nem rendelhető hozzá egy kitüntetett térállás, így a pirazolin gyűrű 3'-as atomjának a konfigurációja sem állapítható meg egyértelműen. *3* esetén a rotáció már gátolt, s az S izomer alacsonyabb energiájú konformerje megfelel a mért NOE effektushoz rendelhető elrendeződésnek. Az *5* képződésénél tapasztalt regioszelektivitás összhangban van a frontális molekulapályák elméletével, s a lehetséges termékek ill. konformerjeik közül a *si,re ul* addícióval kapott felel meg az NMR ill. MMX adatok alapján várható terméknek.

Molecular mechanics in organic chemistry, I. Cycloaddition reactions of cephalosporins. *T. Gunda* and *J. Pitlik*

The configurations of 3-pyrazolino-cefems (*2*), 3-diphenylcyclopropyl-cefems (*3*) and the Diels–Alder adduct (*5*) were studied by MMX force field method and ^{1}H-{^{1}H}NMR NOE effects. The pyrazolino ring in 2 rotates nearly freely and MMX cannot predict which is the preferred configuration, but in *3* the rotation is already restricted and a low energy conformer of the S isomer fits well to the NOE data. In *5*, the regioselectivity corresponds to the FMO theory. Of the two possible products and their conformers the structure possessing the minimum steric energy is corroborated by the ^{1}H-{^{1}H}NOE data, and, in turn, the gas phase transition state MMX energy of the *si,re ul*-addition leading to this endo adduct has also a slight preference over the other possibilities.

IRODALOM

1 *U. Burkert, N.L. Allinger*: Molecular Mechanics. ACS Monograph 177, American Chemical Society, 1982.

2 *J.J. Gajewski, K.E. Gilbert, J. McKelvey*: "MMX an Enhanced Version of MM2", in Advences in Molecular Modelling, p. 65, vol. 2. (ed. D. Liotta), Jai Press Inc., 1990.

3 *J. Pitlik, T.E. Gunda, I. Miskolczi*: J. Hetero. Chem., *27*. 1281. 1990.

4 *T.E. Gunda*: Liebigs Ann. Chem. 311. 1990.

[5] E diasztereoszelektív ill. új kiralitáscentrum keletkezésével járó reakciókban a partnerek közeledésétől függő, és a végtermék konfigurációját megszabó relatív topicitást a Sebach-Prelog konvenció szerint tárgyaljuk, ld. *D. Seebach* and *V. Prelog*: Angew. Chem. *82.* 696. 1982.

[6a] *K.N. Houk* in "Pericyclic Reactions" (eds. A.P. Marchand and R.E. Lehr), vol 2. chapter 4. Academic Press, 1977;

[6b] *I. Fleming*: "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, 1976.

[7] A Diels–Alder reakciók molekulamechanikai és molekulapálya elméleti tárgyalásáról összefoglaló munka gyanánt ld. lit. 3-ban *J.J. Dannenberg*: "The Molecular Orbital Modeling of Free Radical and Diels–Alder Reactions", p.2.

Debrecen, KLTE, MTA Antibiotikumkémiai Kutatócsoport
Érkezett: 1992. VI. 11.
Közlésre elfogadtuk: 1992. X. 2.

A gyökös polimerizáció kinetikája, LV.*

A p-metil-sztirol oldószeres polimerizációjának vizsgálata

GYÖNGYHALMI Ida, NAGY András és FÖLDES-BEREZSNICH Tamara
MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

TÜDŐS Ferenc
ELTE Kémiai Technológia Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf.32. és MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Előző közleményünkben[1] beszámoltunk a p-metil-sztirol (pMS) gyökös tömbpolimerizációjával kapcsolatos vizsgálatainkról. Megállapítottuk, hogy a p-metil-sztirol polimerizációjának bruttó sebességi állandója (K) gyakorlatilag megegyezik a sztirolra azonos körülmények között mért értékkel, s az inhibíciós módszerrel mért iniciálási sebességi állandók közötti különbség sem jelentős. Ugyanakkor a vinil-toluolnak nevezett p-metil-sztirol/m-metil-sztirol elegy polimerizációja közel 20%-kal gyorsabban megy végbe, s a tömbpolimerizációban mért iniciálási sebességi állandó mintegy 40%-kal nagyobb, mint sztirol ill. pMS esetében.

Jelen közleményünkben a p-metil-sztirol benzolban végzett oldószeres polimerizációjával kapcsolatos vizsgálatainkat ismertetjük.

Kísérleti rész

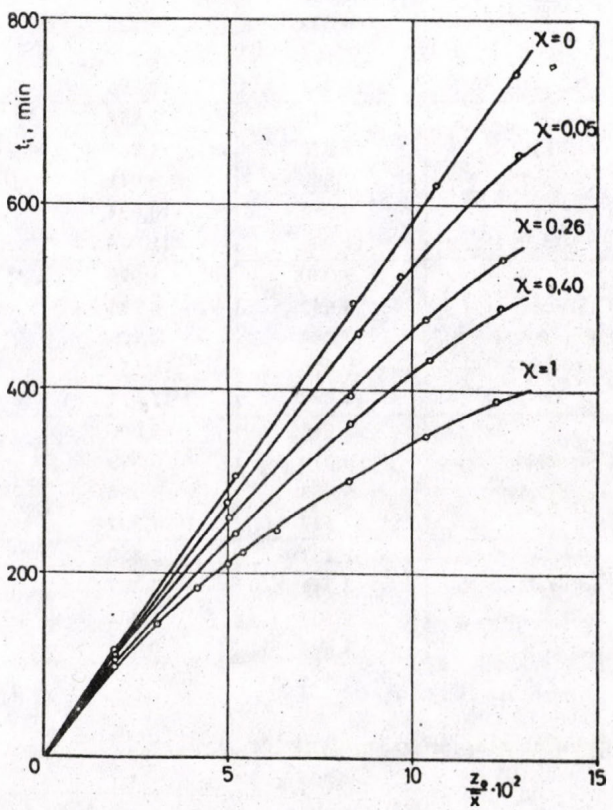
A kísérletekben használt monomert, AIBN iniciátort és a trifenil-verdazil (TPV) inhibitort a korábban leírt módon[1], az oldószerként használt benzolt az irodalomból ismert eljárás szerint[2] tisztítottuk.

A polimerizációkinetikai méréseket dilatometriás módszerrel végeztük 50°C-on, zárt ampullákban, nitrogénatmoszférában, előzetes oxigénmentesítés után[1].

Kísérleti eredmények és értékelésük

Az oldószer hatása az iniciálás sebességére a pMS/Bz/AIBN/50°C rendszerben

Előző közleményünkben részletesen ismertettük az iniciálási sebességi állandó ($2k_i f$) meghatározását inhibíciós módszerrel. Inhibitorként trifenil-verdazil (TPV) stabilis szabad gyököt használtunk az oldószeres vizsgálatokban is. Az 1. ábrán a pMS móltörtjének (χ_{pMS}) különböző értékeinél kapott $t_i = f(z_0/\bar{x})$ összefüggéseket mutatjuk be, ahol t_i az inhibíciós idő, z_0 az inhibitor kezdeti koncentrációja, $\bar{x}$ az iniciátor átlagos koncentrációja az inhibíciós idő alatt. Az 1. ábrából látható, hogy a függvény a teljes koncentrációtartományban eltér a lineáristól, azaz az inhibitor és a monomer közötti mellékreakcióval még kis monomerkoncentrációknál is számolni kell. Az iniciálás sebességi állandóját a mellékreakciót figyelembe vevő, linearizált közelítő



1. ábra
Az inhibíciós idő függése az inhibitor kezdeti koncentrációjától különböző monomerkoncentrációknál a pMS/Bz/AIBN/TPV/50°C rendszerben.

* Előző közlemény: [1]

1. táblázat

A pMS/Bz/AIBN/50°C polimerizációs rendszerek inhibíciókinetikai adatai ($x_0 \approx 0{,}1$ mol/l)

	$z_0 \cdot 10^3$ (mol/l)	$\frac{z_0}{x_0} \cdot 10^2$	t_i (min)	$(\frac{z_0}{x_0 t_i})^{3/2} \cdot 10^6$	$2k_1 f \cdot 10^4$ (min^{-1})
	1,961	1,997	116	2,259	
A sorozat	4,841	4,930	277	2,374	
$\chi = 0{,}0491$	8,129	8,278	460	2,414	1,715
	9,166	9,334	523	2,384	
	11,725	11,940	655	2,461	
	3,052	3,096	170	2,458	
B sorozat	4,050	4,133	224	2,502	
$\chi = 0{,}156$	5,048	5,127	275	2,545	1,730
	7,105	7,208	375	2,662	
	10,201	10,355	514	2,859	
	1,923	1,958	110	2,375	
C sorozat	4,873	4,961	259	2,671	
$\chi = 0{,}256$	7,899	8,041	394	2,916	1,693
	9,856	10,034	476	3,060	
	11,800	12,016	543	3,290	
	1,930	1,976	105	2,582	
D sorozat	4,952	5,089	242	3,050	
$\chi = 0{,}403$	7,886	8,105	364	3,323	1,775
	9,876	10,150	431	3,614	
	11,648	11,971	488	3,842	
	1,985	2,090	110	2,619	
E sorozat	3,019	3,178	156	2,908	
$\chi = 0{,}499$	5,088	5,356	245	3,232	1,743
	7,127	7,502	320	3,590	
	2,292	2,339	114	2,939	
F sorozat	3,241	3,307	154	3,147	
$\chi = 0{,}748$	4,304	4,392	200	3,254	1,834
	5,894	6,014	253	3,665	

egyenlet alapján számoltuk[3,4]:

$$\left(\frac{z_0}{x_0 t_i}\right)^{3/2} =$$

$$= (2k_1 f)^{3/2}\left[1 + 0{,}740\left(\frac{2k'm - k_1}{2k_1 f}\right)\frac{z_0}{x_0}\right], \quad (1)$$

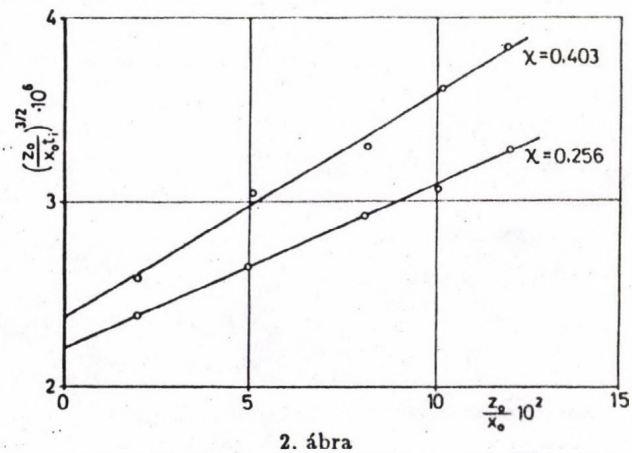
ahol k_1 az iniciátor bomlásának, k' pedig a mellékreakciónak a sebességi állandója, f a gyökhasznosítási tényező, x_0 a kezdeti iniciátorkoncentráció, m a monomer koncentrációja.

A 2. ábrán két monomerkoncentrációnál mutatjuk be a kiértékelés módját, az 1. táblázat adatai alapján.

Az (1) összefüggés alapján a

$$\left(\frac{z_0}{x_0 t_i}\right)^{3/2} = f\left(\frac{z_0}{x_0}\right)$$

függvény tengelymetszete $(2k_1 f)^{3/2}$, amelyből az iniciálási sebességi állandó $(2k_1 f)$ számolható.



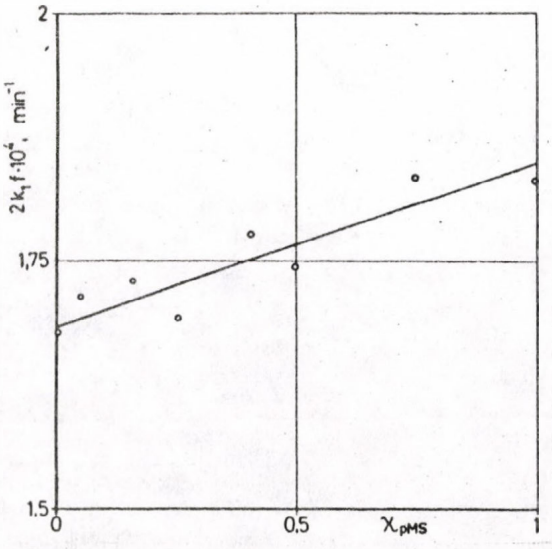
2. ábra

Az iniciálás sebességi állandójának meghatározása az (1) összefüggés alapján a pMS/Bz/AIBN/TPV rendszerben.

A tengelymetszetet a mérési adatokból a legkisebb négyzetek módszerével számoltuk. Hasonló módon értékeltük a többi hígításnál kapott mé-

2. táblázat
Az iniciálás sebességi állandója a monomer móltörtjének függvényében

χ_{pMS}	$2k_1f \cdot 10^4$ (min^{-1})
0,049	1,715
0,156	1,730
0,256	1,693
0,403	1,775
0,499	1,743
0,748	1,834
1,000	1,832 [1]



3. ábra
Az iniciálás sebességi állandója a monomer móltörtjének függvényében a pMS/Bz/AIBN/TPV rendszerben (kihúzott vonal: a (2) összefüggés alapján).

rési adatokat is. Eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze és a 3. ábrán mutatjuk be.

A 3. ábra szerint az iniciálási sebességi állandó benzolos oldatban kismértékben függ a monomer koncentrációjától. A változást egyenessel közelítettük, felhasználva a benzolban, azaz $\chi = 0$ koncentrációnál általunk mért $2k_1f = 1{,}66 \cdot 10^{-4}$ min^{-1} értéket, amely az irodalomban található $1{,}58 \pm 0{,}08 \cdot 10^{-4}$ min^{-1} értékkel[3,5] jó egyezést mutat. A mérési pontokat leíró egyenes a legkisebb négyzetek módszerével számolva:

$$2k_1f \cdot 10^4 = 1{,}684 + 0{,}163 \cdot \chi_{pMS} min^{-1} \quad (2)$$

A fenti lineáris egyenlettel kapott értékek a kísérleti hibahatáron belül (±2%) egyeznek a kísérletei adatokkal.

Az oldószer hatása a polimerizáció sebességére

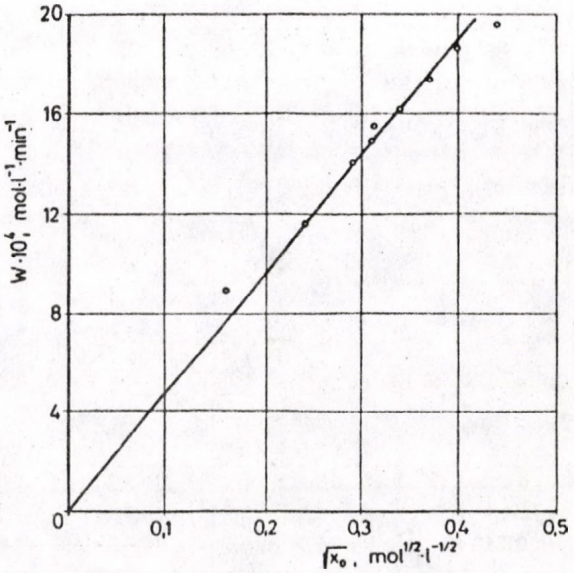
A p-metil-sztirol gyökös polimerizációjának bruttó sebességét (W_{stac}) az iniciátor- és a monomerkoncentráció függvényében tanulmányoztuk.

A stacionárius sebességet leíró klasszikus sebességi egyenlet homopolimerizációban

$$-\frac{dm}{dt} = W_{stac} = K\sqrt{x} \cdot m \quad (3)$$

$$K = k_2\sqrt{\frac{2k_1f}{k_4}} \quad (4)$$

ahol K a polimerizáció bruttó sebességi állandója, amely tartalmazza (4) szerint az elemi reakciók, a láncnövekedés (k_2), a lánczáródás (k_4) és az iniciálás sebességi állandóját, x az iniciátor, m a monomer koncentrációja.



4. ábra
A polimerizáció bruttó sebessége $\sqrt{x_0}$ függvényében $\chi_{pMS} = 0{,}312$ ($m_{pMS} = 2{,}949$ mol/l) monomerkoncentrációnál a pMS/Bz/AIBN/50°C rendszerben.

Több kiindulási monomerkoncentrációnál vizsgáltuk az iniciátorkoncentráció hatását a polimerizáció bruttó sebességére. A 4. ábrán példaképpen $\chi_{pMS} = 0{,}312$, azaz $m_{pMS} = 2{,}949$ mol/l monomerkoncentrációnál mutatjuk be a $W_{stac} - \sqrt{x_0}$ függvényt. Mérési adataink szerint, a tömbpolimerizációhoz hasonlóan, a polimerizáció sebessége a (3) egyenletnek megfelelően benzolos oldatban is egyenesen arányos az iniciátorkoncentráció négyzetgyökével.

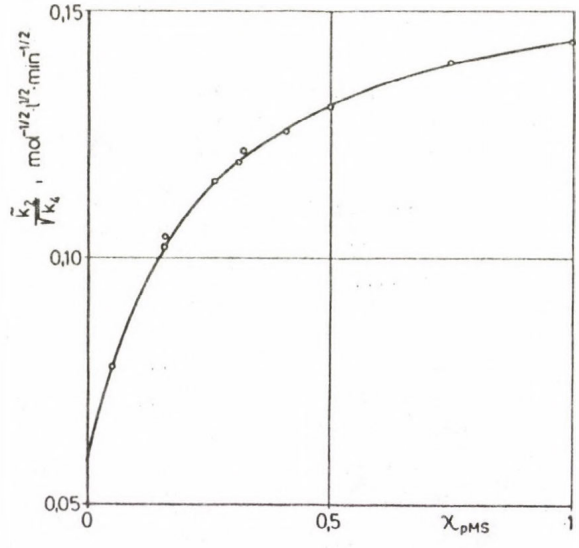
Különböző hígításokban határoztuk meg a polimerizáció bruttó sebességét, és azt tapasztaltuk, hogy a bruttó sebesség a monomerkoncentráció ill. az iniciálási sebesség változását meghaladó mértékben csökken a hígítással, azaz a (3) egyenlet m-re nézve nem írja le helyesen a kísérleteket, a tapasztalt jelenség tehát ellentmondásban van a klasszikus kinetikai leírással.

3. táblázat

A pMS/Bz/AIBN/50°C polimerizációs rendszer kinetikai adatai

χ_{pMS}	m_0 (mol/l)	$K \cdot 10^3$ ($mol^{-1/2}l^{1/2}min^{-1}$)	$2k_1 f \cdot 10^4$ (min^{-1})	$(k_2/\sqrt{k_4})$ ($mol^{-1/2}l^{1/2}min^{-1/2}$)
0,049	0,523	1,016	1,692	0,0781
0,151	1,528	1,342	1,709	0,1027
0,156	1,580	1,369	1,709	0,1047
0,255	2,483	1,520	1,726	0,1157
0,307	2,902	1,574	1,734	0,1195
0,312	2,949	1,605	1,735	0,1219
0,403	3,670	1,660	1,750	0,1255
0,496	4,386	1,733	1,765	0,1304
0,748	6,000	1,877	1,806	0,1397
1,000	7,366	1,952	1,847	0,1436

A jelenség oka a bruttó sebességi állandó, azaz az elemi reakciók sebességi állandóinak oldószerfüggésében keresendő[6]. A 3. táblázatban a vizsgált monomer móltörteknél meghatározott bruttó sebességi állandót, a (2) egyenlet alapján számolt iniciálási sebességi állandót és az ezek ismeretében kiszámítható $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ hányadost tüntettük fel.



5. ábra

A $k_2/\sqrt{k_4}$ hányadosok a pMS móltörtjének függvényében. Kihúzott vonal: a (7) egyenlet alapján kapott görbe a (8) paraméterekkel.

A 3. táblázat adatai alapján az 5. ábrán a $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ értékeket mutatjuk be a monomer móltörtjének függvényében. A táblázat és az ábra azt mutatja, hogy a vizsgált mérési tartományban a $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ érték közel kétszeresére nő, tehát az oldószer a láncnövekedési és/vagy a lánczáródási reakcióra gyakorol hatást. A jelenség értelmezésére három elmélet található az irodalomban: a diffúziós elmélet[7–10], az elektron donor—akceptor (EDA) elmélet[11–14] és a forró gyök elmélet[15].

A diffúziós elmélet a *lánczáródási* állandó viszkozitásfüggésével magyarázza a tapasztalt jelenséget. Az elmélet szerint a lánczáródási lépés diffúziókontrollált folyamat, a polimerizáció lánczáródási sebességi állandója fordítottan arányos a rendszer kezdeti viszkozitásával. Ebből következően a bruttó sebességi állandó egyenesen arányos a viszkozitás négyzetgyökével. A vizsgált rendszerben a benzol oldószer viszkozitása 50°C-on 0,442 cP[16]. A p-metil-sztirol viszkozitását Ubbelohde viszkoziméterben, a benzolra vonatkoztatott relatív kifolyási idők alapján határoztuk meg 50°C-on. A mért érték 0,575 cP. A tiszta oldószer és a monomer viszkozitásának különbségéből $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ értékében kb. 15%-os csökkenés várható a monomerkoncentráció csökkenésével a teljes koncentrációtartományban. A kísérletileg észlelt közel 50%-os sebességcsökkenés tehát nem vezethető vissza a viszkozitásnak a lánczáródási sebességi állandóra gyakorolt hatására.

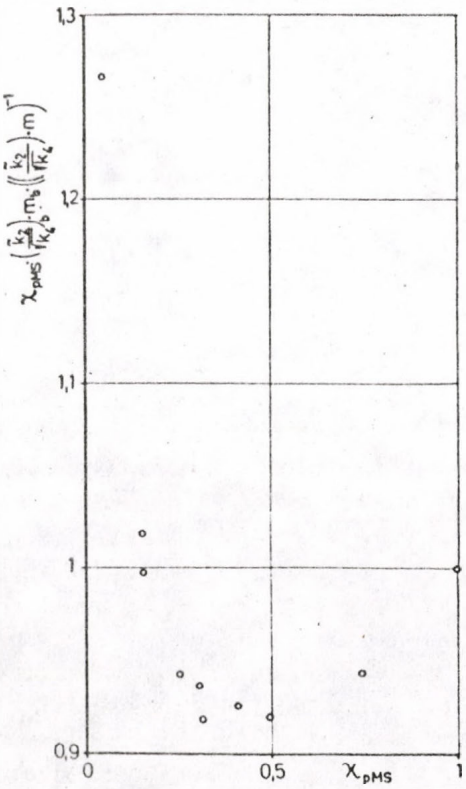
Az EDA komplexek elmélete szerint — mint azt a [17,18] közleményben kimutattuk — ha a polimer gyökök az oldatban a monomer és az oldószer molekuláival alkotott komplexben léteznek ill. lépnek *láncnövekedési* reakcióba a monomermolekulával, akkor érvényes a

$$\chi_M \frac{m_b}{\Phi_{korr} \cdot m} = \left(1 - \frac{\tau_S}{\tau_M}\right) \chi_M + \frac{\tau_S}{\tau_M} \qquad (5)$$

egyenlet, amely a χ_M monomermóltörtre nézve lineáris. A τ_S és a τ_M a polimer gyök oldószerrel ill. monomerrel alkotott komplexének átlagos élettartamát jelöli[11,14], a b index a tömbpolimerizációra utal, a Φ_{korr} pedig a $\Phi = K/K_b$ definícióból az iniciálási sebességi állandó figyelembevételével származtatott mennyiség:

$$\Phi = \frac{K}{K_b} = \frac{k_2/\sqrt{k_4} \cdot \sqrt{2k_1 f}}{(k_2/\sqrt{k_4})_b (\sqrt{2k_1 f})_b} =$$

$$= \Phi_{korr} \frac{\sqrt{2k_1 f}}{(\sqrt{2k_1 f})_b} \qquad (6)$$



6. ábra

A pMS/Bz/AIBN/50°C rendszer kinetikai adatai az (5) egyenlet szerinti ábrázolásban.

A 6. ábrán az (5) egyenletnek megfelelően ábrázoltuk mérési adatainkat. Az ábrából kitűnik, hogy az adatok szignifikáns, nemlineáris függést mutatnak, azaz az EDA komplexek elmélete alapján nem értelmezhetők. Ez a tapasztalatunk megegyezik a sztirolra és különböző akrilátokra vonatkozó korábbi megállapításainkkal[17,19]. A p-metil-sztirol/benzol rendszerre kapott adatok képe minimumgörbe, hasonlóan a sztirol/benzol és sztirol/dimetil-formamid rendszerekhez[17], míg akrilátok esetében a görbék szélsőértéket nem mutatnak.

A forró gyök elmélet[15] szerint a polimerizáció *láncnövekedési* lépésében a polimerizációs hőt és az aktiválási energiát tartalmazó, vibrációsan gerjesztett ún. forró gyökök keletkeznek, amelyek vagy további monomermolekulával reagálnak láncnövekedési lépésben, vagy elveszítik többlet energiájukat az oldószer- és monomermolekulákkal ütközve (dezaktiválás), és hideg gyökként reagálnak a következő láncnövekedési lépésben. A kétféle láncnövekedési lépés különböző sebességgel megy végbe, a láncnövekedést leíró sémában tehát meg kell különböztetni a két, k_2 ill. k_2^* sebességi állandójú folyamatot. A polimerizáció sebességét leíró egyenletben figyelembe kell venni a monomerrel és oldószerrel történő dezaktiválódási reakciókat, amelyek sebességi állandója k_7^* és $k_7'^*$. Az elmélet szerint a $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ hányados hígításfüggése:

$$\tilde{k}_2/\sqrt{k_4} = k_2/\sqrt{k_4} \left\{ 1 + \frac{1}{\gamma + \gamma' \cdot \frac{s}{m}} \right\} \qquad (7)$$

ahol $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ az adott hígításnál mért (aktuális), $k_2/\sqrt{k_4}$ a végtelen hígításra extrapolált érték,

$$\gamma = \frac{k_7^*}{k_2^*} \quad \text{és} \quad \gamma' = \frac{k_7'^*}{k_2^*}$$

pedig az ún. dezaktiválódási paraméterek. Kísérleti adatainkat a (7) egyenlet alapján is kiértékeltük. Nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével meghatároztuk az egyenlet paramétereit:

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_4}} = 0{,}0579 \quad \text{mol}^{-1/2}\text{l}^{1/2}\text{min}^{-1/2} \qquad (8)$$

$$\gamma = 0{,}678;$$
$$\gamma' = 0{,}110.$$

A mérési pontjainkra a fenti paraméterekkel illesztett görbét az 5. ábrán kihúzott vonallal mutatjuk be.

A (8) paraméterekkel kiszámoltuk a mérési pontokban az elméleti és a mért érték különbségét. Az egyedi mérések eltérése nem haladja meg a ±1,5%-ot, az eltérések abszolút értékeinek átlaga 0,602±0,355%.

Annak egyértelmű eldöntésére, hogy a hígítás hatására melyik elemi folyamat sebességi állandója változik, meghatároztuk a láncnövekedési és a lánczáródási sebességi állandó abszolút értékét, forgószektoros polimerizáló berendezés segítségével. A forgószektoros berendezés felépítését, a mérési eredmények kiértékelésének módját és a hibaszámítás részleteit korábbi közleményeinkben ismertettük[20,21]. A forgószektoros berendezésben nemstacionárius körülmények között a növekvő polimer gyökök átlagos élettartama (τ) határozható meg. Ennek, valamint a folyamatos megvilágítás alatt mért stacionárius polimerizációsebességnek (W_{st}) az ismeretében a $\tilde{k}_2/k_4$ hányados számolható:

$$\tilde{k}_2/k_4 = \frac{W_{st}}{m} \cdot \tau \qquad (9)$$

A $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ és a $\tilde{k}_2/k_4$ hányadosok ismeretében kiszámolhatjuk az abszolút sebességi állandókat. Eredményeinket a következő táblázatban foglaljuk össze.

4. táblázat

A pMS/AIBN-benzoin/Bz/50°C rendszer kinetikai adatai

χ_{pMS}	m_0 (mol/l)	$\frac{\tilde{k}_2}{\sqrt{k_4}}\cdot 10^2$ ($mol^{-1/2}l^{1/2}s^{-1/2}$)	$\frac{\tilde{k}_2}{k_4}\cdot 10^6$	$\tilde{k}_2$ ($l\cdot mol^{-1}s^{-1}$)	$k_4\cdot 10^7$	$\left\|\frac{\bar{k}_4-k_4}{k_4}\right\|\cdot 10^2$ (%)	$(\tilde{k}_2)_{szám}=(\frac{\tilde{k}_2}{\sqrt{k_4}}\sqrt{\bar{k}_4}$ ($l\cdot mol^{-1}s^{-1}$)
0,147	1,49	1,315	1,211	142,79	11,791	10,22	136,01
0,206	2,04	1,426	1,455	139,64	9,597	10,29	147,49
0,206	2,04	1,426	1,332	152,58	11,454	7,07	147,49
0,320	2,78	1,567	1,610	152,59	9,477	11,41	162,08
0,448	4,01	1,666	1,671	166,30	9,952	6,97	172,32
0,450	4,03	1,668	1,550	179,50	11,581	8,25	172,52
0,649	5,39	1,761	1,625	180,84	11,744	9,78	182,14
0,800	6,30	1,807	1,730	188,74	10,910	1,98	186,90
1,000	7,37	1,850	1,871	182,92	9,777	8,61	191,35
				átlag:	10,698	8,29	
				szórás:	± 0,931	± 2,64	

A táblázat adatai alapján látható, hogy a lánczáródási sebességi állandó (k_4) értékek az összetétel függvényében semmiféle menetet nem mutatnak, azaz a mérés hibahatárán belül állandónak tekinthetők, az átlagos értékük $\bar{k}_4 = 10{,}698\cdot 10^7$. Ugyanakkor a láncnövekedési állandó numerikus értéke ($\tilde{k}_2$) szignifikánsan változik a hígítással. Ily módon a kísérletek egyértelműen a forró gyök elmélettel írhatók le.

Az adatok értékeléséhez ismernünk kell azok hibáját, ezért a [20,21] közleményekben ismertetett módon elvégeztük a hibaszámítást. A

$$k_4 = \left(\frac{\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}}{\tilde{k}_2/k_4}\right)^2 \quad \text{és} \quad \tilde{k}_2 = \frac{(\tilde{k}_2/\sqrt{k_4})^2}{(\tilde{k}_2/k_4)} \qquad (10)$$

összefüggések alapján, alkalmazva a (9) egyenletet és a $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4} = 1/\delta$ jelölést, a sebességi állandók relatív hibája a következő:

$$\left|\frac{\Delta k_4}{k_4}\right| = 2\left(\left|\frac{\Delta m}{m}\right| + \left|\frac{\Delta W}{W}\right| + \left|\frac{\Delta\delta}{\delta}\right| + \left|\frac{\Delta\tau}{\tau}\right|\right) \qquad (11)$$

$$2(0 + 0{,}01 + 0{,}01 + 0{,}20) = 0{,}44 \sim 44\%$$

és

$$\left|\frac{\Delta\tilde{k}_2}{\tilde{k}_2}\right| = \left|\frac{\Delta m}{m}\right| + \left|\frac{\Delta W}{W}\right| + 2\left|\frac{\Delta\delta}{\delta}\right| + \left|\frac{\Delta\tau}{\tau}\right| \qquad (12)$$

$$0 + 0{,}01 + 2\cdot 0{,}01 + 0{,}20 = 0{,}23 \sim 23\%$$

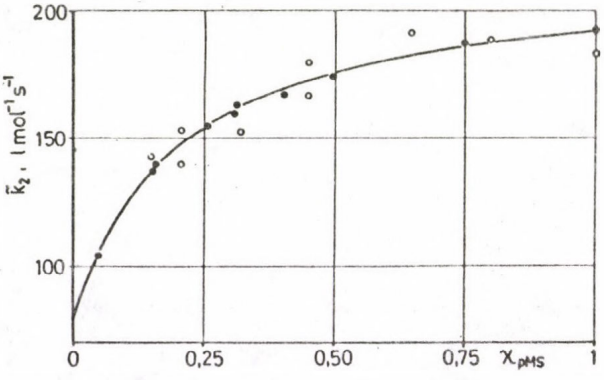
A 4. táblázatból látható, hogy az $n = 9$ számú k_4 érték messze a számított hibahatáron belül (44%) állandó, tehát átlagolható. Az átlag ($\bar{k}_4$) hibája $\sqrt{n}$-ed része az egyedi mérések hibájának. Az átlagolás által $\tilde{k}_2$ relatív hibája is csökkenthető, ha értékét a $\tilde{k}_2/k_4$ hányadosoknál sokkal pontosabban mérhető $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ értékekből határozzuk meg, a következő összefüggés szerint:

$$(\tilde{k}_2)_{számított} = (\tilde{k}_2/\sqrt{k_4})_{mért}\cdot\sqrt{\bar{k}_4} \qquad (13)$$

Ekkor $\tilde{k}_2$ relatív hibája:

$$\left|\frac{\Delta(\tilde{k}_2)_{számított}}{(\tilde{k}_2)_{számított}}\right| = \left|\frac{\Delta(\frac{1}{\delta})_{mért}}{(\frac{1}{\delta})_{mért}}\right| + \frac{1}{2\sqrt{n}}\left|\frac{\Delta k_4}{k_4}\right| \qquad (14)$$

$$0{,}01 + \frac{1}{2\cdot\sqrt{9}}\cdot 0{,}44 = 0{,}083 \simeq 8{,}3\%$$



7. ábra

A láncnövekedési sebességi állandó ($\tilde{k}_2$) a móltört függvényében a pMS/Bz/50°C rendszerben, (○) forgószektoros vizsgálatokból, (•) $\tilde{k}_2/\sqrt{k_4}$ értékekből $\bar{k}_4$ ismeretében számolva, kihúzott vonal: a forró gyök elmélet alapján.

Az adott mérésszám esetén a láncnövekedési állandó relatív hibája tehát kb. harmadára csökkenthető a fenti módszerrel. A 7. ábrán feltüntettük a (13) egyenlet alapján számított $\tilde{k}_2$ értékeket (•) és a forgószektoros módszerrel közvetlenül meghatározott egyedi $\tilde{k}_2$ értékeket is (○), kihúzott vonallal pedig a (8) paraméterekkel számolt, a forró gyök elméletnek megfelelő görbét jelöltük.

A forgószektoros mérésekből adódó $\tilde{k}_2$ értékeknek az elméleti görbétől való átlagos eltérése 4,15 ± 1,35%. A görbével való jó egyezés megerősíti azt a más rendszereknél is megállapított tényt, hogy a kísérletileg észlelt oldószerhatást a láncnövekedési állandó hígításfüggése okozza, s ez a függés a következő egyenlettel írható le:

$$\tilde{k}_2 = k_2[1 + 1/(\gamma + \gamma' \frac{s}{m})], \qquad (15)$$

ahol $k_{2(pMS)} = 77{,}31$ l·mol^{-1}s^{-1}.

A tömbpolimerizációra vonatkozó láncnövekedési ill. lánczáródási állandók abszolút értéke gyakorlatilag megegyezik az általunk sztirolra mért értékkel[20] és k_2 értéke kielégítő egyezést mutat a Paoletti és munkatársai által p-metil-sztirolra (emulziós polimerizációs módszerrel 50°C-on) meghatározott $\tilde{k}_2 = 134{,}7$ ill. 211,6 l·mol^{-1}s^{-1} értékekkel[22].

Köszönetünket fejezzük ki az *Országos Műszaki Fejlesztési Bizottságnak*, hogy a 215/87, 7-07-0336 sz. kutatási-fejlesztési szerződés keretében finanszírozta kutatásainkat. A forgószektoros vizsgálatok pénzügyi támogatásáért az *Országos Tudományos Kutatási Alap Bizottságának* mondunk köszönetet (OTKA szám: 1787).

Megköszönjük *Szuhay Zsuzsanna* vegyésztechnikusnak a kísérleti munkában nyújtott segítségét.

Köszönettel tartozunk *Sárdiné Korda Zsuzsanna* vegyésztechnikusnak pontos, lelkiismeretes kísérleti munkájáért.

Köszönetet mondunk *Tino Steurich* egyetemi hallgatónak (Merseburg) a forgószektoros kísérletek egy részének elvégzéséért.

Összefoglalás

p-Metil-sztirol oldószeres gyökös polimerizációját tanulmányoztuk benzolban, 50°C-on, AIBN iniciátor alkalmazásával. Meghatároztuk az iniciálás sebességét különböző hígításokban, és megállapítottuk, hogy az kismértékű lineáris függést mutat a polimerizációs elegy összetételétől. Megállapítottuk, hogy a polimerizáció sebessége egyenesen arányos az iniciátorkoncentráció négyzetgyökével, de — a klasszikus kinetikai képpel ellentétben — nem egyenesen arányos a monomerkoncentrációval.

Kimutattuk, hogy a kísérletileg mért oldószerhatás nem értelmezhető a diffúziós és az EDA elmélettel, viszont kvantitatíve jól leírható a forró gyök elmélet alapján.

Forgószektoros módszerrel meghatároztuk a láncnövekedési ($\tilde{k}_2$) és a lánczáródási (k_4) sebességi állandók ún. abszolút értékeit. Megállapítottuk, hogy k_4 értéke a kísérleti hibahatárokon belül állandónak tekinthető, a kísérletileg tapasztalt oldószerhatást egyedül a láncnövekedési sebességi állandó változása okozza.

Kinetics of radical polymerization, LV. Investigation of the polymerization of p-methyl styrene in solution.

I. Gyöngyhalmi, A. Nagy, T. Földes-Berezsnich and *F. Tüdős*

The radical polymerization of p-methyl styrene was studied in solution at 50°C using AIBN initiator. The rate of initiation was determined for various dilutions, and it showed a slight linear dependence on the composition of the polymerization mixture. The polymerization rate is directly proportional to the square root of the initiator concentration, however, in contrast to the classical kinetic picture, it is not directly proportional to the monomer concentration.

It was demonstrated that the experimentally measured solvent effect can be interpreted neither by the diffusion theory nor by the EDA theory, but it was quantitatively consistent with the theory of hot radicals.

The so-called absolute values of the rate constants of chain propagation ($\tilde{k}_2$) and chain termination (k_4) were determined by the rotating sector method. The value of k_4 was found constant within the limits of experimental error, consequently the experimentally observed solvent effect is caused solely by the change in the chain propagation rate constant.

IRODALOM

1 *Gyöngyhalmi I., Földes-Berezsnich T., Tüdős F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *98.* 169. 1992.
2 Org. Solvents, Intersci. Publ. Inc., New York, 1955.
3 *Tüdős F., Fürst V., Azori M.*: Acta Chim. Hung., *24.* 91. 1960.
4 *Tüdős F.*: Doktori értekezés, Leningrád-Budapest, 1964.
5 *C.E.H. Bawn, S.F. Mellish*: Trans. Faraday Soc., *47.* 1216. 1951.
6 *Czajlik I., Földes-Berezsnich T., Tüdős F., Szakács S.*: Magy. Kém. Folyóirat, *83.* 13. 1977.; Eur. Polym. J., *14.* 1059. 1978.
7 *S.W. Benson, A.M. North*: J. Am. Chem. Soc., *81.* 1339. 1959.
8 *A.M. North, G.A. Reed*: Trans. Faraday Soc., *57.* 859. 1961.
9 *A.M. North, G.A. Reed*: J. Pol. Sci., A1. 1311. 1963.
10 *P.E.M. Allen, C.R. Patrick*: Macromol. Chem., *47.* 154. 1961.
11 *H.G. Olivé, S. Olivé*: Makromol. Chem., *68.* 188. 1962.
12 *H.G. Olivé, S. Olivé*: Z. Phys. Chem. N.F., *47.* 286. 1965.

[13] *H.G. Olivé, S. Olivé*: Z. Phys. Chem. N.F., *48.* 35. 1966.
[14] *H.G. Olivé, S. Olivé*: Z. Phys. Chem. N.F., *48.* 51. 1966.
[15] *F. Tüdős*: Acta Chim. Hung., *43.* 397,; *44.* 403. 1965.
[16] Handbook of Chem. and Phys., 54th Ed. 1973-74.
[17] *Fehérvári Á., Földes-Berezsnich T., Tüdős F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *86.* 54. 1980.; Eur. Polym. J., *16.* 185. 1980.
[18] *Czajlik I., Földes-Berezsnich T., Tüdős F., Vértes É.*: Magy. Kém. Folyóirat, *85.* 1. 1979.; Eur. Polym. J., *17.* 131. 1981.
[19] *Kaszás G., Földes-Berezsnich T., Tüdős F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *88.* 358. 1982.; Eur. Polym. J., *19.* 469. 1983.
[20] *Nagy A., Szalay D., Földes-Berezsnich T., Tüdős F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *89.* 529. 1983.; Eur. Polym. J., *19.* 1047. 1983.
[21] *Nagy A., Földes-Berezsnich T., Tüdős F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *89.* 535. 1983.; Eur. Polym. J., *20.* 25. 1984.
[22] *K.P. Paoletti, F.W. Billmeyer*: J. of Polymer Sci. A., *2.* 2049. 1961.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1992. VIII. 7.
Közlésre elfogadtuk: 1992. IX. 28.

1,2-Dihidrokinazolin-4(3*H*)-onok képződése

Egy nemrégiben leírt 1,3,4-benzotriazepin szintézis felülvizsgálata*

FÜLÖP Ferenc

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6701 Szeged, Pf. 121.

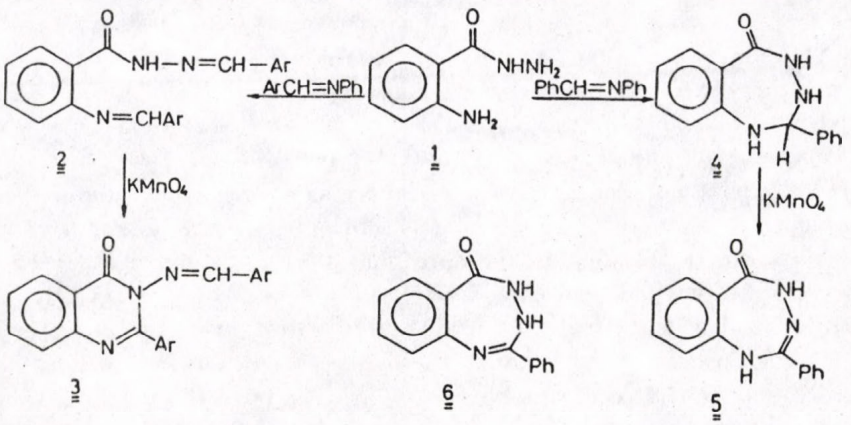
Mario SIMEONOV és Kalevi PIHLAJA

Department of Chemistry, University of Turku, SF-20500 Turku, Finland

A heterociklusos vegyületek kutatása során az **1** *o*-amino-benzoil-hidrazinok gyűrűzárásait igen behatóan vizsgálták, mivel az **1** vegyületből, az alkalmazott reagensek és körülmények változtatásával, különböző típusú potenciális farmakon heterociklusok állíthatók elő[1–9].

Mivel adott gyűrűzárások során több különböző szerkezetű termék képződhet, bizonyos vegyületeket kezdetben hibás szerkezetekkel jellemeztek, melyeket később korrigáltak[10–14].

Reddy és munkatársai[15] nemrégiben beszámoltak arról, hogy az **1** vegyületet szubsztituált benzilidén-anilinekkel reagáltatva (a szubsztituensek *p*OMe, *p*Me, *p*NMe_2, *p*Cl, *p*NO_2 és *o*Cl voltak) egy mol **1** és két mol Schiff-bázis reakciójával a **2** típusú vegyületek képződnek. Ugyanakkor, ha az **1**-et benzilidén-anilinnel reagáltatták akkor a **4** képződött, amelyet oxidálva az **5** vegyületet nyerték. A **2** vegyületek kálium-permanganátos oxidációja a **3** kinazolinokat, míg a **4** oxidációja szerintük az **5** benzotriazepinont eredményezte. Az **5** és a **6** vegyületek, bár tautomerek, nem voltak egymásba alakíthatók. Megjegyezzük, hogy a **6** vegyület[16] hibás szerkezetét Peet[14] már korábban korrigálta, erről azonban Reddy és munkatársainak nem volt tudomása.

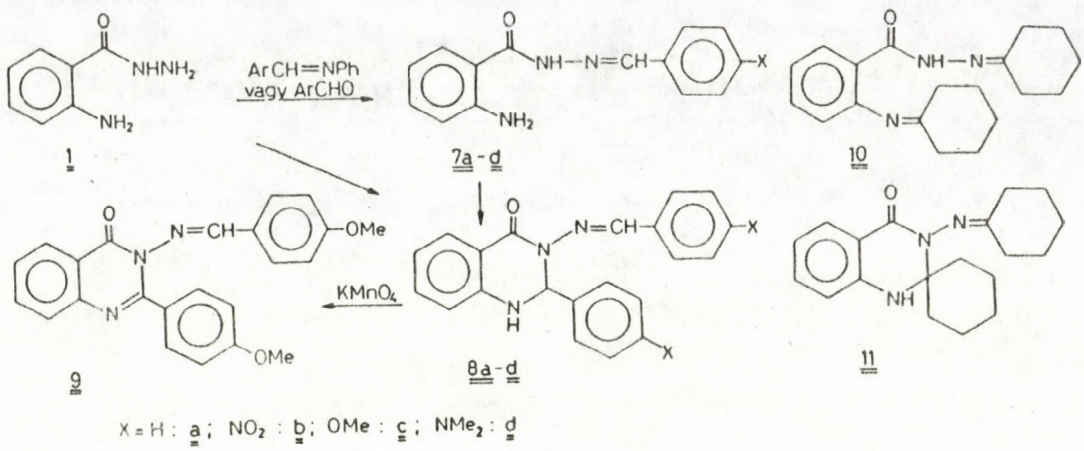


1. ábra

Az ok, hogy miért ad az **1** hidrazid benzilidén-anilinekkel az aril szubsztituensektől függően különböző típusú termékeket, nem világos. Korábban, egy közeli analóg reakció során, amikor az 1-(hidrazido-metil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidrozikinolint aldehidekkel reagáltattuk az ekvivalenciától függően Schiff-bázis, vagy pirimido[6,1-*a*] izokinolin képződését tapasztaltuk[17], ami eltér a Reddy által leírtaktól.

Mindezek figyelembevételével szükségesnek láttuk az **1** reakciójának felülvizsgálatát Schiff-bázisokkal. Mivel az 1. ábrán bemutatott irodalmi reakciósémában a reagensként alkalmazott benzilidén-anilinek aldehidforrásként szerepelnek, kísérleteink során a Schiff-bázisok mellett azonos körülmények között a megfelelő aldehideket is reagáltattuk az **1** vegyületekkel.

* A közlemény angol nyelven is megjelent: *F. Fülöp, M. Simeonov, K. Pihlaja*: Tetrahedron *48*. 531. 1992.



2. ábra

A reakciók során benzilidén-anilint *p*-nitro-, *p*-metoxi- és *p*-(dimetil-amino)-benzilidén-anilint, valamint a megfelelő aldehideket alkalmaztuk egy vagy két ekvivalens arányban.

Azt találtuk, hogy a reakciók nem az 1. ábrán bemutatott úton, hanem a 2. ábra szerint játszódnak le. A reakcióirány nem függ a reagens szubsztituenseitől, hanem kizárólag az alkalmazott mólarányok függvénye. Az aldehidek és az aldehidforrásként alkalmazott benzilidén-anilinek mindig azonos terméket adnak. Egy ekvivalens oxovegyület használatakor kis mennyiségű (< 10%) 1:2 típusú **8** termék képződése mellett fő termékként a **7a-d** benzilidénszármazékok képződnek. Ha két ekvivalens oxovegyületet alkalmaztunk, 1:2 típusú termék képződött, amely egyértelműen nem a korábban leírt **2** típusú Schiff-bázis, hanem kinazolinon (**8a–d**) szerkezetű. A **8c** permanganátos oxidációja a **9** kinazolin-4(3*H*)-ont eredményezte. A **8** kinazolinon képződése a **4** benzotriazepinon helyett megfelel Peet[11,13] korábbi feltételezésének, amely szerint olyan ciklizáló ágens használatakor, mely egy szénatomot épít be az *o*-amino-benzoil-hidrazinba, a hattagú heterociklusos gyűrű képződése a kedvezményezett a héttagúval szemben. A Reddy által a **2** vegyületnek vélt termék — mely szerintük az **1**-ből egy ekvivalens benzilidén-anilinnel képződik[15] — azonos olvadáspontú a **8** kinazolinnal, mely az **1** vegyületből két ekvivalens Schiff-bázissal keletkezik.

Korábban leírták, hogy az **1**-ből kiindulva ciklohexanonnal a **10** vegyület képződik[19]. Később e munkától[19] függetlenül az előző reakció termékét hasonló olvadásponttal a **11** szerkezettel jellemezték[18]. Mivel a szerkezeteket csak elemi analízissel[19], illetve MS és kisfelbontású ^{1}H NMR spektroszkópiával[18] igazolták, ezt a vegyületet szintén előállítottuk és bizonyítottuk a **11** kinazolinon szerkezetét.

A szintetizált **7a–d, 8a–d, 9** és **11** vegyületek kémiai és sztereokémiai azonosítását a vegyületek ^{1}H és ^{13}C NMR spektrumai alapján végeztük. A teljes jelhozzárendeléshez először DEPT kísérletekkel a ^{13}C atomok multiplicitását és 2D HETCOR kísérletekkel a közvetlenül kapcsolódó protonok kémiai eltolódását határoztuk meg. A következőkben a 2D LR HETCOR spektrumokat vettük fel. Ezek a teljes jelhozzárendelést és további sztereokémiai információkat adtak. Az ^{1}H és ^{13}C NMR adatokat az 1. és 2. táblázat tartalmazza. A **8a, 9** és **11** vegyületek 2D LR HETCOR spektrumainál kapott keresztcsúcsokat a 3. táblázatban adtuk meg.

A **8a** 2D LR HETCOR spektrumát a 3. ábra mutatja. A C–10 azometin atom ^{13}C kémiai eltolódásait néhány közeli analóg vegyülettel hasonlítottuk össze (4. ábra). Alkilszubsztituens esetén a C–10 azometinszén eltolódása kb. 180 ppm (**A** típus) és arilszubsztituens esetén kb. 140 ppm (**B** típus). A fenti különbségek a mezomer (alkil szubsztituenseknél a hiperkonjugatív) hatással magyarázhatók, amelyek az elektronsűrűséget az arilcsoportnak (**B** típus) köszönhetően vagy az azometin szénre, vagy a szomszédos hidrazinra és/vagy a karbonil oxigénre tolják el.

1. táblázat

A 7–9 és 11 vegyületek ^1H kémiai eltolódásai

	7a[a]	7b[a]	7c[a]	7d[a]	8a[b]	8b[b]	8c[b]	8d[a]	9[b]	11[b]
H-1	7,27	7,18	7,34	7,51	4,89	4,94	4,70	7,58	-	4,71
H-2	–	–	–	–	6,29(2,6)[c]	6,39(3,0)[c]	6,20(2,6)[c]	6,23(2,4)[c]	–	–
H-3	4,27	3,94	4,37	4,54	–	–	–	–	–	–
H-5	8,45	8,18	8,56	8,72	7,97	7,94	7,95	7,69	8,31	7,89
H-6	7,44	7,36	7,58	7,74	6,90	6,98	6,87	6,74	7,65	6,82
H-7	8,06	7,81	8,19	8,36	7,35	7,39	7,29	7,25	7,65	7,27
H-8	7,63	7,38	7,76	7,92	6,64	6,78	6,65	6,70	7,44	6,70
H-10	9,27	9,08	9,34	9,43	9,22	9,68	9,01	8,58	8,83	–
H-2'/6'	8,58	8,88	8,66	8,72	7,62	7,76	6,83	7,50	7,65	[d]
H-3'/5'	8,29	8,55	8,03	7,92	7,35	8,18	7,55	6,72	6,88	[d]
H-4"	8,29	–	–	–	7,35	–	–	–	–	[d]
H-2"/6"	–	–	–	–	7,45	7,62	6,83	7,15	7,65	[d]
H-3"/5"	–	–	–	–	7,35	8,21	7,36	6,63	6,88	[d]
H-4"	–	–	–	–	7,35	–	–	–	–	[d]
OCH_3'	–	–	4,82	–	–	–	3,74[e]	–	3,80[e]	–
OCH_3"	–	–	–	–	–	–	3,80[e]	–	3,82[e]	–
$N(CH_3)_2$'	–	–	–	4,14	–	–	–	2,96	–	–
$N(CH_3)_2$"	–	–	–	4,14	–	–	–	2,82	–	–

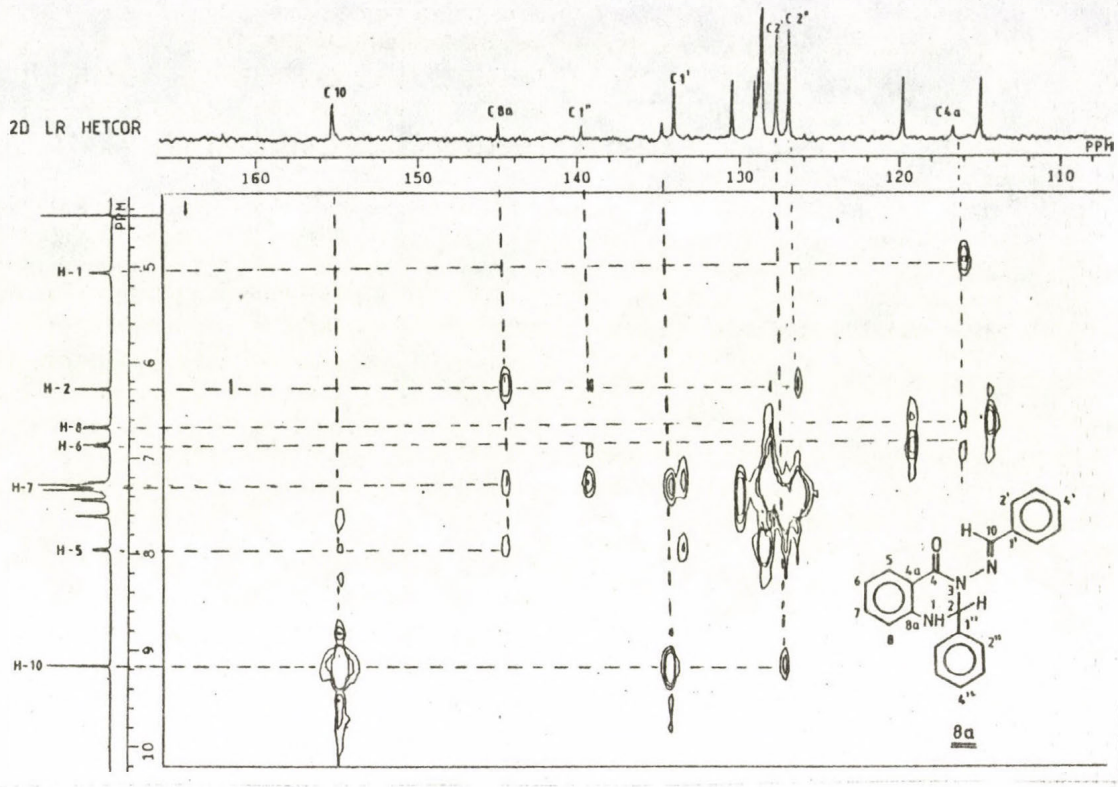
[a] DMSO-d_6 oldószerben mérve.
[b] $CDCl_3$ oldószerben mérve.
[c] A H-1-gyel való csatolások zárójelben.
[d] A cikloalkángyűrűk multiplettjei: 1–2,5 ppm.
[e] Fordított jelhozzárendelés is lehetséges.

2. táblázat

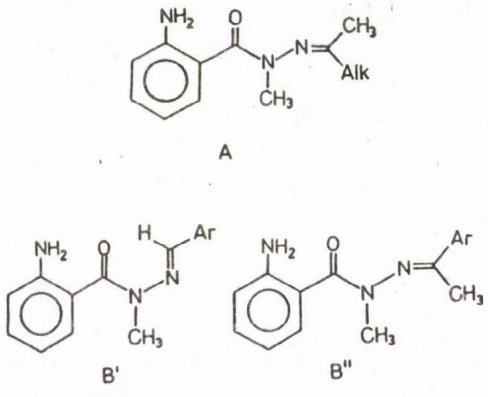
A 7–9 és 11 vegyületek ^{13}C kémiai eltolódásai

	7a[a]	7b[a]	7c[a]	7d[a]	8a[b]	8b[b]	8c[b]	8d[a]	9[b]	11[b]
C-2	–	–	–	–	75,3	75,4	98,2	71,9	153,6	75,4
C-4	165,4	166,0	165,1	164,9	155,3[c]	151,9[c]	156,4	153,7	166,7[c]	159,3
C-4a	113,5	112,9	113,9	114,0	116,6	117,1	117,0	114,5	121,3	116,3
C-5	128,4	128,4	128,2	128,2	128,9	129,4	128,4	127,1	127,2	128,5
C-6	116,4	116,4	116,3	116,2	119,8	121,0	119,8	117,3	127,7	118,8
C-7	132,2	132,5	132,1	131,8	134,0	135,0	133,9	133,4	134,3	133,2
C-8	114,6	114,5	114,6	114,6	115,0	115,8	114,8	114,5	126,6	114,8
C-8a	150,1	150,3	149,9	149,8	145,0	146,6	145,1	146,1	146,9	144,1
C-10	146,8	144,0	146,8	147,7	155,2[c]	151,8[c]	161,9	160,5	166,7[c]	178,7
C-1'	134,5	140,9	127,0	121,8	134,8	140,9	124,5	121,6	125,4	–
C-2'/6'	128,8	127,8	128,2	128,2	127,6	128,1[d]	129,4	128,7	130,8	–
C-3'/5'	126,9	124,0	114,3	111,8	128,7	124,1	114,1	111,8	113,3	–
C-4'	130,0	147,7	160,6	151,3	130,5	149,0	161,7	151,8	161,0	–
C-1"	–	–	–	–	139,7	146,6	132,0	132,5	159,3	–
C-2"/6"	–	–	–	–	127,0	128,0[d]	127,5	128,3	131,9	–
C-3"/5"	–	–	–	–	128,6	124,1	129,1	111,6	114,4	–
C-4"	–	–	–	–	129,1	143,0	129,1	150,2	163,1	–
OCH_3'	–	–	55,3	–	–	–	75,2[c]	–	55,4[d]	–
OCH_3"	–	–	–	–	–	–	75,4[c]	–	55,5[d]	–
$N(CH_3)_2$	–	–	–	39,7	–	–	–	[f]	–	–

[a] DMSO-d_6 oldószerben mérve.
[b] $CDCl_3$ oldószerben mérve.
[c,d] Fordított jelhozzárendelés is lehetséges.
[e] C-11 (35,6 ppm); C-12 (35,5 ppm); C-13 (30,8 ppm); C-14 (29,8 ppm); C-15 (27,6 ppm); C-16 (26,3 ppm); C-17 (25,7 ppm); C-18 (24,4 ppm); C-19 (22,4 ppm); C-20 (22,3 ppm).
[f] Az oldószerjellel átfed.



3. ábra



4. ábra

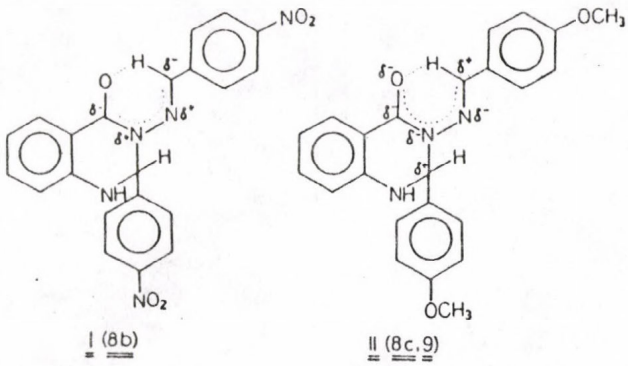
3. táblázat

A 2D LR HETCOR kísérletekben észlelt keresztcsúcsok

8a	9	11
C–4a/H–1	C–2/H–2"	C–2/H–1
C–4a/H–6	C–4a/H–6	C–2/H–17
C–4a/H–8	C–4a/H–8	C–4a/H–1
C–7/H–5	C–7/H–5	C–4a/H–6
C–8/H–6	C–8a/H–5	C–5/H–7
C–8a/H–2	C–8a/H–7	C–6/H–8
C–8a/H–5	C–10/H–2'	C–7/H–5
C–8a/H–7	C–1'/H–3'	C–8/H–6
C–10/H–2'	C–1'/H–10	C–10/H–12
C–1'/H–3'	C–2'/H–10	C–10/H–14
C–1'/H–10	C–4'/H–2'	
C–2'/H–10	C–4'/OCH_3	
C–4'/H–2'	C–4"/H–2"	
C–1"/H–2	C–4"/H–OCH_3"	
C–2"/H–2		
C–4"/H–2"		

A **8a** vegyület kémiai eltolódás különbségei a **8b**, **8c** és **9** vegyületekhez viszonyítva, különösen a C–10, C–4, C–2 és a H–10, H–1 és H–2 atomoknál további elektrondelokalizációra utalnak, amely az elektronküldő vagy elektronszívó para szubsztituensek hatásainak következménye. Ez a hatás különösen erős a **9** kinazolinon esetén, ahol még egy C=N kötés található a heterociklusban. Ennek következtében paramágneses eltolódás észlelhető a **8c** és **9** vegyületek C–10 (6,7 és 11,5 ppm) és C–4 (1,1 és 11,4 ppm) jeleinél. Ugyanakkor a **8b** esetén a C–10 (0,4 ppm) és a C–4 (3,4 ppm) atomok kémiai eltolódásai a nagyobb térerők irányában térnek el. Fordított hatás volt észlelhető a H–1 és H–2 és két esetben a H–10 atomok eltolódásértékeinél. Az utóbbi proton a **8c** és **9** vegyületeknél 0,21 és 0,39 ppm-es diamágneses eltolódású, ugyanakkor 0,46 ppm-es paramágneses eltolódást találtunk **8b** esetén.

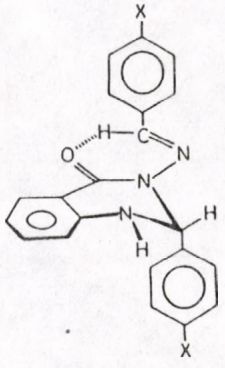
A **8a**, **8c** és **9** domináns rezonancia-szerkezete az I és II képletekkel adható meg (5. ábra). A **8a–d** és **11** térszerkezet-meghatározását (6. ábra) a H–1 és H–2 atomok közötti kis (2–3



I (8b) II (8c,9)

5. ábra

Hz) vicinális csatolási állandókra, és a C–4a/H–1 és C–8a/H–2 keresztcsúcsokra alapozzuk, ami megfelel a Dreiding modelből következtetett torziós szögeknek. A C–2"/H–2 keresztcsúcs a C(2)–C(1") kötés körüli gátolt rotációra utal, ahol a fenilgyűrű és a H–2 atom azonos síkban van, hasonlóan a C–2'/H–10 keresztcsúcshoz a nyitott szerkezeti részben. A C–4a/H–1 keresztcsúcs és a H–1 eltolódás a **11** esetén a **8a–c** vegyületekhez hasonló, ami alátámasztja a H–1 *ekvatoriális* állását és a ciklohexángyűrű ferde helyzetét.



6. ábra

A **8a–d** és **11** heterociklusokra vonatkozó fenti megállapításokat a H–5 (kb. 7,9 ppm) kémiai eltolódás is alátámasztja, amely különbözik a **9**-ben találttól (δ=8,31 ppm) ahol a teljesen síkbeli heterociklus a karbonilcsoportot a H–5 síkjában rögzíti. Mindezek az eredmények erős intramolekuláris hidrogénhidas C=O ... H–10 szerkezetre utalnak, mely **E** *szin* konfigurációt eredményez az N(9)=C(10) és N(3)–N(9) atomok körül.

Kísérleti rész

Az olvadáspontokat Electrothermal digitális olvadáspontmérő készüléken határoztuk meg.

A benzilidén-anilineket anilinből a megfelelő aromás aldehidekkel állítottuk elő. Az *o*-amino-benzoil-hidrazin irodalmi úton[18] készült. Az olvadáspontokat és elemi analízisadatokat a 4. táblázatban foglaltuk össze.

*1-(o-Amino-benzoil)-2-benzilidén-hidrazinok (***7a–d***)*

Az **1** *o*-amino-benzoil-hidrazint (151 mg, 1 mmol) 5 ml metanolban oldottuk és rázogatás közben hozzáadtuk a megfelelő benzilidén-anilint (1 mmol), vagy aldehidet (1 mmol). Az elegyet 2 órát szobahőn állni hagytuk. A **7a** és **7b** esetén a termék az oldatból kikristályosodott. A *p*-metoxi és *p*-(dimetil-amino) szubsztituenseknél kevés kristálykiválást tapasztaltunk, mely **8c** és **8d** vegyületeknek bizonyult. Ezeket kiszűrve az anyalúgot bepároltuk és a maradék átkristályosításával tiszta **7c** és **7d** termékeket kaptunk.

A hozamok 58–75% közöttiek és nem találtunk lényegi különbséget attól függően, hogy aldehidet vagy Schiff-bázist használtunk.

*2-Aril-3-(benzilidén-amino)-1,2-dihidrokinazolin-4(3H)-onok (***8a–d***)*

Az **1** *o*-amino-benzoil-hidrazint (151 mg, 1 mmol) 5 ml metanolban oldottuk és rázogatás közben hozzáadtuk a megfelelő benzilidén-anilint (2 mmol) vagy aldehidet (2 mmol). A reakcióelegyet egy éjen át állni hagytuk, másnap a kikristályosodott **8a–d** termékeket kiszűrtük és átkristályosítottuk. A fenil- és a (*p*-nitro-fenil)-szubsztituált származékoknál néhány perccel az elegyítés után a **7a** és **7b** vegyületek kristálykiválása kezdődik meg. Ezek a kristályok állásra beoldódnak és néhány óra után a **8a–d** vegyületek válnak ki.

A hozamok (47–66%) nem mutattak lényegi különbséget attól függően, hogy reagensként aldehidet vagy Schiff-bázist használtunk.

*3-(4-Metoxi-benzilidén-amino)-2-(4-metoxi-fenil)-kinazolin-4(3H)-on (***9***)*

A **8c** dihidrokinazolint (200 mg) 30 ml acetonban oldottunk és 1 g kálium-permanganátot adtunk hozzá, majd 5 órát forraltuk kevertetés mellett. A forró oldatot szűrtük, a színtelen szűrletet szárazra pároltuk. A maradékot 30 ml kloroformban oldottuk és a kloroformot vízzel mostuk. A szerves rész szárítása (Na_2SO_4) és bepárlása után a **9** kinazolint fehér kristályos porként kaptuk.

4. táblázat

Az előállított vegyületek analitikai adatai

Vegyület	Olvadáspont (°C) Oldószer	Összegképlet Móltömeg	Analízis (számított/talált) (%) C	H	N
7a[a,b]	199–200 etil-acetát	$C_{14}H_{13}N_3O$ 239,28	70,28 70,38	5,48 5,61	17,56 17,30
7b[c,d]	246–248 metanol	$C_{14}H_{12}N_4O_3$ 284,28	59,15 59,27	4,25 4,50	19,71 19,60
7c[e,f]	166–167 [g]	$C_{15}H_{15}N_3O_2$ 269,31	66,90 67,02	5,61 5,74	15,60 15,44
7d[h]	178–180 etil-acetát	$C_{16}H_{18}N_4O$ 282,35	68,06 68,17	6,43 6,66	19,84 19,63
8a	166–167 etanol	$C_{21}H_{17}N_3O$ 327,30	77,04 76,92	5,23 5,30	12,83 12,96
8b	215–217 [i]	$C_{21}H_{15}N_5O_5$ 417,39	60,43 60,36	3,62 3,84	16,78 16,77
8c[j]	233–234 [i]	$C_{23}H_{21}N_3O_3$ 387,44	71,30 71,33	5,46 5,57	10,85 10,88
8d	252–254 [i]	$C_{25}H_{27}N_5O$ 413,53	72,61 72,56	6,58 6,78	16,94 17,04
9[k]	199–200 etanol	$C_{23}H_{19}N_3O_3$ 385,43	71,68 71,70	4,97 5,13	10,90 10,68
11[l,m]	237–240 etanol	$C_{19}H_{25}N_3O$ 311,43	73,28 73,14	8,09 8,22	13,49 13,22

[a] **4** vegyületként leírva[15], op. 190°C.
[b] **7a** vegyületként leírva[19,20], op. 205°C és 187–190°C.
[c] **2** vegyületként leírva[15], op. 234°C.
[d] **7b** vegyületként leírva[19].
[e] **2** vegyületként leírva[15], op. 221°C.
[f] **7c** vegyületként leírva[20], op. 160–162°C.
[g] diizopropil-éter:etanol = 4:1.
[h] **2** vegyületként leírva[15], op. 238°C.
[i] etanol:dimetil-formamid = 4:1.
[j] **2** vegyületként leírva[19], op. 229°C.
[k] Irodalmi[15], op. 185°C.
[l] **10** vegyületként leírva[19], op. 235°C.
[m] **11** vegyületként leírva[18], op. 220–222°C.

3-(Ciklohexilidén-amino)-2-spirociklohexano-1,2-dihidrokinazolin-4(3H)-on (11)

Az **1** *o*-amino-benzoil-hidrazint (604 mg, 4 mmol) 10 ml etanolban oldottuk és 1 ml ciklohexanont hozzáadva 2 órát szobahőn állni hagytuk. A **11** termék színtelen kristályok formájában vált ki a reakcióelegyből.

A **7a** *vegyület átalakítása a* **8a** *kinazolinonná*

A **7a** vegyületet (120 mg, 0,5 mmol) 20 ml metanolban oldottuk és ekvivalens benzaldehidet vagy benzilidén-anilint adtunk hozzá. Egy éj állás után a reakcióelegyet bepároltuk és a maradékot etanolból átkristályosítottuk. Op.: 164–166°C, hozam 56–60%. A termék nem mutatott olvadáspontdepressziót a **8a** vegyülettel, melyet **1**-ből közvetlenül nyertünk.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a *Finn Tudományos Akadémia Természettudományi Tanácsának* munkájuk anyagi támogatásáért.

Összefoglalás

Egy nemrég megjelent közlemény[15] (Bull. Chem. Soc. Jpn., *59*. 1575. 1986.) leírja, hogy *o*-amino-benzoil-hidrazin (**1**) reakciója benzilidén-anilinekkel a benzilidén-anilin szubsztituenseitől függően 1,3,4-benzotriazepin-5-onhoz (**4**) vagy 1-(*o*-benzilidénamino-benzoil)-2-benzilidén-hidrazinhoz (**2**) vezet. Jelen közleményben kimutattuk,

hogy a fenti állítás inkorrekt. Azt találtuk, hogy a reagensek mólarányától függően a fenti reakció az 1-(*o*-amino-benzoil)-2-benzilidén-hidrazinokat (**7**) vagy a 2-aril-3-(benzilidén-amino)-1,2-dihidrokinazolin-4(3*H*)-onokat (**8**) eredményezi.

Formation of 1,2-dihydroquinazolin-4(3*H*)-ones. Reinvestigation of a recently reported 1,3,4-benzotriazepine synthesis.
F. Fülöp, M. Simeonov and *K. Pihlaja*

A recent paper[15] (Bull. Chem. Soc. Jpn., *59*. 1575. 1986) reported that the reactions of *o*-aminobenzoylhydrazine with benzylideneanilines lead to the formation of 1,3,4-benzotriazepin-5-one or 1-(*o*-benzylideneaminobenzoyl)-2-benzylidenehydrazines, depending on the substituents used. This is shown by the present paper to be incorrect. Depending on the proportions of the reagents, the above reactions lead to 1-(*o*-aminobenzoyl)-2-benzylidenehydrazines (**7**) or 2-aryl-3-benzylideneamino-1,2-dihydroquinazolin-4(3*H*)-ones (**8**).

IRODALOM

1 *S.K. Phadtare, S.K. Kamat, G.T. Panse*: Ind. J. Chem., *22B*. 499. 1983.
2 *C.F. Beam, C.A. Park, N.D. Heindel, W.P. Fives*: J. Heterocyclic Chem., *14*. 703. 1977.
3 *A. Kar, H.C. Guguani, U.A. Madumere*: Pharmazie, *35*. 466. 1980.
4 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 82, 109, 772: *Chem. Abstr., 97*. 216249. 1982.
5 J.S. Davidson Brit. UK Pat. GB 2,097,784: *Chem. Abstr., 98*. 179428. 1983.
6 *Y. Abe, K. Nishino, S. Nakajema, T. Kimura, K. Imagawa, Y. Ikutani*: Osaka Kyoiku Daigaku Kiyo, *33*. 113. 1984; *Chem. Abstr., 103*. 178222. 1985.
7 *M. Gál, Ő. Fehér, E. Tihanyi, Gy. Horváth, Gy. Jerkovich*: Tetrahedron, *38*. 2933. 1982.
8 *M. Gál, E. Tihanyi, P. Dvortsák*: Acta Chim. Hung., *123*. 55. 1986.
9 *M. Gál, I. Pallagi, P. Sohár, V. Fülöp, A. Kálmán*: Tetrahedron, *45*. 3513. 1989.
10 *M. Gál, E. Tihanyi, P. Dvortsák*: Heterocycles, *22*. 1985. 1984.
11 *N.P. Peet, S. Sunder*: J. Org. Chem., *40*. 1909. 1975.
12 *E. Tihanyi, M. Gál, P. Dvortsák*: Heterocycles, *20*. 571. 1983.
13 *N.P. Peet, S. Sunder, D.L. Trepanier*: Ind. J. Chem., *14B*. 701. 1976.
14 *N. Peet*: Synthesis, 1065. 1984.
15 *P.P. Reddy, C.K. Reddy, P.S.N. Reddy*: Bull. Chem. Soc. Jpn., *59*. 1575. 1986.
16 *C.K. Reddy, P.S.N. Reddy, C.V. Ratnam*: Synthesis, 842. 1983.
17 *F. Fülöp, É. Semega, G. Bernáth, P. Sohár*: J. Heterocyclic Chem., *27*. 957. 1990.
18 *N. Hirose, S. Kuriyama, S. Sohda, K. Sakaguchi, H. Yamamoto*: Chem. Pharm. Bull., *21*. 1005. 1973.
19 *P. Grammaticakis*: Bull. Soc. Chim. France, 1242. 1957.
20 *A. Pedrazzoli, L. Dall'Asta, P. Ferrario*: Bull. Soc. France, 407. 1968.
21 *M. Simeonov, F. Fülöp, F. Sillanpää, K. Pihlaja*: előkészületben.

Szeged, SZOTE, Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1992. X. 12.
Közlésre elfogadtuk: 1992. X. 15.

Könyvismertetés

Studies in Computer-Aided Modelling, Design and Operation, Part A: Unit Operations (Editors: *I. Pallai, Z. Fonyó*) **Part B: Systems** (Editors: *I. Pallai, G.E. Veress*). Akadémiai Kiadó, Budapest, 1992

Az Akadémiai Kiadó kétkötetes újdonsága 21 (13 + 8) magyar szerző 17 (11 + 6) tanulmányát tartalmazza, mindkét kötetben a szerkesztők előszavával kiegészítve a számítógéppel segített vegyipari modellezés, tervezés s üzemeltetés napjainkban egyre fontosabbá váló részterületeiről. A kétkötetes mű az Elsevier kiadóval közösen szerkesztett "Computer-Aided Chemical Engineering" (azaz számítógéppel segített vegyészmérnöki tudomány) sorozat 5. kötete.

A két kötetben összegyűjtött tanulmányok a szerzők utóbbi tíz évben végzett, Magyarországon úttörő jellegű oktatási tevékenységének gyümölcsei, amelyek felölelik a számítógéppel segített vegyészmérnöki tudomány fontos területeit, összekapcsolva az egyetemi tananyagként oktatott elméletet az ipari gyakorlattal. A számítógéppel segített vegyipari modellezés, tervezés és üzemeltetés oktatása el sem képzelhető a tananyaghoz illeszkedő oktatóprogramok nélkül: a könyvben összegyűjtött tanulmányokhoz kapcsolódó programok kifejlesztése az 1982-87 időszakban a CHEMISYS projekt keretében történt. A könyvben megtalálhatók a kifejlesztett programok leírásai, amelyek a nemzetközi EURECHA (European Committee for Computers and Chemical Engineering Education) projekt titkárságától szerezhetők be, mert a kifejlesztett programok nagyrészét az EURECHA programjai közé is felvették.

Az első kötetben a vegyipari műveleti egységekkel kapcsolatos tanulmányok kaptak helyet. A könyv a vegyipari műveleti egységek matematikai leírására használt fogásokat (technikákat) emeli ki és a modellek matematikai összefüggéseit gépi számításra alkalmas megoldási stratégiává rendezi.

Az első, rövid fejezet, mely *Parti M.* munkája, a fázisok közötti konvektív energia- és tömegtranszferről ad bevezetést, tervezési szempontból.

A második fejezet (*Sawinsky J., Hunek J.* és *Kollár-Hunek K.*) az axiális keveredés modellezését tárgyalja és ennek alkalmazását reaktorokra és extraktorokra. Ismerteti az egyes problémákra kifejlesztett megoldási algoritmusokat és programot, valamint egy-egy példán keresztül illusztrálja is ezeket.

A harmadik fejezetben *Molnár K.* tanulmányát olvashatjuk vegyipari műveleti egységek hidrodinamikájáról. Egy-egy számítógépes programmal megoldott példán keresztül mutatja be az ilyen egységek tervezéséhez szükséges számítások stratégiáját.

A *Szentgyörgyi S.* és *Örvös M.* által írt negyedik, rövid fejezet hőcserélők tervezésével foglalkozik, a számítási algoritmusokat itt is példák követik.

Az ötödik fejezet (*Parti M.* és *Balázs T.*) többlépcsős elpárologtató rendszerek moduláris tervezését tárgyalja. A befektetési és üzemeltetési költség közötti trade-off, valamint a megoldási stratégia illusztrálására egy tervezési példa számítását is bemutatja.

A hatodik fejezetben, mely *Kemény S.* és *Thury É.* munkája, szeparációs egységek modellezéséhez szükséges folyadékfázisú egyensúlyi számítások szerepelnek. A szerzők a tervezéshez szükséges adatok előállítási módszereit is tárgyalják (kísérleti, irodalmi és számított adatok), valamint ezek ellenőrzését.

A *Láng P.* által írt hetedik fejezet a többkomponensű, többlépcsős elválasztási rendszerek számításával foglalkozik, különválasztja az egyszerűsített (short-cut) és a szigorú számítási módszereket, számos példával illusztrálva.

A nyolcadik, rövid fejezetben (*Fonyó Zs.*) elválasztási műveletek sorozatának tervezéséről kapunk bevezetést, melynek módszerei három csoportba oszthatók: heurisztikus, evolúciós és algoritmikus módszerek.

A kilencedik fejezet, mely *Rév E.* és *Fonyó Zs.* munkája, hőcserélő hálózatok tervezéséről ír, egy példán keresztül bemutatva a módszereket. A fejezethez kapcsolódó függelékben a SYNSET és ENISYN programok leírása és egy-egy példa szerepel.

A tizedik, rövid fejezet (*Molnár K., Parti M.* és *Szentgyörgyi S.*) a szakaszos és folyamatos szárítás modellezését mutatja be egy példával és a megoldási algoritmussal együtt.

Az utolsó fejezetben *Parti M.* tanulmányát olvashatjuk a különböző típusú kémiai reaktorok szimulációjáról és optimalizálásáról. Az anyagot a példák és számítógépes algoritmusok teszik teljessé ebben a fejezetben is.

A *második kötetben* a vegyipari rendszerekkel kapcsolatos tanulmányok kaptak helyet, fejezetenként egy tanulmány, a kötet végén a fejezetekhez kapcsolódó függelékekkel kiegészítve.

Az első, rövid fejezet, amely *Németh A.* munkája, tömören összefoglalja a vegyipari rendszerek és az általános rendszerelmélet vegyipari rendszerek modellezéséhez kapcsolódó legfontosabb alapfogalmait és alapösszefüggéseit.

A második fejezet *Vajda S.* és *Valkó P.* tanulmányát tartalmazza a fizikai rendszerek matematikai modellezéséről, a modellek paramétereinek becsléséről és a modellek egyszerűsítéséről. Ez a fejezet a könyv egyik legértékesebb része, egyszerű kémiai példákkal illusztrálva kalauzolja el az olvasót a különböző típusú modellek (lineáris, nemlineáris, dinamikus) paramétereinek becslésére és a modellek egyszerűsítésére használatos modern módszerek matematikai szempontból sem egyszerű útvesztőibe. A fejezethez a könyv végén függelék is tartozik.

A harmadik fejezet (*Tátrai F., Soltész P.*) a kémiai technológiai hálózatok analízisével foglalkozik modern gráfelméleti és mátrixelméleti módszereket felhasználva. Az analízis eredményét az állandósult állapotú kémiai technológiai hálózatok számítása, az ún. flowsheeting számítások számítási sorrendjének megállapításához és a flowsheeting feladatok korrekt kitűzéséhez használhatjuk, amelynek miként jére szintén részletesen kitérnek a szerzők a fejezetben.

A következő, negyedik fejezet szintén az előbbi szerzőpáros munkája, amely a vegyipari rendszerelmélet egyik elhanyagolt, de a vegyészmérnöki gyakorlat szempontjából alapvető fontosságú részével, a vegyipari rendszerek gazdasági elemzésével foglalkozik. A könyv végén a fejezethez tartozó függelék a kapcsolódó program leírását tartalmazza.

Az ötödik fejezetben *Hajdú H.* és *Mizsei P.* tanulmányát olvashatjuk a kémiai folyamatirányítás alapjairól. A fejezet a hagyományos didaktikus sorrendet követve röviden összefoglalja a lineáris egybemenetű-egykimenetű szabályozott rendszerek frekvenciatartománybeli analízisének a vegyészmérnöki gyakorlat szempontjából legfontosabb fogalmait és tételeit, egyszerű vegyipari műveleti egységek példáin illusztrálva. Ezen fejezet anyagához is tartozik függelék a könyv végén.

Az utolsó, hatodik fejezetben *Veress G.* tanulmányából kaphatunk képet a vegyipari technológiák folyamatirányító rendszereinek mérő alrendszereiről. A nagyívű tanulmány egységes keretbe foglalja a kémiai analízisben használatos mérőrendszerek, a kémiai folyamatirányítás

és rendszerelmélet alapvető fogalmait és ebben az egységes keretben tárgyalja a jelfeldolgozó és jelértelmező módszereket, valamint a mérőrendszerek teljesítményének jellemzésére kifejlesztett eszközöket.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az Akadémiai Kiadó kétkötetes újdonsága hiánypótló mű, amely joggal számíthat mind a vegyi és rokon iparágakban dolgozó mérnökök, mind a felsőbb éves vegyész- és vegyészmérnök-hallgatók érdeklődésére.

Hangos Katalin és Varga Ernő

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
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, 93/003, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218-98055/OTP 503-8605-V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 3600,- Ft. Egy szám ára 300,- Ft.
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 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

98. évfolyam, 1992.

Főszerkesztő: PUNGOR ERNŐ

Szerkesztő: HANGOS ISTVÁNNÉ

Szerkesztőbizottság: Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Hargittai István, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kőrös Endre, Leisztner László, Lipták András, Mázor László, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Sohár Pál, Szabó Zoltán, Szepesi Gábor, Tüdős Ferenc, Vértes Attila és Zrínyi Miklós

A szerkesztőbizottság külföldi tagjai: Bárány Sándor, Bodor Miklós, Csizmadia Imre, Diósady Levente, Fendler János, 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, 1992.