

# Kémiai Közlemények

**57**

kötet

**1-2**

Főszerkesztő  
Beck Mihály

A Magyar  
Tudományos Akadémia  
Kémiai Tudományok Osztályának  
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1982

KEKOAS 57(1-2) 1-194 (1982)



# KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

57. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:  
BECK MIHÁLY

Szerkesztő:  
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:

HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA,  
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN,  
SZÁNTAY CSABA, TUDÓS FERENC

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

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest, Múzeum körút 6—8. címre (postai küldemény esetén: 1445 Bp. 8. Pf. 323) kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 100 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest, Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultura” Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

## ELŐADÁSOK

# A REHBINDER-EFFEKTUS MEGNYILVÁNULÁSA REPEDÉSEKNEK CINKBEN VALÓ KÉPZŐDÉSE ÉS NÖVEKEDÉSE KAPCSÁN\*

SZUMM, B. D., GORJUNOV, JU. V.

(МГУ им. Ломоносова, Каф. Коллоидной Химии, Москва, СССР)

Érkezett: 1981. március 18-án

1928-ban fedezte fel P. A. REHBINDER a szilárdság, a kristályok plaszticitásának és mikroszilárdságának adszorpció hatására bekövetkező csökkenését felületaktív anyagok oldataiban [1]. P. A. REHBINDERnek, munkatársainak és követőinek későbbi kutatásai azt mutatták, hogy ez a hatás egyetemes: bármilyen kötéstípusú (ionos, fémes, kovalens) szilárd testek, kristályok és amorf anyagok, valamint pórusos testek esetében is megfigyelhető. Kimutatták, hogy a Reh binder-effektus széles körben fordul elő a természetben és nagy befolyást gyakorol számos technológiai folyamatra [2—8].

A Reh binder-effektus igen nagy intenzitással nyilvánul meg szilárd testeknek folyadékokkal való érintkezésekor, ha ezek kémiai természete rokon a szilárd testekével, és ennek következtében óriási mértékben képesek csökkeneni a szilárd test felületi szabadenergiáját a velük határos közeg határfelületén. Számos fém, például (a fémekhez képest felületaktív) fémolvadékok jelenlétében elveszti jellegzetes nagy plaszticitását és már viszonylag kicsi feszültség hatására [4—9] ridegen törik.

A Reh binder-effektus sok törvényszerűségét egykristályos mintákon tanulmányozták. Egykristályok esetében számolnunk kell a szemcséket határoló élek által okozott bonyodalmakkal. Az egykristályok deformációjának törvényszerűségeit kellő mélységgel elemezték a plaszticitás korszerű (diszlokációs) elmélete alapján.

A folyékony fémeknek a fém-egykristályok mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásainak kutatása még P. A. Reh binder vezetésével kezdődött 1956-ban [10]; később ezeket intenzíven folytatták és lerakták a Reh binder-effektus sok fizikai-kémiai törvényszerűségének alapjait [4, 5, 10—12].

E dolgozat célja a fém-egykristályok törésével kapcsolatos legfontosabb lépések tanulmányozása a Reh binder-effektus megnyilvánulása során, nevezetesen: a mikropedések keletkezésének és növekedésének elemzése. A vizs-

\* E cikk B. D. SZUMM az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának (Salgótarján, 1979. október) ülésén elhangzott előadási anyaga alapján készült.



gálat tárgya: cink-egykristályok viselkedése higany és folyékony gallium jelenlétében. Ezekben a rendszerekben, ha a nyújtás sebessége elegendő, a Rehbindeffektus nagy intenzitással nyilvánulhat meg [4, 12]. A kísérletek lényeges sajátossága az addigi kutatásokhoz képest, hogy a méréseket nagy, tökéletes egykristályokon végeztük, kb.  $1 \text{ mm}^2$ -nyi felületre felvitt folyékony fém esetében; e felülettartományban hoztuk létre a felületi réteg jól „adagolható” szerkezeti hibahelyeit. Így vált lehetségessé, hogy a Rehbindeffektus mechanizmusának értelmezése szempontjából elvileg fontos kérdést, ti. az olvadék és a felületi réteg hibahelyeinek kölcsönhatását tanulmányozhassuk.

### Kísérleti módszer [13—15]

A 99,999% tisztaságú,  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  négyzetkeresztmetszetű, 350 mm hosszúságú cinkegykristályokat zóna-olvasztással növesztettük. A (0001) bázislapon levő diszlokációk sűrűsége  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ .

A  $\chi_0$  bázislap hajlásszöge a kristály tengelyéhez képest  $90^\circ$  és  $60^\circ$  között változott. A két oldallap indexe ( $1\bar{1}00$ ) és párhuzamosak a bázisesúszással ( $1\bar{1}20$ ).

Ezket a lapokat „B”-vel jelöltük, az egyszerű indexszel nem rendelkező kettőt pedig „A”-val. Az egykristályokat 65—70 mm hosszúságú mintákra szeleteltük fel. Az oldallapokat tükörsimáságúvá políroztuk forgó műanyag-koronggal 15%-os  $\text{HNO}_3$ -mal történő maratás közben; ezt követően elektrokémiai úton tovább políroztuk. Ezzel az előkészítéssel minimumra lehetett csökkenteni a felületi réteg hibahelyeinek szerepét.

Az „adagolt” hibahelyeket a felületi rétegben az oldallapokon gyémánttűvel hoztuk létre. Bizonyos idő elteltével (3 perctől 7 napig) e „megsértett” helyekre vittük fel a higany-, illetve a galliumcseppeket (3 mg). Abból a célból, hogy a folyékony fém ne terüljön szét a lapon, a szúrás körül a fém felvitele előtt nitrolakkal  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  felületet képeztünk. A nedvesedés után bizonyos idő elteltével a mintákat önközpontosító szorító kapcsokkal felszerelt Polányi-féle készüléken megnyújtottuk ( $\dot{\epsilon} = 25\% \text{ min}^{-1}$  deformációsebességgel), a megnyúlást és a terhelést automatikusan regisztráltuk. A higanyos kísérleteket szobahőmérsékleten végeztük, a galliummal ellenben  $35^\circ\text{C}$ -on dolgoztunk, mivel olvadáspontja  $29,7^\circ\text{C}$ .

Meghatározott körülmények között (szúrásmélység, a folyékony fémnek a cinkkel való érintkezésétől a nyújtásig eltelt idő) az egykristályok ridegen törnek és a bázislap mentén hasadnak.

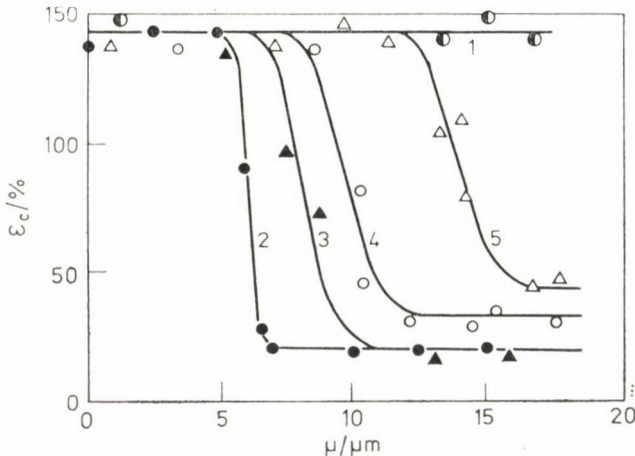
A töréslap szerkezetét elektron-, valamint optikai mikroszkóppal vizsgáltuk és 1300-szoros nagyítást is alkalmaztunk. E módszerekkel mutattuk ki a repedés keletkezési helyét és növekedésének útját. A repedés növekedésének tanulmányozására az akusztikai szignálok regisztrációjának módszerét használtuk.

## Eredmények [13—15]

1. Ha a folyékony fémnek a cinkkel való érintkezési ideje kicsi (kb. 3 perc), akkor a rideg hasadás a bázissík mentén olyan körülmények között megy végbe, hogy a szűrés mélysége meghaladja egy, az olvadék természetétől és a nedvesítendő lap kristálytani indexétől függő  $\mu_c$  kritikus értéket (1. ábra). Ha  $\mu < \mu_c$ , akkor a minták plasztikusan törnek, olyan nagy megnyúlással, mint a higany, illetve a gallium távollétében végzett nyújtás esetében. A plasztikus törésből a rideg törésbe való átmenet rendkívül szűk repedésmélység-tartományban következik be. Az ilyen szűk átmenetből arra következtethetünk, hogy a felületi réteg szerkezeti hibahelyének mélysége sajátos küszöbértéket jelent, mert bizonyos kritikus szűrési mélységérték alatt a cink-egy-kristályok adszorpciós szilárdságeszkökenése már nem figyelhető meg.

2. Ha növeljük a higanynak és a galliumnak a cinkkel való, nyújtás előtti, érintkezési idejét, akkor a kritikus szűrési mélysége ( $\mu_c$ ) csökken (2. és 3. ábra). Elegendő hosszú idejű kontaktust alkalmazva (18 óra a higannyal és 10 nap a galliummal való érintkezés esetén) rideg törés lép fel a szűrés nélküli minták esetében is.

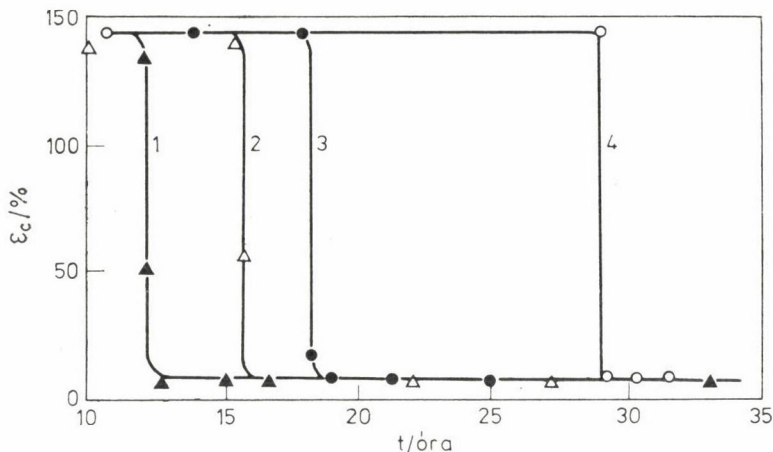
3. Ha növeljük az olvadéknak a cinkre való felvitele és a minták nyújtása közötti időtartamot, akkor a plaszticitás (és a maximális  $\epsilon_c$  nyújtás) nagymértékű csökkenése következik be, mind a „megszűrt” minták, mind pedig a nem-sértett monokristályok esetében. Ha ellenben növeljük a szűrés és az



1. ábra. A maximális deformáció ( $\epsilon_c$ ) függése a szűrés mélységétől ( $\mu$ ) cink-egy-kristályok nyújtása esetében ( $\chi_0 = 40 \pm 2^\circ$ ).

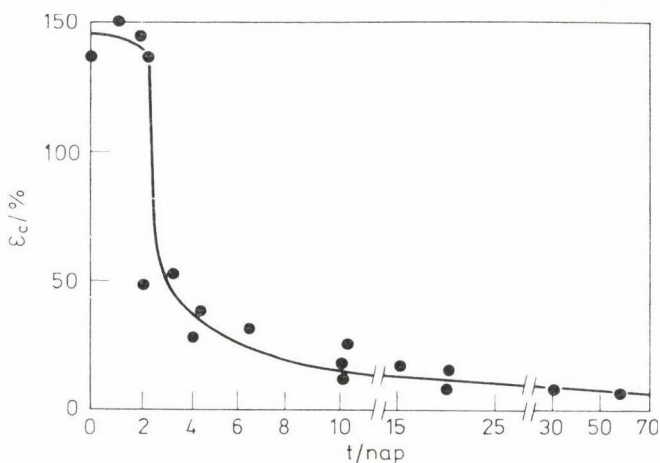
1. folyékony fém távollétében
2. 4. higanycsepp jelenlétében az A- és B-lapon
3. 5. galliumcsepp jelenlétében az A- és B-lapon





2. ábra. A maximális deformáció ( $\varepsilon_c$ ) függése a higanynak a cinkkel való érintkezésének idejétől ( $t$ ) nyújtás előtt, különböző szűrési mélységek esetében (A lap):

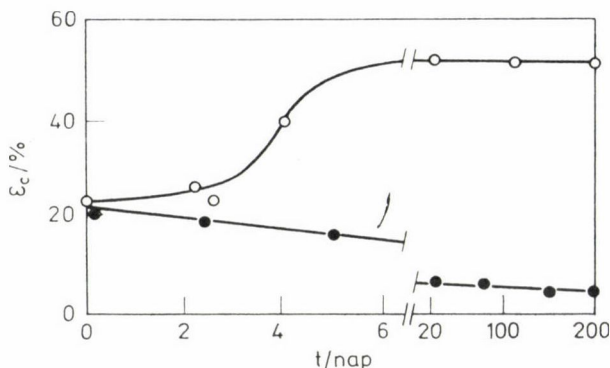
- 1 3  $\mu\text{m}$
- 2 1  $\mu\text{m}$
- 3 0 (szűrés nélkül)



3. ábra. A maximális deformáció ( $\varepsilon_c$ ) függése a folyékony galliumnak a cinkkel való érintkezésének idejétől ( $t$ ) nyújtás előtt (A lap, szűrés nélkül)

olvadékegyes felvitele közötti időtartamot, akkor a monokristályok plaszticitása fokozatosan növekszik (4. ábra).

4. Ha a hasadási felületről eltávolítjuk a folyékony fémet, akkor ott két jól megkülönböztethető tartományt lehet megfigyelni. A csepp felvitelének helyéhez az oldallapon az I. tartomány csatlakozik, ez kicsiny lépcsőkkel van beborítva, amelyek a repedés keletkezési helyétől indulnak és fokozatosan olvadnak egybe az ún. „mintás barázdába”. A [16]-ban közölt adatok alapján



4. ábra. A maximális deformáció ( $\epsilon_c$ ) függése:

1. a higanynak a cinkkel való érintkezésének (a szűrés eszközlése és a nyújtás közötti) idejétől.
2. a szűrés eszközlése és a higanycepp felvitele közötti időtől ( $10 \mu\text{m}^2$  mélységű szűrés esetében)

a repedés frontja a „barázdákhoz” képest merőlegesen terjed tovább. Az I. tartomány másik sajátossága az, hogy azon úgynevezett plasztikus hullámok is megfigyelhetők, melyek a repedésfronttal párhuzamosan helyezkednek el. A plasztikus hullámok nagyobb plasztikus deformáció esetében figyelhetők meg a repedés frontja közelében. Bebizonyították, hogy a plasztikus hullámok a repedés rendkívül lassú növekedése esetében keletkeznek [16].

A szűrés felületének mikrostruktúrája az I. tartományban azt mutatja, hogy itt a repedés szaggatottan növekszik, miközben diszkontinuitásokat és fennakadásokat ugrik át. Az egyes lépcsők hossza (a plasztikus hullámok közötti átlagos távolság)  $20\text{--}50 \mu\text{m}$ . Nagy (5000-szeres) nagyítás esetén a hasadási lépcsők mentén  $1\text{--}3 \mu\text{m}$  méretű higany-, illetve gallium-mikrocseppek figyelhetők meg; a köztük levő távolság  $1\text{--}10 \mu\text{m}$  tartományban változik [17].

A II. törési tartomány határozottan kifejlődött ikerkristályokkal van borítva. Az ikerkristályok képződése a repedés olyan nagy növekedési sebességére jellemző, amely összemérhető a hang terjedési sebességével az adott anyagban [18]. A II. tartomány tehát a cink folyékony fémek nélkül bekövetkező törésének felel meg. Az ilyen gyors törés (szakadás) abban a pillanatban következhet be, amikor a keresztmetszet hasadékrészeire ható feszültségek elérik a cink szakítószilárdságának határértékét (vagyis miután a repedés az I. tartományban már létrejött).

5. A repedési lépcsők és fennakadások hosszát az akusztikai szignálok mérésével határoztuk meg. Ezek mérése előtt meghatároztuk a csúszási vonalak és az ikerkristályok képződésekor, valamint a cink-egykristályban képződő repedésben folyékony fémek nélküli nyújtáskor fellépő szignálokat. Az 1. táblázatban összefoglalt adatok azt mutatják, hogy a repedés növekedésének



## 1. táblázat

*Az akusztikai emisszió szignáljai cinkmonokristályok deformációja és törése esetében*

Emisszióforrás	Időtartam, s	Maximális amplitúdó, bar
1. Csúszás	$\leq 10^{-5}$	50–300
2. Ikerkristály képződés	$\leq 10^{-5}$	$10^3 - 10^4$
3. Repedés a bázissíkon		
a. folyékony fém távollétében	$(1-3) \cdot 10^{-4}$	$(3-10) \cdot 10^3$
b. folyékony fém jelenlétében	$(0,7-1) \cdot 10^{-4}$	$10^2$

folyékony fémek jelenlétében megfelelő szignálok, jellemzőik tekintetében nagymértékben különböznek a cink deformációja során és a törése esetén fel-lépő többi szignáltól. Minden egykristály törésekor a repedés növekedésének megfelelő közel 100 szignált regisztráltunk. Egy szignál időtartama kn.  $10^{-4}$  s; az egyes szignálok közötti tartomány (kezdetben) tized másodperc nagyságú, később század másodpercre csökken.

Higany és gallium jelenlétében a repedés növekedése a cink-egykristályokban határozottan lépcsőzetes jellegű; a törés összeidejének legnagyobb részét a repedés fennakadása teszi ki [15].

## Az eredmények diszkussziója

## A) A repedés képződése

A felületi hibahelyeknek, valamint a higany és a gallium cinkkel való előzetes érintkezése idejének a Rehbinder-effektusra gyakorolt hatását a következőképpen magyarázhatjuk. A kristályok plasztikus folyásának diszlokációs természetéről alkotott korszerű elképzelésekkel összhangban a repedés képződése kapcsolatban van a diszlokációk jelentős koncentrálódásával a diszlokáció felhalmozódásának közvetlen közelében, a gát (akadály) előtt, a csúszási síkban. Elegendő nagyságú felhalmozódás létrehozásához két feltétel szükséges.

1. A  $\tau$  törési feszültségnek nagyobbnak kell lennie a  $\tau_S$  kritikus törési feszültségnél, amely biztosítja a diszlokációforrások munkáját a kristályban.

2. Az akadályok (gátak) nagyszámú diszlokációt képesek késleltetni [19]. A tiszta cink-egykristályok kritikus törési feszültsége rendkívül kicsi. A deformációs görbékből a használt egykristályok nyírási feszültségére  $\tau_S = 43 \pm 3$  g/mm<sup>2</sup> adódott [14]. A tiszta kristályokban ellenben nincsenek elég „erős” akadályok a nyírás késleltetésére, ezek az akadályok a deformáció során nem alakulnak ki. Éppen ezért a cink-egykristályok megnyúlnak és 100%-os nyújtás eléréséig nem törnek el. A szükséges akadályok szennyeződésének követ-

keztében jöhetnek létre; e szennyeződések igen nagy mértékben növelik a kritikus nyírási feszültséget [20, 21]. Ha például a cink 0,63% higanyt tartalmaz, akkor a kritikus nyírási feszültség  $\tau_S \approx 200 \text{ g/mm}^2$ -ig, vagyis közel 5-szörösére növekszik [22].

Ilyen, nagyobb szilárdságú réteg jön létre az egykristály felületi rétegében a folyékony fém (higany, gallium) felvitelének helyén, diffúzió következtében. A sértetlen kristályban a diffúzió nagyon lassan megy végbe ( $20^\circ\text{C}$ -on a higany diffúziós koefficiense a cink-egykristályban  $D = 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [23]; emiatt a ridegség keletkezéséhez jóval nagyobb előzetes érintkezési idő szükséges (2. és 3. ábra). Ha a felületi rétegben hibahelyeket (szúrásokat, ikerkristályokat) hozunk létre, akkor igen nagy mértékben megnő az olvadék diffúziójának sebessége a felületi rétegben és a nyírás késleltetéséhez szükséges szilárdságnövekedés jóval rövidebb idő alatt lép fel. A szúrás és az olvadék felvitele közötti időtartam a struktúra hibahelyeinek részleges relaxációját eredményezi; emiatt növeli a plaszticitást (4. ábra).

Következésképpen a repedés keletkezését az idézi elő, hogy a tiszta cink-egykristályokban már kis feszültség esetén is plasztikus nyírás kezdődik. A felületi rétegnek a higany, illetve a gallium hatására bekövetkező szilárdságnövekedése miatt e nyírás nem fejeződhet be a csúszási vonal képződésével; ezért számottevő feszültségkoncentráció lép fel, amely elegendő a repedés képződéséhez.

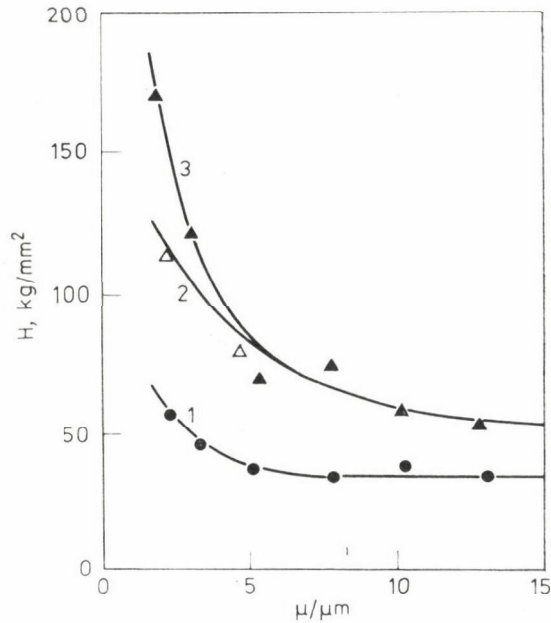
A *ridegség keletkezésére* javasolt mechanizmust a következő kísérletek igazolják.

1. A folyékony fémmel (5. ábra) hosszú ideig érintkezett egykristályok szilárdságának közvetlen mérése bizonyítja a mintegy  $5 \mu\text{m}$ -nyi mélységű felületi réteg számottevő szilárdságnövekedését. Jellemző, hogy a higany jóval nagyobb szilárdságnövekedést idéz elő, mint a gallium; ennek az az oka, hogy a cink–higany pár atomátmérőjének különbsége sokkal nagyobb, mint a cink–gallium páré.

2. A javasolt sémából következően a repedés képződéséhez nem szükséges, hogy a nyújtáskor folyékony fém legyen az egykristály felületén. Ellenőrzés céljából a cinkegykristályokat öt napig érintkeztettük galliummal; ezután a galliumcseppet salétromos maratással eltávolítottuk, a maradék galliumot pedig a folyékony nitrogénnel fagyasztottuk. Az így előkezelt minták nyújtását  $0^\circ\text{C}$ -on végeztük. Azon a helyen, ahol a gallium volt, kisebb felületi repedések jöttek létre. A repedések azon feszültségértékeknél keletkeztek, amelyeken az összehasonlító minták (a gallium eltávolítása nélkül) már eltörték. Hasonló eredményeket kaptunk higannyal érintkező minták esetében is.

3. Ha a felületi réteg szilárdságnövekedése elegendő, akkor a repedés akkora  $\tau_N$  nyírófeszültségnél is keletkezhet, amely jóval kisebb a tiszta cink  $\tau_S$  kritikus nyírási feszültségénél. A Schmid-törvény értelmében  $\tau_S$  nem függ a csúszási síknak a húzó igénybevételi erő  $P_c$  irányával alkotott  $\chi_0$  hajlásszö-





5. ábra. A cink-egykrisztály mikroszilárdságának függése a szúrás mélységétől  
 1. levegőben a folyékony fémmel való érintkezés után  
 2. gallium } 1 hónapos érintkezés  
 3. higany }

gétől, vagyis az adott szilárd testre nézve  $\tau_S$  állandó. A repedés képződésének itt kifejtett mechanizmusából adódik, hogy  $\tau_N = \text{konst.}$ , jóllehet  $\tau_N$  csak kicsivel haladja meg  $\tau_S$ -t; ( $\tau_N \geq \tau_S$ ). Ennek a következtetésnek az ellenőrzését az nehezíti meg, hogy nehéz rögzíteni a feszültséget a mikrorepedés pillanatában. Az akusztikai szignálok méréséből azonban kiderült, hogy a repedés képződése után a törési folyamat  $\sim 1$  s-mal tovább tart, ha ezen idő alatt  $\dot{\epsilon}$  nyújtási sebességet használunk, akkor a feszültség nem képes számottevően növekedni a képződés pillanatában kialakult értékhez képest. Emiatt feltételezhetjük hogy  $\tau_N \approx \tau_c$ , ahol  $\tau_c$  a  $P_c$  törési igénybevételéhez tartozó törési feszültség. Egyszerű trigonometrikus összefüggésből adódik, hogy  $\tau_c = P_c \sin \chi_0 \cos \chi_0$  [3, 23].

Ellenőrzés céljából  $\chi_0 = 22^\circ - 56^\circ$  között változó kezdeti orientációjú cink-egykrisztályokat növesztettünk. Nyújtás előtt a minták két napig érint-

## 2. táblázat

A nyirási feszültség ( $\tau_c$ ) változása a cink-egykrisztályok törésekor higany jelenlétében a bázissík  $\chi_0$ -hajlásszöge függvényében

$\chi_0$ , fok	22	25	28	34	38	51	56
$\tau_c$ , g/mm <sup>2</sup>	52	49	53	54	59	61	60

keztek higannyal. A 2. táblázatban összefoglalt mérési adatok azt mutatják, hogy  $\tau_c = \text{konst.} = 56 \pm 5 \text{ g/mm}^2$ ;  $\tau_S$  pedig  $43 \pm 3 \text{ g/mm}^2$ .

### B) A repedés növekedése

A hasadás felületének mikroszerkezete és a cink-egykristályok törése során felvett akusztikai jelek bizonyítják, hogy a higany, illetve a gallium hatására keletkező repedés növekedése szaggatottan zajlik le, miközben lépcsőket és fennakadásokat ugrik át. Az előbbieken rámutattunk arra, hogy a primer repedés képződése kapcsolatban van az egykristály felületi rétegének higannyal, illetve galliummal való ötvöződésével (szilárdság-növekedésével), ami nagymértékben megnehezíti a nyírást a bázissík mentén és nagy, lokális feszültségkoncentrációt biztosít.

A repedés növekedésének ideje alatt fellépő lépcsőket és fennakadásokat úgy lehet értelmezni, hogy ugyanazok a folyamatok (a folyékony fém diffúziója, a szilárdság-növekedés, a feszültségkoncentráció) határozzák meg, amelyek a repedés képződésének kinetikáját, a primer mikrorepedés megjelenése után. A folyás fennakadásával kapcsolatos diffúziós zóna mélységének ( $y$ ) néhány  $\mu\text{m}$ -nyinek kell lennie [14]. A törés következő aktusa (a repedés lépcsője) akkor válik lehetségessé, ha az olvadék atomjainak koncentrációja a nagyobb szilárdságúvá vált rétegben (a diffúziós zónában) elég nagy lesz. Mivel a törés folyékony fémek távollétében jóval kisebb feszültségnél következik be, mint a cink határszilárdsága, ezért a repedés nem képes „elmozdulni” a monokristály belseje felé; a lépcső hosszát  $\lambda$ -t (a repedés növekedését) a nagyobb szilárdságúvá vált réteg által késleltetett diszlokáció felhalmozódás mérete határozza meg.

Fennakadáskor az alábbi folyamatok mennek végbe: a folyékony fém folyása a repedés új falrészein; az olvadék diffúziója a cinkben a repedés nyílása közvetlen közelében; a diszlokációk felhalmozódása a nagyobb szilárdságúvá vált réteg által okozott új akadályok előtt. E folyamatok közül leglassabb a diffúzió. A Fick-törvényből következik, hogy a fennakadás ideje  $t_d \approx y^2/4A^2D$ , ahol  $D$  a diffúzió-koefficiens;  $A$  dimenzió nélküli szám, amely függ az olvadék diffúziós zónabeli koncentrációjának és oldhatóságának  $\alpha$ -hányadosától [24]. A repedés nyílása közelében a minta anyaga eltorzul; ezért ezt a képződményt polikristálynak kell tekintenünk és ennek következtében  $D \approx D_\beta$  ( $D_\beta$  a diffúzió-koefficiens a szemcsék peremvonalán). A Zn-Ga-rendszerben  $D_\beta \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  [25];  $\alpha \approx 10^{-3}$  esetében  $A = 2,33$  [24]. Abban az esetben, ha  $y = 5 \mu\text{m}$ , akkor  $t_d \approx 10^{-1}$ , ami nagyságrendileg megegyezik a kísérleti adatokkal (lásd 1. táblázatot).

### Összefoglalás

A cink-egykristályok rideg törésének mechanizmusa higany, illetve gallium jelenlétében (a Rehbinder-effektus egyik megnyilvánulási formája) abban áll, hogy a cink felületének azon helyén, amelyre fémet vittünk fel, vékony, nagy szilárdságú réteg képződik. Ez megakadályozza



a nyírás befejeződését a bázissík mentén és így, a primer mikrorepedések képződéséhez elegendően nagy feszültségkoncentrációt teremt. A repedés további növekedése az olvadéknak a repedés nyílásának tartományában fellépő diffúziója miatt következik be, ahol új nyírással szembeni gát (nagy szilárdságúvá vált réteg) keletkezik; ezt követően a törés új aktusa megy végbe.

A törés szaggatott jellegű: rövid törési aktusok váltogatják egymást viszonylag hosszú szünetekkel (repedésbeli lépcsőfokok). A töréshez tartozó nyírási feszültség  $\tau_c > \tau_s$  ( $\tau_s$  a tiszta kristály kritikus nyírási feszültsége).

### Summary

The mechanism of the brittle crack of zinc monocrystals in the presence of mercury or gallium (as one of the forms of the manifestation of the Rehbinder effect) consists in the formation of a thin layer of high solidity at the spot of zinc surface which has been coated by metal. This layer prevents the completion of shearing along the base plane, and thus a stress concentration sufficient for the formation of primary microcracks is developed. The further increase of this crack takes place on the effect of the diffusion of the melt in the range of the opening of the crack where a barrier (a layer of high solidity) is formed against a new shearing. Subsequently a novel action of fracture takes place.

The fracture is of a fractionated nature: in that short acts of breaking occur alternately with relatively long interruptions (various steps of crackings). The shearing stress belonging to the fracture is  $\tau_c > \tau_s$  (where  $\tau_s$  is the critical shearing stress of the pure crystal).

### IRODALOM

1. REHBINDER P. A.: In „VI. Szjezd russzkij fizikov” Moszkva, Goszizdat. p. 28; Z. Phys.: **72**, 191 (1931)
2. REHBINDER P. A., SREINER L. A., ZSIGACS K. F.: Poniziteli tverdoszti v burenyiji Moszkva — Leningrád 1944. Izd-vo AN SzSzsZR
3. LICHTMAN V. I., REHBINDER P. A., KARPENKO G. V.: Vlijanyija poverhosztno-aktivnoi szredi na processzi deformacii metallov Moszkva, Izd-vo AN SzSzsZR, 1954.
4. LICHTMAN V. I., SZCSUKIN E. D., REHBINDER P. A.: Fiziko-himiceszkaja mechanika metallov Moszkva, Izd-vo AN SzSzsZR, 1962.
5. REHBINDER P. A., SZCSUKIN E. D.: Uszpehi fiziceszkijh nauk: **103**, 3 (1972)
6. W. ROSTOKER, J. M. McCAUGHEY, H. MARKUS, Embrittlement by liquid Metals, Reinhold Publishing Corp., New York, 1960.
7. Environment-Sensitive Mechanical Behaviour, ed by A. R. C. WESTWOOD, N. S. STOLOFF, Gordon and Breach, N. Y.—London—Paris, 1966.
8. Surface Effects in Crystal Plasticity, ed. by R. M. LATANISION, J. T. FOURIE, Leyden, Noordhoff, 1977.
9. NIKITIN V. I.: Fiziko-himiceszkie javlenyija pri vozdeisztvii zsidkijh metallov na tverdüe Moszkva, 1967.
10. REHBINDER P. A., LICHTMAN V. I., KOCSANOVA L. A.: Dokladi AN SzSzsZR **110**, 985 (1956).
11. ROZSANSZKIJ V. N., PERCOV N. V., SZCSUKIN E. D., REHBINDER P. A.: Dokladi AN SzSzsZR **116**, 769 (1957).
12. SZCSUKIN E. D., PERCOV N. V., GORJUNOV JU. V.: Krisztallografija **4**, 887 (1956).
13. SZOLDATCSENKOVA L. SZ., GORJUNOV JU. V., DENYSZCSIKOVA G. I., POLUKAROVA Z. M., SZUMM B. D., SZCSUKIN E. D.: Dokladi AN SzSzsZR **203**, 83 (1972).
14. SZOLDATCSENKOVA L. SZ., GORJUNOV JU. V., DENYSZCSIKOVA G. I., SZUMM B. D.: Fiziko-himiceszkaja mechanika materialov **10**, 5 (1975).
15. GORJUNOV JU. V., DENYSZCSIKOVA G. I., SZOLDATCSENKOVA L. SZ., SZUMM B. D.: Dokladi AN SzSzsZR **242**, 327 (1978).
16. J. J. GILMAN, Trans. AIME, **212**, 310 (1958).
17. GORJUNOV JU. V., DENYSZCSIKOVA G. I., SZOLDATCSENKOVA L. SZ., SZUMM B. D.: Adgezija raszplavov i pajka materialov **4**, 41 (1979)
18. JAKOVLEVA E. SZ., JAKUTOVIC M. V.: Zs. techn. fiz. **20**, 420 (1950)
19. Atomnij mehanyizm razrusenyija. Moszkva, Metallurgizdat, 1963.
20. BERNER A., KRONMÜLLER H.: Plaszticeszkaja deformacija monokrisztallov. Moszkva, „Mir”, 1969.

21. NABARRO F. R. N., BAZINSKIJ Z. D., HOLT D. B.: Plaszticsnoszty esisztüh monokrisztallov Moszkva, „Metallurgia”, 1967.
22. P. BURCK, G. APEL, Phys. Status Solidi, **5**, 47 (1964).
23. SCHMID E., BOAS V.: Plaszticsnoszty krisztallov, v oszabennosztyi metallicseszkih. Moszkva —Leningrád, GONTI, 1938.
24. KISKIN Sz. T.: In „Isszledovanyije szplavov cvetnüh metallov Moszkva, Uzd-vo AN SzSzSzR **4**, 39 (1963)
25. SZUMM B. D., FLEGONTOVA N. I., GORJUNOV JU. B.: Inzsenyerno-fiziceszskij zs. **9**, 6 (1965).

Fordította:

SZTERJOPULOSZ KRISZTOFOROSZ





## A MOLEKULASZERKEZET PONTOS MEGHATÁROZÁSA AB INITIO GRADIENS MÓDSZERREL

JAMES E. BOGGS

(Department of Chemistry The University of Texas, Texas 78712, USA)

Érkezett: 1981. április 3-án

Alapjában véve a kémiai kötés mélyreható ismeretén múlik annak lehetősége, hogy a kémiai reakciók lefolyását megjósolhassuk és ellenőrizhessük, valamint az anyagféséségek sajátságait megérthessük. Számos forrásból származnak a kötésre, az elektronsűrűségnek a molekulán belüli eloszlására vonatkozó ismereteink, de a leghasznosabbak egyikévé a molekulaszervezet nagy pontosságú meghatározása vált. Egy vegyületesalád valamelyik tagjának kémiai egyénisége a helyettesítő csoportjai közötti finom elektronszerkezeti kölcsönhatásokból származik, s a kötéstávolságokban és vegyértékszögekben bekövetkezett eltolódások vizsgálatával deríthető fel. Ahhoz, hogy megteremtjük az elmélet és a gyakorlat közötti kapcsolatot, pontos szerkezetmeghatározásokon alapuló, szilárd tényeket tartalmazó bázist kell kiépítenünk. Ezt igényli mind a kémiai kötés elmélete, mind pedig azok az elméletek, amelyek a molekuláris sajátságok vagy molekuláris kinetika és a kötés kapcsolatára vonatkoznak.

A kísérleti út nehezen járható. Csak a gőzfázisú vizsgálatok igazán hasznosak, mivel az oldatokban vagy a kristályokban fellépő kölcsönhatások eltorzíthatják a molekulák szerkezetét, s így azok a molekulán belüli kötések és a környezettel való kölcsönhatások ismeretlen egyvelegét tükröznék. Kirívó példaként a glicinmolekulát említhetjük meg: kristályos állapotban vagy oldatban megfigyelt szerkezetének tanúsága szerint a molekulák közötti hidrogénhidás kötések legyőzik azokat a belső erőket, amelyek a molekula szabad állapotban megfigyelt konformációját eredményezik. A kémiai kötés tanulmányozásának szempontjából a leghasznosabb kísérleti szerkezetvizsgáló módszerek: a mikrohullámú spektroszkópia és a gőzfázisú elektrondiffrakció, mely utóbbi területen az MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriumában dolgozó HARGITTAI ISTVÁN kiváló munkát végzett. Mindamelletts ismételt hangszóllyozzuk, hogy az említett kísérleti módszerek bonyolultak és ráadásul költségesek.

Elvileg a molekulák geometriáját *ab initio* is kiszámíthatjuk olyan kvantumkémiai egyenletek segítségével, amelyek az alkotó atomok számán és minőségén, valamint néhány egyetemes fizikai állandón kívül egyéb kísérleti



adatot nem igényelnek. Az áttörést e lehetőségtől a gyakorlati megvalósítás felé vezető úton magyar vegyésznek sikerült megvalósítania: az Eötvös Loránd Tudományegyetemen dolgozó PULAY PÉTER professzornak, aki 1969-ben a gradiens-módszer alkalmazását javasolta geometria-optimalizálásoknál [1, 2]. PULAY professzor, aki együttműködik texasi kutatócsoportunkkal, Austinban kifejlesztett egy hatékony számítógépi programot [3] e módszer alkalmazására. Azóta a gradiens-módszer széles körben elterjedt, és a kvantumkémiaiban az elmúlt időszak egyik legjelentősebb újításaként vált ismertté. A szóbanforgó „ab initio gradiens-módszer” geometria-optimalizálások céljaira használva körülbelül 20 atomos molekulák szerkezetének kiszámítását teszi lehetővé. Ezek a molekulák már elegendően nagyok olyan érdekes szerkezeti kérdések felvetésére, melyekkel a kémiai kötés elméletének különféle problémái szemlélthetők.

A szerkezeti kémia számítási módszerekkel történő gyakorlati művelése egy további fontos kérdés tisztázását igényli. Két ellentétes követelmény támasztható ugyanis a szóbanforgó elméleti számításokkal kapcsolatban. Először is, hogy a módszer valóban hasznos legyen, olyan pontosságot és megbízhatóságot kellene nyújtania, mint ami a legjobb kísérleti módszerektől elvárható. Eszerint a kötéstávolságokat néhány ezred Å, a szögeket néhány tized fok pontossággal kellene tudnunk kiszámítani ahhoz, hogy kísérleti igazolás hiányában is megbízhatunk az eredményekben. Természetesen a „megbízhatóság”-ot előlegezett értelemben értjük, mint ahogy egy jól ismert módszerből származó kísérleti eredménynek is csak előlegezhetjük a bizalmat mindaddig, amíg független eljárásokkal nem ellenőriztük. Egy molekulaszerkezet meghatározására szolgáló, valóban hasznos számítási technikával szemben a számítási idő elegendően hatékony kihasználását állíthatjuk második követelményként. Ez azt jelenti, hogy módszerünkkel elég nagy molekulák legyenek kezelhetőek, amelyek már alkalmasak a szerkezet- és kötésemélet érdekes kérdéseinek felvetésére. Sajnos, jelenleg még nem lehetséges az említett két követelményt egyidejűleg kielégíteni, ha a molekulák szerkezeti paramétereinek *abszolút* nagyságát kívánjuk meghatározni. Az abszolút értelemben vett pontosság és megbízhatóság igénye csak a nagyon magas szintű számításoknál érhető el, amelyek lehetetlenül nagy számítási időt igényelnek, a nagyon kis molekulák esetétől eltekintve. Másrésztől, Hartree-Fock közelítésben atomok tucatjait tartalmazó molekulák kezelhetőek, de a kötéstávolságokra és vegyértékszögekre szolgáltatott *abszolút* értékek már nem elégítik ki a pontossággal szemben támasztott igényeinket.

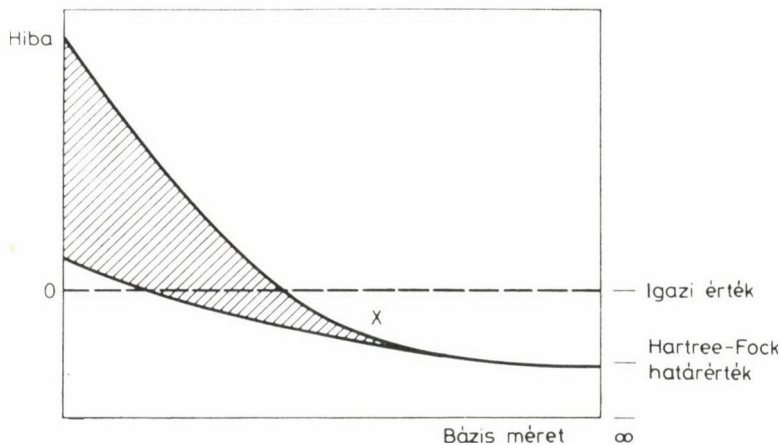
Meggyőződésünk szerint a kérdés megoldását egy jól ismert tény figyelembevétele jelenti: az ab initio gradiens-módszer sokkal pontosabb értékeket szolgáltat a szerkezeti paraméterek *különbségeire*, mint magukra az abszolút értékekre vonatkozóan. Szerencsénkre a szerkezeti paraméterekben mutatózó *különbségek* hordozzák majdnem kizárólagosan a hasznos kémiai infor-

mációt. Az a magában álló tény például, hogy egy bizonyos C—C kötés 1,429 Å hosszú, kevés jelentéssel bír egy vegyész számára. A hasznos információ onnan származik, ha megtudjuk, hogy ez a kötés mondjuk 0,008 Å-mel rövidebb, mint egy rokon molekuláé, és így ezt a különbséget az elektronsűrűségben bekövetkezett eltolódásként értelmezhetjük. Ez viszont a kémiai kötés természetére enged következtetni és alapot szolgáltat arra is, hogy hasznos kijelentéseket tegyünk a reakcióképességeket és relatív sajátságokat illetően. Vizsgáljuk meg nagyon röviden egy olyan számítási eljárás lépéseit, amely egy molekula szerkezetének meghatározására irányul. Ennek segítségével ugyanis megérthetjük, hogy miért adódnak pontosabban a szerkezeti *különbségek* a szerkezeti paraméterek *abszolút* értékeinél. Ez utóbbi tény nagy szerepet játszott abban, hogy a kvantumkémiai számítások a molekulaszervezet pontos meghatározására alkalmas eszközzé váltak.

Először is tételezzük fel a magmozgás és az elektronok mozgásának szétválasztását a Born-Oppenheimer közelítésnek megfelelően. Létezik ugyan néhány eset, melyeknél ez a szeparálás az eljárás alkalmazhatóságát korlátozza, de ezek szerencsére ritkák. Ezután első becslésként induljunk ki a magkoordináták valamilyen kezdeti értékeiből. Az itt vétett hibák nem befolyásolják ugyan a végeredményt, de megnövelhetik a konvergencia eléréséhez szükséges iterációk számát. Ezután a kezdeti magkoordinátáknál megoldjuk az elektronok hullámfüggvényére vonatkozó Schrödinger-egyenletet, a közelítés valamilyen választott szintjén. Ezek után következik a gradiens-eljárás, mely az energia magkoordináták szerinti gradienseinek kiszámítását foglalja magában, a meghatározott elektron-hullámfüggvény felhasználásával. Ezáltal nyerjük a magokon ható erővektorokat, amelyek az egyensúlyi helyzet felé irányulnak. Mivel általában nem ismerjük egy adott erő hatására bekövetkező magelmozdulás nagyságát (azaz a molekula erőállandó-mátrixát), becslés vagy rokon molekulák ismert erőtereinek segítségével feltételezünk valamilyen erőteret, majd a magokat új pozíciókba juttatjuk. Az eljárást ezután megismételjük a Schrödinger-egyenlet újbóli megoldásával — az energia gradienseinek képzésével és a magok elmozdításával — mindaddig, míg csak a maradék erők tetszés szerinti kicsivé nem válnak. Az így nyert szerkezet viszont definíció szerint a molekula egyensúlyi szerkezete. Hangsúlyoznunk kell, hogy a magok helyzetének kezdeti becslésében, valamint a rezgési erőter megbecslésében vétett hibák semmiféle módon sem befolyásolhatják az eredményül nyert szerkezetet. Ezzel szemben igenis befolyásolhatják az egyensúlyi szerkezet eléréséhez szükséges iterációk számát és így a számítási idő költségét. Számos javaslatot ismerünk az iterációk számának lehető legnagyobb mérvű csökkentésére, különösen a legelőnyösebb koordináta-rendszerek alkalmazására vonatkozóan [4]. A gyakorlati tapasztalatok szerint az egyensúlyi szerkezet eléréséhez szükséges geometria-iterációk száma 3 és 8 között változik. Amint az előzőekben megemlítettük, a Schrödinger-egyenlet megoldásakor a közelítések széles ská-



lájából választhatunk. Az újabb szemiempirikus módszerek némelyike, mint például az MNDO [5], hatékony a gépidő kihasználása szempontjából és sok egyéb szempontból is igen értékes. Mégsem bízunk abban, hogy az ilyen módszerek elegendően következetesek lennének igényes szerkezetmeghatározások céljaira; ennek okairól a későbbiekben még szó esik. Másik szélsőséges lehetőségként megemlítjük, hogy az elektronkorreláció megfelelő figyelembevétele lényeges ahhoz, hogy kielégítő választ kapjunk néhány kérdésre, beleértve az olyan reakciók lefutásával kapcsolatosakat, amelyekben kötések szakadnak fel vagy legalább is jelentősen eltorzulnak. A jelen tárgyalás egyik fő állítása viszont, hogy a stabilis molekulák túlnyomó többsége esetén nincs szükség az elektronkorrelációt figyelembe vevő eljárások alkalmazására, még ha a szerkezeti paramétereket nagy pontossággal is kívánjuk kiszámítani. Ez valóban szerencsés helyzet, mivel a számítási technikák jelenlegi fejlettségi szintjén csak viszonylag kis molekulák esetében nyílik lehetőségünk a korrelációs energia nagy százalékát szolgáltató, igen pontos hullámfüggvények meghatározására. Ezek a molekulák viszont túlságosan kicsinyek valóban érdekes szerkezeti vagy konformációs kérdések felvetésére. Így tehát marad a Schrödinger-egyenlet Hartree-Fock szintű megoldása, amely esetben a molekula hullámfüggvényét kifejtjük a függvények valamilyen készlete (az ún. bázisrendszer) szerint; a kifejtési együtthatókat úgy határozzuk meg, hogy kielégítsék a variációs elvet. Az önkonzisztens tér (self-consistent field, SCF) közelítésben egy kiválasztott elektron az összes többi részecske időben átlagolt terében foglalja el optimális valószínűségi eloszlását. Így figyelmen kívül hagyjuk az elektronkorrelációt, azaz egy elektronhoz közeli tértartománynak egy másik elektron általi pillanatszerű elkerülését. Ha a gradiens-módszerrel pontos geometria-optimalizálást végzünk, a számított szerkezet hibáinak fő forrását egyrészt az elektronkorreláció elhanyagolásában (vagy nem teljes figyelembevételében), másrészt a molekula hullámfüggvényének véges bázisfüggvény-rendszer szerinti kifejtésében jelölhetjük meg. A hibák említett két forrása meglehetősen különböző módon befolyásolja a szerkezetmeghatározás eredményét, amint azt idealizált formában az 1. ábra mutatja. Ez a vázlat valamelyik szerkezeti paraméter számított értékének hibáját ábrázolja egy rokon molekulák által alkotott vegyületesalád esetében, például a C=O kötés hosszának hibáját különféle szerves vegyületekben. Ha számításainkat az elektronkorreláció figyelmen kívül hagyásával és különböző bázisrendszerekkel végezzük, a hibák várhatóan az ábra besatírozott területére esnek. A Hartree-Fock számításokat mind nagyobb bázisrendszerrel végezve, a paraméter számított értéke egy határértékhez konvergál, melynek az igazi értékétől való eltérését Hartree-Fock hibának nevezzük. Az ábra alapján várható, hogy ez a hiba egy bizonyos szerkezeti paraméterre vonatkozóan állandó legyen, a kémiai környezetek nagy csoportjára vonatkozóan. Csak tapasztalatok alapján állapíthatók meg azok a határok, melyek között a fenti állítás érvényes; a jelen tapasztalatok szerint



1. ábra. Egy szerkezeti paraméter (pl. egy C—H távolság vagy egy X—O—Y szög) számítási hibájának vázlatos ábrázolása a bázisrendszer méretének függvényében, különböző kémiai környezet választása esetén. A hiba várhatóan a satírozott területre esik, a vegyületek széles körére vonatkozóan

a szerkezeti paraméterek széles körére nagy pontossággal teljesül ez az elvárásunk.

Ha a Hartree-Fock hibát állandónak tekintjük egy adott szerkezeti paraméterre vonatkozóan, a számított szerkezeteket korrigálhatjuk, hogy az igazi egyensúlyi értékek jobb becslését nyerjük. Mind a mi kutatócsoportunktól, mind másoktól származó munkákban sokszor alkalmazták már ezt az eljárást. Gazdaságossági megfontolások alapján indokolható, hogy számításainkat az 1. ábrán X-szel jelölt pontnak megfelelő bázismérettel végezzük. Ilyen esetben a bázis elég nagy ahhoz, hogy az eredmények szórása kicsi legyen, ekkor viszont a hiba állandó és előre ismert, s a korrekciót biztonsággal lehet alkalmazni. A számított és igazi érték különbsége ugyan még mutathat némi függőséget a bázistól azáltal, hogy nem értük el a végtelen nagy bázisrendszerrel nyerhető értéket, így a korrekciót azonos vagy közel ekvivalens bázis alkalmazásával kell meghatározni. Ezt a korrekciót célszerűen bázisrendszer-hibának nevezhetjük, s hangsúlyoznunk kell, hogy meghatározásának csak rokon vegyületek tárgyalása és elegendően nagy bázis használata esetén van értelme, mely esetben a szórás (az 1. ábra besatírozott része) már elhanyagolhatóan kicsi. A tapasztalatok szerint az ún. double-zeta szinten végzett számítások, akár a 4—31G bázist [6], akár az általunk javasolt hasonló, de „olcsóbb” 4—21 bázist [4] alkalmazzuk is, a paraméterek széles körére vonatkozóan elérik az X pontnak megfelelő minőséget. Minimális bázis vagy szemempirikus módszerek alkalmazása esetén viszont olyan nagy a szórás a legtöbb szerkezeti paraméterre vonatkozóan, hogy korrekciók alkalmazásával sem tudjuk elérni a legjobb kísérleti módszereknek megfelelő pontosságot. A kisméretű bázissal vég-



zett számítások legzavaróbb fogyatékosága a hiba reprodukálhatatlanságában rejlik; megtörténhet, hogy egy ilyen számítás esetenként a Hartree-Fock hibáknál is kisebb eltérést szolgáltat, amint azt az 1. ábra mutatja.

A bázisrendszer hibájának konstans volta sok paraméterre teljesül, jelezve, hogy a bázis elegendően nagy. Egyben ez az oka annak a közismert megfigyelésnek is, hogy a molekula szerkezeti paramétereinek különbségét sokkal nagyobb pontossággal tudjuk meghatározni, mint magukat az abszolút értékeket. Így például aszimmetrikus környezetben levő metilsoportok C—H kötéshosszainak különbségei néhány ezred Å pontossággal meghatározhatók.

Nyomatékosan hangsúlyoznunk kell viszont, hogy vannak olyan vegyülettípusok, amelyekre a fenti állítások nem érvényesek. A javasolt közelítés csak akkor alkalmazható, ha a Hartree-Fock hiba kicsi, azaz, ha az elektron korrelációnak nincs nagy szerepe a kötésben, mivel ez eltérően módosíthatná a hasonló típusú kötésekét még rokon molekulák esetén is. Az egy-determinánsos közelítés hibáját csak akkor várhatjuk állandónak rokon vegyületekre vonatkozóan, ha a közelítés elegendően jól szolgáltatja e molekulák szerkezetét. Mégis, jobban tesszük, ha azoknak az eseteknek igen nagy számára gondolunk, amelyek módszerünkkel nagy pontossággal és megbízhatóan kezelhetők, mintsem hogy előre kedvünket szegje az a körülmény, hogy viszonylagos egyszerűsége következtében a Hartree-Fock módszer képtelen valamennyi probléma megoldására.

Ha a szerkezeti paraméterek abszolút nagyságára és nem a sokkal gyakoribban lényeges paraméter-különbségekre vagyunk kíváncsiak, meg kell határozunk az egyes szerkezeti paraméterekre vonatkozó hiba nagyságát, valamelyik standard bázist alkalmazva. Ebben a legnagyobb nehézséget az egyensúlyi szerkezetekre vonatkozó, valóban megbízható kísérleti adatok szűkössége jelenti. A végzett összehasonlításokból kitűnik, hogy például a bór és szén körüli vegyértékszögek zérus hibával számíthatók (azaz a számított értékek megegyeznek a legjobb rendelkezésre álló kísérleti adatokkal, ez utóbbiak hibahatárán belül), ha az egyszerű 4—21 bázist alkalmazzuk. A nitrogén és oxigén körüli szögek esetében csak polarizációs függvények hozzáadásával érhetjük el az előbbi ábrán feltüntetett X pontot, de ilyen bázissal a hibák ismét zérusnak tűnnek a kísérleti hibahatáron belül. Ami a kötéstávolságokat illeti, a rendelkezésre álló adatok szerint a molekulák nagy családjára vonatkozik az a megállapítás, hogy hibájuk — hasonló méretű bázist alkalmazva — állandó, ha nem is zérus, mint a kötésszögek esetében. Példaként megemlítjük, hogy a C—H távolságok egységesen 0,005 Å-mel rövidebbnek adódnak 4—21 bázissal. Sajnos, még mindig sok olyan egyszerű kötéstípus van, amelyre ez a hibaérték nem ismeretes, és egyéb hibák meghatározásához szükséges adatok is meglehetősen gyéren állnak rendelkezésünkre.

A relatív kötéstávolságok nagyobb megbízhatóságát mutatja az 1. táblázat, FOGARASI G. és társainak munkája alapján. A táblázat a szén- vagy nit-



## 1. táblázat

A C- és/vagy N-metilezés hatása a C=O kötés hosszára a formamid molekulában<sup>a</sup>

$\text{HCONH}_2$	$\text{HCONHCH}_3$	NMFA – FA
1,215[1,212(3)]	1,219[1,219(5)]	+0,004[+0,007(6)]
$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	NMAA – AA
1,218[1,220(3)]	1,222[1,225(3)]	+0,003[+0,006(4)]
AA – FA	NMAA – NMFA	
+0,003[+0,008(4)]	+0,003[+0,006(6)]	

<sup>a</sup> A távolságok Å egységekben értendők. Az alkalmazott rövidítések: FA = formamid, AA = acetamid, NMFA = N-metil-formamid, NMAA = N-metil-acetamid. A [8] irodalmi hivatkozásból közölt számított értékeket a [] zárójel között a kísérleti értékek, illetve () zárójel között ezek bizonytalansága követi, melyek a [9–12] irodalmi hivatkozásokból származnak.

rogénatomon végrehajtott metil-szubsztitúciónak a C=O kötés hosszára gyakorolt hatását mutatja a formamid ( $\text{HCONH}_2$ ) molekulában. A zárójelben szereplő kísérleti adatok a C=O kötés megnyúlását mutatják, bár az effektus igen kis mértékben lép csak túl a kísérleti módszer hibahatárán. Jelentős mozzanat viszont a kísérleti hibák nagymérvű rendszertelensége; a formamidnál tapasztalt pozitív eltérés az acetamid esetében negatív hibával jár együtt például. Másfelől, míg a számított értékek abszolút hibáit nem ismerjük, magas fokú korreláltságnak kell közöttük léteznie. Ha a különbségeket tekintjük, az egyedi hibáknak ki kell egyenlíteniük egymást, s így a C=O kötés metilezés hatására bekövetkező megnyúlása nagy pontossággal meghatározható.

A számítási módszerekkel nyert molekulaszervezetek használhatóságáról többek között úgy győződhetünk meg, ha megvizsgáljuk, mennyire alkalmasak ezek a szervezetek olyan kérdések eldöntésére, amelyeket kísérleti módszerek segítségével nem sikerült megoldani. Példaként említjük a dimetilamin mikrohullámú vizsgálatát [13], amely elégtelennek bizonyult a metilcsoportok aszimmetrikus karakterének teljes megoldására. A vizsgálatok során feltételezték, hogy a C–H kötések közül kettő azonos, de később egy ab initio gradiens-módszerrel végrehajtott számítás [14] világosan kimutatta, hogy ez a feltételezés a valóságostól nagyon eltérő torzulást eredményez. A ciklopropilamin szerkezetének ab initio vizsgálata [15] megmutatta, hogy egy korábbi mikrohullámú vizsgálat [16] során az egyik  $^{13}\text{C}$  izotóphelyettesítéssel nyert molekula spektrumát tévesen asszignálták. Az O–SF<sub>4</sub> molekula elektrondiffrakciós vizsgálata [17] négy olyan alternatív szerkezetet eredményezett, amely közül lehetetlen volt választani a kísérleti tények alapján. Egy számítással végzett vizsgálat [18] tette lehetővé az egyedül helyes szerkezet meggyőző kiválasztását. A toluol ab initio vizsgálatával [19] megoldódott két elektrondiffrakciós tanulmány [20, 21] ellentmondása, amelyek nagymértékben különböztek a gyűrű és a metilcsoport C–H kötési relatív hosszának meghatározásában.

Az említett példák a kísérletekből származó helytelen következtetések helyesbítésével kapcsolatosak. Ezeknél az egyedi példáknál sokkal általánosabb érdeklődésre tarthat számot az az újabb keletű vélemény, hogy a mikrohullámú színképek helyettesítési módszerrel történő analízise véletlenszerű, előre nem várt és igen jelentős hibákat foglalhat magában. Általánosan elfogadott, hogy a mikrohullámú spektroszkópia segítségével nyert szerkezetek pontossága növekszik, ha a molekula sok izotóphelyettesítésű változatának színképét vizsgáljuk, és az atomok koordinátáit KRAITCHMAN [22] módszerével, vagy annak valamilyen módosításával határozzuk meg. Az így nyert  $r_s$  kötéstávolságoknak valójában nincs fizikai jelentésük, mivel csak azon eljárásra vonatkozóan definiáltak, amelyből származtak. Mégis széles körben feltételezik, hogy nagyon közel esnek az igazi egyensúlyi távolságokhoz. Hosszú ideje ismeretes, hogy egy adott kötéstávolságra különböző  $r_s$  értékeket kaphatunk aszerint, hogy az izotóphelyettesített molekulák milyen kombinációját alkalmazzuk, de úgy gondolták, hogy az ebből fakadó eltérések 0,01 Å-nél nem nagyobbak. Néhány újabb keletű közlemény kétséget támasztott ezzel a megnyugtató feltevessel kapcsolatban.

A. SKANCKE egyik ab initio vizsgálata [23] kimutatta, hogy az 1,1-diklór-ciklopropán C—C kötéstávolságai közötti különbség 0,067 Å; a szubsztituensekkel szembeni kötés hosszabb a szomszédosaknál. Ennek ellenére egy igen alapos mikrohullámú vizsgálat [24], amely számos izotóphelyettesítéssel nyert molekula színképeinek analízisén alapult, korábban arra az eredményre vezetett, hogy a kötések egyenlő hosszúságúak (különbségük  $0,002 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$ ). Jó néhány ok szól amellett, hogy a számított eredményt fogadjuk el helyesnek, többek között egy közzé nem tett elektrondiffrakciós vizsgálat [25] is, amely lényegében azonos eredményre vezetett. A leglényegesebb azonban, hogy az eredeti mikrohullámú adatokat újravizsgálva GWINN [26] arra a következtetésre jutott, hogy a hiba a mikrohullámú helyettesítési módszer lényegéből fakad, és ugyanazon adatoknak eltérő feldolgozásával az ellentmondás legalább is nagyrészt elkerülhető. Nagyon zavaró annak realizálása, hogy a rendkívül gondos mikrohullámú vizsgálatokból származó  $r_s$  szerkezetek is tartalmazhatnak ilyen nagyságrendű hibákat.

M. HAYASHI és munkatársai vizsgálatsorozata [27—30] még nagyobb mértékben vezetett kétségtelenül hibás eredményre számos helyettesített dimetil-éter gauche konformereire vonatkozóan. Az eredmények nagyon figyelemre méltó jellegzetességet mutattak: annak a metil C—H kötésnek igen nagymérvű látszólagos megnyúlását, amelyik közelítőleg párhuzamos a szubsztituens C—X kötésével. A klórmetil-metil-éter [27] esetében például a figyelemre méltó 0,04 Å eltéréssel találták különbözőnek a metilcsoportok C—H kötéseit, míg a klórmetil-etil-éter [28] —O—CH<sub>2</sub>— csoportjának egyik C—H kötése rendkívüli módon 0,13 Å-mel adódott hosszabbnak a másiknál. A szerzők felismerték az eredmény nyilvánvaló lehetetlenségét és különös gonddal mini-



malizálták a triviális kísérleti hiba valószínűségét. Azt a következtetést vonták le, hogy a rendkívül hosszú kötést „... mint kísérleti eredményt kénytelennek vagyunk elfogadni, függetlenül annak fizikai tartalmától” [28]. Más szavakkal élve, feltételezték, hogy a hiba inkább a mikrohullámú spektrumok helyettesítési eljárással történő analizisében rejlik, mintsem az aktuális kísérletben. Mostanában fejeztük be ezen sorozatba tartozó számos molekula szerkezetének kiszámítását [31] és semmilyen rendellenességet sem tapasztaltunk az egyensúlyi geometriákban. Újra csak azt mondhatjuk, hogy rendkívül zavaró olyan eseteket felfedezni, amelyekben egy molekula rezgései láthatóan anynyira váratlan módon járulnak hozzá a különböző izotóphelyettesítésű szerkezetek átlagos tehetetlenségi nyomatékaihoz, hogy a kísérleti vizsgálatok standard módszerei teljességgel hibás eredményeket szolgáltathatnak.

PULAY professzor egyik jelenlegi kutatási témája, amelyen austini csoportunknál dolgozik, a molekularezgések harmonikus és anharmonikus közelítéseire vonatkozó elméleti eljárások fejlesztését célozza. Ennek segítségével a számított egyensúlyi szerkezetből közvetlenül kaphatnánk meg a kísérletileg megfigyelt, rezgési átlagokkal terhelt szerkezeteket. Reméljük, hogy ez a közelítés a kísérleti adatok néhány különösen súlyos múltbeli félreértelmezésére alaposabb magyarázattal szolgál és esetleg útmutatást nyújt a hasonló veszélyek létezésére figyelmeztetve.

### *Köszönetmondás*

Ezt a munkát részben az Egyesült Államok Nemzeti Tudományos Alapítvány (USA National Science Foundation, grant INT-7819341), részben pedig a magyar Kulturális Kapcsolatok Intézete támogatta, a Texasi Egyetem (Austin) és az Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szeretlen Kémiai Intézete közötti kutatási együttműködés részeként. Támogatásban részesült a Robert A. Welch Alapítványtól is.

A szerző köszönetét fejezi ki a világ sok részéből való kollégáinak, akik Austinban vele együtt dolgoztak a kvantumkémiai számítások különböző területein. Ezek a következők: M. ALTMAN (USA), M. von CARLOWITZ (NSZK), S. von CARLOWITZ (NSZK), F. R. CORDELL (USA), D. DIXON (USA), E. FLOOD (Norvégia), G. FOGARASI (Magyarország), W. GASE (USA), L. L. GRIFFIN (USA), T. JONVIK (Norvégia), J. G. LEE (Japán), A. MOCHEL (USA), H. OBERHAMMER (NSZK), F. PANG (USA), G. PONGOR (Magyarország), P. PULAY (Magyarország), K. SAEBØ (USA), S. SAEBØ (Norvégia), D. SCHMIDT (USA), A. SCHMIEDEKAMP (USA), D. SEIDA (USA), H. SELLERS (USA), S. SKAARUP (Dánia), A. SKANCKE (Norvégia), P. N. SKANCKE (Norvégia) és J. STOKES (USA).



### Összefoglalás

A molekulaszervezet ab initio gradiens-módszerrel való meghatározásának területén elért eredményeket foglaltuk össze. Röviden ismertettük a módszer jellegzetességeit és példákat is bemutatunk az alkalmazásra. Kiemeltük, hogy a Hartree-Fock közelítés használata esetén sokkal pontosabb értékeket nyerünk a szerkezeti paraméterek különbségeire, mint azok abszolút nagyságára vonatkozóan.

### Summary

Determination of molecular structure using the ab initio gradient method is reviewed. Details of the method are briefly discussed and examples of applications are given. It is emphasized that differences in structural parameters computed within the Hartree-Fock approximation are much more accurate than the absolute values.

### IRODALOM

1. PULAY, P.: *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
2. PULAY, P.: *Modern Theoretical Chemistry* (szerk. Schaefer III, H. F.), Plenum Press, New York, 1977, IV. kötet, 153. o.
3. PULAY, P.: *Theor. Chim. Acta* **50**, 299 (1979).
4. PULAY, P., FOGARASI, G., PANG, F., BOGGS, J. E.: *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 2550 (1979).
5. DEWAR, M. J. S., THIEL, W.: *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
6. DITCHFIELD, R., HEHRE, W. J., POPLÉ, J. A.: *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
7. FLOOD, E., PULAY, P., BOGGS, J. E.: *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 5570 (1977).
8. FOGARASI, G., PULAY, P., TÖRÖK, F., BOGGS, J. E.: *J. Mol. Structure* **57**, 259 (1979).
9. KITANO, M., KUCHITSU, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 67 (1974).
10. KITANO, M., KUCHITSU, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 631 (1974).
11. KITANO, M., KUCHITSU, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 3048 (1973).
12. KITANO, M., FUKUYAMA, T., KUCHITSU, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 384 (1973).
13. WOLLRAB, J. E., LAURIE, V. W.: *J. Chem. Phys.* **48**, 5058 (1968).
14. SKAARUP, S., GRIFFIN, L. L., BOGGS, J. E.: *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 3140 (1976).
15. SKANCKE, A., BOGGS, J. E.: *J. Mol. Structure* **50**, 173 (1978).
16. HENDRICKSEN, D. K., HARMONY, M. D.: *J. Chem. Phys.* **51**, 700 (1969).
17. GUNDERSEN, G., HEDBERG, K.: *J. Chem. Phys.* **51**, 2500 (1969).
18. OBERHAMMER, H., BOGGS, J. E.: *J. Mol. Structure* **56**, 107 (1979).
19. PANG, F., BOGGS, J. E., PULAY, P., FOGARASI, G.: *J. Mol. Structure* **66**, 281 (1980).
20. IJIMA, T.: *Z. Naturforsch.* **32A**, 1063 (1977).
21. SEIP, R., SCHULTZ, GY., HARGITTAI, I., SZABÓ, Z. G.: *Z. Naturforsch.* **32A**, 1178 (1977).
22. KRAITCHMANN, J.: *Amer. J. Phys.* **21**, 17 (1953).
23. SKANCKE, A.: *J. Mol. Structure* **42**, 235 (1977).
24. FLYGARE, W. H., NARATH, A., GWINN, W. D.: *J. Chem. Phys.* **36**, 200 (1962).
25. HEDBERG, K., HEDBERG, L., BOGGS, J. E.: nem közölt eredmény
26. GWINN, W. D.: Eighth Austin Symposium on Molecular Structure, Austin, Texas, WM 4 sz. cikk, március 5, 1980.
27. HAYASHI, M., KATO, H.: *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 412 (1979).
28. HAYASHI, M., YAMAGUCHI, H.: *J. Mol. Structure* **53**, 179 (1979).
29. HAYASHI, M., YAMAGUCHI, H., NAKAGAWA, J.: sajtó alatt.
30. HAYASHI, M.: személyes közlés.
31. BOGGS, J. E., ALTMAN, M., CORDELL, F. R.: nem közölt eredmény.

Fordította:

PONGOR GÁBOR

## OSZCILLÁLÓ KÉMIAI REAKCIÓK. A BROMÁTOS OXIDÁCIÓN ALAPULÓ PERIODIKUS REAKCIÓK MECHANIZMUSA\*

A. M. ZSABOTYINSZKIJ

(Институт по Биологическим Испытаниям Химических Соединений, Купавна,  
Московская область, СССР)

Érkezett: 1981 április 3-án

Attól a pillanattól fogva, hogy a jelzett csoportba tartozó első reakciót BELOUSZOV felfedezte [1] és megállapították annak hozzávetőleges blokksémáját [2] (1. ábra), a kísérleti vizsgálatok e területen alapjaiban három irányban folynak:

### 1. Új kémiai összetételű oszcilláló rendszerek felkutatása

Ebben a témakörben az utóbbi idők legfontosabb eredményei a következők voltak: felfedezték a nemkatalizált oszcilláló reakciók egy nagy csoportját [3, 4], nem brómozódó reduktánsokat találtak [5], oszcillációt figyeltek meg komplexben kötött ligandumok oxidációja során [6, 7] és vegyes szubsztrátumokat alkalmaztak [8]. A legizgalmasabb eredménynek az látszik, hogy oszcillációt észleltek olyan rendszerben, amely a bromidionokat nagyon kicsiny, és — úgy tűnik — majdnem állandó koncentrációban tartalmazta [9].

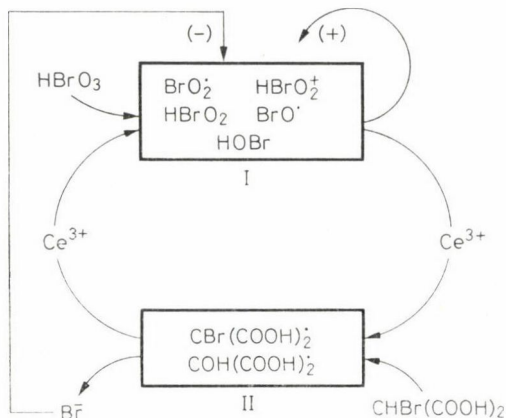
### 2. Új dinamikai állapotok keresése ideálisan kevert zárt, illetve áramlásos reaktorokban

Az egyszerű, összetett és sztohasztikus oszcilláció legkülönbözőbb típusait figyelték meg [2, 10–17] és észlelték az egyes állapotok közötti átkapcsolás lehetőségét is [12, 14]. A matematikai modellek ellenőrzése szempontjából a legnagyobb értéke annak van, ha a különféle dinamikai állapotok tartományainak határát vizsgáljuk a rendszer szabályozható paramétereinek — a komponensek kiindulási koncentrációinak terében [10–12, 18].

### 3. A térbeli viselkedés vizsgálata

A tudomány szempontjából legfontosabb eredmények ezen a területen születtek, ugyanis új típusú hullámstruktúrákat [19–24] és majdnem stacionárius, periodikus koncentráció-closzlásokat [25–28] sikerült felfedezni (1. ábra).

\* Az MTA Reakciókinetikai Munkabizottság 1980. október 29-i ülésén elhangzott előadás.



1. ábra. A bromát-cérium-brómmalonsav (BCB) oszcilláló reakció blokkokból felépülő alapsémája

*Mit jelent az, hogy ismerjük egy jelenség mechanizmusát?*

*Problémák és modellek*

Egy jelenség mechanizmusának ismerete feltételezi, hogy rendelkezésünkre áll a folyamat összes, fontosabb sajátosságának adekvát leírása és az a lehetőség, hogy új kísérleti tényeket jósoljunk meg. Maga a mechanizmus ismeretének fogalma az új tények előre jelzése szempontjából, függ a kitűzött feladattól.

Ily módon kínálkozik néhány lehetőség. A tárgyalt rendszerben például a mechanizmus ismerete azt jelenti, hogy meg tudjuk jósolni:

1. Oszcilláció létrejöttét, ha egyes kiindulási anyagokat másokkal helyettesítünk.

2. A rendszer kvalitatív viselkedését, azaz meghatározott dinamikai állapotok fellépését és a rendszer strukturális (parametrikus) képének felépítését.

3. A rendszer kvantitatív viselkedését, azaz pontosan le tudjuk írni a lényeges változók dinamikáját a szabályozható paraméterek különböző értékei mellett.

4. Végül a legbonyolultabbat — minőségileg új dinamikai állapotok megjelenését.

Lehetséges, hogy a mechanizmus különböző leírási módjai, amelyek — ugyanabban a rendszerben — az egyes előírt feladatok megoldását szolgálják, egyáltalán nem hasonlítanak egymásra. A mi esetünkben például a mechanizmus következő leírási módjait alkalmazták már:

1. Az alapvető kiindulási anyagokat és végtermékeket, a kulcsfontosságú köztitermékeket, valamint ezek átalakulási útjait és az alapreakciók sebességére gyakorolt hatásukat feltüntető blokk-sémák [2, 29].



2. Nem-elemi lépéseket tartalmazó sémák az egyes lépések kinetikai leírásával [30].

3. Elemi reakciókat tartalmazó részletes sémák [31, 32].

4. Differenciálegyenletek rendszerével megfogalmazott dinamikus modellek. Az egyenletek a kulcsszereplő intermedierek koncentrációira vonatkoznak, a bennük szereplő együtthatók a rendszer szabályozható paramétereitől függenek [30, 33–37].

5. Aktív közegek, amelyek minden egyes pontja véges automatának tekinthető [27].

Bizonyos esetben alkalmazhatók a mechanizmus egyes összetevőit különböző mélységben részletező vegyes modellek is [38].

Az ideális modell természetesen a részletes séma, amely tartalmazza az összes lényeges elemi lépést, és legalább nagyságrendileg a megfelelő sebességi állandókat is. Az ilyen teljes modellek — elvben — lehetővé teszik, hogy minden részletre kiterjedően leírjuk és előre lássuk a rendszer viselkedését, azonfelül alkalmasak arra is, hogy reguláris módszerekkel egyszerű aszimptotikus modelleket nyerjünk [29, 39]. Sajnos azonban, effajta modellek megszerkesztése a közeli jövőben nem várható.

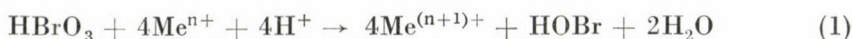
Ismereteink ugyanígy nem elegendők — egyelőre — ahhoz sem, hogy az oszcilláció lehetőségét előre lássuk, amikor a kiindulási anyagokat eléggé nagy mértékben változtatjuk meg. A mi intuíciónk alapja ebben az esetben az elvi modellek népes „serege”. E modellek megmutatják, hogy az autokatalízis és késleltetett inhibíció, valamint más típusú visszacsatolások milyen módon vezetnek instabilitás, illetve oszcilláció megjelenéséhez [29]. Olyan bonyolult rendszerekben mint amilyen a Beluszov-reakció, a teljes sémából nagyszámú részsémát lehet kiválasztani — az állandók értékeit figyelmen kívül hagyva — úgy, hogy azok bármelyike önmagában is képes legyen oszcillációt mutatni. Az oszcilláló részsémák léte azonban csak szükséges, de nem elegendő feltétel ahhoz, hogy az egész rendszerben oszcilláció valósuljon meg.

Annak ellenére, hogy a Beluszov-reakciónak nincs teljes és következetes modellje, a különféle partikuláris modellek lehetővé tették egy sor fontos következtetés levonását. A következőkben néhány példát vizsgálunk meg a különböző szintű modellek hatékony alkalmazására.

*Részletes sémák. Az  $\text{Me}^{n+} \xrightarrow{\text{HBrO}_3} \text{Me}^{(n+1)+}$  reakció mechanizmusa*

Jelöljük a rendszerben jelenlevő bromátionok teljes koncentrációját A-val és legyen  $[\text{Me}^{n+}] + [\text{Me}^{(n+1)+}] = C$ .

A



reakció összes kinetikai sajátosságait tekintve, az oszcilláció szempontjából a következők különösen fontosak:

1. Az (1) reakció autokatalitikus, az autokatalizátor a bromát redukciójának valamely köztiterméke.

2. Abban az esetben ha  $C/A \ll 1$ , a reakció maximális sebessége [40]

$$v_{\max} = \frac{d[\text{Me}^{(n+1)+}]}{dt} q_1 b_0 AC. \quad (2)$$

Ez a kifejezés a paraméterek igen széles tartományában érvényes.

3. A reakciót a bromidion erősen inhibiálja.

A folyamat sémájának magva az autokatalitikus reakció. A lehetséges változatok összességét tekintve a legegyszerűbbek egyike a FIELD, KÖRÖS és NOYES javasolta séma (FKN) [41]:



Tekintettel arra, hogy  $pK_{\text{HBrO}_2} \approx 0,7$  [42], a (3) reakciót a



folyamattal kell helyettesítenünk.

Ha a (4), (5) reakciókból álló legegyszerűbb séma keretei között maradunk, az elemi sebességi állandók legkülönbözőbb értékeire adódhat autokatalitikus viselkedés. A [41, 31] munkában ezeket az állandókat, különböző közvetett adatok segítségével becsülték meg. Helyesebbnek látszik azonban, ha a rendszer viselkedését minőségileg vizsgáljuk az egyes állandók különböző értékeinél. A megfelelő egyenletrendszer a következő:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_4 y(C - x) - k_{-4} ux \\ \dot{y} &= -x_4 y(C - x) + k_{-4} ux + 2k_6 Au - 2k_{-6} y^2 \\ \dot{u} &= k_4 y(C - x) - k_{-4} ux - k_6 Au + k_{-5} y^2, \end{aligned} \quad (6)$$

ahol  $x = [\text{Ce}^{4+}]$ ,  $y = [\text{BrO}_2]$ ,  $u = [\text{HBrO}_2]$ .

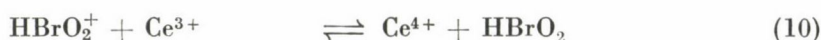
Könnyű belátni, hogy

$$x = y + 2u.$$

Az elemzés azt mutatja, hogy az (1) kifejezésnek megfelelő típusú

$$v_{\max} = p_2 AC \quad (7)$$

összefüggés csak akkor adódik, ha a (4) reakció sebessége az alsó nyíl irányában kicsiny, a felső nyíl irányában lejátszódó (5) folyamat sebességéhez képest. Ekkor a modellben a  $\text{BrO}_2$ -gyökök koncentrációja  $x$ -szel összemérhető nagyságú. A BUXTON és DAINTON adataival [43] fennálló ellentmondás, valamint az a kísérleti tapasztalat, hogy  $v_{\max}$  lineárisan függ  $h^\circ$ -tól [40], természetes módon vezet el bennünket ahhoz a feltevéshez, hogy a gyökök protonálódnak. Így a (4), (5) reakciók helyett a



sémát kell vennünk.

A [32] közleményben elvégzett becslések a

$$pK_{\text{HBrO}_2} \approx 4,5$$

eredményt adják. FÖRSTERLING mérései [44, 45] azt mutatják, hogy a  $\text{BrO}_2$ -gyökök élettartama  $1,5 \text{ moldm}^{-3}$  kénsav-koncentráció esetén hirtelen megnövekszik, a semleges közegnek megfelelő értékhez képest [43]. Ily módon most a birtokunkban van e modell közvetlen, kvalitatív jellegű megerősítése.

Ha összevetjük a [31, 32, 46, 47] munkákban foglalt eredményeket, akkor nem nehéz észrevenni, hogy a kvalitatív jellegű dinamikai következtetések — autokatalízis illetve bistabilitás jelenléte —, függetlenek a kémiai átalakulásokat feltüntető séma részleteitől. A nagyszámú, rosszul meghatározott kinetikai állandó mellett az eredmények mennyiségi illeszkedése — egy pontban —, szintén könnyen elérhető. Ha azonban a kémiai paraméterek széles tartományban változnak, a jó egyezés már erősen függ a séma szigorúan kémiai értelemben vett helyességétől. Az adott példában az a paraméter, amely a kiválasztást lehetővé teszi, a savasság.

Más oldalról, ha az állandók egy részével vagy azok hányadosaival nullához vagy a végtelenhez tartunk,

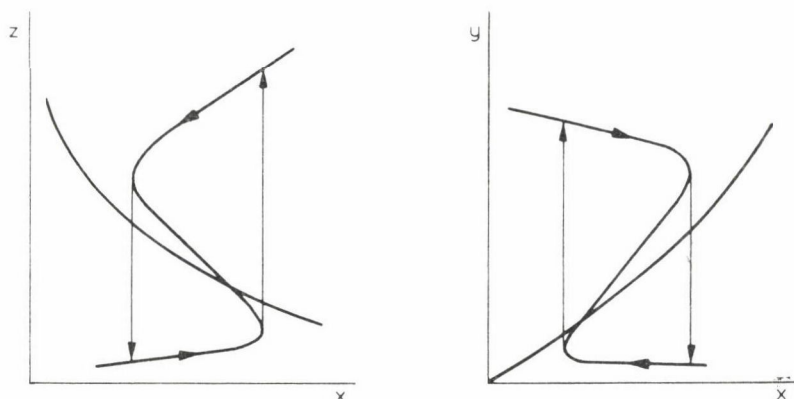
$$k_i(k_i/k_j) \rightarrow 0 \quad \text{vagy} \quad k_i(k_i/k_j) \rightarrow \infty,$$

a létrejövő aszimptotikus alrendszer analízisével lehetővé válik, hogy a rendszer viselkedésének kvalitatív képét felrajzoljuk. A vizsgált példában éppen a leegyszerűsített alrendszer elemzése mutatta ki, hogy a kinetika helyes leírása szempontjából a (—10) reakció számbavételének, illetve figyelmen kívül hagyásának meghatározó szerepe van [48].



*Az oszcillációs viselkedés kvalitatív és kvantitatív leírása félempirikus modellekkel*

Bizonyos esetekben eléggé részletes modelleket alkalmaznak, az oszcilláló viselkedésmód egyes paraméter térbeli pontokban történő leírásához a kvantitatív, de olykor a kvalitatív tárgyalás során is. Az ilyen megközelítési mód csak akkor jogosult, ha pontosan ismerjük a reakció sémáját és a megfelelő állandók értékeit. Ha ugyanis a nagy sémában a kísérlettel való egyezést a konstansok önkényes vagy esetleges változtatásával érjük el, ez meglehetősen bizonytalan eljárás. Nem nehéz megmutatni, hogy a szóban forgó rendszerben megfigyelt dinamikai viselkedésformák nagy része leírható kétváltozós dinamikus modellek segítségével. Ezekben a lassú változó a katalizátor valamelyik formájának koncentrációja ( $x$ ), a gyors változó pedig az inhibitor ( $z$ ) vagy az autokatalizátor ( $y$ ) — azaz a bromidion vagy a brómosav (esetleg  $\text{HBrO}_2^+$ ) — koncentrációja. Ilyen modellek fázissíkjai láthatók a 2. ábrán.



2. ábra. A legegyszerűbb modellek fázissíkjai a bromátos oxidáción alapuló periodikus reakcióban. Az ábrán  $x = [\text{Ce}^{4+}]$ ,  $y = [\text{HBrO}_2^+]$ ,  $z = [\text{Br}^-]$

Más oldalról viszont az 1. ábrán feltüntetett blokk-séma közvetlenül mutatja, hogy legalább három lényeges változó ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) létezik, ezért a kiindulópontul szolgáló modell természetes módon erre a három változóra kell, hogy felépüljön. Ilyen modelleket felírhatunk közvetlenül az egyes blokkok kinetikai adatai alapján is [30] és többé-kevésbé pontosan kaphatunk a reakció részletes sémájából is [33–37]. Így tehát az olyan harmadrendű, az  $(x, y, z)$  változókra vonatkozó modellek, amelyek aszimptotikusan tartanak valamely  $(x, z)$  vagy  $(x, y)$  kétváltozós relaxációs modellhez (2. ábra), kvalitatív módon gyakorlatilag az összes megfigyelt viselkedésformát leírhatják. A háromváltozós kiindulási modellek alkalmasak összetett és sztochasztikus oszcillációk leírására is [36, 39]. Ismeretes, hogy kvantitatív értelemben is jó leírást kaphatunk, ha a dinamikus modellek együtthatóit úgy választjuk meg, hogy azok egyszerű

módon függjenek a rendszer bizonyos paramétereitől [30]. Többek között TYSONnak sikerült az FKN séma alapján olyan — rendkívül egyszerű — aszimptotikus modellt kapni, amely két sorozat empirikus paraméter segítségével jó mennyiségi egyezést biztosít, a kísérleti paraméterek eléggé széles tartományában [36, 37].

Azt gondolhatnánk, hogy a legértékesebb információkat a dinamikus rendszerek strukturális képe szolgáltatja, amely megmutatja, hogyan helyezkednek el a különböző dinamikai viselkedésmódok tartományai a kísérletileg szabályozható paraméterek terében [10–12, 18, 50]. A strukturális kép kísérleti felderítése nem követel kvantitatív méréseket, a kísérlet és az elmélet jó egyezése pedig — ebben az esetben — csak akkor lehetséges, ha a rendszer dinamikai és kémiai sajátosságaira egyaránt tekintettel vagyunk. Az elméleti és tapasztalati szerkezeti portrék egybevetésére, már történtek korlátozott kísérletek [30, 34–35, 50]. A jövő feladata azonban, hogy megszerkessze a teljes képet. Ez egyaránt tartalmazza majd az egyszerű, összetett és véletlen oszcillációknak — valamint a néhány stacionárius állapotnak — megfelelő tartományokat.

### *Oszcillációra vezető új kémiai mechanizmusok lehetősége*

Úgy tűnik, hogy az új kémiai összetételű reakcióelegyek többségénél az oszcillációért felelős alapmechanizmus, közel van az eredeti blokksémán vázolt mechanizmushoz (1. ábra). NOSZTICZIUS eredményei [8, 9] azonban arra készítetnek, hogy új kémiai és dinamikai mechanizmusok lehetőségére is gondoljunk. Először is, ő oszcillációt talált a keletkező bróm folyamatos mechanikai eltávolítása mellett, olyan rendszerekben, amelyekben a redukálószer oxálsav és glioxálsav elegye volt [8]. Másodsor, periodikus változást figyelt meg a bromát-Ce-malonsav rendszerben úgy, hogy a bromidionok koncentrációját ezüstionok adagolásával rendkívüli mértékben lecsökkentette [9].

Ha az első tapasztalatot — a jelenleg rendelkezésre álló adatok keretei között — össze is lehet egyeztetni az eredeti blokksémával, a második már nyilvánvalóan ellentmond annak.

NOSZTICZIUS az oszcillációk mechanizmusára új alapsémákat javasolt [51]. Ezek helyességét jelenleg csak egy sor közvetett adat alapján tudjuk megismételni. Ebben a bonyolult rendszerben a lehetséges lépések teljes kínálatából más olyan elvi alapsémákat is kiválaszthatunk, amelyek oszcillációra vezetnek. Az [51] dolgozatban kifejezésre jut az az esztétikai szempontból érthető kívánság, hogy meg kell találni az egyszerű közös sémát, amely a ma ismeretes bromátalapú periodikus reakciók többségénél leírja, az észlelt oszcillációkat. Ezzel szemben viszont lehetséges, hogy ugyanabban a reakcióegyben a paraméterek különböző értékei mellett, az oszcillációk más és más rész-sémák szerint mennek végbe. Úgy lehet éppen ez biztosítja az oszcillációs tar-

tomány meglehetősen kiterjedt voltát, a malonsavat tartalmazó rendszerekben [10].

A végleges választ csak a „gyanús” vegyületek, azaz a hipobrómosav és a bróm szerepének tisztázására irányuló, közvetlen kísérletek adhatják meg. Amennyiben a hipobrómosav és a bróm koncentrációjának pontos mérése ebben a rendszerben túl nehéznek bizonyul, alkalmasabb, ha ezeket a vegyületeket szabályozható módon bevezetjük a vizsgált oldatba.

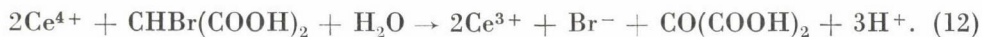
### *Szabályozott kísérletek*

#### *A reakció blokk-sémájának pontosabb meghatározása*

A szabályozott kísérletek alkalmas eszköznek tűnnek ahhoz, hogy bonyolult reakciók mechanizmusának részleteit ellenőrizzük. A következőkben beszámolunk néhány, a Belousov-reakcióhoz fűződő előzetes eredményről. Ezek a reakció mechanizmusára vonatkozó legegyszerűbb hipotézis (LMH) ellenőrzésével vannak kapcsolatban [39, 52]. A hipotézis az 1. ábrán vázolt blokk-sémára épül, alapját többek között az alábbi egyszerűsítő feltételek alkotják:

1. Az (I) reakcióban résztvevő szabad gyökök nem játszanak szerepet a (II) reakcióban és fordítva, a (II) folyamatban képződő gyökök nem befolyásolják (I)-et.

2. A bromidionok a cérium (IV)-ionok redukálódásával arányosan képződnek. A legegyszerűbb esetben ez a reakció a következő:



Elég sok adatunk van arra, hogy nemcsak a (12) folyamat a bromidionok forrása. Az LMH erre az esetre feltételezi, hogy



Az oszcilláló reakció LMH szerinti modellje a következő:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f_x - bx \\ \dot{y}_i &= f_i \\ \dot{z} &= f_z + qbx. \end{aligned} \quad (14)$$

Az egyenletekben  $x = [\text{Ce}^{4+}]$ ,  $z = [\text{Br}^-]$ ,  $y_i$  a többi köztitermék koncentrációja és  $q = m/n$ . Az [53] dolgozatnak megfelelően

$$b = \frac{kB}{K + B}, \quad (15)$$

ahol B a brómmalonsav koncentrációja.



Az (I) reakció modellje ideálisan kevert áramlásos reaktorban

$$\begin{aligned}\dot{x} &= f_x - \delta x \\ \dot{y}_i &= f_i - \delta y_i \\ \dot{z} &= f_z - \delta z + \delta_z z_0\end{aligned}\quad (16)$$

ahol  $\delta = v/V$ ,  $\delta_z = v_z/V$ ,  $v$  az áramlás térfogatai sebessége,  $v_z$  a bromidionok hozzáadásának sebessége és  $V$  a reaktor térfogata.

A (14) és (16) modellek a következő feltételek mellett egyeznek meg:

$$\delta = b \quad (17)$$

$$\delta_z z_0 = qb_x \quad (18)$$

$$\delta z \ll \alpha z \quad (19a)$$

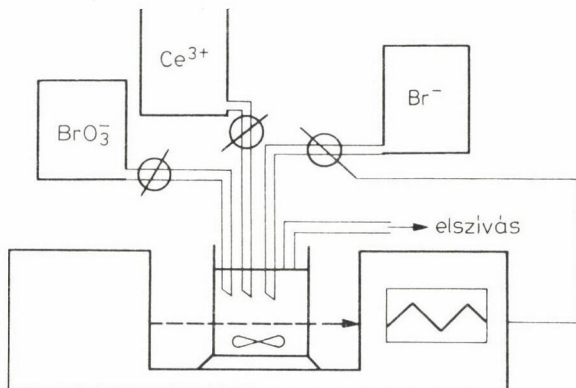
$$\delta y_i \ll \beta_i y_i, \quad (19b)$$

ahol  $\alpha z$  és  $\beta_i y_i$  az  $f_z$ , valamint  $f_i$  megfelelő tagjai.

Ilyenformán ha az LMH igaz, akkor a Ce-brómmalonsav-bromát rendszert pontosan modellezhetjük úgy, hogy az (I) reakciót áramlásos reaktorban rendezzük be és gondoskodunk a bromidionok pótlólagos hozzáadásáról. A bromidionokat olyan sebességgel kell adagolnunk, amely arányos az oldatbeli Ce(IV) -koncentrációval.

Kísérleteinket intenzív keverés mellett végeztük. Reaktorként egy standard Speord UV—VIS kétsugaras spektrofotométer küvettája szolgált. A vizsgált oldatok térfogata  $2,5 \text{ cm}^3$ , a hőmérséklet  $40^\circ \text{C}$  volt. A cérium-(III)-szulfát és a kálium-bromát  $1,5 \text{ moldm}^{-3}$  koncentrációjú kénsavban készült oldatait állandó sebességgel juttattuk a küvettába. A kálium-bromid  $1,5 \text{ moldm}^{-3}$  kénsavas oldatát olyan sebességgel adagoltuk, amely arányos volt az oldat  $\lambda = 320 \text{ nm}$ -en mérhető abszorbanciájával, azaz a cérium (IV) -ionok koncentrációjával.

A berendezés vázlatát a 3. ábra mutatja. Az eredményeket az 1. táblázatban gyűjtöttük össze. A táblázatból látható, hogy viszonylagos egyezést akkor kapunk, ha  $q$  értéke az 1,1–2,6 intervallumban változik. A kísérleteket A, B és C kis értékeinél végeztük. Teljesebb információt az ABC tér teljes oszcillációs tartományában történő egybevetéssel kaphattunk volna. Sajnos a mi kísérleti berendezésünkkel lehetetlennek bizonyult, hogy magasabb kiindulási bromidion-koncentrációt ( $z_0$ ) alkalmazzunk. Ez utóbbi esetben az áramlásos reaktorban nyert eredmények, függtek a keverés intenzitásától. Ily módon ezek a kísérletek megkövetelik, hogy az ideális keverés feltételeit gondosan felülvizsgáljuk.



3. ábra. A BCB oszcilláló rendszer modellezésére szolgáló berendezés vázlatja. A készülékben a  $Ce^{3+}$ -ionok bromátos oxidációja a  $Br^-$ -ionok szabályozott beáramlása mellett játszódik le. Az adagolási sebesség arányos az oldat  $\lambda = 320$  nm-en mérhető abszorbanációjával

Az 1. táblázatból kitűnik, hogy az  $A/B \approx 0,2$  viszony mellett (a 12. adatsor) jó egyzést kaphatunk, ha  $q = 2,6$  (9. adatsor). Ha azonban  $A/B \approx 1$  (14. adatsor), egyetlen  $q$  értékre sem sikerül az oszcillációk alakjában jó egybeesést kapnunk. A 14., 5. és 8. esetek összehasonlítását mutatja a 4. ábra.

Ha egybevetjük a matematikai modellek és a szabályozott kísérlet segítségével nyert, valamint az eredeti bromát-Ce-brómmalonsav (BCB) rendszerben kapott oszcillációk karakterisztikáit, a következőket tapasztaljuk:

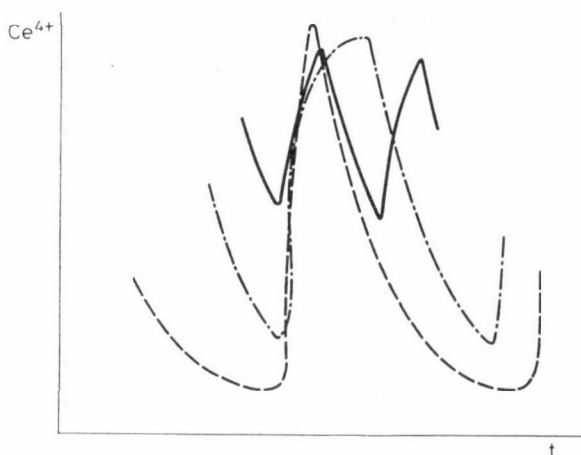
1. Az LMH-en nyugvó matematikai modellek jó összhangba hozhatók, a szabályozott kísérletek eredményeivel.

2. Az  $A/B$  hányados kicsiny értékeire  $q \approx 3$  esetén egyezés mutatkozik.

1. táblázat

A	0,001	0,0025	0,005
0,55		1: st. 6,4	2: st. 6,6
0,65	3: st. 5,6		
1,1		4: 26; 1,9; 5; 15	5: 29; 7,4; 6; 10
1,3	6: 20; 2,1; 13,5; 12		
2,2		7: 24; 1,6; 3,3; 21	8: 29; 4,5; 3; 16,5
2,6	9: 20; 2,4; 4; 13,5		
4,4			10: 26; 2,1; 2; 18
8,8	11: 16; 1; 1,5; 15		
B	12: 16; 2,7; 3,3; 17	13: 27; 6,6; 3; 9	14: 29; 16; 2,5; 7,5

**Megjegyzések:** Az adatok 2–3 kísérlet középértékei. Az n: M; N;  $T_1$ ;  $T_2$  sorozatokban n a sorszám, M és N a  $Ce^{4+}$ -ionok koncentrációjának maximuma, ill. minimuma  $1 \cdot 10^{-6}$  mol  $dm^{-3}$  egységekben. A  $T_1$ ,  $T_2$  időpillanatokat min egységben adjuk meg. Az st. jelölés a stacionárius állapotot jelzi, a megfelelő  $Ce(IV)$ -koncentráció  $1 \cdot 10^{-6}$  moldm $^{-3}$  egységben értendő. A kísérletekben  $C = 5 \cdot 10^{-5}$  moldm $^{-3}$ ,  $B = 4,5 \cdot 10^{-3}$  moldm $^{-3}$ , a hőmérséklet  $t = 40$  °C volt. Az A értékeket moldm $^{-3}$ -ban adjuk meg.



4. ábra. A BCB rendszerben és a szabályozott kísérletekben észlelt oszcillációk egybevetése. Jelölések: — BCB (14), - -  $q = 1,1$  (5), ····  $q = 2,2$  (8). A sorszámok az 1. táblázat szerint értendők, a kiindulási koncentrációkat 1. ugyanott. Egy-egy kísérlet eredményeit közöljük

3. Ha  $A/B \geq 1$ , az  $N$  mennyiség értéke a szabályozott kísérletekben jóval kisebb mint az eredeti oszcilláló rendszerben. Az a benyomásunk támad, hogy a cérium(IV)-koncentráció maximumának környezetében az inhibíció lényegesen erősebb, a minimum környékén pedig lényegesen gyengébb annál mint az LMH megjósol.

Ily módon felmerül az első kérdés, hogyan kaphatjuk meg a szükséges  $q$  értéket. Egy lehetőség — a láncreakció. A



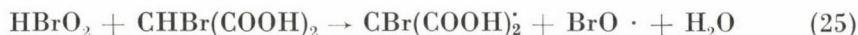
lépésekhez, amelyek összegezve a (12) reakciót adják, hozzávehetjük a



láncfolytatást.

Ahhoz, hogy  $A/B \gg 1$  esetén jobb megfelelést kapjunk, úgy tűnik, kiegészítő kölcsönhatásokat kell tekintetbe vennünk az 1. ábrán jelzett I és II blokkok között. Nevezetesen, kísérleti úton kimutatták, hogy a bromát redukciójának köztitermékei részt vehetnek a termelésben [54]. Feltételezhetjük a következő reakciókat:





Másfelől a II blokk termékei aktíválhatják az (I) reakciót, például a következő módon:



Ilyen módon most elegendő alapunk van, hogy úgy véljük, a szabad gyökök, amelyek az I és II blokkok közttermékei, kiegészítő kapcsolatokat létesíthetnek a szóban forgó blokkok között.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki minden magyar kollégámnak — különösképpen BECK MIHÁLY és KÖRÖS ENDRE professzoroknak, valamint NOSZTICZIUS ZOLTÁN dr.-nak — a jelen cikk megszületését elősegítő érdekes diskuszióért, és szívélyes vendégszeretetükért.

### Összefoglalás

A bromátos oxidáción alapuló periodikus reakciók kapcsán tárgyaljuk a mechanizmus vizsgálatának egyes megközelítési módjait, valamint a különböző részletességű modellek alkalmazását. Vizsgáljuk az átmenetifém-ionok bromátos oxidációjának részletes sémáját, a teljes oszcilláló rendszer félempirikus modellekkel való leírását és egy — „fekete doboz” jellegű modellel alapuló — szabályozott kísérletet. Új adatokról számolunk be, amelyek az általánosan elfogadott alapsémát pontosabbá teszik.

### Summary

Different approaches in the analysis of the mechanism of bromate-driven oscillating reactions and the application of differently detailed models are discussed. The following topics are studied: the detailed reaction scheme concerning the oxidation of transition metal ions by bromate, semiempirical dynamic models of the whole oscillating reaction and a regulated experiment based on a model close to the „black box” approach. New data are shown making the widely accepted basic scheme more exact.

### IRODALOM

1. BELOUSOV, B. P.: Szbornyik refer. po radiac. medicine 1958. Medgiz, Moszkva, 1959, p. 145
2. ZSABOTYINSZKIJ, A. M.: Dokl. Akad. Nauk 157, 392 (1964)
3. ORBÁN, M., KÖRÖS, E.: J. Phys. Chem. 82, 1672 (1978)
4. ORBAN, M., KÖRÖS, E.: React. Kinet. Catal. Lett. 8, 273 (1978)
5. BECK M. T., VARADI, Z. B.: React. Kinet. Catal. Lett. 6, 275 (1977)
6. BECK, M. T., BAZSA, GY., HAUCK, K.: Kinetics of Physicochemical Oscillations. Preprints 1, Aachen, 1979. p. 123
7. JACIMIRSZKIJ, K. B., ZAKREVSZKAJA, L. N., KOLCSINSZKIJ, A. G., TYIHONOVA, L. P.: Dokl. Akad. Nauk 251, 132, (1980)

8. NOSZTICZIUS Z.: Magyar Kém. Folyóirat 85, 330, (1979)
9. NOSZTICZIUS, Z.: J. Amer. Chem. Soc. 101, 3660 (1979)
10. VAVILIN, V. A., ZSABOTYINSZKIJ, A. M., JAGUZSINSZKIJ, L. Sz.: Kolebátelnűe processzű v biologiceszkij i himiceszkij szisztemah. Nauka, Moszkva, 1967. p. 191
11. VAVILIN, V. A., ZSABOTYINSZKIJ, A. M., KRUPJANKO, V. I.: Kolebátelnűe processzű v biologiceszkij i himiceszkij szisztemah. Nauka, Moszkva, 1967. p. 199
12. DE KEPPER, P., ROSSI, A. PACAULT, A.: C. R. Acad. Sci. Paris 283C, 371 (1976)
13. VAVILIN, V. A., ZSABOTYINSZKIJ, A. M., ZAIKIN, A. N.: Zs. Fiz. Himii 42, 3091 (1968)
14. MAREK, M., SVOBODOVA, E.: Biophys. Chem. 3, 263 (1975)
15. GRAZIANI, K. R., HUDSON, J. L., SCHMITZ, R. A.: Chem. Eng. J. 12, 9 (1976)
16. SCHMITZ, R. A., GRAZIANI, K. R., HUDSON, J. L.: J. Chem. Phys. 67, 3040 (1977)
17. ROESSLER, O. E., WEGMANN, K.: Nature 271, 89 (1978)
18. KOVALENKO, A. Sz., TYIHONOVA, L. P., ROJZMAN, O. M., PROTOPOPOV, E. V.: Tyeor. i ekszper. himija 16, 46 (1980)
19. ZAIKIN, A. N., ZHABOTINSKY, A. M.: Nature 225, 535 (1970)
20. WINFREE, A. T.: Science 175, 634 (1972)
21. BUSSE, H., HESS, B.: Nature 244, 203 (1973)
22. JESSEN, W., BUSSE, H. G., HAVSTEEN, B. H.: Angev. Chem. 15, 689 (1976)
23. ZSABOTYINSZKIJ, A. M., ZAIKIN, A. N.: Kolebátelnűe processzű v biologiceszkij i himiceszkij szisztemah, II. Puscino, 1971. p. 279
24. WINFREE, A. T.: Science 181, 937 (1973)
25. BUSSE, H. G.: J. Phys. Chem. 73, 750 (1969)
26. ZAIKIN, A. N., ZSABOTYINSZKIJ, A. M.: Zs. Fiz. Himii 45, 265 (1971)
27. ZHABOTINSKY, A. M., ZAIKIN, A. N.: J. Theor. Biol. 40, 45 (1975)
28. VARADI, Z. B., BECK, M. T.: BioSystems 7, 77 (1975)
29. ZSABOTYINSZKIJ, A. M.: Koncentráciennűe avtokolebányija. Nauka, Moszkva, 1974
30. ZSABOTYINSZKIJ, A. M., ZAIKIN, A. N., KORZUHIN, M. D., KREJČER, G. P.:
  - a) Kolebátelnűe processzű v biologiceszkij i himiceszkij szisztemah. Izd. E. Szekov i dr., Puscino-na-Oke, 1971. p. 269
  - b) Kinet. i katal. 12, 584 (1971)
31. BARKIN, S., BIXON, M., NOYES, R. M., BAR-ELI, K.: Internat. J. Chem. Kinet. 11, 841 (1977)
32. ROVINSZKIJ, A. B., ZSABOTYINSZKIJ, A. M.: Tyeor. i ekszper. Himija 14, 183 (1978)
33. FIELD, R. J., NOYES, R. M.: J. Chem. Phys. 60, 1877 (1974)
34. WEISBUCH, G., SALOMON, J., ATLAN, H.: J. Chim. Phys. 72, 71 (1975)
35. TOMITA, K., ITO, A., OHTA, T.: J. Theor. Biol. 68, 459 (1977)
36. TYSON, J. J.: J. Math. Biol. 5, 351 (1978)
37. TYSON, J. J.: Ann. New York Acad. Sci. 316, 279 (1979)
38. SHOWALTER, K., NOYES, R. M., BAR-ELI, K.: J. Chem. Phys. 69, 2514 (1978)
39. ZHABOTINSKY, A. M.: Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 84, 303 (1980)
40. VAVILIN, V. A., ZSABOTYINSZKIJ, A. M.: Kinet. i katal. 10, 83 (1969)
41. FIELD, R. J., KÖRÖS, E., NOYES, R. M.: J. Amer. Chem. Soc. 94, 8649 (1972)
42. Cpravocensnyk himika. 3, 1005, Izd. „Himija”, Moszkva—Leningrád, 1964
43. BUXTON, G. V., DAINTON, F. S.: Proc. Roy. Soc. 304A, 427 (1968)
44. FÖRSTERLING, H.—D., LAMBERZ, H., SCHREIBER, H.: Z. Naturforsch. 35a, 329 (1980)
45. FÖRSTERLING, H.—D.: l. az előző számmál.
46. GEISELER, W., FOLLNER, H. H.: Biophys. Chem. 6, 107 (1977)
47. BAR-ELI, K., NOYES, R. M.: J. Phys. Chem. 82, 1352 (1978)
48. ROVINSZKIJ, A. B., ZSABOTYINSZKIJ, A. M.: Tyeor. i ekszper. himija 15, 25 (1979)
49. TOMITA, K., TSUDA: Phys. Lett. 71A, 489 (1979)
50. DE KEPPER, P., BOISSONADE, J.: Kinetics of Physicochemical Oscillations. Preprints 1, Aachen, 1979. p. 21
51. NOSZTICZIUS, Z., BÓDISS, J.: Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 84, 366 (1980)
52. ZSABOTYINSZKIJ, A. M., ROVINSZKIJ, A. B.: Tyeor. i ekszper. himija 16, 386 (1980)
53. KASPEREK, G. I., BRUCE, T. C.: Inorg. Chem. 10, 382 (1971)
54. ROVINSZKIJ, A. B., ZSABOTYINSZKIJ, A. M.: Tyeor. i ekszper. himija 15, 457 (1979)

Fordította: PÓTA GYÖRGY





## HULLADÉKMENTES ANYAGÁRAMOK MEGVALÓSÍTÁSA A KÉMIAI TECHNOLÓGIÁBAN\*

KÁLDI PÁL

a kémiai tudományok kandidátusa

(Veszprémi Vegyipari Egyetem Kémiai Technológiai Tanszék, Veszprém)

Érkezett: 1981. február 2-án

Napjainkban egyre nagyobb jelentőségük van a hulladékmentes technológiák megvalósítására való törekvéseknek. Ez a tendencia világméretekben figyelhető meg s leginkább az anyagok kémiai átalakításán, alapuló vegyipari termelés területén jut kifejezésre. A problémakör fontosságát és rendkívüli aktualitását mi sem bizonyítja jobban mint az a tény, hogy az Egyesült Nemzetek Európai Gazdasági Bizottsága 1976-ban Párizsban szemináriumot szervezett, a hulladékmentes technológia témakör legfontosabb elvi és gyakorlati kérdéseinek megtárgyalására [1].

Ha figyelembe vesszük hazánk földrajzi helyzetét, természeti kincsekkel való szegényes ellátottságunkat és az ebből következő nagymérvű nyersanyagimport igényünket, továbbá az ipari tevékenységből adódóan természetes környezetünk fokozódó szennyeződését, akkor nyilvánvaló, hogy hazánkban különösen fokozott figyelmet kell fordítanunk olyan technológiák kidolgozására és bevezetésére, melyek a kiindulási nyersanyagok hulladékmentes hasznosítását teszik lehetővé.

Jelenlegi gazdasági lehetőségeink azonban nem teszik lehetővé széleskörűen a vállalatok meglévő gyártástechnológiáinak gyors ütemű kicserélését, a már kidolgozott hulladékmentes technológiákra. Így napjainkban különösen fontos szerepe van a meglévő technológiák olyan módosításának, illetve kiegészítő művelet hozzákapcsolásának, amellyel a nyersanyag hasznosítási foka növelhető, illetve a hulladék másodlagos nyersanyagként hasznosítható az adott termelő rendszerben vagy azon kívül.

A Kémiai Technológiai és Vegyi Környezetvédelmi Munkabizottság a kérdés tárgyalását azért tartotta indokoltnak, hogy áttekintést kapjunk a hulladékmentes technológiák megvalósítására való törekvésről a Magyar Vegyipari Egyesülés tagvállalatainál, a Magyar Gyógyszeripari Egyesülés

\* A közlemény az MTA Kémiai Tudományok Osztályához tartozó Kémiai Technológiai és Vegyi Környezetvédelmi Munkabizottság 1980. okt. 29-i ülésén bemutatott előadás és az ülésen elhangzott vita alapján került összeállításra.

tagvállalatainál, a Magyar Alumíniumipari Tröszt tagvállalatainál, az Országos Kőolaj és Gázipari Tröszt tagvállalatainál; az eddigi eredmények birtokában a nemzetközi tendenciák figyelembevételével elvi és koordinációs segítséget nyújtson a témakörben, a további kutatási feladatok kijelölésénél és ütemezésénél.

A hulladékmentes anyagáramok megvalósításának helyzetképét a kémiai technológiában, a következő szempontok szerint kívánjuk bemutatni.

1. Eredmények a hagyományos technológiák módosításával.
2. Eredmények az adott technológiákban képződött hulladékok hasznosítása területén.
3. A képződő hulladékok elhelyezési, illetve megsemmisítési kérdéseinek vizsgálata.

### 1. Eredmények a hagyományos technológiák módosításával

A legszembetűnőbb eredményt az interabszorpcióval egybekötött kettős kontaktozás technológiája jelentette a kénsavgyártás területén. Ezzel a technológiával dolgozik a Tiszamenti Vegyiművek legutoljára felépített kénsavgyártó sora. A módosítás a hagyományos gyártási folyamatsornak csak egy lényeges belső folyamatára terjed ki, nevezetesen a konverter üzemvitelére. A módosítás alapját az oxidációs reakció kinetikai vizsgálata és az abból levont műszaki következtetések képezik. Ezzel a módosítással az oxidációs fok a korábbi 96,2%-ról 99,1% értékre növekedett.

A meglévő technológiák kiegészítő művelettel való módosításával, ugyancsak figyelemre méltó eredmények születtek a Magyar Vegyipari Egyesüléshez tartozó Tiszamenti Vegyiműveknél, a Peremartoni Vegyipari Vállalatnál és a Budapesti Vegyiműveknél a szuperfoszfát gyártása során. A fluor-apatit savas feltárásakor a körülményektől függően a nyersfoszfátok eredeti, mintegy 3–4% mennyiségű fluoridtartalmának 25–30%-a felszabadul és gázhalmazállapotú ( $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ) gyártási hulladékot alkot. Hazailag ezeknek a fluortartalmú hulladékoknak különösen nagy jelentőségük van, mivel ezek töltik be számos fluortartalmú termék (nátrium-szilikofluorid, nátrium-fluorid, kriolit, zománc stb.) előállításának egyetlen nyersanyagbázisát. A komoly levegőszennyezés megakadályozása céljából is a szuperfoszfátgyártás véggázaiból intenzív mosóberendezésben vízzel kimossák a fluortartalmú gázokat, így mintegy 10%-os  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  oldatot kapunk. A Tiszamenti Vegyiművekben és a Budapesti Vegyiművekben a mosást kétlépcsős habkolonnában hajtják végre. A habkolonnából távozó gáz fluoridtartalma 10 mg F/Nm<sup>3</sup> érték alatt van. A Peremartoni Vegyipari Vállalatnál pedig a fenti emissziós érték elérése céljából, a meglévő úgynevezett durva mosót a Veszprémi Vegyipari Egyetem Kémiai Technológia Tanszékének kísérletei alapján a finomtisztítást biztosító



habkolonnás mosóval egészítik ki. A kapott oldatból a három vállalat 700 t/év nátrium-sziliko-fluoridot, 600 t/év nátrium-fluoridot és 3500 t/év kriolitot, mint értékes mellékterméket állít elő.

A salétromsav-gyártásnak szükségszerű velejárója a nitrózagáz-hulladék megjelenése. Ugyanis a nitrogén-dioxid molekulák vízzel való elnyeletésekor a diszproporcionálódás folytán csak 2:1 arányban alakulnak át salétromsavvá. A keletkező nitrogén-monoxid újabb oxidációt igényel. Ez a sorozatos utóoxidáció azonban a nitrogén-monoxid egyre csökkenő koncentrációja miatt, egyre nagyobb oxidációs időt, vagy tartózkodási időt, illetve készülékméretet igényelne, ami gazdaságossági szempontból már nem engedhető meg. A salétromsavgyártás hulladékmentesítésére irányulnak azok az üzemi adszorpciós kísérletek, amelyeket a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszéke folytat a Tiszai Vegyi Kombinát salétromsav üzemében. A hazai zeolitféleségekkel folyó kísérletek a véggázból a nitrogén-dioxid megkötési, majd regenerálási körülményeinek tisztázásával a dúsított hulladéknak a salétromsavgyártásba való visszavitelére irányulnak. A kísérletek jelenleg a teljes adszorpciós ciklus, az adszorbens-élettartam és más tényezők tanulmányozására terjednek ki.

Az ammónium-nitrát gyártás hulladékaként évi 200 t  $\text{CaCO}_3$  képződik, a technológia kisebb módosításával elérhetővé vált, hogy nagy tisztaságú finomszemés precipitált kalcium-karbonát képződjék, amit különböző iparágak fel tudnak használni. Ezzel a hulladéknemesítéssel importot kiváltó melléktermékké nemesedett a hulladék.

A gyógyszeripar területén a céltermék előállítása mellett azonos fontosságú feladatnak tekintik a melléktermékek, illetve hulladékok mennyiségének alakulását is. A fő törekvést jelentő elméleti kihozatalt az egyes reakciók, illetve folyamatok mélyreható elemzésével, a reakciók időbeni lefolyásának vizsgálatával, a szennyezések izolálásával és azonosításával igyekeznek növelni. Ezen kutatási tevékenységük eredményeként a Doxiciklin előállításánál a legfontosabb reakciólépéseknél a kezdeti 60%-os hozamot közel 100%-osan sikerült megvalósítani. A technológia módosítását jelentette, hogy szintetikus módszer alkalmazása helyett mikrobiológiai módszert alkalmaznak. Mikrobiológiai redukcióval például sztereospecifikusan lehetett kialakítani aszimmetrikus szénatomokat, elkerülve antipod képződését.

Esetenként a technológia módosítását jelentő szintézisút variációkkal is csökkenteni lehet a hulladék képződését. Például a D-penicillamin előállítására a teljes szintézis és a penicillinből induló félszintézis került kidolgozásra. Ez utóbbi esetben a melléktermék kevesebb képződésű és értékesíthető formában kvantitatíve kinyerhető. A gyógyszergyártás területén általános törekvés a reakciósorok összevonása, úgynevezett egykészülékes technológiák kialakítása. Ily módon — miként a Trimetoprim és Szulfametoxazol szintézise is bizonyítja — relatív hulladécsökkenés érhető el.



A gyártástechnológiai fejlesztő munka eredményeként a naftiridinészter előállítás során keletkező, korábban teljesen megsemmisített kátrányból további megfelelő műveleteknek alkalmazásával alfa-pikolit-amino-metilmalonsav-dietilésztert sikerült visszanyerni.

Az Országos Kőolaj és Gázipari Tröszt vállalatainál az alkalmazott korszerű technológiák zártak és kevés hulladékot bocsátanak ki. A legnagyobb volumenű kibocsátást a feltételeesen szénhidrogénmentes hűtővíz és a technológiai szennyvíz jelenti. Ezért itt elsőrendű feladat a folyamatból kiadott vízmennyiség csökkentése. A kezelendő vízmennyiség csökkenését eredményező technológiai módosítások, amelyeket az újabb létesítményeknél alkalmaznak: recirkulációs hűtővíz rendszerek kialakítása és léghűtők alkalmazása. Lég-hűtők alkalmazásával a hűtővízfelhasználás, amely az összes vízfelhasználás 80—90%-át teszi ki, 20—25%-ára volt csökkenthető.

A technológiai eredetű szennyvizek mennyiségét a vízbeadagolás vagy gőzölés technológiai paramétereinek minimumszinten tartásával tudták a feldolgozó üzemek csökkenteni.

A Magyar Alumíniumipari Tröszt területén a legfontosabb technológiai módosítást a gyenge minőségű bauxitok komplex, hulladékmentes klórozási technológiája jelenti, amely jelenleg kísérleti stádiumban van. Ezzel az eljárással alumínium-kloridot, majd ebből fém alumíniumot állítanak elő, míg a bauxit szennyező anyagaiból  $TiO_2$ ,  $FeCl_3$  és  $SiO_2$  termékeket nyernek.

## 2. Eredmények a meglévő technológiákban képződött hulladékok hasznosítása területén

A vegyipari vállalatoknál egyre hangsúlyozottabban merül fel a keletkező ipari hulladékok hasznosításának kérdése is.

Az utóbbi időben több, a Magyar Vegyipari Egyesüléshez tartozó vállalat komoly eredményt ért el az ipari hulladék másodlagos nyersanyagként való hasznosítása területén.

A Tiszamenti Vegyiművekben a piritalapú kénsavgyártásnál, évente 54 000—55 000 t piritpörk képződik. A korábban depóniatelepen tárolt ipari hulladékot ma már teljes egészében hasznosítják: a vasgyártásnál kokszolási adalékként, a cementgyártásnál mineralizációs adalékként, a városi gázgyártásnál pedig a városi gáz kéntelenítő anyagaként.

A hulladék savaknak a vegyipari termelésben való felhasználását, több vállalat kidolgozta és gyakorlatba is vette. A Budapesti Vegyiműveknél és a Nitrokémia Ipartelepeknél a nitráló sav denitrálásakor, az Északmagyarországi Vegyiműveknél az Eptám növényvédőszer gyártása során a hangyasav megbontásánál, a Borsodi Vegyi Kombinátnál pedig a klórgáz szárításakor hulladék-kénsav képződik. Ezek összes mennyisége közel 18 et hulladék-kén-

sav/év. A hulladék-kénsavnak több mint a felét a szuperfoszfát gyártó vállalatok a nyersfoszfát feltárására használják, mintegy 7 et hulladéksavat pedig a Mecseki Szénbányák uránércék feltárásánál hasznosít.

A Magyar Vegyipari Egyesülés tagvállalatnál lényegében megoldottnak tekinthető a klórozási reakciók során keletkező, sósavtartalmú véggázok vizes mosásával nyert hulladék-sósavgáz hasznosítása is. A híg sósavoldatot koncentrálják s így éves szinten 27 et technikai sósavat állítanak elő, amelyet a kohászat használ fel. Az Északmagyarországi Vegyiműveknél keletkező híg sósav technikai sósavvá történő feldolgozása, a VI. ötéves tervidőszak feladatát képezi.

A Tiszamenti Vegyiműveknél, a Peremartoni Vegyipari Vállalatnál és a Budapesti Vegyiműveknél az előző pontban ismertetett fluortartalmú véggázok fluormentesítése után kapott oldatnak (gázlé) nátrium-sziliko-fluoriddá, nátrium-fluoriddá és kriolittá történő feldolgozása során, nagy mennyiségű több ezer mg/l fluoridtartalmú szennyvíz képződik. A szennyvizek fluoridmentesítését kalcium-hidroxiddal történő lecsapással végzik. A Tiszamenti Vegyiműveknél és a Peremartoni Vegyipari Vállalatnál — mivel ezeknél a vállalatoknál a fluoridtartalmú szennyvizeket a vállalat többi szennyvizétől elkülönítve kezelik, lehetőség van a keletkezett kalcium-fluorid-tartalmú iszap hasznosítására. A szárított iszappal végzett kísérletek tanúsága szerint az felhasználható mind a fehér portlandcement, mind az üveg gyártásánál az import kalciumfluorid helyettesítésére.

A Tiszamenti Vegyiművek, ahol évente mintegy 20 et 30% szárazanyag-tartalmú iszap képződik, első lépésként kb. 600 kg/h nedves iszap szárítására alkalmas berendezést létesít.

A Magyar Gyógyszeripari Egyesülés tagvállalatai is figyelemre méltó eredményeket értek, el a gyártás során keletkező hulladékok hasznosítása területén: a Chlorocid gyártás egyik fázistermékénél 1 kg végtermék előállítása során éves szinten 1.100 t oldószerkeverék keletkezik. Korábban ezt égetéssel semmisítették meg. Ma desztillációval történő kátránymentesítés után az oldószerkeveréket a következő gyártási műveletben etanol helyett használják s ezzel 600 t etanol/év takarítanak meg s még a termék minőségét is sikerült javítani. Hulladékhasznosításként értékelhető a fenilglicerín, az aminobutanol és más optikailag aktív vegyületek izomer elegyeinek szétválasztása után a korábban elvesző borkősavnak kalciumsó formában történő visszanyerése. A Triklórfon gyártásánál keletkező sósavgáz korábban súlyos levegőszennyezési problémát okozott, ma a sósavgázt vízben elnyeletik és a kapott sósavoldatot fémfelfolgozó szüvetkezetnek adják át hasznosításra.

Az Országos Kőolaj és Gázipari Tröszt vállalatainál a nyersanyagok döntően fizikai átalakítása során keletkező hulladékok szénhidrogének, vagy szénhidrogén tartalmúak. A hulladékba kerülő anyagmennyiség a technológiai anyagáramokhoz viszonyítva  $10^{-3}$  rész nagyságrendű. A hulladékhasznosítás



területén legfontosabb eredményeik a következők: a hagyományosan művelt kőolajtermelés kútjainak termelvényéből szeparátorokban leválasztják a kísérő gázokat, majd azokat nyersgáz gyűjtőrendszerbe vezetik. Innen komprimálás után ezek technológiai és/vagy regionális fűtőgázként, illetve segédgázként kerülnek hasznosításra. A kőolaj feldolgozásánál — a feldolgozó technológiai egységek nagy száma és koncentrált telepítése következtében — a hulladék gázok jórészt közvetlenül hasznosíthatók. Így például a benzinreformálás lefúvatott hidrogéndús gázait a Dunai Kőolajipari Vállalatnál további hidrogénező folyamatokban, mint gázolaj-kénmentesítés majd kenőolajhidrogénezés használják fel. A nagy szénhidrogéntartalmú véggázokat nagyrészt a keletkezés helyén, technológiai tüzelőberendezésekben fűtőgázként hasznosítják.

A Magyar Alumíniumipari Tröszthez tartozó vállalatoknál — a bányászattól az alumínium felhasználásáig — szükségszerűen nagy mennyiségű hulladék képződik, mivel a kibányászott bauxit mennyisége 5–6-szorosan nagyobb, mint a kinyerhető alumínium-tartalma.

A Bayer timföldgyártás nagy mennyiségű hulladéka a vörösiszap. Minden tonna timföld mellett 1,3–1,4 t száraz vörösiszap képződik, ez évi 1 millió t vörösiszapot jelent. A timföldgyáraink hányóin az évek során már mintegy 10–12 M t vörösiszap halmozódott fel. Jelenleg kisebb mennyiségben használnak fel vörösiszapot durva kerámiai anyagok előállítására: a vörösiszaphoz különféle adalékokat adnak, így téglá, cserép, csempe, burkolóanyag gyártható belőle.

### **3. A hulladékok elhelyezésével, illetve megsemmisítésével kapcsolatos helyzetkép**

A NIM Műszaki Fejlesztési Főosztálya megbízásából az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet felmérést végzett a kőolajipari, gyógyszeripari és egyéb vegyipari vállalatoknál a gyártás során keletkező, éghető hulladékok mennyiségére és a hulladékok további kezelésére vonatkozóan. A mellékelt 1. táblázat összefoglalóan mutatja be iparági bontásban, az éghető hulladékok mennyiségét és a hulladékok sorsát eldöntő hét kezelésmódot. Legnagyobb mennyiségben légnemű hulladék a kőolajiparban keletkezik. A technológiák velejárója, hogy a fáklyagázokat elégetik, a többi gáz, füstgáz, CO<sub>2</sub> a levegőbe távozik.

A gyógyszeriparban az éghető gázok, gőzök 100%-ban a levegőbe távoznak, az egyéb vegyipari technológiákban kémiai megsemmisítésre kerülnek. A kőolajipar olajos vizeit visszanyomják a talajba, az olajhulladékot elégetik. A gyógyszeriparban, a vegyiparban az éghető folyadékok teljes mennyisége égetésre kerül. Az égetés azonban csak részben történik zárt térben, hőhasznosítással.



A kőolajipar iszapszerű hulladékait részben visszanyomják a földbe, részben bányagödörökben, kijelölt helyeken tárolják. Ez a sorsuk a vegyipari hulladékoknak is, a gyógyszeripari iszaphulladék 64%-a szemétbe jut, csak 35%-át tárolják. A szilárd éghető hulladékoknak a sorsa, a kőolajiparban általában a tárolás. Java részük olajos föld, ennek hasznosítására még nincs mód.

A gyógyszeripar szilárd hulladékainak felét égeti el, általában hőhasznosítás nélkül, felét tárolja. A vegyiparban a szilárd éghető hulladékok 85%-a szemétbe kerül, csak 4,6%-ot égetnek el, szabadtéri égetéssel.

**I. táblázat**  
*Éghető hulladékok*

Kőolajipar				
	gáz m <sup>3</sup> /év	folyadék t/év	iszap t/év	szilárd t/év
Össz:	136,828.048	3,911.656	45.014	11.730
É <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	95,1	a0.09	2,8	0,25
L <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,8	—	—	—
D <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	0,15	51,8	98,9
V <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	99,7	45,4	—
H <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	0,06	—	0,68
Sz <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—	0,17
K <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—	—
Gyógyszeripar				
	gáz m <sup>3</sup> /év	folyadék t/év	iszap t/év	szilárd t/év
Össz:	2,904.080	7.173	6.966	2.180
É <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	100	0,2	51,4
L <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	100	—	—	—
D <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	35,4	48,6
V <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—	—
H <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—	—
Sz <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	64,4	—
K <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—	—
Egyéb vegyipar				
	gáz m <sup>3</sup> /év	folyadék t/év	t/év 916	szilárd t/év
Össz:	2.514	iszap	40.843	75.793
É <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	100	0,06	4,6
L <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,6	—	—	—
D <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	99,8	9,6
V <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—	—
H <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—	—
Sz <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	0,14	85,8
K <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	99,4	—	—	—

Rövidítések: É — égetik; L — levegőbe távozik; D — deponálják; V — visszanyomják a földbe; H — hasznosítják; Sz — szemétbe jut; K — kémiaiilag hatástalanítják

Ez a táblázat nem tartalmazza a járulékos hulladékanyagok mennyiségét. Általában az üzemek igyekeznek értékesíteni a csomagolóanyagokat a hulladékértékesítő szerveken keresztül, de még sok lehetőség lenne ennek szervezettebbé tételére.

#### 4. Kutatási feladatok és problémakörök a hulladékmentes anyagáramoknak a kémiai technológiában történő megvalósításánál

A helyzetkép, az eddig elért — nem jelentéktelen — eredmények ismeretése után bemutatjuk az egyes területeken folyó kutatásokat, illetve azokat a problémákat, feladatokat, amelyek kutatása az elkövetkezendő időszakban indokoltnak látszik.

A Magyar Vegyipari Egyesülés tagvállalatainak többségénél a hulladékmentes anyagáramok megvalósítása területén kutatások is folynak. A vállalatok eme tevékenységét a kutató és tervező intézetekben valamint az egyetemeken folyó kutatások, vizsgálatok egészítik ki.

Jelenleg a következő területeken folynak kutatások: a szennyvíztisztítás területén részben a helyi szennyvíztisztítási feladatok megoldási lehetőségével, részben pedig a központi szennyvíztisztító hatásfokának növelésével kapcsolatban végeznek vizsgálatot. Vizsgálják például az oldószer-,  $\text{Na}_2\text{S}$ -,  $\text{NaHS}$ -,  $\text{Cd}$ -,  $\text{NH}_3$ -,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -, F-tartalmú szennyvizek tisztíthatóságát helyi tisztítóberendezés létesítése céljából. A központi szennyvíztisztítónál a biológiai szennyvíztisztítás hatásfokának növelését, tiszta oxigén, oxigénnel dúsított levegő, valamint hatásosabb levegőztető rendszerek felhasználásával vizsgálják. Kísérleteket folytatnak továbbá a műanyagsepegetető testek szennyvizek elő- és utótisztítására való alkalmazhatóságával kapcsolatosan, valamint a biológiailag nehezen vagy le nem bontható anyagok eltávolítására, az aktívszén alkalmazásával.

A légszennyezés csökkentése területén több vállalatnál vizsgálják a szervesanyag-tartalmú véggázok tisztítási lehetőségét (termikus és katalitikus oxidáció), ezenkívül egyes légszennyező anyagok, pl.  $\text{SO}_2$ , por,  $\text{NO}_x$ , fluoridok eltávolítási lehetőségét.

A hulladékok területén tovább folytatják a tagvállalatok a hulladékok hasznosításával kapcsolatos vizsgálatot. Jelenleg például a fufurol gyártási hulladékok, a foszforiszap, az eleveniszap hasznosítását, a hulladéksavak visszanyerését és tisztítását, valamint a fluortartalmú szennyvizek tisztítása során keletkező kalcium-fluorid tartalmú iszap, üveggyári alkalmazását vizsgálják. Kísérleteket folytatnak továbbá egyes műanyag hulladékok pl. PVC, poliuretán feldolgozási lehetőségére is.

Az elkövetkezendő évek környezetvédelmi kutatásainak főbb témái a következők:

- biológiailag tisztított szennyvizek utótisztítása, a tisztított szennyvíz ipari vízként való alkalmazhatósága;
- olcsó, a biológiai szennyvíz-tisztítónál felhasználható, poralakú aktív-szén kifejlesztése és regenerálásának megoldása;
- egyes gyártási folyamatok (fenolgyanta, furfurool, növényvédőszer stb.) során keletkező szennyvizek tisztítási lehetősége;
- nagy szervesetlen sótartalmú szennyvizek tisztítása;
- szervesanyag tartalmú véggázok termikus vagy katalitikus tisztítása (áthúzódó téma);
- $H_2S$  tartalmú véggázok tisztíthatósága;
- poremisszió csökkentés nyersfoszfátok kirakásánál és raktározásánál;
- szennyvíziszapok víztelenítésének és elhelyezésének vizsgálata;
- arzéntartalmú hulladékok hasznosítási lehetősége;
- nemesfém tartalmú katalizátorhulladékokból nemesfém visszanyerése.

A gyógyszeripar területén a jelenleg is folyó kutatások mellett, a jövő feladatai a következőkben fogalmazhatók meg: a gyógyszeripar meglévő technológiáit a hulladékmentes anyagáram megvalósítására való törekvés szempontjából, rendszeresen felül kell vizsgálni. A technológiák optimalizálása és automatizálása jelentős eredményt jelenthet gazdasági és környezetvédelmi területen is. Új addíciós reakciók kidolgozására kell a kutatásoknak törekedniük a szubsztitúciós folyamatok hulladékmentessé és gazdaságosabbá tétele érdekében. A feladatok megoldásához megfelelő profilú kutató intézetek kooperációjára is szükség van.

A Magyar Alumíniumipari Tröszt kutatásainak távlati célja olyan gazdaságos és alacsony energiaigényű sorozattechnológiák és azok végrehajtását biztosító apparatúra kifejlesztése, amelyekkel a hulladékok értékes alkotói a népgazdaság számára hasznosítható alakban, gazdaságosan kinyerhetők legyenek.

Az alumínium elektrolízisének a legdőntőbb anyagvesztést a fluorvesztés jelenti és a fő gondot az anódgázok összegyűjtése, továbbá az abban levő fluorsók regenerálása jelenti. A fluoremmisszió káros a környezetre. A korszerű elektrolizáló üzemekben a fluor visszanyerése megoldott, a tröszt a kohók rekonstrukciója időszakában vezeti be ezt a lényeges apparatív módosítást és timföldminőség-változtatást igénylő eljárást. Másik jelentős hulladéka az Al-elektrolízisnek az anód- és katód-szénhulladék. A szénhulladékok feldolgozására alkalmazott eddigi eljárások — égetés boksákban, flotálás — nem eléggé korszerűek és gazdaságosak, továbbfejlesztésük világszerte fontos feladat. Távlati kutatások itt is a gazdaságos és hulladékmentes feldolgozásmód kidolgozását célozzák.

A bauxit komplex feldolgozása a plazmatechnika alkalmazásával, ami a fluidizációs elv egyidejű megvalósításával hozhat újszerű eredményt. A



laboratóriumi kísérletek a közeljövőben kezdődnek. A módszer kialakításánál már tervezési szinten is figyelembe vették a komplex és hulladékmentes technológia követelményeit.

A vízmentes alumínium-trikloridot előállító technológia kidolgozásánál is a hulladékmentes technológia követelményeit tartják szem előtt. A nagylaboratóriumi kísérletek során figyelemmel kell kísérni az egyes ritkafémek dúsulását is, mivel az értékes ritkaföldfémek valószínűleg kinyerhetők.

*Az Országos Kőolaj és Gázipari Tröszt* kutatási tématerve az adott témakörben a következőkre terjed ki.

Alap kutatás jellegű környezetvédelmi kutatások és általános feladatok ellátása téma. Ennek résztemái:

- Olajipari szennyvizekben levő különféle szerves anyagok és azok bomlástermékeinek meghatározására módszerek keresése, kidolgozása
- Olaj—víz rendszerek viselkedése, különös tekintettel az olajipari szennyvizek sajátosságaira.
- A környezetvédelemhez kapcsolódó különféle vizsgáló eljárások fejlesztése, kidolgozása.
- Kísérleti modellberendezések kidolgozása és megépítése üzemi folyamatok vizsgálatára.
- KGST és Témabizottsági feladatok ellátása.

A felsorolt munkához külső intézmény bevonása alvállalkozóként, szükségesnek látszik.

#### *A vízszennyezés csökkentése*

A finomítóknál és a termelő vállalatoknál, majd ezt követően indokolt esetben a többi OKGT vállalatnál, felül kell vizsgálni a vízgazdálkodást és meg kell keresni a lehetőséget a szennyvízképződés csökkentésére, és a gazdasági vonatkozásokra, költségekre, megtérülésekre is ki kell térni. A cél optimális rendszerek kialakítása. A friss víz felhasználás csökkentésének fontosabb, általános lehetőségei:

- recirkulációs vízművek alkalmazása
- tisztított szennyvíz újra felhasználása
- léghűtés alkalmazása vízhűtés helyett
- kőolajtermelésnél leválasztott rétegvizek visszasajtolása a rétegbe olajtermelés vagy likvidálás céljából.

#### *Kőolajipari vállalatok szennyvíztisztításának javítása*

A finomítóknál és a termelő vállalatoknál, majd szükség esetén a többi kőolajipari vállalatnál felül kell vizsgálni a szennyvíz-keletkezési helyeket és

a szennyvízgyűjtés módját (csatornarendszert). Meg kell keresni azokat a lehetőségeket, amelyek megvalósításával a tisztítás hatékonysága szempontjából kedvezőbb szennyvíz jut a tisztítóra. Meg kell vizsgálni a meglévő tisztítóberendezéseket, hogy milyen módon fokozható azok tisztítási hatékonysága. A kőolajtermelésnél képződő vizeknél optimálni kell a technológiai célú vagy likvidálás céljából történő víztisztítás műszaki-gazdasági mutatóit. Olaj- és benzinfogó típusterveket kell kidolgozni az ÁFOR töltőállomások és telepek részére. Meg kell oldani a gépkocsimosóknál keletkező detergenstartalmú emulziós szennyvizek tisztítását.

### *Recirkulációs hűtőrendszerek működésének javítása*

A NAKI-nak fel kell készülnie a recirkulációs vízművek üzemeltetésével kapcsolatos feladatok megoldására. Ennek érdekében részt kell vennie a recirkulációs vízművekben végzendő üzemi kísérletekben, azok ellenőrzésében és értékelésében. Fel kell készülnie a recirkulációs vízművek kémiai és biológiai ellenőrzésére. El kell végezni az adalékok összetételének meghatározására vonatkozó vizsgálatokat.

### *Bitumenfúvatási vizek kezelése*

Egyszerű módszert kell keresni az emulzió megbontására, továbbá az újabb emulzióképző hajlam megszüntetésére annak érdekében, hogy ezek a vizek más szennyvizekkel keveredve ne okozzanak nehézségeket a szennyvíztisztításnál. Ha a laboratóriumi kísérletek eredménnyel zárulnak, üzemi kísérleteket is kell végezni. A témában jelenleg a DKV, KKV és ZKV érdekelt, később a TIFO is.

### *MS-tartalmú szennyvizek elhelyezése*

A DKV-val együttműködve kísérleteket kell végezni az MS-tartalmú szennyvizek kárt nem okozó elhelyezésére.

### *A bitumenfúvatási gázok ártalmatlanná tétele*

Jelenleg a KKV-nál, a ZKV-nál és a DKV-nál működik bitumenfúvató és tervbe van véve egy üzem a TIFO-nál is. A KKV-nál a véggázokat termikusan, a ZKV-nál kísérleti üzemben katalitikusan égetik el, a DKV-nál nincs utóégetés. A kétfajta véggázmegsemmisítési mód mellett és ellen számos érv van, a jelenlegi ismereteink alapján nem lehet egyértelműen állást foglalni valamelyik eljárás mellett, ezért további vizsgálatok szükségesek.

A DKV-ban egy félüzemi méretű kemencében a MÁFKI eredményes kísérleteket végzett a bitumenfúvatási gázok elégetésére.

Feladat: Meg kell vizsgálni a két utóégető utáni véggázok szennyezőanyag tartalmát, különös tekintettel a karcinogén anyagokra. A vizsgálatok alapján meg kell határozni és megtervezni a további véggáz-megsemmisítő berendezéseket.

*A szén-dioxiddal való másodlagos kőolajtermelésnél képződő gázok kén-hidrogén és szénhidrogén mentesítése, valamint a gázok fáklyákon való kibocsátásából eredő légszennyezések vizsgálata*

A szén-dioxid segédgázos kőolajtermelésnél nagy mennyiségű gázt fúvatnak le fáklyán. Ez a főként szén-dioxidból álló gáz 5–25 tf% szén-hidrogént tartalmaz, amelynek kinyerése energetikai szempontból kívánatos lenne. Tartalmaz egyebek mellett kb. 0,1 tf% kén-hidrogént, ami viszont a kellemetlen szag mellett igen veszélyes környezetszennyező anyag, ezért eltávolítása nagyon fontos lenne. Az OLAJTERV már eddig is foglalkozott a témával, de tényleges megoldás még nincs. A kén-hidrogén mentesítésre a NAKI is végzett már néhány tájékoztató kísérletet.

Ugyanakkor a fáklyán a szén-dioxiddal együtt kibocsátott szennyezések változást hoztak és további változásokat fognak előidézni az érintett területek levegőjének szennyezettségében. A szennyezések és azok változásának minőségét és mennyiségét meg kell ismerni, hogy meghatározhassuk a szükséges teendőket a szennyezés csökkentésére.

*Vizsgálatok a Claus-üzemek emissziójának csökkentésére*

Jelenleg két Claus-üzem működik a kőolajiparon belül és néhány éven belül, további két üzem fog megindulni. A jelenleg működő üzemek 92–93%-os hatásfokkal működnek, tehát a feldolgozott kén-hidrogén kéntartalmának 7–8%-a a levegőbe kerül. Ez pedig évi 1300–1500 tonna kén-dioxid kibocsátást jelent, mégpedig az erőművekhez és egyéb tüzelőberendezésekhez képest lényegesen nagyobb koncentrációban. A mai modern üzemek 98–99,5%-os hatásfokkal működnek, aminek eredményeként lényegesen csökken a légszennyezés és kissé nő a kénhozam.

Meg kell vizsgálni a Claus-üzemek technológiáját, az egyes részfolyamatok hatásfokát és meg kell keresni a hatásfok növelésének lehetőségét, figyelembe véve az irodalmi közléseket is.

*Savgyanta-felszámolás*

A korábbi finomítói tevékenység során nagy mennyiségű savgyanta halmozódott fel, melyet különböző helyeken gödrökben tárolnak és kisebb mértékben még ma is képződik. A régi gödrök amellet, hogy jelentős terüle-



teket foglalnak el egyéb célra jól használható helyen, állandó környezet-szennyező forrásnak tekinthetők, az újabb gödrök létesítése ezek mellett egyre növekvő nehézségekkel jár és nagy költséget igényel.

A savgyanta felszámolására több laboratóriumi és félüzemi kísérlet zárult több-kevesebb eredménnyel, de a kérdés még ma sincs megoldva.

Az eddigi fontosabb kísérleti munkák:

- szilárd savgyanta hidromechanizációs kitermelése
- szulfonát előállítás savgyantából
- savgyanta elégetése abból a célból, hogy a képződött  $\text{SO}_2$ -t Claus-üzemben dolgozzák fel
- savgyanta felhasználása brikettezésnél bitumen helyettesítésére.

### *Olajos iszapok ártalmatlanná tétele*

A kőolajipari vállalatoknál sokféle és különböző olajtartalmú iszap és hulladék képződik, melyek elhelyezése sok nehézséggel jár, és elhelyezésük környezetvédelmi szempontból nem megnyugtató. A DKV-nál egy kísérleti iszapégető berendezés épül, mely alkalmasnak látszik rendszeres kísérletek végzésére. Ugyanakkor már hosszabb ideje folynak kísérletek olajos iszapok (fúrásoknál visszamaradt iszapok stb.) biológiai úton való ártalmatlanná tételére. Az eredmények biztatóak, ezért szükségesnek látszik a kísérleti munka befejezése.

### *Olajos iszapok felhasználása brikettgyártásnál*

Az OGIL és a BKI a kísérleteket a BKI kisüzemi berendezésében több-fajta szénkeverékkel és többfajta olajos iszappal (olajtermelési, finomítói) is elvégezte.

Kísérleteket kell végezni más széntípusok brikettezésénél más üzemekben is és az eredmények értékelése után, javaslatot kell kidolgozni a további feladatok elvégzésére, esetleges üzemelésére.

### *Fáradtolajok felszámolása*

A fáradtolajok környezetvédelmi szempontból igen káros, anyaggazdálkodási szempontból pedig értékes anyagok. A jelenlegi kenőolaj-felhasználás mellett 30%-os begyűjtési hatásfokot számítva, mintegy 45 000 t fáradtolajat lehetne begyűjteni.

Az OKGT megbízta a Prometheus Tüzeléstechnikai Vállalatot a fáradtolajok eltüzelésének kidolgozására. A tüzelés során azonban a füstgázokkal nemcsak légszennyezést okozó szén-dioxid, korom és szén-monoxid távozik,

hanem az olajokban levő ólom, bárium és cink jelentős része is. Ezek pedig egészségre igen károsak. Mivel hatásuk lassú, az egészségkárosodást csak hosszabb idő eltelte után lehet észlelni. Ezért feltétlenül szükséges az égetési kísérletek során azt vizsgálni, hogy mekkora ezeknek a szennyező anyagoknak az emissziója, hogy el lehessen dönteni a füstgáztisztítás szükségességét.

Gazdaságilag és anyaggazdálkodási szempontból előnyösebb felszámolásnak mutatkozik a regenerálás. Szükséges ezért az 1965-ben laboratóriumi méretben kidolgozott regeneráló eljárás üzemi méretre való kifejlesztése.

### Összefoglalás

Összeállítást készítettek a Magyar Vegyipari Egyesület, a Gyógyszeripari Egyesülés, a Magyar Alumíniumipari Tröszt és az Országos Kőolaj és Gázipari Tröszt tagvállalatainál a hulladékmentes technológiák megvalósítására való törekvés helyzetéről. Ennek kapcsán bemutatták a technológiák módosítása révén elért eredményeket, továbbá a hulladékhasznosítás területén eddig elért eredményeket. Ismertették az ipari hulladék elhelyezésével és megsemmisítésével kapcsolatos helyzetet és a felmerülő problémákat. Végül összeállították a hulladékmentes anyagáramok megvalósításával összefüggő kutatási területeket és feladatokat.

### Summary

The low- and non-waste technologies are summarized which have been realized or their realization is planned at the plants belonging to the Hungarian Chemical Association, Association of Producers of Pharmaceutics, the Hungarian Aluminium Trust and to the National Mineral Oil and Natural Gas Trust. The results of the modified technologies are discussed moreover methods are given for the utilization of various wastes. The situation and arising problems are discussed of the industrial waste disposal and elimination. At last the research fields and tasks of the realization of non-waste material streams are also outlined.

### IRODALOM

1. Non-waste Technology and Production. (A Seminar of the United Nations Economic Commission for Europe), Pergamon Press, 1978. London.

## KÁLIUM, OXIGÉN ÉS NITROGÉN KÖLCSÖNHATÁSA POLIKRISTÁLYOS VAS FELÜLETÉVEL\*

PAÁL ZOLTÁN

a kémiai tudományok doktora

(MTA Izotóp Intézete, H-1525 Budapest 114, Pf. 77)

GERHARD ERTL

(Universität München, Institut für Physikalische Chemie, D-8000 München, Sophien str. 11, BRD)

Érkezett: 1981. március 15-én

### Bevezetés

A katalizátorok aktivitását gyakran befolyásolják olyan hozzáadott komponensek, amelyek önmagukban esetleg nem is aktívak. Ennek az ún. promotor hatásnak az elméleti magyarázata rendkívüli gyakorlati fontossága ellenére sem teljes. Talán közelebb vihet a megoldáshoz a „katalitikus rendszer” koncepciója [1], amely szerint az aktivitás hordozója nem a kémiailag tiszta katalizátor, hanem a katalizátor, a reagáló anyag és az esetleg még szennyezésként, promotorként vagy más, asztöchiometrikus komponensként [2] jelenlevő egyéb anyagok által képzett aktív együttes. A modern felületi kémiai eszközök segítségével kilátás van arra, hogy ezen aktív együttesek létét, összetételét, a bennük működő kölcsönhatásokat felderítsük.

A fentiek tanulmányozására jó példaként szolgál az ammóniaszintézis reakciója. A katalizátor, mint ismeretes, számos egyéb komponens mellett kálium-oxidot tartalmaz promotorként [3]. A müncheni egyetem Fizikai Kémiai Intézetében évek óta folynak olyan modellkísérletek, amelyek e reakciót részlépésekre bontva próbálják felderíteni [4, 5]. Ezek során nyilvánvaló lett, hogy a rendszerben az egyes komponensek (Fe, K, O, N, H) között jelentős kölcsönhatások lépnek fel, és a katalitikus aktivitást csak mindeme hatások együttes figyelembevételével van remény kielégítően magyarázni.

Normális reakciókörülmények között a nitrogén disszociatív kemiszorpciója tekinthető a sebességmeghatározó lépésnek. Ennek során a vas legtöbb vizsgált kristálylapja átrendeződik, felületi nitridek képződése közben [6, 7]. Ugyancsak átrendeződés figyelhető meg ammónia hatására is [8]. Hidrogén hatására ilyen nem figyelhető meg, viszont az egyes kristálylapokon a hidrogénadszorpció okozta elektronkilépési munka előjele ellenkező [9], jelezve az ionizáció különböző előjelét, ill. a hidrogén különböző elhelyezkedését a kris-

\* A Reakciókinetika és Katalízis Munkabizottság 1981. február 26-i ülésén, Tahiban elhangzott előadás alapján. A munka a Münchener Egyetem Fizikai Kémiai Intézetében, PAÁL ZOLTÁN ösztöndíjas tanulmányútja alatt készült (DFG Sonderprojekt 128).



tály felületi síkjához viszonyítva. Egyes szerzők a kristály belsejébe történő hidrogéndiffúziót is feltételeztek [10]. A nitrogén és a hidrogén versengenek egymással a felületi helyekért: a hidrogén nyomását mintegy  $10^{-3}$  és 100 torr között változtatva, állandó nitrogénnyomás állandó felületi N-atom koncentrációt hozott létre, 100 torr feletti hidrogénnyomásoknál azonban ez drasztikusan csökkent [4].

Vas egykristály felületén a kálium kis borítottságoknál ionosan adszorbeálódik [11, 12]. Az (111) felületen LEED vizsgálatok ( $3 \times 3$ ) szuperszerkezetet mutattak ki, ami  $\theta = 1/9$  borítottságnak felelt meg. Ezen érték fölött a kötés ionos jellege egyre kevésbé kifejezett [12]. Már ez a káliummennyiség elegendő ahhoz, hogy a disszociatív nitrogénadszorpció sebességét mintegy két nagyságrenddel megnövelje [13].

Az oxigén és vas kölcsönhatását illetőleg ellentmondó adatok vannak arra vonatkozóan, mekkora expozícióknál kezdődik vas-oxid vegyületnek tekinthető új fázis kialakulása: az irodalomban egyes szerzők 1,5 [14], 10–40 [15–17], illetve 500 L [18] oxigén-expozíciónál figyelték meg az oxigén-adszorpció és az oxidáció közti átmenetre jellemző változásokat. Káliumot tartalmazó vas felületén az oxigén-adszorpció sebessége kb. egy nagyságrenddel meggyorsult [16]. ESCA mérések erős, felületi K—O kölcsönhatást mutattak ki, anélkül azonban, hogy ezt valamiféle  $K_2O$  jellegű vegyület keletkezésének lehetett volna tulajdonítani.

Oxigén jelenléte tiszta vas felületén gátolja az atomos nitrogénadszorpciót [19]. Várható tehát, hogy az oxigén hozzáadása a vas—kálium rendszerhez csökkenti a nitrogén adszorpcióját a felületen. Ezzel megegyeznek OZAKI adatai, aki fémkálium promotort tartalmazó katalizátor aktivitását nagyobb-nak találta, mint kálium-oxiddal adalékoltét [20]. Az ipari körülményeket szimuláló redukció során XPS mérések a vas fémmé történő redukcióját mutatták ki, ugyanakkor viszont a kálium oxidált állapotban maradt (és feldúsult a felületen) [21].

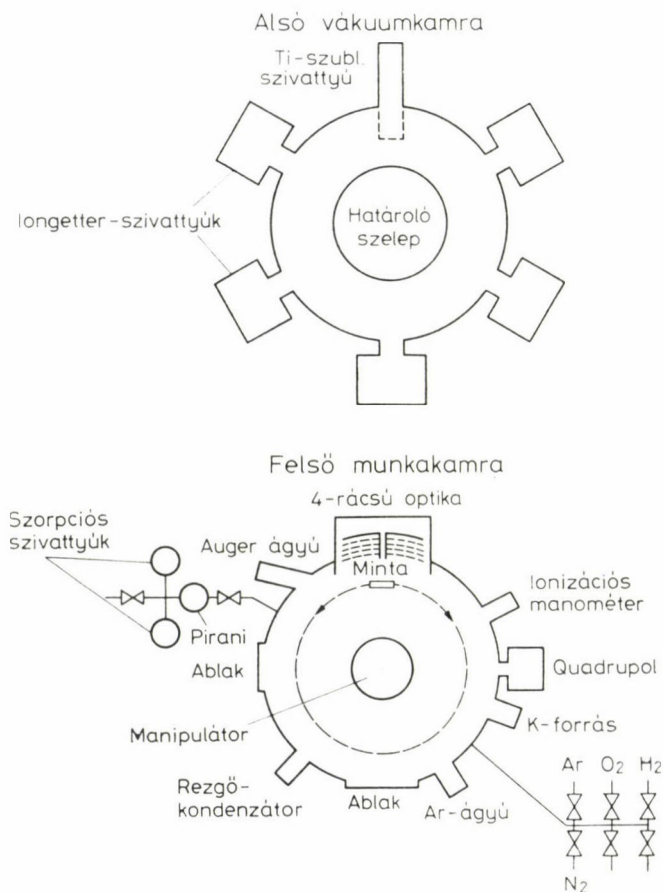
A jelen munka célkitűzése az volt, hogy megvizsgáljuk kálium, illetve kálium-oxigén adalék hatását vas egyes felületi tulajdonságaira és disszociatív nitrogénadszorpciójára. A rendszer meglehetősen komplex jellegét az előbbi bevezető már érzékeltette. A jelen szakaszban lehetőségünk volt felületi elektronkilépési munka mérésével az adszorbeált réteg töltésére, illetve a felület elektronállapotára következtetni; Auger-elektron spektroszkópiával (AES) a felületi koncentrációt mérni; termodeszorpciós spektroszkópiával (TDS) a kálium adalék deszorpciójának energetikai viszonyaira következtetni és végül: a nitrogén-adszorpció kinetikájának nyomon követésével összehasonlíthattuk a tiszta és az adalékolt vas tulajdonságait e tekintetben. Végül, néhány, hidrogén jelenlétében végzett előzetes kísérletet is ismertetni fogunk. Mindezekből, az irodalmi adatokkal összevetve némi képet sikerült kapnunk a vas—kálium—oxigén rendszerről és a nitrogénadszorpcióban mutatott viselkedéséről.

## Kísérleti rész

### Készülék

A kísérleteket ultranagyvákuum rendszerben végeztük. A mintegy 100 liter térfogatú vákuumrendszer keresztmetszetét az 1. ábra szemlélteti [21]. A rendszer két részből állt. Az alsó, vákuumkamrához csatlakoztak a Ti getterszivattyúk, amelyek nyugalmi állapotban  $10^{-9}$  torr nagyságrendű vákuumot biztosítottak. Működésüket a CO-ra és  $O_2$ -re szelektíven érzékeny Ti-szublimációs szivattyú egészítette ki. A mérések a felső munkakamrában történtek. Ezt a vákuumkamrától határoló szeleppel lehetett izolálni.

A munkakamra felszerelése a következő volt: LEED—Auger optika (négyrácsos fékezőmező-analizátorral); quadrupol tömegspektrométer (termodeszorpciós spektroszkópiához, illetve maradékgázelemzésre), elektronkilépési



1. ábra. A vákuumkészülék keresztmetszete

munka mérésére szolgáló rezgőkondenzátor, K-forrás, Ar-ionágyú, ionizációs manométer.

A mintegy 8 mm átmérőjű korong alakú minta forgatható és a három térkoordináta irányában mikrométerrel mozgatható manipulátorra volt szerelve. Hőmérsékletét a tartó wolfrámszálak közvetlen ellenállásfűtésével emelhettük szobahőmérséklet fölé; a hűtést a készülék lehetővé tette, de kísérleteinkben erre nem volt szükség. Az egyes munkafázisokat pontosan kalibrált geometriai pozícióban kellett végezni.

### A katalizátor és előkészítése

A 99,99% tisztaságú vas (Metals Research Co.) eredetileg (111) orientációjú egykristály volt; ezt többször a vas fázisátalakulási pontja (mintegy 1200 K) fölé hevítettük, így teljesen átkristályosodott. A röntgendiffrakciós elemzés által kimutatott reflexiókat, azok relatív intenzitásával együtt az 1. táblázat mutatja. Látható, hogy mintánk felületével párhuzamosan első-

I. táblázat

Öt fontos kis indexű reflexió vonalintenzitásának eloszlása

( $\Sigma = 100\%$  (Sugárforrás: Cu K  $\alpha$ ))

Minta	A reflexiók százalékos eloszlása				
	(110)	(200)	(211)	(310)	(222)
Fe-polikristály	63,6	5,9	10,1	17,8	2,6
Fe-por	62,2	7,7	16,1	9,8	4,2

sorban a legszorosabb illeszkedésű (110) lapok mutatkoztak. Mivel a többi reflexió intenzitáseloszlása közel állt a pormintához, mintánkat valódi polikristálynak lehetett tekinteni. (A röntgendiffrakciós információ a minta felső, mintegy 5  $\mu\text{m}$ -es rétegéből származik, így a felületi atomréteg orientációjára csak tájékoztató információval szolgál.)

A minta tisztítása ismételt és tartós Ar<sup>+</sup> ionbombázással történt. Ezt időnként 8–900 K-es hőkezelés szakította meg, ami a szennyezések felületi diffúzióját segítette elő. Az ezt követő, tipikusan mintegy 600 K hőmérsékletű ionbombázás ezeket eltávolította. Amikor a szennyezők koncentrációja mintegy 5% alá csökkent, elkezdődtek a mérések. Adalékolás, adszorpció és termodeszorpció után 2 órás tisztítás általában elegendő volt a tiszta felület előállításához. A felületi koncentrációkat Auger-spektroszkópiával ellenőriztük.

### Adszorpció

A káliumot kereskedelmi zeolitforrásból párologtattuk el, mintegy 1200 K-en. A kilépő K-ionokat két rácstra adott mintegy 100 V-os feszültséggel



gyorsítottuk, s a K-mennyiség becslésére mértük az ionáramot (kb.  $0,5 \mu\text{A}$ ), ennek szorzata az expozíciós idővel közelítőleg megadta a felvett alkálifém mennyiségét.

A *gázadszorpciót* nagy tisztaságú (Messer—Griesheim, 99,999%-os) gázoknak szabályozható túszelepen át a munkakamrába történő adagolásával végeztük. A *nitrogénadszorpciót* a vákuumkamrától izolálva, sztatikusan,  $1,6 \times 10^{-4}$  torr nyomáson végeztük. A minta felületéhez képest aránytalanul nagy felületű vákuumkamra az *oxigénexpozíció* alatt erős getterhatást fejtett ki. Ezért a sztatikus  $\text{O}_2$  expozíciók rendkívül hibás, reprodukálhatatlan értéket adtak. Az oxigén-expozíciót ezért áramló rendszerben kellett végezni. A gázbeeresztő túszelep és a vákuumkamra határoló szelep óvatos beállításával mintegy  $2 \times 10^{-7}$  torr névleges stacionárius nyomást állítottunk be, és eközben tömegspektrométerrel regisztráltuk az  $m/e = 32$  csúcsot. Ez utóbbi értéket arányosnak vettük a valódi nyomással. A tömegspektrométer jelének és az ionizációs manométeren leolvasott nyomásnak az összefüggését előzőleg nitrogén segítségével kalibráltuk (itt ugyanis a getterhatás minimális). Az időfüggvényében felvett  $p_{\text{O}_2}$  görbét grafikusan integráltuk, így határoztuk meg az oxigén-expozíciót. Állandó áramlási sebesség és stacionárius végnyomás esetében ez a módszer jól reprodukálható eredményeket adott (lásd később, 3. és 4. ábra).

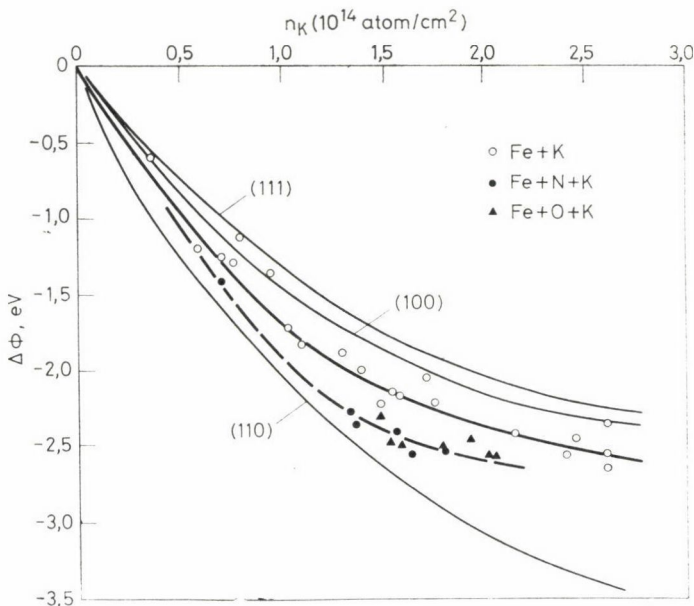
A minta hőmérséklete káliumadalékolásnál 373 K, minden más mérésnél 423 K volt. Ez utóbbi hőmérsékletet a nitrogénadszorpció szabta meg: ez alatt az adszorpció túl lassú volt, felette pedig a térfogatba történő diffúzió volt túl gyors.

## Eredmények

### *Elektronkilépési munka mérése*

Az elektronkilépési munka ( $\Delta\Phi$ ) változását az ERTL és KÜPPERS (24) által kifejlesztett módszerrel mértük. Vonatkoztatási elektródként 70 Hertz frekvenciával rezgő aranylemezt használtunk; az eltolási áramot megfelelő erősítés után vonalíróra vittük. Lehetőség volt a kiindulási érték kompenzálására és a változás folyamatos regisztrálására is.

A 2. ábra a kálium-koncentráció függvényében mutatja az elektronkilépési munka értékét. Látjuk, hogy az összefüggés nem lineáris. Az adatok a korábbi kísérletekből [12] származó, egykristálylapokkal kapott görbék közé esnek. A Helmholtz-képlet ( $\bar{\mu} = \Delta\Phi/4\pi n_K$ ) felhasználásával kiszámítható az adszorbeált komplex átlagos dipólusmomentuma. Mintegy  $1 \times 10^{14}$  K-atom/cm<sup>2</sup> felületi koncentrációértékig ez a mennyiség nagyjából állandó (5 Debye körül) marad [25]. Ez a határérték összevethető azzal a  $0,8 \times 10^{14}$  K-atom/cm<sup>2</sup> értékkel, amely rendezett felületi réteget alkotott  $\theta = 1/9$  borítottságnál az (111)



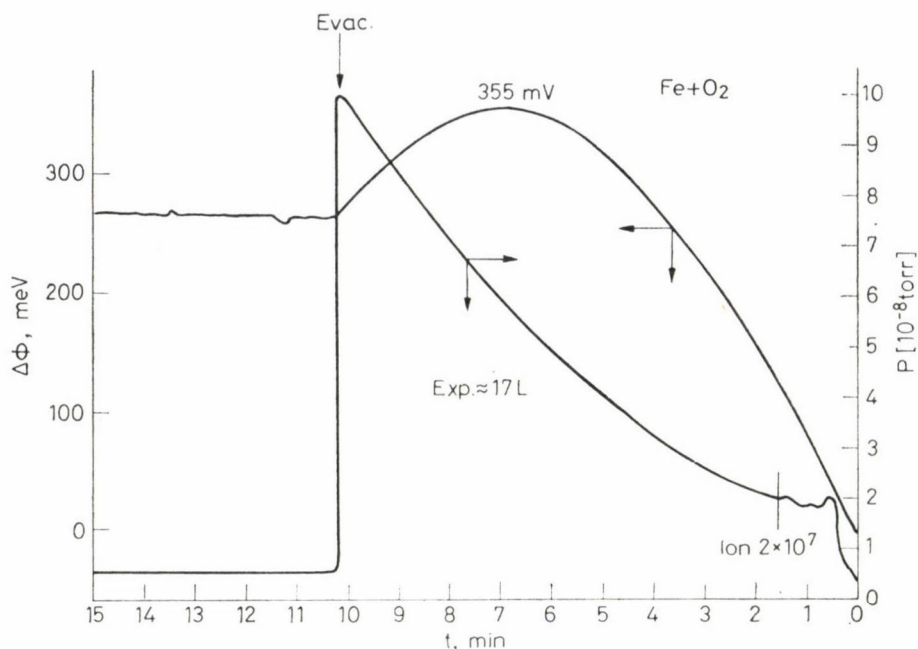
2. ábra. Az elektronkilépési munka változása ( $\Delta\Phi$ ) a felületi K-borítottság ( $n_K$ ) függvényében. A vastag vonal a Fe + K-ra vonatkozó mérési pontokon, a szaggatott vonal a Fe + N + K-ra vonatkozó mérési pontokon keresztül van fektetve. Vékony vonallal az egykristálylapokra vonatkozó, a [12] irodalomból vett adatokat jelöltük

kristálylapon [12]. Feltehető, hogy e felületi koncentráció alatt az alkálifém-atomok elektronjukat átadják a vas adszorbensnek, a kötés tehát ionos.

Nagyobb borítottságoknál az adszorpciós kötés jellege egyre inkább kovalenssé válik. Az eredő dipólusmomentum értéke csökken ( $n_K = 2,5 \times 10^{14}$  atom/cm<sup>2</sup>-nél mintegy 2,5 Debye-ra). Ezzel kapcsolatos a borítottság vs.  $\Delta\Phi$  görbe ellaposodása is.

Ha káliumot nitrogént, ill. oxigént tartalmazó felületre adszorbeálunk, akkor azonos felületi atomkoncentrációhoz nagyobb  $\Delta\Phi$ -érték tartozik. Ez arra utal, hogy a káliumatomok a nitrogén-, ill. oxigénatomok közti hézagokban foglalnak helyet a vas felületén, így ezek a koadsorbeált specieszek árnyékolják őket egymástól: kölcsönös depolarizációjuk [26] csökken, így az azonos borítottságból eredő kilépési munka nagyobb lesz. A jelenséget másutt tárgyaljuk részletesen [27].

Az elektronkilépési munka mérésének nagy előnye, hogy nem igényel vákuumot, így gázadszorpció alatt is folyamatosan regisztrálható. Nitrogén adszorpciója általában az elektronkilépési munka növekedését okozza [27]. Esetünkben kb.  $2 \times 10^{14}$  N-atom/cm<sup>2</sup> kb. 110 meV-os növekedést idézett elő. Az oxigénadagolásnál a felületi oxigénfelvétel jellemzésére éppen a megváltozását használtuk fel. Tiszta vas oxigén-expozíciójánál a kilépési munka mintegy 7–9 L értéknél, maximumot mutatott. A maximum értéke 360–380



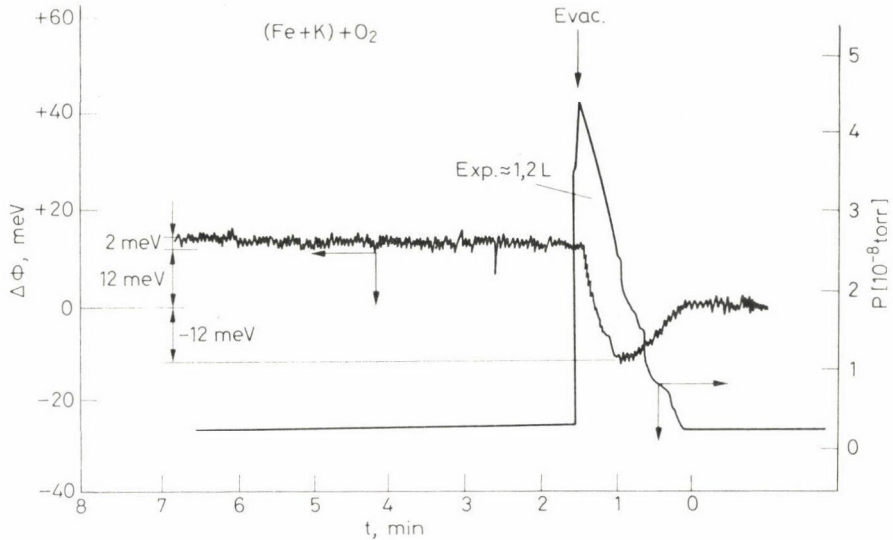
3. ábra. A tömegspektrométerrel mért oxigénnyomás és a kilépési munka változása az oxigén-expozíció függvényében, tiszta vasfelület esetében. Jelöltük azt a pillanatot, ahol a stationárius nyomás beállt az ionizációs manométeren

meV volt (3. ábra). Ez a tapasztalat megegyezik a PIRUG és munkatársai [16] által leírt jelenséggel, bár a mi esetünkben a maximum eléréséhez szükséges expozíció mintegy fele volt az irodalomban leírthoz képest. Feltehető, hogy a maximum utáni csökkenés az oxigénatomoknak a kristályrácsba történő penetrációját jelzi, bár kérdéses, hogy ez vas-oxid fázis kialakulásának fogható-e fel.

Káliumot tartalmazó vas oxigénfelvétele gyorsabb volt a tiszta vasénál. Az expozíció kezdetekor a kiindulási (a vaséhoz képest természetesen jóval negatívabb) elektronkilépési munka tovább csökkent (4. ábra). Viszonylag kis expozíció után a változás iránya megfordult és pozitív irányú változást regisztráltunk. Nagyobb káliumtartalomnál a minimum mélysége nagyobb volt és nagyobb expozíciók felé tolódott: a minimum helye tehát az O/K aránytól függött [25].

A jelenség magyarázata analóg az oxigéntartalmú vasfelületre adagolt kálium  $\Delta\Phi$ -értékének magyarázatával: a koadzorpció elején az oxigénatomok az alkálifématomok közé helyezkednek el, így azok depolarizációját csökkentve tovább csökkentik az elektronkilépéshez szükséges energiát. Már ezekből az adatokból is valószínű, hogy ebben az esetben a felület nem egyenértékű az oxigénadszorpció szempontjából és számítani lehet Fe–K–O együttesek kialakulására.





4. ábra. A tömegspektrométerrel mért oxigénnyomás és a kilépési munka változása az oxigén-expozíció függvényében, káliumot tartalmazó vasfelület esetében.

#### Auger-elektron spektroszkópia (AES)

Az Auger-spektroszkópia eszközeként egy Varian gyártmányú négy-rácsos fékezőmezős LEED-Auger optika szolgált. Polikristályos mintánkon terméshetszerüleg LEED méréseket nem végeztünk.

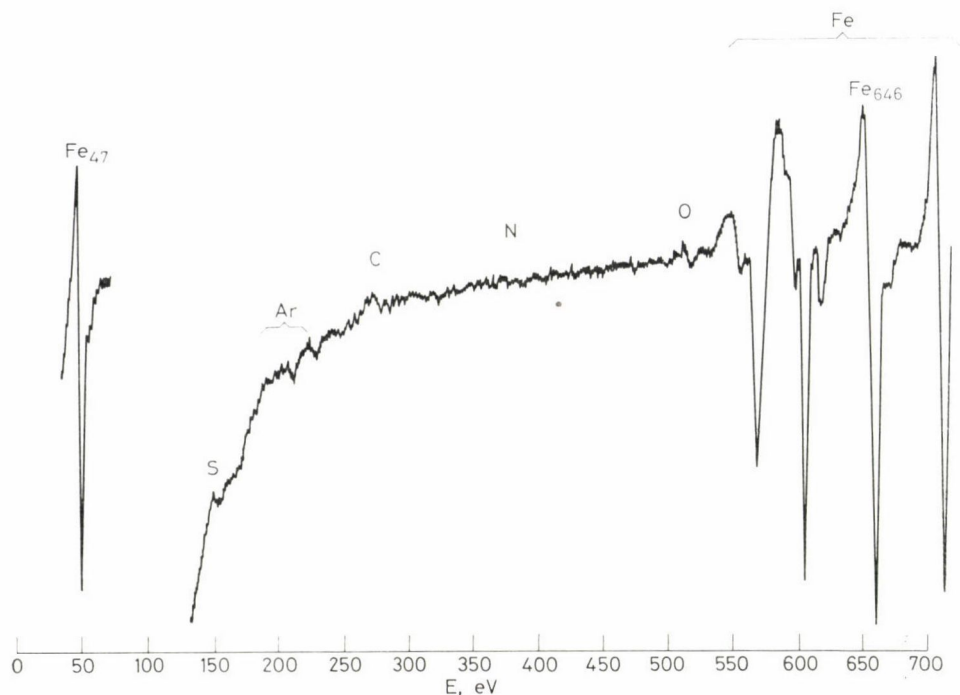
Az AES esetünkben elsősorban a felületi koncentráció kvantitatív mérésére szolgált. Valamely  $i$  elem felületi koncentrációját az  $i$  elem AES csúcsa és a 650 eV-os vascsúcs hányadosával fejeztük ki:

$$y_i = \frac{\text{AES}_i}{\text{AES}_{\text{Fe}(650\text{eV})}} \cdot$$

Kálium esetében a felületi koncentrációt az (111) kristálylappal összehasonlítva határoztuk meg; ott ugyanis ismert volt a  $\Theta = 1/9$  értékhez tartozó K-koncentráció. Ennek alapján, tiszta vas esetében

$$n_K = 0,93 y_K 10^{14} \text{ K-atom/cm}^2.$$

Irodalmi analógiák alapján becsülhető, hogy  $6 \times 10^{14} \text{ N-atom/cm}^2$   $y_N = 0,85$  értéket szolgáltatna [7, 13],  $y_O = 0,9$  megfelelne kb.  $6,5 \times 10^{14} \text{ O-atom/cm}^2$ -nek [17]. Azonos mennyiségű nitrogén és oxigén tehát nagyjából azonos  $y$ -értékeket szolgáltatna. E két utóbbi becslés hibája viszonylag nagyobb.

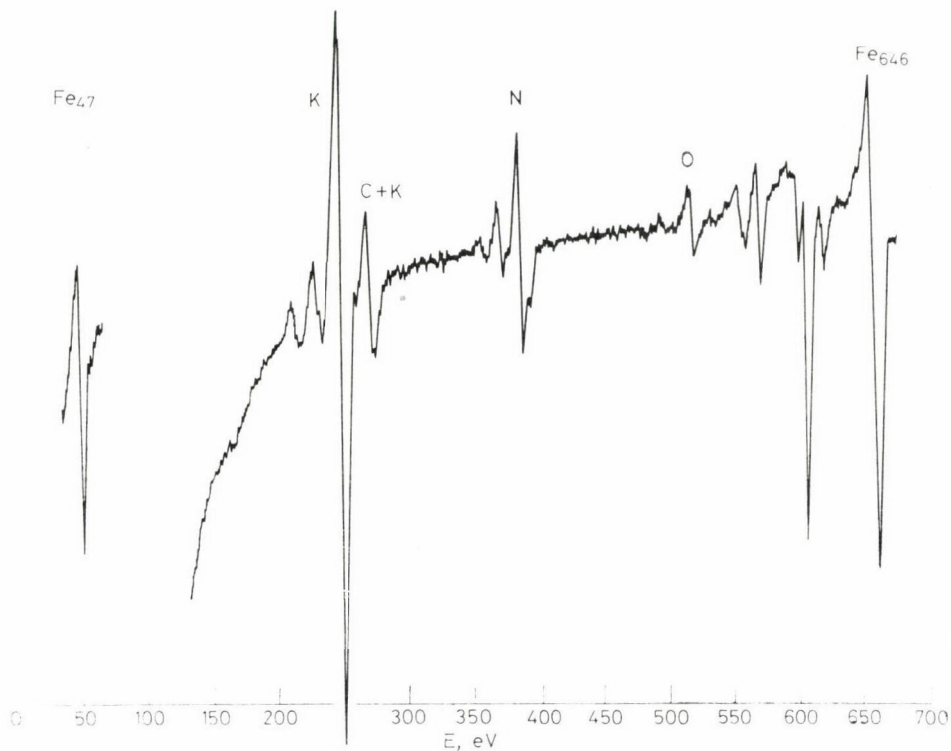


5. ábra. Tiszta vasfelület Auger-spektruma

Tiszta vas felületének AES spektrumát mutatja az 5. ábra. A vas 500 és 700 eV között jelentkező bonyolult spektrumán kívül csak nyomnyi szén- és oxigénszennyezés, elenyésző mennyiségű kén és a tisztításhoz származó argon jelentkezik a spektrumon.

Káliumot tartalmazó vasfelületen végzett nitrogénadszorpció után felvett spektrumot mutat a 6. ábra. A bemutatott kálium-mennyiség  $-2,0$  eV kilépési munka csökkenését okozott; a látható nitrogénjelet ( $y_N = 0,45$ )  $1,5 \times 10^5$  L expozícióval kaptuk. Az ötkilences nitrogén is tartalmazott nyomnyi mennyiségű CO-szennyezést; ez okozta, hogy az adszorpció végére az oxigén-szennyezés is megnőtt ( $y_O = 0,14$  a kezdeti  $y_O < 0,05$ -tel összevetve). Hasonló növekedést okoz a 270 eV körüli, a kálium egyik csúcsától el nem választható szén AES jelben is.

Feltűnő a kis energiájú (47 eV-os) vasjel csökkenése. Ez a vas (MVV) elektronátmenetéből ered, így a felületi vegyértékállapot megváltozása: oxigén [17, 28], ill. nitrogén [7, 29] adszorpciója e jel csökkenését és alakjának megváltozását idézi elő. Jelen rendszerben kimutatható a K-adszorpció hatása is a Fe (MVV) AES jel csökkenésére; e csökkenés szigorúan párhuzamos a kezdeti dipólusmomentum változásával [27], ami szintén alátámasztja az előző szakaszban levont következtetéseket.



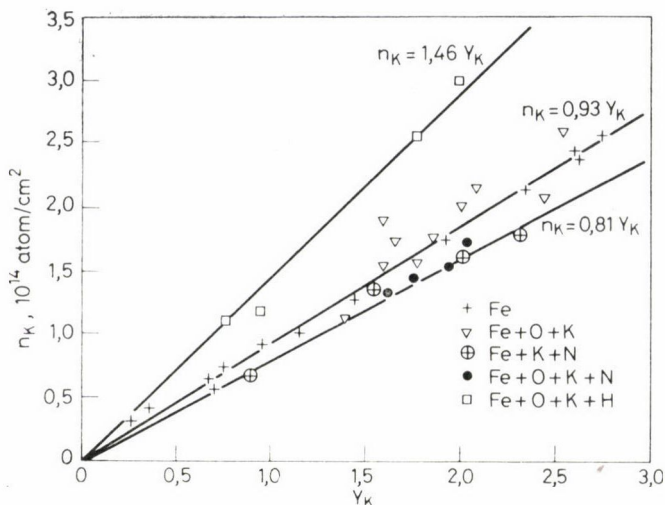
6. ábra. Vaszfelület Auger-spektruma káliumdotálás ( $\Delta\Phi_K = 2,01$  eV), majd ezt követő nitrogén-adszorpció után ( $1,5 \times 10^5$  Langmuir). Figyeljük meg a CO-szennyezésből eredő O és a 274 eV-os C + K csúcsot, valamint a 47 eV-os vascsúcs csökkenését az 5. ábrához képest

Ha oxigénnel előkezelt vaszfelületre káliumot adagoltunk, ez az oxigén jelenék jól észlelhető növekedését okozta. Ez arra utal, hogy kálium jelenlétében átrendeződött a felületi oxigénréteg; ez a folyamat mintegy 30–40 perc alatt fejeződött be. Az ellenkező sorrend esetén, azaz K-mal fedett felületek oxigénezésekor ezt a jelenséget olyan expozícióknál tapasztaltuk, amikor az eredő expozíció a kiindulástól alig eltérő  $\Delta\Phi$ -értéket eredményezett, tehát amikor az oxigén negatív töltése kezdett az eredő elektronkilépési munka meghatározásában dominálni (vö. 4. ábra). A kálium-jelet az oxigén hozzáadása alig, nitrogénadszorpció valamivel nagyobb mértékben növelte.

### *Termodeszorpciós spektroszkópia (TDS)*

A mintát a quadrupol tömegspektrométer érzékelőjével szemben, 7 K/min fűtési sebességgel hevítettük és a tömegspektrométeren az  $m/e = 39$  jelet regisztrálva felvettük a kálium termodeszorpciós spektrumait. (Nitrogén és hidrogén TDS méréseiről korábbi közlemények számolnak be [6–9]).



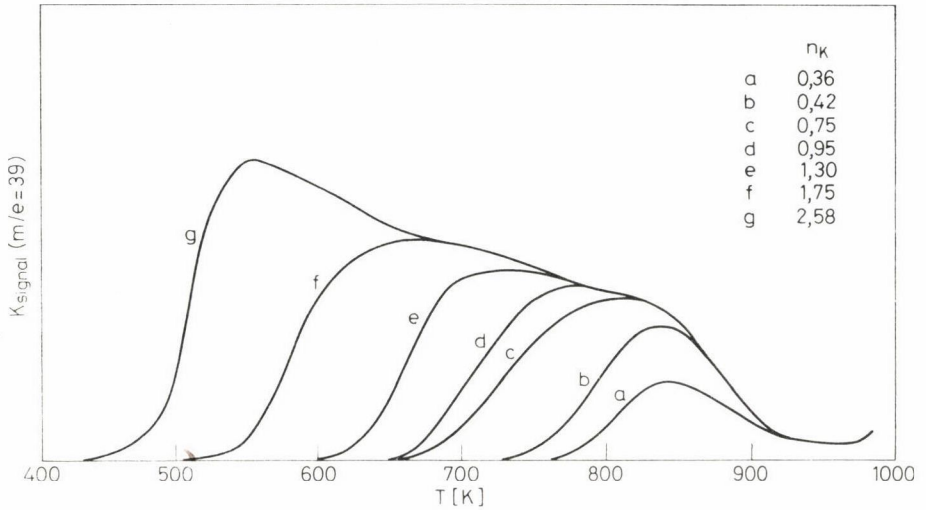


7. ábra. A kálium relatív AES jelének ( $y_K$ ) összefüggése a felületi káliumkoncentrációval tiszta és dotált vasfelületek esetén

A termodesorpció görbék alatti terület megbízható arányosságot mutatott a felületen levő kálium mennyiségével. Ezt illusztrálja a 7. ábra. *Tiszta vas* esetében a már említett  $n_K = 0,93 y_K$  egyenlet írja le az összefüggést. *Nitrogént* tartalmazó felületnél az arányosság megváltozik:  $n_K = 0,83 y_K$ . Ennek számos oka lehet pl. az, hogy a vas felülete átrendeződik a nitrogén hatására [6, 7], így a vas felületi atomjait az AES szempontjából a nitrogén elfedi. Így az  $y$  definíciójában a nevező csökken. Másrészt nem zárható ki, hogy a hevítés során a kálium mozgása kétirányú. Egyrészt deszorbeálódik, másrészt azonban, a hozzá szorosan kötött nitrogénnel együtt — amelynek diffúziós állandója a tömbi vasban igen nagy mértékben nő a hőmérséklet növelésével —, a vaskristály belsejébe vándorol. Így ténylegesen kevesebb kálium deszorbeálódik. Ez utóbbi magyarázatot támasztja alá a *hidrogén* jelenlétében észlelt feltűnően nagy deszorbeált kálium-mennyiség:  $n_K = 1,46 y_K$ . A görbék és az AES jelek összehasonlítása arra mutat, hogy itt ténylegesen a deszorbeált mennyiség nőtt, nem pedig az AES jel csökkent.

A görbék *alakja* felvilágosítást adhat a felületen kötött kálium kötési energiájáról, illetve eloszlásáról. Tiszta vas esetén mintegy  $1 \times 10^{14}$  K-atom/cm<sup>2</sup> koncentrációig 750–850 K közti egységes maximumot kapunk (8. ábra, a–d görbék). A koncentráció további növelésével a deszorpció kezdeti hőmérséklete alacsonyabb értékek felé tolódik el (8. ábra, e–g görbék).

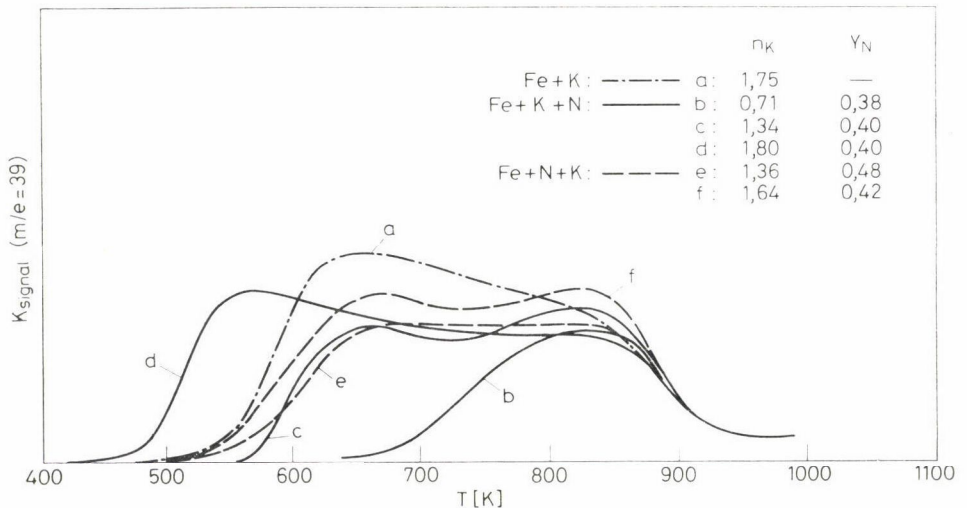
A 9. ábra azt mutatja, hogy nitrogén adszorpciója kis káliumkoncentráció esetén a TDS alakját nem változtatta meg lényegesen. Nagyobb értékeknél a spektrum elnyúltabb lett, a deszorpció alacsonyabb hőmérsékleten megkezdődött és a magasabb hőmérsékletű csúcs kifejezettebb lett. Nitrogén



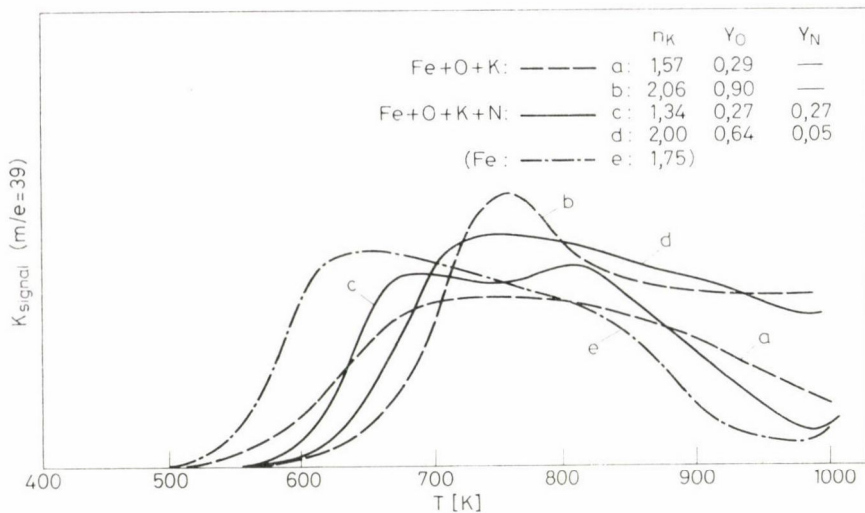
8. ábra. Kálium termodeszorpciós spektrumai tiszta vasfelületről. Az  $n_K$  káliumborítottóság  $10^{14}$  K-atom/cm<sup>2</sup> egységekben értendő

jelenlétében, tehát a felületi kálium valamelyest stabilizálódik termikusan, az a hőmérséklet azonban (kb. 900 K), ahol az összes kálium deszorbeálódik, nem változik lényegesen.

Oxigén adszorpciója a kálium TD spektrumait lényegesen megváltoztatja. Itt az oxigén és a kálium bevitelének sorrendje, a spektrumok alakját igen nagy mértékben befolyásolja. A 10. ábra oxigénes vasfelületre adalékolt kálium

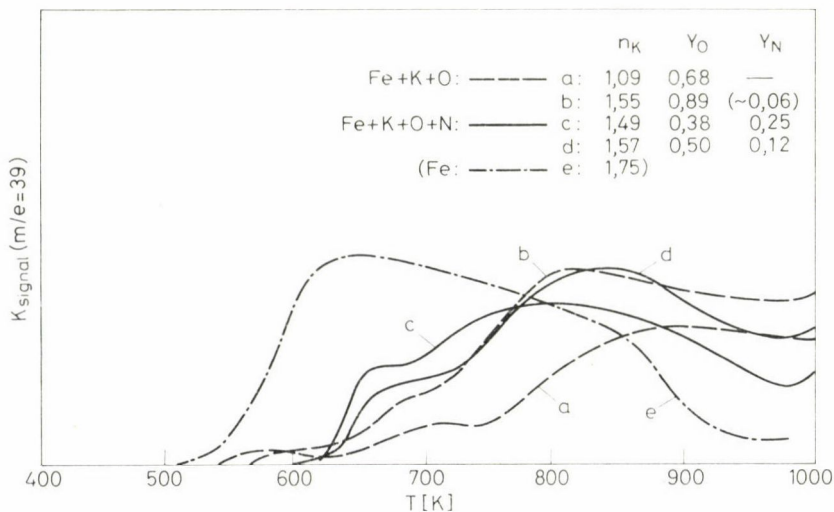


9. ábra. Kálium termodeszorpciós spektrumai káliumot és nitrogént tartalmazó vasfelületről



10. ábra. Kálium termodeszorpciós spektrumai oxigént, ill. oxigént és nitrogént tartalmazó vASFelületről. Dotálás sorrendje: oxigén először, majd kálium, esetenként nitrogénadszorpció

esetében felvett TD spektrumokat mutat. Feltűnő, hogy a deszorpció magasabb hőmérsékleten kezdődik, a spektrum tagoltsága megszűnik és a deszorpció nem fejeződik be még 1000 K-en sem. A nagyobb kálium-mennyiséghez tartozó alacsonyabb hőmérsékletű TD csúcs (b görbe) a tiszta vashoz képest mintegy 200 K-nél magasabb hőmérsékleten foglal helyet. Nitrogén adszorpciója a képet annyiban módosítja, hogy visszatér a spektrum kettős tagoltsága,



11. ábra. Kálium termodeszorpciós spektrumai oxigént, ill. oxigént és nitrogént tartalmazó vASFelületről. Dotálás sorrendje: kálium először, majd oxigén, esetenként nitrogénadszorpció



anélkül azonban, hogy a deszorpciós csúcsok hőmérsékletét ez lényegesen befolyásolná.

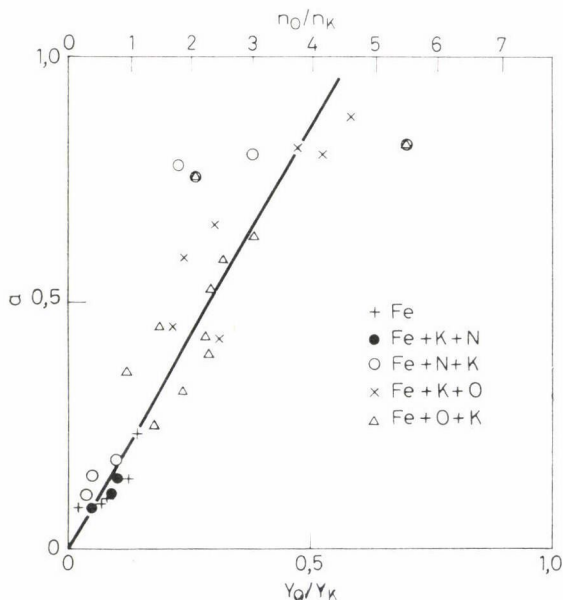
A 11. ábra káliumos vasfelületre adszorbeált oxigén esetére mutat be hasonló spektrumokat. Az előbbivel megegyező a magas hőmérsékleten sem deszorbeálódó kálium jelentős hányada. A spektrum azonban tagolt marad: még nagy oxigénborítottságoknál is van alacsony hőmérsékleten deszorbeálódó kálium. Nitrogén adszorpciója a spektrum jellegét nem befolyásolja, csak az egyes csúcsok arányát.

Oxigén jelenlétében tehát a felületi kálium termikus stabilitása megnő. Erre utal az a tény is, hogy deszorpció után AES mérések a  $\text{Fe} + \text{K} + \text{O}$  sorrend esetében (és sohasem a fordított expozíciós sorrendben) a kiindulási K-jel 1–5%-ának megfelelő maradék káliumot mutattak ki a mintán.

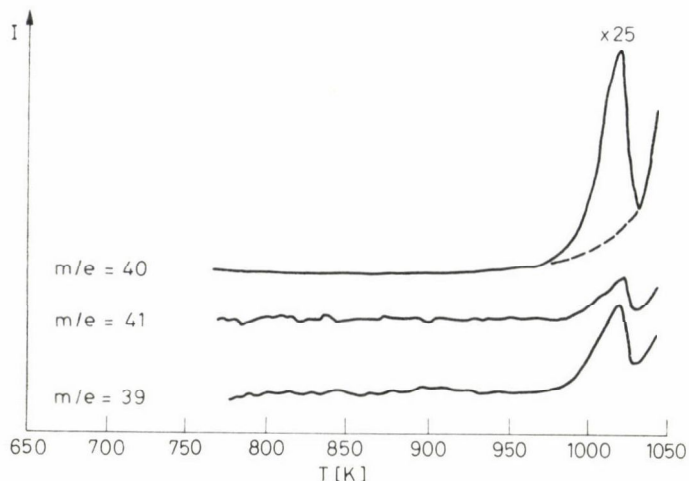
A kálium termikus stabilitásának mértékéül önkényes faktort definiáltunk. 970 K-en megmértük a K-jel magasságát és ezt a deszorpciós csúcsban mért jelmagassághoz viszonyítottuk:

$$a = \frac{\text{„farokmagasság” (970 K)}}{\text{csúcsmagasság (T}_{\text{max}})}$$

Az  $a$  faktort az  $y_{\text{O}}/y_{\text{K}}$  arány függvényében ábrázolva, aránylag nagy szórással lineáris összefüggést kaptunk (12. ábra).



12. ábra. A 970 K-en a vas felületén maradó kálium mennyiségének ( $a$ , lásd a szöveget) függése az oxigén/kálium felületi atomaránytól. A bekarikázott pontoknál utólagos hidrogén-expozíció is történt

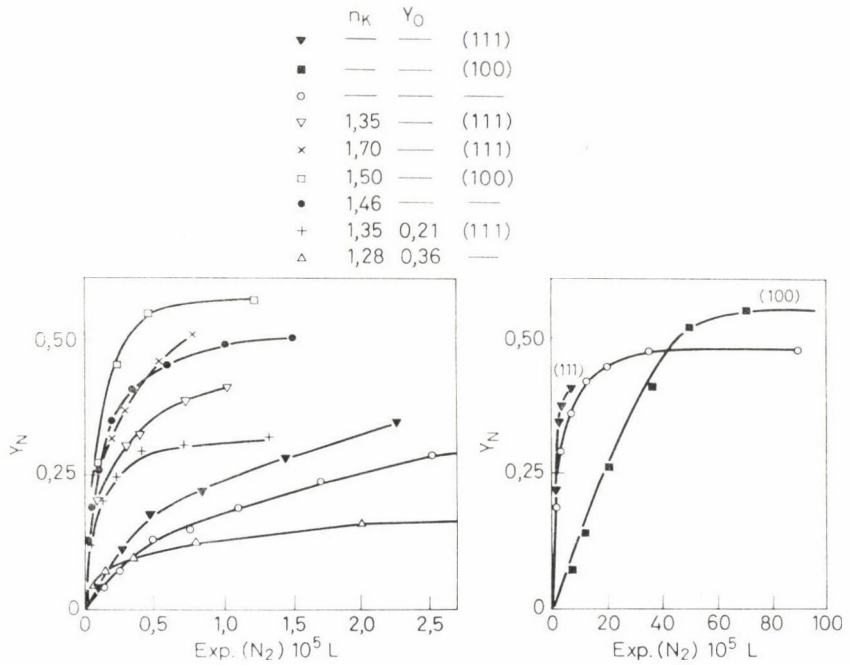


13. ábra. Magas hőmérsékletű termodeszorpció káliumdotálás nélküli vasfelületről. A három tömegszámnál végzett melegítés egymás után történt

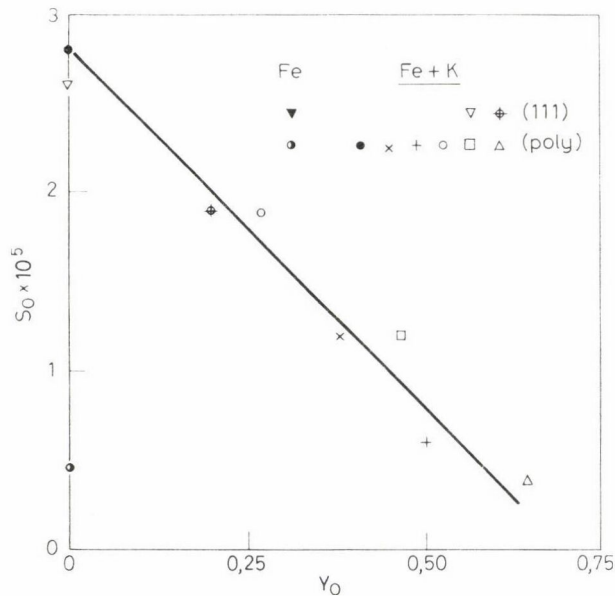
Végül a termodeszorpciós mérések egy érdekes melléktermékére hívnánk fel a figyelmet. Ha a deszorpciót kb. 1050 K-ig folytattuk, 1030 K-nél sajátos, éles csúcs jelentkezett. Ez a csúcs káliumot nem tartalmazó minta hevítésekor is megfigyelhető volt. Különböző tömegszámoknál végzett vizsgálatokkal (13. ábra) kimutattuk, hogy a csúcs olyan nagymennyiségű argonból ered, amely — az instrumentális vonalszélesedés miatt — még  $\pm 1$  tömegszámnál is észlelhető. (Az argonnak nincs 39-es és 41-es tömegszámú izotópja.) Az argont a tisztítás során veszi fel a minta (vö. 5. ábra). Állandó hőmérsékleten jelentkező éles maximuma a vas  $\alpha$ – $\gamma$  fázisátrendeződésére utal. Ennek, az irodalomtól eltérő értéke jól egyezik a vas mintegy 0,01% (szén-, ill. nitrogén-) szennyezéséből várható értékkel. Megjegyzendő, hogy pontosan ezen a hőmérsékleten a nitrogén termodeszorpciója is jelezte a fázisátalakulás tényét [29].

### Nitrogénadszorpció

A 14. ábrán látható a polikristályos minta nitrogénadszorpciós kinetikája. Az egykristálylapokra vonatkozó adatokat az irodalomból vettük: (111) [27]; (100) [6]. Látható, hogy tiszta polikristályunk nitrogénfelvételének sebessége, a két említett kristálylap közé esik (az ábra jobb oldala). Káliumadalékolás a különbségeket — főleg a kezdeti szakaszban — jórészt elmossa (az ábra bal oldala). Oxigén hozzáadása a felvétel sebességét, és még kifejezettebben a telítési értéket csökkenti. Ez utóbbit megerősítik a különböző mennyiségű oxigén jelenlétében felvett görbék is. A nitrogénadszorpció mintegy  $y_0 = 0,5$  fölött már a kimutathatósági határ körül volt.



14. ábra. Nitrogénadszorpció kinetikája vas különböző kristályfelületein. Az (100) felületre vonatkozó adatokat a [6], az (111)-re vonatkozókat a [27] irodalmi hivatkozásból vettük; mindkét oxigénes mérés saját eredmény



15. ábra. A nitrogén kezdeti  $S_0$  megtapadási együtthatójának összefüggése az oxigénborított-ságtól. Az (111) kristálylapra vonatkozó adatok a 14. ábra görbéiből, a többi pontok a [25] hivatkozásból származnak



A kezdeti nitrogénfelvétel sebességéből kiszámítható a megtapadási valószínűség. Ezt az oxigén  $y_O$  felületi koncentrációjának függvényében mutatja be a 15. ábra. A csökkenés gyakorlatilag lineárisnak tekinthető és az egykristályra, ill. a polikristályra vonatkozó pontok ugyanarra az egyenesre esnek.

Néhány előzetes kísérletet végeztünk hidrogénexponenciával is. Ennek során jelentős mértékű felületi redukciót alig tapasztaltunk. A hidrogén legmarkánsabb hatása az volt, hogy a magára hagyott katalizátor felülete (nyilván a mélyebb rétegekből) nitrogénben dúsult fel. Ezt a nitrogént nagyon nehéz volt azután argonion bombázással eltávolítani.

### Az eredmények értékelése

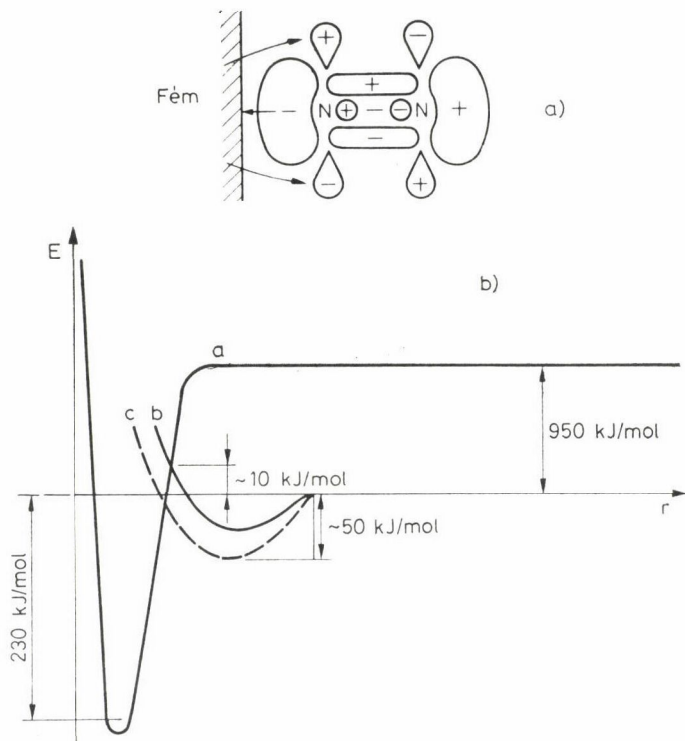
A felsorolt adatok értékeléséhez idézzük vissza az irodalom legújabb eredményeit, az ammóniaszintézis mechanizmusára vonatkozóan. Egyre több eredmény szól amellet, hogy a nitrogén és a hidrogén reakciójuk előtt atomokká disszociál. Szobahőmérséklet alatt molekulárisan adszorbeált nitrogén van a felületen, amelynek adszorpcióját sematikusan a 16a. ábra mutatja. A fém elektronjainak visszadonálása a lazító  $\pi$ -pályákra az a momentum, ami elősegíti a  $N_2$  molekula szétesését. Ennek a folyamatnak kicsiny aktiválási energiája van (16b. ábra) [13].

Kálium jelenlétében a vas elektronokban gazdagabbá válik, ami a visszadonációs folyamatot megkönnyíti: a disszociatív adszorpció aktiválási energiája zérussá vagy nagyon kis értékűvé válik. Vannak adatok, amik szerint az ammóniaszintézis nitrogénnel borított felületen játszódik le [8]; UPS adatok más köztitermékeket pl.  $NH$  gyököket is kimutattak [4].

A nitrogén ugyanakkor erős kölcsönhatásba lép a vassal: felületi átrendeződést, sőt vas-nitrideket is képez [6, 7, 29]. A vas teljes átalakulását vasnitriddé, a nitrogén igen lassú diffúziója akadályozza [22].

A kálium szerepét az aktív helyek lokális elektrontulajdonságainak megváltoztatása révén, azaz elektronpromotorként fejt ki. Eközben erős kölcsönhatásba lép a nitrogénnel, amint azt elektronkilépési munkára (2. ábra), ill. a termodeszorpcióra (9. ábra) vonatkozó adatok mutatják. Ezt támasztja alá a K AES jelének megváltozása is, nitrogénadszorpció hatására [25].

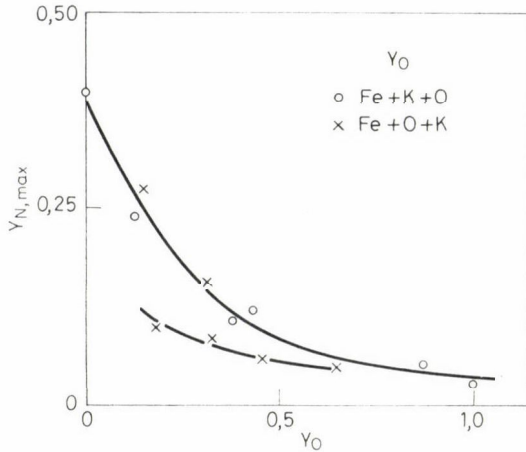
Ez a kölcsönhatás azonban nem terjed ki a kálium termikus stabilizálására a vas felületén. Az üzemi szintézis hőmérsékletén (mintegy 650 K felett) a kálium lassan deszorbeálódik a katalizátor felületén. Jelentős termikus stabilizálás érhető el azonban oxigén hozzáadásával (10–11. ábra). Mind az említett ábrákon bemutatott TD spektrumok, mind egyéb mérések erős Fe—O—K kölcsönhatásról tanúskodnak. Ennek során nem mindegy, hogy a két komponens milyen sorrendben adagoljuk a vashoz. Nagyobb termikus stabilizálás érhető el a Fe + K + O sorrenddel (vö. a 10. és 11. ábrákat). Ugyan-



16. ábra. A molekulárisan adszorbeált nitrogén elektronszerkezete [22] (a) és a nitrogénadszorpció potenciáldiagramja (b) a [13] hivatkozás nyomán. Az egyes görbék jelentése: a:  $2 N_{ad}$ ; b:  $N_2 + Fe (100)$ ; c:  $N_2 + K/Fe (100)$

akkor a sajátos  $\Delta\Phi$ -görbék (4. ábra) arra mutatnak, hogy a K és az O valószínűleg sokkal mélyrehatóbb kölcsönhatásba tud ilyen körülmények között lépni, mint az oxigéntartalmú vas káliummal történő dotálásakor. Ez utóbbi esetben nyilván nem képes a kálium a vas—oxigén kötések megbonthatni; a  $Fe + K$  esetén pedig az érkező oxigén képes szelektíven a K-hoz kötődni. Különbség van e két sorrend nitrogénadszorpciója között is: a  $Fe + K + O$  sorrendnél azonos  $y_O$  értéknél magasabb telítési nitrogénkoncentráció érhető el (17. ábra).

Mind az elektronkilépési munkára (4. ábra), mind a termodeszorpcióra (12. ábra) vonatkozó adatok arról tanúskodnak, hogy a felületi O/K arány a döntő az aktivitás szempontjából: egy K-atom több oxigénatommal is kapcsolatban lehet. A nitrogénadszorpció  $n_O/n_K \approx 2-3$  felett szűnik csak meg (vö. a 12. és a 17. ábrákat). A 17. ábrából az is látható, hogy kis kiindulási oxigénkoncentrációnál az érkező káliumatomok a  $Fe + O + K$  sorrend esetében is tudnak a nitrogénadszorpció szempontjából aktív együtteseket képezni; a kétféle sorrend különbsége csak nagyobb horítottságoknál jelentkezik.



17. ábra. A telítési nitrogénadszorpció mértéke ( $Y_{N,max}$ ) a felület oxigénborítottságának ( $y_0$ ) függvényében. Figyeljük meg, hogy kis oxigén-expozícióknál a nitrogénadszorpció a dotálás sorrendjétől független; nagyobb expozícióknál a Fe + I + K sorrend jobban gátolja a nitrogénfelvételt (A felső görbe  $y_0 = 0,35$ -ös pontja kisebb expozícióhoz tartozik, mint az alsó görbe kezdete)

Ugyanakkor, amikor az oxigén stabilizálja a felületi káliumot, így elősegíti a nitrogénadszorpciót, a felület egy részét a nitrogén számára hozzáférhetetlenné is teszi. Ezáltal, jóllehet a kezdeti adszorpció sebessége a tiszta vaséhoz képest nagyobb, a telítési érték kisebb lesz. A megtapadási valószínűség lineáris csökkenése az oxigénkoncentrációval (15. ábra) úgy is felfogható, hogy a „szabad” felületre vonatkoztatott megtapadási valószínűség állandó marad ugyan, de a „szabad” felületet a növekvő oxigénkoncentráció fokozatosan csökkenti.

A hidrogén jelenlétében nyert adatok arra utalnak, mintha a hidrogén a felületet és a felület alatti rétegek közti nitrogén diffúzióját meggyorsítaná. Ez összhangban van azzal a metallurgiában ismeretes tapasztalattal, miszerint vastárgyak hidrogén jelenlétében gyorsabban nitrogénmentesíthetők [30]. Így a hidrogén mintegy bekapcsolja a felület alatti atomrétegeket is az adszorpció-s—katalitikus—deszorpció ciklusba és ezáltal növeli a „turnover number”-t. Hasonló hatása van a hidrogénnek fémeken adszorbeált szénhidrogének [31], ill. CO [32] reakcióképességének meggyorsítására is. Ezzel összhangban van a 7. ábrán bemutatott jelenség, amely szerint hidrogén növeli a deszorbeálható kálium mennyiségét. Ha tiszta nitrogén esetén feltételeztük, hogy a kálium egy része a nitrogénnel együtt eltűnik a mélyebb rétegekben, akkor logikus az a következtetés, miszerint a hidrogén ellenkezőleg hat: elősegíti a kálium felbukkanását a tömbi fázisból. Ugyancsak ezt támasztja alá az a korábbi megfigyelés is [8], miszerint a nitrogén felvétele gyorsabban történik meg nitrogén-hidrogén elegyből, mint tiszta nitrogénből. Ugyanakkor a hidrogén az



eredetileg oxidos vasfelületet redukálja, a  $\text{Fe} + \text{K} + \text{O}$  összetételű aktív együttesek azonban — mint láttuk —, éppen redukció nélkül stabilisak és hatásukat ilyen összetételben is képesek kifejteni.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők kellemes kötelességüknek tartják Dr. S. B. LEENek köszönetüket kifejezni, a kísérletek nagy részében történt aktív közreműködéséért. Ugyancsak köszönet illeti meg Dr. E. HESST a Bajor Tudományos Akadémia Mély Hőmérsékletek Intézetéből a röntgendiffrakciós felvételek lelkiismeretes elkészítéséért.

### Összefoglalás

Polikristályos vasfelületen vizsgáltuk K, ill.  $\text{K} + \text{O}$  adszorpciójának hatását az elektronkilépési munka változása ( $\Delta\Phi$ ), az Auger-elektron spektrum (AES) és a kálium termodeszorpciós spektruma (TDS) mérésével. Az adszorbeált kálium meggyorsítja a nitrogén atomos adszorpcióját. Az ammóniaszintézis hőmérsékletén azonban ez a kálium valószínűleg lassan deszorbeálódik. A nitrogén, ill. az oxigén kölcsönhatása a felületi káliummal valamennyi módszerrel kimutatható. A nitrogén a K termikus stabilitását nem befolyásolja. Oxigén viszont nagymértékben növeli. Ugyanakkor az oxigén elfoglalja a felület egy részét, ezáltal csökkenti a nitrogén bruttó megtapadási valószínűségét. A  $\text{Fe} + \text{K} + \text{O}$  dotálási sorrend aktívabb felületet hoz létre, mint a fordítottja. Valószínű, hogy az aktív helyek vas—kálium—oxigén együttesek, ahol egy káliumatomra 2—3 oxigénatom jut. Hidrogénes előkísérletek azt mutatták, hogy ezek az aktív együttesek alig redukálódnak, de a hidrogén növelte a felületet és a tömb között a nitrogén vándorlási sebességét.

### Summary

The effect of K and  $\text{K} + \text{O}$  adsorption on polycrystalline iron surface was studied by monitoring work function changes ( $\Delta\Phi$ ), Auger-electron spectroscopy (AES) thermal desorption spectroscopy of potassium (TDS). Adsorbed potassium accelerates the atomic adsorption of nitrogen. At the ammonia temperature of synthesis, however, this potassium likely desorbs slowly. All methods demonstrated the interaction of nitrogen and oxygen with surface potassium. Nitrogen does not change the thermal stability of potassium, oxygen, however, increases it considerably. At the same time, oxygen occupies a fraction of the surface, and, by doing so, decreases the overall sticking coefficient of nitrogen. The sequence of doping  $\text{Fe} + \text{K} + \text{O}$  creates more active surface than the reverse sequence. It is likely that iron—potassium—oxygen ensembles represent the active sites; one potassium atom is attached to 2—3 oxygen atom in them. Preliminary experiments with hydrogen show hardly any reduction of these active ensembles but hydrogen increased the rate of transport of nitrogen between bulk and surface.

### IRODALOM

1. TÉTÉNYI, P., GUCZI, L., PAÁL Z.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 83, 64 (1974).
2. EIDUSZ, JA. T.: Kinet. Katal., 11, 422 (1970).
3. EMMETT, P. H., in "The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis" (E. Drauglis és R. I. Jaffee, Eds.) Plenum, New York, 1975, 3. old.
4. ERTL, G.: Pure and Appl. Chem., 52, 2051 (1980).
5. ERTL, G.: Catal. Rev. Sci. Eng., 21, 201 (1980).
6. BOZSÓ, F., ERTL, G., GRUNZE, M., WEISS, M.: J. CATAL.: 49, 18 (1977).
7. BOZSÓ, F., ERTL, G., WEISS, M.: J. Catal., 50, 519 (1977).
8. GRUNZE, M., BOZSÓ, F., ERTL, G., WEISS, M.: Appl. Surface Sci., 1, 241 (1978).
9. BOZSÓ, F., ERTL, G., GRUNZE, M., WEISS, M.: Appl. Surface Sci., 1, 103 (1977).

10. CAVALIER, J. C., CHORNET, E.: *Surface Sci.*, *60*, 125 (1960).
11. BRODÉN, G., BONZEL, H. P.: *Surface Sci.*, *84*, 106 (1979).
12. LEE, S. B., WEISS, M., ERTL, G.: *Surface Sci.*, *108*, 357 (1981).
13. ERTL, G., WEISS, M., LEE, S. B.: *Chem. Phys. Lett.*, *30*, 391 (1979).
14. BRUCKER, C. F., RHODIN, T. N.: *Surface Sci.*, *57*, 523 (1976).
15. SIMMONS, G. W., DWYER, D. J.: *Surface Sci.*, *48*, 373 (1975).
16. PIRUG, G., BRODÉN, G., BONZEL, H. P.: *Surface Sci.*, *94*, 323 (1980).
17. LEYGRAF, C., EKELUND, S.: *Surface Sci.*, *40*, 609 (1973).
18. UEDA, K., SHIMIZU, R.: *Surface Sci.*, *43*, 77 (1974).
19. ERTL, G., HUBER, M.: *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, *119*, 97 (1980).
20. OZAKI, A., AIKA, K., MORIKAWA, Y., *Proc. Int. Congr. Catal. 5th, Palm Beach, 1972* (J. W. Hightower, Ed.) North-Holland, Amsterdam, 1973, 1251. old.
21. ERTL, G., THIELE, N.: *Appl. Surface Sci.*, *3*, 99 (1979).
22. WEISS, M.: *Disszertáció, München*, 1979.
23. HEINZ, O., REAVES, R. T.: *Rev. Sci. Instr.*, *39*, 1229 (1968).
24. ERTL, G., KÜPPERS, D.: *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, *75*, 1017 (1971).
25. PAÁL, Z., ERTL, G., LEE, S. B.: *Appl. Surface Sci.*, *8*, 231 (1981).
26. LANGMUIR, I.: *J. Am. Chem. Soc.*, *54*, 2798 (1932); LANG, N. D.: *Phys. Rev.*, *84*, 4234 (1971).
27. LEE, S. B., ERTL, G.: előkészületben.
28. ERTL, G., WANDELT, K.: *Surface Sci.*, *50*, 479 (1975).
29. ERTL, G., HUBER, M., THIELE, N.: *Z. Naturforsch.*, *34a*, 30 (1979).
30. FAST, J. D.: „Gases in Metals” Philips Technical Library, Eindhoven, 1976, p. 222.
31. SÁRKÁNY, A., GAÁL, J., TÓTH, L.: *Proc. Int. Congr. Catal. 7th, Tokyo, 1980*, (T. Seiyama and K. Tanabe, Eds), Kodansha—Elsevier, Tokyo—Amsterdam, 1981, 291. old.
32. C. T. CAMPBELL, G. ERTL, H. KUIPERS, J. SEGNER: előkészületben.





## A SZÉN KATALITIKUS ÁTALAKÍTÁSÁNAK NÉHÁNY PROBLÉMÁJA\*

GUCZI LÁSZLÓ

a kémiai tudományok doktora

SCHAY ZOLTÁN

a kémiai tudományok doktora

(MTA Izotóp Intézete, H-1525 Budapest 114, Pf. 77)

Érkezett: 1981. február 9-én

### Bevezetés

A kőolaj világpiaci árának ugrásszerű emelkedésével ismét előtérbe került a szén mint energia alapanyag, sőt az energiaellátáson túl, mint kémiai nyersanyagforrás. Már korábban is történtek próbálkozások, különösen a második világháború előtt és alatt, hogy a szenet kémiai energiaforrássá, elsősorban motorhajtó anyaggá alakítsák át. Az egyik eljárás felfedezése részben éppen magyar tudós, VARGA JÓZSEF nevéhez fűződik. 1928-ban ő fedezte fel, hogy eocénkori barnaszén 750 K hőmérsékleten, 100 bar hidrogénnyomáson, 15 súly% vas-oxid jelenlétében hidrogénezni lehet [1]. Bár a szén kenet is tartalmazott, kénmentes szénhidrogéngáz, valamint kis kéntartalmú olaj képződött. Felfedezésének különleges jelentősége az, hogy a folyamatot a reakció körülményei között képződő vas-szulfid katalitikus hatásának tulajdonította, mivel vas jelenlétében a reakció hőmérséklete kb. 50 K-nel csökkent, és a folyékony termékek aránya megnövekedett a nem katalizált folyamathoz képest. Akkor sokan, például HUGH TAYLOR, valamint BERGIUS is kétségbe vonta a folyamat katalitikus voltát, a későbbi vizsgálatok azonban VARGA JÓZSEFET igazolták. Vas-, kobalt- és nikkelkatalizátoron a fentihez hasonló jelenséget tapasztalt SZESZICH és HUPE [2] és az ötvenes évek elején nehéz olajok hidrokrakkolásánál szulfidkatalizátorokat alkalmaztak [3].

A második világháború alatt Németországban a Fischer–Tropsch eljárással már nagyüzemi méretekben állítottak elő benzint, szintézisgázból vas-kobalt katalizátorral. Az olcsó kőolaj korszakában azonban az eljárások gazdaságtalannak bizonyultak és a kutatásokat nem folytatták.

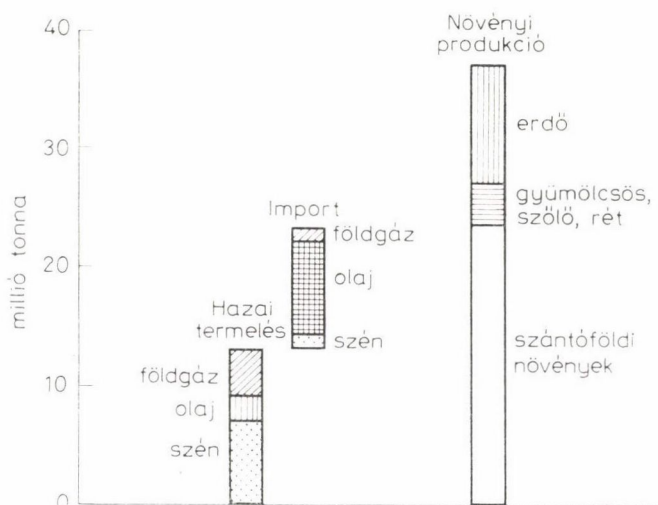
Az 1973-ban bekövetkezett olajárrobbanás után a szén ismét előtérbe került. A szén kémiai feldolgozására jelenleg négy eljárás jön számításba:

- szén pirolízise;
- szén közvetlen hidrogénezése;

\* 1980. október 1–6. között, Rómában „A Magyar Tudomány Napjai” c. tudományos ülésen elhangzott előadás.

- oldószeres szénextraktum hidrogénezése;
- szintézisgáz szén elgázosításból.

Az említett négy eljárás közül a szén pirolízise elsősorban gáznemű termékeket, kátrányt és kokszt szolgáltat. Ezek közül kémiai célokra csak a kátrány felel meg, aminek hidrogénezése, illetve hidrokrakkolása kis molekulású aromás termékekhez vezet. A szén közvetlen hidrogénezése technológiai szempontból drága hidrogént és többszáz atmoszférán működő berendezéseket kíván. A jelenlegi elképzelések szerint [4] a közeljövő leggazdasá-

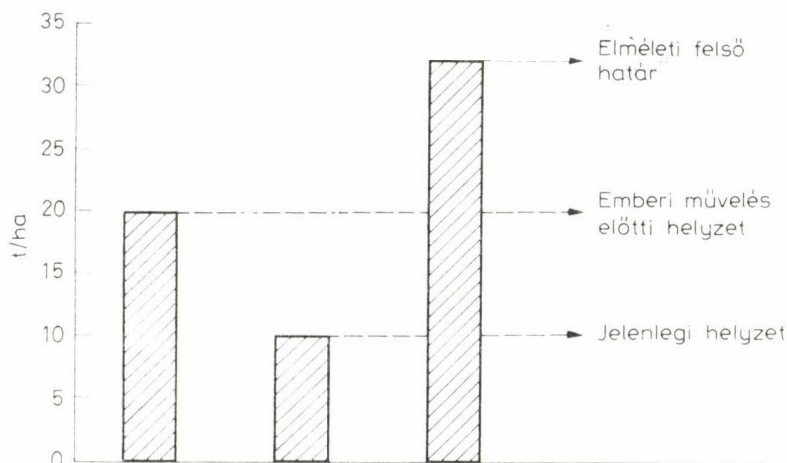


1. ábra. Elemi szén (C) éves körforgása Magyarországon

gosabb eljárásának, a szintézis gáz előállítása és annak továbbalakítása ígérkezik. Itt ugyanis a jelenleg használatos technológiai berendezések rendelkezésre állnak, a katalitikus reakció gázfázisú, ellentétben a szén közvetlen hidrogénezésével, ahol háromfázisú — szilárd, folyékony és gázfázisú — rendszerrel van dolgunk. A módszer rendkívül nagy hátránya azonban az, hogy a folyamat termikus szempontból rendkívül kedvezőtlen a  $C + H_2O = CO + H_2$  folyamat nagy endotermicitása miatt ( $\Delta H = 131 \text{ kJ/mol}$ ). Igaz, hogy a folyamat hőigénye magas hőmérsékletű atomreaktorokkal fedezhető, ez azonban még nem ment át a gyakorlatba.

Kémiai folyamatoknak szintézisgázra történő alapozása, más szempontból is jelentős lehet. Ökológiai felmérések szerint Magyarország növényi termelése lényegesen meghaladja a szén, a gáz és az olajtermelést [5]. Amint azt az 1. ábra mutatja a karbontartalomra számított növénytermelés mintegy évi 35 millió tonna szemben az egyéb, mintegy 25 millió tonna korbont kitevő egyéb energiahordozókkal.

A növényi anyagoknak mintegy 42%-a nem hasznosítható közvetlenül élelmezés, fermentáció és egyéb élelmiszeripari eljárások útján. Az így megmaradt növényi nyersanyagok elgázosítása ugyanakkor megfelelő módszerekkel, a szénből készítetthez képest rendkívül tiszta, elsősorban kén- és nitrogénmentes szintézisgázt ad. A növénytermelés hektáronkénti hozama viszont mintegy kétszeresére növelhető, amint ezt a 2. ábra [6] mutatja. Így a foszszilis energiahordozók mellett az egyébként nem hasznosított, és évenként megújuló növényi karbontermelés potenciális lehetőséget nyújthat a jövő kémiaiához.



2. ábra. Primer szervesanyag-termelés évi mennyisége

### A szintézisgáz katalitikus átalakításának lehetőségei

Vizsgáljuk meg milyen előnyökkel és hátrányokkal jár a szintézisgáz,  $\text{CO} + \text{H}_2$ , katalitikus átalakítása?

— Technológiailag egyszerű folyamat, viszonylag közepes nyomáson és hőmérsékleten játszódik le, tehát a jelenlegi katalitikus technológiák használhatók.

— Környezetvédelmi problémák nincsenek, olyanok, mint például a kátrányos anyagok feldolgozásánál, ahol rákkeltő anyagokat kezelnek.

— A folyamat gázfázisú, tehát nem kell háromfázisú technológiákkal foglalkoznunk, ami nemcsak katalitikus szempontból nehéz a katalizátorok gyors deaktiválódása miatt, hanem a rendszer technológiai paraméterei is kellemetlenek.

— Kémiai szempontból jó minőségű termékek készíthetők.

— Amint láttuk, szintézisgáz előállítható nemcsak szénből, hanem más széntartalmú anyagokból is.

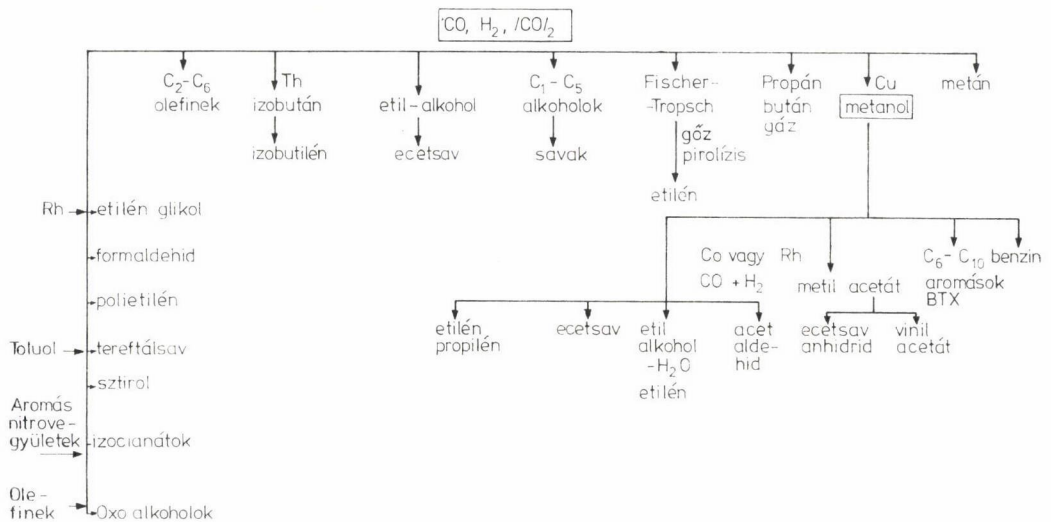


A szintézisgáz hasznosításának hátránya elsősorban az előállításnál jelentkezik, mivel az előállítás nagymértékben endoterm folyamat. Az energia-mérleget tovább rontja az a tény, hogy a geológiai értelemben vett szén pol ciklusos aromás vegyületeket tartalmaz, így elégetésekor a rezonancia energiát is be kell táplálnunk a rendszerbe.

Néhány évvel ezelőtt a Fischer—Tropsch folyamat volt az egyetlen ismert kémiai reakció, melyben a szintézisgázt szénhidrogénné lehetett átalakítani. Ugyanakkor a szintézisgázra alapozott folyamatok nagy száma és skálája azt mutatja, hogy az elmúlt 6—8 év során a világ katalitikus szakemberei éppen ebben az irányban folytattak kutatásokat és ezt a folyamatot tekintették a közeljövő kémiai szempontból legkönnyebben megvalósítható technológiájának. Az eljárások gazdaságosságáról megoszolók a vélemények. Jelenleg 45—60 \$ hordónkénti nyersolajár esetén látszik gazdaságosnak a szintézisgázon alapuló szénhidrogén-előállítás.

1. táblázat

A szintézisgáz kémiai felhasználásának lehetőségei



Az 1. táblázatban összefoglaljuk a CO + H<sub>2</sub>-ből kiinduló folyamatokat [7]. Legérdekesebb ezek közül a Fischer—Tropsch (továbbiakban FT) szintézis megkerülő folyamat: először metilalkohol szintézis, majd metilalkoholból a Mobil Oil Co. által bevezetett ZSM 5 zeolit alapú katalizátoron motorhajtóanyag előállítás. Ez utóbbi folyamat 95%-os hatásfokkal állít elő motorbenzinnek megfelelő szénhidrogéneket. A másik út oxigéntartalmú vegyületek közvetlen szintézise különböző katalitikus eljárásokkal. Ilyen például a Union Carbide által kidolgozott etilén-glikol, ill. glicerin szintézis nagy nyomáson

2-pyridino-1-dicarbonil (2,4-pentanedionato)rhodium komplex jelenlétében. Változatlanul nagy jelentőségű a szintetikus földgáz előállítás (SNG), mivel az energiahordozó strukturális változása miatt, a jövőben is könnyebb metánt használni a már kiépített csővezeték rendszerben.

FT reakció ma csak Dél-Afrikában az ún. Sasol-eljárásban használatos, mivel a szén felszíni kitermelése ott gazdaságos.

Kis molekulású olefinek, etilén és propilén manapság nagy szerepet játszanak a kémiai iparokban. Ezeket benzin pirolízissel állítják elő; biztató kísérletek folynak arra, hogy a benzint szintézisgázzal helyettesítsék.

Mik a legfontosabb katalitikus problémák jelenleg?

— Kén mérgezés. A szintézisgáz általában 5–50 ppm kenet tartalmaz. A katalizátorok optimális működéséhez ugyanakkor 0,1–0,01 ppm kén engedhető meg. Kénadagolás okoz ugyan némi szelektivitás változást, elsősorban a folyadék komponensek képződése irányába [8], a katalizátor mérgezést azonban nem lehet elkerülni. Egyik megoldás, hogy kéntűrő katalizátorokat fejlesszünk ki, mint pl. NiIr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9].

— Széndepozit képződés. Fő forrása a Boudoard reakció a  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ . Később látni fogjuk, hogy a felületi szén karbid formában a szénhidrogén szintézis egyik prekursora, tehát jelenléte kívánatos a katalizátor felületén. Az aktív felületi karbid egy része viszont reakció közben inaktív felületi szén alakul és így mérgezi a katalizátort.

— Szelektivitás. Mint minden katalitikus folyamatnál, ez a leglényegesebb. Az 1. táblázatban összefoglalt nagyszámú, különböző irányú reakció éppen a katalizátorok különböző szelektivitásának eredménye. Ez talán a legkevésbé tanulmányozott terület, mivel a jelen kutatások célja elsősorban a különböző irányú folyamatok rögzítése volt, és az egyes reakcióirányokért felelős felületi specieszek tanulmányozása a jövő problémája.

### *Jelen ismereteink a CO aktivitás és az FT reakció mechanizmusáról*

A szénmonoxid adszorpciója fémfelületen alapvetően két különböző módon játszódhat le, éspedig molekuláris formában vagy disszociatíven.

A CO adszorpcióját önmagában vizsgálva a legtöbb átmenetifém, kivéve a volfrámon [10] molekuláris formájú adszorpciót találtak. Így kézenfekvő volt, hogy az FT reakcióban a láncnövekedést a molekulárisan adszorbeált CO láncvégi beépülésével és ezt követő hidrogénezésével magyarázzák. Az utóbbi időben viszont egyre több bizonyíték gyűlt össze, hogy a molekuláris forma mellett, nem elhanyagolható a disszociatív adszorpció, ill. a Boudoard reakció. Az FT reakciómechanizmusáról való elképzeléseket ennek ismeretében átértékelték, mivel egyre több bizonyíték áll rendelkezésünkre a felületi szén (C<sub>s</sub>) képződésére és ennek láncindító, valamint láncvivő szerepére. Ezek

közül említést érdemel  $C_s$  képződése  $Ni/Al_2O_3$  katalizátoron és ennek részvétele a metánképződésben [11]. Előzetesen a felületre adszorbeált szénből metán azonos sebességgel képződik, mint CO-ból.

Ruténiumon is végbemegy a CO-molekulák disszociációja, amint ezt  $^{13}C^{16}O$  és  $^{12}C^{18}O$  izotóppal jelzett molekulák közötti csere alapján megállapították [12]. A felületre felvitt szén láncindító szerepét PONEC [13] bizonyította.

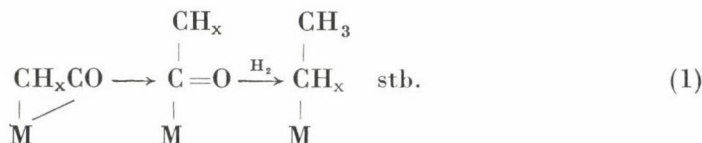
$^{13}CO$ -ból a BOUDOARD reakcióval  $^{13}C$ -t vitt fel a felületre. Ezt követően a  $^{12}CO + H_2$  reakcióban keletkező  $CH_4$  tömegspektrométeres vizsgálatával kimutatta, hogy a reakció kezdetén csak  $^{13}CH_4$  keletkezik.

További bizonyítékot szolgál a disszociált szén-monoxid részvételére az FT reakcióban az a kísérleti tény, amely szerint FT aktivitása csak azoknak a fémeknek van, amelyekben CO disszociál, vagyis a Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ni, míg Pt, Pd és Ir fémeken lejátszódó reakciók esetén a CO molekula C—O kötése megmarad [14].

UPS vizsgálatokkal szintén alátámasztották ezt a megállapítást [15]. Kimutatták ugyanis, hogy az FT aktivitás attól függ, hogy mekkora a kérdéses fémen a  $(1\pi + 5\sigma)$  és  $4\sigma$  UPS emissziós csúcsok közötti  $\Delta E$  érték. A legnagyobb aktivitást azokon a fémeken lehetett mérni, amelyekben  $3.1 \text{ eV} < \Delta E < 3.5 \text{ eV}$  feltétel teljesül.

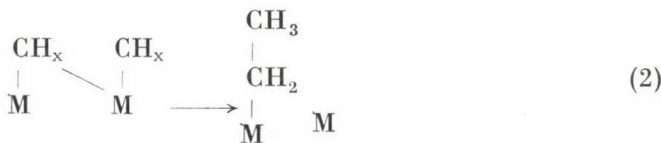
A  $CO + H_2$  reakció kezdeti lépése, az adszorbeált felületi szén közvetlen hidrogénezése  $CH_x$  felületi speciesszé, ahol  $x = 4$  a metanizációban, míg az FT reakcióban  $0 < x \leq 3$ .

A lánc folytatási lépését korábban a CO-molekula közvetlen reakciója útján (cisz-migrációval) képzelték el



Ezt először ANDERSON tételte fel, de még 1969-ben is ez a nézet uralkodott [16].

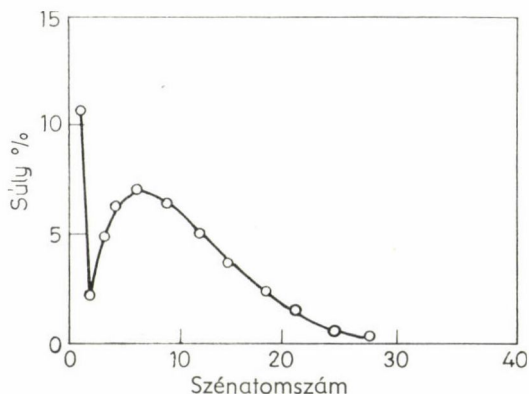
A későbbiekben a mechanizmusról alkotott kép megváltozott, a különböző katalitikus iskolákban felfedezett új kísérleti tények eredményeként. Már JOYNER feltételezte a felületen képződő  $CH_x$  gyökök polimerizációját, aminek eredményeként elsősorban egyenes láncú szénhidrogének képződnek [17].



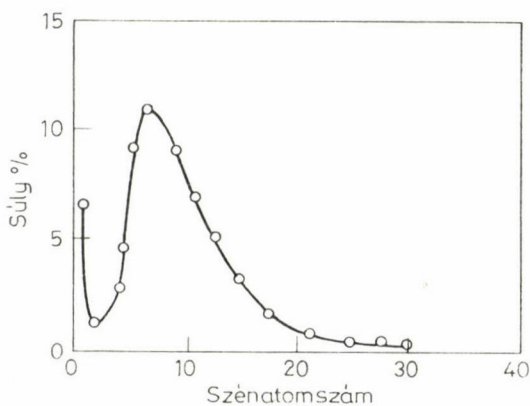


KING [18] a  $\text{CH}_3$  és  $\text{CH}_2$  infravörös sávintenzitások vizsgálatával kimutatta, hogy ruténium katalizátoron a gázfázisú termékek képződését, hosszú polimerláncok képződése előzi meg. A termékek megjelenésével egyidejűleg viszont a  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  arány megnőtt, vagyis a láncok krakkolódtak. További bizonyítékokat szolgáltatott azok a vizsgálatok, amelyekben kis molekulásúlyú olefint adtak a  $\text{CO} + \text{H}_2$  elegybe és azt tapasztalták, hogy ez beépül a képződő szénhidrogén láncba [19, 20]. Valószínűleg hasonló mechanizmusra vezethető vissza az a kísérleti tény is, hogy előzetesen adszorbeált  $^{13}\text{C}$  is részt vehet a láncfolytatásban, mivel a fajlagos izotóptartalom egynél nagyobb számot adott, tehát a láncba az iniciáláson kívül is épült  $^{13}\text{C}$  [21, 22].

A  $\text{CO} + \text{H}_2$  reakció utolsó lépése a lánczárás, ami a képződött felületi polimer hidrogenolíziséből, ill. hidrogénezéséből áll. Így a láncosszót a két reakció — azaz a láncfolytatás és lánczárás — sebességének aránya szabja meg. Ha feltételezzük, hogy ezek a sebességek függetlenek a láncosszótól,



3. ábra.  $\text{CO}/\text{H}_2$  reakció  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron 8 bar nyomáson és 510 K hőmérsékleten



4. ábra.  $\text{CO}/\text{H}_2$  reakció  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron 30 bar nyomáson és 510 K hőmérsékleten

akkor a jól ismert Schulz—Flory eloszlást kapjuk. Eszerint a  $\log c_n$  vs.  $n$  ábrázolás egyenest ad, ahol  $c_n$  az  $n$  szénatomot tartalmazó szénhidrogének moláris koncentrációja a reakciótermékekben. Ha  $c_n$  helyett a termékek súly%-os eloszlását ábrázoljuk a szénatomszám függvényében, akkor maximumos görbét kapunk. A sebességek természetesen függenek a hőmérséklettől, a hidrogén nyomásától és a használt fémektől is. KOBYLINSZKI [23] mutatott be néhány eloszlást, és amint ezt a 3—4. ábrák mutatják, a hidrogénnyomás növelése a kisebb szénatomszámú termékek irányába tolja el az eloszlást.

### Kis molekulásúlyú olefinek képződése

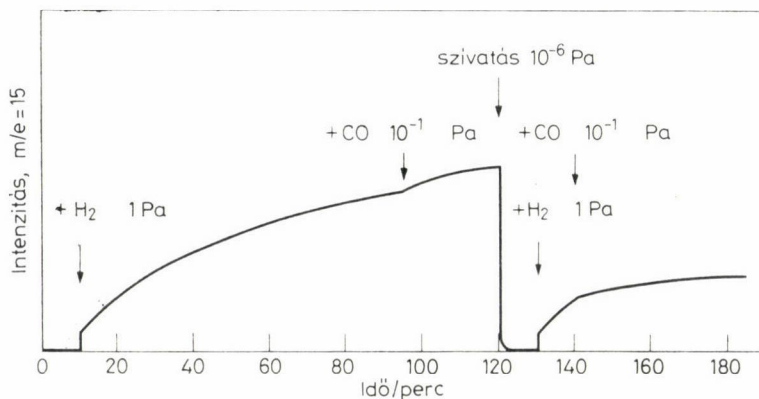
Amint említettük, kémiai szempontból ez az egyik legígéretesebb reakcióirány. Olefinképződés az eddigi vizsgálatok szerint, jelentős vas-katalizátoron [24],  $K_2O$  azonban elengedhetetlen, mivel e promotor jelenléte a szén—vas kötés erősségét megnöveli. Mint azt már többen kimutatták, vaskatalizátoron könnyen képződik felületi vaskarbid [24] és ez a felületi vasatomokkal együttesen szükséges a polimer képződéséhez [25]. Vas esetében azonban könnyen képződhet többréteges felületi szén borítottság, ez viszont a katalizátor szelektivitását a metánképződés irányába tolja el. Mindezek összefüggésben vannak azzal a ténnyel, hogy vaskatalizátoron a hidrogén csökkent mértékű adszorpciója miatt, a hidrogénezési lánczárás visszaszorul. Ahhoz tehát, hogy a reakció szelektivitását kis molekulásúlyú termékek képződése felé toljuk el, vagy a lánczárás sebességét kell megnövelni, vagy pedig a képződött felületi polimer hidrogenolízist szükséges meggyorsítani.

Ruténium rendkívül kedvező hidrogenolízis aktivitással rendelkezik szénhidrogén-reakciókban. Hidrogén aktiváló képessége kisebb, mint az általában használatos hidrogénező katalizátoroké (Ni, Pd, Pt). Ruténium aktív katalizátora ugyanakkor a  $CO + H_2$  reakciónak is [26] és atmoszferikus nyomáson szelektíven, a metánképződést segíti elő. Így ruténium jelenléte vaskatalizátorban elősegítheti a vas felületén képződött polimer hidrogenolízist, tehát várható egyrészt a katalitikus aktivitás növekedése, valamint a szelektivitás eltolódása etilén és propilén képződése felé.

Vas-ruténium katalizátorok esetében e feltétel valóban teljesül, mint azt OTT és munkatársai [27] hordozómentes kétfémes katalizátoron, valamint VANNICE és munkatársai [28]  $SiO_2$  hordozós nagy fémtartalmú katalizátoron találták.  $Ru/Fe = 0,5—2$  közötti aránynál az olefin szelektivitás megnövekedett a tiszta vashoz képest. Ez azonban egyéb tényezőknek is tulajdonítható, mint pl. erős fém-hordozó kölcsönhatás [29], amely mindkét fém esetében a szelektivitást eltolja az etilén és propilén képződése felé.

Hasonló vizsgálatokat végeztünk Cab-O-Sil hordozós kis fémtartalmú Ru-Fe katalizátorokkal [30]. Ennek célja az volt, hogy az etilénképződésre

nagy szelektivitással rendelkező katalizátorokat állítsunk elő, melyeken a kis fémtartalom mellett, az erős fém-hordozó kölcsönhatást is lehetőleg kiküszöböljük. Emellett, bizonyítani kívántuk, hogy ezeken a katalizátorokon is a felületi szén vesz részt a reakcióban. Ez utóbbi érdekében először hordozó nélküli, ultra nagy vákuum körülmények között előállított Ru- és Fe-filmeket vizsgáltunk [31]. Vasfilm mind a CO, mind pedig a hidrogén adszorpcióban szobahőmérsékleten inaktívnak bizonyult. Ennek oka feltételezhetően az, hogy a tiszta vas felületen a szénmonoxid első hozzáadásakor már felületi karbidot képezett és a felületi hidrogénatomok hiánya miatt, reakció nem tudott lejátszódni. Ru film esetében a fém—szén kötés kisebb erősségű, ezért ott a reakció szempontjából aktív felületi szénréteg képződött és ez hidrogén jelenlétében 450 K körüli hőmérsékleten metánná alakult. Amint azt az 5. ábra



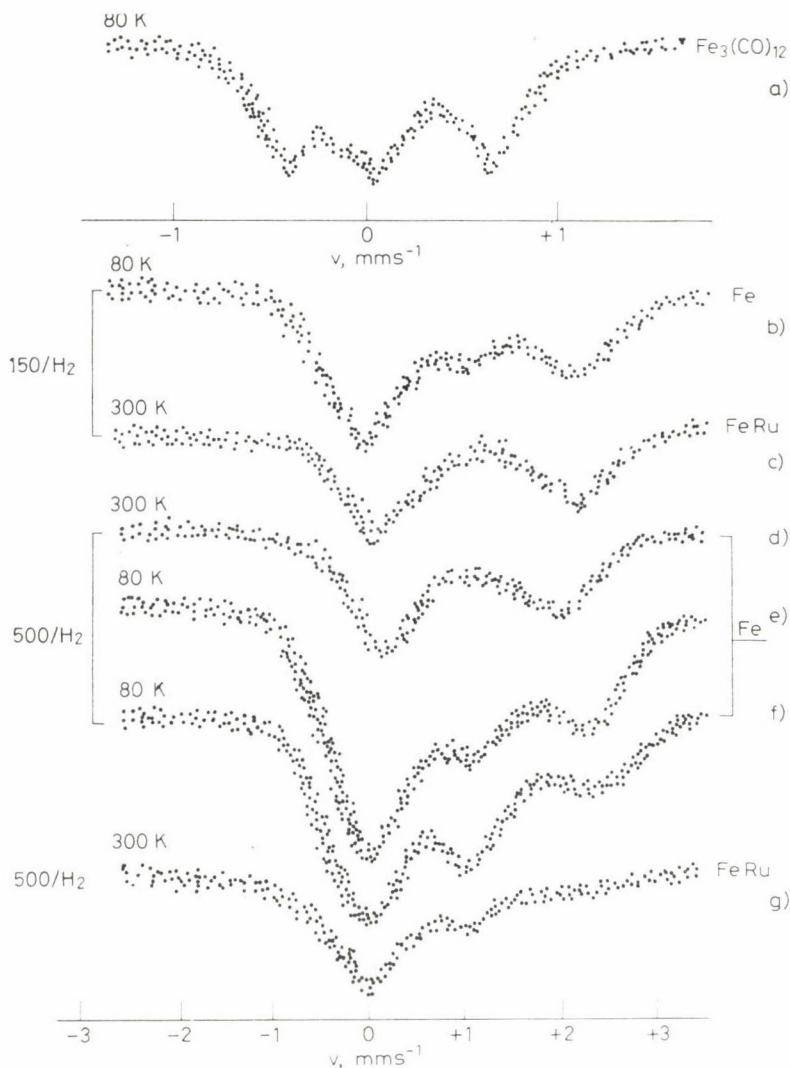
5. ábra. Metánképződés preadszorbeált CO-ból Ru filmen 570 K hőmérsékleten; ordináta a zárt térben keletkező metán tömegspektrometriás meghatározásában az  $m/e = 15$  csúcs intenzitása

mutatja, kis felületi szén koncentrációnál CO hozzáadása a metánképződés sebességét növelte (növekedett a felületi szén koncentráció), ha viszont a felületi szén mennyisége nagy volt a sebesség csökkent, mivel a CO a felületi hidrogént részben kiszorította. A hőmérséklet növelésével a metán képződése kb. 600 K hőmérsékletig növekedett, majd utána megkezdődött a metán bomlása. Ez tehát egyértelműen bizonyítja, hogy a felületi szén és hidrogén mennyiségétől döntő szerepet játszik a tiszta fémen a  $\text{CO} + \text{H}_2$  reakcióban.

A szén szerepét, illetve a kialakuló szén—fém kötés erősségének hatását, XPS vizsgálatok is alátámasztották [32].  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  és  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  elbontása után a képződő vas tartalmaz karbidréteget, míg a Ru-karbonil elbontásánál a szén teljes mértékben eltávolítható CO formájában. Mi történik akkor, ha a két fémet kis koncentrációban hordozóra felvisszük fém-karbonil formájában? Kérdésünk az, hogy van-e kölcsönhatás a hordozó és a fém között?



Erre a kérdésre Mössbauer-spektroszkópia és a klaszter bontása útján kerestük a választ. A 6. ábra mutatja a Mössbauer-spektroszkópiai mérések eredményeit. Vas-dodekakarbonil spektruma kristályos formában, 3 vonalból áll annak megfelelően, hogy a molekula két vasatomja egyenértékű (tartalmaz terminális és hídszerű szén-monoxid molekulát), míg a harmadik nem (a. görbe). 1 súly%



6. ábra. Hordozómentes és hordozós  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  Mössbauer spektrumai bomlás előtt és után: a) Kristályos  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ; b)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Cab;O;Sil bomlás után 430 K; c)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  és  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  keverékéből képződött katalizátor bomlás után 430 K hőmérsékleten Cab-O-Sil hordozón; d-f)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Cab-O-Sil 770 K hőmérsékletű bomlás után: d) közvetlenül a redukció után, e, f) 24 óra elteltével; g)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  és  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  Cab-O-Sil hordozón 770 K hőmérsékleten történt redukció után

vasat karbonilformában Cab-O-Sil felületre vive a spektrum eltorzul, ami egyértelműen a vas-karbonil és az  $\text{SiO}_2$  felület közötti kölcsönhatás eredménye. Amint később ezt más módon is bizonyítjuk, a kölcsönhatás eredményeként a nulla vegyértékű vas, részleges oxidációja következik be. 430 K hőmérsékleten hidrogénben elbontva a vas oxidációja tovább halad és a kölcsönhatás mértékétől, de elsősorban időtartamától függően  $\text{Fe}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{3+}$  jelenik meg a spektrumban (b. és c. görbe). A katalizátorokat 770 K hőmérsékleten redukálva a  $\text{Fe}^{3+}$  teljesen eltűnik azonban a  $\text{Fe}^{2+}$  kémiai eltolódása kisebb, mint a nagy spinű  $\text{Fe}^{2+}$ -ioné, aminek egyik lehetséges magyarázata az, hogy felületi vas-szilikát képződik. Ez azonban nem stabilis és állás közben elbomlik és a  $\text{Fe}^{2+}$ , valamint a felület OH-csoportjai között a reakció tovább megy és egyre növekvő mennyiségben  $\text{Fe}^{3+}$  képződik (d., e., f. görbék). Vas és ruténium együttes jelenléte esetében a magas hőmérsékletű redukció során mintegy 40%-ban  $\text{Fe}^0$  képződik, míg e mellett  $\text{Fe}^{3+}$  is marad a rendszerben (g. görbe). A Mössbauer spektroszkópiai mérések alapján egyértelműnek látszik, hogy a képződő részecskék mérete kicsiny (nincs mágneses felhasadás 80 K hőmérsékletig) és ami talán a legfontosabb, hogy a nulla vegyértékű vas oxidálódik a felülettel történő kölcsönhatás eredményeként. Bár az



reakció szobahőmérsékleten nem játszódik le, a kölcsönhatásnál keletkező finom eloszlású fém igen nagy reakcióképességével a hidrogénképződés magyarázható. Ruténium jelenlétében a vas egy része ismét redukálódik nulla vegyértékűvé, amit nem tapasztaltunk szervesen ionokból történt előállításnál [33], valamint az oxidáció—redukció részben reverzibilis.

A fém-karbonil klaszter bomlásának további mechanizmusáról ad felvilágosítást a hőmérséklet programozott bontás hélium és/vagy hidrogén gázban. Korábban már megállapítottuk [30, 34], hogy a hőbomlási görbék alapján kölcsönhatás van a  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  és a  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  között, ha ezeket hexános oldatból visszük fel Cab-O-Sil felületére. Ez összhangban van a Mössbauer spektroszkópiai mérésekkel. A felület és fém karbonil klaszter közötti kölcsönhatás mechanizmusát illetően azonban a bomlás során keletkező elsődleges és másodlagos reakciótermékek nyújthatnak felvilágosítást. A 7. ábrában két vegyes karbonil klaszter,  $\text{H}_2\text{FeRu}_2(\text{CO})_{13}$  és  $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$  klaszter bomlási görbéjét héliumban mutatjuk be. (Korábban már kimutattuk ugyanis [34], hogy nincs különbség a katalitikus viselkedésben, ha vegyes, vagy ha két egyfémes klasztert használunk.)

A legjellemzőbb két tulajdonság a hidrogén és szén-dioxid, ill. magas hőmérsékleten szénhidrogének keletkezése.

Alacsony hőmérsékleten a (4) folyamat játszódik le hidrogénfejlődéssel és ez elsősorban a vasban dús klaszterre jellemző. Szén-monoxid disszociációja is

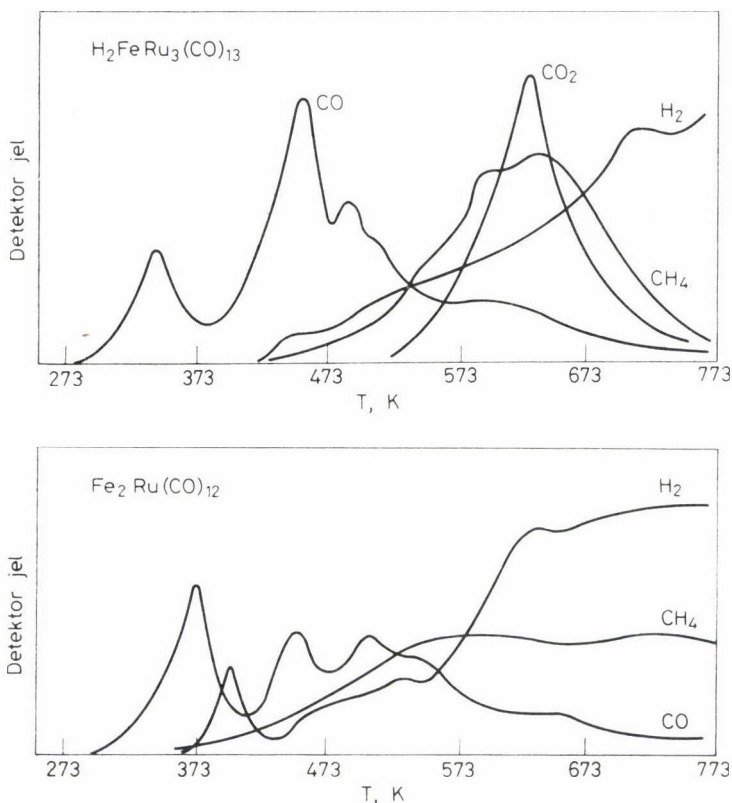
lejátszódik



A képződő szén magasabb hőmérsékleten vízzel reagál



és ez is hidrogénképződéssel járhat. A hidrogén mennyisége a hőmérséklet-emelés hatására egyre nagyobb mértékben, a szerkezeti OH<sup>-</sup> csoportokból keletkező víz mennyiségével növekszik. A hőmérséklet további emelésével a felületi szén aktiválódik és részben szénhidrogéneket, részben szén-dioxidot szolgáltat. Ez utóbbi azonban kizárólag csak a ruténiumban gazdag klaszteren játszódik le, mivel a Ru—O kötés gyengébb, mint a Fe—O, és ezért már CO-val is redukálható. Hidrogénben a fenti folyamatok szintén lejátszódnak, azonban a feleslegben levő hidrogén a reakciókat a szénhidrogénképződés felé tolja el.



7. ábra.  $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$  és  $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$  Cab-O-Sil hordozón. Bontás héliumban



A katalizátor diszperzitásának vizsgálata azt mutatja, hogy a fématomok több mint fele a felületen foglal helyet. A vas-ruténium részecskék szén tartalmaznak, ha a bontást héliumban végeztük [30].

A vas és ruténium katalizátorok aktivitása  $Ru > RuFe \gg Fe$  sorrendben csökken, ugyanakkor nem találtunk lényeges különbséget a két egyfémes és a vegyes klaszterből készített hordozós fémkatalizátorok között [34]. A katalitikus aktivitás általában nagyobb héliumban bontott katalizátoron. Ezekről részletesen már más helyen beszámoltunk. Szükséges azonban részletesen beszélnünk a szelektivitás problémájáról, mivel jelenleg az a legfontosabb.

Tiszta ruténium szinte teljesen metánszelektív katalizátor. A vastartalom növelésével egyre nagyobb mértékben nő a kis molekulásúlyú olefinek aránya, mint ezt már kimutattuk [30]. Ugyanakkor kis mennyiségű ruténium hozzáadása vashoz elsősorban a kialakuló kétfémes katalizátor aktivitását növeli meg, míg a szelektivitás lényegében a vason mérthez hasonló marad. Ennek magyarázata valószínűleg az, hogy a felületi rétegben a vas feldúsul, amint azt hordozómentes vas-ruténium katalizátorokon kimérték [27], viszont a ruténiumatomok beékelődése a felületi vas mátrixba a kialakuló katalizátor aktivitását megnöveli.

Hőmérséklet növelése a szelektivitást ugyanakkor a metánképződés irányában tolja el [35]. Ezért lényeges, hogy a reakció hőmérsékletét a lehetőségekhez képest minél alacsonyabbra válasszuk. Tiszta vas ugyan szelektív olefin képződésére, azonban a katalizátor csak magas hőmérsékleten dolgozik. Ruténium jelenlétében a hőmérséklet csökkenthető, így a szelektivitás az olefinképződés irányába tovább növelhető.

Amint már korábban említettük, ha a kétfémes katalizátorokat karbonil komplexekből állítjuk elő, a katalitikus tulajdonságok szempontjából egyik döntő tényező, hogy a klaszter bontását hidrogénben, vagy pedig héliumban végeztük. Héliumban történt bontás esetén a katalizátor aktív felülete a katalizátoron maradt szén következtében nagyobb. Ez befolyásolja a szelektivitást is. A 2. táblázat adatai szerint, ha a klasztert csak 570 K hőmérsékletig

2. táblázat

A kezelések hatása a 14 Ru 86 Fe/SiO<sub>2</sub> katalizátor 530 K-on mért szelektivitására

Kezelés	Szelektivitás					
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>†</sup>	C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub>
Bontás						
He 773 K	0,90	0,06	0,03	0,004	2,0	10,3
He 573 K	0,72	0,11	0,13	0,04	3,3	10,5
További kezelés						
He 773 K	0,78	0,10	0,09	0,03	5,9	9,4
H <sub>2</sub> 773 K	0,75	0,13	0,09	0,02	15,1	5,3

bontjuk, a szén egy része a felületen marad, mivel a 7. ábra tanulsága szerint a szén eltávolítása csak e felett kezdődik. Ez a felületi szén csökkenti a metán képződését és némileg növeli a telítetlen vegyületek képződését is. Mivel a héliumban történő bomlás a felületi OH-csoportok megszűnését jelenti magas hőmérsékleten, ha a reakció utáni kezelést héliumban hajtjuk végre a felületen képződött szén már nem távolítható el az OH-csoportokból képződő víz segítségével. Így a szelektivitás a felületi többréteges szén miatt csökken. Hidrogénos kezelés, amellyel a szén részben eltávolítható, ismét növeli az olefin-képződést, mivel ez részben újra termeli az aktív fémfelületet.

Hogy ez a kettő, tehát az aktív fém, valamint a felületi szén, együttes jelenléte szükséges az olefinképződéshez, azt jól mutatja a 3. táblázat. Jól

3. táblázat

Szelektivitások 14 Ru 86 Fe/SiO<sub>2</sub> katalizátoron a CO + H<sub>2</sub> reakcióban

T/K		Szelektivitás					
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> /C <sub>3</sub>
594	kezdeti	0,67	0,2	0,12	0,011	43,5	16,6
	18 óra után	0,55	0,28	0,16	0,001	90,0	39,0
617	kezdeti	0,61	0,29	0,16	0,005	14,4	2,4

látható, hogy az olefinképződés 18 óra után megnövekszik, tehát miután megfelelő mennyiségű és szerkezetű felületi szén kialakult. Hasonló eredményre jutottak más szerzők is vaskatalizátoron [36].

Ezek ismeretében megkísérelhetjük az olefinképződés mechanizmusát felírni. Első és legfontosabb tényező finom eloszlású, nagy diszperzitású fém jelenléte. Ez fém karbonil klaszterek, mint katalizátor prekursor használata esetén biztosított, de ez nem elegendő feltétel. BASSET [37] [HFe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ből készített vaskatalizátoron ugyan kezdetben nagy szelektivitással kis molekulású olefint tudott előállítani, azonban 48 óra elteltével az eloszlás a C<sub>5</sub> irányába eltolódott. Ezzel egyidejűleg 50 nm-es vas részecskék képződtek, tehát a kis átmérőjű részecskék eltűnésével megszűnt a kis molekulású olefinek termelése. A ruténium szerepe tehát a jelen katalitikus rendszerben az, hogy stabilizálja a kis részecskéket. Valóban, korábban már kísérletileg kimutattuk [33], hogy szervesetlen sókból készített katalizátorokon ruténium jelenlétében a vas redukálhatósága csökken, ami azzal van összefüggésben, hogy a vasoxid és ruténium határfelületén kialakuló oxidréteg a redukciónál kialakuló vasmagok agglomerációját megakadályozza.

A mechanizmus másik fontos lépése az, hogy a felületi polimer kialakulását megátoljuk, azaz a lánc befejezési lépés sebességét megnöveljük a

láncfolytatáshoz képest. Ez részben elérhető kis katalizátor részecske mérettel, mivel a különálló részecskéken kialakult polimerláncok kölcsönhatása elhanyagolható. A másik tényező pedig az, hogy amennyiben a polimer már kialakult, valamilyen módon biztosítanunk kell annak hidrogenolízisét. Jól ismert, hogy ruténium egyik legaktívabb katalizátora szénhidrogének hidrogenolízisének [38], így tehát ennek jelenléte biztosíthatja a kialakult polimer hidrogenolízisét kis molekulásúlyú terméké. Ez utóbbi lépés jogosságát alátámasztja az a tény, hogy a hidrogén kemiszorpciós adatok alapján a hidrogenolízishez szükséges hidrogén a vas felületén nem, vagy csak alig áll rendelkezésre, míg ruténiumon jóval több hidrogén található. A fenti mechanizmus elképzelést csak az zavarja, hogy erős fém-hordozó kölcsönhatás esetében ruténium is aktív lehet kis molekulásúlyú olefinek előállításában [29]. Ez azonban a fenti elképzelés alapján jól értelmezhető. Ha ugyanis a kölcsönhatás a fém és hordozó között erős, akkor a fém egy része nem redukálható és hasonlóan a vas — magnézium-oxid rendszerhez [39] — ezek az ion klaszterek a kis fémrészecskéket stabilizálják. Ruténium esetében tehát nemcsak a kis részecskeméret biztosított ily módon, hanem a hidrogén is aktiválható, tehát mindkét feltétel adott a kis molekulásúlyú olefinek képződéséhez.

### *Köszönetnyilvánítás*

Köszönet illeti a végzett munkáért az MTA Izotóp Intézet Katalizátor Kutató Csoportjának dolgozóit, BOGYAY ISTVÁNT, LÁZÁR KÁROLYT, MATUSEK KÁROLYT és STEFLER SÁNDORNÉT.

### **Összefoglalás**

Jelenleg a szintézisgázon alapuló eljárások látszanak gazdaságosnak a szén kémiai nyersanyaggá történő átalakítására. A cikk ismerteti a benzinyártáson kívül a kis molekulásúlyú olefinek előállításának lehetőségeit, a reakció mechanizmusát, valamint a katalizátorokkal szemben támasztott követelményeket. Karbonil komplexekből Cab-O-Sil hordozón nagy diszperzitású és aktív Ru-, FeRu- és Fe- katalizátorok készíthetők.

### **Summary**

At present processes based on synthesis gas seem to be economical to convert coal into chemical raw material. Beside the synthesis of petrol, the possibilities of the production of low molecular weight olefines, the mechanism of the reaction and the requirements to the catalysts are discussed. By using carbonyl complexes it is possible to prepare Ru, FeRu and Fe catalysts of high dispersi on and activity supported on Cab-O-Sil.



## IRODALOM

1. J. VARGA: *Brennstoff Chemie*, **9**, 277 (1928).
2. L. SZESZICH, R. HUPE: *Brennstoff Chemie*, **14**, 221 (1933).
3. M. PIER: *Z. für Elektrochemie*, **53**, 291 (1949).
4. B. N. HARNEY, G. A., MILLS, L. M. JOSEPH: *Preprints ACS Div. of Petroleum Chemistry*, **23**, 573 (1978).
5. LÁNG I.: *Gazdálkodás*, **24**, 1 (1980).
6. LÁNG I.: *Magyar Tudomány*, **25**, 518 (1980).
7. H. BEUTHER, T. P. KOBYLINSKI: *Preprints, ACS Div. of Petroleum Chemistry*, **25**, 552 (1980).
8. E. F. G. HERINGTON, L. A. WOODWARD: *Trans Faraday Soc.*, **35**, 958 (1939).
9. P. W. WENTRCEK, J. G. McCARTY, C. M. ABLOW, H. WISE: *J. Catal.*, **61**, 232 (1980).
10. R. R. FORD: *Advances in Catalysis*, *Vol 21*, 51 (1970).
11. J. G. McCARTY, H. WISE: *J. Catal.*, **57**, 406 (1979).
12. J. G. McCARTY, H. WISE: *Chem. Phys. Lett.*, **61**, 323 (1979).
13. M. ARAKI, V. PONEC: *J. Catal.*, **44**, 439 (1976).
14. W. M. H. SACHTLER, P. BILOEN, J. N. HELLE: *IVth. International Conference on Heterogeneous Catalysis*, Varna, 1979.
15. V. PONEC, W. A. VAN BARNEVELD: *Ind. Eng. Chem. Prod. Research and Development*, **18**, 268 (1979).
16. M. E. DRY, T. SHINGLES, L. J. BOSHOFF, G. J. OOSTHUIZEN: *J. Catal.*, **15**, 190 (1969).
17. R. W. JOYNER: *J. Catal.*, **50**, 176 (1977).
18. D. L. KING: *J. Catal.*, **61**, 77 (1980).
19. J. G. EKERDT, A. T. BELL: *J. Catal.*, **19** (1980).
20. D. J. DWYER, G. A. SOMORJAI: *J. Catal.*, **56**, 249 (1979).
21. P. BILOEN, J. N. HELLE, W. M. H. SACHTLER: *J. Catal.*, **53**, 295 (1979).
22. P. BILOEN: *Recueil, J. of the Royal Netherlands Chemical Society*, **99**, 33 (1980).
23. R. B. PANNELL, G. L. KIBBY, T. D. KOBYLINSKI: *7th Int. Congress on Catalysis*, Paper A-30, Tokyo, 1980.
24. G. L. OTT, T. FLEISCH, W. N. DELGASS: *J. Catal.*, **60**, 253 (1979).
25. D. J. DWYER, G. A. SOMORJAI: *J. Catal.*, **52**, 291 (1978).
26. D. L. KING: *J. Catal.*, **51**, 386 (1978).
27. G. L. OTT, T. FLEISCH, W. N. DELGASS: *J. Catal.*, **60**, 394 (1979).
28. M. A. VANNICE, Y. L. LAM, R. L. GARTEN: *Preprints, ACS Div. of Petroleum Chemistry*, **23**, 495 (1978).
29. E. L. KUGLER: *Preprints, ACS Div. of the Petroleum Chemistry*, **25**, 564 (1980).
30. L. GUCZI, Z. SCHAY, K. MATUSEK, I. BOGYAY, G. STEFLER: *7th Int. Congress on Catalysis PA12, TOKYO, 1980.*
31. Z. SCHAY, L. GUCZI: *közlés alatt*
32. L. GUCZI, Z. SCHAY, M. CZEPPE, J. STORCH, J. HABER: *közlés alatt*
33. L. GUCZI, K. MATUSEK, M. ESZTERLE, I. MANNINGER, J. KIRÁLY: *Preparation of Catalysts II*, p. 391, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1979.
34. L. GUCZI, Z. SCHAY, K. LÁZÁR, A. VIZI, L. MARKÓ: *Surf. Science, közlés alatt*
35. Z. SCHAY, L. GUCZI: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **14**, 207 (1980).
36. J. A. AMELSE, J. B. BUTT, L. H. SCHWARTZ: *J. Phys. Chem.*, **82**, 558 (1978).
37. F. HUGNES, P. BUSSIÈRE, J. M. BASSET, D. COMMERENC, Y. CHANVIN: *7th Int. Congress on Catalysis*, Paper A28 Tokyo, Japan, 1980.
38. J. H. SINFELT: *Adv. in Catal.*, **23**, 91 (1973).
39. H. TOPSØE, J. A. DUMESIC, E. G. DERUANE, B. S. CLAUSEN, S. MØRUP, J. VILLADSEN, N. TOPSØE: *Preparation of Catalysts II*, p. 365, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1978.

## BÁZISFÜGGVÉNYEK FORGÓ MOLEKULÁKRA: EGY DIDAKTIKAI MÓDSZER LEÍRÁSA\*

CARLO DI LAURO

(Istituto di Chimica Fisica, Università di Palermo, Via Archirafi 26  
90123 Palermo, Italy)

FRANCA LATTANZI

(Dipartimento di Chimica, Università della Calabria,  
87030 Arcavacata di Rende (Cosenza), Italy)

Érkezett: 1981. április 3-án

### Bevezetés

A forgó molekulák spektroszkópiáját tanuló hallgatóktól kezdetben megkívánt kvantummechanikai ismeretek néhány igen alapvető fogalomra is kiterjednek, amelyeket a szokványos gondolkodással aligha érthetők.

A rezgési-forgási spektroszkópiai elmélet oktatásának már a bevezetésében hallanak arról, hogy a rezgési és forgási mozgások kényelmesen elválaszthatók egymástól, és hogy emiatt, a rezgési és forgási hullámfüggvények szorzatát bázisként használhatjuk. E tudományterület szinte bármely kézikönyvében (pl. [1]) a rezgési-forgási hullámfüggvények ismertetésénél olvashatjuk, hogy azok egy rezgési és egy „forgási” tag szorzatára bonthatók fel. Noha a fizikai logika ezt a kijelentést alátámasztja, mélyebb megfontolásokból egyharmar kiderül, hogy analitikai szempontból helytelen. Bár az elterjedt szóhasználatban többnyire „forgási”-nak nevezik azokat a függvényeket, amelyekkel a rezgési tényezőket szorozzuk, azok valójában a teljes impulzusmomentumhoz rendelve. Ennek a ténynek a rezgési-forgási (Coriolis) kölcsönhatások elméletében rendkívüli fontossága van.

Miért nem fogadhatjuk el a rezgési és a forgási hullámfüggvények szorzatait megengedett bázisnak?

Hasonló nehézségek merülnek fel a forgási impulzusmomentum  $N$  és a belső impulzusmomentumok (pl. az elektronspin  $S$ ) csatolásában, amely a teljes impulzusmomentumot,  $J$ -t szolgáltatja. A molekulához kötött tengelyrendszerben a korrekt csatolási séma  $N = J - S$ , nem pedig  $J = N + S$ . Ezt a különbséget\*\* általában a molekulához kötött tengelyrendszerben a forgási impulzus-

\* Dr. Carlo di Lauro előadása 1980. szept. 22-én Az Anyag és Molekulaszerkezeti Munkabizottság és a Spektroszkópiai Albizottság Nagyfelbontású Spektroszkópiai Munkabizottsága közös rendezésében.

\*\* A különbség nem csak formális, ugyanis a két csatolási séma eltérő, nem csatolt megengedett reprezentációknak felel meg.

momentum operátorok között érvényes, rendhagyó felcserélési szabályoknak [2] tulajdonítják.

Úgy gondoljuk, hogy ezeket az oktatásban felmerülő fogalmi nehézségeket könnyen feloldhatjuk, ha az alapelvek kidolgozásában egy egyszerű eljárást követünk. Oktatási tapasztalataink szerint ez az eljárás komoly segítségére van a hallgatóknak. A módszer főbb lépései a következők:

- i) A megengedett bázis meghatározása operátor-felcserélési relációkkal, különleges tekintettel az impulzusmomentumok csatolására,
- ii) Az i) lépés kiterjesztése a térben rögzített koordináta-rendszerről a molekulához kötött koordináta-rendszerre,
- iii) Felcserélési szabályok levezetése a térben rögzített vonatkoztatási rendszerben és a molekulához kötött rendszerben definiált megfigyelhető mennyiségeknek megfelelő operátorok között, abból a célból, hogy megállapítsuk, vajon e fizikai mennyiségek egyidejűleg megfigyelhetők-e?

A szükséges felcserélési szabályokat itt nem vezetjük le, azok az ismert impulzusmomentum-algebrai módszerekkel adódnak. A módszer ismertetésének legegyszerűbb útja, ha a forgás és az elektronspin csatolási problémájával kezdjük. Az így kapott eredményeket a későbbiekben rokon problémákra terjesztjük ki.

### Felcserélési szabály diagramok és spin-forgási függvények

Ha nincs spin-pálya csatolás, és ha a magspin vagy zérus, vagy pedig nem csatolódik más impulzusmomentumokkal, akkor a molekuláris hullámfüggvények tényezőkre bonthatók. Ennek során a vibronikus tényezőt különválaszthatjuk a másik tényezőtől, amely — az impulzusmomentum operátoroknak megfelelően — vagy  $\mathbf{J}$  (teljes impulzusmomentum, eltekintve a magspintől), vagy  $\mathbf{N}$  (amelyből az összes spinek ki vannak rekesztve), vagy pedig  $\mathbf{S}$  (elektronspin) függvénye. Ez utóbbi tényezőt különféle formákban vehetjük figyelembe, a feltételezett csatolási sémától függően. A legkedvezőbb változatot az adott esetben érvényes specifikus Hamilton-függvény határozza meg.

A következőkben felcserélési szabály diagramokat mutatunk be, amelyek megkönnyítik annak megértését, hogy a fenti impulzusmomentum tényezőktől függően a megengedett bázisfüggvényeket hogyan kell megadni. Ezek a bázisfüggvények egyidejű sajátfüggvényei az összes felcserélhető operátornak. A megengedett bázisfüggvények definíciója lényegében az egyidejűleg „jó” kvantumszámok halmazának megadásával történik, amelyek viszont szimultán definiálható fizikai mennyiségeket jelölnek ki, és ezek az összes felcserélhető operátorral függnek össze [3].

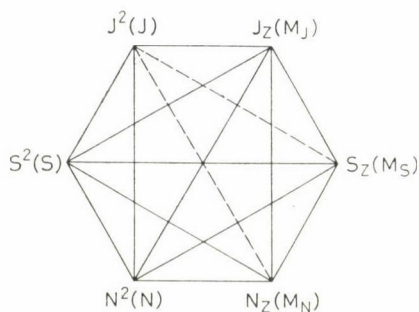
Amint a kvantálási tengelyt felvettük vagy a térben rögzített  $Z$ -tengely, vagy a molekulához kötött  $z$ -tengely szerint, bármely impulzusmomentum



többi komponensét figyelmen kívül hagyhatjuk. Ennek az a magyarázata, hogy az összes felcserélhető operátor lehetséges együtteseiből a fenti választással kirekesztettük azokat. A térben rögzített  $XYZ$ -rendszerben  $N$  és  $S$  független vektorok, abban az értelemben, hogy az egyik bármely komponense felcserélhető a másik bármely komponensével. Ennek következtében csatolhatók és az eredmény:

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S} \text{ (térben rögzített rendszer)}. \quad (1)$$

Az (1) összefüggésben szereplő operátorok közti felcserélési szabályokat impulzusmomentum-algebrai módszerrel könnyen levezethetjük. Az eredményt az 1. ábrán mutatjuk be diagram formájában. Az ábra használata kézenfekvő; a  $\mathbf{J}^2$  vagy  $N_Z$  és  $S_Z$  elhagyásával a visszamaradók mind felcserélhető operátorok. Amennyiben az első választással élünk, akkor a „térben rögzített”, csatolatlan reprezentációnak a következő bázisfüggvények felelnek meg:  $|NM_N SM_S\rangle = |NM_N\rangle |SM_S\rangle$ . Az  $M_J$  kvantumszámot nem szükséges feltüntetni, mivel egyszerűen az  $M_N + M_S$  összeg adja meg. A másik választásnak a csatolt reprezentáció  $|JM_J NS\rangle$  bázisfüggvényei felelnek meg.



1. ábra. Spin-forgási csatolásban résztvevő impulzusmomentum operátorok felcserélési szabály diagramja, a térben rögzített tengelyrendszerre vonatkoztatva. Mind az operátorokat, mind a kapcsolatos kvantumszámokat bejelöltük.

— felcserélhető; - - - - nem felcserélhető

A molekulához kötött  $xyz$ -rendszerben a felcserélési relációkat VAN VLECK [2] nyomán vezethetjük le, és pedig úgy, hogy a molekulához kötött rendszerbeli komponenseket az  $XYZ$ -tengelyekre vetítjük, és az iránykoszinusz operátorok algebráját használjuk [4].

Azok a belső impulzusmomentum operátorok, amelyek a molekula forgását nem tartalmazzák, bármely iránykoszinusz operátorral felcserélhetőek, ezért mindkét koordináta-rendszerben azonos felcserélési szabályoknak engedelmeskednek. Így az (1) csatolási séma bármely tengelyrendszerre igaz. Ez a helyzet pl. a spin-pálya csatolásra is. Másfelől viszont azok az impulzusmomentum operátorok, amelyek molekuláris forgásnak felelnek meg vagy azt tartalmaz-

zák, az iránykoszinusz operátorokkal az alábbi felcserelési kapcsolatban vannak. Az iránykoszinusz operátorok jelölése  $\lambda_{Fg}(F = X, Y, Z; g = x, y, z)$ :

$$[\lambda_{Fg}, N_F] = 0 \quad (2)$$

$$[\lambda_{Xg}, N_Y] = i\hbar\lambda_{Zg}, \text{ ill. ciklikus permutációi.}$$

Így a molekulához kötött tengelyrendszerben érvényes felcserelési szabály diagramot az  $N_g = \sum_F \lambda_{Fg} N_F$  kifejtés, a (2) felcserelési szabályok, a **J**-re vonatkozó hasonló kifejezések, és az *XYZ*-rendszerben már ismert felcserelési relációk segítségével kaphatjuk. Az eredményt a 2. ábrán mutatjuk be.

A molekulához kötött rendszerben nem zérus felcserelési zárójelek a fentiek alapján:

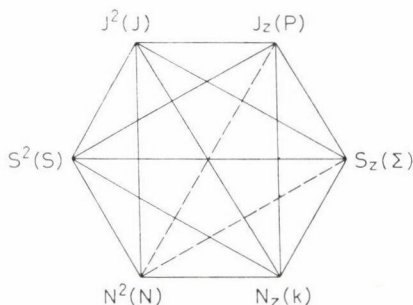
$$[N^2, S_g] = [N^2, J_g] = -i\hbar \sum_F [N_F(\lambda_g \times S)_F + (\lambda_g \times S)_F N_F]$$

ahol  $(\lambda_g^x \times S)_x$  értelmezése  $\lambda_{yg} S_z - \lambda_{zg} S_y$ , ill. ciklikus permutációi.

A 2. ábra alapján világos, hogy egy molekulához kötött rendszerben a **J** és **S** független vektorok, a közismert, rendhagyó csatolási sémának megfelelően:

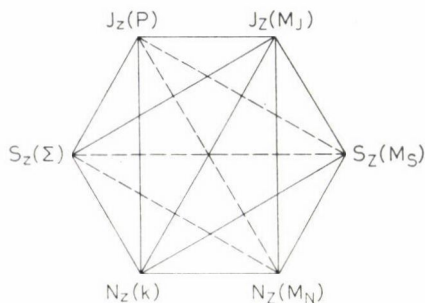
$$\mathbf{N} = \mathbf{J} - \mathbf{S} \text{ (molekulához kötött rendszer).} \quad (3)$$

Így jutunk el a (molekulához kötött rendszerbeli) új, nem csatolt reprezentációhoz;  $|JPS - \Sigma\rangle = |JP\rangle |S - \Sigma\rangle$ . Kimutatható, hogy a csatolt reprezentáció;  $|NkJS\rangle$  egyenértékű azzal, amelyet az 1. ábrából vezetünk le.



2. ábra. Az 1. ábrán szereplő felcserelési szabály diagram, de a molekulához kötött tengelyrendszerre vonatkoztatva

A 3. ábra tartalmazza az összes *Z* és *z* tengelyek szerinti komponensek felcserelési szabály diagramját. Megfigyelhető, hogy az **S** belső impulzusmomentum *Z* és *z* vetületei nem felcserélhetők és így nem definiálhatók egyidejűleg. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy miután az iránykoszinuszokkal felcserélhetők, valójában a kvantálási tengely megválasztásában különböznek egymás-



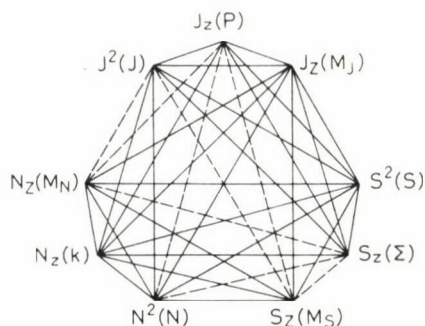
3. ábra. Felcserélési szabály diagram a térbeli  $Z$ , és molekulán belüli  $z$  komponensekre. Lásd 1. és 2. ábrákat

tól éppen úgy, mint ahogy egy adott Descartes tengelyrendszerben két komponens különbözik egymástól. Ezzel szemben a térben rögzített és a molekulához kötött komponensek  $J$ -re és  $N$ -re felcserélhetők — ezek molekulaforgást tartalmaznak —, viszont az iránykoszinusz operátorokkal nem cserélhetők fel. Az eltérő viselkedés fizikai magyarázatát abban találjuk meg, hogy az olyan operátorok, mint  $N$  és  $J$  a dinamikus Euler-szög változókat tartalmazzák, amelyek csak úgy definiálhatók, ha mindkét tengelyrendszert megadjuk (lásd GOLDSTEIN klasszikus magyarázatát [5]), míg a belső impulzusmomentumok — pl. a spin, a pályamomentum és a rezgési impulzusmomentum — egyetlen tengelyrendszerben is definiálhatók.

Az 1., 2. és 3. ábra egyesíthető a 4. ábrában, azonban az a véleményünk, hogy didaktikusabb a 4. ábra helyett az 1., 2. majd 3. ábrákat egymást követően használni.

$N_z$  és  $J_z$  felcserélhetők az összes többi operátorokkal, emiatt  $k$  és  $M_J$  minden olyan reprezentációban jó kvantumszámok, amelyekben  $N^2$  és/vagy  $J^2$  definiált.

A spin-pálya csatolási probléma megengedett bázisfüggvényeit az 1. táblázatban foglaltuk össze, ebben rövid leírás is található a releváns fizikai esetekről.



4. ábra. Az 1., 2. és 3. ábrák eredményeit egyesítő felcserélési szabály diagram



## 1. táblázat

*A spin-forgási probléma bázis-reprezentációi*

Nem diagonális operátorok	Jó kvantumszámok és reprezentatív hullámfüggvények	Releváns fizikai problémák és sémák megnevezése
$J^2, J_z, S_z$	$N, M_N, k, S, M_S, (M_J)^a$ $ N M_N k \rangle  S M_S \rangle$	Térben rögzített rendszerbeli csatolatlan reprezentáció: elektronspinnel rendelkező majdnem szimmetrikus pörgettyűk Paschen–Back mezőben. <sup>b</sup>
$N^2, N_z, S_z$	$J, P, M_J, S, \Sigma, (k)^a$ $ J P M_J \rangle  S \rangle$	Molekulához kötött rendszerbeli csatolatlan reprezentáció: (ab) esetű, I típusú triplet állapotú közel szimmetrikus pörgettyűk. <sup>c</sup>
$J_z, S_z, N_z, S_z$	$N, k, J, M_J, S$ $ N k J M_J S \rangle$	Csatolt reprezentáció: elektronspinnel rendelkező közel szimmetrikus pörgettyűk a (b) esetben. <sup>d</sup>

<sup>a</sup>  $M_J = M_N + M_S$ ;  $k = P - \Sigma$ . <sup>b</sup> Lásd [6] és [7] irodalmi helyeket.

<sup>c</sup> Lásd [10] és [11] irodalmi helyeket. <sup>d</sup> Lásd [8] és [9] irodalmi helyeket.

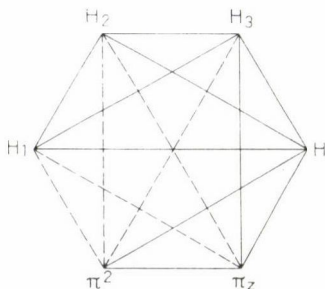
## Rezgés és forgás

Miután a rezgési impulzusmomentum  $\pi$  a spinhez hasonlóan belső impulzusmomentum, az iránykoszinuszokkal felcserélhető. Az 1–4. ábrák tehát a rezgési-forgási csatolásra is érvényesek, de S-t  $\pi$  helyettesíti. Ez esetben az említett ábrák azt illusztrálják, hogy valamely — szeparált rezgési és forgási mozgásokat tartalmazó — reprezentáció csak akkor megengedett, ha a térben rögzített koordinátarendszert használjuk (1. ábra). Mármint a nem lineáris molekulák forgási Hamilton-függvénye akkor kezelhető kényelmesen, ha a molekulához kötött vonatkoztatási rendszerben írjuk fel. Ez utóbbiban viszont a rezgési és forgási mozgások már nem különíthetők el egymástól, mert egymástól nem függetlenek (lásd 2. ábrát). Ebből az az eredmény adódik, hogy a rezgő-forgó nem lineáris molekulák megszokott bázis-reprezentációját úgy kapjuk, hogy  $3n-6$  harmonikus oszcillátor kollektív rezgési hullámfüggvényét szorozzuk a teljes impulzusmomentum\* sajátfüggvényekkel, amelyeket  $|J M_J P \rangle$  jelöl, vagy szokásos alakban  $|J M k \rangle$ ; ez a molekulához rögzített rendszerbeli, nem csatolt reprezentációnak felel meg.

## Vektori csatolás gömbi pörgettyűkben

A felcserélési szabály diagramoknak a rezgési-forgási spektroszkópiai problémáival kapcsolatos, de az előzőktől eléggé különböző példája az izotrop háromdimenziós oszcillátor esete, amelyet az 5. ábra illusztrál.

\* Pontosabban azt kellene mondani: „teljes impulzusmomentum, a magspint kivéve”. A magspint hatásával később foglalkozunk.



5. ábra. A háromszorosan elfajult izotrop harmonikus oszcillátor felcserélési szabály diagramja (lásd a szöveget). A felcserélhetőséget, ill. a fel nem cserélhetőséget ugyanúgy jelöljük mint az előző ábrákon

Az  $i$ -edik rezgési komponensnek megfelelő Hamilton-függvény az alábbi:

$$H_i = \frac{1}{2}(P_i^2 + \omega^2 Q_i^2)$$

és a teljes Hamilton-függvény:  $H = H_1 + H_2 + H_3$ .

Az 1, 2 és 3 indexek  $x$ ,  $y$  és  $z$ -nek felelnek meg, abban az értelemben, hogy a megfelelő rezgési impulzuszóránymomentum komponens  $\pi_z$   $\zeta(Q_1 P_2 - Q_2 P_1)$ -ből adódik stb.

Az előző pontban leírtak segítségével az 5. ábrából megállapíthatjuk, hogy három megengedett rezgési bázisrepresentáció van, az alábbi felcserélhető operátorszetteknek megfelelően:

- a) reprezentáció:  $H_1, H_2, H_3$  (és persze  $H$ ),
- b) reprezentáció:  $H, \pi^2, \pi_z$ ,
- c) reprezentáció:  $H, H_3, \pi_z$ .

Ha a molekula forog, akkor a b) reprezentáció a legelőnyösebb, ugyanis a molekulához kötött, csatolatlan reprezentációban a rezgési tényező szerepét tölti be (a szokványos jelölésmóddal  $|JMk\rangle$   $|lm\rangle$ , ahol  $l$  és  $m$  a  $\pi^2$ , ill.  $\pi_z$  operátorokkal kapcsolatos), ahogy azt az előző pontban már tárgyaltuk. A (3) egyenlettel analóg, rendhagyó csatolási sémából:  $\mathbf{N} = \mathbf{J} - \boldsymbol{\pi}$  nyert csatolt reprezentációban a Coriolis operátor  $-2B \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\pi}$  diagonális, és a megfelelő energiakorrekciók az impulzuszóránymomentum mechanizmusban szépen kiértékelhetők (lásd pl. LANDAU és LIFSHITZ könyvét: [12], XIII. Fejezet, 104 §).

A c) reprezentáció alkalmas az alacsonyabb szimmetriájú rendszerrel való korrelációra, amelyben az 1. és 2. komponensek elfajultak maradnak — a  $z$  tengely körüli impulzuszóránymomentumot kelve — és a 3. komponens energiaeltolódást szenved ( $z$ -tengely szerinti Coriolis kölcsönhatás szimmetrikus pörgettyűkben).

A gömbi pörgettyűkben létrejövő impulzusmomentum csatolásra a [13] és [14] munkákban találunk részletes felvilágosítást.

### Magspin és forgási spektrumok

Egy vagy több mágneses magot tartalmazó molekula mikrohullámú forgási spektrumában mágneses finomszerkezet figyelhető meg. Ez a magok elektromos kvadrupólus effektusának tulajdonítható, amely megszünteti az  $M_F$  komponensek elfajulását.  $M_F$  a rezgési-forgási és magspin impulzusmomentum  $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$  térben rögzített rendszerbeli  $Z$  komponense. Vajon miért  $M_F$ , és nem  $M_J$  jön számításba?

Mivel  $\mathbf{I}$  belső impulzusmomentum, míg  $\mathbf{J}$  és  $\mathbf{F}$  forgást tartalmaznak, a molekulához rögzített rendszerben a vektori csatolási séma:

$$\mathbf{J} = \mathbf{F} - \mathbf{I} \quad (4)$$

ami a korábbi érvelések segítségével belátható.

Ennek megfelelően a bázisfüggvények egy rezgési tényezőt tartalmaznak, amelyet egy csatolt hullámfüggvénnyel kell szoroznunk, amely a (4) összefüggésnek megfelelően a szokványos jelöléssel  $|JkFM_FI\rangle$ .

Ha nincs kvadrupólus felhasadás, akkor kényelmes a térben rögzített rendszerbeli csatolási sémát alkalmazni:  $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$ , így a csatolatlan reprezentációt használhatjuk:  $|jkM_J\rangle |IM_I\rangle$ , ahol a magspin tag elkülönül. A hullámfüggvényeket az aktuális molekuláris csoportban szimmetrizálva [12] kapjuk a magspin statisztikai súlyokat.

### Összefoglalás

A molekulák forgási spektroszkópiai elméletében alkalmazható grafikus, diagramokat használó módszert dolgoztunk ki. A módszer impulzusmomentum operátorok felcserélési szabályain alapul, amelyeket arra használunk, hogy azonosítsuk a szimultán felcserélhető operátorokat és így az egyidejűleg definiálható fizikai mennyiségeket. Ez az eljárás alkalmas a szóban forgó spektroszkópiai problémákban megengedett bázisfüggvények azonosítására, továbbá arra is, hogy bizonyos szokatlan alapelveket megmagyarázzunk, amelyek akkor tesznek szert jelentőségre, ha a molekulával együtt forgó koordináta rendszerben dolgozunk. Az itt javasolt módszer a szerzők oktatási tapasztalatain alapul.

### Summary

Diagrammatical methods, based mostly on commutation relations between angular momentum operators, are employed to identify sets of simultaneously commuting operators and then of simultaneously definable observables, in problems occurring in the theory of spectra of rotating molecules. This allows one to identify the allowable basis sets of wavefunctions that can be used in this field, and to clarify some unconventional basic principles that apply when reference is made to an axis system rotating with the molecule. The suggested methods are based on the teaching experience of the authors.



## IRODALOM

1. H. C. ALLEN, P. C. CROSS: „Molecular Vib-rotors”, Wiley, New York, 1963.
2. J. H. VAN VLECK: *Rev. Mod. Phys.* 23, 213 (1951).
3. P. A. M. DIRAC: „The Principles of Quantum Mechanics”, Oxford Univ. Press, London, 1958.
4. W. H. SHAFFER, J. D. LOUCK: *J. Mol. Spectrosc.* 3, 123 (1959).
5. H. GOLDSTEIN: „Classical Mechanics”, Addison-Wesley, Reading, Mass., (1950).
6. C. DI LAURO, E. PERRI: *Can. J. Phys.* 55, 1066 (1977).
7. C. DI LAURO, F. LATTANZI: *J. Mol. Spectrosc.* 70, 331 (1978).
8. J. T. HOUGEN: *Can. J. Phys.* 42, 433 (1964).
9. W. T. RAYNES: *J. Chem. Phys.* 44, 2755 (1966).
10. F. CREUTZBERG, J. T. HOUGEN: *Can. J. Phys.* 45, 1363 (1967).
11. C. DI LAURO: *J. Mol. Spectrosc.* 35, 461 (1970).
12. L. LANDAU, E. LIFSHITZ: „Mécanique Quantique”, MIR, Moscow, 1974.
13. K. HECHT: *J. Mol. Spectrosc.* 5, 355 (1960).
14. A. J. DORNEY, J. K. G. WATSON: *Mol. Phys.* 22, 1035 (1970).

Fordította: NEMES LÁSZLÓ



## ELEKTRONDIFFRAKCIÓS ÉS MIKROHULLÁMÚ SPEKTROSKÓPIAI ADATOK KOMBINÁLT ANALÍZISE. LEHETŐSÉGEK ÉS KORLÁTOK\*

F. C. MIJLHOFF

(*Gorlaeus Laboratoria, Rijksuniversiteit Leiden, 2300 RA Leiden, Hollandia*)

Érkezett: 1981. április 3-án

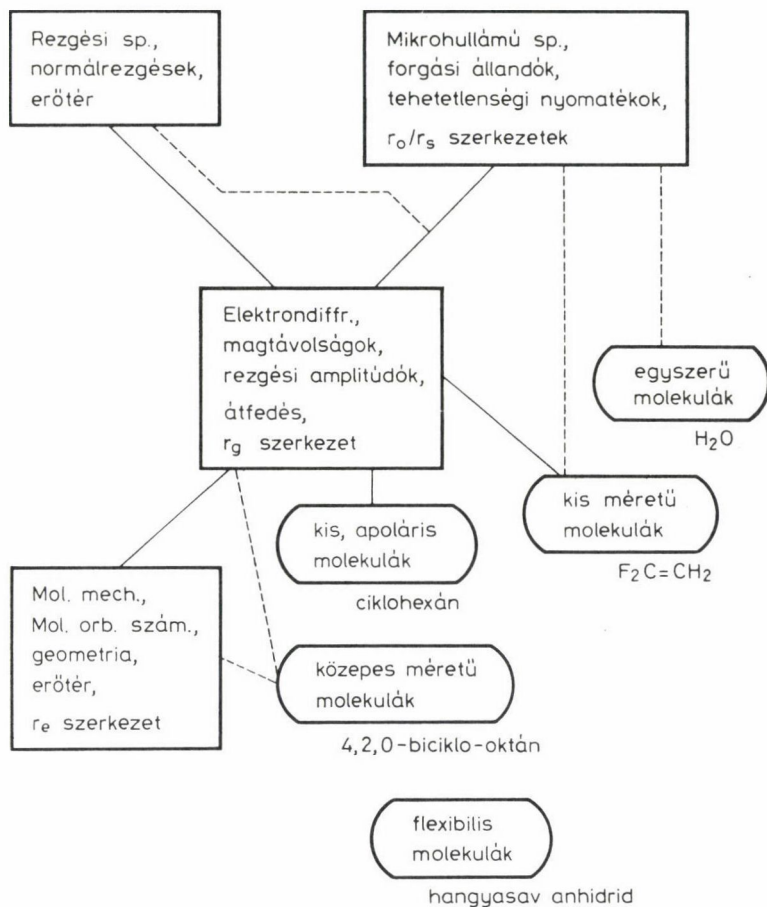
Gyakori eset, hogy az elektrondiffrakciót és a spektroszkópiát a molekulaszervezet két teljesen különálló, független vizsgálati módszerének tekintik. Pusztán az elektrondiffrakciós adatokból kiindulva, legalábbis elvileg, tényleg lehetséges a szerkezeti paraméterek és a rezgési amplitúdók összességének meghatározása. Már jó ideje nyilvánvaló azonban, hogy még ilyen esetben is nélkülözhetetlen, hogy a szóban forgó mennyiségek rezgési átlagait tekintsük. Kizárólag így kaphatunk ugyanis olyan molekulaszervezeti adatokat, amelyeknek pontosan megadható fizikai tartalma van, és amelyek a spektroszkópiai eredményekkel összehasonlíthatók. Ebből a célból az elektrondiffrakciós adatokat ki kell egészíteni, legalábbis egy jó becsléssel az intramolekuláris erőterre nézve. Ez utóbbit viszont spektroszkópiai adatokból kapjuk (1. ábra).

Jelenleg az elektrondiffrakciós és a spektroszkópiai adatok együttes felhasználásának már komolyabb múltja van, és — ahol ez lehetséges — a rezgési mennyiségeken túlmenően az elektrondiffrakciós adatok között, mikrohullámú forgási állandókat is igyekeznek felhasználni. Ezt azonban csak akkor lehet megfelelő módon megtenni, ha tiszta képet tudunk magunknak alkotni a megfigyelt mennyiségek különféle rezgési átlagairól, és ezeket az átlagolási mechanizmusokat elég pontosan figyelembe is tudjuk venni. Az ehhez szükséges ismeretek jó része Japánból származik, és nagy szerencsémnek tartom, hogy tokiói munkám során a kombinált analízis módszerével megismerkedhettem (2. ábra).

Az 1,1-difluor-etilén molekulát tanulmányoztuk, és irodalmi áttekintésből az is nyilvánvalóvá vált, hogy egyéb, halogénezett etilénmolekulák is kínálkoznak a gondosan végzett, ismételt szerkezetanalízis modelljeként. Ebben a molekulacsoportban jellegzetes példák vannak arra az esetre, amelyben a szerkezetmeghatározást csak spektroszkópiai, vagy csak elektrondiffrakciós módszerrel szinte képtelenség elvégezni.

\* Elhangzott az Anyag- és Molekulaszervezeti Munkabizottság 1981. január 10-i előadói ülésén.

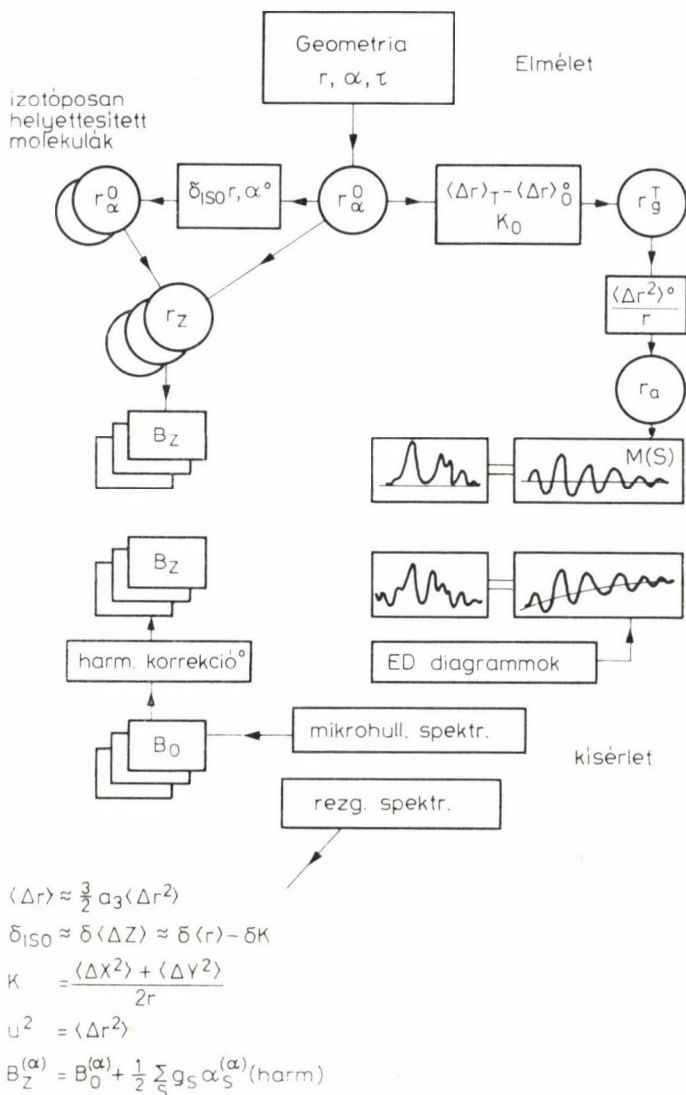




1. ábra. Hagyományos összefüggések néhány legfontosabb molekulaszervezet-vizsgálati terület között

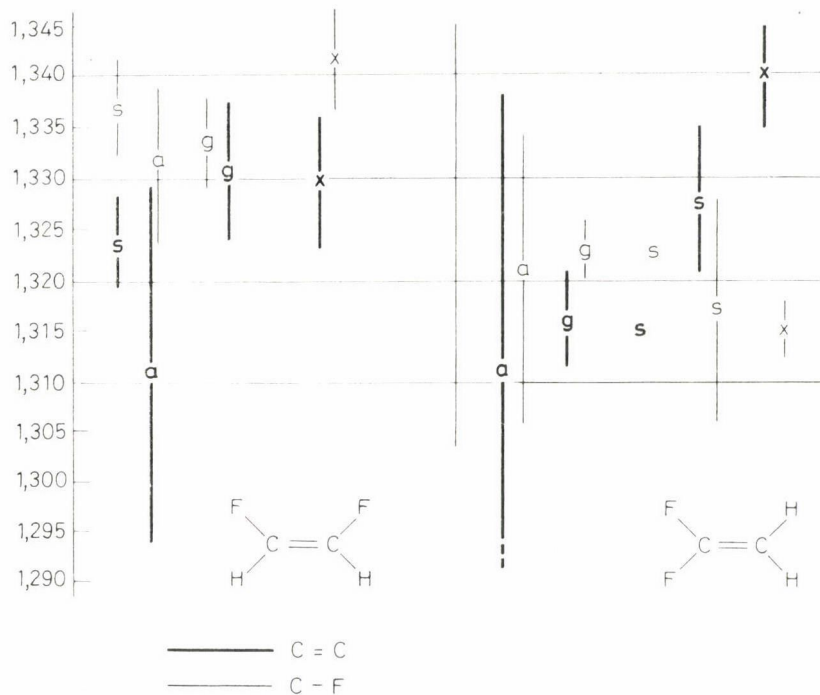
Mindezt jól illusztrálhatjuk pl. két difluór-etilén molekula  $C=C$  és  $C-F$  kötéshosszainak, vagy a vinilfluorid  $C=C-H$  kötésszögének történetével. Igen jellemző dolog ezekre az esetekre, hogy az egymást követő kísérleti meghatározások eredményei egymásnak ellentmondanak (3. és 4. ábra).

A szerkezeti paraméterek meghatározási pontosságát két fő körülmény korlátozza; a  $C-F$  és  $C=C$  kötéshosszak az elektrondiffrakciós módszerben nem bonthatók fel és így csak átlaguk határozható meg (5. ábra). A mikrohullámú spektroszkópiai módszerrel viszont nem lehetséges a teljes  $r_s$  helyettesítési szerkezetet megállapítani, ugyanis csak egyetlen fluorizotóp létezik. Emiatt az F-atomok helyzetét főtengelyfeltételek (tömegközépponti és tehetetlenségi nyomaték egyenletek) igénybevételével kell megállapítani. Az így kapott eredmények rezgési effektusokat tartalmaznak, és néha arra utal-

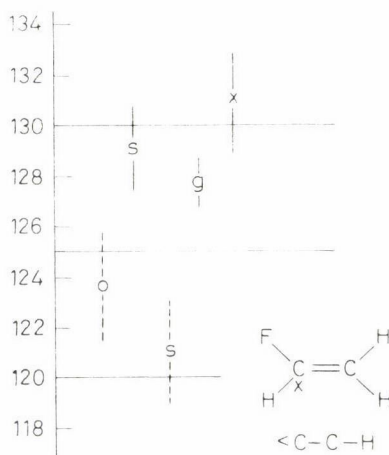


2. ábra. ElektronDIFFRAKCIÓS és mikroHULLÁMÚ SPEKTROSKÓPIAI ADATOK KOMBINÁLT ANALÍZISÉNEK elméleti alapösszefüggései. A rezgési spektroszkópia szolgáltatja azokat a kis, harmonikus korrekciókat, amelyeket az  $r_z$  molekulaszervezeti reprezentáció megfigyelhető mennyiségeinek számításában használunk

nak — a jelentős tehetetlenségi defektus miatt —, hogy e molekulák geometriája nem planáris. Mindössze egy  $r_0 - r_s$  szerkezet határozható meg, amelynek fizikai tartalma meglehetősen csekély (6. ábra). Kis helyettesítési koordinátájú atomok esetében néha többszörös megoldások is adódnak. Így például az 1,1-difluor-etilén C(1) atomjának elhelyezkedése miatt két szerkezet is szá-

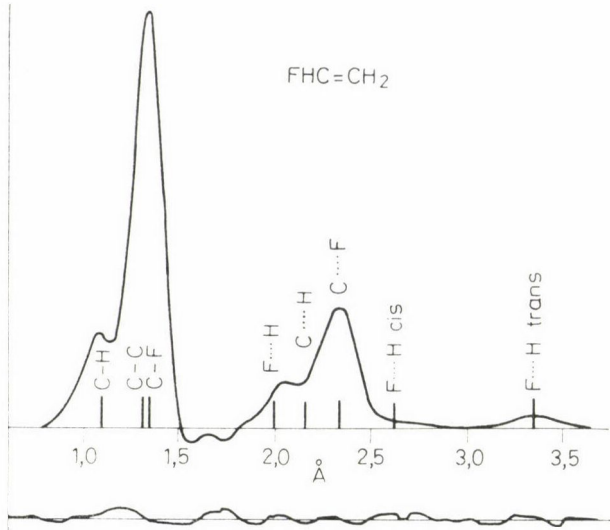


3. ábra. Néhány halogénezett etilénmolekula C=C és C-F kötéstávolságainak értékei korábbi kísérletekből. Az s, a és g betűk az  $r_s$ ,  $r_a$  ill.  $r_g$  szerkezeteket jelölik. A jelen  $r_{av}$  reprezentációs értékeket x-szel jelöltük



4. ábra. A vinilfluorid C-C-H szögének korábban megfigyelt értékei.  $r_0$ ,  $r_a$ ,  $r_g$  szerkezetek, x a jelen kombinált analízis értékeit mutatja

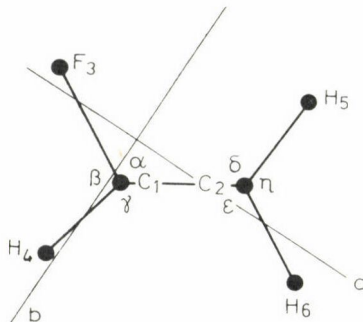




5. ábra. A vinilfluorid radiális eloszlási függvénye. Az első csúcsban a C—C és C—F kötéshosszak erősen átfednek. Emiatt különbségük  $\Delta r$  erősen korrelál u-val, a négyzetátlag amplitúdóval, amely a csúcs szélességét határozza meg

mítható, az egyikben a C—F kötéshossz nagyobb, mint a C=C távolság, míg a másikban ellenkező a helyzet. A vinilfluorid C—C—H kötésszöge szolgáltatja a másik jó példát. CHRISTENSEN és LIDE a *transz*-D<sub>2</sub> helyettesített molekula D—H helyettesítéséből kapott  $r_s$  koordináták gondos elemzésével arra az eredményre jutott, hogy a nagyobb kötésszög érték a helyes. Ebben az izotóphelyettesített változatban, a szóban forgó  $r_s$  koordináták a legnagyobbak.

Úgy tűnik, hogy túlságosan egyoldalúan hangsúlyozom a mikrohullámú spektroszkópiai módszer hátrányait. Az igazsághoz hozzátartozik, hogy az



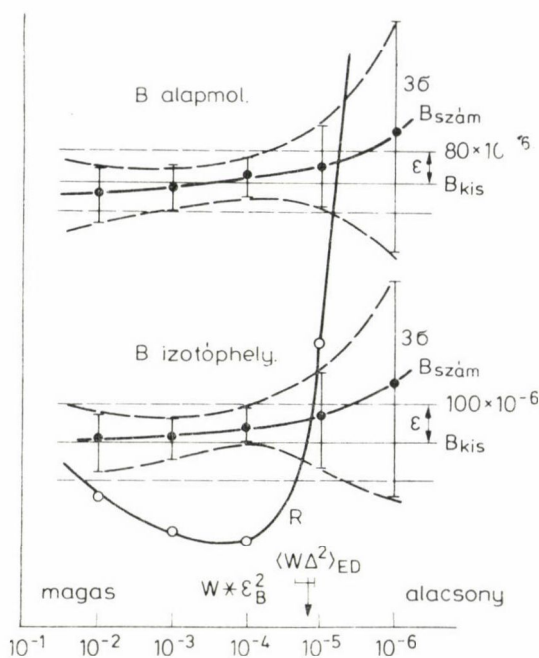
6. ábra. A vinilfluorid a tetrahedrális főtengelyrendszerben. A H<sub>4</sub> atom kicsiny a koordinátája — amely akár ellenkező előjelű is lehet — igen bizonytalanná teszi a C—C—H szög értékét

elektrondiffrakciós módszer teljesítőképessége a hidrogénatomok helyzetmeghatározásában gyenge. Ezt a tényt gyakran azzal igyekeznek elkenőzni, hogy a protonokat jól hangzó elnevezéssel „nem-váz atomok” -nak hívják. Mint később erre rá fogok térni, a hidrogénatomokat egyáltalán nem tekinthetjük lényegteleneknek. Végül be kell azt is vallani, hogy található olyan állítólagosan független elektrondiffrakciós szerkezeteket, amelyek feltűnően közel vannak az  $r_s$ ,  $r_0$  szerkezetekhez, és ez utóbbiakat mindennek lehet tekinteni, csak éppen helyesnek nem.

A különböző fizikai forrásokból származó információ egyesítése lényegében statisztikai súlyozás kérdése. Mikor vizsgálatainkat elkezdtük, azt az eljárást követtük, hogy a forgási állandók statisztikus súlyát az elektrondiffrakciós adatokhoz képest becsültük, és addig módosítottuk azokat, amíg a legkisebb négyzetes eljárásból kapott hibák nagyjából megegyeztek a kiindulási adatok hibabecslésével. Mármint a hibabecslések nem csupán a súlyozástól függenek, hanem az illesztés minőségétől is, és így a finomítási számítások során többszöri módosítások váltak szükségessé. Ez meglehetősen nehézkes és hosszadalmas eljárás, különösen, ha több megfigyelt forgási állandót használunk fel. Miután az ilyen számításokat megelégtünk, némi gondolkozás után rájöttünk, hogy — amennyiben az  $\varepsilon$  kísérleti hibák valóságok — a statisztikus súlyok fordított arányban kell, hogy legyenek a megfelelő kísérleti hibák négyzeteivel. Másképp is megfogalmazhatjuk ezt a módszert; az összes  $i$  adatra nézve a  $\sum_i w_i \varepsilon_i^2$  súlyozott négyzetösszeget kell minimálni. Annak érdekében, hogy az egyes megfigyelések jelentősek legyenek, kb. azonos mértékben kell az előbbi összeghez hozzájárulniuk. Az elektrondiffrakciós kísérleti hibákkal kapcsolatban vannak információk. Így véleményem szerint jó becslés, ha ezt kb. 0,01-nek tekintjük az  $s$   $M(s)$  egységeiben. Ez elegendő ahhoz, hogy viszonylagos súlyokat állapítsunk meg, és a finomítási eljárást megkezdjük. Az azonban nem feltétel, hogy az  $s$   $M(s)$  hibát előzetesen is megállapítsuk. Minden egyes megfigyelés súlya ki kell elégítse a következő feltételt;  $w_i \varepsilon_i^2 = \sigma_0^2$  az egységnyi súlyhoz tartozó variancia. A számítások konvergencia szakaszában  $\sigma_0$  megállapítható az elektrondiffrakciós adatok súlyozott maradéknégyzet összegéből:  $\sum_i w_i \Delta_i^2 / (n - p)$ . Bármely  $\varepsilon$  hibájú független megfigyelés súlya  $\sigma_0^2 / \varepsilon^2$ -ből adódik. Praktikus számításokban egy változtatható tényezőt is felhasználunk. Természetesen a megoldás nem lehet túlságosan érzékeny a választott statisztikus súlyokra, különben maguk a súlyok is paraméterekké válnak.

Kombinált analíziseinkben az optimális illesztést gyakran akkor kapjuk, ha  $w\varepsilon^2$  közel háromszorosa az egységnyi súlyhoz tartozó becsült varianciának. Ez minden valószínűség szerint azzal függ össze, hogy az elektrondiffrakciós adatok közötti korreláció, csökkenti az effektív szabadsági fokok számát.

Az előbbi módszer valójában nem csupán arra megfelelő, hogy a spektroszkópiai adatok súlyát ésszerűen állítsuk be, hanem felhasználható bármilyen típusú kiegészítő információra is. A leírt súlyozási módszer előnyösen használható, ha bizonyos paraméterekre nézve „a priori” ismereteink vannak. Ilyenek a kristallográfiában használatos „slack” megszorítások, vagy a Bartell-féle predikátum értékek.



7. ábra. A számított forgási állandó ( $B_{\text{szám}}$ ) és az illesztési index  $R$  változásai, mint az elektrondiffrakciós és mikrohullámú adatok viszonylagos súlyának függvénye. A  $B_{\text{szám}}$  és  $B_{\text{kis}}$  hibakorlátai arra utalnak, hogy a számított értékek mindig konzisztensek maradnak a megfigyeltekkel

A 7. ábra mutatja be, hogy milyen hatása van annak, ha az összes forgási állandó  $W$  értékét együtt változtatjuk. A tartomány egyik végén gyakorlatilag csak mikrohullámú adatokat, míg a másik végén effektíve csak elektrondiffrakciós adatokat használunk.  $R$  a súlyozott megbízhatósági index. Az ábra bemutatja a számos forgási állandó közül kettőre az illesztés jószágát. Szembetűnő, hogy ha a mikrohullámú adatok súlyát csökkentjük, akkor a modelltől számított  $B$  értékek a kísérleti hibákat meghaladó eltérést mutatnak. Ennek dacára a hibabecslések is megnövekednek és a modell a forgási állandókra nézve konzisztens marad.

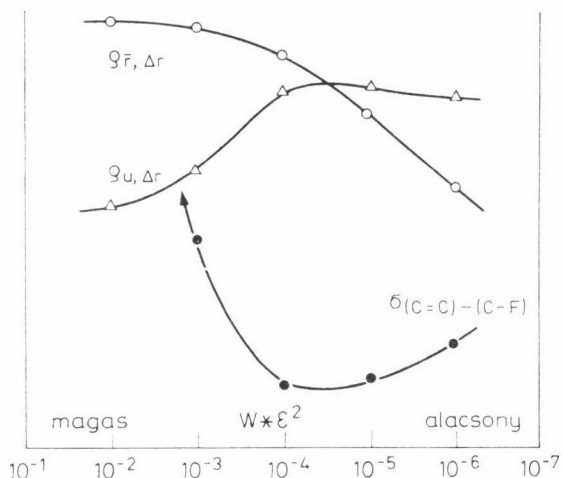
Ha azt észleljük, hogy ésszerű statisztikus súlyok mellett a külső, extra adatok becsült hibái a kísérleti értékektől erősebben eltérnek, ez lényegi hibára



utal, és arra van szükség, hogy a megfigyelt adatok hibáihoz való különböző hozzájárulásokat újra analizáljuk.

Mikor az ilyen kombinált számításokban még kezdők voltunk gyakorta mondogattuk, hogy a kombinált analízis egyik fő előnye az, hogy a szerkezeti paraméterek korrelációit csökkenti. Éppen ezért zavaró volt rádőbenni arra, hogy ez nem mindig van így. Finomítási számításainkban komoly fejtörést okozott, hogy a C=C és C-F kötéshossz paraméterek közötti korreláció csak kevésbé csökkent.

Mivel ezt a fontos tényt nem lehet szem elől téveszteni, hamarosan rájöttünk arra, hogy az adatbázis bővítése nem vezet szükségképpen a legkisebb hibanégyzetes eljárás paramétere közötti korrelációk csökkenésére. Engedjék meg, hogy ezt egy egyszerű példával értékeltessem.



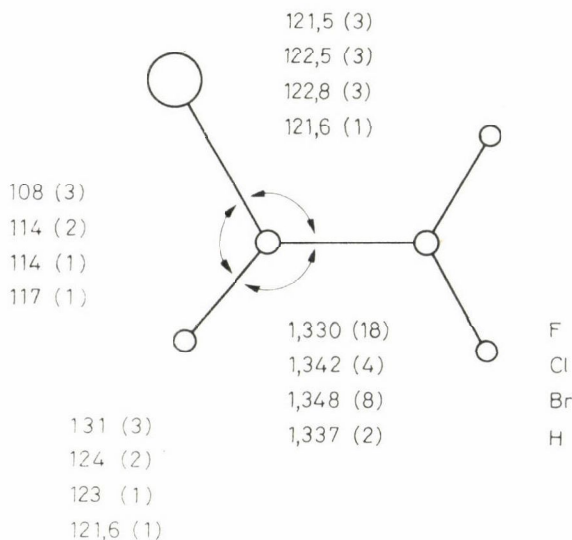
8. ábra. A vinilfluorid szerkezeti paramétere közötti korrelációk változása az elektrondiffrakciós és mikrohullámú adatok viszonylagos súlyának függvényében. A C=C és C-F kötéshosszak átlaga, F erős korrelációban van e kötéshosszak különbségével  $\Delta r$ -rel, a mikrohullámú szélső esetben. A rezgési amplitúdó,  $u$  és  $\Delta r$  korrelációját az elektrondiffrakciós adatok okozzák

Tegyük fel, hogy egy téglalap hosszát és szélességét akarjuk megmérni, mindkét oldalát  $\sigma$  pontossággal tudjuk meghatározni. Ha most egy további mérés gyanánt a területet ugyanilyen pontossággal meghatározzuk, az eredmény hibáit  $\sqrt{2}/3$  tényezővel csökkentettük. Az eredmények azonban most korrelációba kerültek egymással. A normálegyenlet mátrixába ilyen módon bevezetett nem diagonális elemek miatt, a korrelációs együttható ez esetben  $-1/2$ . Így tehát a korábban korrelálatlan paraméterek között, a további mérési adat felhasználása miatt korreláció jött létre.

A 8. ábra azt illusztrálja, hogy az elektrondiffrakciós és a mikrohullámú adatok viszonylagos súlyai, hogyan befolyásolják a korrelációkat. Ha a forgási

állandókat erősebben súlyozzuk, akkor tipikusan az a helyzet, hogy megnő a korreláció az átlagos távolság:  $F = [r(C=C) + r(C-F)]/2$  és a távolságok különbsége  $\Delta r = r(C=C) - r(C-F)$  között. A forgási állandók erőteljesebb súlyozása annyit jelent, hogy a molekula átfogó méreteit jobban vesszük figyelembe. Másrészt viszont a mikrohullámú adatok beépítése enyhíti az elektron-diffrakcióra jellemző korrelációt az  $u$  és  $\Delta r$  paraméterek között, amelyek mindkettő a fő radiális eloszlási függvény csúcsának szélességét határozzák meg.

Valószínűleg ezek miatt az erős korrelációk miatt nem sikerült a  $C=C$  és  $C-F$  távolságok geometriai és rezgési paramétereit kielégítő pontossággal meghatározni, annak dacára, hogy sok kísérleti adatot használtunk fel. Egyszerűen szükség volt arra, hogy a normálegyenletek jobb kondicionálására további feltételezéseket vezessünk be (9. ábra). Ez a nehézség még kifejezet-

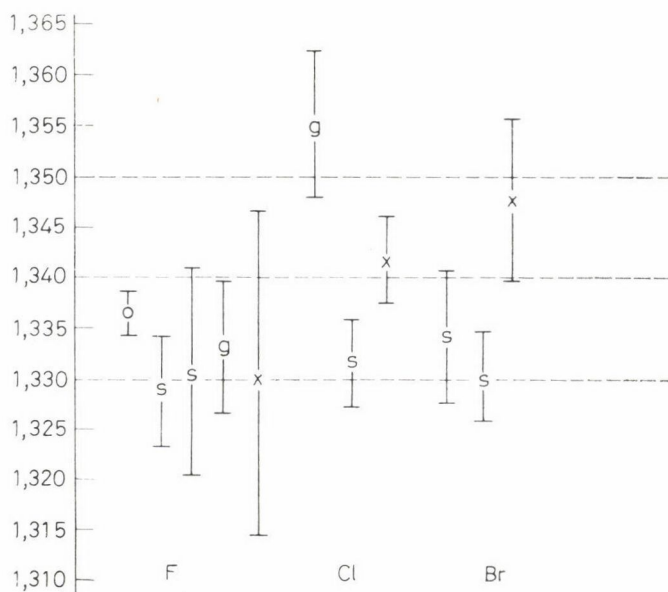


9. ábra. A vinil-halogenidek kombinált analízisből kapott fontosabb szerkezeti adatai, összehasonlítva az etilén adataival

tebb volt a vinil-klorid és a vinil-bromid szerkezetének meghatározásában. Így úgy döntöttünk, hogy a rezgési paraméterek különbségeit predikátumokként használjuk fel, az ilyen különbségek súlyát 10–20%-os hibára számítottuk ki. Tapasztalataink szerint ezt az eljárást akkor célszerű alkalmazni, ha majdnem egyforma rezgési amplitúdójú és gyakorlatilag azonos kötéshosszakkal állunk szemben. Ilyenkor minimális annak a veszélye, hogy szisztematikus hibaként külső szórás hatásai lépnek fel, mivel mindkét hozzájárulás az  $s$   $M(s)$ -hez nagyjából ugyanazon  $s$ -tartományban cseng le.

Most érkezünk el az etilén halogenidek szerkezeti problémáihoz. Kezdjük a vinilszármazékokkal; vinilfluoriddal, vinilkloriddal és vinilbromiddal. A

10. ábra a  $C=C$  kötéshossz meghatározásának történetét mutatja be, és „a posteriori” igazolása munkánknak. A 11. ábra viszont tájékoztat a jelenlegi szerkezeti adatokról, mindet egyetlen ábrán feltüntetve és az etilénnel való összehasonlításban. A tanulság megint az, hogy a hidrogén nem úgy viselkedik, mint a halogének. Talán érdekes megjegyezni, hogy mind a  $C=C-H$ , mind pedig a  $C=C-X$  kötésszög jóval nagyobb, mint  $120^\circ$ , összhangban a VSEPR modell megállapításaival. A Cl és Br helyettesített molekulák között nincs nagy különbség, de a vinil-fluoridban a szerkezeti torzulás szembeötlő, a  $H-C-F$  szög kisebb, mint a tetraéderes érték.

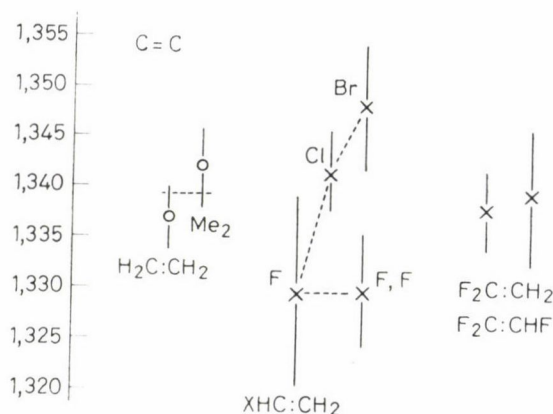


10. ábra. A vinil-halogenidek korábban megállapított  $C=C$  kötéshossza, a kombinált analízisből jelenleg kapott (és *x*-szel jelölt) értékekkel összehasonlítva

Ebben a molekulacsoportban az előző csoporttal közös elem is található, éspedig a fluor-etilének. A kísérleti hibák határain belül a  $C=C$  kötéshossz majdnem állandónak mutatkozik. Ez eltérést jelent a hasonló karbonilszármarzékokkal szemben. A formaldehidben, a dimetil-ketonban és az acetaldehidben a  $C=O$  kötéshosszak egyformák. Ha a szénatomra egy F-atomot helyettesítünk, mindkét molekula  $C=O$  távolságai kb. 2,5 pm-rel csökkennek és a karbonilfluoridban ez a kötéshossz 1,5 pm-rel rövidebb (12. ábra).

A  $C-F$  kötéshosszak tekintetében nagyobb a változatosság. A vinil-fluoridban ez 135,1 pm, és a *cisz*-difluoretilénben kb. 1 pm-rel rövidebb. Ha a másik fluoratom is ugyanazon a C-atomon helyezkedik el, a rövidülési hatás

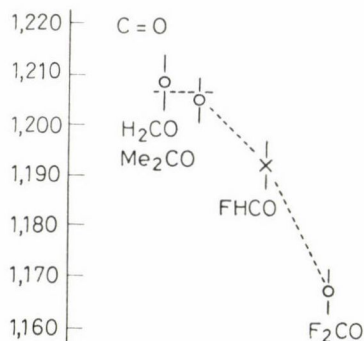




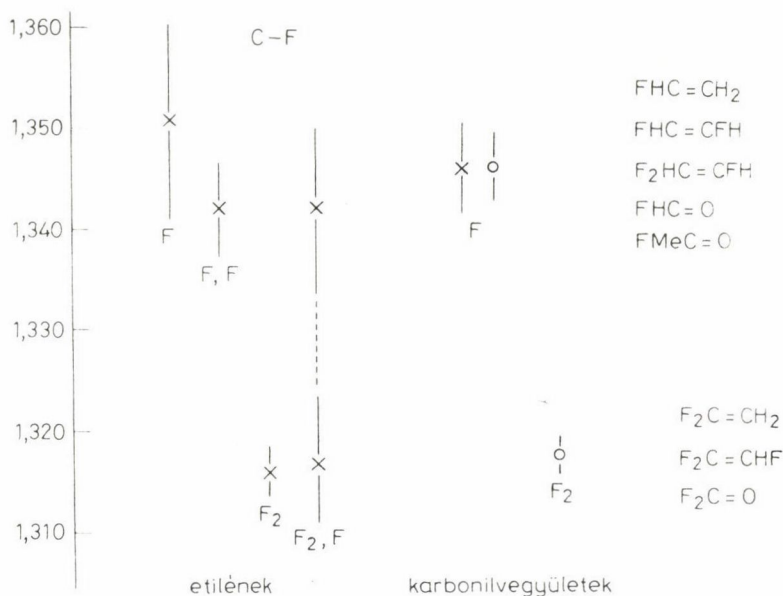
11. ábra. A halogénezett etilének C=C kötéshossza. A o az irodalmi adatokat, az x saját eredményeinket jelöli

igen erős, a kötés 3,5 pm-rel rövidebb, mint a vinil-fluoridban. Ennek alapján úgy hittük, hogy a trifluor-etilénben észlelhető C—F kötéshossz különbséget fogunk találni. A radiális eloszlási függvényen mindössze négy különálló csúcs figyelhető meg, így talán nem meglepő, hogy bizonyos feltételezésekkel kellett élnünk. Véleményem szerint a legjobb modell az, amelyben a geminális C—F távolságokat egyenlőnek tekintjük. Ez esetben e távolságok majdnem megegyeznek az 1,1-difluor-etilénben találtakkal. Az egyedül álló C—F kötéshossz megegyezik a *cisz*-difluor-etilén megfelelő kötéshosszával.

A karbonilvegyületekben ugyanezt a C—F hosszrövidülést lehet megfigyelni. A formil-, és az acetil-fluoridban ezek egyformák és majdnem akkorák, mint a *cisz*-difluor-etilénben. A karbonil-fluoridban azonban ismét 131,7 pm a szóban forgó kötéshossz, ami nagyon közel esik az 1,1-difluor-etilénhez (13. ábra).



12. ábra. A fluorozott karbonilvegyületek C=O kötéshossza

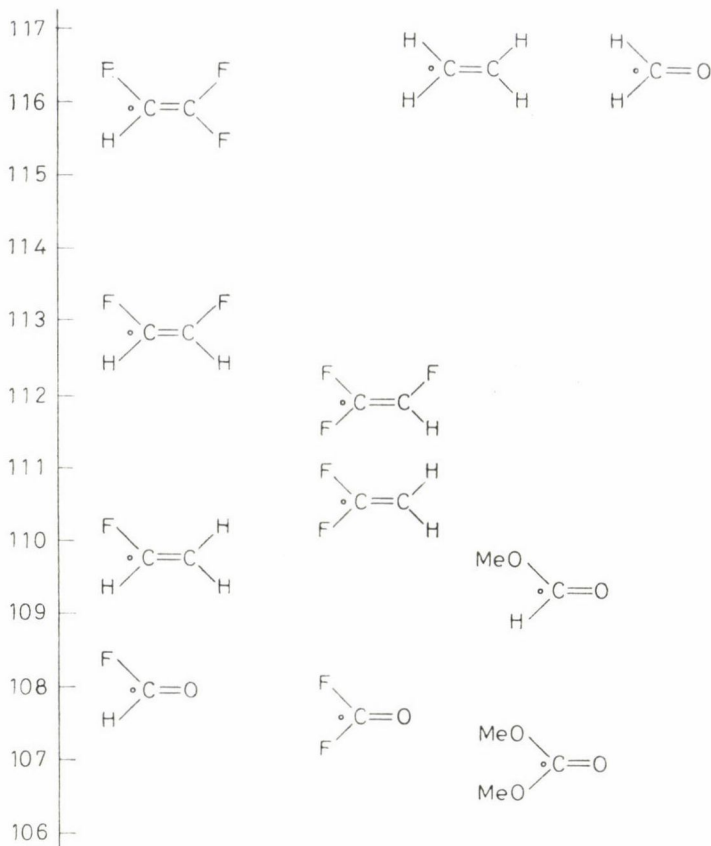


13. ábra. A fluorozott etilének és karbonilvegyületek C—F kötéshossza

E molekulákkal kapcsolatos másik, már említett effektus az, hogy az 1,1-difluor-etilénben és a vinil-fluoridban az  $\text{F—C—F}$  és  $\text{H—C—F}$  kötésszögek igen kicsik. A karbonilszármazékokban ugyanez az effektus jelentkezik, azonban *nem* figyelhető meg a *cisz*-difluor-etilénben és a trifluor-etilénben. Itt ismét kis szög adódik, de kb.  $115^\circ$ , míg a többi vegyületben kb.  $5^\circ$ -kal kisebb is lehet.

Ha a fluoratómmal geminális helyzetben van egy H-atom, a kisebb szög majdnem teljes egészében a  $\text{C}=\text{C—H}$  szög rovására alakul ki, amely a kb.  $130^\circ$ -os, kivételesen nagy értéket éri el. Mindezen megfigyelések szerint a H-atomok helyzete nagyon is érdekes. Noha tudjuk, hogy a gyengén szóró és könnyű atomok nem „láthatók” élesen, Lide és Christen gondos vizsgálatai ugyancsak nagy szögértékre vezettek. Ez a szokatlan eredmény arra ösztökélt bennünket, hogy meghatározzuk a formil-fluorid szerkezetét, és ez esetben is  $130^\circ$  volt az eredmény. Tsuchiya acetilfluorid szerkezete is további alátámasztást jelentett, továbbá saját újkeletű vizsgálataink, amelyeket a trifluor-acetilfluoridon végeztünk, szintén megerősítette következtetéseinket, ugyanis ez utóbbi molekulában az  $\text{O}=\text{C—C}$  szög szintén nagyjából  $130^\circ$ . Ez azt jelzi, hogy a metil- és a trifluor-metil-csoport is elszenvedti ezt a nyújtóhatást (14. ábra).

Végezetül annyit, hogy a halogénezett etilének kombinált analízise nagyon gyümölcsözőnek mutatkozott, és olyan érdekes szerkezeti jellemzők fel-



14. ábra. A fluorozás hatása az etilén- és karbonilszármazékok  $F-C-H$  és  $F-C-F$  kötőszögeire

fedezésére vezetett, amelyeket egyéb módon nem tudtunk volna megállapítani. Még a kevésbé érdekes esetekben is érdemesnek tűnik kombinált analízist végezni, ugyanis a rendelkezésünkre álló kísérleti adatok együttes feldolgozására ez olyan fejlettebb módszer, amelyben a hibahatárok megbízhatóbbak és több fizikai tartalommal bírnak.

### Összefoglalás

Az előadásban kombinált molekulaszervezet analízisről van szó, amelyben elektrondiffrakciós és mikrohullámú spektroszkópiai adatokat használunk fel. Modell molekula gyanánt az 1,1-difluor-etilént és vinilhalogenideket választotta a szerző. Az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai módszerek kritikai tárgyalása után, az előadás részletesen foglalkozik a kiindulási adatok helyes statisztikus súlyozásával, amely lehetővé teszi „a priori” szerkezeti feltevések figyelembevételét is. Megállapítható, hogy az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai adatok egyesítése nem mindig vezet a geometriai paraméterek közötti korreláció csökkenésére, de a végső hibabecslések realiztikusabbak, mint a külön-külön végzett analízisekben.



### Summary

The subject of the paper is the combined analysis of molecular structures by gas-phase electron diffraction and microwave spectroscopy. As model molecules 1,1-difluoro-ethylene and the vinylhalogenides were used. Following a critical discussion of the electron diffraction and spectroscopic methods detailed considerations are given about the appropriate statistical weighing of input data that renders it possible to incorporate „a priori” structural assumptions as well. Although the combination of diffraction and spectroscopic data does not always lead to a reduction of correlations among geometrical parameters, the final error estimates are more realistic than those of the separate methods.

### IRODALOM

Az előadásban szereplő anyag zöme megtalálható P. A. G. HUISMAN doktori értekezésében (Thesis, R. U. Leiden, 1979), továbbá a J. Mol. Structure folyóiratban megjelent cikkekben. Az előadásban említett irodalmi hivatkozások ezekben a cikkekben találhatók.

Fordította: NEMES LÁSZLÓ

## BELSŐ ÉS KÜLSŐ KOORDINÁTÁK FELHASZNÁLÁSÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA A NORMÁLKOORDINÁTA ANALÍZISBEN\*

DINES CHRISTEN

(*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Universität Tübingen, BRD*)

Érkezett: 1981. április 3-án

Ha a molekulát úgy képzeljük el, mint rugókkal összekötött tömegpontok rendszerét, akkor a rezgésbe hozásához szükséges mechanikai energiát ki tudjuk számítani. Különböző normálrezgések gerjesztéséhez különböző energiamennyiségeket kell közölnünk a molekulával.

Tapasztalat szerint ez a klasszikus mechanikai kép vagy modell [1] jól leírja az infravörös és Raman spektrumokból kifejtethető molekularezgéseket. A következőkben ezeknek a normálrezgéseknek a leírását adom meg, és azokat a koordinátákat, amelyek e leíráshoz szükségesek.

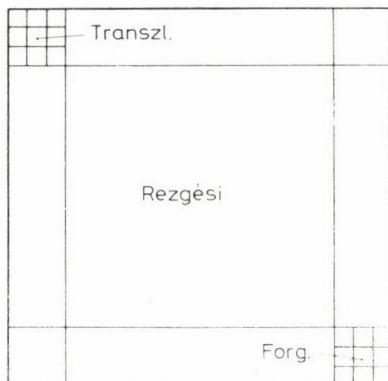
Azzal kell kezdenünk, hogy figyelmünket csak bizonyos fajta molekulákra összpontosítjuk, ugyanis fluxionális viselkedésű molekulákra, tehát olyanokra, amelyek rezgései nagy amplitúdójúak, ez a mechanikai modell (amelyben a „rugók” Hooke törvényének engedelmeskednek) nem alkalmas. Így választásunk az alábbi molekulákra esik:

- i) Kvázi-merev, nem lineáris molekulák, amelyek atomjai a Born-Oppenheimer közelítésben definiált potenciáltérben kis amplitúdóval rezegnek, és
- ii) A jól definiált vonatkoztatási rendszer megállapítására olyan molekulákat választunk, amelyeknek az egyensúlyi állapotban csak egyetlen minimumuk van, a megfelelő potenciális energia hiperfelületen.

A különféle mozgásfajták között lehetséges kölcsönhatásokról jó képet kapunk, az 1. ábrán megadott jelképes energiamátrix alapján.

Érdeklődésünk a fenti mátrix rezgési részére korlátozódik, ezért a transzlációs és forgó mozgásokkal való kölcsönhatásokat elhanyagoljuk. Ez teljességgel megengedhető a transzlációkra nézve, feltéve, hogy koordinátarendszerünk középpontját a molekula súlypontjába helyezzük. A forgásokkal való kölcsönhatás elhanyagolása azonban közelítést jelent. Ezt a fajta kölcsönhatást a következőkben alkalmazott Eckart-rendszerben minimálisra lehet szorítani.

\* Elhangzott az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1981. jan. 26-i előadói ülésén.



1. ábra

Lehetséges azonban az egyszeres potenciálminimum és a rezgések kis amplitúdójának elvetése, ha a forgásokkal való kölcsönhatásokat figyelembe vesszük. Ez a jelen előadásnak nem tárgya.

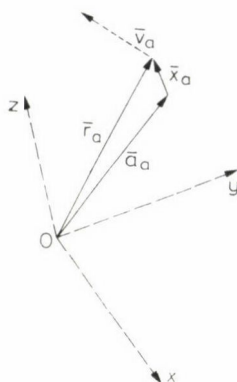
Fő érdeklődésünk most arra irányul, hogy ennek a klasszikus mechanikai problémának a legkönnyebb megoldása érdekében hogyan válasszuk meg koordinátarendszerünket. A molekularezgéseket természetesen kvantummechanikailag kezeljük, viszont tudjuk, hogy az a koordinátarendszer, amely a klasszikus mechanikai problémát egyszerűsíti, ugyancsak egyszerűbbé teszi a kvantummechanikai számításokat is — és a végeredményben adódó frekvenciák mindkét felfogásban azonosak. Ezért áttekintjük azokat a módokat, ahogyan az egyedi atomok mozgását a molekulában leírhatjuk, ebben a vonatkozásban három lehetőség van, ahogy azt az 1. táblázatban feltüntettem:

## 1. táblázat

## Mozgásegyenlet

(i) NEWTON:	$m_a \ddot{\bar{r}}_a = - \frac{\partial V}{\partial \bar{r}_a}$	$V$ : Potenciális energia $m_a$ : Tömeg $\ddot{\bar{r}}_a$ : Gyorsulás $\bar{r}_a$ : Helyzetvektor
(ii) LAGRANGE:	$L = T - V$ $T = T(\dot{\bar{q}}) = \frac{1}{2} \sum_a m_a \dot{\bar{q}}_a^2$ $V = V(\bar{q})$ $\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{q}}} \right) = \frac{\partial L}{\partial \bar{q}}$	$T$ : Kinetikus energia $\bar{q}$ : Általánosított helyzetvektor $\dot{\bar{q}}$ : Idő szerinti derivált
(iii) HAMILTON:	$H = T + V$ $T = T(\bar{p}) = \frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \bar{p}_a^2$ $V = V(\bar{q})$ $\dot{\bar{q}}_a = \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_a}; -\dot{\bar{p}}_a = \frac{\partial H}{\partial \bar{q}_a}$	$\bar{p}$ : konjugált momentum





2. ábra

- i) Felírhatjuk a newtoni mozgásegyenleteket. Ezt bonyolultabb rendszerekre ritkán szokták választani.
- ii) Definiálhatjuk a Lagrange mozgásegyenleteket. Ez esetben  $3N$  számú másodrendű differenciálegyenletet kapunk. Ezt az eljárást a klasszikus mechanikában gyakran követik, mi azonban tudjuk, hogy előbb vagy utóbb át kell térnünk a kvantummechanikai leírásmódra és a klasszikus-kvantum átmenetet a legkönnyebb akkor megtenni, ha
- iii) Megszerkesztjük rendszerünk hamiltoni mozgásegyenleteit. Ekkor  $6N$  számú elsőrendű mozgásegyenletet kapunk.

Az általánosított sebességekkel felállított Lagrange egyenletekről az átmenet, az általánosított momentumokkal felírt hamiltoni egyenletekre a Legendre transzformációval valósítható meg:

$$H = \sum_a p_a \dot{q}_a - L.$$

Mind a Lagrange, mind a Hamilton egyenletek általánosított koordinátákkal operálnak, ez utóbbiakat pedig többféle módon is megválaszthatjuk. Ezenkívül szándékunkban áll a belső mozgásokat (rezgéseket) belső koordináták szerint vizsgálni, azaz a molekulán belüli kötéhosszak és kötésszögek megváltozásai érdekelnek bennünket. Több lehetséges unitér transzformációval találkozzunk így. Elsőként a különböző koordinátarendszerek felhasználását tekintjük a 2. ábrán.

Mivel az egyensúlyi konfigurációt már megállapítottuk, a következő lépés a Descartes-amplitúdóvektorok definíciója, amelyek a pillanatnyi és az egyensúlyi helyzetvektorok vektori különbségei:

$$\bar{X}_a = \bar{r}_a - \bar{a}_a.$$

A molekula atomjainak amplitúdóvektorait a konfigurációs tér egyetlen vektorában egyesítjük (ugyanúgy, mint ahogy most a helyzetvektorokat is egyetlen, konfigurációs térbeli vektorban összesítjük).

Ez a vektor  $3N$  elemű ( $N$  az atomok száma) és mint oszlop mátrix [2] írható fel. (Transzponáltját sormátrixként írjuk fel):

$$X^+ = \{X_1^{(X_1)}, X_2^{(Y_1)}, X_3^{(Z_1)}, X_4^{(X_2)}, \dots, X_{3N}^{(Z_N)}\}.$$

Ezt a vektort gyakorta egyszerűen „Descartes-koordináták”-nak nevezik. Az atomi tömegek négyzetgyökeit ugyancsak egy mátrixban lehet egyesíteni:

$$\mathbf{m}^{1/2} = \text{diag} \{ \sqrt{m_1}, \sqrt{m_1}, \sqrt{m_1}, \sqrt{m_2}, \dots, \sqrt{m_N} \},$$

amely egy  $3N \times 3N$  méretű diagonális mátrix.

Az  $X$  és  $\mathbf{m}^{1/2}$  mátrixok szorzata adja az ún. tömegsúlyozott Descartes-koordinátákat:

$$q = \mathbf{m}^{1/2} X.$$

A Descartes- és belső koordináták közötti transzformáció felírása céljából, az utóbbiakat a Descartes-koordináták szerint sorba fejtjük:

$$R_i = \sum_a \frac{\partial R_i}{\partial X_a} X_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial^2 R_i}{\partial X_a \partial X_b} X_a X_b + \dots$$

A derékszögű (rektilineáris) koordináták közelítésben a fenti sort az első tagnál csonkíthatjuk, és így:

$$R_i = \sum_a B_{ia} X_a, \quad \text{ahol} \quad B_{ia} = \frac{\partial R_i}{\partial X_a}$$

vagy pedig mátrixalgebrai alakban:

$$R = \mathbf{B}X, \quad \text{ill.:} \quad R = \mathbf{B}\mathbf{m}^{-1/2}q.$$

Mármost a rendszer kinetikus energiáját ezen három különböző koordináta-rendszerben kell kifejeznünk. Ezt a 2. táblázat mutatja be.

Konzervatív rendszerekben az általánosított koordinátákkal konjugált momentumok definíciója:

$$\bar{p}_a = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_a}.$$

Így tehát a kinetikus energiát felírhatjuk az  $\dot{r}_a = \bar{v}_a$  mennyiségekkel, vagy pedig a  $\bar{p}_a$  momentumokkal. Ez magyarázza a Descartes és tömegsúlyozott Descartes-koordinátákkal megadott kifejezések levezetését.

A belső koordinátákkal konjugált momentumok szerinti levezetésben egy „trükköt” használunk [3]: a  $p^+$  számítására  $R^+$  szerint differenciálunk, és a következő jelölést alkalmazzuk:  $\partial T / \partial \dot{R}^+ = \pi^+$ .

Az  $A$  és  $B$  mátrix elemeit gyakran hármasként gyűjtjük:

$$G_{ij} = \sum_a m_a^{-1} \bar{s}_{ia} \cdot \bar{s}_{ja}; \quad G_{ij}^{-1} = \sum_a m_a \bar{l}_{ia} \cdot \bar{l}_{ja}; \quad \{\bar{s}_{ia}\} = \{\bar{l}_{ia}\}^{-1}.$$

A potenciális energiát először a belső koordináták szerint fejtjük ki — lásd a 3. táblázatot —,  $V_0$ -t önkényesen nullának választjuk. Relaxációval nem foglalkozunk, és ezért az első deriváltat is zérusnak tekintjük. A harmonikus közelítésben csak a másodfokú kifejezéseket tartjuk meg. A kinetikus és potenciális energiát így mindhárom, eddig tárgyalt koordináta-rendszerben kifejeztük, és ezek alapján felírhatjuk a lagrangi és hamiltoni formákat. Ezeket a 4. táblázatban találjuk meg.

2. táblázat  
Kinetikus energia

Általában

$$T = \frac{1}{2} \sum_a m_a \dot{a}^2 \quad \text{vagy} \quad T = \frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \bar{p}_a^2$$

Sebességekkel való leírás                      Momentumokkal való leírás

Descartes koordináták

$$\dot{x}_a = \dot{X}_a (= \dot{r}_a - \dot{a}_a) \quad P = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}}$$

$$T = \frac{1}{2} \dot{X}^+ \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} \dot{X} \quad = \quad \frac{1}{2} P^+ \mathbf{m}^{-1} P$$

Tömegsúlyozott Descartes koordináták

$$\dot{q} = \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} \dot{X} (q = \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} X) \quad p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}}$$

$$T = \frac{1}{2} \dot{q}^+ \dot{q} \quad = \quad \frac{1}{2} p^+ p$$

Belső koordináták:

$$\dot{X} = \mathbf{A} \dot{R} (\mathbf{B} \mathbf{A} = \mathbf{E}) \quad p^+ = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}^+} = \frac{\partial T}{\partial \dot{R}^+} \cdot \frac{\partial \dot{R}^+}{\partial \dot{q}^+}$$

$$= \pi^+ \cdot \frac{\partial R^+}{\partial q^+} = \pi^+ \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}$$

$$T = \frac{1}{2} \dot{R}^+ \mathbf{A}^+ \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} \mathbf{A} \dot{R} \quad = \quad \frac{1}{2} \pi^+ \mathbf{B} \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}^+ \pi$$

$$= \frac{1}{2} \dot{R}^+ \mathbf{G}^{-1} \dot{R} \quad = \quad \frac{1}{2} \pi^+ \mathbf{G} \pi$$



## 3. táblázat

## Potenciális energia

Belső koordináták:

$$V = V_0 + \sum_i \frac{\partial V}{\partial R_i} R_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} R_i R_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \frac{\partial^3 V}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k} R_i R_j R_k + \dots$$

Mátrixalgebrai forma:

$$V = \frac{1}{2} R + \mathbf{F}R \quad \text{ahol} \quad F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j}$$

Descartes koordináták:

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} X + \mathbf{B} + \mathbf{F}B X \\ &= \frac{1}{2} X + \mathbf{F}^* X \quad \text{ahol} \quad \mathbf{F}^* = \mathbf{B} + \mathbf{F}B \end{aligned}$$

Tömegsúlyozott:

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} q + \mathbf{B} + \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F} \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B} q \\ &= \frac{1}{2} q + \mathbf{F}^q q \quad \text{ahol} \quad \mathbf{F}^q = \mathbf{B} + \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F} \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B} \end{aligned}$$

## 4. táblázat

Lagrange függvény	Hamilton függvény
<p>Descartes koordináták</p> $L = \frac{1}{2} (\dot{X} + \mathbf{m} \dot{X} - X + \mathbf{F}^* X)$	$H = \frac{1}{2} (P + \mathbf{m}^{-1} P + X + \mathbf{F}^* X)$
<p>Tömegsúlyozott Descartes koordináták:</p> $L = \frac{1}{2} (\dot{q} + \dot{q} - q + \mathbf{F}^q q)$	$H = \frac{1}{2} (p + p + q + \mathbf{F}^q q)$
<p>Belső koordináták:</p> $L = \frac{1}{2} (\dot{R} + \mathbf{G}^{-1} \dot{R} - R + \mathbf{F}R)$	$H = \frac{1}{2} (\pi + \mathbf{G} \pi + R + \mathbf{F}R)$

A háromféle koordinátarendszer közül a Lagrange-, ill. Hamilton-függvényekre nyilvánvalóan a tömegsúlyozott Descartes-koordináták esetén kapjuk a legegyszerűbb kifejezéseket, ezért a továbbiakban erre a koordinátaegyüttesre korlátozzuk figyelmünket.

A Lagrange-i alakból a mozgásegyenletek a következőképpen írhatók fel:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

$$\frac{dt}{d} (\dot{q}) - \mathbf{F}^q q = \ddot{q} - \mathbf{F}^q q = 0.$$

Ez egy  $3N$  tagú differenciálegyenlet rendszer. Megoldásával a normálkoordináta analízist voltaképpen elvégeztük. Éppen ezekből, a számítások egyszerűsítése érdekében, ezen a helyen szokás — kissé talán önkényesen — bevezetni a normálkoordinátákat. A normálkoordináták definíciója az alábbiak szerint a tömegsúlyozott Descartes-koordináták lineáris kombinációja:

$$Q = \mathbf{I}q.$$

A normálkoordinátákban kifejezett kinetikus energia továbbra is tiszta kvadratikussá alakul:

$$2T = \dot{Q} + \dot{Q}$$

illetőleg a felhasználásukkal a potenciális energia képletében az  $\mathbf{F}^q$  mátrixot egy diagonális  $\Lambda$  mátrix helyettesíti:

$$2V = Q + \Lambda Q.$$

Normálkoordinátákkal a Lagrange egyenlet alakja:

$$\ddot{Q} - \Lambda Q = 0,$$

amelyből kiszámíthatók az egyedi normálkoordináták:

$$\ddot{Q}_k - \lambda_k Q_k = 0.$$

A fenti egyenlet gyökei (a normálrezgések) az alábbi alakúak:

$$Q_k = A_k \cos(2\pi\nu_k t + \varphi_k)$$

A gyökök  $A_k$  amplitúdójú,  $\nu_k$  frekvenciájú és  $\varphi_k$  fázisú harmonikus rezgések.

Felvetődik a kérdés, mi történik akkor, ha  $\mathbf{F}^q$  diagonalizálását végezzük el? Ez a mátrix ugyanis kvadratikussá és szimmetrikussá, így tehát a szokványos eljárásokkal diagonalizálható.

A létrejövő diagonális mátrixot  $\Lambda^*$ -gal jelöljük, míg ortonormális sajátvektorait  $\mathbf{I}^*$ -gal.

Először is a legrangli mozgásegyenleteket balról megszorozzuk  $\mathbf{I}^*$ -gal:

$$\mathbf{I}^* \ddot{q} - \mathbf{I}^* \mathbf{F}^q q = \mathbf{I}^* 0 = 0.$$

Ha most bevezetjük az  $\mathbf{E} = \mathbf{1}^* + \mathbf{1}^*$  mátrixot, akkor:

$$\mathbf{1}^* \bar{q} - \mathbf{1}^* + \mathbf{1}^* q = 0.$$

Így tehát,

$$\mathbf{1}^* \bar{q} - \Lambda^* \mathbf{1}^* q = 0.$$

Azaz, az  $\mathbf{1}^*$  vektorok azonosak a normálkoordináták definíciójára korábban felhasznált transzformációs  $\mathbf{1}$  mátrixszal. Más szóval elvégezhetjük a teljes normálkoordináta analízist anélkül, hogy magukról a normálkoordinátákról bármit is tudnánk. Mindössze a belső koordinátákra alapozott molekulaszervezetet és a harmonikus erőállandókat kell ismernünk.

Az analízist tömegsúlyozott Descartes-koordinátákkal végezzük el, a normálkoordináták transzformációs mátrixsza  $\mathbf{F}$ -i diagonalizálásánál automatikusan előáll; és — tekintve, hogy a különböző alapkoordináták közötti transzformációkat ismerjük — eredményeinket tetszés szerinti koordinátarendszerben kifejezhetjük.

A Descartes-koordináták az atomok tényleges, háromdimenziós mozgását mutatják be, így az  $X$ -re való transzformáció nyilvánvalóvá teszi, hogy a klasszikus normálkoordináták olyan mozgásoknak felelnek meg, amelyekben az atomok azonos frekvenciával és azonos fázisban oszcillálnak.

Úgy gondolom, ezen a ponton érdemes egyetlen diagramon ábrázolnunk a szóban forgó transzformációkat. Ezt a 3. ábrán tettem meg, amely egyben azt is bemutatja, hogy a transzformációk között milyen kapcsolat van.

A belső koordinátákban elvégzendő számítások menetének illusztrálására, a szokásos Wilson-féle GF módszer bemutatására definiáljuk a következő transzformációt:

$$\mathbf{L} = \mathbf{Bm}^{-1/2} \mathbf{1}^+, \text{ így:}$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{LQ} \quad (\text{a } q = \mathbf{1}^+ \mathbf{Q} \text{ összefüggés megfelelője})$$

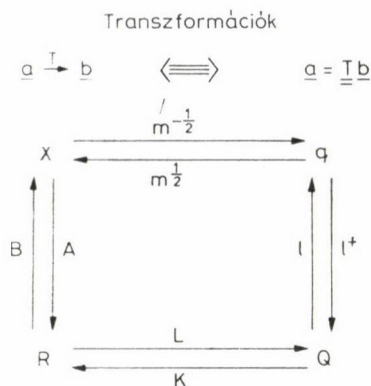
Kis amplitúdójú rezgésekre  $\mathbf{L}$  úgy tekinthető, mint a belső koordináták első deriváltja a normálkoordináták szerint:

$$L_{ik} = \frac{\partial R_i}{\partial Q_k}.$$

$\mathbf{L}$  ugyancsak az a transzformációs mátrix, amely  $\mathbf{F}$ -et diagonalizálja:

$$\begin{aligned} \mathbf{1F}^q \mathbf{1}^+ &= \Lambda \\ \mathbf{1m}^{-1/2} \mathbf{B}^+ \mathbf{FBm}^{-1/2} \mathbf{1}^+ &= \Lambda \\ \mathbf{L}^+ \mathbf{FL} &= \Lambda. \end{aligned} \quad (1)$$





Példa:

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad \underline{R} &= \underline{I} \underline{Q} \\ \text{(ii)} \quad \underline{R} &= \underline{B} \underline{X} = \underline{B} \underline{m}^{-1/2} \underline{q} = \underline{B} \underline{m}^{-1/2} \underline{I}^+ \underline{Q} \\ \Rightarrow \underline{L} &= \underline{B} \underline{m}^{-1/2} \underline{I}^+ \end{aligned}$$

3. ábra

A  $\mathbf{G}$  mátrixot már előbb definiáltuk:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{m}^{-1/2} \mathbf{m}^{-1/2} \mathbf{B}^+$$

és az egységmátrix ( $\mathbf{E} = \mathbf{I} + \mathbf{I}$ ) behelyettesítésének megszokott fogásával az alábbi eredmény kapható:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{m}^{-1/2} \mathbf{I} + \mathbf{I} \mathbf{m}^{-1/2} \mathbf{B}^+ = \mathbf{L} \mathbf{L}^+. \quad (2)$$

Így tehát a normálkoordináta analízis problémája egyszerűen abból áll, hogy  $\mathbf{F}$  és  $\mathbf{G}$  (vagy  $\mathbf{B}$ ) mátrixokból elő kell állítsuk az  $\mathbf{L}$  és  $\mathbf{\Lambda}$  mátrixokat. A megfelelő transzformációk az (1) és (2) egyenletekben találhatóak.

A feladat a a szokványos saját értékprobléma, amelyet a következőképpen lehet megoldani.

Első lépésben az (1) egyenletet balról szorozzuk  $\mathbf{L}$ -lél:

$$\mathbf{L} \mathbf{L}^+ \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{L} \mathbf{A}$$

$$\mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{L} \mathbf{A}.$$

Ez az egyenlet  $3N-6$  komponensre választható szét, mindegyik ilyen egyenlet egy oszlopnak felel meg, az alábbi mátrixszorzatban:

$$\mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L}_k = \mathbf{L}_k \mathbf{\Lambda}_k = \lambda_k \mathbf{L}_k$$

vagy

$$(\mathbf{G} \mathbf{F} - \lambda_k \mathbf{E}) \mathbf{L}_k = \mathbf{0}.$$

A fenti egyenlet nem-triviális megoldásait az alábbi, szekuláris egyenlet megoldásával kaphatjuk:

$$|\mathbf{GF} - \lambda\mathbf{E}| = 0,$$

ahol valódi megoldásokat akkor kapunk, ha egy  $L_k$  — amely valamely  $\lambda_k$ -nak felel meg — kielégíti az (1) és (2) egyenleteket.

A fenti módszer nem túlságosan ajánlatos, ugyanis a  $\mathbf{G}$  és  $\mathbf{F}$  mátrixok szorzata nem szimmetrikus. Ezt a nehézséget úgy kerülhetjük el, hogy az  $\mathbf{L}$  mátrixot az alábbi módon bontjuk fel:

$$\mathbf{L} = \mathbf{V}\mathbf{W},$$

ahol  $\mathbf{W}$  kvadratikus és ortonormális kell legyen, és  $\mathbf{V}$  méretei meg kell egyezzenek  $\mathbf{L}$  méreteivel. Így:

$$\mathbf{G} = \mathbf{L}\mathbf{L}^+ = \mathbf{V}\mathbf{W}\mathbf{W}^+\mathbf{V}^+ = \mathbf{V}\mathbf{V}^+$$

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{L}^+\mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{W}^+\mathbf{V}^+\mathbf{F}\mathbf{V}\mathbf{W} = \mathbf{W}^+\mathbf{F}\mathbf{W}.$$

A  $\mathbf{V}$  mátrixra vonatkozó követelmények egyáltalán nem specifikusak, azt a formát célszerű választani, amely a probléma szempontjából a legkönnyebben kezelhető. Ez pedig a háromszög mátrix forma[4].  $\mathbf{F}^V$  szimmetrikus és a szokványos eljárásokkal diagonalizálható. A sajátvektorokból épül fel  $\mathbf{W}$ .

Feltehetjük persze a kérdést; mindez nem is annyira különbözik  $\mathbf{F}^Q$  felállításától, és az  $\mathbf{L}$  mátrix meghatározásától, miért szükséges hát mindez a többletmunka? A válasz az, hogy a molekulaszimmetria felhasználásakor mind az  $\mathbf{F}$ , mind pedig a  $\mathbf{G}$  mátrixok szimmetriablokkokra bomlanak fel — a pontcsoport irreducibilis ábrázolásainak megfelelően. A belső koordináták felhasználásakor a translációk és a forgások hiányzanak, úgyhogy a szimmetriablokkok gyakran kis méretűek és így könnyen kezelhetők. Csak a nagy elektronikus számítógépek hozzáférhetősége teszi a normálkoordináta analízis formailag legegyszerűbb eljárásait gyakorlatilag is a legegyszerűbbekké [5].

### Összefoglalás

A harmonikus rezgések klasszikus modelljét három alaprendszerben vizsgáljuk: a Descartes-koordináták, a tömegsúlyozott Descartes-koordináták és a belső koordináták rendszerében. A lagrangé és hamiltoni mozgásegyenleteket mindhárom bázisvektor-szetben kifejezzük. Tekintve, hogy a Lagrange-függvény (és a Hamilton-függvény is) a tömegsúlyozott Descartes koordinátarendszerben jóval egyszerűbb alakú, a mozgásegyenleteket ebben a bázisban állítjuk fel, és a normálkoordinátákat egy transzformációval fejezzük ki. Ez a számítási mód jóval egyszerűbb, mint a belső koordinátákban végrehajtott számítások. Hátránya (amely a gyors számítógépek idejében már nem is hátrány) az, hogy egy  $3N \times 3N$  méretű mátrixot kell diagonális alakra hozni, a rezgési frekvenciák kiszámítására.

### Summary

The classical model for harmonic vibrations is examined in three basis systems: Cartesian coordinates, mass weighted Cartesian coordinates and Internal coordinates. The Lagrangian and the Hamiltonian are expressed with all three sets of basisvectors. Because the Lagrangian (as well as the Hamiltonian) is much simpler in mass weighted Cartesian coordinates, the equations of motion are solved for this basis set and the transformation to normal coordinates is carried out. This calculation is formally much simpler than the calculation in Internal coordinates. The drawback (which has been removed by the advance of rapid electronic computers) is that fact that a  $3N \times 3N$  matrix must be diagonalized in order to obtain the vibrational frequencies.

### IRODALOM

1. Pl.: E. B. WILSON, J. C. DECIUS, P. C. CROSS: *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955; L. A. WOODWARD: *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*, Clarendon Press, Oxford, 1972.
2. S. J. CYVIN: *Molecular Vibrations, Coriolis Coupling and Centrifugal Distortion: Basic Concepts*; G. O. SØRENSEN: *Derivation of the Vibration-Rotation Hamiltonian by Matrix Methods*, (S. J. CYVIN, Szerk.), *Molecular Structure and Vibrations*, Elsevier, Amsterdam, 1972.
3. G. O. SØRENSEN: *A new Approach to the Vibration-Rotation Hamiltonian of Non-rigid Molecules*, Invited Paper, MW + ED Conference, Tübingen, 1977.
4. G. O. SØRENSEN: *J. Mol. Spectrosc.*, **36**, 359 (1970).
5. D. CHRISTEN: *Least squares Refinement of Valence Force constants without use of Molecular Symmetry*, *J. Mol. Struct.*, **48**, 101 (1978).

Fordította: NEMES LÁSZLÓ





## ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

# A KOPOLIMERIZÁCIÓS REAKCIÓKÉPESSÉGI ÁLLANDÓK MEGHATÁROZÁSÁRA ALKALMAZOTT LINEÁRIS MÓDSZEREK ANALÍZISE, V.

## A KÍSÉRLETEK TERVEZÉSE

TÜDŐS FERENC\*

levelező tag

KELEN TIBOR

a kémiai tudományok doktora

(\*ELTE Kémiai Technológia Tanszék, 1088 Budapest, Múzeum krt. 6—8., és  
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59;  
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59.)

Érkezett 1981. március 17-én

### Bevezetés

Cikksorozatunk előző részeiben [1, 2] olyan módszert ismertettünk a kopolimerizációs állandók meghatározására, amely lineáris és grafikus jellege folytán különösen előnyös a kétparaméteres kopolimerizációs modell adekvát-ságának eldöntésére. A közelmúltban magadtuk a módszerrel meghatározott kopolimerizációs állandók konfidencia intervallumainak számítási eljárását is [3]. Nagyszámú karbokationos kopolimerizációs rendszer irodalomban publikált adatainak felülvizsgálatát végeztük el [4, 5]. Megállapítható volt, hogy ugyanannyi kísérleti adathból, ugyanolyan mérési pontosság esetén eltérő pontosságú kopolimerizációs paraméterek határozhatók meg, attól függően, hogy a kopolimerek összetételét milyen monomer-elegy összetételeknél vizsgáljuk. Ugyancsak a monomer-elegy összetételének megfelelő kiválasztása szükséges ahhoz, hogy a kísérleti adatok alapján az adekvátság eldönthető legyen.

Bár a kísérlettervezés fontosságára már BEHNKEN [6], továbbá TIDWELL és MORTIMER [7, 8] korábban rámutatott, az általuk javasolt ún. két-pontos tervezési módszer nem tekinthető kielégítő megoldásnak, talán ezért sem terjedt el a gyakorlatban. Mivel a kísérletezők jelenlegi gyakorlata messze-menően nem kielégítő, e dolgozatunkkal kívánunk hozzájárulni a kísérletek optimális megtervezéséhez.

### A kísérlettervezés célja

Egy experimentálisan még nem ellenőrzött biner kopolimerizációs rendszer vizsgálata során soha nem lehetünk biztosak abban, hogy a rendszer viselkedése adekvát módon leírható-e a kétparaméteres, azaz a legegyszerűbb kopolimerizációs modellel. Az eltérő viselkedésnek igen sokféle oka lehet, ezek egy részét (pl. penultimate hatás, komplex- vagy sóképződés stb.) [1]-ben már részleteztük. Ezért egy körültekintő kopolimerizációs vizsgálatnál meg kell követelnünk, hogy a kísérleti adatok:

1. Alkalmassak legyenek a kopolimerizációs modell adekvátságának eldöntésére,
2. tegyék lehetővé  $r_1$  és  $r_2$  értékének azonos, elfogadhatóan kis hibával történő meghatározását.

A kísérletek megtervezésére azért van szükség, hogy ezen feltételeket teljesíthessük, méghozzá minimális számú kísérlettel.

A kétpontos tervezés, illetve az iteratív kétpontos tervezési módszer [6, 7] tulajdonképpen 2 pontra redukálja az adekvátság vizsgálatát. Ez analóg a lineáris becslés elméletének eljárásával, tehát azzal az esettel, amikor a probléma linearitása, per definitionem adott, és így az adekvátság kérdése fel sem merül. Miután ez a fentiek szerint az esetek nagy részében [5] nincs garantálva, a kétpontos kísérlettervezési módszer általában nem alkalmazható, és helyette olyat kell kidolgozni, amely az adekvátság kérdésében is egyértelmű állásfoglalást tesz lehetővé. Értelemszerűen a kísérlettervezéshez bizonyos előzetes információkra van szükség; a továbbiakban ismertetésre kerülő eljárás az  $r_1$  és  $r_2$  paraméterek értékére, valamint a polimerösszetétel meghatározásának a hibájára vonatkozó közelítő információk meglétét tételezi fel.

### A javasolt tervezési módszer

#### 1. Az adekvátság eldöntése

A kétparaméteres kopolimerizációs modell adekvát voltának az eldöntése a K-T transzformáció linearitásának megítélése alapján történik. Ezt grafikus kiértékelés esetén nagymértékben megkönnyíti, ha az  $n$  kísérleti pont szimmetrikusan és ekvidisztánsan helyezkedik el az ábrán.

A pontok szimmetrikus elhelyezése azt jelenti, hogy

$$\xi_i = 1 - \xi_{n-i+1} \quad (1)$$

( $1 \leq i \leq n$ ), az ekvidisztáns elhelyezése pedig:

$$\Delta\xi = \xi_{i+1} - \xi_i = \text{konst.} \quad (2)$$



A (2) és (3) feltétel teljesítése azzal a következménnyel jár, hogy

$$\Sigma \xi_i = \Sigma (1 - \xi_i) = \frac{n}{2}, \quad (3)$$

illetve

$$\Sigma \xi_i^2 = \Sigma (1 - \xi_i)^2. \quad (4)$$

## 2. Az egyenlő hibák következménye

Mint korábbi vizsgálatok során kiderült (lásd pl. [7, 8]), az egy adott mérésorozathból számított  $r_1$  és  $r_2$  érték hibája egymástól nagyon különböző lehet, nem megfelelő kísérlettervezés esetén. Ezt a helyzetet tovább rontja egy nem megfelelő kiértékelési procedúra [6–8, 1]; ismert példája ennek a Fineman és Ross [9] által bevezetett linearizálás. Kopolimerek összetételének megbízható tervezéséhez, a kémiai reakcióképesség különböző elméleteinek kidolgozásához azonban az a kívánatos, hogy az adatbázis — a kopolimerizációs paraméterek értékhalma — megközelítően azonos megbízhatóságú elemekből tevődjön össze. Ez azt jelenti, hogy a jól tervezett kísérletnél meg kell követelni, hogy a kísérleti adatokból az  $r$  értékek közel azonos relatív hibával adódjanak:

$$\frac{\Delta r_1}{r_1} = \frac{\Delta r_2}{r_2}. \quad (5)$$

Mint azt [3]-ban kimutattuk, a kopolimerizációs állandók 95%-os konfidencia intervallumai a következő kifejezésekkel adhatók meg:

$$\Delta r_1 = \pm t_{0,95}(n-2) \sqrt{\frac{S_{\min}^2}{n-2} \frac{\Sigma(1-\xi_i)^2}{D}} \quad (6)$$

$$\Delta r_2 = \pm \alpha t_{0,95}(n-2) \sqrt{\frac{S_{\min}^2}{n-2} \frac{\Sigma \xi_i^2}{D}}, \quad (7)$$

ahol  $S_{\min}^2$  a maradék négyzetösszeg minimális értéke:

$$S^2 = \Sigma \left[ \eta_i - r_1 \xi_i + \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi_i) \right]^2 \quad (8)$$

és

$$D = \Sigma \xi_i^2 \Sigma (1 - \xi_i)^2 - [\Sigma \xi_i (1 - \xi_i)]^2 \quad (9)$$

$t_{0,95}(n-2)$  pedig a Student-eloszlás táblázatos értéke  $n$  adatra, 0,95 valószínűségi szint esetén.

Értelemszerűen a (6) és a (7) összefüggések invariánsak a monomerek átindexelésére; ezt az biztosítja, hogy az átindexelés miatt  $S_{\min}^2$  értéke megváltozik:  $S_{\min}^2(2,1) \rightarrow \alpha^2 S_{\min}^2(1,2)$

Az adekvátság megítélése céljából elharátozott (3) és (4) összefüggések teljesülése azt eredményezi, hogy a (6) és a (7) összefüggésből a következő egyenlőség adódik:

$$\Delta r_2 = \alpha \Delta r_1, \quad (10)$$

vagyis, az (5) összefüggésbe helyettesítve

$$\frac{\Delta r_1}{r_1} = \frac{\alpha \Delta r_1}{r_2}, \quad (11)$$

amiből, egyszerűsítéssel:

$$\alpha = \frac{r_2}{r_1}. \quad (12)$$

Azt az eredményt kaptuk tehát, hogy a kísérletsorozat akkor van jól tervezve, ha az adatokból számítható  $\alpha_{\text{exp}}$ , amelynek értéke mint ismeretes [1]:

$$\alpha_{\text{exp}} = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}} \quad (13)$$

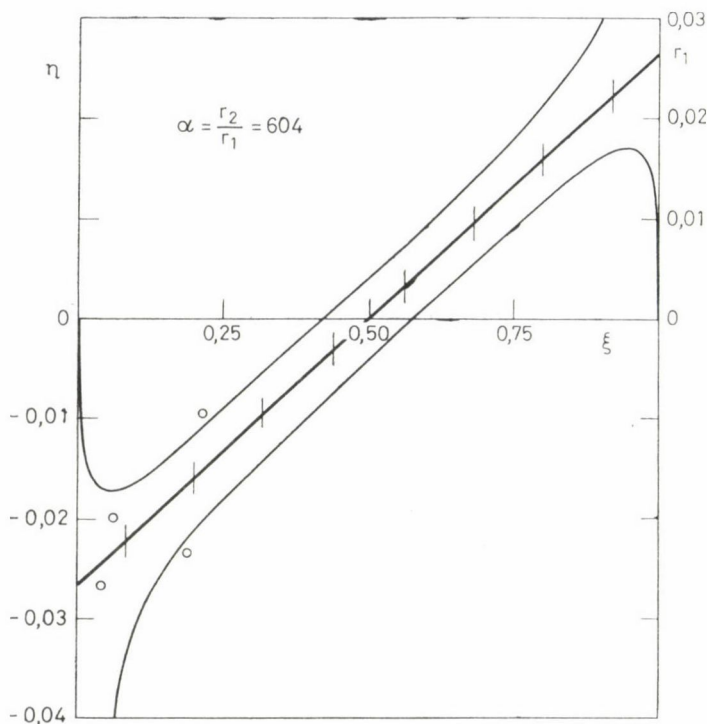
megegyezik a (12) egyenlet által definiált elméleti  $\alpha$  értékkel.

### 3. A „lehetőleg kis hiba” követelménye

A kopolimer összetételi adatok az experimentátor minden igyekezete ellenére is csak bizonyos hibával terhelve határozhatók meg. A szisztematikus hibák felismerése igen nehéz és általában nem küszöbölhető ki; ezért a szisztematikus hibák figyelembevételével a kísérlettervezésnél nem foglalkozunk. Az analízist terhelő véletlenszerű hibák közül az állandó abszolút hiba ( $\pm \Delta = \text{konst}$ ) esetét fogjuk tárgyalni (az állandó relatív hiba esete legtöbb vonatkozásban nem tér el lényegesen ettől).

Mint az 1. ábrán látható számítási eredmények mutatják, az  $\eta-\xi$  diagramon a pontos összetételi adatoknak megfelelő elméleti egyenes alatt, illetve felett ( $+\Delta$ , illetve  $-\Delta$  eltérésnek megfelelően) olyan hibakontúr alakul ki, amely az ábra két szélén tölcészerűen kiszélesedik. Kimutatható, hogy az  $\alpha$  (12) szerinti megválasztása esetén a konturgörbék a  $\xi = 0,5$ ,  $\eta = 0$  pontra nézve középponti szimmetriájúak.

A lineáris becslés elmélete szerint egy egyenes 2 paramétere akkor határozható meg maximális pontossággal, ha a pontok a lehető legtávolabbra helyezkednek el egymástól. Ezért az lenne kívánatos, hogy  $\xi$  szélső értékei



1. ábra. KT diagram, valamint a  $\Delta = \pm 0,03$  analitikai hibának megfelelő hibakontúrok  $r_1 r_2 = 0,3$  esetén,  $\alpha = r_2/r_1$  választás mellett. Az ábrán  $\xi_{\min}$  értékét is feltüntettük

( $\xi_{\min}$  és  $\xi_{\max}$ ) minél jobban megközelítsék a  $\xi = 0$  és a  $\xi = 1$  határokat. Másrészt az analízis hibája annál nagyobb pontatlanságot okoz, minél extrémebb összetételű kopolimert vizsgálunk: a hibatölcsér a  $\xi = 0$  és a  $\xi = 1$  értékek közelében rohamosan szélesedik ki.

E dilemmát azzal a kompromisszummal oldhatjuk fel, hogy  $\xi_{\min}$  és  $\xi_{\max}$  értékeit úgy választjuk meg, hogy azok a kontúrgörbék extrémumai által kijelölt szakaszon belül maradjanak. Megfelelő közelítés erre az  $\alpha = r_2/r_1$  választás esetén:

$$\xi_{\min} = 1 - \xi_{\max} = \frac{\sqrt{2r_1 r_2 \Delta} + \Delta}{2 + 2\sqrt{2r_1 r_2 \Delta} + \Delta} \quad (14)$$

ahol  $\Delta$  a polimer összetétel móltörtben kifejezett értékének hibája. Figyelemre méltó, hogy  $\xi_{\min}$  értéke  $r_1$  és  $r_2$  egyedi értékétől nem, csak szorzatuktól függ. Az analízis hibájának csökkentésével az intervallum szélesíthető, minthogy

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \xi_{\min} = 0. \quad (15)$$



4. *A kísérletek száma*

Optimálisan akkor kísérletezünk, ha a paraméterek kívánt pontossága meghatározásához szükséges számú — tehát sem feleslegesen sok, sem túl kevés — kísérletet végzünk. Jelöljük  $\delta$ -val a paraméterek kívánt adekvát-ságát:

$$\delta = \frac{\Delta r}{r} = \sqrt{\frac{\Delta r_1}{r_1} \frac{\Delta r_2}{r_2}} \quad (16)$$

akkor (6) és (7) szerint,  $\alpha = r_2/r_1$  választás esetén, a (4) egyenlőség figyelembe-vételével:

$$\delta^2 r_1^2 = t_{0,95}^2 (n-2) \frac{S_{\min}^2}{n-2} \frac{\Sigma \xi_i^2}{D} \quad (17)$$

Ha meg kívánjuk határozni a kopolimerizációs paraméterek megkívánt  $\delta$  pon-tosságú meghatározásához szükséges mérések számát, akkor ezt (17) alapján végezhetjük el. A (17) jobb oldalán szereplő mennyiségek, mint részletesebb számításokkal kimutatható, rendre az alábbiak szerint függenek a mérések számától:

$$\Sigma \xi_i^2 = \frac{n(n+1)}{3(n-1)} \left[ \frac{2n-1}{2(n+1)} - \xi_{\min} \cdot \xi_{\max} \right] \quad (18)$$

$$D = \frac{n^2(n+1)}{12n-1} [1 - 4 \cdot \xi_{\min} \cdot \xi_{\max}] \quad (19)$$

$S_{\min}^2$  pedig jól közelíthető az analitikai hibák négyzetösszegével:

$$S_{\min}^2 \cong 4n\Delta^2 r_1^2 \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^2 \quad (20)$$

Fentiekkel:

$$\delta^2 = t_{0,95}^2 (n-2) \frac{16\Delta^2}{n-2} \frac{\frac{2n-1}{2(n+1)} - \xi_{\min} \cdot \xi_{\max}}{1 - 4 \cdot \xi_{\min} \cdot \xi_{\max}} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^2 \quad (21)$$

amiből  $n$  értéke kifejezhető:

$$n = 2 + t_{0,95}^2 (n-2) \frac{16\Delta^2}{\delta^2} \frac{\frac{2n-1}{2(n+1)} - \xi_{\min} \cdot \xi_{\max}}{1 - 4 \cdot \xi_{\min} \cdot \xi_{\max}} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^2 \quad (22)$$

Az ebben a kifejezésben szereplő  $t_{0,95}(n-2)$  Student-eloszlás  $n$ -függését táblá-zatosan szokás megadni. Határértéke:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} t_{0,95}(n-2) = 1,96 \quad (23)$$

Numerikus számítások szerint a (22)-ben szereplő függvény aszimptótája  $n \geq 5$  esetén jól közelíthető a következő összefüggéssel:

$$n = 3,5 + \frac{60\Delta^2}{\delta^2} \frac{1 - \xi_{\min} \cdot \xi_{\max}}{1 - 4 \cdot \xi_{\min} \cdot \xi_{\max}} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^2 \quad (24)$$

Mint az a (22) egzakt összefüggésből kitűnik, abszolút pontos mérések esetén ( $\Delta = 0$ )  $n = 2$  adódik, ami triviális. Ennyi mérés a 2 paraméter meghatározására ilyenkor elvileg elég is, az adekvátság eldöntését azonban nem teszi lehetővé. Megítélésünk szerint az adekvátság megítélésére 5–6 mérési adatra a legpontosabb mérések esetén is szükség van, még akkor is, ha a (24) közelítő összefüggés ennél kisebb számú mérést ad.

Ha viszont a (24) összefüggés alapján  $n > 20$  érték adódik, akkor az arra mutat, hogy az adott  $r_1$ ,  $r_2$  és  $\Delta$  értékhármassal irreális pontossági követelményt támasztottunk. Realisztikusabb  $n$  nyerése céljából ilyenkor vagy a  $\delta$  pontossági követelményeiből kell engednünk, vagy az analízis pontosságát kell fokoznunk, azaz törekednünk kell  $\Delta$  csökkentésére. Ez különben is nagyon hatásos módszer, mert  $n$  négyzetesen függ az analitikai hiba nagyságától.

### 5. A monomer összetétel számítása

A mérések számának meghatározása után,  $\xi_{\min}$  ismeretében kiszámíthatók a KT ábrázolás azon  $\xi_i$  abszcissza értékei, amelyekhez tartozó monomerelegy összetételeknél kísérleteket kell végeznünk:

$$\xi_i = \xi_{\min} + (i - 1)\Delta\xi, \quad (25)$$

ahol

$$\Delta\xi = \frac{\xi_{\max} - \xi_{\min}}{n - 1} = \frac{1 - 2\xi_{\min}}{n - 1}. \quad (26)$$

A 2 monomer móltörtjei ( $\chi_i$ ) a kiindulási monomerelegyekben a

$$a\chi_i^2 + b\chi_i + c = 0 \quad (27)$$

másodfokú egyenlettel számíthatók, amelynek együtthatói:

$$a = (r_1 + r_2 - 2r_1 r_2) \xi_i - r_1 (1 - r_2) \quad (28)$$

$$b = r_1 (2 - r_2) - 2r_1 (1 - r_2) \xi_i \quad (29)$$

$$c = -r_1 (1 - \xi_i) \quad (30)$$

Az 1. táblázatban példaként bemutatjuk ( $n = 7$  és  $\Delta = 0,015$ )  $\xi_i$  és  $\chi_i$  értékeit, különböző  $r_1$  és  $r_2$  paraméterek esetén.

## I. táblázat

A KT ábrázolás abszcisszáinak ( $\xi_1$ ) és a monomerelegyek összetételeinek (a 2 komponens móltörtjének,  $\chi_1$ ) értékei, különböző  $r_1$  és  $r_2$  paraméterek esetén ( $n = 7$ ,  $\Delta = 0,015$ )

$r_1$	$r_2$	a	$\chi_1$ $\xi_1$	$\chi_2$ $\xi_2$	$\chi_3$ $\xi_3$	$\chi_4$ $\xi_4$	$\chi_5$ $\xi_5$	$\chi_6$ $\xi_6$	$\chi_7$ $\xi_7$
0.01	0.01	1.	0.9203 0.0083	0.6886 0.1722	0.5851 0.3361	0.5000 0.5000	0.4149 0.6639	0.3114 0.8278	0.0797 0.9917
0.01	0.1	10.	0.7850 0.0101	0.4150 0.1734	0.3097 0.3367	0.2403 0.5000	0.1822 0.6633	0.1235 0.8266	0.0267 0.9899
0.01	1.	100.	0.5359 0.0158	0.1899 0.1772	0.1263 0.3386	0.0909 0.5000	0.0647 0.6614	0.0409 0.8228	0.0086 0.9842
0.01	10.	1000.	0.2675 0.0328	0.0776 0.1886	0.0462 0.3443	0.0307 0.5000	0.0202 0.6557	0.0117 0.8114	0.0027 0.9672
0.1	0.1	1.	0.9203 0.0158	0.7010 0.1772	0.5912 0.3386	0.5000 0.5000	0.4088 0.6614	0.2990 0.8228	0.0797 0.9842
0.1	1.	10.	0.7850 0.0328	0.4570 0.1886	0.3261 0.3443	0.2403 0.5000	0.1712 0.6557	0.1062 0.8114	0.0267 0.9672
0.1	10.	100.	0.5359 0.0797	0.2620 0.2198	0.1510 0.3599	0.0909 0.5000	0.0532 0.6401	0.0274 0.7802	0.0086 0.9203
1.	1.	1.	0.9203 0.0797	0.7802 0.2198	0.6401 0.3599	0.5000 0.5000	0.3599 0.6401	0.2198 0.7802	0.0797 0.9203
1.	10.	10.	0.7850 0.1809	0.6202 0.2873	0.4275 0.3936	0.2403 0.5000	0.1181 0.6064	0.0577 0.7127	0.0267 0.8191
10.	10.	1.	0.9203 0.3189	0.8687 0.3792	0.7591 0.4396	0.5000 0.5000	0.2409 0.5604	0.1313 0.6208	0.0797 0.6811

## 6. A követendő eljárás

Az előzőekben részletesen tárgyalt elvek alapján egy biner kopolimerizációs rendszer tanulmányozásához szükséges kísérleteket az alábbiak szerint tervezhetünk meg:

a) össze kell gyűjteni és kritikusan értékelni a kiindulási információkat, azaz meg kell becsülni az analízis  $\Delta$  hibáját, valamint az  $r_1$  és  $r_2$  paraméterek közelítő értékét. Az utóbbiakat vagy a meglévő irodalomból vesszük, vagy néhány előkísérletet végzünk a meghatározásukra.

b) A rendszer közelítő paraméterei, az analízis lehetőségei, valamint esetleges egyéb kísérleti bonyodalmak mérlegelése alapján el kell határozni a paraméterek elérni kívánt pontosságát, azaz  $\delta$  értékét.

c) Számoljuk ki  $\xi_{\min}$  értékét (14) szerint és  $n$  értékét (24) alapján. Ha  $n < 5$  értéket kaptunk, végezzünk  $n \geq 5$  mérést. Ha  $n > 20$ , akkor vizsgáljuk meg  $n$  csökkentésének lehetőségét a (24) összefüggés alapján.



d) Számoljuk ki  $\xi_i$  értékeit a (25–26),  $\chi_i$  értékét a (27–30) összefüggések felhasználásával.

e) Végezzük el a tervezett kísérleteket, értékeljük ki az adatokat és ellenőrizzük le a  $\delta = \frac{\Delta r}{r}$  pontossági kívánalom teljesülését. Ha nem értük el a kívánt pontosságot, akkor elsősorban az analízis hibájának a csökkentésével, a kopolimerminták gondosabb előkészítésével, vagy pontosabb elemzésével javíthatjuk az eredményt. Ha ezekkel a fogásokkal sem értük el a kívánt pontosságot, akkor a mintaszám növelésére további, analóg módon tervezett kísérletet kell végeznünk.

### A tervezés „jósági tényező”-je

A kopolimerizációs összetételei egyenlet levezetése óta eltelt közel 4 évtizedben sok ezer biner kopolimerizációs rendszer vizsgálatát publikálták. E vizsgálatok szinte kivétel nélkül nem kísérlettervezés alapján készültek. Részletes retrospektív vizsgálataink [4, 5, 10] ennek ellenére azt mutatták, hogy az irodalomban publikált anyag jelentős része értékes információkat tartalmaz. A meglévő kopolimerizációs irodalom kritikai átvizsgálása és megbízható paraméterek nyerése az irodalmi adatok újraértékelése alapján alapvető tudományos érdek.

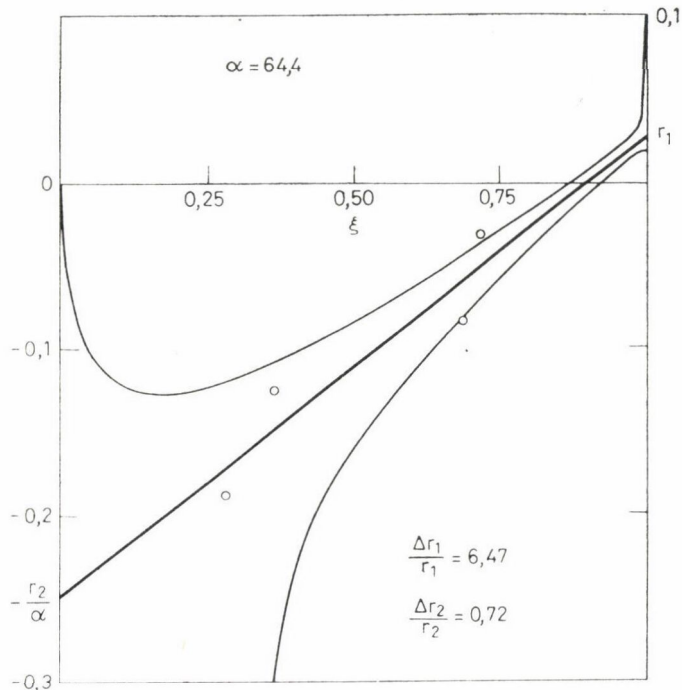
Annak utólagos megítéléséhez, hogy a publikált adatok, a kísérlettervezés hiánya ellenére mennyire használhatók a fenti újraértékelés céljára, egy objektív kritériumra van szükség,  $r_1$  és  $r_2$ , valamint  $\Delta r_1$  és  $\Delta r_2$  ismeretén túlmenően. Erre a célra a kísérlettervezés „jósági tényező”-jét látszik célszerűnek bevezetni, amely alkalmas annak megítélésére, hogy az experimentátor mennyire tért el az optimális összetételei tartománytól. Ezt a körülményt jól fogja mutatni  $\alpha$  (13) szerinti értékének és az elméletileg számított  $\alpha = r_2/r_1$  értékének az összehasonlítása:

$$Q = \exp \left\{ - \left| \ln \frac{r_2/r_1}{\alpha} \right| \right\}, \quad (31)$$

vagyis  $Q$  megegyezik az  $\frac{r_2/r_1}{\alpha}$  hányadossal, ha az 1-nél kisebb, illetve a reciproka, ha 1-nél nagyobb.

Minél jobban sikerült az összetételei tartomány kijelölése, annál közelebb áll  $Q$  értéke 1-hez. Ha viszont  $\alpha$  bármelyik irányban eltér  $r_2/r_1$ -től,  $Q$  értéke csökken és határesetben 0-hoz tart.

A retrospektív értékelés példaként bemutatjuk a  $\beta$ -propiolakton /3,3-klór-metil-oxetán/  $\text{BF}_3$ .  $\text{Et}_2\text{O} / \text{MeCl}_2 / -50^\circ\text{C}$  biner kopolimerizációs rendszer adatainak [11] átvizsgálását. A 2. ábrán az eredeti kísérleti adatok KT transformációját mutatjuk be  $\alpha$  (13) szerint számolt értékével ( $\alpha = 64,4$ ). Az ábrán

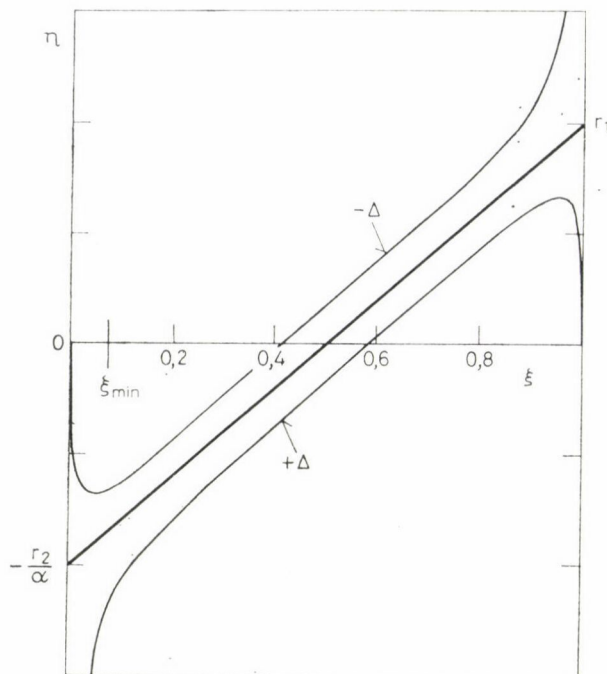


2. ábra. A  $\beta$ -propiolakton/3,3-klór-metil-oxetán/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/-50^\circ\text{C}$  rendszer KT-diagramja [11]. A hibakontúr  $\Delta = \pm 0,03$  analitikai hibának felel meg

feltüntetettük a  $\pm 1,5\%$ -os analitikai hibának ( $\Delta = 0,015$ ) megfelelő kontúrokat is. Jól látható, hogy a hibakontúrok erősen aszimmetrikus lefutásúak, ami egyértelműen a kísérletek nem megfelelő tervezésére mutat. Ennek következménye az, hogy  $r_1$  relatív hibája közel 1 nagyságrenddel nagyobb az  $r_2$ -énél.

Az előzőekben kifejtettek szerint  $\alpha$  helyes értéke (12) szerint számolható ( $\alpha = 604$ ). Ennek felhasználásával készítettük el a 3. ábrán látható transzformációt. Megállapítható, hogy a hibakontúrok szimmetrikussá váltak. Az eredeti kísérleti adatok extrém elhelyezettsége mutatja a hibás tervezést. Az ábrán egy-egy vonással jelöltük azokat a  $\xi_1$  értékeket ( $n = 8$ ), amelyek az általunk javasolt kísérlettervezés szerint adódnak,  $\delta^2 = 0,1$  elérni kívánt pontosság esetén. Az eredeti tervezés hiányosságát ( $Q = 0,107$ ) mutatja az a körülmény is, hogy 2 adat  $\xi_{\min}$  alá került.

A 4. ábrán bemutatjuk az eredeti és a helyesen tervezett összetételek elhelyezkedését a biner kopolimerizáció szokásos móltört ábráján. A berajzolt görbe mutatja a meghatározott  $r_1$  és  $r_2$  értékeknek megfelelően számított kopolimer összetételt; ezen \*-gal jelöltük az eredeti mérési adatokat. Vonallakkal jelöltük be a tervezett minták összetételi koordinátáit (a 8. pont helyét nyíllal jelöltük meg); látható, hogy ezek a  $p_1/(p_1+p_2) = 0,5$  polimerösszetételi pont körül szimmetrikusan helyezkednek el.



3. ábra. Ugyanezen rendszer kísérleti adatai  $\alpha$  elméleti értékével ( $\alpha = r_2/r_1$ ) számítva ( $\Delta = 0,03$ ). A függőleges vonalkák a  $\delta^2 = 0,1$  pontossági követelménynek megfelelő  $\xi_1$  értékeket ( $n=8$ ) mutatják

A pontok ilyen elhelyezkedése helyes kísérlettervezés esetén elméletileg is kiadódik:  $\alpha$  (13) szerinti értéke az  $F = \frac{m_1^2}{m_2^2} \frac{p_2}{p_1}$  mennyiségek mértani közepe. A kísérlettervezés szerint viszont  $\alpha$  (12)-vel van definiálva; ha a 2-féle  $\alpha$  érték egyenlő, akkor:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\bar{m}_1^2}{\bar{m}_2^2} \frac{\bar{p}_2}{\bar{p}_1} \quad (32)$$

A kopolimer összetételi egyenlet szerint

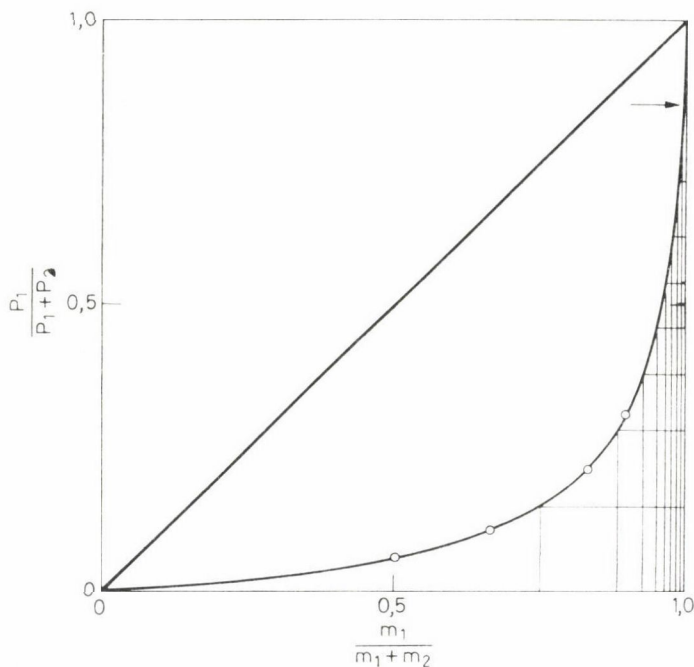
$$\frac{\bar{p}_1}{\bar{p}_2} = \frac{\bar{m}_1}{\bar{m}_2} \frac{r_1 \bar{m}_1 + \bar{m}_2}{\bar{m}_1 + r_2 \bar{m}_2} \quad (33)$$

A két egyenlet egybevetésével megállapítható, hogy ilyenkor

$$\frac{\bar{p}_1}{\bar{p}_1 + \bar{p}_2} = 0,5 \quad (34)$$

Ez az eredmény azt mutatja, hogy részletesebb kísérlettervezés nélkül sem lehet nagyon elrontani a kísérletsorozatot, ha a monomerösszetételeket





4. ábra. Az eredeti és a helyesen tervezett összetételek elhelyezkedése a vizsgált biner kopolimerizációs rendszer móltört ábráján

úgy választjuk meg, hogy a kopolimerösszetételek a  $p_1/(p_1 + p_2) = 0,5$  értékre nézve a móltört ábrán kb. szimmetrikusan helyezkedjenek el. Ezen ökölszabály alkalmazásához is szükség van természetesen bizonyos előzetes információkra: a kopolimerösszetétel móltört görbéjének közelítő ismeretére.

### Összefoglalás

Kísérlettervezési módszert dolgoztunk ki, amely a kísérletek minimális számával lehetővé teszi a biner kopolimerizáció kétparaméteres modellje adekvátságának eldöntését. Az eljárás egyidejűleg biztosítja, hogy  $r_1$  és  $r_2$  relatív hibája egyenlő és ésszerűen kicsi legyen.

A módszer a paraméterek és az analitikai hiba értékének közelítő ismeretében megadja a kívánt pontosság eléréséhez szükséges mérések számát és a monomer kiindulási mennyiségének értékét. Ökölszabályként az adódott, hogy a hibás gyakorlattól eltérően nem a monomerösszetételi, hanem a kopolimerösszetételi tartományon kell kb. egyenletesen elosztani a pontokat.

A retrospektív értékelések objektív elvégzéséhez kísérlettervezési „jósaági tényező”-t vezettünk be.

### Summary

A method for planning of experiments has been elaborated, which makes possible to decide the adequacy of the two-parameter model of binary copolymerization. At the same time, the procedure provides equal and reasonably low relative error of  $r_1$  and  $r_2$ .

In the approximate knowledge of the parameters and of the value of analytical error, the procedure furnishes the number of measurements and the monomer feed values necessary for the desired accuracy.

It was obtained as a „rule of thumb” that, in spite of the erroneous practice, the points should be arranged uniformly within the range of copolymer composition instead of monomer composition.

For the objective performance of retrospective evaluations, an „efficiency factor” has been introduced.

## IRODALOM

1. KELEN, T., TÜDŐS, F.: *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A9**, 1–27 (1975); *Kémiai Közlemények* **43**, 87–111 (1975); *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1**, 487–492 (1974).
2. TÜDŐS F., KELEN T., FÖLDES-BEREZSNICH T., TURCSÁNYI B.: *Kémiai Közlemények* **45**, 401–23 (1975); *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A10**, 1513–40 (1976).
3. T. KELEN, F. TÜDŐS, B. TURCSÁNYI: *Polymer Bulletin* **2**, 71–75 (1980).
4. J. P. KENNEDY, KELEN, T., TÜDŐS, F.: *Kémiai Közlemények* **44**, 53–67 (1975); *J. Pol. Sci. Pol. Chem.* **A13**, 2277–89 (1975).
5. KELEN T., TÜDŐS F., TURCSÁNYI B., J. P. KENNEDY: *Kémiai Közlemények* **46**, 51–75 (1976); *J. Pol. Sci. Polymer Chemistry* **15**, 3047–74 (1977).
6. D. W. BEHNKEN: *J. Pol. Sci. Part A.* **2**, 645–668 (1964).
7. P. W. TIDWELL, G. A. MORTIMER: *J. Pol. Sci. Part A.* **3**, 369–387 (1965).
8. P. W. TIDWELL, G. A. MORTIMER: *J. Macromol. Sci. -Revs. Macromol. Chem.* **C4**, 281–312 (1970).
9. M. FINEMAN, S. D. ROSS: *J. Polymer Sci.* **5**, 259 (1950).
10. F. TÜDŐS, T. KELEN, B. TURCSÁNYI, J. P. KENNEDY: 5th Intern. Symp. on Cationic and Other Ionic Polymerizations, Kyoto, Preprint 171–174, 1980.
11. K. TADA, T. SAEGUSA, J. FURUKAWA: *Makromol. Chem.* **71**, 71 (1964).





## A POLIOLEFINEK OXIDÁCIÓJÁNAK NÉHÁNY JELLEMZŐ VONÁSA OLDATBAN ÉS KONDENZÁLT FÁZISBAN

TÜDŐS FERENC

az MTA levelező tagja

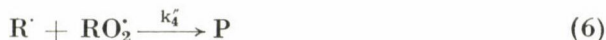
IRING REZSŐNÉ

a kémiai tudományok kandidátusa

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59)

Érkezett: 1981. április 23-án

A poliolefin (PO) oxidáció kinetikai tárgyalásának alapja többnyire az alábbi egyszerűsített, a folyékony szénhidrogének oxidációjára érvényes skémával megegyező mechanizmus:



Ez a közelítés az alábbi elhanyagolásokat tartalmazza:

1. A folyamat domináns láncvívői az  $\text{R}\cdot$  és  $\text{RO}_2\cdot$  gyökök.

2. Az oxidáció molekuláris köztterméke polimerhidroperoxid, amelynek a bomlása unimolekuláris.

3. A makrogyökök letörése bimolekulás.

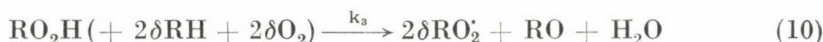
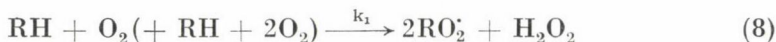
Több szerző — különböző megfontolások alapján — eltér az itt bemutatott skémától, elsősorban a hidroperoxid bomlásmechanizmusa és a láncletörés molekularitása (uni- v. bimolekulás) vonatkozásában [1–7].

A levezetett sebességi egyenletek általában csak numerikusan kezelhetők és belőlük a figyelembe vett elemi lépések (az egyszerűsítő feltevések) számától függően különböző számú reakciósebességi állandót tartalmazó konszants-kombinációk határozhatók meg.

További egyszerűsítésre nyílik mód, ha az oxidáció folyamán az oxigénnyomás  $\sim 40$  kPa felett van, mert ez esetben csak

4. az  $\text{RO}_2$  gyökök reakcióit tekintik sebességmeghatározónak [8].

Kiindulási mechanizmusunk ekkor:



Az utóbbi időben több szerző kétségbe vonja a mechanizmus alapjául szolgáló 4. feltevés jogosságát. Az ismertetett alapmechanizmus (1–7) és a belőle levezetett sebességi egyenletek néhány, meghatározott körülmények között végbemenő folyamat leírására alkalmasak. Nem tükröznek és nem is értelmezhetnek néhány olyan kísérleti tény, amelyek az egyes poliolefinek egyedi kémiai és fizikai tulajdonságaival kapcsolatosak.

A főbb problémák a következők:

- Az  $\text{RO}_2$  gyökök domináló szerepet játszanak ugyan a folyamat kinetikai képeinek kialakításában, a reakció finomabb részleteinek (pl. láncszakadás) interpretációjához azonban számításba kell venni a többi gyök ( $\text{R}$ ,  $\text{RO}$ ) reakcióit, ill. a láncvivő gyökök további szerkezeti különbségeit is.
- A folyamat bruttó kinetikája nem független a monomer szerkezetétől, s az  $[\text{R}]$  nem sebességmeghatározó szerepével kapcsolatos 4. feltevés csak egyes esetekben igaz [9–11].
- A mechanizmusban szereplő  $\text{RH}$  szimbólum azt a benyomást kelteti, hogy kémiailag egységes — a monomer képletével jellemezhető — oxidálható lánctaggal van dolgunk valamennyi reakciólépésben. Valójában a primer iniciálási lépésben szereplő  $\text{RH}$ , rendszerint nem azonos a polimer általános szerkezeti egységével, a láncnövekedési reakcióban (3, ill. 9) szereplő  $\text{RH}$  kémiai szerkezete és ezáltal reakcióinak a sebessége, az oxidáció folyamán változik. A nem egységes — a konverzióval változó — kémiai szerkezet, a folyamatban résztvevő gyökökre, ill. ezek reakcióképességére is jellemző.
- A (4 ill. 10) reakció az oxidáció molekuláris közbenső termékének unimolekulás gyökös bomlását reprezentálja. E reakciólépés a poliolefinek oxidációjában azonban bonyolultabb folyamat, mechanizmusa függ az aktuális poliolefin szerkezetétől. E reakció értelmezése távolról sem egységes [1–7, 12, 13].

- A PO kondenzáltfázisú oxidációjának sebességét a diffúziós folyamatok tagadhatatlanul befolyásolják, vagy éppen meghatározzák. E folyamatok azonban szerepet játszhatnak a PO-oldat oxidációjában is.

A kondenzáltfázisú oxidációban lényeges szerepet játszhat a polimer molekuláris és szupermolekuláris szerkezete. E tényezők hatását több szerző vizsgálta, egységes vélemény azonban mindezekig nem alakult ki [14–20].

A felsorolt néhány problémából látható, hogy a poliolefin oxidáció részletes mechanizmusáról az ismereteink ma még hiányosak. A továbbiakban a folyamat mélyebb megismerésére irányuló kutatásaink néhány eredményét ismertetjük:

1. A kémiai szerkezet hatásának vizsgálata
2. A fizikai szerkezet hatásának vizsgálata
3. Az oxigén beépülési mechanizmusának vizsgálata.

Modellanyagaink kisnyomású polietilén (PE), izotaktikus polipropilén (IPP) és ataktikus polipropilén (APP). Ezek oxidációs viselkedését vizsgáltuk kondenzáltfázisban és 1,2,4-triklór-benzolos oldatban.

## I. A kémiai szerkezet hatásának vizsgálata

### *A primer iniciálás*

Az irodalom szerint a primer gyökképződés elsősorban a terciér szénatomoknál vagy funkciós csoportokkal szomszédos szénatomon történik [12–22].

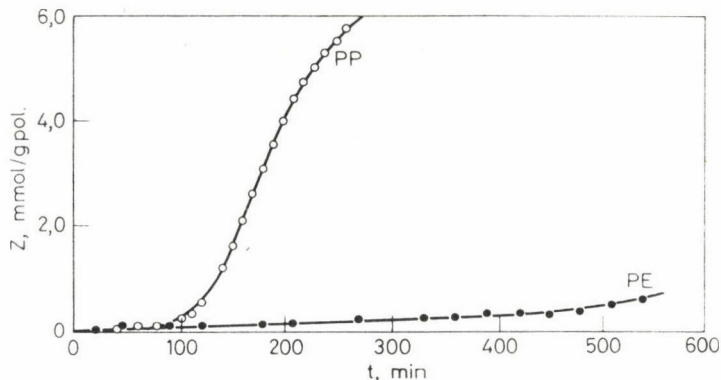
A nagynyomású PE-ben viszonylag nagy mennyiségben található terciér szénatom (az összes szénatom kb. 1–2%-a). Mivel az ilyen szénhez kapcsolódó hidrogénatomok mozgékonyabbak, kézenfekvő lenne feltételezni, hogy az oxigénfelvétel sebessége elsősorban, a terciér hidrogénatomok koncentráció-

1. táblázat

*Az oxigénabszorpció kezdeti sebességének alakulása PE és IPP oxidációjában (~ 100 kPa)*

Hőmérséklet °C	PE	IPP
130	$6 \cdot 10^{-4}$	kb. $7 \cdot 10^{-4}$
150	$8 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$





1. ábra. PE, ill. IPP oxigénabszorpciójának ( $Z$ ) időfüggése (130 °C,  $p_{O_2} \sim 100$  kPA)

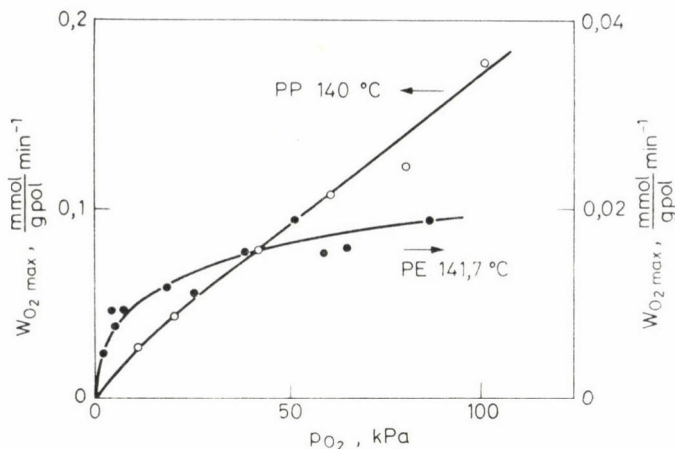
jával arányos. Kísérletileg azonban ez a következtetés nem igazolódik. Ha ugyanis összehasonlítjuk a tercier szénatomok arányát a nagynyomású PE és az IPP-ben (kb. 1 : 28), valamint oxidációjuk kezdeti sebességét (ld. 1. ábrát, ill. 1. táblázat adatait), akkor ez utóbbiban meglepő módon nem tapasztalunk lényeges különbséget ( $Z$  a felvett oxigén mennyiségét szimbolizálja).

A nagynyomású PE-ben ezen kívül bizonyos számú vinilidén kettőskötés is található, ez azonban — NAARMAN [23] modellvizsgálatai alapján — alig befolyásolja az oxidáció induktív periódusát. Nagymértékben növekszik viszont az oxidáció kezdeti sebessége hidroperoxidok és különösen keto-peroxidok hatására, már egészen kis koncentrációknál is.

#### *A PE és PP oxidációsebesség nyomásfüggésének jellege*

A legtöbb folyadékfázisú szénhidrogén oxidációjában a (2) reakció már viszonylag kis oxigénnyomáson, rendkívül gyors és ezért a bruttó folyamat sebességét nem befolyásolja.

Ezt a feltevést a poliolefinok atmoszférikus nyomáson végbemenő oxidációjában is, érvényesnek tekintik. Ugyanakkor általánosan ismert kísérleti tény, hogy a polipropilén oxidációsebessége még 1 MPa környékén sem válik függetlenné az oxigén koncentrációjától [7]. A 2. ábrán a PE és IPP autooxidációjában a maximális oxigénfelvételi sebesség látható, az oxigénnyomás függvényében. PE esetén a tárgyalt feltétel elég jól teljesül, míg PP esetén az oxigénfelvétel nyomásfüggő, függetlenül a fázisviszonyoktól, az iniciálás módjától (termikus, gyökös) és a takticitástól. PP esetén tehát az  $RO_2$  gyökök reakciói mellett az  $R$  gyökök reakcióival is számolni kell a mechanizmusban.



2. ábra. Az oxigénfelvétel maximális sebességének nyomásfüggése PE és IPP oxidációjában (~ 30  $\mu\text{m}$  fólia)

### Az $\text{RO}_2^{\cdot}$ gyökök reakciói

Az újabb kísérleti tapasztalatok szerint az  $\text{RO}_2^{\cdot}$  gyökök nemcsak polimerhidroperoxidot képeznek, hanem egyéb elemi reakcióban is részt vesznek.

Erre az az egyszerű tény utal, hogy a folyamatban felvett oxigén és a képződő hidroperoxid mennyisége már a folyamat kezdetén sem egyezik meg. (BAWN és CHAUDRI, valamint REICH és STIVALA a PP, ill. a poliolefin oxidáció kinetikai tárgyalásánál feltételezett olyan, közvetlenül nem specifikált reakciót, amely  $\text{RO}_2^{\cdot}$  fogyást okoz [24–25].)

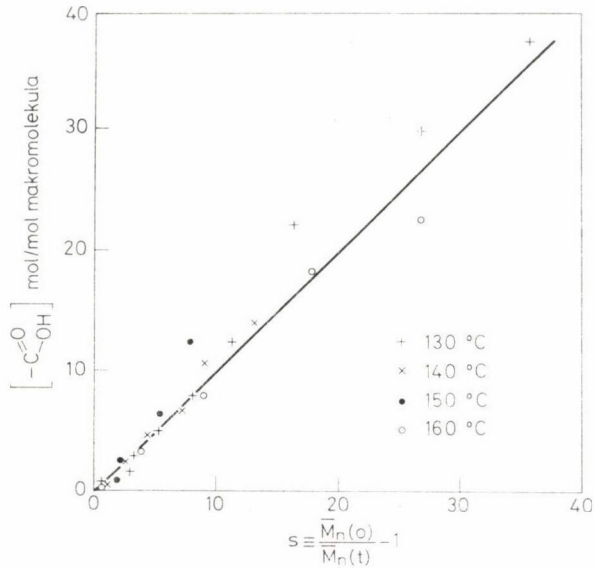
Az utóbbi időben több szerző, (pl. SLJAPNYIKOV [12], RAPOPORT [13]) foglalkozik az  $\text{RO}_2^{\cdot}$  gyökök nem hidroperoxidhoz vezető reakcióival. E kérdéssel mi is foglalkoztunk.

Megfigyeltük, hogy a PE ömledék oxidációjában a makromolekula átlagos törési száma és a képződött karboxilcsoportok száma feltűnően jó egyezést mutat eléggé széles hőmérséklet és konverzió tartományban. Ezt az összefüggést a 3. ábrán mutatjuk be.

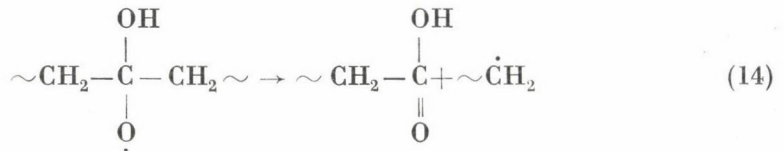
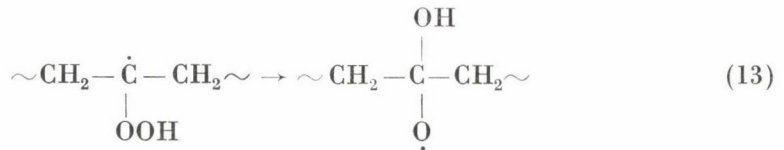
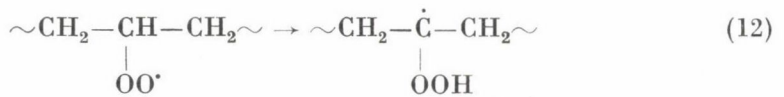
E kísérleti megfigyelés, valamint a kísérletileg észlelt

$$\lim_{[\Delta\text{O}_2] \rightarrow 0} \frac{[-\text{OOH}]}{[\Delta\text{O}_2]} \neq 1 \text{ egyenlőtlenség}$$

jól értékelhető egy olyan új mechanizmussal — az aldehid végecsoport másodlagos oxidációja mellett — amely a peroxi gyökök izomerizációján és a képződő köztitermék átrendeződésén alapul:



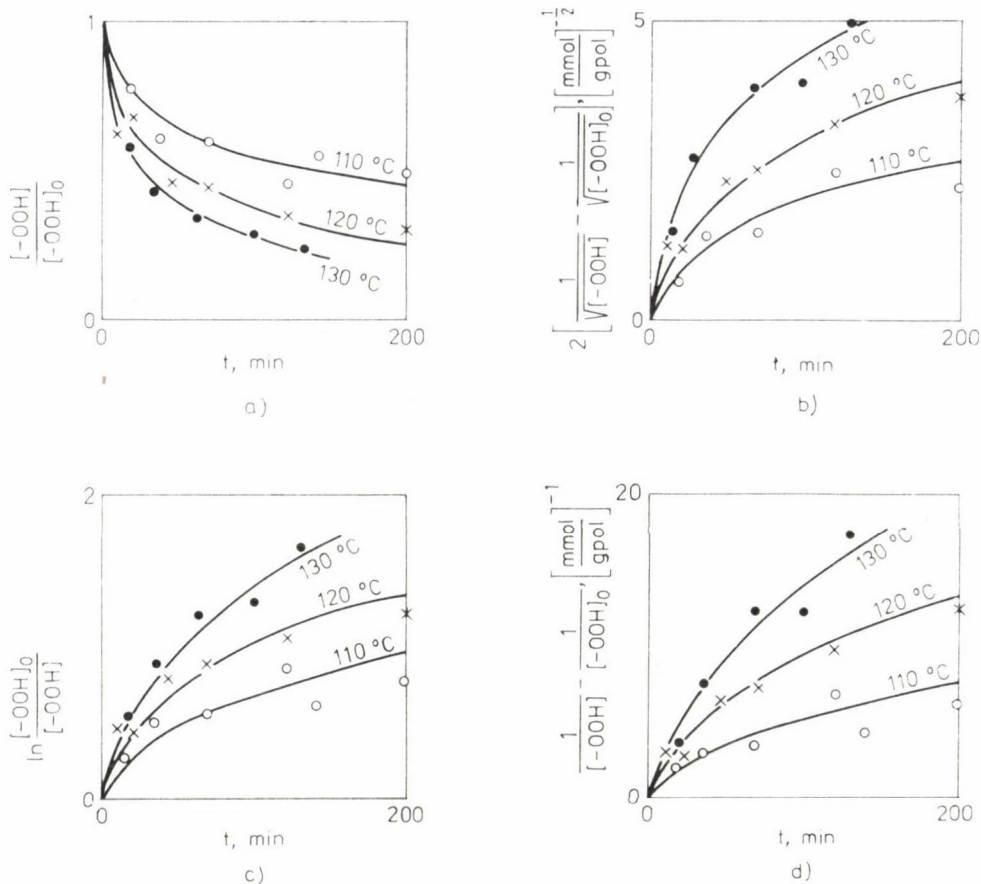
3. ábra. Az  $\bar{M}_n(O)$ -ra vonatkoztatott karboxilcsoport tartalom függése a láncszakadások átlagos számától a PE ömledék oxidációjában ( $p_{O_2} \sim 100$  kPa)



### A polimer-hidroperoxid bomlásmechanismusa

A polimer-hidroperoxid bomlást számos szerző — PUDOV [4], GYENYISZOV [26] és mások — a (4 ill. 10) unimolekulás v. pszeudounimolekulás reakcióval jellemzi. CHIEN két, — polietilénhidroperoxid (PEHP) esetén szimultán, polipropilénhidroperoxid esetén (PPHP) konzekutív — unimolekulás bomlási folyamatot tételez fel [5, 6]. A probléma tisztázása érdekében meg-

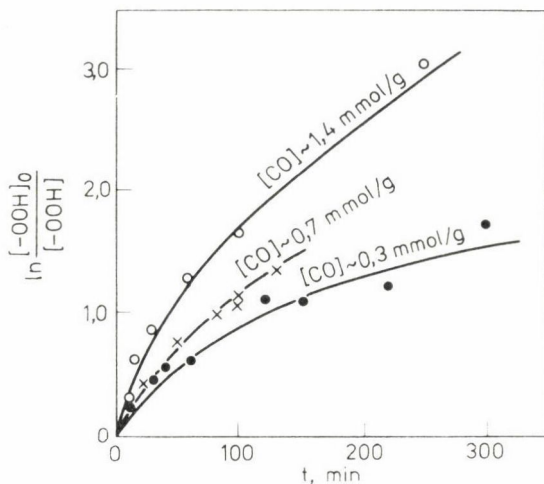




4. ábra. PPHP bomláskinetikája inert atmoszférában (a) valamint 3/2 (b), 1 (c) és 2 (d) kinetikai rend szerint transzformált bomláskinetikai görbék

vizsgáltuk PEHP és PPHP bomláskinetikáját inert atmoszférában. A 4. ábrán a PPHP bomlására vonatkozó eredményeket mutatjuk be. Látható, hogy a kísérleti adatok nem linearizálhatók sem 3/2, sem 1 v. 2 rend szerint. A folyamat vagy összetett (CHIEN megállapításával összhangban), vagy a peroxidok egy részének a bomlása a fizikai szerkezet által válik gátolttá (sztereospecifikus PP esetén).

PEHP modellt vizsgálva megállapítottuk, hogy ez esetben (l. 5. ábra) is összetett folyamatról van szó. Az  $-OOH$  csoportok bomlási sebessége függ a polimer láncon levő egyéb funkciós csoportoktól (ezek mennyiségét karbonil ekvivalensben fejeztük ki). A kísérleti eredmények arra mutatnak, hogy a PO oxidációs mechanizmusában a polimerperoxidok bomlását több, szimultán elemi lépéssel kell közelíteni.



5. ábra. Az  $\ln \frac{[-OOH]_0}{[-OOH]}$  értékek alakulása különböző karbonil tartalmú PEHP mintáknál (120 °C)

## 2. A fizikai szerkezet hatásának vizsgálata

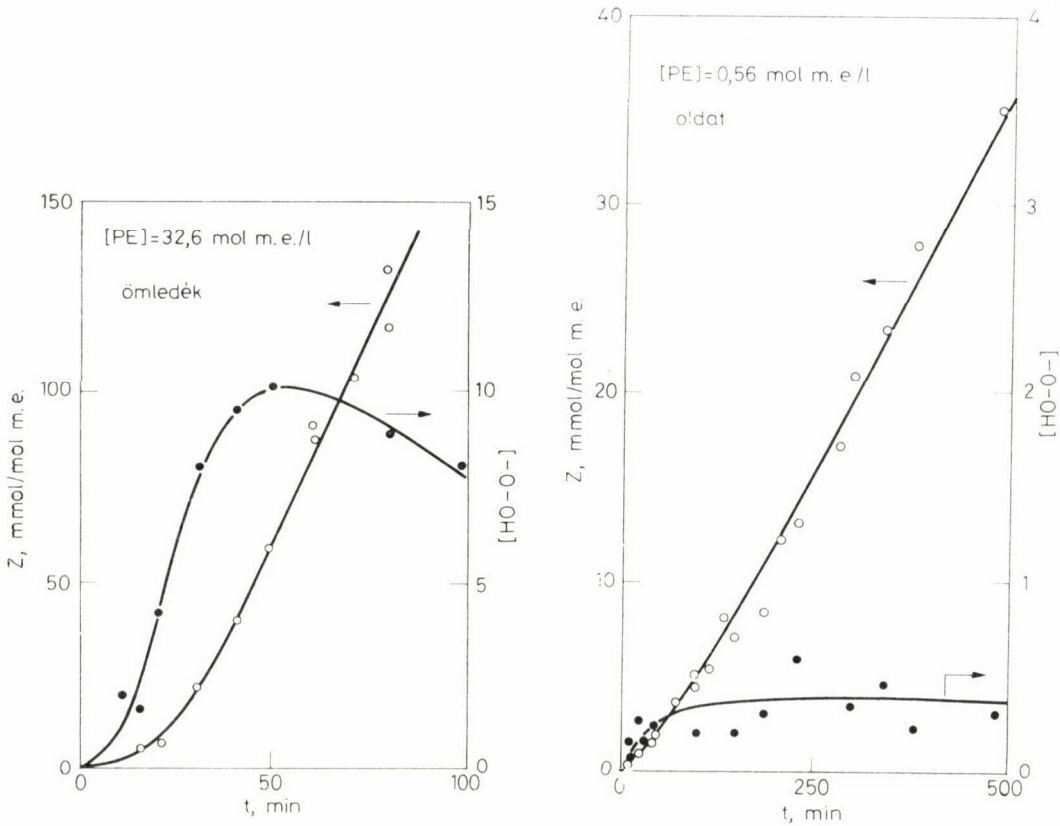
PE-t, IPP-t és APP-t oxidáltunk kondenzált fázisban és oldatban és az eredmények összevetésével következtettünk a fizikai szerkezet hatására. Másrészt összehasonlítottuk az IPP és az APP oxidációját kondenzált fázisban, hogy értékeljük a molekuláris és a szupermolekuláris szerkezetnek az oxidáció sebességére gyakorolt hatását.

Megjegyezzük, hogy az ilyen jellegű kísérletek esetén felhasznált polimerminták, egyéb mutatókban is különböznek egymástól pl: molekulatömeg, kémiai hibahely koncentráció, szegmensmozgékonyosság stb. E tulajdonságok önmagukban is bizonyos eltéréseket okozhatnak az IPP és APP oxidációs viselkedésében.

### Polietilén

A 6. ábrán a bruttó oxigénfelvétel és a hidroperoxid koncentrációváltás kinetikai görbéi láthatók PE oldat, ill. ömledék oxidációjában. Látható, hogy a vizsgált folyamatok sebessége oldatban jóval kisebb, mint ömledékben, ami nem meglepő, ha figyelembe vesszük az oldat és az ömledék közötti, mintegy 60-szoros polimer koncentráció különbségét. A kinetikai görbék jellege ugyanakkor nem függ a koncentrációtól.

A 7. ábrán az oxigénfelvétel maximális sebességének ( $W_{O_2, \max}$ ) polimer koncentrációfüggése látható, logaritmusos transzformációban. A  $\lg W_{O_2, \max} - \lg [PE]$  összefüggés egyenest eredményez. Az ábrán feltüntettük



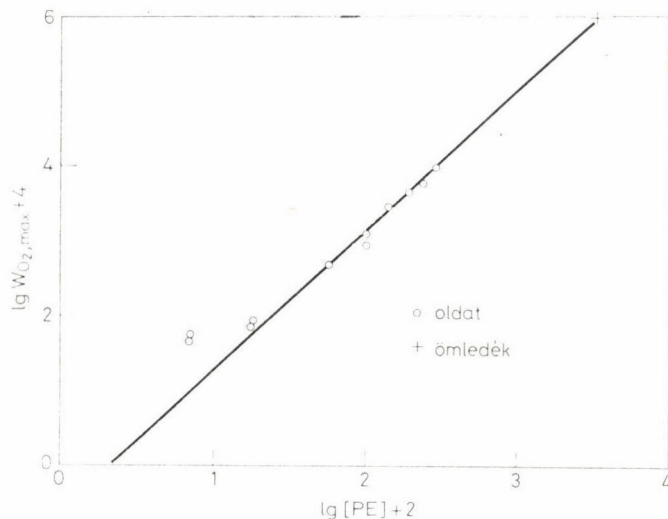
6. ábra. Az oxigénfelvétel (Z) és hidroperoxid koncentrációváltozás időfüggése PE oldat és ömledék oxidációjában, (160 °C, [PE] = 32,57 mol m.e./l ömledékben [PE] = 0,56 mol m.e./l oldatban)

a PE ömledéket jellemző adatot is. Látható, hogy az egyenes meglepően jól extrapolálható az ömledékre. Az ábrából a szubsztrátumra nézve 1,8-as reakciórend adódik.

A 8. ábrán az oxidációban képződő karboxilcsoportok mennyiségét mutatjuk be, a konverzió (bruttó oxigénfelvétel) függvényében. Látható, hogy a  $\left[ \sim \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \right] = f(\Delta O_2)$  függvényt jellemző mérési adatok, függetlenül a polimerkoncentrációtól, jó közelítéssel egy egyenesen helyezkednek el.

A 9. ábrán az egy makromolekulában bekövetkező láncszakadások átlagos száma látható, az oxigénfelvétel függvényében ömledékben, ill. oldatban. Hasonlóan a karboxilcsoporthoz, az átlagos láncszakadási szám konverziófüggése is egyetlen egyenessel jellemezhető az ömledékben, ill. az oldatban nyert adatok esetén.

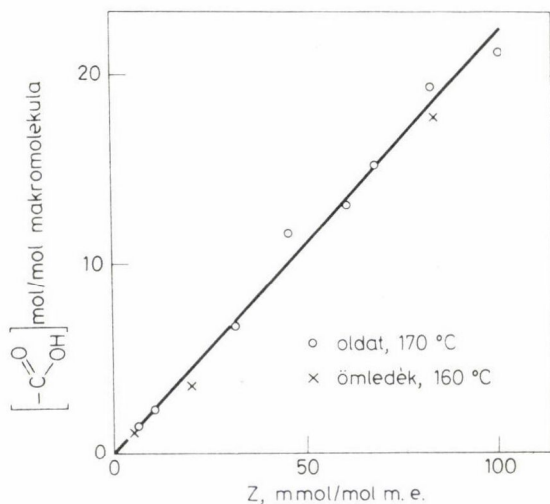




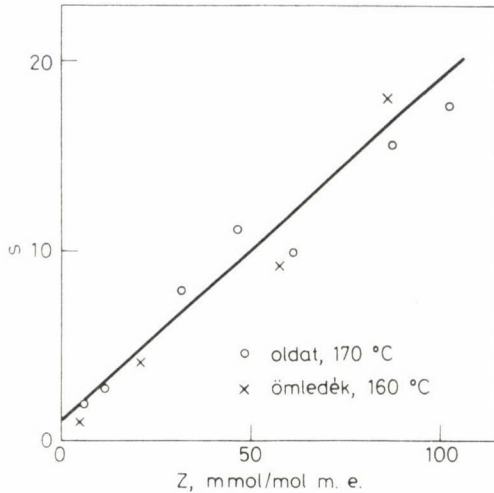
7. ábra. Az oxigénfelvétel maximális sebességének függése a PE koncentrációjától (160 °C,  $p_{O_2} \sim 100$  kPa)

A 10. ábrán az 1 makromolekulára eső karboxilcsoport-számot tüntetjük fel az átlagos láncszakadási szám függvényében oldatfázisú oxidációban, ill. ömladékfázisban.

Korábban kimutattuk, hogy PE ömladékfázisú oxidációjában a karboxilcsoportok és a láncszakadások száma, meglepően jó egyezést mutat.



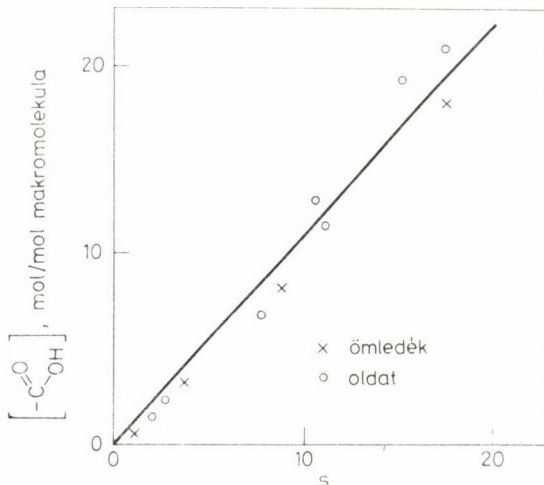
8. ábra. Karboxilcsoport koncentráció alakulása a konverzió (bruttó oxigénfelvétel) függvényében PE-oldat és ömladék oxidációjában ( $p_{O_2} \sim 100$  kPa  $[PE] = 0,56$  mol m. e./1 oldatban, ill.  $32,56$  mol m. e./1 ömladékben)



9. ábra. Az átlagos láncvérségi szám alakulása a konverzió függvényében PE oldat és ömladék oxidációjában ( $p_{O_2} \sim 100$  kPa  $[PE] = 0,56$  mol m. e./l oldatban, ill.  $32,57$  mol m. e./l ömladékben)

Most ugyanez a kép mutatkozik az oldatban végbemenő oxidáció folyamatában is. A savképződés és a tördelődés között tehát, szigorú korreláció van oldatban is.

Általánosságban megállapítható, hogy a PE oldat, ill. ömladékfázisú oxidációjának főbb vonásai a vizsgált hőmérséklettartományban szignifikánsan nem különböznek; a folyamat mechanizmusa ömladékfázisban, ill. iners oldószerben gyakorlatilag azonosnak tekinthető.



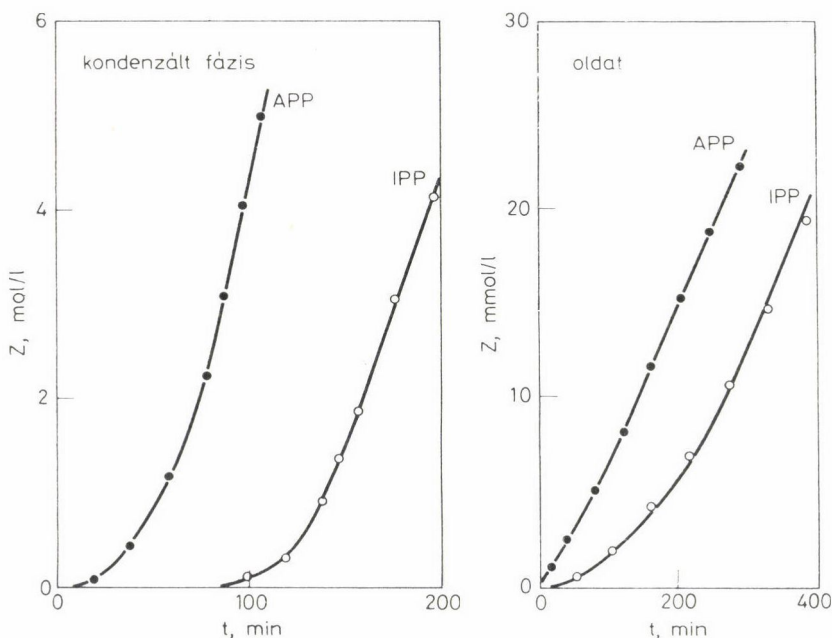
10. ábra. Az 1 makromolekulába beépült karboxilcsoportok átlagos számának függése a tördelődések átlagos számától PE ömladék és oldat oxidációjában

### Polipropilén

Mint az előzőekben láttuk, a polietilén oxidációját jellemző egyes mennyiségek és összefüggések azonos kísérleti körülmények között csak a konverzió függvényei. IPP és APP esetén kísérletileg némileg eltérő eredményt kaptunk.

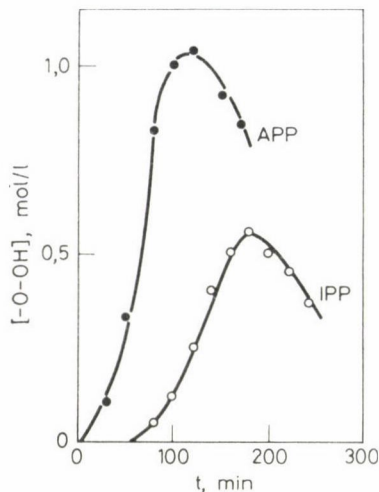
A 11. ábrán az IPP és APP oxigénfelvételi kinetikai görbéi láthatók, kondenzált- ill. oldatfázisú oxidáció esetén. Kondenzált fázisban az oxidáció IPP esetén zérus, APP esetén véges, oldatban viszont mindkét polimer esetén véges kezdősebességgel indul 130 °C-on. Az APP oxidációja mind oldatban, mind ömledékben jóval hamarabb kezdődik el, mint az IPP-é. Az oxigénfelvételt jellemző kinetikai görbék minden esetben maximális (állandó) sebességet érnek el ( $W_{O_2, \max}$ ). Az APP maximális oxidációs sebessége kondenzált fázisban — az irodalommal egyezően — nagyobb mint az IPP-é, míg oldatban a sebességek gyakorlatilag azonosak.

Az oxigénfelvétel sebessége a gyökkoncentráció függvénye. A láncvivő gyökök autooxidációban elsősorban a folyamat aktív közbelsőtermékének, a hidroperoxidnak a bomlásából származnak. A 12. és 13. ábrán az IPP és APP hidroperoxid koncentráció kinetikai görbéi láthatók, oldatban és kondenzált fázisban. Mint az a 11. ábra alapján várható is, kondenzált fázisban a különböző rendezettségű polimerek hidroperoxidjainak a kinetikai görbéi jelen-



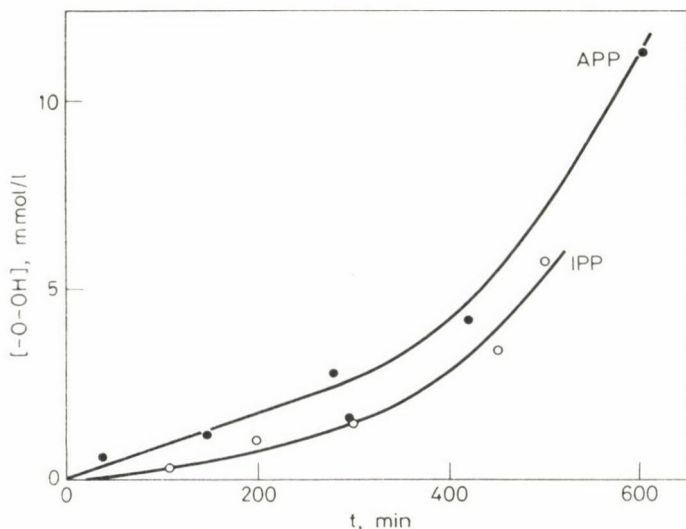
11. ábra Az oxigénfelvétel kinetikája APP és IPP oxidációjában kondenzált fázisban, ill. oldatban (130 °C.  $p_{O_2} \sim 100$  kPa)



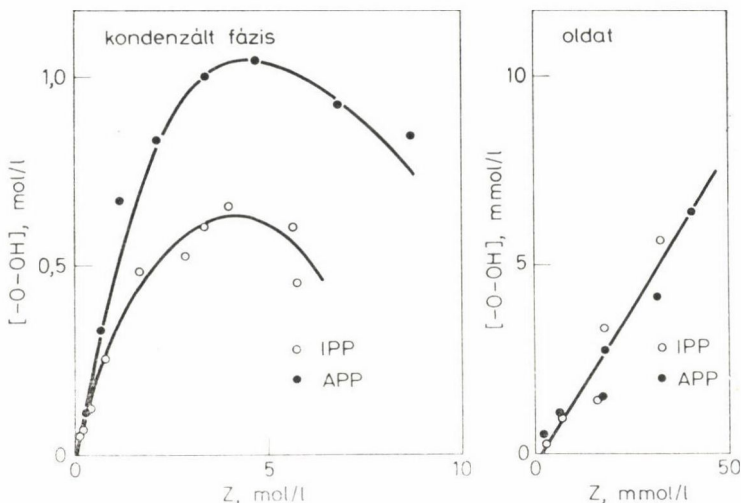


12. ábra. A hidroperoxid koncentrációváltozás időfüggése IPP és APP kondenzáltfázisú oxidációjában. ( $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} \sim 100\text{ kPa}$ )

tős kvantitatív eltérést mutatnak. Oldatban ilyen eltérés nem tapasztalható. A 14. ábrán az  $[-\text{OOH}]$  értékeket az abszorbeált oxigén mennyiségének (konverzió) függvényében mutatjuk be. Oldatfázisban azonos konverziónál a hidroperoxid koncentrációja IPP és APP esetén gyakorlatilag megegyezik és értéke kisebb mint kondenzált fázisban. Az is látható, hogy kondenzált fázisban, azonos konverzió esetén, az APP hidroperoxid koncentrációja jelentősen nagyobb mint az IPP-é.



13. ábra. A hidroperoxid koncentrációváltozás időfüggése IPP és APP oldat oxidációjában. ( $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} \sim 100\text{ kPa}$ ,  $[\text{PP}] = 0,56\text{ mol m. e./l}$ )

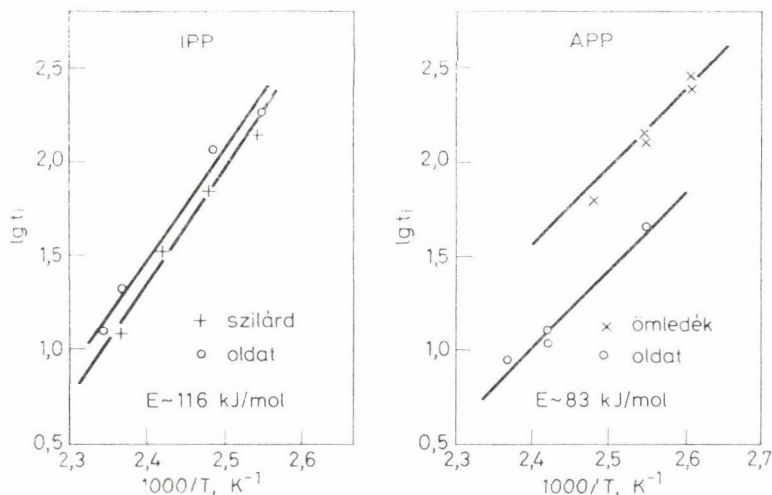


14. ábra. A hidroperoxid koncentráció alakulása a konverzió függvényében APP és IPP oxidációjában ( $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} \sim 100\text{ kPa}$ )

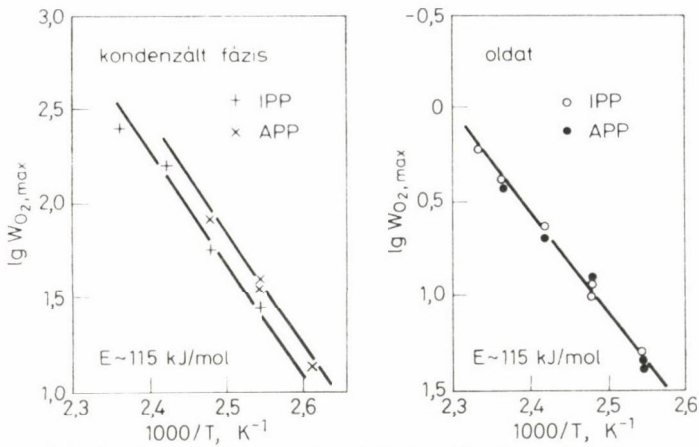
#### Az oxidáció hőmérsékletfüggése

A 15., ill. 16. ábrán az oxigénfelvétel induciós periódusának ( $t_i$ ), ill. maximális sebességének hőfokfüggése látható kondenzált fázisban és oldatban.

A  $t_i$  értékek, különösen oldatban elég nagy hibával határozhatók meg, ezért a bemutatott adatok közelítő jellegűek, mégis szembeötlő az IPP-re és az APP-re vonatkozó Arrhenius-egyenesek eltérő meredeksége, amely feltehe-

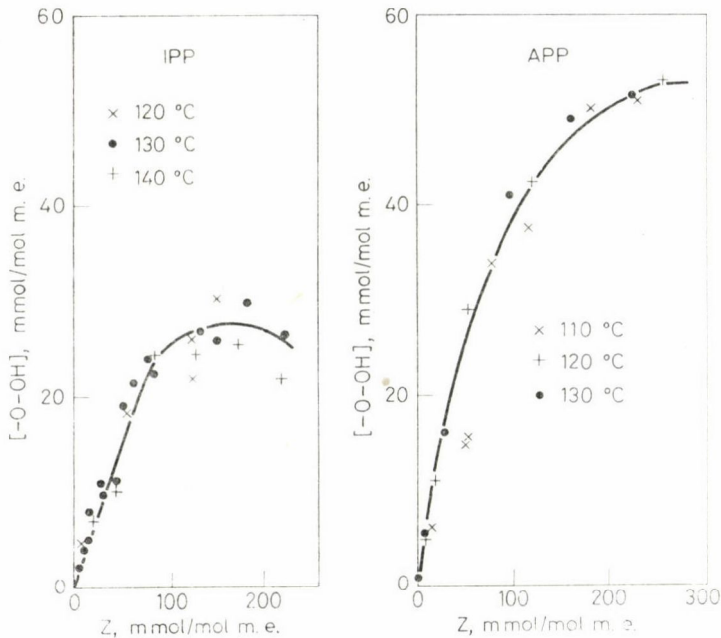


15. ábra. Az oxigénfelvétel induciós periódusának hőmérsékletfüggése APP és IPP oxidációjában kondenzált fázisban és oldatban ( $p_{\text{O}_2} \sim 100\text{ kPa}$ )



16. ábra. Az oxigénfelvétel maximális sebességének alakulása IPP és APP oxidációjában kondenzált fázisban és oldatban

tőleg arra utal, hogy APP esetén a primer iniciálási reakció kisebb aktiválási energiájú folyamat. A  $W_{O_2, \max} - 1/T$  függés meredeksége mindkét polimerre mindkét fázisban gyakorlatilag megegyezik. Ami feltűnő, hogy oldatban a  $W_{O_2, \max}$  aktuális értékei sem térnek el a két polimer esetén, azaz az IPP-re és APP-re vonatkozó értékekből egyetlen Arrhenius-egyenes szerkeszthető.



17. ábra. A hidroperoxid koncentráció alakulása a konverzió függvényében IPP és APP kondenzáltfázisú oxidációjában különböző hőmérsékleteken ( $p_{O_2} \sim 100$  kPa)

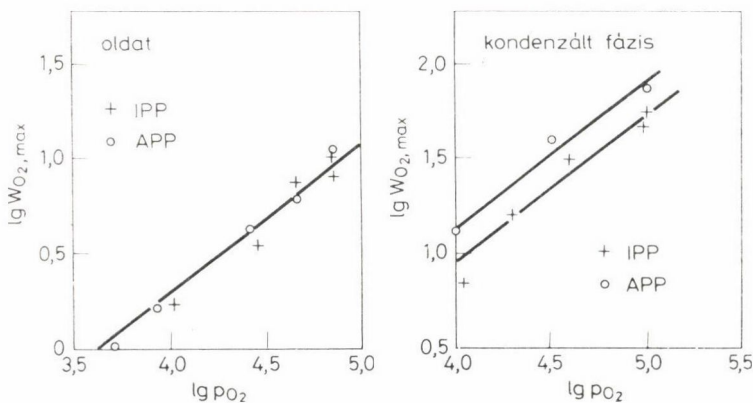


A 17. ábrán a hidroperoxid koncentráció alakulása látható, különböző hőmérsékleten, az abszorbeált oxigén mennyiségének a függvényében IPP és APP kondenzált fázisú oxidációjában.

Méréseink azt mutatják, hogy a hidroperoxid koncentráció értéke — meglepő módon — független a hőmérséklettől és csak a konverzió függvénye.

### *Az oxidáció nyomásfüggése*

Az IPP és APP oxidációjának nyomásfüggését a  $10^4 - 10^5$  Pa nyomástartományban vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az oxigénfelvétel indukciós periódusának hossza, különösen kis oxigénnyomás tartományban ( $\sim 40$  kPa-ig) csökken az oxigénnyomás növekedésével, míg nagyobb nyomásoknál értéke  $p$ -vel alig változik. A  $W_{O_2, \max}$  — amint ezt a 18. ábra mutatja —  $p$ -vel arányosan nő. A folyamat látszólagos rendje oxigénre  $\sim 0,8$  mind IPP, mind APP esetén oldatban és kondenzált fázisban is. Az APP-oxidáció aktuális sebessége kondenzált fázisban ezúttal is nagyobb — valamennyi nyomáson — az IPP esetén mért értéknél, míg az oldatban mért értékek függetlenek a polimer minőségétől.



18. ábra. Az oxigénfelvétel maximális sebességének függése az oxigénnyomástól APP és IPP oxidációjában kondenzáltfázisban és oldatban (130 °C)

### *A folyamat polimerkoncentráció függése*

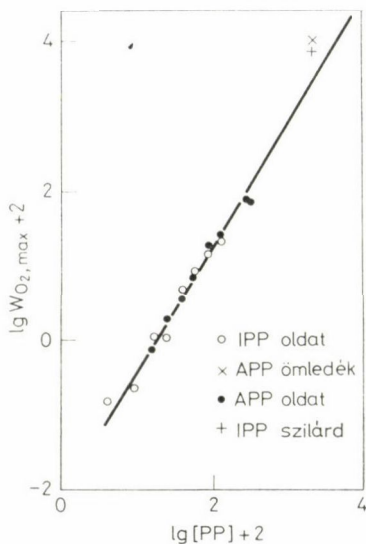
Az APP és IPP oxidációsebességének koncentrációfüggését 130 °C-on, 0,1 MPa nyomáson 0,04—3,0 mol m. e./l polimer koncentráció tartományban vizsgáltuk. Azt találtuk, hogy az indukciós periódus a polimer koncentrációval egy bizonyos határértékig csökken.

Megállapítható továbbá, hogy az IPP és APP oxidációjának maximális sebessége gyakorlatilag nem különbözik. Mint a 19. ábrán látható, a

$\log W_{O_2, \max} - \log [PP]$  adatok egyetlen egyenesen helyezkednek el. Az egyenes meredeksége — a polimer koncentrációra vonatkoztatott látszólagos reakciórend —  $\sim 1.7$ . Az ábrán a szilárd kristályos IPP és az APP ömledék oxidáció sebességét is feltüntettük. A kondenzált fázisú oxidációt jellemző adatok nem esnek pontosan az egyenesre, a maximális sebesség mind az APP, mind az IPP esetén valamivel nagyobb, mint az extrapolációból adódó érték.

A bemutatott összefüggések azt mutatják, hogy az autooxidáció extenzív szakaszában az oxidáció aktuális sebességét a szupermolekuláris szerkezet nagymértékben befolyásolja. Az ataktikus és izotaktikus PP maximális oxidáció sebességében, kondenzált fázisban mutatkozó különbség oldatban eltűnik a teljes vizsgált [PP], nyomás- és hőmérséklet-tartományban. Egyébként egyes kinetikai jellemzők (aktiválási energia, a sebességnek az oxigénnyomásra vonatkoztatott látszólagos rendje) a takticitástól és a szupermolekuláris szerkezettől — a maximális sebességű szakaszban — függetlennek mutatkoztak.

Az oxidáció kezdeti szakaszát jellemző indukciós periódus mind oldatban, mind kondenzált fázisban rövidebb volt APP esetén. Úgy véljük, hogy ezek az IPP és APP-ben levő különböző szerkezetű és koncentrációjú hibahelyekre és — feltehetőleg — a takticitási különbségre vezethetők vissza.



19. ábra. Az oxigénfelvétel maximális sebességének alakulása a polimerkoncentráció függvényében APP és IPP oxidációjában (130 °C,  $p_{O_2} \sim 100$  kPa)

### 3. Az oxigén beépülési mechanizmusának vizsgálata

Ismeretes, hogy az oxidált polipropilén i-propilalkoholban (Adams [27]), ill. n-heptánban (Frank és Lehner [28]) részben oldhatóvá válik. Az oldódás az oxidáltság mérésének függvénye [28]. Fentiekhez hasonlóan magunk is

azt tapasztaltuk, hogy ha a PE-t, APP-t és IPP-t 1,2,4-triklórbenzolban (TCB) oxidáljuk, majd metanolba kicsapjuk, a polimer viszonylag csekély hányada oldva marad a metanol-TCB elegyben.

Vizsgáltuk az oldatban maradó és abból kicsapódó polimerhányadban a hidroperoxid, karbonil és karboxilcsoportok koncentrációját, valamint a móltömegeloszlását annak megállapítására, hogy a képződő funkciós csoportok statisztikusan épülnek-e a polimerláncra.

Mindhárom polimerre jellemző kvalitatív képet nyújt erről a 20. ábra, amelyen az oldódó és oldhatatlan frakció móltömegeloszlása és IR abszorpciója ( $1500-1900\text{ cm}^{-1}$ ) látható. Nyilvánvaló, hogy az oldódó frakció fajlagosan a felvett oxigén jóval nagyobb hányadát tartalmazza, mint a nem oldódó és a képződött oxigéntartalmú funkciós csoportok viszonylag kis molekulákhoz kötődnek. A kísérleti adatok alapján a bemutatott esetben az alábbi oxigén-beépülés, ill. degradáció adódik:

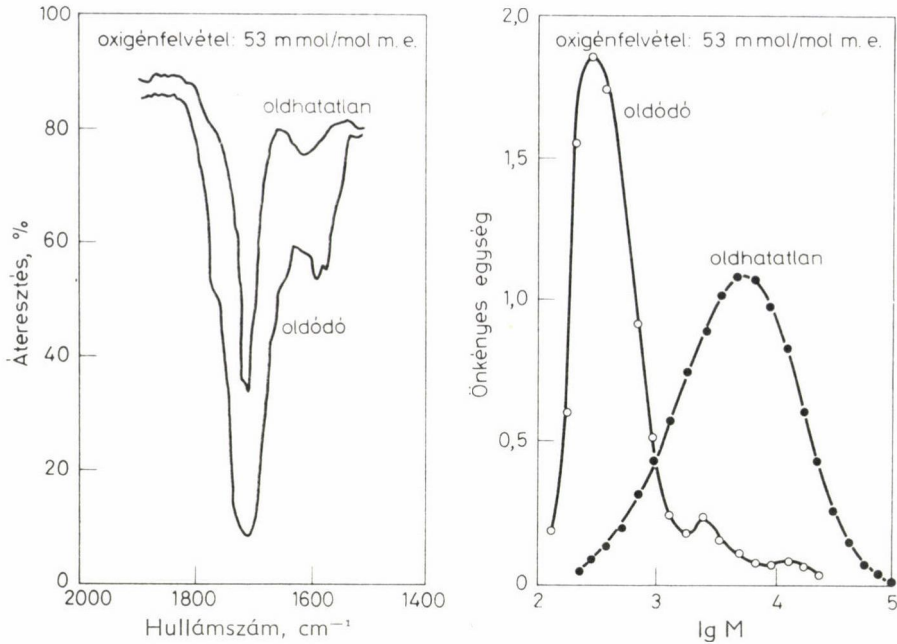
	oldódó	oldhatatlan
$\bar{M}_n$	350	2500
$\left[ -\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{ mmól/g}$	3,98	0,18
$[ >\text{CO} ] \text{ mmól/g}$	~	0,70
Relatív tömeg %	15	85
$\bar{M}_{n,c}$	24.000	
Konverzió mmól/mol m. e.	53,0	

A mért adatokból az is következik, hogy PE esetén az oldódó frakció mono- és dikarbonsav homológok elegye.

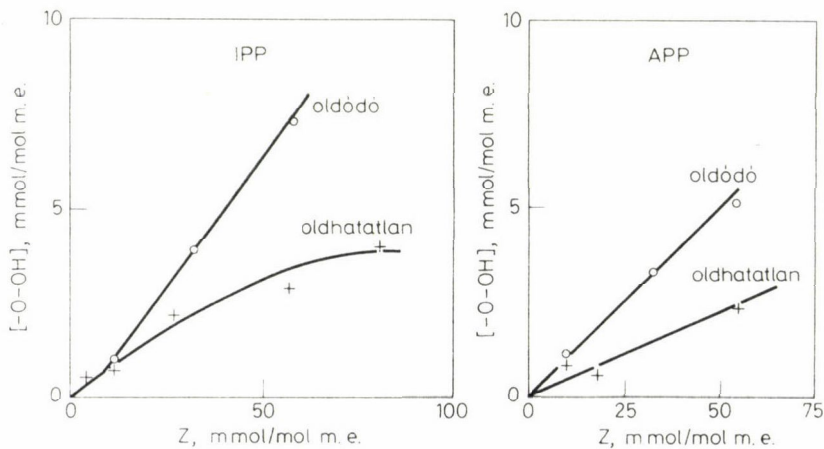
A 21. és 22. ábrán az oldódó és nem oldódó frakciók hidroperoxid és karboxilcsoport koncentrációja látható, a konverzió függvényében IPP és APP esetén. A bemutatott görbék azt mutatják, hogy a PP oxidációjában — a PE-hez hasonlóan — az oxigéntartalmú funkciós csoportok eloszlása a molekulákban nem statisztikus. Az oxigén nem statisztikus eloszlását jellemzi egyebek között a 23. ábra, amelyen az 1000 monomer egységre eső karboxilcsoportok átlagos száma látható, az oldódó és oldhatatlan frakció esetén a konverzió függvényében. Látható, hogy az aránylag kis végkonverzió ellenére (3,5%  $\text{O}_2$ ) a felvett oxigén mintegy 25%-a átlagosan mintegy 16 monomeregységet tartalmazó karbonsavként van jelen.

Kísérleteink tehát azt mutatták, hogy az oldatban oxidált polimer szerkezete kémiaileg inhomogén. Az oxidáltság mértéke és a móltömeg között fordított arányosságot tapasztaltunk. Elképzelhető, hogy az oldott polimer gombolyagokban oxigén koncentrációgrádiens alakul ki, és így az oxidációsebesség a helykoordináta függvényévé válik és ez vezet a leírt jelenséghez.

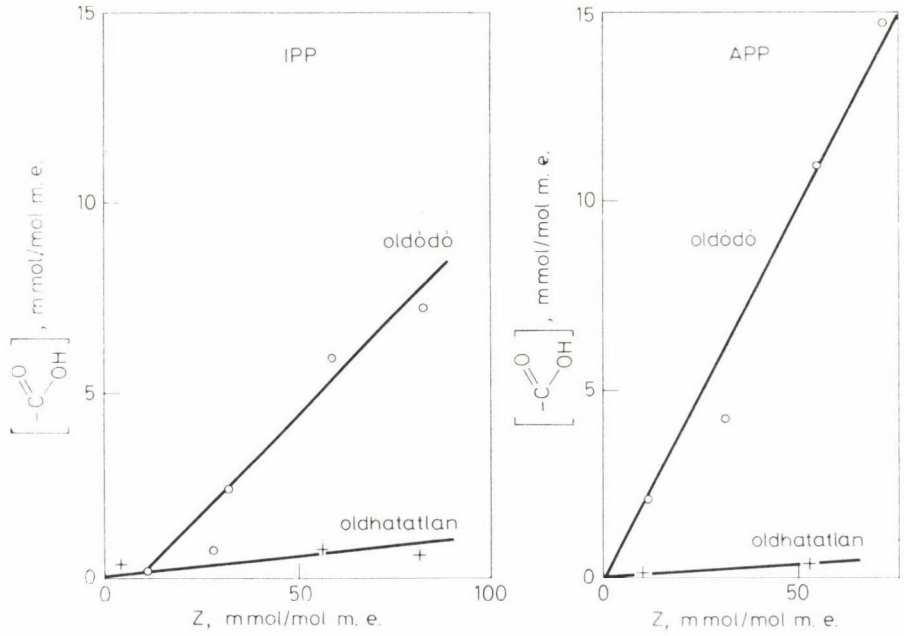




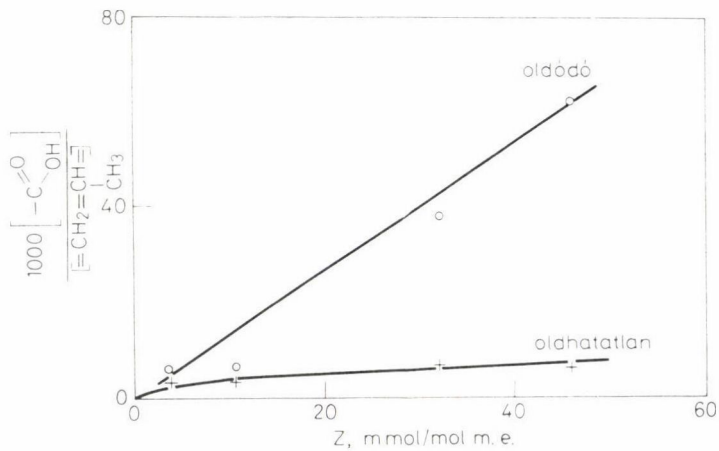
20. ábra. Oxidált PE metanol-TCB elegyben oldható és oldhatatlan hányadának infravörös színeke az 1500–1800 cm<sup>-1</sup> tartományban (a) és móltömeg eloszlása (b); (170 °C, p<sub>O<sub>2</sub></sub> ~100 kPa, [PE] = 0,53 mol m. e./l)



21. ábra. A hidroperoxid-koncentráció konverziófüggése oldatban oxidált IPP és APP metanol-TCB elegyben oldható és oldhatatlan frakciójában (130 °C, p<sub>O<sub>2</sub></sub> ~100 kPa)



22. ábra. A karboxilcsoport-koncentráció konverziófüggése oldatban oxidált IPP és APP metanol-TCB elegyben oldódó és oldhatatlan frakciójában (130 °C,  $p_{O_2} \sim 100$  kPa)



23. ábra. 1000 monomeregységre eső karboxilcsoportok átlagos számának konverziófüggése oldatban oxidált IPP metanol-TCB elegyben oldódó és oldhatatlan frakciója esetén

## Köszönetnyilvánítás

Szerzők köszönetüket fejezik ki dr. KELEN TIBORNAK, dr. LÁSZLÓ HEDVIG ZSUZSÁNAK és dr. FODOR ZSOLTNAK értékes sokoldalú közreműködésükért, valamint KINCSE KÁLMÁNNÉ, KOCSMÁR ERENCNÉ, MESKÓ MONIKA és PELLEK-ZOLTÁNNÉ technikusoknak a gyakorlati feladatok gondos kivitelezésében nyújtott tevékenységükért.

## Összefoglalás

PE, IPP és APP oxidációs viselkedését vizsgáltuk kondenzált fázisban és oldatban. Megállapítható, hogy a primer iniciálási reakció sebessége sokkal inkább a polimer előoxidáltságával, semmint kémiai szerkezetével függ össze. Az oxidációban képződő polimerhidroperoxidok bomlása inert atmoszférában összetett folyamat és sebessége az oxidált polimer szerkezetének is függvénye. A folyamat láncvivő gyökei több elemi reakcióban vesznek részt. Ezzel kapcsolatban feltételeztük az  $RO_2$  gyökök karboxilcsoport képződésre vezető izomerizációs reakcióját.

Megállapítottuk, hogy a PE oldat és ömledék oxidációjának főbb vonásai szignifikánsan nem különböznek. Az IPP és APP oxidációját jellemző mennyiségek, ill. összefüggések ugyanakkor némileg függenek a polimer minőségétől és koncentrációjától, azaz a molekuláris és szupermolekuláris szerkezettől. Oldatban a reakció maximális sebességű szakaszában azonos kísérleti körülmények között az IPP és APP oxidációsebessége gyakorlatilag megegyezik. Kísérletileg igazoltuk, hogy az oldatban oxidált polimer szerkezete kémiailag inhomogén, az oxigéntartalmú funkciós csoportok eloszlása a polimerlánc mentén nem statisztikus. Az oxidáltság mértéke és a móltömeg között fordított arányosságot tapasztaltunk. A jelenség feltehetően az oldott polimer konformációjával, ill. ezzel összefüggésben oxigén koncentráció gradiens kialakulásával függ össze a polimer gombolyagokban.

## Summary

The behaviour of PE, IPP and APP on oxidation was investigated both in a condensed phase and in solutions. It was found that the rate of the primary initiation reaction is related, instead of the chemical structure of the polymer, rather to the previous oxidation state of the polymer. The decomposition of the polymer hydroperoxides formed in the oxidation is in an inert atmosphere a complex process and its rate is also a function of the structure of the oxidized polymer. The chain-carrier radicals of the process participate in several elementary reactions. In this connection we presumed an isomerisation reaction of the  $RO_2$  radicals leading to the formation of carboxyl groups.

No significant differences could be established between the main features of the oxidation of solutions and melts of PE. However, the amounts and relationships characterizing the oxidation of IPP and APP proved to depend slightly on the nature and concentration of the polymer i.e. on its molecular and supermolecular structure. In a solution, in the reaction interval where the rate attains its peak value, the rates of oxidation of IPP and APP are practically the same under identical experimental conditions. It was proved experimentally that the structure of the polymer oxidized in a solution is inhomogeneous from chemical aspect, the distribution of the oxygen-containing functional groups along the polymer chain is not statistical. An inverse proportionality was experienced between the degree of oxidation and the molar mass. This phenomenon is correlated presumably with the conformation of the dissolved polymer and, respectively, with the development of an oxygen concentration gradient in the polymer balls.



## IRODALOM

1. L. REICH, S. S. STIVALA: Elements of Polymer Degradation, McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis etc. Chapt. 5.
2. V. A. ROGINSZKIJ, E. L. SANYINA, V. B. MILLER: *Vüsz. Szoed. A20*, 265 (1968).
3. T. A. BOGAEVSKAJA, T. B. MONAHOVA, JU. A. SLJAPNYIKOV: *Vüsz. Szoed. B20*, 465 (1978).
4. V. SZ. PUDOV, B. A. GROMOV, E. G. SZKLJAROVA, M. B. NEJMAN: *Neftchimija* 3, 743 (1963).
5. J. C. W. CHIEN: *J. Pol. Sci. A-1* 6, 375 (1968).
6. J. C. W. CHIEN, H. JABLONER: *ibid.*, 393 (1968).
7. N. V. ZOLOTOVA, E. T. GYENYSZOV: *J. Pol. Sci. A-1*, 9, 3311 (1971).
8. N. M. EMANUEL, E. T. GYENYSZOV, Z. K. MAJZUSZ: *Cepnüje reakcii...* Izd. Nauka, Moszkva 1965.
9. C. R. BOSS, J. C. W. CHIEN: *J. Pol. Sci. A-1*, 4, 1543 (1966).
10. I. P. SZKIBIDA: Main Lecture in the 15th Prague Microsymp. on Macromolecules, Prague July 21–24, 1975.
11. E. T. GYENYSZOV: *Uszp. Him.*: 47, 1090 (1978).
12. JU. A. SLJAPNYIKOV, T. A. BOGAEVSKAJA, SZ. G. KIRJUSKIN, T. V. MONAHOVA: *Eur. Pol. J.* 15, 737 (1979).
13. N. JA. RAPOPORT, A. S. GONJASVILI, M. SZ. AKUTIN, V. B. MILLER: *Vüsz. Szoed. A-21*, 2071 (1979).
14. Y. KOMIYA, E. NIKI: Chapt. 3. in *Aspects of Degr. and Stab. of Polymers*, Ed. H. H. G. Jellinek, Els. Sci. Publ. Comp., Amsterdam etc., 1978.
15. N. C. BILLINGHAM, P. PRENTICE, T. J. WALKER: *J. Pol. Sci. Symp. No 57*, 287 (1976).
16. A. GARTON, D. J. CARLSSON, D. N. WILES: *J. Pol. Sci. Pol. Chem. Ed. 16*, 33 (1978).
17. N. JA. RAPOPORT, V. B. MILLER: *Vüsz. Szoed. A-18*, 2343 (1976).
18. T. V. MONAHOVA, T. A. BOGAEVSKAJA, B. A. GROMOV, JU. A. SLJAPNYIKOV: *Vüsz. Szoed. B-16*, 91 (1974).
19. E. T. GYENYSZOV, A. P. GRIVA: *Zsurn. Fiz. Him.* 53, 2417 (1979).
20. A. L. BUCSACSENKO: *J. Pol. Sci. Symp. No 57*, 299 (1976).
21. N. GRASSIE: *Chemistry of Polymer Degradation*, London Butterworth, 1956.
22. B. BAUM: *J. Appl. Pol. Sci.*, 2, 281 (1959)
23. H. NAARMAN: Main Lecture on the 11th Prague IUPAC Microsymp. on Macromolecules, Sept. 4–7, 1972.
24. L. REICH, S. S. STIVALA: *Autooxidation of Hydrocarbons and Polyolefins*, Marcel Dekker Inc., New York, 1969, Chapt. 7.
25. C. E. H. BAWN, S. A. CHAUDRI: *Polymer*, 9, 113 (1968).
26. N. V. ZOLOTOVA, E. T. GYENYSZOV: *Vüsz. Szoed. Kratk. szoobs. 12*, 866 (1970).
27. J. H. ADAMS: *J. Pol. Sci. A-1* 8, 1077 (1970).
28. H. P. FRANK, H. LEHNER: *Stab. and Degr. Polymers*, *Adv. in Chem.* 169, 103 (1978).

# TETRAGONÁLIS-PLANÁRIS SZERKEZET A SZERVETLEN ÉS KOORDINÁCIÓS KÉMIÁBAN, II.

## A TETRAGONÁLIS-PLANÁRIS KOMPLEXEK SZINTÉZISE ÉS *CISZ-TRANSZ* IZOMERIZÁCIÓJA

MINK JÁNOS

a kémiai tudományok doktora

P. L. GOGGIN

egyetemi tanár

(Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, H-1525 Budapest 114, Pf. 77)  
(Department of Inorganic Chemistry, The University, Bristol, BS8 1TS, U.K.)

Érkezett: 1981. április 30-án

### Bevezetés

Az előző közlemény [1] a tetragonális-planáris koordinációs tér kialakulásának lehetőségeivel, valamint a koordinatív kötés ligandumtér elméletével foglalkozott. Ebben a közleményben a tetragonális-planáris komplexek szintézisére és szerkezeti sajátosságára térünk ki. Azoknak a szintézis-módszereknek a rövid vázlatát adjuk, amelyek általánosan alkalmazhatók az egyszerűbb ligandumokat tartalmazó tetragonális-planáris komplexek előállításakor. Nem foglalkozunk általánosságban azokkal az oldószerekkel, amelyek a termékek átkristályosításához használatosak, ugyanis a választás nagymértékben a ligandumok szubsztituenseinek tulajdonságaitól függ. A tanulmány nem léphet fel a teljesség igényével, az irodalomban található módszerek bizonyos vegyületek esetében eltérhetnek az itt vázoltaktól; a módszer kiválasztását gyakran az egyes laboratóriumokban kialakult szokás diktálja. A leírást fémek szerint csoportosítottuk, és sorrendjük a következő: Pt, Pd, Ni, Rh, Ir, Au.

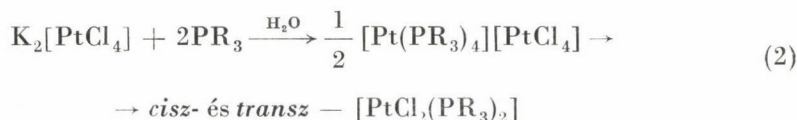
### Platina(II)-komplexek

A leggyakoribb kiindulási reagensek platina-komplexek kialakításakor  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtBr}_2$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , kisebb mértékben  $[\text{PtCl}_2(\text{NPh})_2]$  és  $[\text{PtBr}_2(\text{NPh})_2]$ . Az utóbbi két reagens közvetlen úton platina-dihalogenidből készül, benzonitrilrel  $100^\circ\text{C}$ -on történő hosszabb hevítéssel (1. reakciót), amelyből hűtéskor kikristályosodik [2]:



(Ha egyszeri előállításakor jó hozamot akarunk elérni, gyakorlatilag az egész terméket kinyerhetjük az oldatból etiléteres ülepítéssel, egyébként az ülepített benzonitril-oldatot fel lehet használni e közttermék későbbi, jó hatásfokú előállítására.)

[PtCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] komplexek gyakran képződnek neutrális L ligandum két ekvivalensének K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] [3] vizes oldatában végbemenő reakciójakor. Dialkilszulfidekkel, trialkil-foszfinokkal vagy trialkil-arizonokkal a kezdeti kicsapódott termékek rózsaszínű sók [PtL<sub>4</sub>][PtCl<sub>4</sub>] (2. reakció):



Ezeket át lehet alakítani *cisz-* és *transz-*izomerek vegyületeivé folyamatos, szobahőmérsékleten végzett keveréssel, amely néhány órán belül SMe<sub>2</sub> ligandum esetén bomlik és dimetil-szulfidot eredményez, de a rövidebb láncú foszfinok vagy trimetil-arzin esetén ez nagyon lassú folyamat. Az utóbbi két esetben célszerűbb a csapadékot megszáritani, majd CHCl<sub>3</sub>-ban refluálni, amíg elveszíti a színét (bár [PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] esetén PARSHALL [4] a vegyület melegítését javasolja egy órán át, 100 °C-on). Benzol C<sub>3</sub>, ill. hosszabb láncú helyettesített ligandumoknál petroléter kedvezően extrahálja a *transz-*izomereket egy kezdeti, átkristályosítással történő tisztítást megelőző elválasztáshoz, bár ebben a fázisban szabad ligandum nyomnyi mennyiségének hozzáadásával, izomerizálni lehet az egész terméket *cisz-*vegyületté, amely azután kikristályosodik [4]. Az a körülmény, hogy kis ligandumfőlöleg vagy kis ligandumhiány van, módosíthatja a képződött izomerek egyensúlyát. A *transz-*izomer kialakulásának lehetősége kétségtelenül nagyobb az utóbbi esetben [5].

HSU és munkatársai [6] újabb eljárást javasoltak *transz-*izomerek előállítására: vízmentes Zeise-só alkalmazása acetonban, kis ligandumhiánnyal (pl. 3. reakció):



Trialkil-foszfinok és- arzinok esetében a reakciók semleges közegben játszódhatnak le és hosszú láncú ligandum esetén egészen lassúak lehetnek, a ligandum kismértékű vízdoldhatósága miatt. A reakciók sokkal eredményesebbek, ha Na<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]-ot alkalmazunk, ugyanis így etanol lehet az oldószer; viszont ez a platinasó a kereskedelemben készen nem kapható.

A platina-diklorid acetonban kis mértékben oldódik és lehetséges közeget biztosít [PtCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] komplexek előállítására. Bár először [PtL<sub>4</sub>][PtCl<sub>4</sub>] összetételű komplex képződik, viszont ebben az esetben a refluxot acetonban lehet végezni, kiküszöbölve ezzel a közttermék kiválasztásának szükségességét. Ez



az eljárás hatásosnak bizonyult *transz*- [PtCl<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [7] előállítására, amelyet nem lehet [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-ből képezni, mert ez a ligandum nem helyettesíti a terminális kötésű kloridot. Ebben az esetben sem képződik só köztitermék az előbbi okból.

A benzonitril viszonylag gyenge donor és könnyen helyettesíthető erősebb ligandumokkal. Ez azt jelenti, hogy [PtCl<sub>2</sub>(NPh)<sub>2</sub>] hatásosan alkalmazható, mint a PtCl<sub>2</sub> oldható formája. Jó köztiterméket biztosít olyan dién-komplexek előállításához, mint pl. [PtCl<sub>2</sub>(COD)]. Hasznosságát elősegíti oldhatósága és stabilitása különféle oldószerekben, pl. diklór-metánban, acetonban és benzolban, ennél fogva alkalmazni lehet viszonylag érzékeny ligandumokkal. Így benzolban PF(CPh)<sub>2</sub>-vel *cisz* [PtCl<sub>2</sub>{PF(OPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] képződik, gyakorlatilag kvantitatív kitermelésben, egy nap alatt szobahőmérsékleten végbemenő reakcióban [8] (4. reakció):



A [PtCl<sub>2</sub>(NPh)<sub>2</sub>] reakciósebességei természetesen a reagáló ligandumtól függenek és nagyobb hőmérsékletek alkalmazásával felgyorsíthatók.

Bromid- és jodid-komplexeket leggyakrabban K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] vizes oldatával állítanak elő, amelyhez kálium-bromid, illetve -jodid fölösleget adagolnak. Bár ezt általánosságban kielégítőnek találtuk jodid-komplexek előállításához, azt tapasztaltuk, hogy az így képzett bromidok infravörös színképe a maradék klorid jelenléte miatt, csak gyenge sávokat mutat a 300–330 cm<sup>-1</sup> tartományban, és a továbbiakban a terméket nátrium-bromiddal kell kezelni etanolban vagy acetonban, az összes klorid eltávolításához. Következésképpen gyakran kedvezőbbnek tűnik kiindulási anyagként platina-bromid alkalmazása [PtBr<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] előállításához: ugyanez az előny vonatkozik a [PtBr<sub>2</sub>(NPh)<sub>2</sub>] felhasználásánál.

A PtCl<sub>4</sub> klorid ligandumja cserebomlás útján könnyen helyettesíthető, a megfelelő I<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, vagy N<sub>3</sub><sup>-</sup>-ligandum jelenlétében, különösen a fölöslegben levő nátriumsók acetonos oldata esetén. A CN<sup>-</sup>-ligandummal történő helyettesítéskor csak a sztöchiometriailag szükséges mennyiséget kell felhasználni, és csak a foszfin- vagy arzin-komplexek állíthatók könnyen elő. Grignard-reagenseket vagy lítium-organikus vegyületeket éterben, tetrahydrofuranban vagy benzolban általánosan alkalmaznak, halogénidek szerves gyökökkel történő helyettesítésére [9].

Illékony komplexek, pl. *cisz*-[PtX<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] [10] és *cisz*-[PtX<sub>2</sub>(PF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [11] speciális esetében PtX<sub>2</sub> melegítése gáznemű ligandum pl. CO vagy PF<sub>3</sub> atmoszférában kb. 230 °C-on, igen effektív előállítási módszer.

[PtX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] típusú komplexekre gyakran van szükség, a fémen egy vagy három neutrális ligandumot tartalmazó komplexek előállításának köztiterméként.

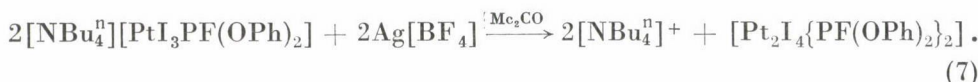
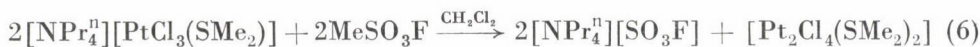


$[\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]$  komplexeket leginkább  $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$  és  $\text{PtCl}_2$  reakciójával képeznek. A legtöbb foszfin- és arzin-ligandum esetében ezt közvetlenül a kevert anyagok szuszpenziójának felhasználásával végzik xilol-refluxszal (vagy naftalin hozzáadásával, hogy növeljék a reakció hőmérsékletét) [12] (5. reakció). Azt is tapasztaltuk, hogy o-diklór-benzol alkalmazása és a hőmérséklet  $175^\circ\text{C}$ -ra emelése lehetővé teszi a reakció



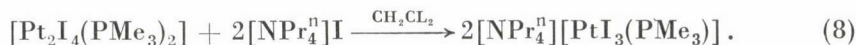
teljes lefolyását 10–15 perc alatt. A körülmények megválasztása kompromiszsum a szükséges anyag képződése és bomlásának sebessége között. Azokban az esetekben, amikor ilyen típusú kloro-komplexeket ezzel az eljárással lehet előállítani, a szükséges bromidokat és jodidokat rendszerint klorid helyettesítésével állítják elő, a megfelelő nátrium-halogenid acetonnal való oldásával.

Sok példa van azonban arra, hogy a fenti feltételek túl szigorúak, pl. amikor  $\text{L}$ :  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{MeNC}$ ,  $\text{SeMe}_2$  és  $\text{TeMe}_2$ . Egy másik lehetséges eljárás lenne a halogén-absztrakció a  $[\text{PtX}_3\text{L}]^-$  összetételű anionból, ha ez könnyen előállítható lenne. Ez a reakció megvalósítható  $\text{MeSO}_3\text{F}$  néhány tioéter- [13] és dimetil-tellurid komplex [127] esetében (6. reakció), és acetonnal levő  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  segítségével  $[\text{Pt}_2\text{I}_4\{\text{PF}(\text{OPh})_2\}]$  előállításakor (7. reakció):



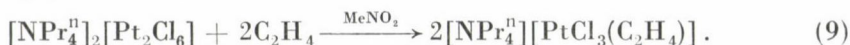
Ezt a reakciót inkább az egymagvú mono-olefin és CO-komplexek előállításának speciális esetében alkalmazzák. A  $\text{H}[\text{PtCl}_3\text{L}]$  vizes oldatából vett éteres extraktumok elpárologtatásával a  $\text{HCl}$  spontán eltávolítása  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]$  [124] komplexet eredményezett. A  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ , valamint a  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{O}]$  prekursorral kapcsolatos folyamatot HARTLEY [17] írja le részletesen.

A *transz*- $[\text{Pt}_2\text{X}_4\text{L}_2]$  halogén-hídjának ligandummal ( $\text{L}$  vagy  $\text{L}'$ ) történő kötőszakítása feltehetően *transz*- $[\text{PtX}_2\text{LL}']$ -komplexet eredményez, ha csak (mint pl.  $\text{L} = \text{CO}$  esetében) gyors izomerizáció nem következik be.  $[\text{PtX}_3\text{L}]^-$  anionok általában a legkönnyebben előállíthatók a vízmentes oldatokból tetrafenil-foszfónium vagy tetra-*n*-butilammónium kationok segítségével. Ahol a  $[\text{Pt}_2\text{X}_4\text{L}_2]$  komplexek könnyen előállíthatók, reakcióik  $[\text{NR}_4]\text{X}$ -szel acetonnal vagy diklór-metánban különösen egyszerű előállítási módszert tesznek lehetővé [18] (8. reakció):



Ezekben az esetekben a  $[\text{NPr}_4^n]^+$  olyan kationt biztosít, amely a sók oldhatóságát ezekben az oldatokban növeli, viszont etiléter hozzáadásakor könnyű kristályosodást is lehetővé tesz.

Amikor a híd-kötésű komplex nehezen állítható elő, gyakran egy másik reakcióút, a neutrális ligandum sztöchiometrikus mennyisége okozta halogén-híd bomlás is előfordul a  $[\text{Pt}_2\text{X}_6]^{2-}$  komplexben (főlegesen is használható, ha a ligandum nem könnyen helyettesíti a halogén ligandumot — pl. CO, [10],  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NMe}_3$ ) (9. reakció):



Ez a módszer nitrogén donorral, kalkogén donorokkal, vagy foszfor-halogenidekkel alkalmazható. Ha tetra-propil-ammónium sók szükségesek,  $\text{NN}'$ -dimetil-formamid [7] a megfelelő oldószer a platinakomplex kiindulási anyagához, de, ha a reakciósebesség túl nagy a  $[\text{Bu}_4^{\text{n}}]_2[\text{Pt}_2\text{X}_6]$  használható diklór-metánban vagy acetonban [8]. A  $[\text{PtCl}_3(\text{PCl}_3)]^-$  előállításakor például fontos a  $\text{PCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -os oldatát a  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -os oldatához adni, hogy ne legyen átmeneti főleg a neutrális ligandumból [8]. Ez az eljárás nem sikeres nagyon erős ligandumoknál, pl.  $\text{PMe}_3$  esetében, ugyanis a  $[\text{PtCl}_3(\text{PMe}_3)]^-$  második szubsztitúciója megy végbe a híd felhasadása helyett.

Olyan ligandumok esetén, amelyeknek még van két párosítatlan elektronjuk a komplexképzés után (pl.  $\text{TeMe}_2$ ) átrendeződési reakciók alkalmazhatók [127] (10. reakció):



Acisz- $[\text{PtCl}_2(\text{CNMe})_2]$  a  $[\text{NBu}_4^{\text{n}}]_2[\text{PtCl}_4]$  komplexszel  $120^\circ\text{C}$ -on  $[\text{NBu}_4^{\text{n}}][\text{PtCl}_3(\text{CNMe})]$  [21] termékhez vezet. Az  $[\text{NR}_4]_2[\text{PtX}_4]$  sók ( $\text{X} = \text{Cl}$  vagy  $\text{Br}$ ) nagymértékben oldhatók  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ben és acetonban, ha R n-propil vagy hosszabb alkiláné. Továbbá a  $[\text{NPr}_4^{\text{n}}]^+$  és  $[\text{NBu}_4^{\text{n}}]^+$  sók mérsékelten oldhatók vízben, ha csak nincs nagy koncentrációjú halogenid-főleg. A  $[\text{PtX}_4]^{2-}$  vizes oldatából való jó hatásfokú kicsapáshoz  $[\text{NR}_4]\text{X}$  hozzáadásával együtt célszerű nagy mennyiségű  $\text{NaX}$ -főleget adagolni. (Ez a módszer gazdaságosabb és hatásosabb, mint a korábban közölt eljárás [126], amely  $[\text{R}_4\text{N}]\text{X}$ -főleget alkalmaz.) A megfelelő jodid-só labilis  $[\text{NH}_4]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$  összetételben. A  $[\text{NR}_4]_2[\text{Pt}_2\text{X}_6]$  sók, egyrészt a  $[\text{NR}_4]_2[\text{PtX}_4]$  vizes oldatban állíthatók elő, kb.  $80^\circ\text{C}$ -on néhány órán át, amelyből lassan csapódnak ki [7], másrészt  $\text{PtX}_2$ -nek a  $[\text{NR}_4]\text{X}$  megfelelő oldataiban való oldásával (arány 1 : 1), körülbelül egy napig tartó keveréssel, szobahőmérsékleten. Az utóbbi módszernél  $\text{NN}'$ -dimetil-formamidot választanak oldószernek az  $[\text{NPr}_4^{\text{n}}]^+$  sókhoz [7] és acetont  $[\text{NBu}_4^{\text{n}}]^+$  sókhoz, végül a termékek etiléter hozzáadásával nyerhetők ki.  $[\text{PtXL}_3]^+$  vagy  $[\text{PtXL}_2\text{L}']^+$  kationos komplexek általában  $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  komplexből készülnek. Néhány esetben sztöchiometrikus mennyiségű ligandum (pl.  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) hozzáadása elegendő, hogy a halogenidet ki lehessen szárítani a poláros oldószerben (még  $\text{CHCl}_3$ -ban is) [23], de gyengébb ligandumoknál (pl.  $[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  Cl-jának CO-val történő helyettesítések) viszonylag nagy komplexképző anion, pl.  $[\text{ClO}_4]^-$  (vagy még biztonságosabb, ha  $[\text{PF}_6]^-$ ) jelenléte szükséges

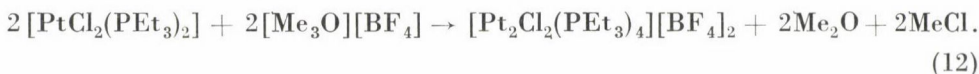


acetonos oldatban, mivel ennek nátriumsója a kationkomplex kicsapódását idézi elő a képződés folyamán [24], eltolva a kémiai egyensúlyt a kívánt irányba.

Amikor a termék acetonban oldható, ekvivalens mennyiségű L és  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  anyagok  $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  oldatához való adagolásakor a kívánt terméket az oldatban tartja és kiválasztja az  $\text{AgX}$  csapadékot. Olyan esetekben, amikor  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{L}]$  ezüstkomplexek könnyen előállíthatók, alkalmasak lehetnek a 11. számú egyszerű reakciófolyamathoz [125]:



A fenti ezüstkomplexek könnyebben bemérhetőek, mint számos más ligandum, és az oldószerek szélesebb körében használhatók, beleértve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -t is. *Hidkötésű kation*  $[\text{Pt}_2\text{X}_2\text{L}_4]^{2+}$  *komplexek* halogén-absztraháló reagensek alkalmazásával állíthatók elő (pl.  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ) [29]. Bór-trifluoridot [25],  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  komplexet (12. reakció) szintén alkalmaznak halogén-absztrakcióhoz, az előbbi sokkal alkalmasabb kloridokhoz és bromidokhoz, de nem mindig adja a kívánt terméket jodidok esetében.



A  $[\text{PtL}_4]^{2+}$  *kationokat* gyakran képeznek az erős ligandumok, mint pl.  $\text{PR}_3$ ,  $\text{MeNC}$ , amelyek főlegesen vannak jelen  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  anionnal végbemenő reakciók folyamán. Ez a módszer csak akkor járható út, ha a köztitermék az oldatban marad és a kationokat ki lehet csapni, tetrafluoro-borát vagy hexafluorofoszfát sóik formájában (pl. [125] hivatkozás). Ilyen típusú komplexek képződése elősegíthető  $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  vizes oldatában végbemenő reakció útján, ligandum-főlegesen ezüst-nitrát [29] jelenlétében, vagy acetonos oldatban  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  alkalmazásakor. Ezüst-nitrát alkalmazásakor nagy a valószínűsége annak, hogy nitrát fémkomplexek képződnek gyenge ligandum esetében.

### Palládium(II)-komplexek

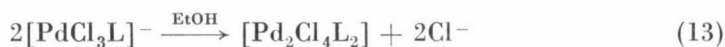
A készítményeket általában a platina-analógokhoz hasonlóan állíthatjuk elő, de ezen eljárások időnként egyszerűbbek, ugyanis palládium esetében az egyensúlyt sokkal gyorsabban lehet megteremteni.

$[\text{PdX}_2\text{L}_2]$  komplexek. A  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  könnyen beszerezhető és az etanol megfelelő oldószer hozzá. Ahol a ligandumok etanolban nem oldódnak,  $[\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2]$  [30] használata terjedt el (mint a 4. reakcióban); bár  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ , vagy  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oldószerekben oldódik, az oldatokból a  $\text{PdCl}_2$  lassan kiválik, és ha nincs ok arra, hogy az aceton használatát kizárjuk, akkor célszerű azt használni. A  $[\text{PdBr}_2(\text{NCPh})_2]$  azonnal szétbomlik finom eloszlású  $\text{PdBr}_2$ -re (amely azonban eléggé reakcióképes) és az egyetlen oldószer hozzá a  $\text{PhCN}$ .



Palládium(II)-jodid elég könnyen lép reakcióba acetonos közegben, sőt a ligandumok diklór-metánban is reagálnak, bár lassan, csak néhány nap alatt.

A híd-kötésű  $[\text{Pd}_2\text{X}_4\text{L}_2]$  komplexeket sokkal könnyebb előállítani, mint platina analógjaikat, ugyanis  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  és  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$  etanolban [32] egyensúlyba hozható néhány óra alatt és a híd-kötésű komplex kikristályosodik az oldószerből, vagy az oldószer elpárologtatásával lehet kinyerni (lásd 10. reakció).  $[\text{PdCl}_3\text{L}]^-$  anionoknak kellene képződniük a reakcióban, de ebben az oldószerben a  $\text{Cl}^-$  szolvatáció miatt, a dimerizáció részesül előnyben (13. reakció).



A  $[\text{PdX}_3\text{L}]^-$  komplexeket könnyen előállíthatjuk a hídkötés megbontásával  $[\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-]$  ( $\text{R} = \text{Pr}^n$  vagy hosszabb alkilcsoport) jelenlétében, diklór-metánban (mint a 8. reakcióban) és a kapott komplexek stabilisak ebben a közegben vagy szilárd állapotban [125]. A  $[\text{NBu}_4^+][\text{PdCl}_3(\text{CNMe})]$  vegyület a megfelelő mennyiségű  $[\text{PdCl}_2(\text{CNMe})_2]$  és  $[\text{NBu}_4^+]_2[\text{PdCl}_4]$  diklór-metános oldatában képződik néhány órán át [21], és ez a módszer általánosnak tekinthető. Az  $\text{NMe}_3$  [7],  $\text{CO}$  [10], és  $\text{PF}_3$  ligandumok speciális eseteiben a sókat  $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$  dimer megbontásával (mint a 9. reakció) állítható elő, de csak  $\text{NMe}_3$  bizonyult megfelelően erős ligandumnak ahhoz, hogy a halogénhidat megbontsa, míg a többi ligandum nem képes pl. a  $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$  anionnal reakcióba lépni.

A  $[\text{NBu}_4^+]_2[\text{PdCl}_4]$  azon vegyületek közé tartozik, amely oldódik és kelően stabilis olyan gyakran használatos oldószerekben, mint az aceton vagy diklór-metán [126]; a  $[\text{NBu}_4^+]_2[\text{PdBr}_4]$  komplex  $[\text{NBu}_4^+][\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  vegyületben  $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  főleg jelenlétében képződik, de könnyen visszaalakul komponenseivé, amikor feloldódik ezekben az oldószerekben. Valamennyi  $[\text{NR}_4^+]_2[\text{Pd}_2\text{X}_6]$  só könnyen előállítható, ugyanis kicsapódik, amikor  $[\text{NR}_4^+]\text{X}^-$  vizes oldatait adjuk  $[\text{PdX}_4]^{2-}$  vizes oldataihoz, a  $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$  például *in situ* készül.

Pontosan ugyanazok a megállapítások vonatkoznak a palládium kationos komplexeire, mint amelyeket a platinánál említettünk, kivéve, hogy  $[\text{PdIL}_3]^+$  komplexek, ha egyáltalán képződnek, igen hajlamosak  $[\text{PdI}_2\text{L}_2]$  és  $[\text{PdL}_4]^{2+}$  komplexekre való diszproporcionálódásra.

### Nikkel(II)-komplexek

Az egyfogú neutrális ligandumot tartalmazó tetragonális-planáris nikkel(II)-komplexek száma nagyon korlátozott és lényegében csak néhány foszfin komplex ismert. A trialkil-foszfin-komplexek általában hidratált nikkel-dihalogenid etanosos oldatához foszfin adagolásával képezhetők (14. reakció) [32], és könnyen kikristályosodnak ebből a közegből.



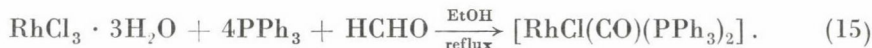
JENSEN [32] az etanolos oldatok színváltozásából következtetett bizonyos komplexképződésre  $\text{AsEt}_3$  ligandummal, de csak egy mintát tudott izolálni a jodidból. A kloridnál az egyensúly miatt nyilvánvalóan az alkotórészekre való diszproporcionálódás részesül előnyben. Nem volt bizonyíték  $\text{SbEt}_3$  komplex képződésére sem.

Hidrolizálható foszfíneknél, pl.  $\text{PBu}_2\text{F}$ , vízmentes nikkell(II)-halogénidekre van szükség [33]. BAUER [34] ismertette azokat a módszereket, amelyek segítségével ezek kinyerhetők. Könnyen mennek végbe a reakciók acetóban [33], diklór-metánban [35], vagy benzolban [33], nikkell-dihalogénid szuszpenzióval.

$\text{LiMe}$  segítségével dialkil- vagy monoalkil-szubsztitúció útján nikkell(II)-halogénidek tetrahidrofurán oldatában  $-70^\circ\text{C}$ -on olyan komplexek állíthatók elő, mint  $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]$  és  $[\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]$ .

### Ródium(I)-komplexek

A legáltalánosabb kiindulási reagens ródium-komplexek kialakítására a  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , amely könnyen átalakítható többigen hasznos köztiterméké,  $\text{Rh(I)}$  komplexszé. A két legillékonyabb vegyület a  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$  és  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{olefin})_4]$ . Az első könnyen, jó hozammal lehet előállítani, ha etanollal telített szén-monoxidot vezetünk  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  felett,  $100^\circ\text{C}$ -on [37]; a termék vörös tűkristályok formájában szublimál. Ez a komplex nagymértékben oldódik szerves oldószerekben, pl. benzolban és diklór-metánban, reakcióba lép ligandumokkal, pl. alkil- vagy aril-foszfínekkal, általában elveszít egy karbonilt, és *transz*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  vegyületté alakul. Az utóbbi típusú, aril-foszfínokat vagy arzinokat tartalmazó komplexek közvetlen úton ródium-triklorid reflúálásával készíthetők, ligandumfőlősleggel etanolban néhány percen át, majd vizes formaldehid hozzáadásával (15. reakció) [38].



A CO csoportot ezekben a komplexekben már nehéz helyettesíteni.

Sok olyan reakcióról adtak hírt, amelyben az etilént helyettesítették a  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$  összetételű dimerben, azonban erre a célra a megfelelő ciklooktén-komplex egyaránt használható, és megvan az az előnye, hogy egyszerűbben készíthető nagyobb kitermeléssel és tároláskor sem bomlik olyan könnyen [39]. A vörös-barna kristályos ciklooktén komplex előállításának módja: nitrogénatmoszférában ciklooktén hidratált ródium-trikloriddal való reflúálása izopropanolban, amely oldószer egyben redukálószerként is hat (16. reakció).

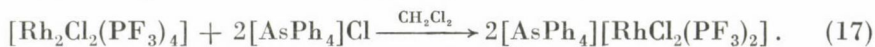




Az olefin könnyen helyettesíthető más ligandumokkal. Ha foszfor-trifluorid buborékol a komplex *n*-pentános szuszpenzióján keresztül, akkor  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{PF}_3)_4]$  komplexet kapunk kvantitatív kitermeléssel [40]. Az erősebben donáló trifenil-foszfin ligandum is reakcióba lép a ciklooktén-komplexszel és  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  [41] keletkezik. A kloriddal *transz*-helyzetű  $\text{PPh}_3$  könnyen helyettesíthető olyan ligandumokkal, mint CO,  $\text{PF}_3$  és  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Halogén-szubsztitúciót könnyen el lehetett végezni  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{PF}_3)_4]$  éteres oldatában, lítium-bromid vagy nátrium-jodid [40] felhasználásával.

Az  $[\text{RhX}_2\text{L}_2]^-$  típusú komplexek könnyen készíthetők az  $[\text{Rh}_2\text{X}_2\text{L}_4]$  halogén-hídjainak megbontásával, nagy térkitöltésű kationokat, pl.  $[\text{AsPh}_4]^+$  [40], vagy  $[\text{NPr}_4]^+$ -halogenid sókat alkalmazva (17. reakció):



Az  $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$  analóg karbonil anion közvetlenül előállítható vizes sósavas oldatból, CO prolongált reakciójával  $\text{RhCl}_3$ -ből. Napfényben nagy hozammal csapódik ki, mint  $[\text{NPr}_4]^+$  sója [10].

Ha  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{COD})_2]$  komplexet acetyl-acetonnal és KOH-val kezelünk,  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{COD})]$  monomer komplex képződik (lásd [42]). Ha ezt a sót perklórsav jelenlétében  $\text{PPh}_3$ -mal kezeljük,  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$  [43] kationos sóvá alakul.

### Iridium(I)-komplexek

Az iridium(I) kémiája sokban hasonlít a ródiúmról és az  $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4]$  komplex [39] hasonlítható alkalmazás szempontjából az Rh(I) komplexhez. Az iridium oxidációval szemben tanúsított sokkal nagyobb érzékenysége következtében ez a sárga színű komplex érzékeny a levegőre és lassan bomlik, ha levegő atmoszférába kerül: az analóg vörös-barna COD-komplex levegőn stabil [44]. A ciklooktén-komplex keverése petroléterben, szobahőmérsékleten,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$  vagy  $\text{SbPh}_3$  jelenlétében könnyen hoz létre  $[\text{IrClL}_3]$  komplexet (18. reakció) [41].



Ha viszont a reakciót  $\text{PF}_3$  segítségével végezzük, a kezdeti termék  $[\text{IrCl}(\text{PF}_3)_4]$  [40], amely az ötös koordináció nagyobb stabilitását tükrözi Ir(I) esetében, a Rh(I)-hez viszonyítva; a termék hexános oldatának nitrogénáramban történő refruálása  $2\text{PF}_3$  elvesztését okozza, ezáltal  $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{PF}_3)_4]$  dimer alakul ki.

Az  $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$  karbonil-halogenid nem ismert, de ha iridium-trikloridot refruálunk 2-metoxi-etanolban szén-monoxid lassú áramában,  $[\text{IrCl}_2(\text{CO})_2]^-$  anion *in situ* keletkezik és reakcióba lép trifenil-foszfinnal vagy trifenil-arzin-



nel, így  $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$  összetételű komplexet képez, amely az oldatból kikristályosodik [45]. A trifenil-foszfin ilyen komplexekben még bázikusabb (pl.  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) foszfinokkal helyettesíthető. A trimetil-foszfin analógot nem lehet egy lépésben előállítani. Az  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  reakciója benzolban trimetil-foszfinnal az  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$  só kikristályosodását okozza. Ez a vegyület viszonylag stabil, de termikusan bontható ismételt vákuumszublimációval [46], miközben  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$  komplex képződik.

Az  $[\text{IrCl}_2(\text{CO})_2]^-$  karbonil származékot izolálni lehet a  $\text{IrCl}_3$  és  $\text{CO}$  reakciója útján 2-metoxi-etanolban,  $[\text{NPr}_4^+]\text{Cl}$  hozzáadásával a reakció befejezése után [10].

### Arany(III)-komplexek

Nitrogéndonorokkal, pl. piridinnel vagy nitrilekkel [47], egymagvú komplexeket könnyen létre lehet hozni az  $[\text{Au}_2\text{X}_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  vagy  $\text{Br}$ ) dimer (19. reakció) híd-kötésének megbontásával:



A vízmentes arany-triklorid nagyon egyszerűen előállítható  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  hidrát tionil-kloriddal végzett dehidratálásával [47]. Az arany-tribromid általában elemeiből készül [48]. Ha az  $[\text{AuCl}_3\text{py}]$  piridinből kristályosodik, második szubsztitúció is végbemegy, és  $[\text{AuCl}_2\text{py}_2]\text{Cl}$  [49] termék keletkezik. A dimetil-szulfoxid is reakcióba lép az  $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$  komplexszel és  $[\text{AuCl}_3(\text{SMe}_2\text{O})]$  alakul ki [50].

Foszfinok, arzinok [51] és tioéterek [52] azonban mindig az  $\text{Au}(\text{III})$  redukcióját idézik elő a reakciókban. Annak érdekében, hogy az arany(III)-származékait előállíthassuk, először az arany(I)-komplexeket ( $\text{AuXL}$ ) kell szintetizálni és csak azután lehet oxidálni őket, a szükséges mennyiségű halogén kloroformos, diklór-metános vagy benzolos oldatával.

Az arany-trihalogenidek vagy piridin-komplexeik könnyen átalakíthatók aranyorganikus-halogenidekké, Grignard-reagensok alkalmazásával [53].

### $[\text{M}_2\text{X}_6]^{n-}$ vegyületek

Az előbbieken láttuk, hogy számos egymagvú fémkomplex előállításának kiinduló vegyületei a megfelelő halogén-hidas kétmagvú, vagy dimer komplexek voltak. Ezek előállításáról, mint fontos kulcsvegyületekről is szövegünk röviden.

Az  $[\text{NPr}_4^+]\text{Cl}$  vizes oldatát a  $\text{Na}[\text{PdCl}_4]$  vizes oldatához adagoljuk, azonnal kvantitatíve kicsapódik a  $[\text{NPr}_4^+][\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$  komplex [7]. A megfelelő platina(II)-komplex esetében a monomer-dimer egyensúly lassan áll be, és a  $[\text{NPr}_4^+][\text{PtCl}_4]$  kiválásának elkerülése érdekében meglehetősen híg oldatokkal

célszerű dolgozni. A  $K_2[PtCl_4]$  vizes oldatához  $[NPr_4^+Cl]$  hasonlóan vizes oldatát elegyítve, keverés közben, 80 °C-on, mintegy 6 óra elteltével 80%-ban kiválik a kívánt  $[NPr_4^+]_2[Pt_2Cl_6]$  termék [7]. Tiszta  $[NPr_4^+][Pt_2Br_6]$  nyerhető a  $[NPr_4^+]Br$  NN-dimetil-formamidós oldatának porított  $PtBr_2$  felett való keverése útján. A nyers terméket éterrel kicsapva, majd 80 °C-os vízben szuszpendálva kétórás keverés után, megszabadulunk a feleslegben levő  $[NPr_4^+]Br$ -tól és a még nem dimerizált  $[PtBr_4]^{2-}$ -anionok átalakulását segítjük elő [6].

A  $[NPr_4^+]_2[Pt_2I_6]$  és a  $[NBu_4^+]_2[Pd_2I_6]$  komplexeket az  $[MCl_4]^{2-}$  vizes oldatából KI felesleg hozzáadásával, majd az  $[NR_4^+]I$  melegvizes oldatának lassú adagolásával csapjuk ki. A termékeket diklór-metánból kristályosítjuk dietil-éter hozzáadásával [54].

### Nemfémek tetragonális-planáris vegyületei

A *halogén-halogenidek* általában az elemeikből nyert  $XF_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) és a megfelelő alkáli-halogenid reakciójával állíthatók elő.

A  $K[BrF_4]$  előállítása száraz KF és  $BrF_3$  reakciója útján történt. A reagálandó anyagokat egy passzívált ún. Monel-típusú csőbe helyezték, melyet lezárva 80 °C-on 12 napon keresztül ráztak. A nem reagált  $BrF_3$ -ot vákuumdesztillációval távolították el, 50 °C-on. A csövet ún. szárazkamrában felnyitva a fehér kristályos anyag a kívánt termék. Hasonló körülmények között CsF segítségével a  $Cs[BrF_4]$  is előállítható [55].

Analóg módon nyerhető a  $Cs[ClF_4]$  komplex is. Előzetesen  $ClF_3$  segítségével passzívált rozsdamentes acélcsőben száraz CsF és feleslegben levő  $ClF_3$  70 °C-on 8 órás reakciójával 90%-os kitermeléssel nyerhető a  $Cs[ClF_4]$  termék [56].

Hasonló módon állítható elő a régóta ismert  $[IF_4]^-$  komplex [59]. A  $K[ClF_4]$ ,  $Rb[ClF_4]$  és  $Cs[ClF_4]$  előállítható az elemi fluor és a megfelelő alkáli-fluorid direkt reakciójával is [57], valamint ismert a  $NO[ClF_4]$  vegyület is [58].

A  $I_2Cl_6$  előállításakor porított  $I_2$ -t reagáltatva folyékony  $Cl_2$ -vel feleslegben, mely a  $Cl_2$  felesleg elpárolgása után, könnyen bomló világossárga kristályos anyag nyerhető, amely saját gőzében 110 °C-on olvadt [49].

A *xenon-tetrafluorid* előállítására speciális Monel-féle acélből készült berendezést használtak [60]. Egy rész Xe és öt rész F gázt komprimáltak egy nikkeledénybe, melyet 400 °C hőmérsékleten tartottak egy órán át. A nikkeledényt lehűtötték -78 °C-ra és a felesleges fluor gázt elszívták, és a kapott szintelen kristályokat szublimálással tisztították [60].

Hasonló körülmények között a Kr nem reagált fluorgázzal. Így a  $KrF_4$  előállítása elektromos kisülési csőben történt [61]. A fehér színű kristályos anyag szobahőmérsékleten a  $XeF_4$ -nél kevésbé stabilis.



### Cisz-transz izomeria

A tetragonális-planáris (és oktaéderes) koordinációs tér számos olyan szerkezeti sajátossággal rendelkezik, amely például a tetraéderes szerkezethöz nem fordulhat elő. Megfelelő szerkezetű ligandumtér esetén a *cisz-transz* izomeria (lásd [1]I, II. formulákat), e koordinációs tér különleges viselkedésére enged következtetni. Ezekről a sajátosságokról adunk rövid ismertetést ebben a fejezetben.

#### *Cisz- és transz-izomerek előfordulása*

Amikor egy tetragonális-planáris komplexben négy egyfogú ligandum közül kettő azonos, akkor *cisz-*, illetve *transz-*szerkezet lehetséges (lásd az I. és II. formulákat [1]).

Az eddig ismert néhány nikkell(II)-komplex közül valamennyinek *transz-*szerkezete van [32, 64], még a  $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]$  [36] komplexnek is. Az a megállapítás, hogy  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{PMe}_3)_2]$  újonnan képzett komplex oldatban *cisz-* és *transz-*izomerek keverékékként fordul elő, bizonyára helytelen [66], ugyanis a cianidcsoport az egyik olyan anion ligandum, amelynél a *cisz-*szerkezet kedvezményezettségének legkisebb a valószínűsége. Az NMR színeképek legvalószínűbb magyarázata, hogy a kezdeti termék egy részével a  $[\text{Ni}(\text{CN})(\text{NC})\text{PMe}_3)_2]$  típusú kötésiizomerizáció történik.

Palládium(II)- és platina(II) esetében eléggé általános jelenség, hogy oldatban mindkét izomer együtt fordul elő (lásd a következő fejezetet), és platina központi ion esetében könnyen izolálni is lehet ezeket. Palládiumnál viszont, amikor mindkét izomer jelen van az oldatban, azt tapasztaljuk, hogy a kiválasztott kristály általában *cisz-*izomer, ha csak a ligandumok nem tartalmaznak nagy térkitöltésű szubsztituenseket, amelyek gátolják az izomerek egymás közötti átalakulását. A következő esetekben csak a *cisz-*izomert lehetett izolálni:  $[\text{PdX}_2(\text{PMe}_3)_2]$   $X = \text{Cl}$  vagy  $\text{Br}$  [67],  $[\text{PdCl}_2(\text{AsMe}_3)_2]$  [63],  $[\text{PdCl}_2(\text{CNMe})_2]$ ,  $[\text{PdX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$   $X = \text{Cl}$ , vagy  $\text{N}_3$  és  $[\text{PdX}_2(\text{PMePh}_2)_2]$  ( $X = \text{Cl}$  vagy  $\text{N}_3$ ) [69]. Ezek analógjai nehezebb halogenidekkel csak *transz-*izomerként fordulnak elő, szilárd állapotban vagy oldatban, a  $[\text{PdBr}_2(\text{CNMe})_2]$  kivételével, amely  $\text{MeNO}_2$  oldatában a két izomer körülbelül azonos gyakorisággal fordul elő, de kristályosan csak a *transz-*izomert lehet előállítani [21]. A  $[\text{PdX}_2(\text{PCOMe}_3)_2]$  klorid-, bromid- és jodid-komplexek *cisz-*izomerként izolálhatók, és csak a jodid-komplexnél észleltek *transz-*izomert  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oldatban [69].

Az alábbi komplexek esetében mindkét izomert különválasztották a keverékből:  $[\text{PdCl}_2(\text{PMe}_2\text{ o-tolil})_2]$  [36] és  $[\text{PdCl}_2(\text{AsMe}_2\text{Et})_2]$  [71]. A  $[\text{PdX}_2(\text{SbMe}_3)_2]$  komplexeket *cisz-*izomerekként izolálták, amikor  $X = \text{Cl}$  vagy  $\text{Br}$  [72], de *transz-*izomerekként, amikor  $X = \text{I}$  [73], és nem ismeretes, hogy ezek izomerek keverékét adják-e oldatban vagy sem. Valamennyi palládium-dihalogenid komplex, amelyhez két dimetil-szulfid ligandum kapcsolódik [74, 75] csak



*transz*-formában létezik. Elég általános szabály, hogy amint egy ligandumon az alkilánc-szubsztituensek hossza növekszik, a *cisz*-izomer előállításának lehetősége csökken.

A  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{py}$  [76], vagy  $\text{NH}_3$  [77]) *cisz*-izomerjeit jól bevált módszerekkel lehet előállítani, mint a *cisz*- $[\text{PdBr}_2(\text{NH}_3)_2]$  és a *cisz*- $[\text{PdI}_2(\text{NH}_3)_2]$  [78] komplexeket, de nem kétséges, hogy a *transz*-izomereknél labilisabbak, és hogy létük csupán a reakcióközgeből történő azonnali kicsapással igazolható.

Bár a  $[\text{PdX}(\text{CH}_3)_2\text{L}_2]$  típusú komplexeknél a *transz*-szerkezet kedvezményezett, a  $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2\text{L}_2]$  típusúak mindig *cisz*-szerkezetűek [71]. A  $[\text{PdX}(\text{H})\text{L}_2]$  rendszerek szintén a *transz*-szerkezetet részesítik előnyben.

### I. táblázat

Szilárd halmazállapotban észlelt  $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  izomerek

L	X = Cl	X = Br	X = I
CO	<i>cisz</i> [79]	<i>cisz</i> [79]	<i>cisz</i> [79]
PF <sub>3</sub>	<i>cisz</i> [80]	<i>cisz</i> [81]	
P(OMe) <sub>3</sub>	<i>cisz</i> [69]	<i>cisz</i> [69]	<i>cisz</i> [69]
SbMe <sub>3</sub>	<i>cisz</i> [72]	<i>cisz</i> [72]	<i>cisz</i> [127]
TeMe <sub>2</sub>	<i>cisz</i> [74]	<i>cisz</i> [127]	<i>cisz</i> + <i>transz</i> [127]
MeNC	<i>cisz</i> [21]	<i>cisz</i> [21]	<i>transz</i> [21]
AsMe <sub>3</sub>	<i>cisz</i> + <i>transz</i> [125]	<i>cisz</i> [125]	<i>transz</i> [125]
SOMe <sub>2</sub>	<i>cisz</i> [84]	<i>cisz</i> [84]	
SMe <sub>2</sub>	<i>cisz</i> + <i>transz</i> [15]	<i>cisz</i> + <i>transz</i> [13, 75]	<i>transz</i> [75]
SeMe <sub>2</sub>	<i>cisz</i> + <i>transz</i> [74]	<i>transz</i> [74]	<i>transz</i> [74]
NMe <sub>3</sub>	<i>transz</i> [7]	<i>transz</i> [87]	

A platina(II) esetében a *cisz*-szerkezet jobban kedvezményezett, mint a palládium analóg komplexeiben. Tekintettel arra, hogy a spontán izomerizáció nehezebben játszódik le a platina esetében, így a *transz*-komplexek is izolálhatók, míg palládium esetében csak *cisz*-szerkezetű komplexet kapunk. Az I. táblázat platina-dihalogenid egyszerűbb ligandumokkal alkotott kristályos komplexeinek izomerizációs tulajdonságait tartalmazza. A táblázatot úgy állítottuk össze, hogy felülről lefelé haladva a *transz*-izomer képződésének valószínűsége növekszik. Bár a P(OMe)<sub>3</sub> és SbMe<sub>3</sub> kötősszerkezete hasonló, az utóbbi platina-jodid komplexe diklór-metánban izomerek keveréke [127], míg az előző tisztán *cisz*-szerkezetű. A  $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  kristály izomer formája MeNC és

$\text{AsMe}_3$  ligandumok esetében azonos, ha  $X$  bromid vagy jodid, de a  $[\text{PdBr}_2(\text{CNMe})_2]$  komplex acetonban oldva [21] *cisz*-szerkezetű marad, a trimetil-arzin analóg, diklór-metánban pedig izomer keverék, amelyben a *transz*-változat dominál [67, 87].

Az 1. táblázatban található ligandumok, amelyek leginkább azon képességük miatt jelentősek, hogy stabilizálni tudják az alacsony oxidációs számú állapotokat, a CO és  $\text{PF}_3$  (ligandumok) a leginkább *cisz*-képzők. Ezt a platina d-pályák, mint  $\pi$ -elektron-donorok igénybevételének optimalizálásával lehet magyarázni, mivel mindegyik ligandum lefoglalhat egy ilyen pályát [88].

Az antimon és a tellur donoratomot tartalmazó ligandum helyzetét az 1. táblázatban, mint erős *cisz*-orientálókét nehezebb meggyőzően magyarázni. Általánosan elfogadott körülmények között azt várhatnánk, hogy az V. oszlop donoratomjainak  $\sigma$ -kötéserőssége csökken [89], ami kötéshossz növekedéssel jár, így azt a tényt, hogy a  $[\text{PtR}_2(\text{EPh}_3)_2]$  komplexek csökkenő reakcióképességet és növekvő bomlási hőmérsékletet mutatnak  $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  sorrendben, csak úgy lehet magyarázni, hogy a pi-akceptorképesség az  $\text{Sb} > \text{As} > \text{P}$  sorrendben csökken [90].

Az  $[\text{MX}_2\text{L}_2]^-$  összetételű ródium(I) és iridium(I) komplexeket csak azokban az esetekben vizsgálták, amikor az  $\text{L} = \text{CO}$  vagy  $\text{PF}_3$ . A pi-kötés még nagyobb jelentősége következtében az alacsony oxidációs számú rendszereknél nem meglepő, hogy kizárólag *cisz*-szerkezetűek [91, 92]. Izomerizációs lehetőség az  $[\text{MXL}_2(\text{CO})]$  komplexeknél is előfordul, de valamennyi Rh komplex ( $\text{L} = \text{foszfin}$  vagy arzin) *transz*-szerkezetű [93]. Az iridium esetében egy kivételtől van tudomásunk, a mezitil komplex  $[\text{Ir}(\text{meztitil})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]$ , ahol vörös színű *cisz*- és sárga *transz*-termék választható szét [94]. A *cisz*-komplex eléggé könnyen izomerizálódik *transz*-szerkezetűvé  $\text{PPh}_3$  katalizátor jelenlétében.

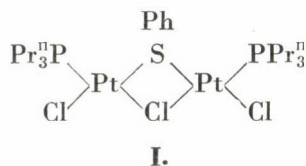
Viszonylag kevés  $[\text{AuX}_2\text{L}_2]^+$  típusú arany(III)-komplex ismert, többségüknél  $\text{X} = \text{Me}$ , és *cisz*-szerkezetű ligandumterük van (pl. [95]), mint az  $[\text{AuCl}_2\text{Me}_2]^-$  [96] anionos komplexeknek. Az  $[\text{AuCl}_2\text{Ph}(\text{L})]$  neutrális komplexek, ahol  $\text{L} = \text{SPR}_2^n$  vagy  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , szintén *cisz*-szerkezetűek [97]. Az  $[\text{Au}(\text{Me})_2\text{Et}(\text{PPh}_3)]$  vegyületet mind *cisz*-, mind *transz*-formában [98] szintetizálták. Ismertek olyan *transz*-komplexek, amelyeknek két liganduma cianid, pl.  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$  [99] és  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}(\text{py})]$  [100]. Ezek a példák nem teszik lehetővé, hogy összehasonlítsuk az izomerizáció irányát a fémek között, ugyanis az anionos ligandumok közül a dimetil rendszerek *cisz*-szerkezetűek (eltekintve Ni-től) és a diciano-rendszerek mindig *transz*-koordinációval rendelkeznek.

A *cisz*-*transz* izomerizáció szintén lehetséges  $[\text{M}_2\text{X}_4\text{L}_2]$  dimer platina(II) és palládium(II) komplexeknél, amit a VII, VIII szerkezetek szemléltetnek [1], de az egyetlen eset, ahol halogén-híd kötésű komplexnél a *cisz*-forma előfordulását lehetett megfigyelni a  $[\text{M}_2\text{I}_4[\text{PF}(\text{OPh})_2]_2]$  mind Pd, mind Pt [15] esetében. Valószínűnek tűnik, hogy a *transz*-szerkezet kedvezményezett, ha van

bármely észrevehető különbség a terminális ligandumok *transz*-hatásai között, amely szimmetriatengellyel rendelkező hidat tesz lehetővé két rövidebb és két hosszabb kötés között.

A *cisz*-szerkezetet szintén megfigyelték, amikor a terminális kötéseknek erős *transz*-hatásuk volt, mint pl. a  $[\text{Pt}_2\text{Ph}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{PPr}_3^n)_2]$  [102] komplexben. Ha két foszfid- vagy arzenid-kötésű halogenid-komplexet állítunk elő, pl.  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-PEt}_2)_2(\text{PPr}_3^n)_2]$  [102], komplexet, a szerkezet ismét állandó jelleggel *transz*, viszont, ha az összes terminális kötésnek nagy *transz*-hatása van, mint a  $[\text{Pt}_2\text{Ph}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPr}_3^n)_2]$  esetében, úgy mind *cisz*-, mind *transz*-izomerek izolálhatók.

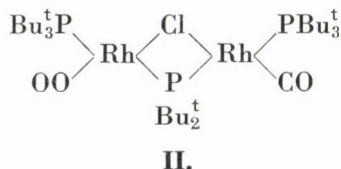
Ha két eltérő hídkötésű, észrevehetően eltérő *transz*-hatású ligandummal komplexet állítunk elő, a *cisz*-szerkezet a kedvezményezett, olyan módon, hogy a leggyengébb terminális ligandum, az erősebb *transz*-hatásával szemben helyezkedik el [103]:



Meglepő, hogy a  $[\text{Pt}_2\text{X}_2(\mu\text{-SR})_2\text{L}_2]$  típusú komplexek gyakran *cisz*-szerkezetűek. Benzolos oldatban 25 °C-on  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-SEt})_2(\text{PPr}_3^n)_2]$  87% *cisz*-izomert tartalmazó egyensúlyi keveréket ad, míg a  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{PPr}_3^n)_2]$  komplex körülbelül 97%-ban *transz*-szerkezetű [103]. Bár a  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-SEt})_2(\text{PPr}_3^n)_2]$  *transz*-izomer izolálható, eléggé könnyen alakul át *cisz*-szerkezetűvé. A *cisz*- $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-SEt})_2(\text{PPr}_3^n)_3]$  komplex egy tekintetben tér el a halogén-híd kötésű platina(II), illetve palládium(II) dimerektől: van egy nem-planáris hídjá [104], a platinaatomok két tetragonális koordinációs síkja 130°-ban hajlik egymáshoz.

Az  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$  összetételű ródium-karbonil dimernek is hajlított hídszerkezete van, egymáshoz viszonyítva 124°-os szöget zár be a két tetragonális sík, de ez a ródium(I) dimereknek nem általános vonásuk, ugyanis az olyan olefin komplexeknek, mint  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{COD})_2]$  [106] planáris hídkötései vannak.

Az  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\text{PBu}_3^t)_2]$  komplex infravörös színképéből meg lehet ítélni, hogy *transz*-planáris szerkezetű [107], de egy hídkötésű kloridnak,  $[\text{PBu}_3^t]^-$  csoporttal történő helyettesítése *cisz*-szerkezethez (II) vezet [108]:





*Cisz-transz egyensúly*

A *cisz-transz* egyensúlyt széles körben vizsgálta több kutatócsoport. CHATT és WILKINS [109] dielektromos állandóra vonatkozó méréseket végzett, több platina(II) rendszeren általában apoláris oldószerekben. Az izomerizáció tiszta  $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  komplexek esetében általában lassú, különösen akkor, ha  $\text{X} = \text{Cl}$ , de kis ligandumfelesleg hozzáadásával az egyensúly gyorsan elérhető. A palládium-klorid analógok foszfin-ligandumokkal gyorsan, vagy meglehetősen gyorsan egyensúlyi izomerkeveréket hoznak létre oldatban. NELSON és munkatársai integrálták a proton-NMR színképeket, azzal a céllal, hogy meghatározzák az egyensúlyi állandót többféle foszfin esetében, különféle oldószerekben [40]. Ha a *transz-cisz* izomerizáció sebességi állandója adott hőmérsékleten ismert, úgy a (20) típusú egyensúly a (21) egyenlettel jellemezhető:



$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S \quad (21)$$

Ha tanulmányozzuk  $K$  hőmérsékletfüggését és ábrázoljuk a  $\ln K$ -t  $\frac{1}{T}$  függvényében, az iránytangens megadja  $\Delta H/R$  értékét, az  $\ln K$  tengelymetszet pedig, a  $\Delta S/R$  mennyiséget

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S}{R}. \quad (88)$$

Az eredmények a 2. táblázatban láthatók. Ugyanazon körülmények között a  $[\text{PtCl}_2(\text{SbEt}_3)_2]$  több, mint 30%-ban *cisz*-izomerként van jelen, a  $[\text{PtI}_2(\text{SbEt}_3)_2]$  komplexnek csak 1%-a *cisz*-szerkezetű [113]. A 2. táblázatban felsorolt palládium-klorid komplexek analógjainál csak *transz*-izomereket lehetett megfigyelni az NMR színképek alapján. Ezekből az eredményekből három általános tendenciára lehet következtetni *cisz*-izomerek képződésének irányával kapcsolatban:

$$(1) \text{Pt} > \text{Pd}$$

$$(2) \text{N}_3 > \text{NCO} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$$

$$(3) \text{SbR}_3 > \text{PR}_3 > \text{AsR}_3$$

Az egyensúlyt nagymértékben befolyásolja az oldószer is; a *cisz*-izomerek képződésének elősegítése a következő sorrendben történik  $\text{PhNO}_2 > \text{sim-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 > \text{CDCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_6$  [110]. Magasabb hőmérséklet növeli a jelenlevő *transz*-izomer arányát, ugyanis az entrópiák növekszenek. Az entalpiák szintén növekszenek *transz*-izomereket képezve *cisz*-szerkezetűekből, melyet sok esetben igen részletesen tanulmányoztak.

2. táblázat

*A cisz-[MX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] → transz-[MX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] egyensúly termodinamikai adatai 298 K hőmérsékleten*

	Oldószer	cisz%	K	-ΔG <sup>a</sup>	ΔH <sup>a</sup>	ΔS <sup>b</sup>
[PtCl <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>c</sup>	7,5	12,3	6,19	10,33	55,6
[PtCl <sub>2</sub> (PPt <sup>n</sup> ) <sub>2</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>c</sup>	3,2	29,5	8,39	8,26	55,6
[PtCl <sub>2</sub> (AsEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>c</sup>	0,6	175	12,80	4,94	59,4
[PtCl <sub>2</sub> (SbEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>c</sup>	34,4	1,91	1,60	10,08	39,3
[PtCl <sub>2</sub> (SbPr <sup>n</sup> ) <sub>2</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>c</sup>	20	4,0	3,42	9,20	41,8
[PtCl <sub>2</sub> (SMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	CDCl <sub>3</sub> <sup>d</sup>	14	6,2	-4,52	3,0	48
[PtCl <sub>2</sub> (SBz <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	CDCl <sub>3</sub> <sup>d</sup>	90	0,11	5,59	28,0	75
[PtBr <sub>2</sub> (SBz <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	CDCl <sub>3</sub> <sup>d</sup>	74	0,35	2,63	20,1	59
[PtI <sub>2</sub> (SBz <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	CDCl <sub>3</sub> <sup>d</sup>	24	3,16	-2,85	8,4	38
[PdCl <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	PhNO <sub>2</sub> <sup>e</sup>	94	0,06	-7,03	32,2	84,5
	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>e</sup>	67	0,49	-1,79	19,2	58,5
	szim-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>e</sup>	89	0,13	-5,19	24,3	64,0
	CDCl <sub>3</sub> <sup>e</sup>	66	0,51	-1,67	13,0	37,6
[PdCl <sub>2</sub> (PMePh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	CDCl <sub>3</sub> <sup>e</sup>	8,4	10,8	5,94	19,2	84,5
[Pd(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	CDCl <sub>3</sub> <sup>e</sup>	92	0,09	-6,05	23,0	56,9
[Pd(NCO) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	CDCl <sub>3</sub> <sup>f</sup>	27	2,7	2,46	25,1	90,3

<sup>a</sup> kJ mol<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> J mol<sup>-1</sup> fok<sup>-1</sup>; <sup>c</sup> [109] értékek közelítő szórása: ΔG = ±2%, ΔS = ±8%; <sup>d</sup> [111] értékek közelítő szórása: ΔG = ±8%, ΔH = ±10%, ΔS = ±8%; <sup>e</sup> [110]; <sup>f</sup> [112] értékek közelítő szórása: ΔG = ±0,4, ΔH = ±0,4, ΔS = ±4

A (21) egyenlet értelmében a ΔH (23) egyenlet és ΔS (24) egyenlet két fő tényezőtől függ:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{old}} + \Delta H_{\text{köt}} \quad (23)$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{old}} + \Delta S_{\text{szabad}} \quad (24)$$

ahol az „old” index a szolvatált termékekre utal, a ΔH<sub>köt</sub> a kötési energia izomerizációból eredő belső változását mutatja, a ΔS<sub>szabad</sub> pedig a belső szabadsági fok [110] változásait jelenti. A ΔH és ΔS igen nagy változásai mennek végbe oldószer hatására a [PdCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] komplex esetében, mely változás valóban nagyobb, mint a 2. táblázatban felsorolt valamennyi platina-komplex közötti különbség. Ez azt jelenti, hogy a ΔH<sub>old</sub> és a ΔS<sub>old</sub> jelentős mértékben járulnak hozzá a ΔH, illetőleg a ΔS értékekhez, és csaknem átfedik a kémiailag nagyon érdekes kötési sajátosságok hatásait.

### Az izomerizáció mechanizmusai

#### Katalizált izomerizációk

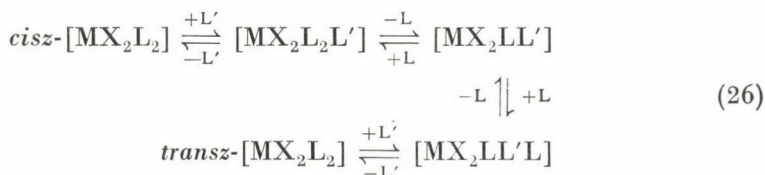
A katalizált és spontán *cisz-transz* izomerizációt általában külön-külön tárgyalják. A katalizált izomerizáció körül sok vita folyt:



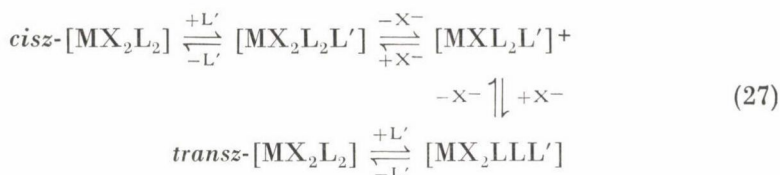
Több szerző három mechanizmust fogadott el, első lépésként mindannyian egy asszociatív állapotot tételtek fel:

(A) *mechanizmus* — a katalizáló L' ligandum beépül, az ötös koordinációs számú átmeneti vagy köztitermékbe, amely fluxionálisan oly módon átrendeződik, hogy L' eltávolításával ismét izomerizáció megy végbe. Ennek lényeges vonása, hogy L egyedi helyzetben marad az egész reakció folyamán [116, 117].

(B) *mechanizmus* — egymást követő, neutrális ligandumot helyettesítő lépésekből áll [118], amit a (26) egyenlet szemléltet:



(C) *mechanizmus* — egymást követő ioncseréből, majd újra-beépülési reakcióból áll (27) egyenlet:



Az alapvető szempontot, mely az (A) mechanizmust támasztotta alá, az a megfigyelés szolgáltatta, hogy a  $[\text{PtCl}_2(\text{PBU}_3)_2]$  foszfinekkel katalizált izomerizációjának sebessége a katalizátorként használt foszfintól függ ( $\text{PBU}_3^n$ , vagy  $\text{PPt}_3^n$ ) [103], de amikor a foszfin összetétele eltért a komplexben levőktől, nem épült be a termékekbe [116, 117]. Ez utóbbi lényeges megállapítás alapját kinetikus, azaz eléggé közvetett adatok szolgáltatták; meglepő módon e különleges rendszerek esetében ezeket elfogadták névleges értéként, közvetlenebb módszerekkel végzett ellenőrzés nélkül. Természetesen vannak olyan esetek is, amikor a katalizáló foszfin beépül a termékbe (pl.  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ligandum a *cisz-* $[\text{PtCl}_2(\text{PMePh}_2)_2]$  komplex esetében), ami tulajdonképpen a (B) mechanizmus alapja [118]. Louw [119] kétségbe vonja a (B) mechanizmust, mint lehetséges utat, ugyanis a tetragonális-planáris komplexek helyettesítési reakciói általában sztereospecifikusak, és a lépcsőzetes helyettesítések várhatóan izomerizáció kiváltása nélkül mennének végbe. Meg kell jegyeznünk, hogy a (B) mechanizmus feleslegessé válik, ha elfogadjuk azt, hogy a katalizáló L' ligandum kitüntetett maradjon az (A) mechanizmus folyamán, tehát egyértelműen szükséges olyan kísérletek végzése, amelyek ezt a problémát eldönthetik kémiaiilag nagyon hasonló L és L' ligandumok esetében. Természetesen előfordul néhány

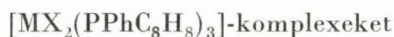


eset, amikor a *cisz-transz* izomerizációt olyan foszfin segíti elő, amely nem épül be (pl. (28) reakció):



Ez a reakció viszont csak azért játszódhat le, mert a legkevésbé kedvezményezett foszfin az, amely az ötös koordinációs számú köztitermék bomlásakor megmarad.

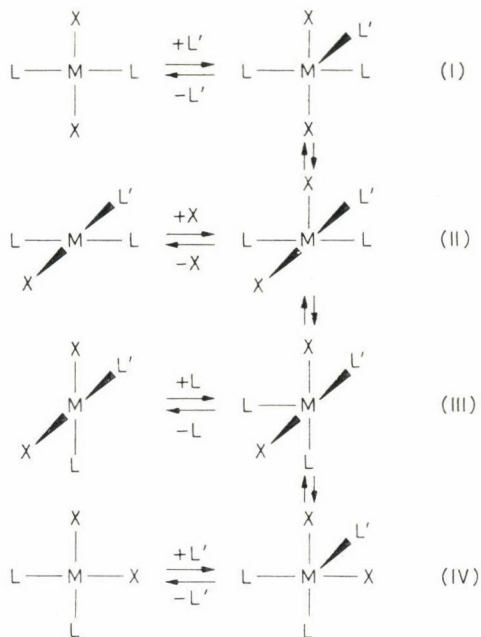
A leggyakoribb szerkezet a központi fématom körül elhelyezkedő öt ligandum esetében a trigonális bipiramis, de tetragonális piramis is számításba jöhet, különösen akkor, ha ligandum kapcsolódása a síkra merőleges tengely mentén gyengébb, mint a síkban fekvőké. Ilyen szerkezetet, illetve hozzá hasonlót találtak a palládium (II) és a platina (II) esetében. COLLIER és munkatársai kimutatták, hogy P-fenil-*izo*-foszfindolin sztöchiometrikus



hozhat létre. A palládium-bromid komplex vörös formájának megközelítőleg tetragonális piramis szerkezete van, a fősíkban levő kötés lényegesen hosszabb [121] az axiális PdBr kötésnél. A  $[\text{PdCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristályszerkezete olyan elrendeződésű, amelyet legjobban tetragonális piramishól kiindulónak lehet ábrázolni, az eltorzult trigonális bipiramis felé [162]. Oldatokban palládium és platina NN'-diszubsztituált tio- és szeleno-karbamid komplexek  $[\text{MX}_2\text{L}_4]$  elektrongerjesztési színképeinél ésszerűnek látszik, a tetragonális piramis vázú  $[\text{MXL}_4]^+$  kation jelenlétét feltételezni [82].

Ötös koordinációs számú köztiterméken keresztül az izomerizáció mechanizmusát tetragonális-piramis szerkezet alapján a *cisz* üres koordinációs helyre történő (1. ábra), egymást követő ligandumcserékkel lehetséges magyarázni. Ehhez a reakcióhoz három egymást követő ligandumcserére van szükség, hogy szerkezeti izomerizáció menjen végbe a katalizáló ligandum beépülése nélkül, bár ennek a második lépésnél olyan konfiguráción kell keresztülmennie, amelyben a tetragonális fősík a *cisz*-izomer formának felel meg, ahol a katalizáló ligandum  $[\text{L}']$  található a komplexben az egyik eredeti L ligandum helyén. Az L és L' közötti különbség meghatározhatja, hogy a köztitermékek melyike befolyásolja legtovább a végtermék formáját. Meg kell jegyeznünk, hogy ez az ábrázolás elvileg nem tér el a BERRY-féle „pszeudorotációtól”, ahol a ligandumok közül kettő mozdul el egyszerre, a tetragonális piramishól trigonális bipiramis szerkezetbe [83].

COOPER és POWELL [85] a proton NMR színképekből kimutatták, hogy  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  egy ekvivalensének a *cisz*- $[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{CDCl}_3$ -oldatához történő hozzáadása  $-10^\circ\text{C}$ -on a  $[\text{PtCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$  kationnal egyező színképet adott, eltekintve a proton eltolódásban észlelt kis különbségtől. Ha a reakciót meta-

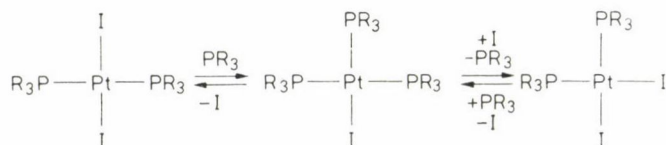


I. ábra. Izomerizációs mechanizmus ötös koordinációs számú köztiterméken keresztül

nolban végezték  $[\text{PtCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{PF}_6]$  komplexet lehetett izolálni  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  hozzáadásával. Egyik NMR szinképből sem észlelték szabad foszfit. A  $\text{CDCl}_3$  oldat vizsgálata a foszfit metilcsoportjainak kétféle rezonancia keveredését mutatja, illetőleg a  $^{195}\text{Pt}$  szatellitok megszűnését, amely jelenségek a foszfitok gyors intermolekuláris cseréjét jelzik. Ez a folyamat nem koncentrációérzékeny, és feltételezhetjük, hogy a kloridion vagy kapcsolódik a kationhoz, vagy gyenge kötéssel a fémhez a tetragonális sík felett (II. szerkezet). Körülbelül 5%-nyi metanolt adagolva a  $\text{CDCl}_3$  oldathoz olyan mértékben késlelteti a csere folyamatot, hogy még  $35^\circ\text{C}$ -on sincs bizonyíték a reakció beindulására, viszont, ha  $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$  fölösleget adagolunk ehhez az oldathoz, a csere újra felgyorsul. Ez azt látszik igazolni, hogy a poláris oldószer eltávolítja a  $\text{Cl}^-$ -iont a kation közvetlen környezetéből, és az egyik, vagy mindkét ion szolvatálásával stabilizálja az ionizált formát. Ionos vegyületek poláris oldószerben való képződése nem bizonyítja, hogy az ion-köztitermék jelenléte szükségszerű az izomerizációs folyamatban, ugyanis ebben a különleges példában a foszfit nem katalizálja az izomerizációt metanolban, bár gyors és teljes izomerizációt okoz *cisz*-szerkezetből *transz*-ba 90% pentán/10% diklór-metán tartalmú oldatban [119].

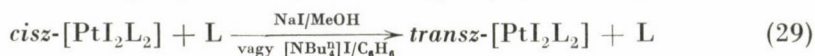
A megfelelő jódvegyületek egyensúlyi keverékével  $\text{CDCl}_3$  oldatban végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy foszfit hozzáadásával  $[\text{PtI}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{I}$  komplex szintén képződik. Ebben az esetben a platina szatellitok keveredése és megszűnése figyelhető meg alacsonyabb hőmérsékleten [85].

Ha nagyon kis mennyiségű  $[\text{NBu}_4]^+\text{I}^-$ -t adunk  $[\text{PtI}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{PF}_6]^-$ , *cisz*- $[\text{PtI}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  és *transz*- $[\text{PtI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  keverékéhez, a kation  $\text{CH}_3$  csoportjainak rezonanciája megszűnik [110], és ez arra enged következtetni, hogy a cserefolyamatok minden egyes reakcióterméknél egymástól függetlenül, mint a különféle fémkomplexek között, intermolekulárisan mennek végbe. Ugyancsak egyértelmű, hogy a cserének az izomerizációnál jelentősen gyorsabb folyamatnak kell lennie. Természetesen nem várhatjuk el, hogy gyors foszfin-foszfin-csere izomerizációt váltson ki, ugyanis ismeretes, hogy gyors helyettesítési reakciók késleltetik az izomer szerkezet kialakulását. Egymást követő helyettesítéssel végbemenő, gyors halogén-foszfin-csere útján a *transz*-szerkezetből *cisz*-szerkezet alakul ki, a foszfinok és jodidok relatív *transz*-hatása következtében, de nem észlelhető *cisz-transz*-átalakulás (2. ábra).



2. ábra. Izomerizációs mechanizmus egymást követő ligandumcseréje után

A kloridszármazékkal ellentétben, a  $[\text{PtI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  komplex foszfin-nel katalizált izomerizációja metanolban végbemegy, amint a  $[\text{PtI}_2(\text{PEt}_3)_2]$  *cisz-transz* konverzió is, és a jodidion maga is katalizálja ezeket a reakciókat. Gyakran alkalmaznak kinetikai modelleket a sajátos mechanizmusok alátámasztására, de LOUW [110] bebizonyította, hogy a (29)-es számú



reakciónál a kinetikai adatok összhangban vannak vagy a (C) vagy a pszeudorotációs mechanizmussal. A csak jóddal katalizált reakciónál azt a következtetést vonta le, hogy a tapasztalt kinetikai tulajdonságokra a (C) típusú mechanizmus nem ad magyarázatot, de a  $[\text{PdI}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^-$  köztiterméken keresztül megvalósuló pszeudorotációs mechanizmus megmagyarázná a megfigyelt reakciósebességi összefüggést, és igazolná, hogy a  $[\text{PtI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  komplexen keresztül lejátszódó izomerizáció valamennyi oldószerben valószínűbb a foszfin által katalizált izomerizációnál.

Ha mind *cisz-transz*, mind a *transz-cisz* izomerizáció végbemegy erősen különböző *transz*-effektussal rendelkező ligandumok esetében, akkor az ötös koordinációs állapotoknak elég stabilisnak kell lennie ahhoz, hogy a szükséges átrendeződés lejátszódjon, bár az sincs kizárva, hogy a komplex ionizálódik.

CATALINI és MARTELLI [86] a (C) mechanizmust részesítették előnyben a *cisz*- $[\text{PdBr}_2(\text{NH}_3)_2]$  izomerizációjánál, a komplex és az ammónia elsőrendű koncentrációfüggése alapján, és LOUW ezt akkor fogadja el valószínűnek, ami-

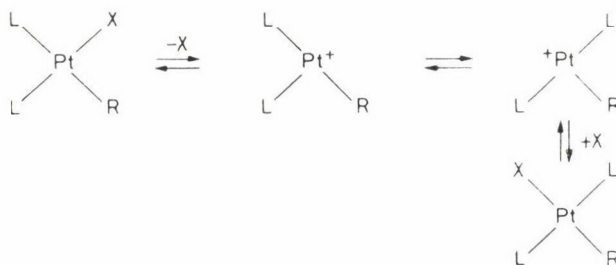


kor a neutrális ligandum és a halogenid összehasonlítható nukleofil sajátossággal rendelkezik [119]. Ebben az esetben ugyanis valamennyi ligandum meglehetősen erős bázis és az ötös koordinációs termék kevésbé valószínű, mint amikor a neutrális ligandumok foszfinok. ROULET és BARBEY [111] szintén a (C) mechanizmust támogatják a  $[\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$  dimetil-szulfiddal katalizált izomerizációjánál diklór-metánban.

### Nemkatalizált izomerizációk

Az ún. nemkatalizált izomerizációnál a reakciósebesség gyakran az oldószertől függ, és ugyanazok a reakciósémák alkalmazhatók a katalizátor szerepét betöltő oldószer esetében, mint az előző fejezetben láttuk. Amikor a *cisz*- $[\text{PtI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  komplexhez pentánt használtak oldószerként, a spontán izomerizáció nagyon gyors volt, és LOUW [119] megállapította, hogy a pentán koordináló képességének hiányában néhány más típusú köztitermék, pl. halogén-hidas dimer is szerepet játszhat.

A *cisz*- $[\text{PtCl}(\text{o-tolil})(\text{PEt}_3)_2]$  izomerizációja tisztán disszociatív mechanizmus szerint játszódik le, hármas koordinációs számú köztiterméken keresztül, előidézve a klór ionizációját, amely késlelteti az izomerizációt [75]. A legmeggyőzőbb bizonyíték arra, hogy ez nem asszociatív folyamat, a következő: ha nagy térkitöltésű szubsztituenseket viszünk be a gyűrűbe a fém-szén kötéstől számított *orto*-pozícióba, a nukleofil helyettesítési reakciók sebessége erősen csökken, miközben a komplex izomer formája megmarad, így gyakorlatilag nem befolyásolja az izomerizáció sebességét. A  $[\text{PtBr}(\text{mezitil})(\text{PEt}_3)_2]$  komplexnél a szolvolitikus helyettesítés és az izomerizáció sebessége azonos [18], az aktívációs paraméterekhez hasonlóan. Feltételezik, hogy a köztitermékek T alakúak, amint az a 3. ábrán látható.



3. ábra. Nemkatalizált izomerizációs mechanizmus

### Fotokémiai izomerizáció

HAAKE és HYLTON [19] arról számolt be, hogy  $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  fotokémiai úton izomerizálható. A kvantumhozamok kicsik voltak és arra utaltak, hogy az izomerizáció valószínűleg triplet állapotban halad keresztül, és ennek követ-

keztében tetraéderez a szerkezet; a Ni(II) komplexek analógiájára. Ezt támasztja alá a bis-glicinato-platina(II) fotokémiai izomerizációjával kapcsolatos vizsgálat [22].

MASTINnek és HAAKENek [122] sikerült a *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] fotokémiai izomerizációját felhasználni, a lényegesen nehezebb úton szintetizálható *transz*-izomer előállítására. MOGGI és munkatársai [123] azt tapasztalták, hogy *cis*-[PtCl<sub>2</sub>py<sub>2</sub>] 313 nm hullámhosszú fényvel történő besugárzása, a piridin egyidejű izomerizációját és fotodisszociációját okozza 8 : 5 arányban, és a rekombinációs folyamat részleges izomerizációt váltott ki. A *transz*-izomerrel szintén végbemegy mindkét folyamat, de sokkal kisebb kvantumhozammal.

### Összefoglalás

Ebben a közleményben röviden áttekintjük a tetragonális-planáris komplexek egyszerűbb ligandumok esetében alkalmazott szintézismódszereit. Az előállítások leírását a fémek szerint csoportosítjuk a Pt, Pd, Ni, Rh, Ir és Au sorrendben. Röviden áttekintjük a nem-fémek tetragonális-planáris vegyületeinek előállítását. Az [MX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] általános összetételű tetragonális-planáris komplexek sajátos szerkezeti tulajdonságával, a *cis-transz* izomerizációval foglalkozunk.

### Summary

In this paper we give a brief outline of the methods which are commonly employed in the preparation of square-planar complexes with the simpler ligands. The description is arranged according to metal and is presented in order Pt, Pd, Ni, Rh, Ir and Au. A short review on preparative principles of non metal square-planar complexes is given. The *cis-trans* isomerisation as special structural properties of [MX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] general type square-planar complexes is discussed.

### IRODALOM

1. MINK, J., GOGGIN, P. L.: Kémiai közlemények, 55, 373 (1981).
2. KARASCH, M. S., ASHFORD, T. A., hivatkozás a KARASCH, M. S., SEYLER, R. C., MAYO, F. R.: J. Amer. Chem. Soc., 60, 882 (1938) közleményben, részletesebben HARTLEY, F. R.: „The Chemistry of Platinum and Palladium” Applied Science, Barking, England 1973, p. 462.
3. KAUFFMAN, G. B., TETER, L. A.: Inorg. Synth., 7, 245 (1963).
4. PARSHALL, G. W.: Inorg. Synth., 12, 26 (1970).
5. KAUFFMANN, G., COWAN, D. O.: Inorg. Synth., 7, 249 (1963).
6. HSU, C. Y., LESHNER, B. T., ORCHIN, M.: Inorg. Synth., 19, 114 (1979).
7. GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J., REED, F. J. S.: J. Chem. Soc. (Dalton), 1298 (1972).
8. CROCKER, C., GOGGIN, P. L.: J. Chem. Research, to be published, 1980.
9. CHATT, J., SHAW, B. L.: J. Chem. Soc., 4020 (1959).
10. BROWNING, J., GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J., NORTON, M. G., RATTRAY, A. J. M., TAYLOR, B. F., MINK, J.: J. Chem. Soc. (Dalton), 2061 (1977).
11. CHATT, J., WILLIAMS, A. A.: J. Chem. Soc., 3061 (1951).
12. GOODFELLOW, R. J., VENANZI, L. M.: J. Chem. Soc., 7533 (1965).
13. GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J., REED, F. J. S.: J. Chem. Soc. (Dalton), 576 (1974).
14. FARAONE, G., RICEVUTO, V., ROMEO, R., TROZZI, M. J.: J. Chem. Soc. (A), 1877 (1971).
15. CROCKER, C., GOGGIN, P. L.: J. Chem. Research, (S) 93, (M) 1274 (1978).
16. CHATT, J. DUNCANSON, L. A.: J. Chem. Soc., 2939 (1953).
17. HARTLEY, F. R.: „The Chemistry of Platinum and Palladium”, Applied Science, Barking, England 1973, p. 463.
18. ROMEO, R., MINNITI, D., TROZZI, M.: Inorg. Chim. Acta, 14, L15 (1975), Inorg. Chem., 15, 1134 (1976).



19. HAAKE, P., HYLTON, T. A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3774 (1962).
20. CROCKER, C., GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J.: *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 2494 (1976).
21. BROWNING, J., GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J.: *J. Chem. Research, (S)* 328, (M) 4201 (1978).
22. SCANDOLA, F., TRAVERSO, O., BALZANI, V., ZUCCHINI, G. L., CARASSITI, V.: *Inorg. Chim. Acta.*, **1**, 76 (1967).
23. COOPER, D. G., POWELL, J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 1102 (1973).
24. CHURCH, M. J., MAYS, M. J.: *J. Chem. Soc. A*, 3074 (1968).
25. DRUCE, P. M., LAPPERT, M. F., RILEY, P. N. K.: *J. C. S. Chem. Comm.*, 486 (1967).
26. TREICHEL, P. M., WAGNER, K. P., KNEBEL, W. J.: *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 674 (1972).
27. CLARK, H. C., DIXON, K. R., JACOBS, W. J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1346 (1969).
28. MILLER, J. S., BALCH, A. L.: *Inorg. Chem.*, **11**, 2069 (1972).
29. WESTLAND, A. D.: *J. Chem. Soc.*, 3060 (1965).
30. JENKINS, J. M., VERKADE, J. G.: *Inorg. Synth.*, **11**, 108 (1968).
31. CHATT, J., VENANZI, L. M.: *J. Chem. Soc.*, 2351 (1957).
32. JENSEN, K. A.: *Z. anorg. Chem.*, **229**, 265 (1936).
33. STELZER, O., UNGER, F.: *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 1783 (1973).
34. BRAUER, G.: „Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie“, Vol. II, p. 1343. Enke, Stuttgart 1962.
35. HAYTER, R. G.: *Inorg. Chem.*, **2**, 932 (1963).
36. KLEIN, H—F., KARSCH, H. H.: *Chem. Ber.*, **105**, 2628 (1972).
37. McCLERTY, J. A., WILKINSON, G.: *Inorg. Synth.*, **8**, 211 (1966).
38. EVANS, D., OSBORN, J. A., WILKINSON, G.: *Inorg. Synth.*, **11**, 99 (1968).
39. van der ENT, A., ONDERDELINDEN, A. L.: *Inorg. Synth.*, **14**, 92 (1973).
40. BENNETT, M. A., PATMORE, D. J.: *Inorg. Chem.*, **10**, 2387 (1971).
41. BENNETT, M. A., MILNER, D. L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6893 (1969).
42. CRAMER, R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 217 (1964).
43. OSBORN, J. A., SCHROCK, R. R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2397 (1971).
44. HERDE, J. L., LAMBERT, J. C., SENOFF, C. V.: *Inorg. Synth.*, **15**, 18 (1974).
45. SCHUNN, R. A., PEET, W. G.: *Inorg. Synth.*, **13**, 128 (1972).
46. LABINGER, J., OSBORN, J. A.: *Inorg. Synth.*, **18**, 62 (1978).
47. DELL'AMICO, D. B., CALDERAZZO, F.: *Gazz. Chim. Ital.*, **103**, 1099 (1973).
48. MONAGHAN, P. K., PUDDEPHATT, R. J.: *Inorg. Chim. Acta*, **15**, 231 (1975).
49. FRANCOIS, M.: *Compt. rend.*, **136**, 1557 (1903).
50. POTTS, R. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1749 (1972).
51. MANN, F. G., PURDIE, D.: *J. Chem. Soc.*, 1235 (1940).
52. DASH, K. C., SCHMIDBAUR, H.: *Chem. Ber.*, **106**, 1221 (1973).
53. BRAIN, F. H., GIBSON, C. S.: *J. Chem. Soc.*, 762 (1939).
54. GOGGIN, P. L.: *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 1483 (1974).
55. CHRISTE, K. O., SCHACK, C. J.: *Inorg. Chem.*, **9**, 1852 (1970).
56. CHRISTE, K. O., SAWODNY, W.: *Z. anorg. allg. Chem.*, **374**, 306 (1970).
57. WHITNEY, E. D., MACLAREN, R. O., FOGLE, C. E., HURLEY, T. J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2583 (1964).
58. WHITNEY, E. D., MACLAREN, R. O., HURLEY, T. J., FOGLE, C. E.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4340 (1964).
59. WELLS, H. L., WHEELER, H. L., PENFIELD, S. L.: *Z. anorg. Chem.*, **2**, 257 (1892).
60. CLAASSEN, H. H., SELIG, H., MALM, J. G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3593 (1962).
61. GROSSE, A. V., KIRSHENBAUM, A. D., STRENG, A. G., STRENG, L. V.: *Science*, **139**, 1047 (1963).
62. JENSEN, K. A.: *Z. anorg. Chem.*, **229**, 265 (1936).
63. COATES, G. E., PARKIN, C.: *J. Chem. Soc.*, 421 (1963).
64. GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J.: *J. Chem. Soc.*, (A), 1462 (1966).
65. KLEIN, H—F., KARSCH, H. H.: *Chem. Ber.*, **105**, 2628 (1972).
66. DARTIGUENAVE, M., DARTIGUENAVE, Y., ZINOUNE, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2253 (1974).
67. GOODFELLOW, R. J., EVANS, J. G., GOGGIN, P. L., DUBDELL, D. A.: *J. Chem. Soc. (A)*, 1604 (1968).
68. LOUW, W. J., de WAAL, D. J. A., KRUGER, G. J.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 2364 (1976).
69. GOODFELLOW, R. J., TAYLOR, B. F.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1676 (1974).
70. COOPER, D. G., POWELL, J.: *Canad. J. Chem.*, **51**, 1634 (1973).
71. TAYLOR, B. F.: B. Sc. Thesis, University of Bristol (U. K.) (1969).
72. PARK, P. J. D., HENDRA, P. J.: *Spectrochim. Acta*, **25A**, 227 (1969).
73. GOGGIN, P. L., KNIGHT, J. R.: Unpublished work.



74. ALLKINS, J. R., HENDRA, P. J.: *J. Chem. Soc. (A)*, 1325 (1967).
75. GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J., HADDOCK, S. R., REED, F. J.S., SMITH, J. G., THOMAS, K. M.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1904 (1972).
76. PERRY, C. H., ATHANS, D. P., YOUNG, E. F., DURIG, J. R., MITCHELL, B. R.: *Spectrochim. Acta.*, 23A, 1137 (1967).
77. COE, J. S., LYONS, J. R.: *Inorg. Chem.*, 9, 1775 (1970).
78. CALVIN, G., COATES, G. E.: *J. Chem. Soc.*, 2008 (1960).
79. IRVING, R. J., MAGNUSSON, E. A.: *J. Chem. Soc.*, 1860 (1956).
80. CHATT, J. WILLIAMS, A. A.: *J. Chem. Soc.*, 3061 (1951).
81. CROCKER, C., GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J.: *J. Chem. Research*, 1980, to be published.
82. TARANTELLI, T., FURLANI, G.: *J. Chem. Soc. (A)*, 1717 (1968).
83. BERRY, R. S.: *J. Chem. Phys.*, 32, 933 (1960).
84. MILLARSON, R., ROCHON, F. D.: *Canad. J. Chem.*, 53, 2371 (1975).
85. COOPER, D. G., POWELL, J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1102 (1973).
86. CATTALINI, L., MARTELL, M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 312 (1967).
87. DUDDELL, D. A., EVANS, J. G., GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J., REST, A. J., SMITH, J. G.: *J. Chem. Soc. (A)*, 2134 (1969).
88. CRAIG, D. P., MACCOLL, A., NYHOLM, R. S., ORGEL, L. E., SUTTON, L. E.: *J. Chem. Soc.*, 334 (1954).
89. NICPON, P. C., MEEK, D. W.: *Chem. Comm.*, 398 (1966).
90. KISTNER, C. R., BLACKMAN, J. D., HARRIS, W. C.: *Inorg. Chem.*, 8, 2165 (1969).
91. BENNETT, M. A., TURNEY, T. W.: *Aust. J. Chem.*, 2321 (1973).
92. VALLARINO, L. M.: *Inorg. Chem.*, 4, 161 (1965).
93. DEEMING, A. J., SHAW, B. L.: *J. Chem. Soc. (A)*, 597 (1969).
94. DAHLENBURG, R., NAST, R.: *Angew. Chem. Int. Edn.*, 15, 110 (1976).
95. SHIOTANI, A., SHMIDBAUR, H.: *Chem. Ber.*, 104, 2838 (1971).
96. SCOVELL, W. M., TOBIAS, R. S.: *Inorg. Chem.*, 9, 945 (1970).
97. LIDDLE, K. S., PARKIN, C.: *Chem. Comm.*, 26 (1972).
98. TAMAKI, A., MAGENNIS, S. A., KOCHI, J. K.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 6140 (1974).
99. JONES, L. H.: *Inorg. Chem.*, 3, 1581 (1964).
100. BOSCHI, T., CROCIANI, B., CATTALINI, L., MARANGANI, G.: *J. Chem. Soc. (A)*, 2408 (1970).
101. COTTON, F. A., FAUT, O. D., GOODGAME, D. M. L., HOLM, R. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1780 (1961).
102. CHATT, J., DAVIDSON, J. M.: *J. Chem. Soc.*, 2433 (1964).
103. CHATT, J., HART, F. A.: *J. Chem. Soc.*, 2807 (1960).
104. HALL, M. C., JARVIS, J. A. J., KILBOURN, B. T., OWSTON, P. G.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1544 (1972).
105. DAHL, L. F., MARTELLI, C., WAMPLER, D. L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1762 (1961).
106. IBERS, J. A., SNYDER, R. G.: *Acta Cryst.*, 15, 923 (1963).
107. SCHUMANN, H., HEISLER, M., PICHARDT, J.: *Chem. Ber.*, 110, 1020 (1977).
108. SCHUMANN, H., HEISLER, M.: *Chem. Ber.*, 112, 541 (1979).
109. CHATT, J., WILKINS, R. G.: *J. Chem. Soc.*, 4300 (1952) és 525 (1956).
110. VERSTUYFT, A. W., NELSON, J. H.: *Inorg. Chem.*, 14, 1502 (1975) és hivatkozásai.
111. ROULET, R., BARBEY, C.: *Helv. Chim. Acta*, 56, 2179 (1973).
112. KNIGHT, L. M., NELSON, J. H.: *Inorg. Chem.*, 16, 1317 (1977).
113. CHATT, J., WILKINS, R. G.: *J. Chem. Soc.*, 70 (1953).
114. JENKINS, J. M., SHAW, B. L.: *J. Chem. Soc. (A)*, 770 (1966).
115. VERSTUYFT, A. W., CARY, L. W., NELSON, J. H.: *Inorg. Chem.*, 15, 3161 (1976).
116. HAAKE, P., PFEIFFER, R. M.: *Chem. Comm.*, 1330 (1969).
117. HAAKE, P., PFEIFFER, R. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 4996 (1970).
118. REDFIELD, D. A., NELSON, J. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 6219 (1974).
119. LOUW, W. J.: *Inorg. Chem.*, 16, 2147 (1977).
120. COOPER, D. G., POWELL, J.: *Canad. J. Chem.*, 51, 1634 (1973).
121. COLLIER, J. W., MANN, F. G., WATSON, D. G., WATSON, H. R.: *J. Chem. Soc.*, 1803 (1964).
122. MASTIN, S. H., HAAKE, P.: *Chem. Comm.*, 202 (1970).
123. MOGGI, L., VARANI, G., SABBATINI, N., BALZANI, V.: *Mol. Photochemistry*, 3, 141 (1971).
124. CHATT, J., DUNCANSON, L. A.: *J. Chem. Soc.*, 2939 (1953).
125. DUDDELL, D. A., GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J., NORTON, M. G., SMITH, J. G.: *J. Chem. Soc. (A)*, 545 (1970).
126. GOGGIN, P. L., MINK, J.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 534 (1974).
127. HADDOCK, S. R.: „Spectroscopic Studies of Dimethylselenide and Dimethyltelluride Complexes of Platinum” Ph. D. Thesis, Bristol Univ. (1975).



## AZ OSZTÁLY HÍREI

**Osztályülések.** Az Osztály 1981. szeptember 14-én tartott ülésén kialakította az 1982. évi közgyűlési tagválasztás előkészítésének stratégiáját. Áttekintette a felmerült neveket és arra az álláspontra helyezkedett, hogy szavazás alá kerülő levelezőtag-jelöltek száma csak kevéssel haladja meg a reálisnak látszó lehetőségek számát.

Az 1981. október 20-i ülésen GERECs ÁRPÁD r. tag, a Főtitkár által meghirdetett Központi Kutatási Alap pályázatainak véleményezésére kiküldött bizottság elnöke előterjesztette javaslatát, amelyet az Osztály vita után némi kiegészítéssel elfogadott. Ezután az Osztály az Elnökség által kidolgozott előterjesztést, melynek tárgya az alap-kutatások helyzetének értékelése volt, megvitatta és észrevételeit az Elnökségi bizottsághoz eljuttatta. Elfogadta az Osztály a *Buzágh Aladár díj* odaítélő bizottság javaslatát. Ezután az Osztály egy rendbeli doktori kéressel foglalkozott, melyet támogatott. Végül örvendetes tudomásul szolgált, hogy PUNGOR ERNŐ r. tagot az Eurochem. Analitikai Munkabizottsága elnökévé, HOLLÓ JÁNOS r. tagot az European Journ. of Appl. Microbiology and Biotechnology tanácsadó szerkesztőjévé választotta és WOLFRAM ERVINT az NSZK Kolloidkémiai Társasága *Wolfgang Ostwald* díjjal tüntette ki.

Az 1981. november 3-án az Agrártudományok Osztályával együttesen tartott ülésen megvitatták az MTA-MÉM Élelmiszertudományi Komplex Bizottság által készített „A hazai élelmiszeripar és az azt szolgáló kutatások helyzete és jövőbeni feladatai” c. anyagot és megfelelő kiegészítésekkel javasolták az Elnökség elé terjesztését.

Az Osztály 1981. december 14-én tartott nyilvános ülésén az osztályelnök átadta az 1981. évi *Buzágh Aladár* díjakat, melyekről a kiküldött bizottság javaslata alapján az Osztály úgy határozott, hogy egy fődíjat és három további díjat ad ki az alábbiak szerint: fődíjban részesült NAGY LAJOS GYÖRGY, díjat kaptak SOLTÍ ÁGNES, JOÓ FERENC és HORKAI FERENC—ZRINYI MIKLÓS (utóbbiak megosztva). A kitüntetések átnyújtása után a díjazottak a következő előadásokban számoltak be munkásságukról.

NAGY LAJOS GYÖRGY: Nagy fajlagos felületű pórusos szorbensek minősítése,

SOLTÍ ÁGNES: Poliolfinekek kristályosodása és olvadása,

HORKAI FERENC, ZRINYI MIKLÓS: Polimergek gélek mechanikai és duzzadási tulajdonságainak vizsgálata,

JOÓ FERENC: Foszfin-komplexek katalitikus tulajdonságai vizes oldatokban.

Az 1981. december 15-én tartott zárt ülésén az Osztály az 1982-ben esedékes tagválasztásokkal foglalkozott. Megvitatta a rendes és levelező tagok jelölésére beérkezett ajánlásokat. Szavazásra került három rendes és öt levelező tag ajánlására tett javaslat, minek eredményeként valamennyi jelölt többséget kapott. Az Osztály ennek megfelelő előterjesztést tett az Elnökségnek. Örvendetes tudomásul szolgált végül, hogy a Kormány PUNGOR ERNŐ r. és TÉTÉNYI PÁL r. tagot a Munka Érdemrend arany fokozatával tüntette ki.

\*

Az MTA—MÉM Élelmiszertudományi Komplex Bizottság 1981. október 22-i ülésén



megvitatta „A hazai élelmiszeripar és az azt szolgáló kutatás helyzetéről, jövőbeni feladatairól” c. előterjesztést, amelyet KOVÁCS IMRE miniszterhelyettes és VAS KÁROLY akadémikus írásbeli anyaga alapján a MÉM Élelmiszeripari Főosztálya és az Élelmiszertudományi Komplex Bizottság vezetősége állított össze. A vitaülést VAS KÁROLY betegsége miatt GASZTONYI KÁLMÁN vezette.

\*

VAS KÁROLY levelező tag 1981. november 22-én elhunyt. Halálával vezető egyéniségét veszítette el a hazai és nemzetközi élelmiszertudománykutatás. Emlékét kegyelettel őrizzük!

\*

A Szervetlen Technológiai és Környezetvédelmi Munkabizottság 1981. június 25-i ülésén a munkabizottság tájékoztatást kapott a szervetlen vegyiparra vonatkozó tudományterületi elemzésnek a Műszaki Kémiai Bizottság 1981. május 22-i ülésén történt megvitatásáról. A munkabizottság megállapodott az elemzés kiegészítésére vonatkozó feladatok elvégzésében.

\*

A Makromolekuláris Kémiai Bizottság és az MTA Központi Kémiai Kutató Intézet Makromolekuláris Tudományos Testülete 1981. július 16-i előadóülésén prof. KLAUS GEHRKE, a Greifswaldi Egyetem Kémiai Technológiai Tanszékének (NSZK) vezetője: Molmassenregulierung bei der anionischen Polymerisation durch Übertragung címmel tartott előadást.

\*

Az Osztály valamint a Fizikai-kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság 1981. szeptember 1-i együttes előadóülésén prof. KENZI TAMARU (Department of Chemistry, Faculty of Science University of Tokyo): Recent advances in the CO—H<sub>2</sub> reactions on transition metal catalysts című előadása hangzott el.

\*

Az *Analitikai Kémiai Bizottság* és a Magyar Kémikusok Egyesületének Analitikai Szakosztálya 1981. szeptember 7-én tartott együttes előadóülésén prof. T. NAMBARA (Pharmaceutical Institute, Tohoku University, Sendai, Japán): Recent advances in methods for quantitation of steroids in biological fluids címmel tartott előadást.

\*

A *Műszaki Kémiai Bizottság* 1981. szeptember 9-i ülésének napirendje:

TÓTH K.: Tájékoztató a Kiskunsági Nemzeti Parkról,

KORÁNYI Gy., ANTAL J.: A hazai szervetlen vegyipar tudományterületi elemzése,

BAGINÉ-GÖBEL M., FRICH M., SZABÓ L.: Tudománytörténeti elemzés a vegyi környezetvédelemre vonatkozóan.

\*

Az *Automatikus Elemzés Munkabizottság* 1981. szeptember 9-i ülésén H. C. SMIT (University Amsterdam, Hollandia): Use of computer network in analytical chemistry címmel tartott előadást.

\*

A *Makromolekuláris Kémiai Bizottság*, az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, valamint a Műanyagipari Kutató Intézet 1981. szeptember 17-i ülésén prof. H. J. CANTOW (Institute für Makromolekulare Chemie der Albert Ludwigs Universität, Freiburg, NSZK): Micro- and Macroconformation of Macromolecules című előadása hangzott el.

\*

A *Szerves Kémiai Bizottság*, a *Műszaki Kémiai Bizottság* és a Magyar Kémikusok Egyesülete 1981. szeptember 22-i ülésén prof. H. C. VAN DER PLAS: Immobilized xanthin oxidase as synthetic tool in the oxidation of azaheterocycles címmel tartott előadást.

\*

Az *Osztály*, valamint a *Fizikai-kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság* 1981. október 13-án tartott előadóülésén prof. J. TROE (Universitat Göttingen, NSZK): On the prediction of rate constants for thermal dissociation and recombination reactions című előadására került sor.

\*

Az *Osztály* és a *Makromolekuláris Kémiai Bizottság* 1981. október 15-i ülésén V. V. KORSHAK akadémikus: Polimer szintézisek kémiai modifikációval című előadására került sor.

\*

A *Termoanalitikai Munkabizottság* 1981. október 28–29-én tartott ülésszakának előadásai:

SZŐŐR GY. (KLTE): Beszámoló a KLTE Ásvány- és Földtani Tanszéke termoanalitikai kutatómunkájáról,

MÁCZAY L., POSTA J. (KLTE): Beszámoló a KLTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéke termoanalitikai kutatómunkájáról,

FÖLDVÁRI M. (MÁFI): A termoanalitika alkalmazási lehetőségei és problémái a földtani kutatási gyakorlatban,

PAULIK F., PAULIK J., ARNOLD M. (BME): Ásványos anyagok szulfát-, karbonát-, pirit- és szervesanyag-tartalmának meghatározása derivatográffal,

BALÁZS É., SZŐŐR GY. (Kartográfiai Vállalat, KLTE): A Szőlőserdő 3/12, Tereszténye 1/10 és 2/11 kutatófúrások minta anyagának derivatográfiai vizsgálata,

SOLYMÁR K., KENYERES J-né (ALUTERV-FKI): Bauxitok hazai termoanalitikai vizsgálata,

BERTÓTI I. (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratórium): Al-oxid és Al-oxid-tartalmú nyersanyagok klóros illósítási folyamatai,

GYÖRE J.: A nomenklatúra albizottság beszámolója a végzett munkáról, javaslatai.

\*

A *Szerves Kémiai Bizottság* 1981. november 3-i ülésének napirendje:

BLASKÓ G., M. SHAMMA (MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, The Pennsylvania State University, University Park): Egy új izokinolin alkaloidcsalád. Az indenobenzazepinek izolálása, szerkezetfelderítése és totálszintézise,

ZSUGA M., ELEK S., M. BOORBÉLY I., MIHÓK M. (KLTE Alkalmazott Kémiai Tanszék, BIOGÁL Gyógyszerárugyár): Az alacsony hőmérsékleten lejátszódó szerves kémiai reakciók kísérleti feltételeinek biztosításához szükséges módszerek összehasonlító vizsgálata.

\*

Az *Osztály* és az *Analitikai Kémiai Bizottság* 1981. november 5-i előadóülésén prof. H. MALISSA, az Osztrák Tudományos Akadémia tagja (Technische Universitat Wien): Zur renaissance der Analytischen Chemie címmel tartott előadást.

\*

A *Szerves Kémiai Bizottság* 1981. november 9-i ülésén prof. J. MATHIEU, a Roussel Uclaf kutatási igazgatója: Strategy in total synthesis című előadására került sor.

\*

A *Műanyagkémiai és Műanyagfizikai Munkabizottság*, a BME Műanyag és Gumiipari Tanszék valamint a BME Szerves Kémiai Technológiai Tanszék 1981. november 18–19-i közös ülésszakának napirendje:

VARGA J.: A Műanyag és Gumiipari Tanszék kutatómunkája,

RUSZNÁK I.: A Szerves Kémiai Technológia Tanszéken folyó polimer kutatások,

MONDVAI I., HALÁSZ L., H. REVESZ: Összetett áramlások reológija,

MACSKÁSI L.: Polimer ömledékek folyási tulajdonságainak vizsgálata kapillár és rotációs viszkoziméterrel,

BERTALAN GY., RUSZNÁK I., ANNA P., MAROSI GY., KELEN T.: A kationos laktámpolimerizáció vizsgálata,

NAGY G.: Akrilamid bázisú hidrogélek előállítására és alkalmazására,

VARGA J.: Poliolefinek kristályosodása és olvadása.

\*

A *Vegyipari Művelési Munkabizottság* 1981. november 19-i ülésének előadásai:

W. FRATZSCHER (NDK): Theorie und Anwendungsmöglichkeiten der Hochtemperatur-Wärmepumpe,

FONYÓ Zs., RÉV E., FÖLDES P. (BME): Nagyipari desztilláló rendszerek energetikai javításának lehetőségei,

D. HEBECKER (NDK): Thermochemische Kreisprozesse,

LÁSZLÓ Gy. (VEGYTERV): Hulladékhő értékesítés a kénsavgyártásban.

\*

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság és a Termoanalitikai Munkabizottság* 1981. november 24-i ülésén K. GYÖRYEVA (Kassa), KISS T., valamint GALAMB V. kandidátusi értekezéseinek előzetes vitájára került sor.

\*

A *Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottság* 1981. november 27—28-án tartott ülésén megvitatta az 1975—80. évi tudományterületi felmérés anyagát.

\*

Az *Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság* 1981. december 3—4-i ülészakát az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében tartotta, s az elmúlt kutatási periódusban a szerkezetkutatásban elért eredmények kerültek bemutatásra. Az elhangzott előadások:

#### *A Molekulaszerkezeti Osztály beszámoló*

TAMÁS J.: A KKKI-ban folyó tömegspektrometriás kutatások áttekintése,

VÉKEY K., TAMÁS J., CZIRA G.: Szomszédcsoport különhatások néhány szilíciumorganikus vegyület tömegspektrometriás fragmentációjában,

HOLLY S.: Beszámoló az Optikai Spektroszkópiai Kutatócsoportban folyó kutatásokról,

JALSOVSZKY Gy., EGYED O., IMRE L.: A NICOLET FT-IR-GC berendezéssel kapcsolatos software-fejlesztések,

RADICS L.: Az NMR Csoportban folyó szerkezet-vizsgálatok áttekintése,

SÁNDOR P., RADICS L.: Szubsztituenshatás additivitásának vizsgálata diszubsztituált benzol-származékokban, C-13 NMR spektroszkópiai módszerrel,

NESZMÉLYI A.: Speciális C-13 NMR spektroszkópiai módszerek alkalmazása oligoszacharidok sorrendjének és szerkezetének vizsgálatára.

\*

#### *A Makromolekuláris Kémiai Osztály beszámolója*

ROCKENBAUER A.: ESR kutatások a KKKI-ben,

SIMON P., GYŐR M., ROCKENBAUER A., TÜDŐS FERENC akadémikus: Nitroxid szabad gyökökben az N-alkil csoport gátolt rotációjának ESR vizsgálata.

\*

#### *A Röntgendiffrakciós Osztály beszámoló*

KÁLMÁN A.: A Röntgendiffrakciós Osztály általános tevékenysége,

PÁRKÁNYI L.: Beszámoló a Kristálydiffrakciós Csoport munkájáról,

KORITSÁNSZKY T.: Az elektronsűrűségeloszlás röntgendiffrakciós meghatározása,

PÁLINKÁS G.: Beszámoló a Folyadék-diffrakciós Csoport munkájáról,

RADNAI T.: Átmenetifém-szulfátok vizes oldatainak szerkezetvizsgálata,

BAYER H.: Zeolitok szerkezetének módosítása és szerkezetvizsgálata.

\*

#### *A Kvantumkémiai Csoport beszámoló*

VONDERVISZT F., KERTÉSZ M.: Kiterjedt polijodidok szerkezete,

MAYER I., RÉVÉSZ M., SURJÁN P.: Lokalizált pályák és delokalizált korrekciók,

NESZMÉLYI A.: Az MTA KKKI publikációs adatbankja szervezésének (forráscikkek és idézettségvizsgálat) néhány tapasztalatáról, különös tekintettel az anyagszerkezeti publikációkra.



Az *Elektrokémiai Munkabizottság* 1981. december 7-i ülésének napirendje:

KÁLMÁN E., KOVÁCS P., PÁLINKÁS G., RADNAI T., SERKE I.: Hidrogénkötéses folyadékok szerkezetvizsgálatai,

LISZI J., MÉSZÁROS L., RUFF I.: Folyadékok nem lineáris dielektromos viselkedése erős elektromos térben,

LISZI J., MICHAEL Á.: Ionszolvatáció vizes és nem-vizes közegben,

PÁLINKÁS G., RADNAI T., K. HEINZINGER SZÁSZ GY.: A hidratáció szimmetriái. Molekuláris dinamikai vizsgálatok,

GOMBOS K., RUFF I.: Két ion közötti átlagerő potenciálja elektrolitoldatokban,

RUFF I., PÁLINKÁS G., GOMBOS K.: „Szétkent” rácsmodell alkalmazása elektrolitoldatokra,

PÁLINKÁS G., RADNAI T.: A komplexképződés diffrakciós vizsgálata,

BERECZ E.: 1981. évi ISE konferencia. A Munkabizottság által készített helyzetfelméréssel kapcsolatos kérdések.

\*

A *Kromatográfiai Munkabizottság* 1981. december 9-i ülésén az 1975–79. évi tudományágazati felmérés értékelésével foglalkozott. Emellett meghallgatta KALÁSZ H. beszámolóját a kizorításos kromatográfiáról.



## KÖNYVBÍRÁLATOK

**BERECZ ENDRE, BALLÁNÉ ACHS MÁRTA: Gázhidrátok.** Akadémiai Kiadó, Budapest, 1980. (288 old.)

A gázhidrátok — különböző gázok vízzel képzett vegyületei — nemcsak a kémia tudományos szempontból érdekes — és viszonylag kevésbé ismert — fejezetét alkotják, hanem kémiai-technológiai szempontból is jelentősek. A földgáztermelés, -tárolás és -szállítás egyik gyakran előforduló problémája a gázhidrátképződés, amely elzárja a csővezetékeket és üzem-savart okoz, befolyásolhatja a szénbányák veszélyes gázkitöréseit. Gázhidrátok alkalmazásával lehetőség nyílik nagy nyomások előállítására — kompresszor nélkül és a gázhidrátok képzésén és elbontásán alapuló technológia nem alárendelt jelentőségű a tengervíz sótalanítására irányuló módszerek között. A fenti néhány kiragadott példa is bizonyítja, hogy a gázhidrátok fizikai, kémiai, termodinamikai tulajdonságainak ismerete nélkülözhetetlen az ipar különböző területein. BERECZ E. és BALLÁNÉ ACHS M. monográfiája a gázhidrátok felfedezésétől 1978 végéig — közel két évszázad irodalmát foglalja össze, hét fejezetben. A történelmi áttekintést követően a könyv a gázhidrátok kristályszerkezeti és stabilitási kérdéseit tárgyalja, majd a vegyületek általános termodinamikai modelljeit ismerteti. Az első négy elméleti jellegű fejezet után a szerzők a különböző hidrátrendszer kémiai és fizikai-kémiai tulajdonságaira vonatkozó ismereteket tárgyalják. Külön fejezet foglalkozik a gázhidrátok technológiai szerepével és kísérleti vizsgálati módszereivel. A monográfiát átfogó bibliográfiát (558 irodalmi hivatkozás), részletes név- és tárgymutató zárja.

BERECZ ENDRE és BALLÁNÉ ACHS MÁRTA monográfiájának számos érdeme közül elsőként kell említeni tömörségét, valamint gazdag ábra- és adatanyagát. A szerzők feldolgozták a tárgykör teljes irodalmát, számos Magyarországon nehezen hozzáférhető tanulmányt is.

A monográfia értékét emeli az a tény, hogy a szerzők kutatási eredményei — elsősorban a metánhidrátok stabilitásának és egyensúlyának vizsgálatában — jelentősen gazdagították a szakterület irodalmát.

GARAI TIBOR

**EVVA FERENC: A fotográfiai rejtett kép. A szilárdtestkutatás újabb eredményei** 8. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest 1980.

A fotokönyvkiadás elsősorban az amatőrök és művészfotósok igényeit tartja szem előtt és ellátja őket gyakorlati útbaigazítókkal. Legújabban az Akadémiai Kiadó helyt adott az első magyar szakmonográfiának, mely a fotográfia alapfogalmaival foglalkozik. Szerencsésen esett a választás „A szilárdtestkutatás újabb eredményei” c. sorozatra, mert a téma terjedelme és az olvasóközönség nagysága pontosan megfelel ennek a kézhez álló kis formátumnak, és ugyanakkor bizonyítja, hogy ez az összefoglaló a fozszakemberek után elsősorban a legközelebb álló szilárdtestkutatók kezébe kerüljön. A szerző jövőbe látó módon felismerte, hogy hatékony hazai fotoipari kutatás a jövőben már nem lehet meg az alapfolyamatok beható ismerete nélkül. Szorgos munkával átnézte, feldolgozta és magyar nyelvre ültette a rejtett kép teljes nemzetközi irodalmát. Könyvét a legmodernebb alapelvek szerint, a szilárdtestfizika megállapításait felhasználva állította össze. A kémiai jelenségek nem önállóan, hanem a szilárdtestfizika törvényeinek alárendelve jelennek meg.



A bevezetés utáni második fejezet áttekinti az ezüstbromid-kristály, mint félvezető tulajdonságait és bevezeti a szükséges szilárdtest-fizikai fogalmakat, melyekre a rejtett kép további tárgyalásánál szükség lesz. A harmadik fejezet a rejtett kép kutatási módszereit tekinti át a klasszikus fotográfia szenzitometriai módszereitől az egykristályokon végzett impulzus világítás és elektromos tér technikáig.

Az itt ismertetett mérések alapján alakult ki a rejtett kép modern elmélete. A negyedik és ötödik fejezet adja talán gyakorlatilag legértékesebb anyagot, mert itt a rejtett kép tulajdonságairól, a kristályon belüli eloszlásáról, az előhívhatóságról, valamint a rejtett kép eltarthatóságáról olvashatunk. Az utolsó fejezet a látenskap kutatásban újabban egyre inkább polgárjogot kapó termodinamikai megközelítéssel foglalkozik.

A könyv stílusa tömör, mindenütt elmélyedést kíván. A 430 irodalmi idézet nemcsak a szerző munkájának alaposágát dicséri, hanem bő eligazítást ad azok részére, akik a kis terjedelem adta lehetőségeken túl részletesebb felvilágosítást is igényelnek.

Bár a könyv célja elsődlegesen az elméleti áttekintés, a fotográfiai effektusokról, latenzifikációról az előhívhatóságról és a tárolásról szóló részek közvetlen gyakorlati érdekességűek is.

E munka folytatásaként kiadás alatt áll a fotoanyagok színérzékenyítéséről szóló monográfia is. Ezzel a tudományos igényű magyar foto-szakkönyv kiadás megindult. A fotótársadalom igényelné a folytatást is.

SZIMÁN OSZKÁR

**BATA LAJOS: Folyadékkristályok — Új anyagok a tudományos kutatás és a gyakorlati felhasználás számára. A Szilárdtestkutatás újabb eredményei 7. kötet, Akadémiai Kiadó, 1980**

A sorozat 7. kötete olyan tudományterületet tekint át, mintegy 250 oldalon, amely elméleti és gyakorlati beállítottságú fizikusok és fiziko-kémikusok számára egyaránt igen aktuális és érdekes.

A könyv első három fejezete általános ismereteket nyújt a folyadékkristályok szerkezetéről, típusairól, fontosabb jellemzőiről, továbbá a sokrétű gyakorlati felhasználásról. A negyedik fejezet makroszkopikus szemléletű, míg az ötödik a molekulaszervezet szintjén vázolja az ilyen anyagállapotok jelenlegi elméletét. Az utolsó, hatodik fejezetben a Szerző mikrodinamikai összefüggésekkel és vizsgálatokkal foglalkozik. Az illusztrációs anyag bőséges, több mint száz ábra található a kötetben, közöttük tizenkét fekete-fehér, és egy színes fotográfia. Az irodalomjegyzék kb. 120 hivatkozást tartalmaz, és alkalmazott eredeti jelölésmód lehetővé teszi, hogy gyorsan megállapítsuk belőle — viszonylag fiatal tudományágról van szó.

Annak ellenére, hogy a tárgyalás minden alkalmat megragad, hogy gyakorlati alkalmazásokat ismertessen, alapvetően elméleti igényű. Ezért elsősorban alapkulatatókhoz szól. A témakör megrtéséhez jó termodinamikai felkészültség kell, de pl. a hidrodinamikai tárgyalás nyomon követése speciális matematikai apparátus birtoklását feltételezi. Így több helyütt találkozik az olvasó tenzoralgebrai összefüggésekkel.

Különösen érdekes és didaktikus az utolsó fejezet 2. és 3. pontja, amelyben a Szerző a molekuláris dinamikai tulajdonságok vizsgálatával foglalkozik. Tekintettel arra, hogy a folyadékkristályok elmélete — úgy tűnik — elsődlegesen a hidrodinamikai és a szilárdtest fizikus érdeklődési területe, talán nem meglepő, hogy a szóráselméleti (pl. Raman-spektroszkópiái) vizsgálatok mellett viszonylag kevés szó esik az abszorpciós spektroszkópiáról, holott valószínűleg ebből a forrásból is bőven meríthető mikrodinamikai információ.

A könyvvel kapcsolatos apróbb megjegyzéseim a következők. A kémiai képletek helyenként elnagyoltak, így pl. a difenil-csoport jelölése a spiro vegyületek képzetét kelti. Meglepő pl., hogy a  $\text{CH}_2$  (metilén) csoportot egy felsorolás a 38. oldalon hidrofílnak tünteti fel. Az alkalmazott mértékegységek SI-beli, de előfordul CGS egység is, így a polarizálhatóság  $\text{cm}^3$ -ben van megadva a 80. oldalon. Talán a leginkább szembetűnő és az egész kötetet végigvonuló szerkesztési probléma, hogy számos idézet egyszerűen nem szerepel az irodalomjegyzékben.

Ezen apróbb hibák mellett BATA LAJOS könyvét nyugodtan ajánlhatom a fizikai-kémiai érdeklődésű vegyésznek, és meggyőződésem, hogy a terület magyar művelői hasznos kézikönyvre találnak benne.

NEMES LÁSZLÓ

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója.

Műszaki szerkesztő: Sándor István

A kézirat nyomdába érkezett: 1981. V. 29. — Terjedelem: 17,15 (A/5) ív

---

92.9705 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György





## СОДЕРЖАНИЕ

## Доклады

Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов: Проявление эффекта Ребиндера в связи с образованием и возрастанием трещин в цинке .....	1
Й. Е. Боттс: Точное определение структуры молекул методом <i>ab initio gradient</i> ....	13
А. М. Жаботинский: Осциллирующие химические реакции. Периодические реакции на основе окисления броматом .....	23
П. Калди: Осуществление безотходных потоков веществ в химической технологии ...	37
З. Пал, Г. Эртл: Взаимодействие калия, кислорода и азота с поверхностью поликристаллического железа .....	51
Л. Гуци, З. Шай: Некоторые проблемы каталитического превращения угля .....	73
С. ди Лауро, Ф. Латтанци: Базовые функции для вращающихся молекул. Писание дидактического метода .....	89
Н. С. Мийльhoff: Комбинированный анализ данных дифракции электронов и микро- волновой спектроскопии. Возможности и ограничения .....	99
Д. Христен: Сравнение применения внутренних и внешних координат в анализе нор- мальных координат .....	113

## Обзоры

Н. Тюдёш, Т. Келен: Анализ линейных методов, примененных для определения кон- стант реакции кополимеризации, V. Планирование опытов .....	125
Н. Тюдёш, Р-не Уринг: Некоторые характеристики конденсации полиолефинов в ра- створе и в конденсированной фазе .....	139
Й. Минк, П. Л. Гоггин: Тетрагонально-плоская структура в неорганической и коор- динационной химии, II. Синтез тетрагонально-плоских комплексов и их <i>cis-trans</i> изомеризация .....	161
Новости Отделения .....	187
Рецензии книг .....	193

## CONTENTS

## Lectures

<i>Szum</i> , B. D., <i>Goryunov</i> , Yu. V.: Appearance of the Reh binder effect in the course of the formation and growth of cracks in zinc .....	1
<i>Boggs</i> , J. E.: Accurate determination of molecular structure by <i>ab initio gradient</i> compu- tation .....	13
<i>Zhabot'inskii</i> , A. M.: Oscillating chemical reactions. Periodic reactions based on oxidation by bromate .....	23
<i>Káldi</i> , P.: Realization of non-waste material flows in chemical technology .....	37
<i>Paál</i> , Z., <i>Ertl</i> , G.: Interaction of potassium, oxygen and nitrogen with the surface of poly- crystalline iron .....	51
<i>Guczi</i> , L., <i>Schay</i> , Z.: Some problems of the catalytic conversion of carbon .....	73
<i>Di Lauro</i> , C., <i>Lattanzi</i> , F.: Basis functions for rotating molecules: an educational approach ..	89
<i>Mijlhoff</i> , F. C.: Combined analysis of data of electron diffraction and data of microwave spectroscopy. Its possibilities and limitations .....	99
<i>Christen</i> , D.: Comparison of the use of internal and external coordinates in normal coordi- nate analysis .....	113

## Reviews

<i>Tüdös</i> , F., <i>Kelen</i> , T.: Analysis of linear methods applied in the determination of reactivity of copolymerisation. V. Planning of the experiments .....	125
<i>Tüdös</i> , F., <i>Mrs. R. Iring</i> : Some characteristic features of the condensation of polyolefins in solutions and in condensed phases .....	139
<i>Mink</i> , J., <i>Goggin</i> , P. L.: Square-planar structure in inorganic and coordination chemistry. II. Synthesis of square-planar complexes and their <i>cis-trans</i> isomerization .....	161
News of the Department of Chemical Sciences .....	187
Book Reviews .....	193



## TARTALOMJEGYZÉK

## Előadások

Szumm, B. D., Gorjunov, Ju. V.: Rehbinder-effektus megnyilvánulása repedéseknek cinkben való kópzódése és növekedése kapcsán .....	1
Boggs, J. E.: A molekulaszervezet pontos meghatározása ab initio gradiens módszerrel	13
Zsabotyinszkij, A. M.: Oszcilláló kémiai reakciók. A bromátos oxidáción alapuló periodikus reakciók mechanizmusa .....	23
Káldi P.: Hulladékmentes anyagáramok megvalósítása a kémiai technológiában .....	37
Paál Z., Ertl G.: Kálium, oxigén és nitrogén kölcsönhatása polikristályos vas felületével	51
Guczi L., Schay Z.: A szén katalitikus átalakításának néhány problémája .....	73
di Lauro, C., Lattanzi, F.: Bázisfüggvények forgó molekulákra: egy didaktikai módszer leírása .....	89
Mijlhoff, F. C.: Elektron-diffrakciós és mikrohullámú spektroszkópiai adatok kombinált analízise. Lehetőségek és korlátok .....	99
Christen, D.: Belső és külső koordináták felhasználásának összehasonlítása normálkoordináta analízisben .....	113

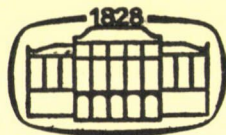
## Összefoglaló értekezések

Tüdös F., Kelen T.: A kopolimerizációs reakcióképességi állandók meghatározására alkalmazott lineáris módszerek analízise, V. A kísérletek tervezése .....	125
Tüdös F., Iring R-né: A poliolefinok oxidációjának néhány jellemző vonása oldatban és kondenzált fázisban .....	139
Mink J., Goggin P. L.: Tetragonális-planáris szerkezet a szerves és koordinációs kémiában, II. A tetragonális-planáris komplexek szintézise és <i>cisz-transz</i> izomerizációja	161
Az Osztály hírei .....	187
Könyvbírálatok .....	193

Megjelent 1982. III. 2-án.

Index: 26.491

ISSN 0022—9814



# Kémiai Közlemények

**57**

kötet

**3-4**

Főszerkesztő  
Beck Mihály

A Magyar  
Tudományos Akadémia  
Kémiai Tudományok Osztályának  
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1982

KEKOAS 57(3-4) 195-367 (1982)



# KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

57. KÖTET 3—4. SZÁM

Főszerkesztő:

BECK MIHÁLY

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:

HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA,  
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN,  
SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC

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

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest, Múzeum körút 6—8. címre (postai küldemény esetén: 1445 Bp. 8. Pf. 323) kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 100 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest, Alkotmány u. 21. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

## SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁS

# KÉMIAI FEJLŐDÉS ÉS SZABÁLYOZÁS\*

BECK MIHÁLY

a MTA rendes tagja

(*KLTE Fizikai-Kémia Tanszék, 4010 Debrecen*)

Érkezett: 1981. július 2-án

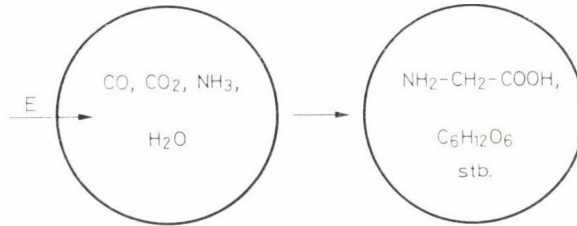
A fejlődés elsősorban a biológiában, a szabályozás pedig a biológiában és a kibernetikában használt fogalom. Aligha szorul azonban bizonyításra, hogy a prebiológiai rendszerek kialakulásában kémiai fejlődéssel kell számolnunk, és nem kell szélsőségesen redukcionista lenni annak belátásához, hogy a biológiai szabályozás jelenségei kémiai történésekre vezethetők vissza. Éppen az élet keletkezésével, illetve a biológiai szabályozás jelenségei kémiai hátterének tisztázásával kapcsolatos vizsgálatok irányították a figyelmet a kémiai fejlődés és szabályozás kérdéseire. Ez utóbbiak azonban önmagukban is érdekesek és fontosak, és a továbbiak során — különösen a kémiai szabályozás kérdéseivel kapcsolatban — csak áttételesen kapcsolódnak munkáink a biológiai vonatkozásokhoz.

A kémiai fejlődés meghatározása nem nehéz feladat: ez a folyamat játszódik le akkor, ha egyszerű anyagokból bonyolultabb összetételű anyagok keletkeznek. A földi molekuláris fejlődés alapanyagai az ősi légkör alkotórészei a CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> voltak. Az utóbbi három évtized számos kísérletének egybehangzó eredménye szerint ezekből az egyszerű molekulákból hőenergia, elektromos kisülések, nagy energiájú sugárzások stb. hatására aminosavak, cukrok és más, az élet keletkezéséhez vezető úton nélkülözhetetlen molekulák keletkeznek [1] (1. ábra).

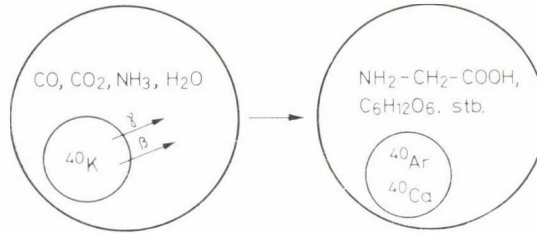
Ez a folyamat természetesen az entrópia csökkenésével jár. Nyílt rendszerben nyilvánvalóan lejátszódhat ez a folyamat: a kémiai fejlődés okozta entrópia csökkenést a környezet entrópiájának növekedése kompenzálja. Az élet keletkezése nyílt rendszerben ment végbe, de belátható, hogy a bonyolultabb, kisebb entrópiájú anyagok képződése egyszerűbb molekulákból zárt rendszerben sincs szükségképpen ellentétben a II. főtétellel.

Tekintsük ui. a zárt rendszert két alrendszerből állónak (2. ábra). Az egyik alrendszert az egyszerű molekulák (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> stb.), a másikat pedig a <sup>40</sup>K atomok jelentik. A <sup>40</sup>K spontán bomlása  $\gamma$ ,  $\beta$  sugárzással <sup>40</sup>Ca-hoz és <sup>40</sup>Ar-hoz vezet. A  $\gamma$  és  $\beta$  sugárzás pedig kiváltja a bonyolultabb molekulák képződését. Ez gondolatkísérlet ugyan, de valós tapasztalatokon alapul, és

\* Az 1980. február 19-én tartott székfoglaló előadás alapján.



1. ábra. Kémiai fejlődés nyílt rendszerben



2. ábra. Kémiai fejlődés izolált rendszerben

elvben gyakorlati megvalósításának sincs akadálya. A molekuláris változások következtében létrejövő entrópia csökkenést ( $\Delta S_m$ ) a magfolyamatokhoz rendelhető, de általában figyelmen kívül hagyott entrópia növekedés ( $\Delta S_n$ ) kompenzálja:

$$\Delta S_m + \Delta S_n > 0$$

A kémiai fejlődéssel kapcsolatos széleskörű elméleti és kísérleti vizsgálatokban csak a közelmúltban [2] merült fel a következő két kérdés:

1. Mi lehetett a szerepe az átmenetifém komplexeknek a vitálisan jelentős vegyületek képződésében az élet megjelenése előtt?

2. A kémiai fejlődés melyik szakaszában váltak nélkülözhetetlenné az átmenetifém komplexek, a prebiotikus rendszerek képződése és azoknak az élő állapot felé való továbbfejlődése során.

Az első kérdés jogossága az átmenetifémionoknak a földi gyakoriságából következik. A különböző komplexek reakciói esetleg fontos szerepet játszhattak a primitív élőrendszerek kemizmusához szükséges anyagok képződésében. A második kérdés jogosultságát az az általános tapasztalat adja, hogy az átmenetifémionok az egysejtűektől az emberig minden élőrendszerben előfordulnak, és működésükhöz szükségesek: élet nem lehetséges átmenetifémionok nélkül. Ezért talán nem túlzás azt állítani, hogy az élet eredete problémájának megoldásához nem juthatunk el anélkül, hogy a második kérdést megválaszolnánk. Sajnos egyelőre csak az első kérdéskörrel tudunk érdemben foglalkozni. Az ősi hidroszféra átmenetifémion-tartalmának forrása nyilvánvalóan a primordiális litoszféra volt. A geológiai események valószínűleg nem okoztak nagy változásokat a földkéreg bruttó összetételében. Azonban rend-



kívüli különbségeket kell feltételeznünk a mai és az ősi hidroszféra összetételében. Az ősi légkör redukáló jellege miatt az átmenetifémionok alacsonyabb oxidációs állapotokban fordultak elő, és minden kísérlet és modellszámítás arra mutat, hogy az ősi légkörben a hidrogén-cianid képződése egyike volt a legáltalánosabb folyamatoknak. Mivel a cianidion képezi a legstabilisabb vízdoldható komplexeket az átmenetifémionokkal, ésszerűnek látszik az a feltételezés, hogy az ősi hidroszférába éppen azáltal kerültek be a fémionok, hogy a cianidion kioldotta a litoszférából az átmenetifémeket. Ezért az ún. „ősleves” átmenetifém tartalmára vonatkozóan olyan kísérletekből kaphatunk felvilágosítást, melyekben ősi ásványokat híg cianid oldatokkal extrahálunk [3]. Néhány ilyen kísérlet eredményét az 1. táblázat mutatja be.

Az amfibolitra és a migmatitra vonatkozó adatokból az következik, hogy a vas és réz csekély, de mégis jelentős koncentrációban lehetett jelen az ősi óceánban, még akkor is, ha a hidroszféra nem érintkezett e fémekben gazdag ércekkel. Igen valószínűnek látszik, hogy az ősi tengervíz átmenetifémion-tartalma több nagyságrenddel haladta meg a jelenlegiét. A wehrlittel és molibdenittel végzett kísérletek különösen érdekesek, mert jelzik, hogy egyes helyeken az átmenetifém komplexek koncentrációja igen nagy is lehetett. A prebiotikus koordinációs kémia kérdéseinek részletes taglalására itt és most nincs mód, mindössze azokkal a kísérletekkel foglalkozom, melyek a cianokomplexek reakcióival kapcsolatosak.

A hidrogén-cianidval számos sikeres prebiotikus szintézist végeztek és kimutatták az adenin, továbbá aminósavak, illetve peptid prekursorok képződését is. Figyelembe véve, hogy az adenin formálisan a hidrogén-cianid pentamerje, az előbbi nem is olyan meglepő eredmény. A cianocsoportoknak a koordinációja előnyös lehet a heterociklusos vegyületek képződése szempontjából. A cianidion reakciókészsége nőhet is, csökkenhet is a koordináció hatására. Más szóval az aktiválási entalpia lehet nagyobb is, kisebb is mint a szabad cianid reakciójának esetében. Azonban még akkor is, ha a reakcióképesség csökken, nyílhat lehetőség a reakció előmozdítására a komplex-

1. táblázat

*Átmenetifémek extrakciója ásványokból, híg cianid oldattal<sup>a</sup>*

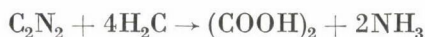
Kőzet (érc)	Fe	CO	Cu	Mn	Mo
		mól $\times 10^{-1} \times 10^6$			
Amfibolit	90	0	21	0.5	5
Migmatit	57	0	12	0	5
Wehrlit	360	8	9	0	5.2
Molibdenit <sup>b</sup>	27	2	5	0	420

<sup>a</sup> 1 g porított ásványt 10 ml 0.014 M kálium-cianid oldattal ráztunk. Az egyensúly 36 óra alatt beállt.

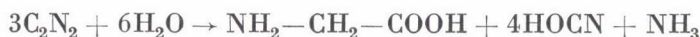
<sup>b</sup> Az érc együtt volt az anyakőzettel.

képződés révén, és pedig az aktiválási entrópia növekedése folytán. A heterociklus vázának képződése (a cianokomplex összetételétől és szerkezetétől függően) részben vagy teljesen a koordinációs szférán belül mehet végbe, belső átrendeződés révén. Sajnos nincsen elegendő és megbízható ismeretünk a cianokomplexek reakcióiról ahhoz, hogy a koordináció hatását ilyen természetű folyamatok esetében megbecsülhessük. Valószínűnek látszik, hogy minél több cianocsoport van a koordinációs szférában, annál nagyobb mérvű az aktiválási entrópia növekedése. Ennek a feltételezésnek megfelelően azt találtuk [4], hogy az oktaciano-molibdát(IV) formaldehid jelenlétében történő fotolízisekor adenin és néhány nem azonosított imidazol típusú vegyület képződik. A komplexre nézve 0,01–0,1 mólos oldatokban a reakció néhány óra alatt végbemegy és az adeninnek a komplexre vonatkoztatott termelése 5–10%. Kromatográfiás módszerrel más nukleobázist nem lehetett kimutatni. A hexaciano-ferrát(II) komplex azonos körülmények között való fotolízisekor nem képződik adenin. Megjegyzendő, hogy ilyen híg oldatokban a szabad cianid reakciójakor ki sem mutatható az adenin képződése. A komplexképződés tehát lényegesen megnöveli a prebiotikus szintézis hatásfokát. A prebiotikus szintézisek hatásfoka növelésének elvi jelentősége van. Nyilvánvalóan nem elégséges az egyes anyagok nyomnyi mennyiségben való keletkezése, hanem a további molekuláris fejlődéshez jelentős koncentrációban kell jelen lenniök és az idegen anyagok gátolhatják az evolúciós folyamatokat. Talán még jelentősebb az a megfigyelés, hogy egyidejűleg ugyancsak jó termeléssel glicin és néhány más aminosav is keletkezik. A komplexre számított termelés az összes aminosavak mennyiségét glicinban kifejezve eléri a 45%-ot. Ez nagyobb, mint bármelyik eddig közölt prebiotikus aminosav szintézis termelése. A fehérjék és nukleobázisok két alapvegyülete tehát viszonylag jó termeléssel *egyidejűleg* képződik az oktaciano-molibdát(IV) komplex fotolízisekor. Aminosavak képződését, noha lényegesen kisebb termeléssel, a hexaciano-ferrát(II) fotolízisekor is megfigyeltük.

A cianidion enyhe oxidációjával dicián képződik, ami ugyancsak koordinálódhat fémionokhoz. A közelmúltban előállítottuk a  $\text{H}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4\text{C}_2\text{N}_2$  összetételű komplexet, melynek savas hidrolízisekor a komplexben kötött dicián mólonként 0,13 mól glicin keletkezik [5]. A szabad dicián hidrolízisét a következő egyenletekkel lehet leírni:



Az eredmények arra mutatnak, hogy a koordinálódott dicián egy hányada a következő sztöchiometria szerint hidrolizál:

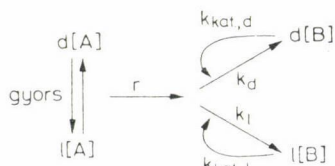


Mindhárom reakció esetében a közelítőleg számított Gibbs-energia változása nagy negatív értékű, azaz a komplexképződés irányító hatásával kell számolni.

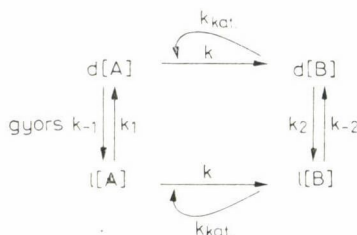
Kinetikai szempontból a kémiai fejlődés fogalma elsősorban az autokatalízis jelenségéhez kapcsolódik. Az önreprodukálás, mely az élet egyik alapvető jellemzője, kémiai szempontból autokatalitikus folyamatot jelent. A következőkben az autokatalízis egy sajátos esetét tárgyaljuk.

### Kémiai erősítés

CALVIN szerint az optikai aktivitás megjelenése a következő modellel értelmezhető [1].



3. ábra. A kiralitás autokatalitikus kialakulásának modellje CALVIN szerint



4. ábra. A Calvin-modell kinetikailag helyes formája

Az A molekulafajta  $d$  és  $l$  módosulata van jelen és a  $d$ -A  $l$ -A egyensúly beállása pillanatszerű. A  $d$ -A  $\rightarrow$   $d$ -B, ill.  $l$ -A  $\rightarrow$   $l$ -B átalakulás pedig egy nem katalizált és egy autokatalitikus úton játszódhat le. Az  $l$ -B és  $d$ -B molekulák száma kezdetben nulla, de mivel a lassú nem katalizált lépésben az *első* A molekulából *vagy*  $l$ -B, *vagy*  $d$ -B keletkezik, az pedig autokatalitikusan visszahat a további átalakulásra,  $d$ -B és  $l$ -B koncentrációja már nem lesz azonos. Ha pedig  $k$  és  $k_{\text{kat}}$  kellően különböznek, akkor akár A teljes mennyisége B egyik antipódjává alakulhat.

A Calvin-modell alapvető fogyatékosága az, hogy egy makroszkópikus kémiai rendszerben, amelyik legalább  $10^{15}$ – $10^{18}$  db molekulát tartalmaz, értelmetlen dolog az *első* molekula átalakulásáról beszélni. A modellt helyesebben a következő formában írhatjuk fel (4. ábra) [6]

Az optikailag aktív B molekulák keletkezését a

$$\frac{dC_{l-B}}{dt} = kC_{l-A} + k_{\text{kat}}C_{l-A}C_{l-B} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{d-B}}{dt} = kC_{dA} + k_{\text{kat}}C_{dA}C_{dB} \quad (2)$$

egyenletekkel lehet leírni. Az anyagmérleg

$$C_A^0 + C_B^0 = C_{dA} + C_{lA} + C_{dB} + C_{lB} \quad (3)$$



felírásakor figyelembe vesszük, hogy

$$C_{lA}^0 = C_{dA}^0 = C_A^0/2 \quad (4)$$

továbbá, hogy a termék egyik antipódjának kezdeti koncentrációja, pl.  $C_{l-B}^0$  nem zérus. Más szóval azt az időpontot tekintjük kezdeti pillanatnak, amikor  $l-B$  már keletkezett, de  $d-B$  még nem.  $C_{l-B}^0$  koncentrációjára pedig azt tételezzük fel, hogy annak értéke a fluktuáció nagyságrendjébe esik. Ahhoz, hogy a kinetikai egyenletekben szereplő koncentrációkkal a fluktuációt

$$N = \bar{N} \pm \sqrt{\bar{N}} \quad (5)$$

kapcsolatba hozzassuk, a következő transzformációt alkalmazzuk:

$$C = \bar{C} \pm \sqrt{\bar{C}/N_A} \quad (6)$$

ahol  $N_A$  az Avogadro-szám. Azaz az  $l-A$  és a  $d-A$  molekulafajták pillanatnyi koncentrációja ( $C_{l-A}$  és  $C_{d-A}$  ingadozása egy átlagérték körül) tehát így adható meg:

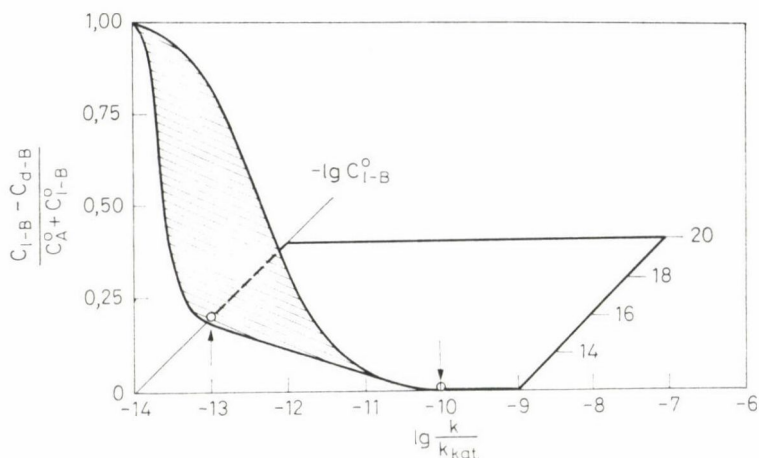
$$C_{l-A} = \bar{C}_{l-A} \pm \Delta C_{l-A} \quad (7)$$

$$C_{d-A} = \bar{C}_{d-A} \pm \Delta C_{d-A} \quad (8)$$

Az 1–4 egyenletekből a következőképpen fejezhetjük ki a fluktuáció felerősítésének mértékét:

$$\frac{C_{l(B)} - C_{d(B)}}{C_A^0 + C_{l(B)}^0} = \frac{C_{l(B)}^0}{C_A^0 + C_{l(B)}^0} \cdot \left( 1 + \frac{C_A^0}{C_{l(B)}^0 + 2k/k_{\text{kat}}} \right) \quad (9)$$

Ha a B anyag antipódjai azonos vagy közel azonos mértékben keletkeznek, akkor a tört számértéke nulla vagy olyan kicsiny, hogy a termék optikai aktivitása ki sem mutatható. Ha pedig A teljes mennyisége a B egyik antipódjává alakul át, a tört értéke egy. A kémiai erősítés mértéke nyilván a  $k_{\text{kat}}/k$ , pontosabban a  $k_{\text{kat}}C_{l-B}/k$  hányados értékétől függ. A katalitikus és a nem katalitikus reakció utak sebességi állandóinak a hányadosa még az enzim katalizálta reakciók esetében is legfeljebb  $10^7$  lehet. Az 5. ábrából egyértelműen kiderül, hogy számbavehető mértékű optikai aktivitás megjelenéséhez vagy ennél a hányadosnál lényegesen nagyobb értéket, vagy pedig elképzelhetetlenül nagy fluktuációt kellene feltételezni. A Calvin-féle modell ezért nem magyarázhatja meg az optikai aktivitás eredetét. Ugyanakkor azonban rá kell mutatni arra, hogy formálkinetikai szempontból a fázisképződéssel járó folyamatok, így a túltelített oldatok kristályosodása is magasabbrendű autokatalitikus reakciónak tekinthető. Ilyenkor a következő egyenletekkel jellemezhetjük a rendszert.



5. ábra. A kiralitás kialakulásának kinetikai feltételei

$$\frac{dC_{I(B)}}{dt} = k \cdot C_{I(A)} + k_{\text{kat}} \cdot C_{I(A)} \cdot C_{I(B)}^p \quad (16)$$

$$\frac{dC_{d(B)}}{dt} = k \cdot C_{d(A)} + k_{\text{kat}} \cdot C_{d(A)} \cdot C_{d(B)}^p \quad (17)$$

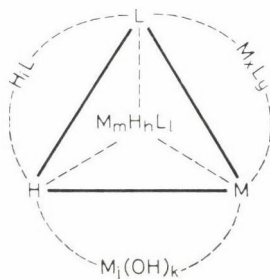
A hatványkitevő értéke akár 9 is lehet. Ha  $p$  értéke nem is éri el ezt az értéket, a  $k_{\text{kat}}/k$  hányados, illetve a fluktuáció valós értéke esetében is előállhat a tetemes mértékű kémiai erősítés. Ez a magasabbrendű autokatalitikus modell értelmezi a spontán rezolválódás jól ismert jelenségét.

### A kémiai szabályozás

Kémiai szabályozásról termodinamikai, illetve kinetikai értelemben beszélhetünk. Termodinamikai szempontból a szabályozást a LeChatelier—Braun elvben megfogalmazott negatív visszacsatolás jelenti: valamely egyensúlyi rendszerben a hőmérséklet, a nyomás, illetve a reaktánsok koncentrációjának megváltozása hatására e paraméterek változását részben kompenzáló folyamatok játszódnak le. Közismert, hogy a komplex egyensúlyok esetében a ligandum koncentrációjának változására a szabad fémion és a koordinatíven telített komplex parciális móltörtje monoton nő, illetve csökken, míg a közbülső komplexeké maximum görbe szerint változik. Csak a közelmúltban találtak olyan rendszereket, melyekben valamely közbülső komplex parciális móltörtje több szélsőértéket mutat a ligandum koncentráció, illetve a pH függvényében. Ezeket a szokatlan koncentráció eloszlásokat kétféleképpen tekintették: vagy megjegyzés nélkül közölték, nem vevén észre a jelenség

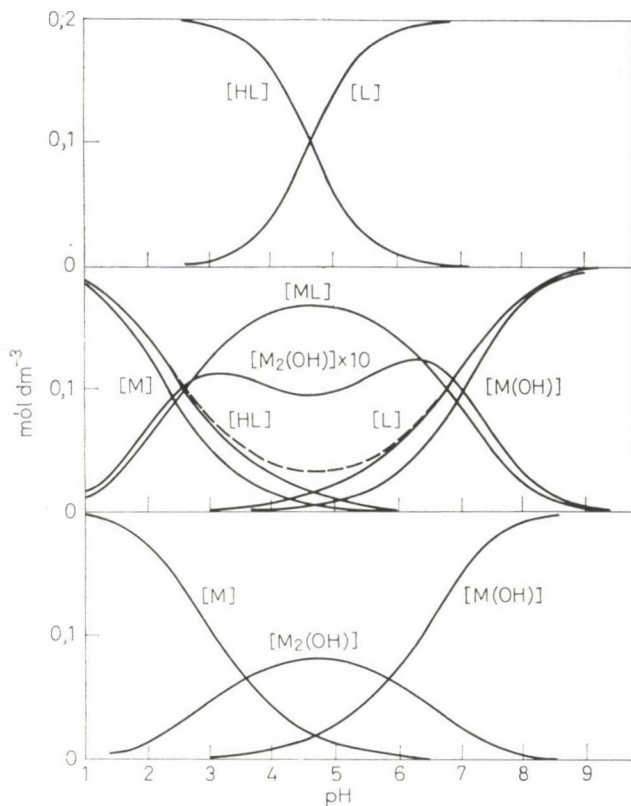
szokatlan, és az eddigi megfontolásokkal nem értelmezhető voltát; vagy pedig meghökkentő voltuk miatt nem tartották valós eredménynek, hanem kísérleti műtermékeknek. Valójában az ilyen több szélső értéket mutató koncentrációeloszlásnak két különböző esete lehetséges. Az egyik esetben a ligandum koncentrációjának a megváltozása olyan nagymértékű, hogy a közeg, következésképpen az egyensúlyi állandók megváltozásával kell számolnunk. Ilyen körülmények között, a komplexek koncentrációja természetesen már nem explicit függvénye az állandóknak, és nyilván több szélső-értéket is mutathat. Ezzel értelmeztük korábban [7] az ón(IV)-jódid széntetrakloridos oldatában dimetil-formamid hatására bekövetkező változásokat [8]. Általánosabb és fontosabb azonban, a komplexek parciális móltörtjének több szélsőérték szerinti változása a kettőnél több komponensű rendszerekben. Kimutatható [9], hogy ilyen rendszerekben ezzel a sajátos koncentráció eloszlással számolni kell akkor, ha lehetőség van mind protont tartalmazó vagy proton hiányos, mind pedig csak a fémiont és a ligandumot tartalmazó komplexek képződésére.

A 6. ábrából jól látható, hogy ilyen esetekben mind közvetlen, mind pedig közvetett kölcsönhatásokra nyílik lehetőség, aminek következtében a pH-változás hatása a különböző típusú komplexek eloszlására alapvetően eltérő. Míg a pH az  $M_xL_y$  komplexek koncentrációjára csak közvetetten, a ligandum protonálódási folyamatain keresztül, illetve a fémion-hidrolízis révén hat, addig a protontartalmú, ill. protonhiányos komplexek koncentrációját részben közvetlenül, részben pedig az  $M_xL_y$  komplexek képződésén keresztül befolyásolja. Világosan jelentkezik ez a két hatás a 7. ábrán, mely a metil higany-acetát-proton rendszerben mutatja a koncentráció eloszlást a pH-függvényében. Az ábra felső részén az ecetsav és az acetát ion eloszlása látható metil higany távollétében, alsó részén a metil higany hidrolízise esetén van feltüntetve a koncentráció eloszlás acetát távollétében. Az ábra középső részén pedig a háromkomponensű rendszer koncentráció-eloszlását tüntettük fel. Jól látható, hogy a kétmagvú monohidroxo-komplex móltörtje két maximumot mutat a pH-tartományban. Sajnos sem a három, sem pedig a többkomponensű rendszerek nem tárgyalhatók általános formában analitikusan,



6. ábra. Közvetlen és közvetett kölcsönhatások a fémion—ligandum—hidrogénion rendszerben





7. ábra. Koncentráció eloszlási diagramok a

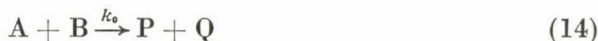
- a)  $\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{H}^+$  rendszerben;  
 b)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+ - \text{CH}_3\text{COO}^- - \text{H}^+$  rendszerben (RABENSTEIN, D. L. et al. J. Coord. Chem. 3, 263 (1974))  $T_L = T_M = 0,2 \text{ M}$ ;  
 c)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+ - \text{OH}^-$  rendszerben

de minden konkrét esetre egyértelműen megadható a sajátos koncentráció-eloszlás kritériuma, és elvben tervezhetők meghatározott ionokra specifikus pufferek. Ha a rendszer viselkedését éppen az ilyen, sajátos koncentráció-eloszlást mutató ion határozza meg, a ligandum, illetve a ligandumok megfelelő megválasztásával elérhető, hogy a rendszerben viszonylag nagy koncentrációváltozás hatására az adott ionfajta koncentrációja csak kevéssé, vagy pedig meghatározott módon, több szélsőérték szerint változzék, azaz szabályozható legyen.

*Kinetikai szempontból a kémiai szabályozás a rendszerek időbeli stabilitását, vagy valamelyik komponens koncentrációjának meghatározott program szerinti, több szélsőértéken keresztül haladó változását jelenti. A kinetikai szabályozás legfontosabb eleme az autoinhibíció. Érdekes, hogy míg az enzimmatalizálta reakciók esetében az autoinhibíció, az allostéria jelensége igen általános,*

az egyszerűbb reakciók között alig találunk olyat, mely jellegzetesen autoinhibíciónak lenne tekinthető.

A következő homogén reakció



akkor lesz autoinhibíció, ha legalább az egyik reakciótermék gátolja a reakciót [10]. Ez a hatás — ha eltekintünk a láncreakciókkal kapcsolatos jelenségektől — annak a következménye, hogy a termék a kiindulási anyaggal valamilyen komplexet képez:



ami viszont a reaktánsal lassabban vagy egyáltalában nem reagál:



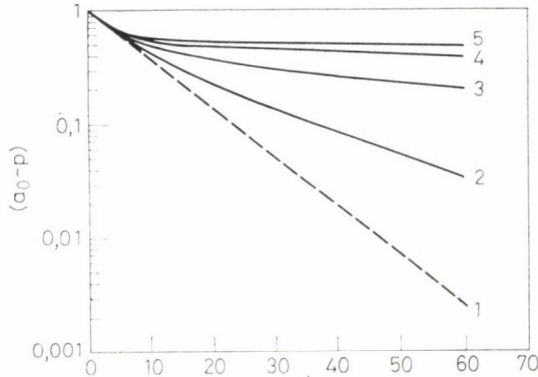
A reverzibilis egyensúlyi reakciót előegyensúlyként kezelhetjük, és így

$$\frac{dp}{dt} = k_0[A] + k_{ai}[AQ] \quad (17)$$

a reakció sebessége két tag összegeként jelentkezik.

Az autoinhibíció kinetikai sajátosságait szemlélteti a 8. ábra, melyen a termék-koncentráció, a sebesség és a reaktáns-koncentráció logaritmusának időbeli változását tüntettük fel olyan modell rendszerben, melyben  $k_0 = 0,1$  és  $k_{ai} = 0,001$ , az előegyensúlyi állandója pedig rendre 0,1, 10, 100, 1000. Egy azonos kezdeti sebességgel induló, de autoinhibíciót nem mutató reakcióhoz képest a sebesség nagyobb mértékben csökken, és a csökkenés mértékét  $K$  és  $k_{ai}$  értéke szabja meg. Extrém nagy  $K$  érték esetén a reakció a jelzett sztöchiometria esetében csak közel 50%-os konverzióig megy végbe a  $k_0$  értékének megfelelő sebességgel, azon túl  $k_{ai}$  értéke határozza meg a sebességet. Ha a  $k_{ai} = 0$ , akkor a reakció gyakorlatilag megáll az 50%-os konverzió után.

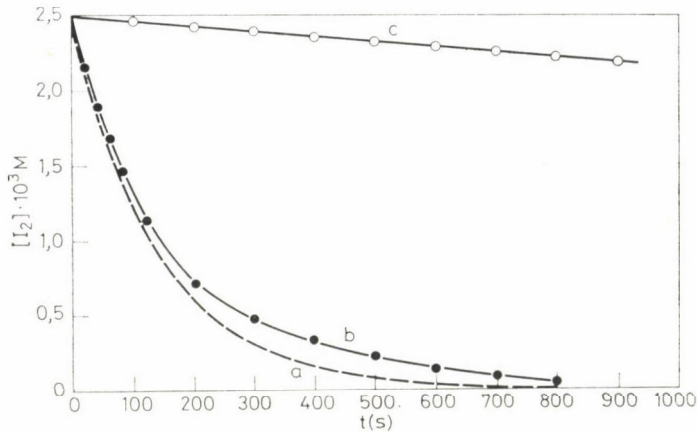
Az autoinhibíció jelenségével elvileg igen sokszor találkozunk, de az esetek többségében, vagy azért mert  $K$  értéke nem elég nagy, vagy pedig azért mert  $k_{ai}$  nem sokkal kisebb mint  $k_0$ , a folyamatok autoinhibíciós jellege nem szembetűnő. Elvileg minden olyan folyamatban, melyben jóddal oxidálunk, illetve amelyben a jodidot valamilyen oxidánsal jóddá oxidáljuk, autoinhibícióval kell számolnunk, mert a trijód-egyensúly következtében  $I_3^-$  keletkezik, a trijódion pedig lassabban oxidál, mint a jód, és lassabban oxidálható, mint a jodidion. Az esetek többségében azonban a  $k_{I_2}/k_{I_3^-}$  csak néhány-szor 10, ezért a jodidion gátló hatását a reakció során nem lehet észrevenni, csak a kezdetben hozzáadott nagy jodidion-felesleg esetén talált sebességből következtethető a trijódion kisebb reaktivitása. Az eddigi legnagyobb hatás



8. ábra. Az autoinhibíciós reakciók kinetikája

$$k_0 = 0,1, k_{al} = 0,001$$

1.  $K = 0$ ; 2.  $K = 1$ ; 3.  $K = 10$ ; 4.  $K = 100$ ; 5.  $K = 1000$



9. ábra. Autoinhibíció a jód — hidroxilamin reakcióban

- a) a jodidion hatásának figyelmen kívül hagyásával számított görbe;  
 b) a kísérletileg meghatározott görbe;  
 c) a kísérletileg meghatározott görbe  $[I^-]_0 = 0,01$  M esetén  
 $[NH_3OH^+]_0 = 0,025$  M;  $[I_2]_0 = 0,025$  M;  $T = 25$  C°.

a hidroxilamin jódos reakciója esetén jelentkezik, melyet jelenleg tanulmányozunk [11]. A 9. ábrából egyértelműen kitűnik ugyan a folyamat autoinhibíciós jellege, de jodid hozzátétele nélkül nincs nagy különbség a kísérletileg talált és az autoinhibíció figyelmen kívül hagyásával számított görbe között. Ebben az esetben a két reakció sebességi állandó hányadosa 100, az egyensúlyi állandó értéke pedig kerekén 1000.

A legkifejezettebb autoinhibíciós jelenséget a jód-azid reakció esetén figyelhetjük meg [12]. A





reakciót általánosan használják kéntartalmú vegyületek meghatározására, mert ezek katalitikus hatása nélkül — úgy tartották — a folyamat nem játszódik le. A nem katalizált jód-azid reakciót két ok miatt nem vették észre korábban. Az egyik, furesa módon, éppen a reakció rendkívül nagy sebessége, a másik pedig autoinhibíciós volta. Gondos mérésekkel kimutatható, hogy ha a rendszer eredetileg nem tartalmaz jodidiont, akkor a reaktánson összekeverésének tartama alatt lejátszódik a reakció, melynek konverziója csak néhány %. A reakció olyan gyors, hogy még nagy teljesítőképességű gyorskeverő berendezéssel sem követhető időben: egy ms alatt bekövetkezik a teljes változás. A rendkívüli mértékű autoinhibíciót ezért nem tudjuk egzakt kinetikai tanulmányok alapján magyarázni, de igen valószínű, hogy a nem-katalizált reakcióért a jód heterolitikus disszociációja folytán keletkező  $I^+$  a felelős. Mivel ennek a folyamatnak



az egyensúlyi állandója igen kicsiny ( $K = 10^{-11}$ ), az irreverzibilis reakcióban képződő jodid hatására nagymértékben csökken az  $I^+$  koncentrációja és a sebesség már néhány %-os konverzió után sok nagyságrenddel csökken. Ebből gyanítani lehet, hogy a sebesség  $I^+$ -re nézve másodrendű.

### A katalitikus ciklusszám problémája

Némileg az autoinhibícióra emlékeztető szabályozási jelenség a katalitikus reakciók esetén a katalizátor elhasználódása folytán előálló kinetikai hatás. A katalitikus reakciók hatalmas irodalmában érdekes módon alig találunk említést a katalitikus ciklusszám pontos fogalmi meghatározására és kinetikai jelentőségére vonatkozóan, noha nyilvánvaló, hogy ez elengedhetetlen a katalizátorok hatékonyságának teljes jellemzéséhez.

A katalitikus ciklusszám definíciójára elvileg két lehetőség nyílik, attól függően, hogy az átalakult szubsztratum mennyiséget a teljes katalizátor mennyiségre, vagy pedig a dezaktiváló reakció során átalakult katalizátor mennyiségre vonatkoztatjuk [13]. Ennek megfelelően, ha  $f_t$ -vel jelöljük a kezdeti és a  $t$  időpontban még meglevő katalizátor koncentráció hányadosát, a differenciális ciklusszámot a

$$N_{a,f} = \frac{\Delta[S]_f}{\Delta[K]_f}$$

az integrális ciklusszámot pedig a

$$N_{i,f} = \frac{\Delta[S]_f}{C_{k,0}}$$

kifejezések definiálják. Abban az esetben, ha a katalizátor minősége nem változnék a katalitikus reakció során,  $f$  értéke az időtől függetlenül egy,

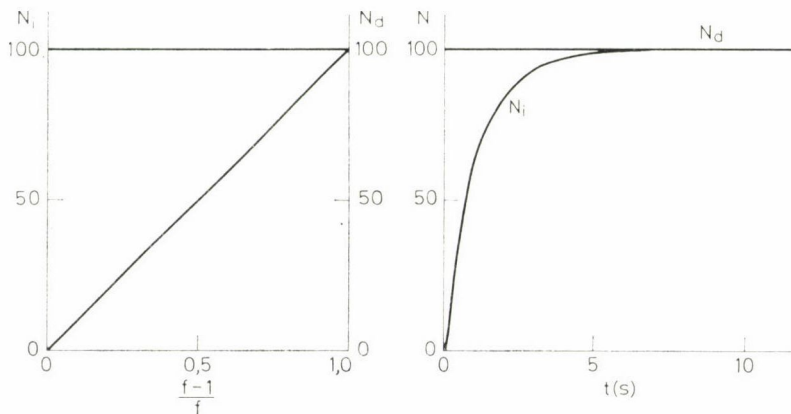
2. táblázat

Reakció	Katalizátor	Katalitikus ciklusszám	Hivatkozás
Jód-azid	$S_4O_8^{2-}$	21–85	DODD, GRIFFITH (1949) [14]
Jód-azid	cisztein	168	STRICKLAND, MACK, CHILDS (1960) [15]
Piroszőlősav hidrogénezés	HRuCl (Dpm) <sub>3</sub>	1300	JOÓ, TÓTH, BECK (1977) [16]
Jód-azid	cisztein	$0,5 \cdot 10^4$	STRICKLAND, MACK, CHILDS (1960) [15]
Hidrogén-peroxid	FeTETA	$2 \cdot 10^5$	BECK, GÖRÖG (1959) [17]

a katalitikus ciklusszám értéke pedig elvileg végtelen lenne. Mint az az 2. táblázatból kitűnik, a katalitikus ciklusszám értéke igen széles határok között változik és az eddig ismert esetekben legfeljebb  $10^5$  körüli lehet.

A kétféle katalitikus ciklusszámnak az időbeni, illetve a katalizátor átalakulása mértékeként való változása a katalitikus reakció és a katalizátor elhasználódására vezető reakció kinetikájától függ.

Abban az esetben, ha a két reakció kinetikája megegyezik, akkor a differenciális ciklusszám értéke állandó és éppen a két sebességi állandó hányadosával egyenlő. Az integrális ciklusszám pedig lineárisan változik a katalizátor átalakulás függvényében, illetve határértékhez tart az időben. A két ciklusszám definíciójából következik, hogy a differenciális ciklusszám mindenkor az integrális ciklusszám határértéke. Ha a katalitikus és a dezaktiváló reakció kinetikája nem egyezik meg, akkor mind a két ciklusszám értéke változik az időben, illetve a reakció előrehaladása függvényében. A 10. ábra mutatja egy modellszámítás eredményét.



10. ábra. A differenciális és az integrális katalitikus ciklusszám változása a konverzióval

A pontosan definiált ciklusszámok nemcsak a katalizátorok teljes jellemzését teszik lehetővé, hanem számértéküknek a reaktánsok koncentrációjától való függése a mechanizmus megállapításához is segítséget nyújt.

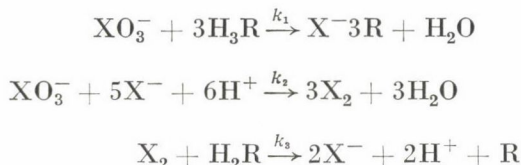
### Overshoot—undershoot reakciók

A kinetikai szabályozásnak kétségkívül az a legérdekesebb jelensége, amikor egy köztitermék koncentrációja az időben több szélsőérték szerint változik. Az ilyen típusú reakciók két csoportba oszthatók: az egyik esetben a szélsőértékek száma nem egyértelműen meghatározott a reakció komponenseinek számával és alkalmasint igen nagy is lehet. A másik esetben pedig a szélsőértékek korlátozott számát a reakciót leíró független kinetikai egyenletek száma határozza meg. Az első csoportba tartoznak az oszcillációs reakciók, melyeket az elmúlt évtized során igen kiterjedten vizsgáltak és amelyek néhány vonatkozását a mi kísérleteink tisztázták. A széleskörű elméleti és kísérleti tanulmányok ellenére sem tudunk ma még oszcillációs reakciókat tervezni. A második csoportba tartozó ún. overshoot—undershoot reakciók mechanizmusának, e sajátos jelenség feltételeinek egyértelmű meghatározása remélhetően közelebb visz az oszcillációs reakciók mélyebb megértéséhez és kulcsot szolgáltat az ilyen reakciók tervezéséhez.

Érdekes módon, míg jelenleg több tucatnyi oszcillációs reakciót ismerünk, a közelmúltig nem írtak le overshoot—undershoot kinetikájú zárt rendszert.

E reakció típus elemzésével először DENBIGH, HICKS és PAGE [18] foglalkozott és nyitott rendszerben észlelték is az elméletileg várt jelenséget. Úgy véltük, hogy az ún. Landolt-reakciók egyik alaptípusa kiindulópontja lehet az overshoot—undershoot kinetikájú rendszerek tervezésének.

Tekintsük a következő rendszert:



Abban az esetben, ha ebben a rendszerben teljesül a következő kinetikai feltétel:

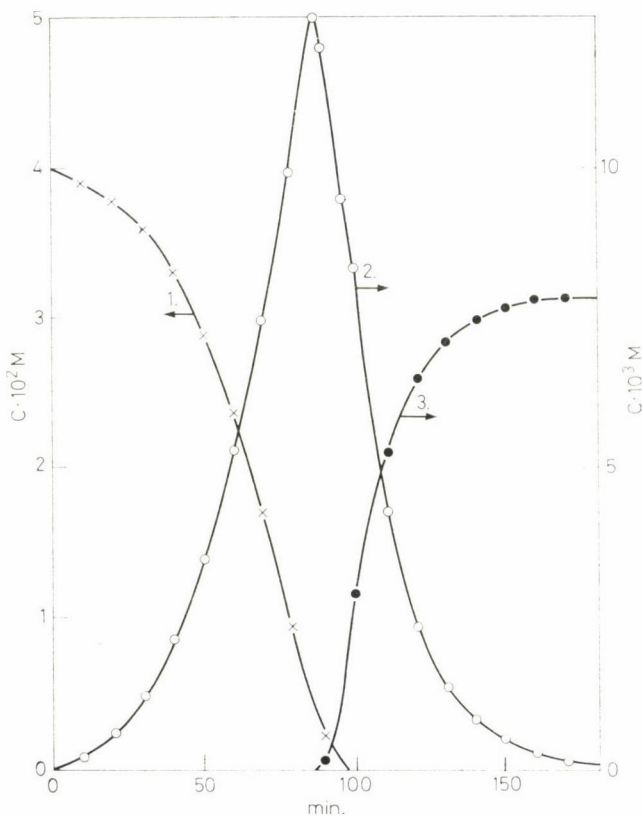
$$k_1 < k_2 < k_3$$

továbbá a reaktánsok kezdeti koncentrációja:

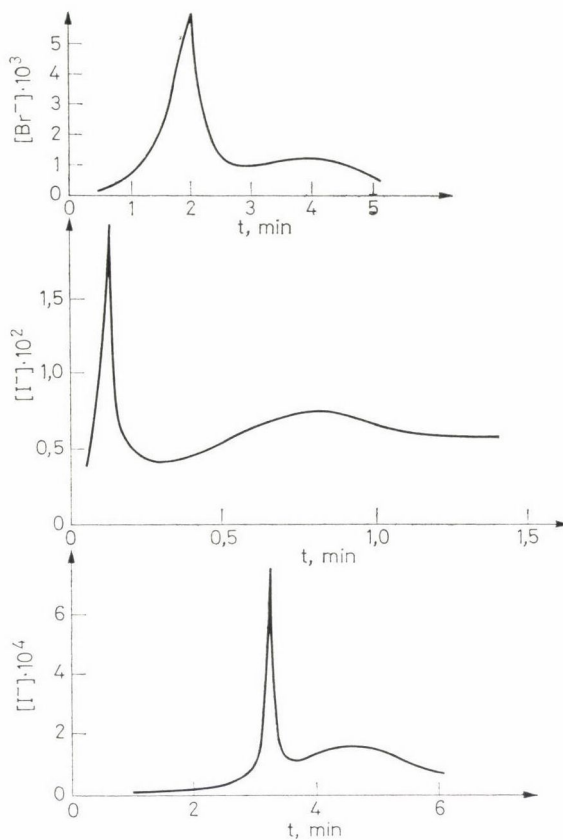
$$3[\text{XO}_3^-]_0 > [\text{H}_2\text{R}]_0$$



akkor a  $H_2R$  koncentrációja monoton csökken,  $X_2$ -é monoton nő az időben, míg  $X^-$  koncentrációja maximum görbe szerint változik.  $X_2$  koncentrációja csak egy lappangási idő után növekszik hirtelen. Mint az a 11. ábrából kitűnik, a bromát-aszkorbinsav rendszer szépen mutatja a Landolt-jelenséget. Feltételeztük, hogy ha az ilyen típusú Landolt-rendszert egy olyan reakcióval bővítjük, melynek során a halogén szubsztitúciós reakcióba lép, és halogenid-ionok keletkeznek, akkor a halogén koncentrációja egy, a halogenidé pedig két maximumot mutathat az időben. Kísérleteink során azt találtuk, hogy a malonsav alkalmas perturbáló reagens. A 12. ábra mutatja, hogy a halogenid koncentrációja három szélsőértéket mutat az időben, ha alkalmasan megválasztott koncentrációban malonsavat adunk a jodát-szulfit, a bromát-hexacianoferrát(II) vagy a jodát-arsenát rendszerhez. A malonsav nem az egyetlen alkalmas perturbáló reagens, pl. szép overshoot—undershoot kinetikát észlelhetünk a bromát-aszkorbinsav-aceton rendszerben. Kísérleteink során a bromát-aszkorbinsav-malonsav rendszert vizsgáltuk részletesebben. Ezt a

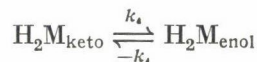
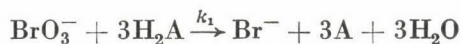


11. ábra. Az aszkorbinsav (1), a bromidion (2) és a bróm (3) koncentrációjának változása az idő függvényében, a bromát—askorbinsav rendszerben.  $[NaBrO_3]_0 = 0,02$ ;  $[H_2A]_0 = 0,04$ ;  $[HClO_4] = 0,30$ ;  $[NaClO_4] = 0,70$  mol  $dm^{-3}$ ;  $T = 25$  °C



12. ábra. A halogenidion koncentráció változása a  
a) jodát—szulfit; b) bromát—hexacianoferrát(II); c) jodát—arzenit rendszerben

rendszert a következő sztöchiometriai és sebességi egyenletekkel lehet leírni [19]:



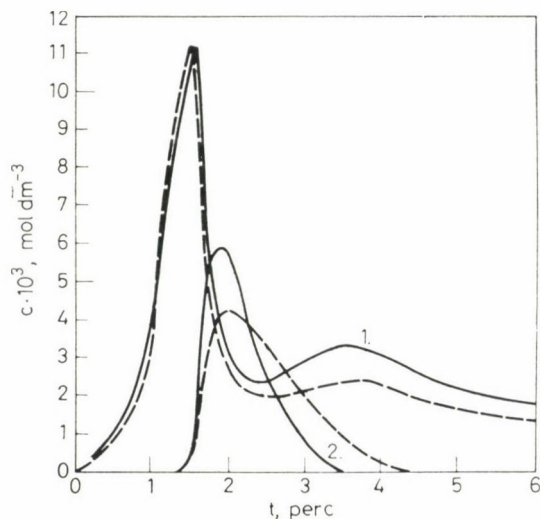
$$v_1 = -d[\text{BrO}_3^-]/dt = k_1[\text{BrO}_3^-][\text{H}_2\text{A}]$$

$$v_2 = -d[\text{BrO}_3^-]/dt = k_2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$$

$$v_3 = -d[\text{Br}_2]/dt = k_3[\text{Br}_2][\text{H}_2\text{A}]$$

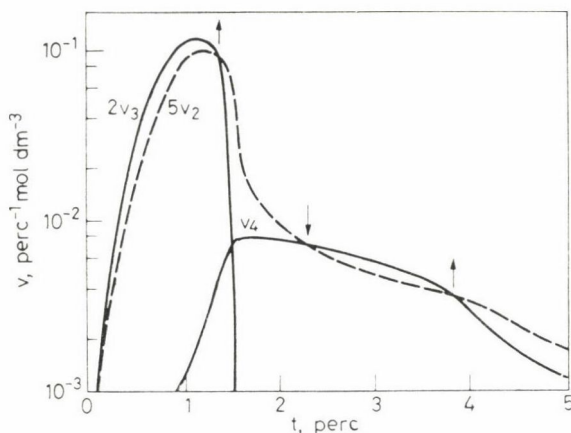
$$v_4 = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{k_4 k_5 \text{Br}_2 [\text{H}_2\text{M}]}{k_{-4} + k_5 [\text{Br}_2]}$$

A bromát és az aszkorbinsav közötti reakciót nem lehet külön tanulmányozni és a másodrendű sebességi egyenlet is csak feltételezés. Meg lehet azonban becsülni a sebességi állandó maximális értékét. A bromát-bromid közötti reakciót igen alaposan tanulmányozták és az eredmények meglepően jól egyeznek egymással. A mi kísérleti körülményeink között  $k_2$  értékét  $3,6 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$ -nek találtuk. Az aszkorbinsav brómos oxidációja igen gyors folyamat és az irodalomban nincs erre vonatkozó sebességi adat. Saját stopped flow méréseink szerint a sebességi állandó biztosan nagyobb mint  $2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . A malonsav brómozásának kinetikája alaposan tanulmányozott, de az eredmények nincsenek olyan jó összhangban, mint a bromát-bromid reakció esetében. Méréseink során a LEOPOLD és HAIM [20] által közelmúltban meghatározott sebességi egyenlettel azonos kinetikát találtunk, de a sebességi állandók meglehetősen nagy különbséget mutatnak. E különbséget nem tudjuk magyarázni. A négy differenciál egyenlet rendszerének negyedrendű Runge—Kutta-módszerrel való numerikus megoldása bromidra nézve szolgáltatja a három, a bróm koncentrációjára pedig az egy szélsőértéket. A görbék menete szerencsére szinte független a csak becsülhető sebességi állandóktól, de érzékenyen változik a  $k_4$  és  $k_{-4}$  értékével. A 13. ábrán látható számított görbét



13. ábra. A bromidion- (1) és a bróm-koncentráció (2) változása az időben, a bromát—aszorbinsav—malonsav rendszerben. A folytonos vonalak a kísérleti, a szaggatottak pedig a számított értékeket jelölik.  $[\text{H}_2\text{A}]_0 = 0,04$ ;  $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,02$ ;  $[\text{H}_2\text{M}]_0 = 0,04$ ;  $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol dm}^{-2}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$





14. ábra. A bromát—aszcorbinsav—malonsav rendszerben végbemenő reakciók sebességei az idő függvényében. A folytonos vonal a bromidion képződésére vezető ( $2\nu_3, \nu_4$ ), a szaggatott pedig annak fogyasztását eredményező ( $5\nu_2$ ) reakciók sebességeit jelzi a megfelelő sztöchiometriai számmal megszorozva. A nyílakkal megjelölt helyeken a bromid-koncentrációnak szélsőértéke van.  $[\text{H}_2\text{A}]_0 = 0,04$ ;  $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,02$ ;  $[\text{H}_2\text{M}]_0 = 0,04$ ;  $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$

a LEOPOLD és HAIM által meghatározott, illetve a saját vizsgálatainkból számított állandók közötti sebességi állandókkal kaptuk.

A bromidion-koncentrációban észlelt két maximum a következőképpen értelmezhető. A bromát az aszcorbinsavval a kapcsolt reakcióban autokatalitikusan reagál, egyre fokozódó sebességgel termel bromidiont. Amint az aszcorbinsav elfogyott, a feleslegben maradt bromát és a képződött bromid reakciójában megkezdődik a bróm termelése. A bróm számottevő koncentrációjának kialakulásával pedig előtérbe kerül a malonsav brómozása. Mivel a bromid és a bromát koncentráció csökkenésével egyre csökken a bromid fogyasztásának sebessége, egy időpillanatban a malonsav brómozásában a bromid keletkezése már túlkompenzálja a fogyást, tehát újra nőni kezd a bromid koncentrációja. Amikor a bróm koncentráció oly mértékben lecsökken, hogy a malonsav brómozásának eddig csaknem egyenletes sebessége is nagymértékben csökken, akkor a kevésbé csökkenő sebességű bromid-bromát reakcióban ismét több bromidion fogy el, mint amennyi a malonsav brómozásakor keletkezik. Tehát a bromid koncentrációja ismét csökken az időben. Jól látható ez a részsebességek értékéből (14. ábra). A bromát-aszcorbinsav reakciónak csak a reakció legelején van jelentősége, ezt követően sebessége több nagyságrenddel kisebb, mint a másik három sebesség, ezért azt az ábrán nem is tüntettük fel. A folytonos vonal a bromidion képződését, a szaggatott vonal pedig a bromidion fogyasztását eredményező reakciók sebességét jelöli a megfelelő sztöchiometriai számmal megszorozva. Így a folytonos és szaggatott vonalak metszéspontjaiban az eredő sebesség nulla, vagyis a bromidion-

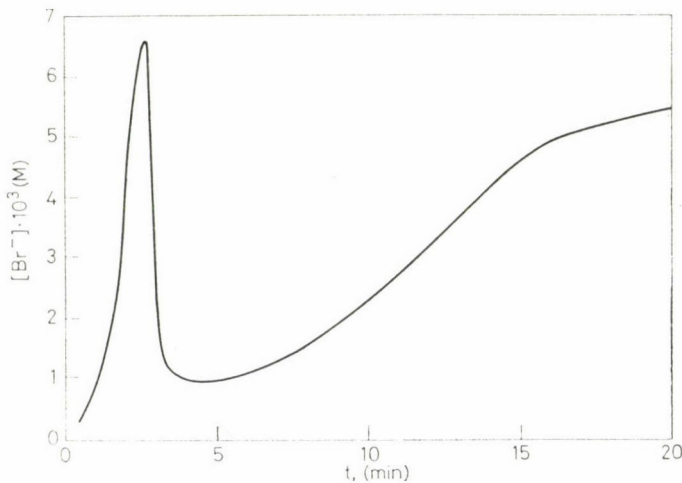
koncentrációnak ezekben az időpontokban szélső értéke van. Az első maximum a bróm-aszkorbinsav (a) és a bromid-bromát reakciók (b) sebességének metszéspontjában, a minimum és a második maximum pedig a bromát-bromid reakció és a malonsav-bróm reakció (c) sebességének metszéspontjában van. A szélsőértékek száma a halogenidion koncentrációjában függ a perturbáló reakció sztöchiometriájától.

Abban az esetben, ha a perturbáló reakció halogénmolekulánként két halogenidiont termel, akkor két, míg ha egyet sem, akkor csak egy szélső értéket kapunk.

Mint az a 15. ábrából kitűnik, hangyasavat alkalmazva a perturbáló ágensként a várakozásnak megfelelően két szélsőértéket kaptunk a szaggatott vonallal jelzett görbe azonban egyelőre csak az elméletileg várt függést jelzi: még nem találtunk megfelelő perturbáló ágenszt, mely a halogénnel addíciós reakcióban reagál.

A jelzett reakcióstruktúrában adottak az overshoot—undershoot reakció tervezésének feltételei és összesen mintegy tucatnyi ilyen reakciót találtunk. Természetesen overshoot—undershoot kinetikát más reakcióstruktúrák esetében is várhatunk, de e tekintetben még jórészt empiriára vagyunk utalva. Pl. a hidroxilamin perjodátos oxidációjakor a jodidion koncentrációja három szélsőértéket mutat az idő függvényében [20] (16. ábra).

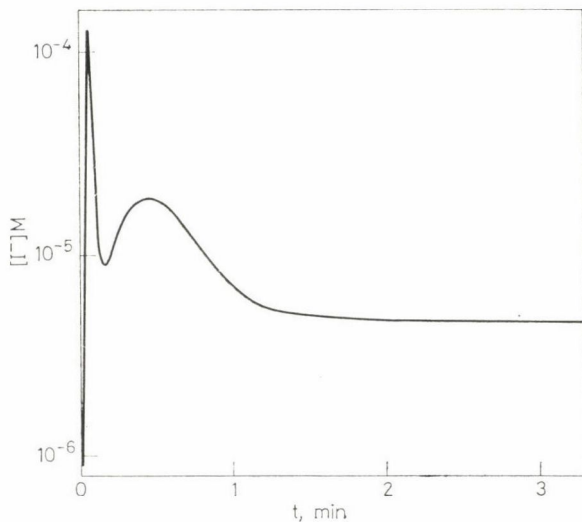
E reakciók sztöchiometriája függ a perjodát/hidroxilamin viszonytól. A rendszer kinetikailag igen bonyolult, hiszen a jód +7 oxidációs állapottól -1 állapotig redukálódik, miközben a nitrogén oxidációs állapota -1-től +3-ig változik. Valószínű, hogy a rendszer sajátos viselkedésében szerepe van a jód és trijódion közötti, már korábban említett, nagy reakciókészségbeli



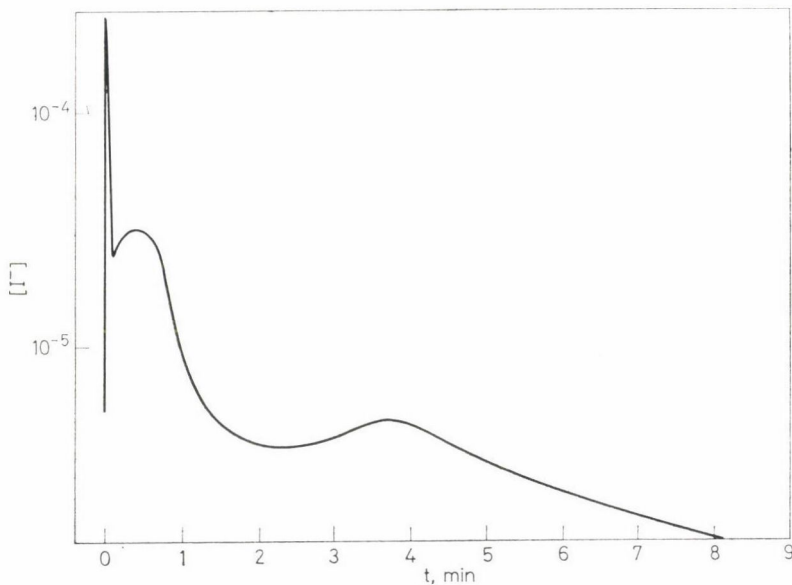
15. ábra. A bromidion-koncentráció időbeli változása a bromát—aszorbinsav—hangyasav rendszerben.  $[\text{BrO}_3]_0 = 0,01 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{A}]_0 = 0,02 \text{ M}$ ,  $[\text{HCOOH}]_0 = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ M}$

különbségnek is. Ezt a rendszert malonsavval, mint perturbáló reagenssel hővítve, a jodidion koncentrációja öt szélsőérték szerint változik (17. ábra).

A kémiai szabályozás egyik fontos eleme a termodinamikailag lehetséges reakcióutak arányának befolyásolása. Pl. a primer aminok és aldehidek, vagy



16. ábra. Oligo-oszcilláció a perjódsav—hidroxil-amin reakcióban.  $[\text{HIO}_4]_0 = 0,030 \text{ M}$ ;  $[\text{NH}_3\text{OH}^+]_0 = 0,048 \text{ M}$ ;  $[\text{ecetsav}] = 0,5 \text{ M}$ .  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



17. ábra. A perjódsav—hidroxil-amin—malonsav rendszer a jodidion koncentráció időbeni változása.  $[\text{HIO}_4]_0 = 0,02 \text{ M}$ ;  $[\text{NH}_3\text{OH}^+]_0 = 0,03 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{M}]_0 = 0,045 \text{ M}$ ;  $[\text{ecetsav}] = 0,5 \text{ M}$ .  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



pedig a pirrol és az aldehidek reakciójakor a legkülönbözőbb kondenzációs termékek képződnek. Fémionok jelenlétében azonban rendkívüli mértékben megnő a planáris makrociklusos vegyületek képződésének valószínűsége. Szokás ezt némi fellengzősséggel úgy is fogalmazni, hogy a fémionok koordinációs szférájának határozott geometriája a forrása az információ átvitelnek. Helytelenül nevezik azonban a fémionoknak ezt a hatását *templát* hatásnak. Egyelőre még nem ismerünk példát arra, hogy a jelzett reakcióban képződő makrociklusok önmagukban járulnának hozzá azonos szerkezetű molekulák képződéséhez a másodlagos kötőerők reaktánsokat rendező hatása folytán, ami tulajdonképpen templát hatásnak lenne tekinthető. Jelenleg éppen ilyen irányban folytatunk vizsgálatokat a pirrolnak szulfonált benzaldehyddel való reakciójának tanulmányozásával.

A fémkomplexek rendkívüli szerepet játszanak a legkülönbözőbb életfolyamatok szabályozásában. Ilyen természetű vizsgálatokkal nem foglalkozunk, de befejezésül szeretném megemlíteni néhány eredményünket a növénytermesztésben és állattenyésztésben alkalmazható komplexképzők, illetve fémkomplexek előállítására. A Péti Nitrogénművektől kapott megbízás alapján először tökéletesítettük az ún. *Mikramid* növényi mikroelem-trágya komplexképzőjének előállítását, majd a gyár kutatóival együttműködve lényegesen nagyobb kapacitású és olcsóbb komplexképzők előállítását dolgoztuk ki. Újabban már ez anyagok egyikét gyártják és *Mikromix* néven hozzák forgalomba.

Kísérleteink során kiderült, hogy biológiai szempontból egyenértékű, de lényegesen olcsóbb komplexképzőt lehet előállítani a különböző oligoszacharidoknak megfelelően vezetett oxidációja révén. Ez az eljárásunk jelenleg szabadalmaztatás alatt áll és a kedvező mezőgazdasági kísérleteket követően megkezdődött gyártása is a sellyei Agrokémia Szövetkezetben *Bioplex* néven.

A cukorrépa sajátossága, hogy a különböző átmeneti fémionok mellett, viszonylag jelentős mennyiségű bór is igényel fejlődéséhez. A problémát itt az okozza, hogy a bőrvegyületek kevéssé oldódnak, ami költségessé teszi levélpermetként való alkalmazásukat. Vizsgálataink szerint a bórsav tömény karbamid oldatban sokkal jobban oldódik, mint vízben, ami lehetővé teszi a cukorrépa gazdaságos kezelését. Ezek a kísérletek az eddig nem ismert bór-karbamid komplex előállítására, szerkezetének és stabilitási viszonyainak felderítésére vezettek. A vegyület előállítására és gyakorlati alkalmazására most folynak tárgyalások.

A BIOGAL megbízásából az állattenyésztésben alkalmazott átmeneti-fém tartalmú prepremixek előállítását dolgoztuk ki, remélhetőleg már a közeljövőben sor kerül ezek alkalmazására, illetve az eddig külföldről vásárolt anyagoknak készítményünkkel való helyettesítésére.

Noha ezek a munkák nincsenek közvetlen kapcsolatban a kémiai szabályozás törvényszerűségeinek felderítésére irányuló törekvéseinkkel, érdeklő-

désünket ez utóbbi természetesen jelentősen meghatározta és tapasztalataink tették lehetővé a nagyonis földönjáró, gyakorlati kérdések megoldását.

Előadásomban azokat az eredményeket foglaltam össze, melyeket BAZSA GYÖRGYGYEL, GÁSPÁR VILMOSSAL, LING JOLÁNNAL, NAGYPÁL ISTVÁNNAL, ORSZÁGH ISTVÁNNAL és RÁBAI GYULÁVAL együtt értünk el. Azonban nemcsak nekik tartozom köszönettel, hanem a KLTE Fizikai Kémiai Tanszéke minden dolgozójának. Külön öröm számomra, hogy jelenlétükben köszönhetem meg e számomra kitüntető és ünnepélyes pillanatban lelkes segítségüket.

### Összefoglalás

A dolgozat a szerző és munkatársainak a kémiai fejlődés és szabályozás törvényszerűségeivel kapcsolatos kutatásainak eredményeit foglalja össze. Kimutatja, hogy kémiai fejlődés izolált rendszerben nem ellentétes a termodinamika második főtételével. Rámutat az átmeneti fémionok cianokomplexeinek a prebiotikus kémiai fejlődésben játszott különleges szerepére, ezzel kapcsolatban demonstrálja az adenin és aminosavak képződését cianokomplexek fotolízisekor. Tárgyalja a kiralitás megjelenésének kinetikai feltételeit, rámutatva arra, hogy az optikai aktivitás eredetét aligha lehet az autokatalízisben keresni. Taglalja a termodinamikai szabályozás egyik különleges esetét, mely a komplexek szokatlan koncentrációeloszlásában nyilvánul meg, valamint az autoinhibíciós és az oligo-oszcillációs reakciók kinetikáját.

### Summary

The paper — based on the inaugural lecture of the author as Full Member of the Hungarian Academy of Sciences — summarizes the results of the author and his coworkers in the field of chemical evolution and regulation. It is pointed out that chemical evolution in an isolated system does not violate the second law. The possibility of the key role of cyanocomplexes of transition metals in the prebiotic chemical evolution is outlined and the formation of adenine and amino acids in the photolysis of certain cyanocomplexes is demonstrated. The kinetic conditions of the autocatalytic origin of chirality are treated, concluding that this hypothesis is very unlikely. A particular case of thermodynamic regulation, manifested in the unusual concentration distribution of species, as well as the kinetics of autoinhibitory and oligo-oscillatory reactions are treated.

### IRODALOM

1. CALVIN, M.: Chemical Evolution, Oxford University Press, 1969.
2. BECK, M. T., in Metal Ions in Biological Systems. (H. Sigel ed.) Marcel Dekker, New York (1978), Vol. 7, p. 1—29.
3. BECK, M. T. és LINL, J.: Naturwiss. **64**, 91 (1977).
4. BECK M., GÁSPÁR V.: Még nem közölt eredmények.
5. BECK, M. T., GÁSPÁR, V. és LING, J.: Inorg. Chim. Acta **33**, L177—178 (1979).
6. ORSZÁGH I. és BECK M.: Magy. Kém. Foly. **86**, 247 (1980).
7. NAGYPÁL, I. és BECK, M. T.: Inorg. Chim. Acta **14**, 17 (1975).
8. VÉRTES A., GAIZER F. és BECK M. T.: Acta Chim. Acad. **80**, 343 (1974).
9. NAGYPÁL, I. és BECK, M. T.: J. Phys. Chem. **84**, 722 (1980).
10. BAZSA, Gy. és BECK, M. T.: Acta Chim. Hung. **73**, 425 (1972).
11. RÁBAI Gy. és BECK M.: J. Chem. Soc. Dalton 573 (1982).
12. BAZSA Gy. és BECK M.: Még nem közölt eredmények.
13. ORSZÁGH I. és BECK M.: Még nem közölt eredmények.
14. DODD, G. és GRIFFITH, R. O.: Trans. Faraday Soc. **45**, 546 (1949).
15. STRICKLAND, R. D., MACK, P. A. és CHILDS, W. A.: Anal. Chem. **32**, 431 (1960).
16. JOÓ F., TÓTH Z. és BECK M. T.: Inorg. Chim. Acta **42**, 153 (1980).
17. BECK, M. T. és GÖRÖG, S.: Acta Chim. Hung. **20**, 291 (1961).
18. DENBIGH, W. G., HICK, M. és PAGE, F. M.: Trans. Faraday Soc. **44**, 479 (1948).
19. RÁBAI Gy., BAZSA Gy. és BECK M. T.: J. Am. Chem. Soc. **101**, 6746 (1979).
20. RÁBAI Gy. és BECK M.: J. Chem. Soc. Dalton sajtó alatt.

ELŐADÁSOK

OXIGÉN- ÉS KÉNTARTALMÚ SZUBSZTITUENSEK  
HATÁSA  $\pi$ -ELEKTRONOS MOLEKULÁKRA\*

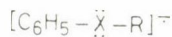
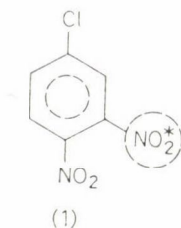
ANGELO MANGINI

az MTA tiszteleti tagja

*Istituto di Chimica Organica, Università di Bologna, Bologna, Viale  
Risorgimento, 4, Italia)*

Érkezett: 1981. június 8-án

Egy személyes jellegű megjegyzéssel szeretném kezdeni: a szerveskémiai szubsztituens-hatás különféle megnyilvánulásai mindig is döntően befolyásolták és kihívták tudományos érdeklődésemet. Nyilván ezért alakult úgy, hogy már legelső dolgozataim közül egy 1933-as munka [1] foglalkozik klór-3,4-dinitro-benzol (1) (csillaggal jelölt) meta-helyzetű nitrocsoportjának a



(2)

para-helyzetű nitrocsoport nukleofil reaktivitását befolyásoló hatásával, míg egyik legutolsó, 1979-es dolgozatom [2] oxigén és kéntartalmú szubsztituensek (2) anion-gyökökben ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) mutatott  $\pi$ -effektusát tárgyalja.

A dinitro-klór-benzolra (1) vonatkozó kutatásaimat később kiterjesztettem más dinitro-benzolokra is. E vizsgálatok jól illeszkedtek azokhoz a gondolatokhoz, melyek a 30-as években megújították, mondhatnám forradalmasították, a szerves kémiai gondolkodást. Így már a 30-as évek közepén néhány általánosabb érvényű következtetéshez is eljutottunk. Ebben az időben arra törekedtünk, hogy lehetőleg minél kevésbé empirikus és minél inkább elméleti alapon írjuk le a nukleofil reaktivitást benzol és piridin származékainál, valamint a szubsztitúció irányítását a bifenil-sorban.

\* Tiszteletbeli doktorrá avatáskor a Veszprémi Vegyipari Egyetemen tartott előadás (1980. márc. 31.) alapján.



A 2,4-dinitro-klór-benzol nukleofil reakcióit vizsgáló kísérleteinket [10] később kiterjesztettük más halogén-dinitro-benzolokra [11], 3,4-dinitrotoluolra [12], majd 1-klór-2,4-dinitro-naftalinra [13]. E vizsgálatok jól illeszkedtek a WARNER és SVIRBERLY [14] által kidolgozott szabályhoz, mely az elektrofil szubsztitúciók és a dipólusmomentum kapcsolatát írja le. E szabály — megfelelő módosítással — nukleofil szubsztitúcióra is alkalmazható volt [15]. Ily módon általános érvényű numerikus összefüggést lehetett találni a „mozgó” szubsztituens helye és jellege jellemzésére, még poliszubsztituált benzolszármazékoknál is. Az általunk kidolgozott numerikus jellemzők egyfajta korai „szubsztituens-állandóknak” tekinthetők.

A piridin-sorban végzett kutatásaink [16] a benzol és piridinszármazékok összehasonlítását célozták, elsősorban abból a szempontból, hogy a piridinyűrű hetero-nitrogénjének nitro-benzol nitro-csoportjával való feltételezett



analógiáját igazoljuk. Ismeretes, hogy ez az analógia aza-aromás vegyületek nukleofil szubsztitúciója szempontjából igen gyümölcsözőnek bizonyult és számos szerző felhasználta gyakorlati hasznú célok elérésére is.

Bifenil-származékok orientációs problémáival a jelen dolgozat szerzője elsősorban 1936/37-ben foglalkozott intenzíven, néhány olyan kísérlet folytatásaként, melyet még mesterével, C. FINZI professzorral folytatott 1931/32-ben [17]. E munka elvi célkitűzése az volt, hogy meghatározza a bifenil és származékai „rezonancia” és „extra-rezonancia” energiáját, illetve ezeknek a szubsztituensek hatására bekövetkező módosulását. E célt sikerült elérni [18] és ezáltal értelmezni a bifenil-származékok elektrofil reakcióinak irányítási szabályait, mely a benzolszármazékokra ismeretes szabályok alapján addig nem sikerült.

A háborús időszak után újrazkezdett kutatómunkánk fő célja a szubsztituensek által benzolszármazékoknál okozott színváltozások tanulmányozása volt elsősorban az 1940-ben megkezdett színezékkémiai kutatások [3] kapcsán.

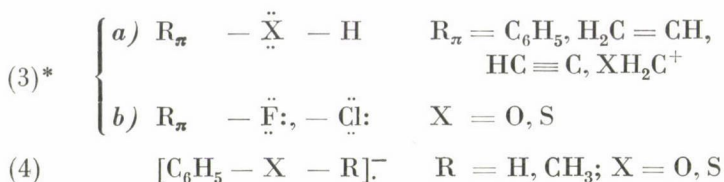
E munkából [4] származik az az új felismerés, hogy a kéntartalmú szubsztituensek erősebb színt okoznak, mint az oxigéntartalmúak, ellentétben azzal, amit az oxigénnek a kénnél nagyobb alapállapotú  $\pi$ -donor-effektusa alapján várni lehetett volna.

Ezután széleskörű rendszeres kutatómunkát kezdtünk, melyben a legkülönbözőbb kísérleti (mérési) technikákat [4] és a VB elméletet együttesen alkalmaztuk. Az oxo-, illetve tio-helyettesített  $\pi$ -rendszerek modelljeiül anizol és tioanizol szolgáltak [5].

A munka eredményeként sikerült igazolnunk, hogy a  $\pi$ -elektron donor hatásalapállapotban  $O > S$ , míg foto-gerjesztett állapotban  $S > O$ .

Az arányoknak ez a sajátos „átfordulása” közelebb vitt a kétértékű kén vegyértékhéja „kiterjedésének” problémájához [4]. Ez a hipotézis, melyet számos szerző javasolt, az oxigén- és kéntartalmú szubsztituensek elméletének egyik sarkalatos pontja volt.

A vizsgálatok során előbb a (3a) fenil- és alifás-típusú származékokat, valamint a (4) gyökös képződményeket (mely utóbbiakkal más célból végzett EPR-mérések ezek sajátosságos viselkedését [6a] mutatták) tanulmányoztuk. A halogénszármazékokat (3b), mint összehasonlító anyagokat használtuk.



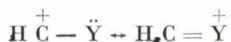
A probléma elméleti megközelítéséhez *ab initio* SCF—MO és PMO módszereket használtuk. A kvantumkémiai analízist Bolognában a szerző által létrehozott Elméleti Szerves Kémiai Csoport végezte (Prof. F. BERNARDI vezetésével), nemzetközi együttműködés keretében, melynél partnereink voltak CSIZMADIA IMRE professzor csoportja a Torontói Egyetemről (Kanada) és Prof. N. EPIOTIS a Seattle-i Egyetemről (USA). A számításokkal meghatároztuk a  $\pi$ -effektus nagyságát, melynek mérőszámául a  $\pi$ -töltésátmenet szolgált (a  $\pi$ -rendszerrel a helyettesítőre vagy fordítva). Vizsgáltuk a 3d orbitálok kén kétértékű kén kötéseiben való esetleges részvételét, vagyis a kén oktett-elektronhéjának decetté való kiterjedését is [4, 6b]. A (3b) vegyületekre csak a  $\sigma$ -effektusokat számítottuk.

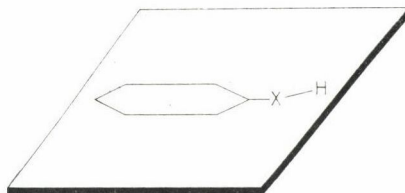
A számítások (a részletek bemutatásától e helyen eltekinthetünk) érdekes információkat szolgáltatottak az alapállapotra, míg a fotokémiaileg gerjesztett állapotokra vonatkozó végleges jellegű következtetések levonása még nem lehetséges. Az eddigi eredmények alapján a következő fontosabb megállapítások viszont már lehetővé váltak:

1. Az oxigén- és kéntartalmú  $-\ddot{X}-R$  ( $X = O, S$ ) típusú szubsztituensek oxigén, illetve kén atomja a szokásos molekuláris körülmények között  $\pi$ -elektron-donor hatást mutatnak  $\pi$ -elektron rendszerekkel szemben. A kémiai kötés kialakításában a kén 3d (vagy ennél is magasabb energiájú) orbitáljainak részvétele kísérletileg nem bizonyítható, így e feltevésnek kémiai realitása nincs [4, 6b].

2. Az energia-számítási eredmények azt mutatják, hogy a (3a) típusnál a „planáris” konfiguráció stabilis, mind oxigén, mind kén heteroatom esetén

\* A metil-kation származékok a legegyszerűbb olyan rendszereket képviselik, melyek a következő típusú mezoméria képesek:

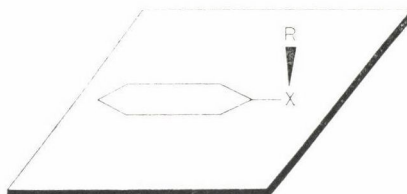




1. ábra. Planáris konfiguráció

(1. ábra). Ugyanez a helyzet a (4) típusnál, ha a heteroatom oxigén (4,  $X = O$ ), míg „nem planáris”, ha a heteroatom kén (4,  $X = S$ ) (2. ábra).

3. A (3a) vegyületeknél és az oxigéntartalmú gyök-anionoknál (4,  $X=O$ ) a stabilis „planáris” konfigurációban a heteroatom  $\pi$ -donor hatása (vagyis



2. ábra. Nem-planáris konfiguráció

a szubsztituens  $\rightarrow$  szubsztrát irányú  $\pi$ -elektron átmenet) (vö. 1., 2. táblázatok) a szokásos  $p$ - $\pi$  konjugáció kialakulását eredményezi.

4. A (4,  $X=S$ ) típusú, „nem-planáris” konfigurációjú, kéntartalmú gyök-anionoknál a  $p$ - $\pi$  konjugáció nem vagy csak igen mérsékelten ala-

## I. táblázat

$\pi$  – töltésátmenet az X ( $X = O, S$ ) heteroatomról a (3a) vegyületekben, stabil planáris konfigurációban (1. ábra) és a F, illetve Cl atomról (3b) az  $R_\pi$  telítetlen rendszerre ( $\pi$ -donor hatás)

$R_\pi$	$(CH_2)^+$		$H_2C = CH$		$HC \equiv C$		$C_6H_5$	
$X_\pi$	O	S	O	S	O	S	O	S
$\pi$ -donor hatás	0,33 < 0,53 (a)		0,08 $\approx$ 0,07 (a)		0,08 > 0,06 (b)		0,09 > 0,06 (b)	
$R_\pi$ —F, Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl
$\pi$ -donor hatás	0,23 < 0,34 (a)		0,06 $\approx$ 0,05 (a)		0,06 > 0,03 (b)		0,07 > 0,03 (b)	

*Ab initio* SCF—MO módszerrel kapott eredmények (a) 4-31G (b) STO-3G [19] alapján



2. táblázat

$\pi$ -töltésátmenet a  $[\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{X}}-\text{R}]^-$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) gyök-anionok kedvezményezett konfigurációiban

$[\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{R}]^-$ Planáris konfiguráció Oxigén-donor (1. ábra)		$[\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{S}}-\text{R}]^-$ Nem-planáris konfiguráció (S-R) csoport akceptor (2. ábra)	
R=H	R=CH <sub>3</sub>	R=H	R=CH <sub>3</sub>
0,056	0,054	0,186	0,037

INDO közelítés  
[2] szerint

kulhat ki. Létrejöhetnek azonban más jelentékeny kölcsönhatások, mint pl. a benzolgyűrű — most mint erős donor szerepel, mivel anion gyökről van szó — és az S—R kötés  $\sigma$  (kötő) és  $\sigma^*$  (lazító) pályái között. E kölcsönhatás következtében az S—R csoport „egészében” elektron akceptor jellegűvé válik (2. táblázat). Ez a kép ténylegesen bizonyítható volt [2, 7]. A helyzet hasonló egyes elkülöníthető alkil-kobalt-tetrakarbonilok stabilitását biztosító  $\text{Co} \rightarrow \text{C}$  (alkil) viszontkoordinációs effektushoz [20].

5. A semleges vegyületekre alapállapotban a „planáris” konfigurációra vonatkozó adatok (3a,  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ; 1. táblázat) igazolják, hogy az oxigén erősebb donor, mint a kén, de a  $\pi$ -töltésátmenetek nagysága és a két heteroatom egymás közötti különbsége mérsékelt (oxigén = 0,09; 0,08 > kén = 0,06).

6. A metil karbokation (3a:  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{X}-\text{H}$ ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) a pozitív töltésűvé vált szén erős akceptor lesz, a szubsztrát irányába ható  $\pi$ -töltésátmenet alakul ki. A töltésátmenet nagyobb a kénél. A töltésátmenet nagysága is jelentősen eltér a semleges molekuláknál észleltektől (kén = 0,53, oxigén = 0,38), vagyis a  $\pi$ -donor hatás sorrendjének megfordulását és a különbségek megnövekedését tapasztaljuk.

Az oxigén-kén pár helyzete a (3a) típusú vegyületekben hasonló a fluor-klór páréhoz a (3b) típusnál — kivéve a megfelelő metil-kation származékokat (klór = 0,34 > fluor = 0,23; 1. táblázat). A TAFT és munkatársai [8] által mért stabilizációs energiaadatok így összhangban vannak az MO tárgyalással.

7. Az oxigén-kén pár alapállapotban mutatott viszonylagos töltésátmenet adatai azt mutatják, hogy a  $\pi$ -donor hatás szerény mértékű semleges rendszereknél, viszont jelentős a metil-kationnál, mely a pozitív töltésűvé vált szénatom erős elektronvonzó hatásának következménye.

E ponton kell megemlíteni, hogy — különösen oxigén- és kéntartalmú szubsztituensek esetében — a  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{X}$  metil-kation származékok viselkedése

a többi vizsgált rendszer fotokémiaailag gerjesztett állapotának viselkedéséhez hasonló. Ehhez hasonlóan ugyancsak megfigyelhető, hogy igen különböző molekuláris állapotoknál (foto-gerjesztés, a heteroatomhoz kapcsolódó szénatom ionizációja, sztereokémiai [konfigurációs] hatások stb.) a helyettesített molekularész elektroneffektusa milyen nagymértékben különbözővé válik. E különbségek elfedhetik a szubsztituensek elektroneffektusaiban meglévő kismértékű különbségeket. Így könnyen vezethetnek téves elméleti következtetésekhez az illető szubsztituensek tényleges elektroneffektusainak meghatározásainál.

8. A (4, X = S) típusú kéntartalmú gyök-anionoknál a helyettesített molekularészről az SR helyettesítőre, mint egészre irányuló  $\pi$ -töltésátmenet mérőszámait a 2. táblázatban foglaltuk össze. Ezek az értékek tioanizol (4, R = CH<sub>3</sub>) esetében igen szerények, míg a tiofenolból (4, R = H) származtatható gyök-anion esetében már sokkal jelentősebbek.

Megjegyzendő, hogy más (5) típusú\*



vegyületek esetében is működhet az X—R csoport — mint egész —  $\pi$ -akceptorként annak ellenére, hogy az X heteroatom magában esetleg erős donor (határesetben még az oxigén is), mindössze azért, mert az Ar csoport még erősebb donor és a megfelelő geometriai feltételek fennállnak.

### 3. táblázat

A (3a) vegyületek heteroatomjának (X = O, S) és a (3b) vegyületek halogénjének (F, Cl)  $\pi$ -effektusa

R $_{\pi}$	(CH <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>		H <sub>2</sub> C=CH		HC≡C		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	O	S	O	S	O	S	O	S
$\sigma$ -effektus	0,35 ↑	0,15 ↓ (a)	0,41 ↑	0,18 ↓ (a)	0,11 ↑	0,13 ↓ (b)	0,17 ↑	0,05 ↓ (b)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl, F	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl
$\sigma$ -effektus	0,43 ↑	0,04 ↓ (a)	0,50 ↑	0,10 ↓ (a)	0,13 ↑	0,06 ↓ (b)	0,20 ↑	0,18 ↓ (b)

*Ab initio* SCF—MO módszerrel kapott eredmények (a) STO—31G (b) STO—3G A ↓ és ↑ jelek a szubsztituens, illetve a telítetlen rendszer felé irányuló elektronátmenetet jelzik [19] alapján

\* Esetleg Ar—YR<sub>2</sub> (pl. Y = N) típusú vegyületeknél is ez lehet a helyzet, mint pl. a para-amino-tioanizolnál, melynek UV színeképét egyébként meglehetősen nehéz értelmezni [9].

9. Az *ab initio* számítások a (3a, b) vegyületek  $\sigma$ -effektusaira vonatkozóan is szolgáltatottak adatokat (3. táblázat). Ezek részben alátámasztják azt a kvalitatíven már ismert feltevést, hogy a vizsgált rendszereknél a  $\pi$ -elektroneffektus iránya  $R_\pi \rightarrow X$  ( $X = O$ , halogén), illetve  $R_\pi \leftarrow X$  ( $X = S$ ) esetben. Az O/S és F/Cl különbségek sokkal kifejezettebbek, mint a  $\pi$ -effektusoknál.

Az elmondottakkal nem a probléma teljes megoldását, hanem folyamatban levő kutatásaink jelenlegi állását kívántam összefoglalni.

### Összefoglalás

A dolgozatban szerző áttekinti azon tudományos eredményeit, melyek  $\pi$ -elektronos szerves molekulák heteroatomokat tartalmazó szubsztituenseinek elektroneffektusaival kapcsolatosak. Hangsúlyozza, hogy e területen csak a legkülönbébb fizikai-kémiai mérési módszerek és elméleti számítások együttes alkalmazásával érhetők el megbízható eredmények. A szubsztituens elektroneffektusának jellegét és erősségét mindig nagymértékben befolyásolja a szubsztituált molekula elektronszerkezete, ezért az elektroneffektusokat mindig e két rész kölcsönhatásának figyelembe vételével lehet és kell megállapítani.

### Summary

The author surveys those scientific results of his researches which are concerning with the electronic effects of heteroatom-containing substituents of  $\pi$ -electron molecules. It is stressed that reliable results in this field can be obtained only by the combination of various physico-chemical measurements with theoretical calculations. The electronic effect of the substituent highly depends on the electronic structure of the substituted molecule and therefore it can and should be determined only by considering the interaction of these two moieties.

### IRODALOM

1. MANGINI, A., et al.: Gazz. Chim. Ital., **63**, 1 (1933).
2. MANGINI, A., et al.: J. Phys. Chem. **83**, 640 (1979).
3. MANGINI, A.: Boll. Sci. Fac. Chim. Bologna, **1**, 169 (1940); **3**, 223, 232 (1942); **4**, 15, 72 (1943).
4. MANGINI, A.: Mem. Accad. Nazl. Lincei Ser. VIII, **15**, (3) 31 (1979).
5. MANGINI, A. et al.: J. Chem. Soc. 4960 (1965); 2210 (1960).
6. a) MANGINI, A. et al.: J. Amer. Chem. Soc. **97**, 2209 (1975).  
b) BERNARDI, F. et al.: Gazz. Chim. Ital. **104**, 1101 (1974).  
c) BERNARDI, F. et al.: J. Amer. Chem. Soc. **98**, 5435 (1976).  
d) MANGINI, A. et al.: J. Amer. Chem. Soc. **101**, 4627 (1979).
7. WEHRY, E. L.: J. Amer. Chem. Soc. **89**, 41 (1967).
8. TAFT, R. W., et al.: J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2490 (1965).
9. MANGINI, A., et al.: Spectrochim. Acta **23A**, 1351 (1967).
10. MANGINI, A.: Gazz. Chim. Ital. **65**, 214 (1935); Rend. Accad. Nazl. Lincei Ser. VI, **21**, 759 (1935); Gazz. Chim. Ital. **65**, 1191 (1935).
11. MANGINI, A.: Gazz. Chim. Ital. **66**, 343, 675 (1936).
12. MANGINI, A., et al.: Gazz. Chim. Ital. **68**, 543, 708 (1938).
13. MANGINI, A., et al.: Gazz. Chim. Ital. **67**, 358 (1937); MANGINI, A.: Gazz. Chim. Ital. **67**, 373 (1937); Rend. Accad. Nazl. Lincei Ser. VI, **25**, 326, 387 (1937).
14. WARNER, J. C., SVIRBERLY, W. J.: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 656 (1935).
15. MANGINI, A.: Gazz. Chim. Ital. **66**, 300 (1936).



16. MANGINI, A. et al.: Gazz. Chim. Ital. **69**, 86, 97 (1939); **73**, 313 (1943); Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, **2**, 197 (1951).
17. FINZI, C., MANGINI, A.: Gazz. Chim. Ital. **62**, 664, 1184 1193 (1932).
18. MANGINI, A.: Mem. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Accad. R. Italia **8**, 15 (1937).
19. MANGINI, A., et al.: J. Amer. Chem. Soc. **99**, 7465 (1977).
20. COTTON, F. A., et al.: J. Organometal Chem. **9**, 511 (1967); CSER, F., et al.: Inorg. Chim. Acta **37**, 1517 (1979); GALAMB, V., et al.: J. Organometal. Chem. **209**, 183 (1980).

Fordította:  
PÁLYI GYULA

# HETEROCIKLUSOK ELŐÁLLÍTÁSA KUMULÉNEK CIKLOADDÍCIÓS REAKCIÓIVAL: TIOKETONOK ÉS KETÉNIMINEK 1,2- ÉS 1,4-CIKLOADDÍCIÓI\*

ALESSANDRO DONDONI

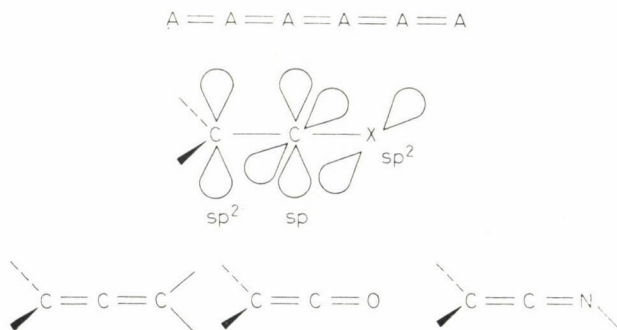
(Laboratorio di Chimica Organica, Università di Ferrara, Ferrara, Italia)

Érkezett: 1981. július 2-án

A jelen dolgozat célja annak bemutatása, hogy kumulének cikloaddíciós reakciói milyen változatosan, váratlanul vagy legalábbis a telítetlen rendszerek általánosan elfogadott reaktivitási képe alapján nehezen megjósolható módon játszódhatnak le. A kumulének sokoldalú reaktivitása ennek következtében nagymértékben vonzza a sztereokémiai és mechanisztikus vizsgálatokat, gyakorlati szempontból pedig változatos tagszámú heterociklusok szintézisének állandó forrása. Ebben az összefoglalóban elsősorban saját eredményeinket, különösen pedig a keténiminek és tioketonok reakcióira vonatkozó vizsgálatokat kívánom rendszerezni.

Az eredmények ismertetése előtt néhány bevezető megjegyzést szeretnék tenni.

1. Egy  $A_n$  kumulén rendszert (1. ábra) az A atomok közötti vicinális kettőskötések tartanak össze. A legegyszerűbb és leggyakrabban előforduló ilyen csoportot alkotó atomok háromatomos rendszerek: lehetnek mindhárman



1. ábra

\* Az Elméleti Szerves Kémiai Munkabizottság 1979. október 15-i ülésén elhangzott előadás újabb eredményekkel kiegészített anyaga.

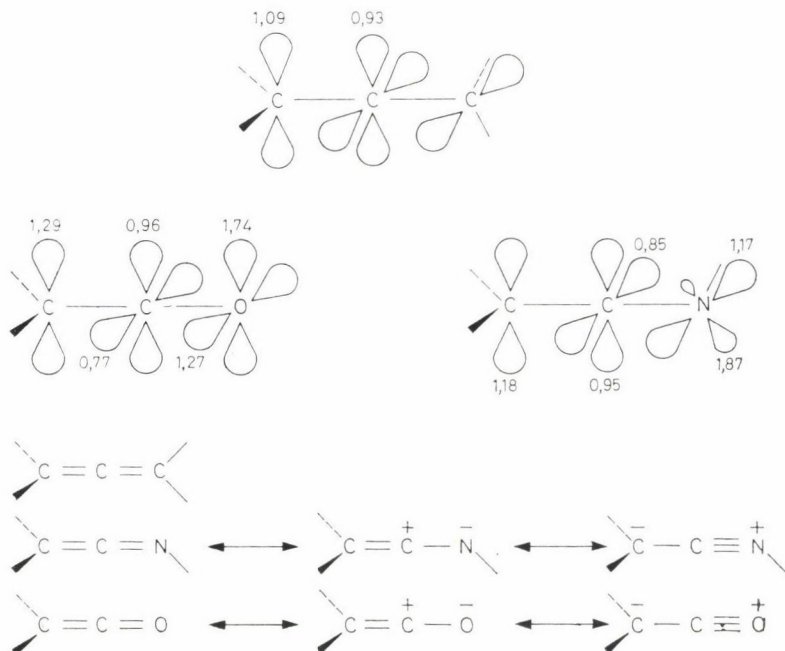
## Tipikus kumulének

$R_2C=C=CR_2$	Allén
$R_2C=C=O$	Ketén
$R_2C=C=S$	Tioketén
$R_2C=C=NR$	Keténimin
$R_2C=S=O$	Szulfín
$RN=C=O$	Izocianát
$RN=C=S$	Izotiocianát
$RN=C=NR$	Karbodiimid
$O=C=O$	Szén-dioxid
$O=S=O$	Kén-dioxid
$S=C=S$	Szén-diszulfid

2. ábra

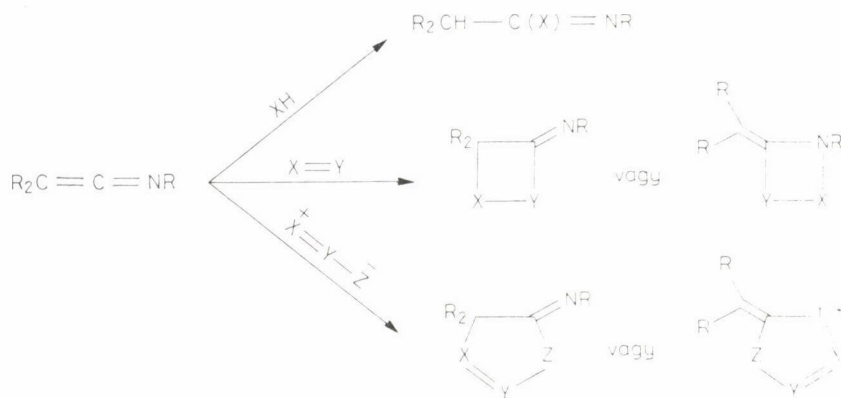
szénatomok, mint az alléneknél, vagy lehet egyikük heteroatom, mint a keténeknél vagy a keténimineknél. Míg a véghelyzetű (terminális) atomok  $sp^2$  hibridizációjúak, addig a középső atom  $sp$  állapotú, a két  $\pi$ -rendszer pedig merőleges egymásra. Az ilyen jellegű egyszerű kumulének közé tartoznak még két, sőt három heteroatomot tartalmazó, a szerves és szervetlen kémia határán elhelyezkedő vegyületek, mint az izotiocianátok, izocianátok, karbodiimidek vagy szén-, illetve kén-dioxid (2. ábra).

2. A kumulén molekulák telítetlensége változatos addíciós reakciókat tesz lehetővé egyik vagy mindkét kettőskötésen, ezért e vegyületcsoport tagjai szerves szintézisek hasznos kiindulási anyagai. A különböző kumulének eltérő



3. ábra





4. ábra

elektronszerkezete (elsősorban elektron eloszlása) következtében reaktivitásuk mind minőségi, mind mennyiségi vonatkozásban nagy különbségeket mutat. Példaként a 3. ábrán összehasonlítottuk az allén, a ketén és a keténimin  $\pi$ -elektronsűrűségeit. Ezek a  $p$ -orbitálok sajátjaiból vezethetők le: míg az allénnél a  $\pi(C, C)$  pályák csak kismértékben polarizáltak, addig a másik két vegyületnél a  $\pi(C, X)$  ( $X = O, N$ ) kötés erősen polarizált a heteroatom irányában, a  $\pi(C, C)$  kötés pedig a véghelyzetű szénatom irányában. Ennek ellenére a központi atom egyik orbitáljának  $p$ -elektronsűrűsége közel egységnyi lesz, ami a heteroatom (egyik) (vele koplanáris) magános elektronpárjával való kölcsönhatás következménye. A magános elektronpár itt  $\pi$ -donorként viselkedik. A VB elmélet szerint az allén jól jellemezhető egyetlen kovalens szerkezettel, míg a ketén és keténimin esetében poláris határszerkezetek jelentős súllyal szerepelnek az alapállapot leírásánál. Ennek egyenes következménye (illetve ezzel jól összhangban van) az a kísérleti megfigyelés, hogy a ketén és a keténimin az allénnél reaktívabbak, valamint hogy az előbbieket a közepső szénatomon, mint nukleofilek reagálnak.

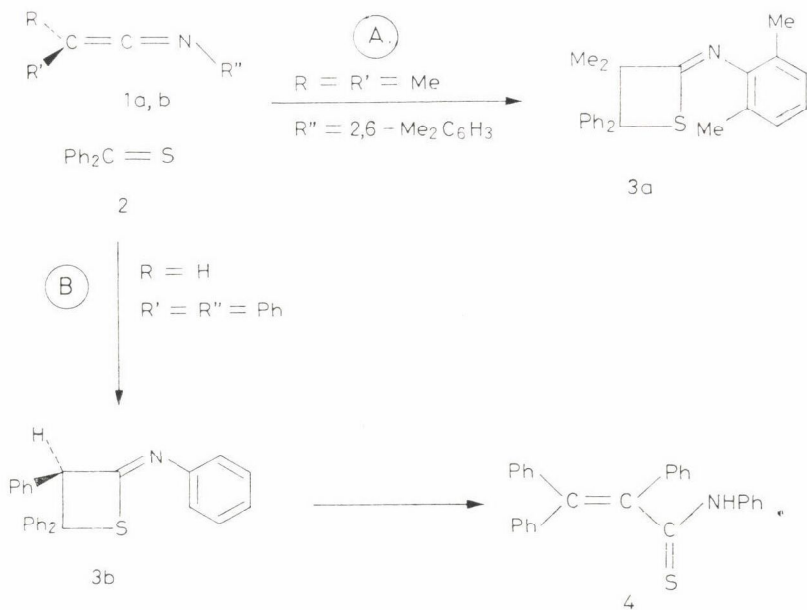
3. A ketének reaktivitását alaposan tanulmányozták, az a megfelelőik (a keténiminek) reakcióiról már jóval kevesebb adat ismeretes. Annyit azonban a szerényebb volumenű kísérleti anyagból meg lehet állapítani, hogy a keténiminek is hajlamosabbak 1,2-addíciós, illetve 1,2-cikloaddíciós reakciókat adni, a két merőleges  $\pi$ -rendszer *egyikének* felhasználásával. Ezeknél a C, C-kötés reaktívabbnak mutatkozik, mint a C, N-kötés (4. ábra).

4. Keténiminek a 2  $\pi$ -elektronos rendszerekkel szemben a keténeknél reakcióképesebb cikloaddíciós partnerek; mint ez a következőkből részletesebben ki fog tűnni, az 1,2-addíciókon kívül 1,4-addíciós reakciókat is adnak, melyekben a kumulén rendszer egyik kettőskötése és a véghelyzetű nitrogén vagy szénatomhoz kapcsolódó csoport valamelyik kötése vesz részt. Ez az utóbbi lehetőség megnöveli a keténimineknek, mint szerveskémiai szintézis-alapanyagoknak a felhasználási körét.

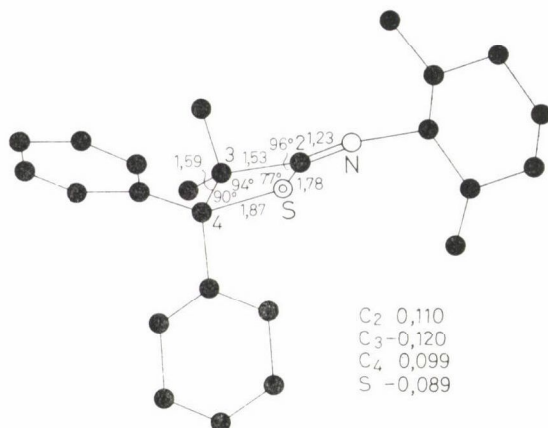
Korábbi, heterokumulén cikloaddíciós vizsgálódásainkhoz kapcsolódva, részletesebben megvizsgáltuk keténimineknek tioketonokkal adott reakcióit. A kísérleti munka során a reakciókat a kumulén helyettesítőinek különféle variációival, illetve a kísérleti körülmények (hőmérséklet, oldószer) változtatásaival befolyásoltuk.

$\alpha$ -diszubsztituált keténiminek (1a) tiobenzofenonnal (2) regio szelektív 1,2-cikloaddíciós reakciót adnak (5. ábra), mely a négytagú gyűrűs, 1:1 addukt 2-imino-tietán (3a) származékokhoz vezetnek. A reakciót a tioketon C, S kettőskötése és a kumulén C, C kettőskötése [2 + 2] típusú cikloaddíciójaként jellemezhetjük. Más, C-dimetil- vagy C-difenil-keténiminek, melyek nitrogénatomja alkil vagy 2,6-dimetil-fenil helyettesítővel gátolva volt, ugyanezen szelektivitást mutatták a (2) tioketonokkal szemben mutatott reakciójukban. Szépen fenil-csoporttal monoszubsztituált keténiminek (1b) a (2) tioketonnal a (3b) 2-imino-tietánokat adták (B-reakciót) egy 1,2-cikloaddíciós reakcióban. Ez a reakciót nem érzékeny N-atom helyettesítőjére.

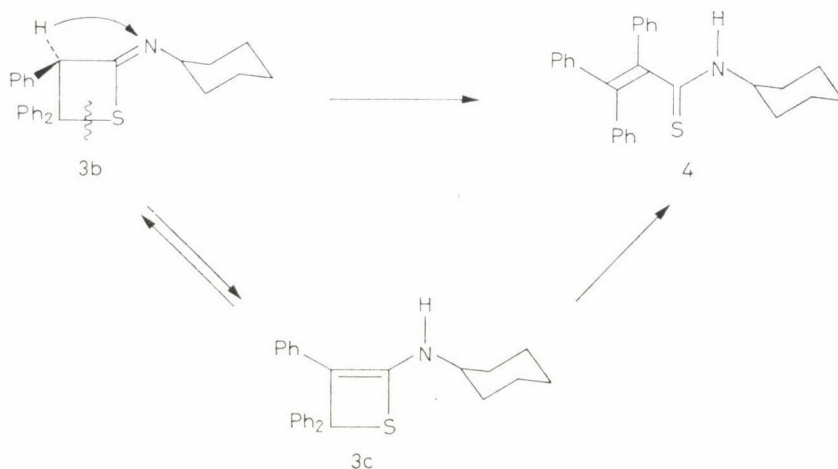
A (3a) iminotietánok stabil vegyületek, szerkezetüket spektroszkópiai (IR,  $^1\text{H}$ - és  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS) adatok és röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás segítségével derítettük fel (6. ábra). A kristály- és molekulaszervezet meghatározás azt mutatja, hogy a négyes gyűrű erősen deformált, az atomtávolságok távol esnek szokásos értékeiktől. Valószínű, hogy a szabálytalan elrendeződés bizonyos mértékig kompenzálja a gyűrűfeszültségeket, melyek koplanáris



5. ábra



6. ábra. A tiobenzofenon és a C-dimetil-N-(2,6-dimetil-fenil)-keténimin 1,2-cikloadduktjának (a 3a 2-imino-tietán származék) vázlatos térszerkezete



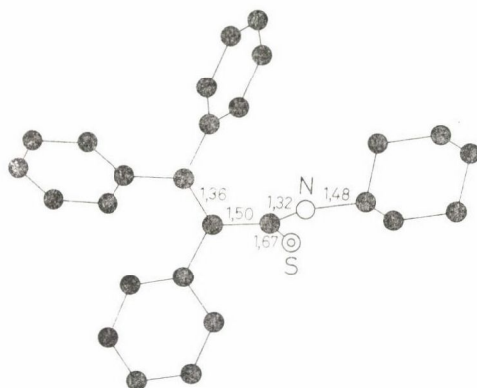
7. ábra

alakzat esetén várhatók lennének, ez okozza, hogy a (3a) vegyületek meglehetősen stabilisak.

A jól elkülöníthető és vizsgálható (3a) vegyületekkel ellentétben, a (3b) származékokat csak mint spektroszkópiailag detektálható köztes termékeket (IR, <sup>1</sup>H-NMR) tudtuk észlelni. E vegyületek a reakcióelegy feldolgozási műveletei vagy egyszerűen szobahőmérsékleten való állás alatt a (4) tioakrilamidokká rendeződnek át. Ez az átrendeződés, mely a C, S kötés felhasadása és a négytagú gyűrű szénatomján levő hidrogénnek az imino-nitrogénre való vándorlása révén játszódik le koncentrikusan vagy — iminotietán átmeneti termékén keresztül — lépcsőzetesen mehet végbe (7. ábra). A (4) tioamidok szerkezetét



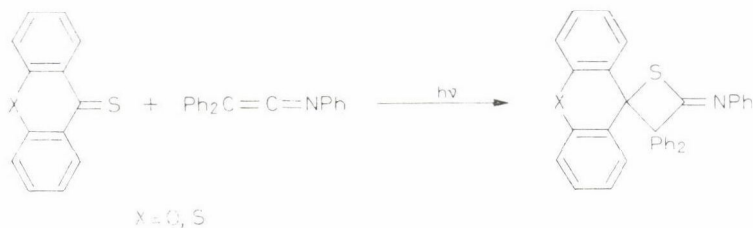
spektroszkópiai módszerekkel (IR, NMR), illetve egy képviselőjük esetében egykristálydiffrakciós módszerrel sikerült meghatározni (8. ábra). A szerkezet-meghatározás eredményei azt mutatják, hogy — legalábbis szilárd fázisban — az NH tautomer mennyisége meghaladja az SH tautomerét, a molekula alakja pedig a C—C=S egyszeres kötésnél *s-transz* míg az N—C=S egyszeres kötésnél *s-cisz* konformációt vesz fel. Ez a sztereokémia a leglazább elrendeződésnek felel meg.



8. ábra. A tiobenzofenon és a C-fenil-*N*-ciklohexil-ketenimin reakciójában keletkező 1:1 addukt (a 4 tioakrilamid származék) vázlatos térszerkezete

Az (1a) és (1b) vegyületeknek a (2) tiobenzofenonnal adott 1,2-cikloaddíciós reakciója (mely a C, C kettőskötésen játszódik le) az előzőek értelmében tehát nagymértékben sztereoszelektív: az addíció mind regio- mind pozíció-szelektív sajátosságú. Érdekes, hogy ugyanezen sztereokémiai viselkedést mutatja kondenzált policiklikus tionoknak és *N*-aril-ketenimineknek a közelmúltban megvizsgált, fotokémiailag indukált cikloaddíciója (9. ábra).

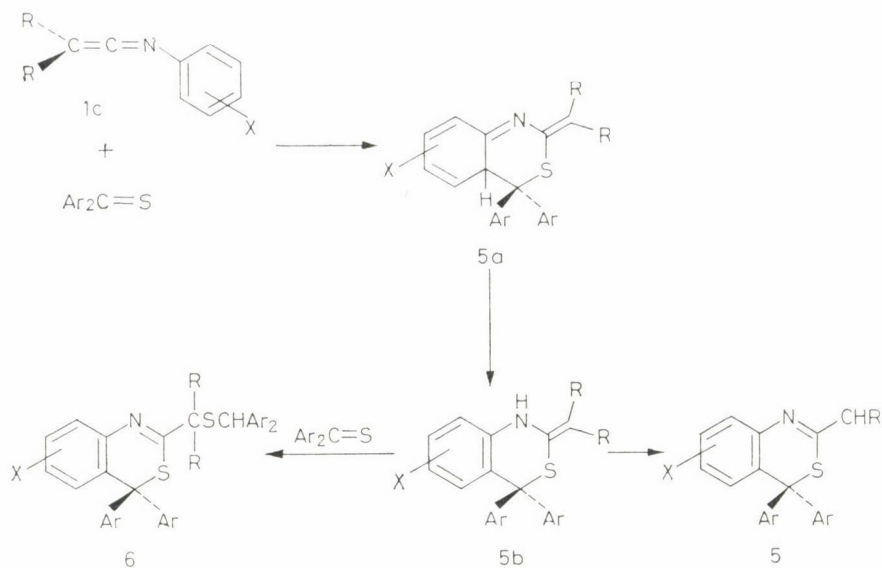
Olyan C-dimetil és C-difenil helyettesítésű ketenimineknél, ahol a nitrogén atom *meta*- vagy *para*-szubsztituált aril csoporthoz kapcsolódott (1c), az 1,2-cikloaddíciós reakció már nem észlelhető (10. ábra). Ezeknél a vegyületeknél az 1:1 cikloaddíció termékei hattagú gyűrűs vegyületek, melyek



H. J. I. Boss et al., Tetrahedron Lett., 4343 (1977)

9. ábra

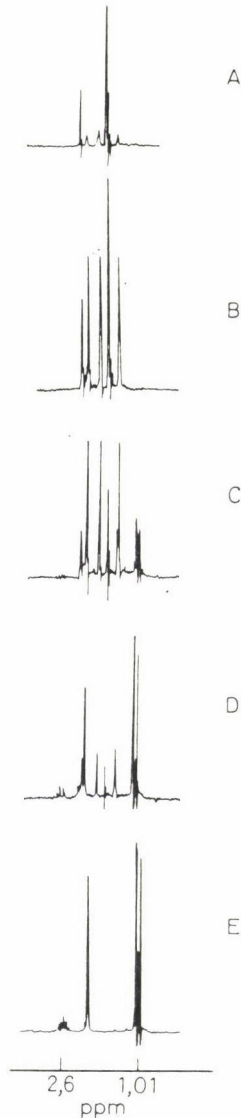
spektroszkópiai adatok és egy képviselőjük röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása alapján 4 H-3,1-benzotiazin (5) származékoknak bizonyultak. Az (5) cikloaddukt kialakulása úgy képzelhető el, hogy először a tion C, S kettőskötése reagál 1,4-típusú addíciós reakcióban a kumulén C, N kettőskötésével és az N-fenil csoport egyik C, C „kettőskötésével”. Ily módon az (5a)



10. ábra

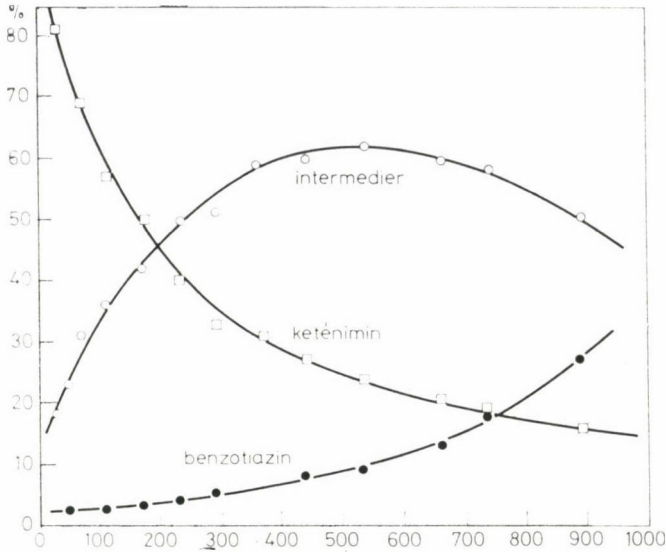
heteropolién alakul ki, amely H vándorlással és aromatizálódással az észlelt termékhez vezet. Bár mind az (5a) vegyület képződése, mind pedig átalakulása az aromatizálódott (5) típusba vonzó kutatási feladat lehet a jövőben, egyelőre ezzel nem foglalkoztunk, hiszen a főproblémánk, a kumulének reaktivitása szempontjából ez nem oly lényeges, (5) képződésénél pedig nehezen képzelhető el olyan reakcióút, mely az (5a) köztes terméket kizárná, sőt van olyan kísérleti megfigyelés, mely az (5)-höz vezető reakcióban egy intermedier vegyület képződését nagymértékben valószínűsíti. Az egyik ilyen kísérleti adat, hogy egyes esetekben a (6) bisz addukt (2 mól tionból és 1 mól keténiminből) (10. ábra) is képződik, amely konzisztens újabb molekula tioketonnak az (5a) izopropilidénés C, C kettőskötésére való addíciójával, mely a benzotiazin (5) képződéséhez vezető H vándorlással konkurrens reakció. A másik kísérleti megfigyelés az, hogy <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópiás módszerrel a reakcióelegyben egy instabil anyag átmeneti jelenléte mutatható ki (11. ábra). Egy tipikus reakcióelegyből időnként vett minták <sup>1</sup>H-NMR-es ellenőrzésével a következők állapíthatók meg. Az 1,75 ppm-nél megjelenő, az egyenértékű C-metil-csoportoknak megfelelő szingulet intenzitása fokozatosan csökken, ezzel párhuzamosan két új jel jelenik meg (1,88 és 1,64 ppm-nél), melyek az (5b) szerkezet

izopropilidén csoportjában levő két nem-egyenértékű metil csoporthoz rendelhető. Ezt a képet jól kiegészíti, hogy az (5) benzotiazin izopropil csoportjának megfelelő sávrendszer (1,01 ppm, d; 2,60 ppm, h) csak kb. 50% konverzió után válik világosan megfigyelhetővé, ezen jelek növekedését pedig az 1,82 és 1,64 ppm-nél levő jelek fokozatos csökkenése kíséri. Az 1,64; 1,82 és 1,01 ppm-nél megjelenő rezonanciasávok intenzitását a reakcióidő függvé-



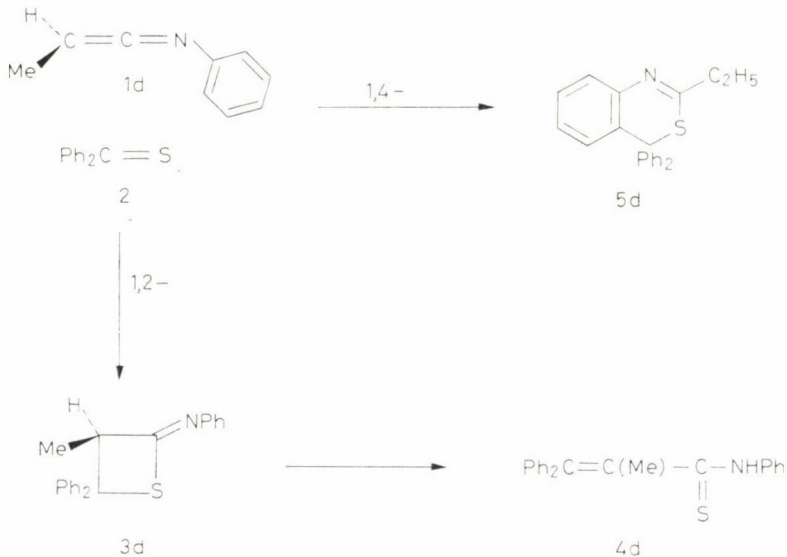
11. ábra. Az alifás tartományban felvett  $^1\text{H}$ -NMR spektrum változásai a tiobenzofenon és a C-dimetil-N-(p-tolil)-keténimin reakciója során. Hőmérséklet  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , oldószer  $\text{CCl}_4$ , A: 10 min; B: 1h; C: 1,5 h; D: 7h; E: 48h





12. ábra. Tiobenzofenon és *C*-dimetil-*N*-(*p*-tolil)-keténimin reakciója 25 °C-on,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -ban, az  $^1\text{H}$ -NMR spektrumok alapján

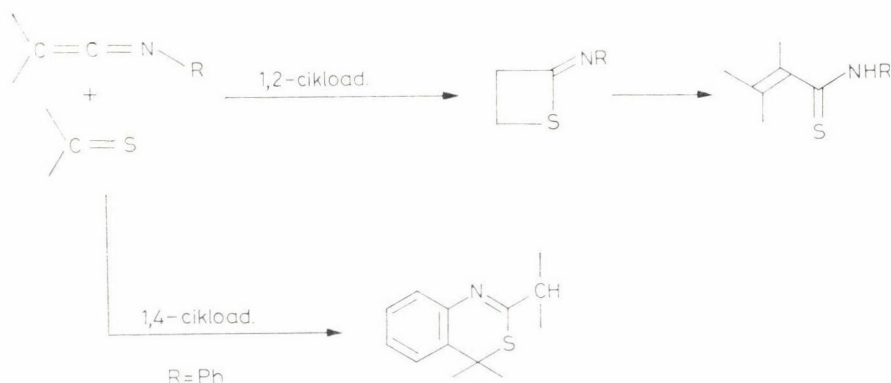
nyében ábrázolva (12. ábra) a konsekutív reakciók termékeloszlására jellemző képet kapunk, amely bizonyítja, hogy az észlelt átmeneti termék az (5) 3,1-benzo-tiazin képződésének intermedierje. Az átmeneti termék szerkezetére inkább az (5b), mint az (5a) szerkezetet lehet javasolni, a  $3435\text{ cm}^{-1}$ -nél



13. ábra

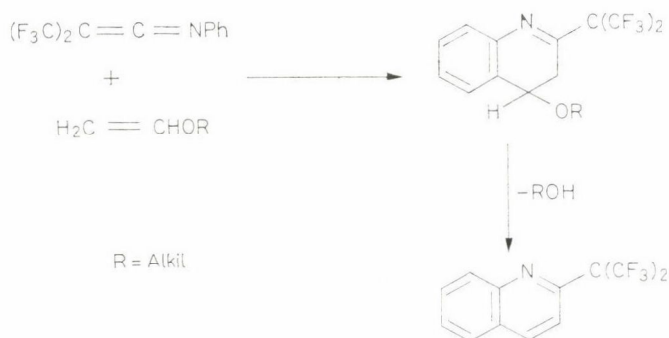
átmenetileg megjelenő, N—H vegyértékrezgésnek tulajdonítható infravörös abszorpciós sáv alapján. Ezzel összhangban van az is, hogy (5a)-nál sokkal nagyobb lenne az aromás rendszer visszaállítására való hajlam, mint (5b)-nél.

A benzo-tiazinok (5) képződéséhez vezető jó hozamú reakció általános jellegű, csak egy esetben észlelhető más cikloaddukt képződése, mégpedig egy négytagú gyűrűs rendszeré, amely kompetitív, 1 : 1, 1,2-cikloaddícióból származtatható. Az említett kivétel C-metil-N-fenil-keténiminnek (1d) tiobenzononnal (2) (13. ábra) adott reakciója volt, mely mind 1,2- mind 1,4-cikloaddukt kialakulásához vezetett. A kétféle termék aránya  $\sim 1 : 1$  volt.



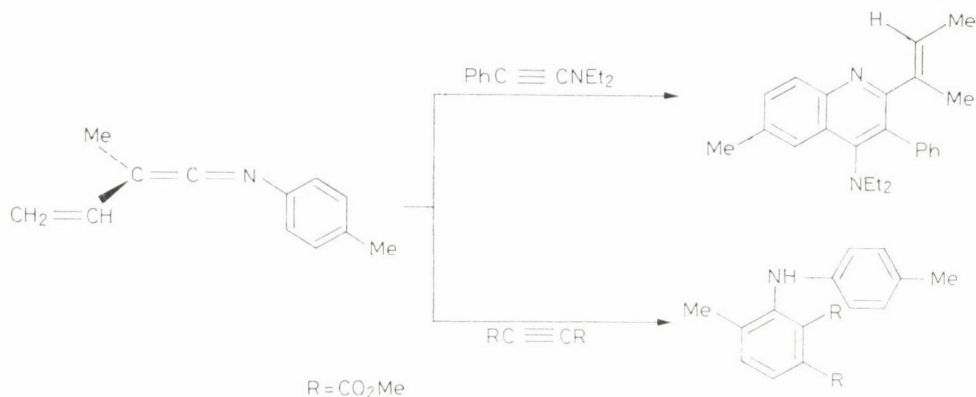
14. ábra

A termékeloszlást valószínűleg inkább kinetikai, mint termodinamikai tényezők határozzák meg, mivel a négytagú gyűrűs addukt, a 2-imino-tietán (3d) és a hatos gyűrűt tartalmazó 3,1-benzo-tiazin (5d) láthatólag két párhuzamos független reakcióút termékei. Ezt bizonyítja, hogy a (3d) imino-tietán hevítéskor a (4d) tioakrilamiddá rendeződik át, míg az (5d) benzo-



R. Gambaryan, Russian Chem. Rev., 45, 630 (1976)

15. ábra



L. Ghosez et al., J. Am. Chem. Soc. 95, 5417 (1973)

16. ábra

tiazin változatlanul visszanyerhető. Ez a megfigyelés a későbbre tervezett mechanisztikus vizsgálatoknál értékes kiindulópontot képezhet.

Az előzőekben bemutatott adatok alapján összefoglalóan megállapíthatjuk (14. ábra), hogy a keténiminek tioketonok cikloaddíciós partnereiként ambivalens jelleget mutatnak: mind 1,2-, mind 1,4-cikloaddícióban résztvesznek. E reakciókban 4, illetve 6 tagú gyűrűk keletkeznek. A reakció iránya a véghelyzetű szén és nitrogén atomok helyettesítőitől függ. Míg a keténiminek C, C kettőskötésére történő cikloaddíciókkal sokat foglalkoztak, addig az 1,4-cikloaddíciós reakciókra csak néhány példa ismeretes; ilyenek a vinil-étereknek N-fenil-bisz(trifluor-metil)-keténiminnel adott reakciója, mely fluor-tartalmú kinolinokhoz vezet (15. ábra) és acetilének cikloaddíciója N-tolilvinil-keténiminnel (16. ábra). Az utóbbi rendszer esetében az 1,4-cikloaddíció a kumulén különböző pontjain játszódhat le, a hármaskötéshez kapcsolódó helyettesítő elektron donor vagy akceptor jellegétől függően és így különböző szerkezetű hattagú gyűrűs cikloadduktok képződnek. Mindezek az eredmények jól szemléltetik a keténiminek változatos felhasználási lehetőségeit négy- és hattagú heterociklusok szintézisének.

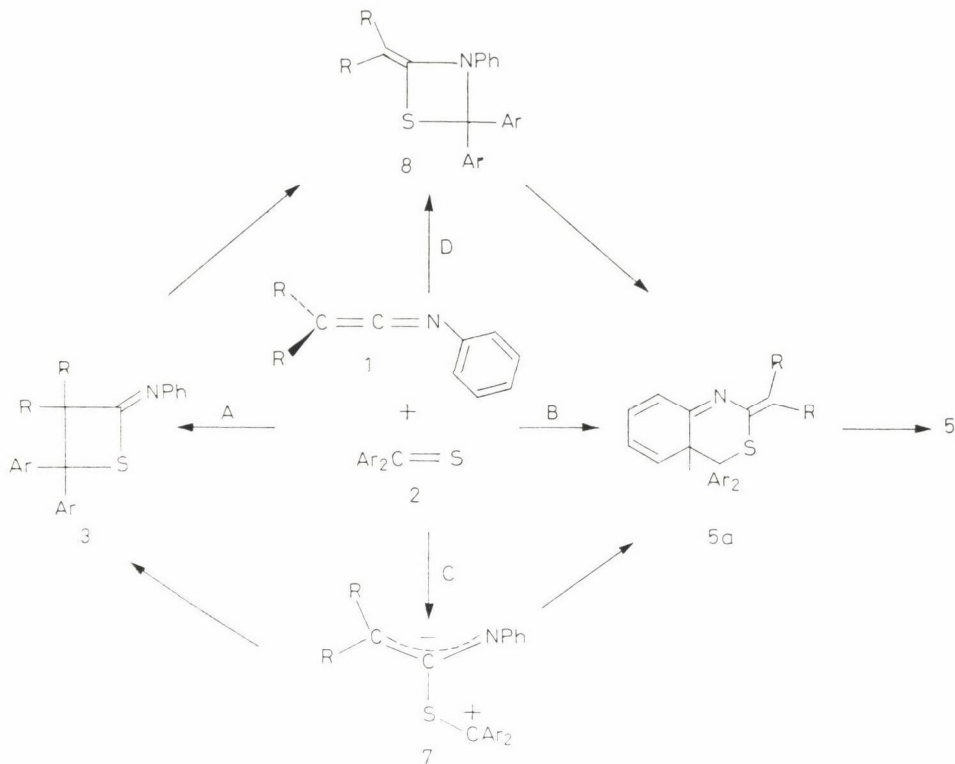
Az észlelt preparatív eredmények értelmezése céljából a következő kérdésekre kell választ keresnünk.

1. Milyen faktorok irányítják a tionok C, S kettőskötése és a kumulének kettőskötései reakciójának sztereokémiáját (pozíció-, illetve regioszelektivitás)?

2. Milyen mechanizmusok működnek az 1,2-, illetve 1,4-cikloaddícióknál?

Nyilvánvaló, hogy e két kérdés összefügg egymással, ezért megkíséreljük a probléma egy általános megközelítését. A mechanizmusra három különböző elképzelés alakítható ki (17. ábra):





17. ábra

a) az (5) benzotiazin és a (3) imino-tietán két független reakcióúton keletkezik, éspedig: a  $C=S$  és a  $C=N-C=C$  csoportok termikus megengedett  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$  koncertikus cikloaddíciója (B reakcióút), melyben az (5a) addukt keletkezne, mint az (5) prekursorja és egy  $[\pi 2 + \pi 2]$  periciklusos reakció a tion  $C=S$  csoportja, valamint a kumulén  $C=C$  csoportja között (A reakcióút), mely (3)-hoz vezet;

b) a C reakcióút, melyben a (3) és/vagy az (5) vegyületek a (7) ikerion köztes termékén keresztül képződnek;

c) a  $C=S$  kötés kezdeti  $[\pi 2 + \pi 2]$  típusú periciklusos reakciója a kumulén  $C=N$  csoportjával (D reakcióút), melyben először a (8) 1,3-tiazetidin keletkezik és ez rendeződne át a termodinamikailag stabilisabb (3) és (5) adduktokká.

A kinetikai mérések az A és B reakcióutak megvalósulását jelzik. Az első ilyen jellegű bizonyíték az oldószerhatás vizsgálatából és az A és B feltételezett reakcióutak aktiválási paramétereinek meghatározásából származott (18. ábra). A reakciósebességeket nem befolyásolja lényegesen az oldószer polaritásának változtatása: ez nenezen összeegyeztethető a (7) nyítláncú dipoláris közti-

termék feltételezésével (C reakciót). Az aktiválási entrópiák nagy negatív értékei (–34 és –49 e. u.) jól összeegyeztethetők a koncertikus reakciók által megkövetelt nagymértékben rendezett többcentrumos átmeneti állapotok kialakulásával. Fontos körülmény, hogy az aktiválási paraméterek *különbözőek*, ez arra utal, hogy a reakció két független úton valósul meg, nem pedig egy

1,2- és 1,4-cikloaddíciók: keténimin + tiobenzofenon különböző oldószerekben

1,4-cikloaddíció:	$\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p} + \text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$	(22 °C)
Oldószer:	$\text{MeCN}$ $\text{CCl}_4$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{Me}_2\text{CO}$	
Rel. reakciósebesség:	2,38      1,78      1,0      0,95	
	$E_a = 7,6 \text{ kcal/mol}$ $\Delta S^\ddagger = -49 \text{ e.u.}$	
1,2-cikloaddíció:	$\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{Mes} + \text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$	(55 °C)
Oldószer:	$\text{CCl}_4$ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ $\text{CDCl}_3$	
Rel. reakciósebesség:	2,20      1,14      1,00	
	$E_a = 14,8 \text{ kcal/mol}$ $\Delta S^\ddagger = -32 \text{ e.u.}$	

18. ábra

Tiobenzofenon és keténiminek 1,4-cikloaddíciója  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ben 25 °C-on

	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X} + \text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$		
X	p-OCH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	H
Rel. reakciósebesség	2,0	1,6	1,0
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \text{ p} + (\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{S}$		
Y	p-CH <sub>3</sub>	H	p-Cl
Rel. reakciósebesség	0,64	1,0	2,8
	$\frac{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}}{\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}} = 10 \text{ (Ph}_2\text{C}=\text{S)}$		

19. ábra

közös sebességmeghatározó lépésben kialakuló átmeneti állapoton vagy közti-terméken keresztül. Ez a következtetés a reakciósebességnek a szubsztituens-hatástól való függéséből is nyilvánvaló. Az (1) és (2) reaktánsok aril csoportjainak helyettesítése azt mutatja, hogy az 1,4-cikloaddícióban (19. ábra), a keténimin gyenge *elektron donorként* ( $\rho \approx -1,0$ ), a tioketon pedig gyenge

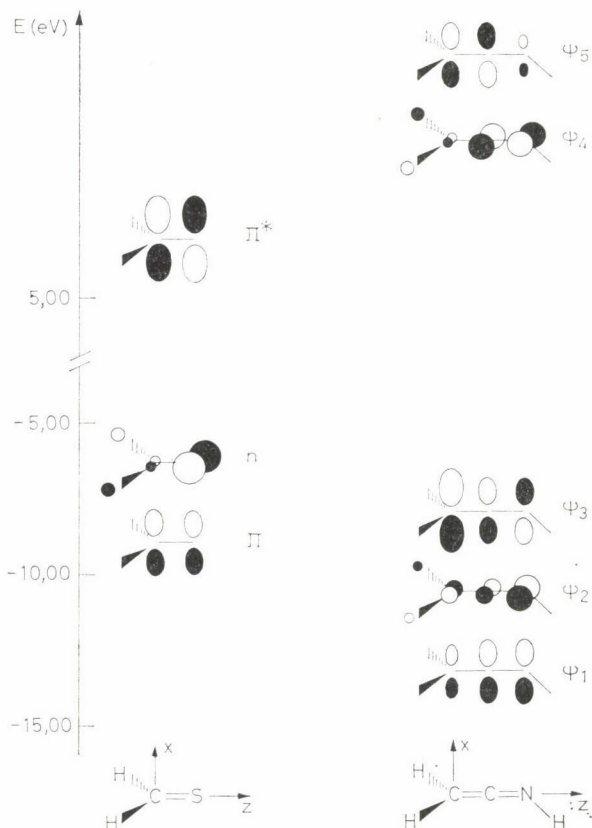
Tiobenzofenon és keténiminek 1,4-cikloaddíciója  $\text{CCl}_4$ -ban, 25 °C-on

	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{N Ph} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{M Mes} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{N CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{N Mes} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Rel. reakciósebesség	a	b	c	d
	73	9,5	1	0,06
	Mes = mezitil			
			$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{N Mes} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	e
				igen lassú

20. ábra

*elektron akzeptorként* ( $\rho \approx 0,85$ ) viselkedik. A kumulén véghelyzetű szénatomjának helyettesítése is befolyásolja kismértékben a reakciósebességet: a C-difenil-keténimineek tízszer lassabban reagálnak, mint C-dimetil megfelelőik. A keténimin nitrogén atomjának elektron donor helyettesítői (a, b és c) viszont csökkentik az 1,2-cikloaddíció sebességét (20. ábra), ami arra utal, hogy ebben az esetben a kumulén, mint *elektron akceptor* működött. Ezeken túlmenően, a kumulén véghelyzetű szénatomjának helyettesítése (b, d és e) a reaktivitás jelentős változásával jár, ami nem szokásos az 1,4-cikloaddícióknál.

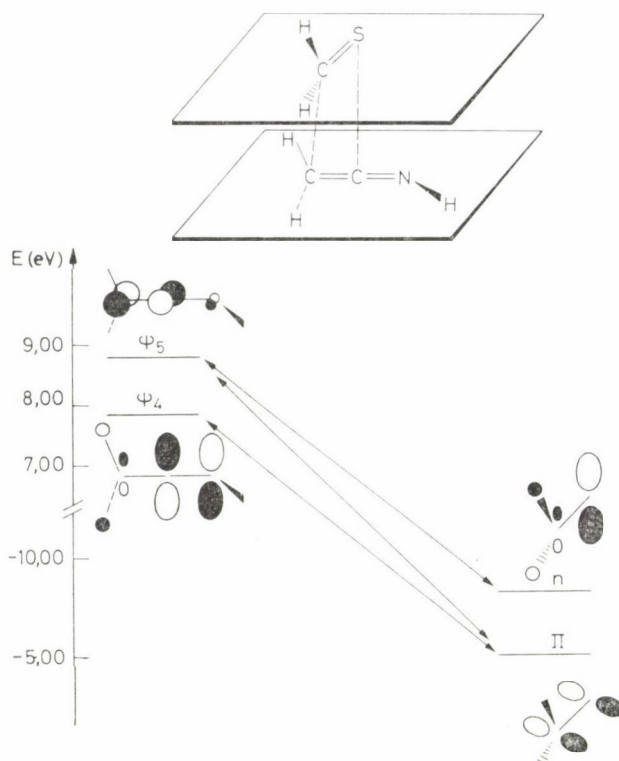
Az előzőekben bemutatott reaktivitási jellemzők arra utalnak, hogy az 1,4- és az 1,2-cikloaddíciók különböző elektronikus, illetve sztérikus feltételek mellett valósulnak meg, ez viszont inkább két független reakcióút mellett és egy közös sebességmeghatározó lépés ellen szól. A reakciósebesség kismértékű oldószerfüggése, a nagy aktiválási entrópiák és a kis aktiválási energiák arra utalnak, hogy a két cikloaddíciós reakció periciklusos folyamat.



21. ábra. A tioformaldehid ( $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ ) és a keténimin ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}$ ) *ab initio* SCF-MO számítással (STO-3G bázis) kapott reagáló molekulapályái



A kinetikai vizsgálatok alapján mind az 1,2-, mind az 1,4-cikloaddíciónál feltételezett koncertikus mechanizmus lehetőségének további vizsgálata, valamint a keténimin/tioketon reakciókban fellépő reaktivitási és sztereokémiai szabályszerűségek értelmezése céljából a problémát MO-elméleti kémiai szempontból is megvizsgáltuk. Az elméleti megközelítés alapját PMO értelmezés



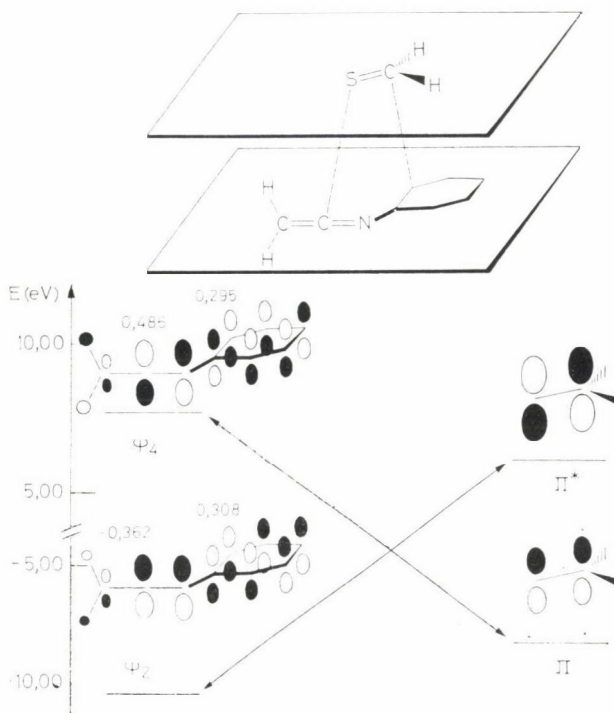
22. ábra. A tion C=S és a keténimin C=C csoportjának domináns kölcsönhatásai  $[\pi^2 + \pi^2]$  reakcióban

és SCF—MO számítások képezték. A  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}$  és  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$  modell rendszereknek a reakciók szempontjából érdekes molekulapályáit és ezek mennyiségi jellemzőit a 21. ábrán tüntettük fel.

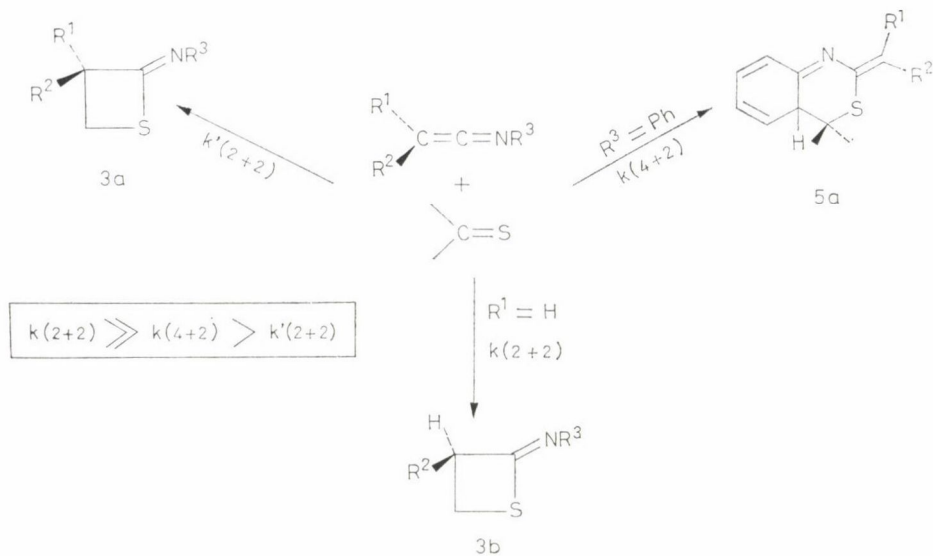
Az értékelés első és legfontosabb kérdése az volt, hogy megállapítsuk, vajon az A és B reakcióutak összeegyeztethetők-e a számítások eredményeivel. A (3) 2-imino-tietánhoz vezető A reakcióutat a tion C=S és a kumulén C=C kötése között lejátszódó periciklusos folyamatnak tekintettük és feltételeztük, hogy a két reaktáns, melyek két közel párhuzamos síkban helyezkednek el, egymásra közel merőleges orientációval közelednek egymáshoz (22. ábra). Ez a közelítés maximálissá teszi a tioketon betöltött  $n$  és  $\pi$ , valamint a keténimin üres  $\psi_4^*$  és  $\psi_5^*$  orbitáljai között létrejövő két elektron/két orbitál típusú

kölcsönhatásból származó stabilizáló hatást. E rendszeren belül az  $n - \psi_4^*$  HOMO—LUMO kölcsönhatás dominál. Ezek a kölcsönhatások felelősek az 1,2-cikloaddíció regioszelektivitásáért, azaz a (3) 2-iminotietán kizárólagos képződéséért: a 21. ábrán feltüntetett orbitál koeficiens értékek azt mutatják, hogy a legnagyobb mértékű stabilizáló hatás a tion kén atomja és a kumulén középső szén atomja közötti átfedésből származik. Ezen kívül az is kimutatható, hogy a keténimin a periciklusos reakcióban, mint akceptor partner működik. Ez az eredmény jó egyezésben van a kinetikai mérésekből levont következtetésekkel. Összefoglalóan megállapítható, hogy az elméleti számítások eredményei jó összhangban vannak a kísérleti megfigyelésekkel s ezáltal az A reakcióút feltételezésének további alátámasztását szolgáltatják.

Az (5a) 1,4-cikloaddukt  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$  típusú periciklusos reakcióban való képződését involváló B reakcióút (mely a tion C=S kötésének és a C=N—C=C heterodién rendszerrel való reakciójában valósul meg) ugyancsak megengedettnek tűnik a PMO számítások alapján (23. ábra). Ebben az esetben a leghatékonyabbak a  $\psi_2 - \pi^*$  és a  $\pi - \psi_5$  kölcsönhatások, mint ez CNDO/2 közelítésű számításainkból kitűnik. Ezek az orbitálok rendelkeznek megfelelő szimmetriával és eléggé nagy kiterjedéssel, hogy átfedésüknek jelentős stabi-



23. ábra. Domináns kölcsönhatások a  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$  reakcióban (orbitál koeficiens számítása CNDO/2 módszerrel)



24. ábra

lizáló hatása lehessen. A számításokból az is kitűnik, hogy míg az ellentett irányú átfedések összehasonlítható mértékű kölcsönhatásai számot adnak a szubsztituenshatás kis mértékéről, addig a  $\psi_5 - \pi$  kölcsönhatás domináns jellege értelmezhetővé teszi az észlelt nagyfokú regioselectivitást.

A D reakcióút megvalósulásának lehetőségével is foglalkoztunk. Ez magában foglalná a tion  $C=S$  csoportjának reakcióját a kumulén  $C=N$  kötésével, mikoris (3) vagy/és (5) intermediereken keresztül a (8) 1,3-tiazetidín keletkezne. Ez a reakcióút is megengedett lenne a  $\psi_2 - \pi^*$  és  $n - \pi_4$  kölcsönhatások alapján (21. ábra), viszont kizárható azáltal, hogy más jellegű (kísérleti) eredményekkel (szubsztituenshatás a reakciósebességre, az 1,4-cikloaddíció igen kis aktiválási entrópiája) kevésbé hozható összhangba, mint az A és B utak.

Végeredményben arra a következtetésre juthatunk, hogy az (1) keténiminek és a (2) tiobenzofenonok cikloaddíciós reakcióinál észlelt reakciósebesség és a pozícióselectivitás változások két kompetitív periciklusos reakció révén értelmezhetők. E reakciók relatív súlya a szterikus és elektron-effektusoktól függ (24. ábra). Az (1b) C-monoszubsztituált keténiminekben, ahol a tion  $C=S$  csoportja a nem szubsztituált oldalról könnyen hozzáfér a kumulén  $C=C$  kötéséhez, az elektron-effektusok válnak uralkodóvá, a  $C=C$  kötés nagymértékben reaktívá és az 1,2-cikloaddíció kizárólagossá válik. Ezzel szemben C-diszubsztituált (1a) keténimineknel, ahol a szubsztituensek megakadályozzák a tion közeledését a  $C=C$  rendszer bármelyik oldalához, az 1,2-cikloaddícióhoz nagy energiát kellene befektetni és ez utat nyit az 1,4-cikloaddíciós reakciónak, mely a kumulén  $C=N$  és az N-fenil csoport



C=C kötéséből kialakuló C=N—C=C heterodién rendszeren játszódik le. Ha a cikloaddíció ezen utóbbi fajtáját az *N*-fenil gyűrű orto-szubsztitúciójával meggátoljuk, a kumulén C=C kettőskötésén lejátszódó 1,2-cikloaddíció újból lejátszódik, de igen kis reakciósebességgel. Ha e hatásokat kiegyenlített mértékűre „állítjuk be” mind az 1,2-, mind az 1,4-cikloaddíció lejátszódik, mint ez *N*-fenil-metil-keténiminnél (1d) kimutatható is volt (1. ábra).

Mind kísérleti, mind elméleti vizsgálataink eredményei arra utalnak, hogy a keténiminek és tioketonok között lejátszódó 1,2- és 1,4-cikloaddíciós reakciók független koncertikus mechanizmus szerint játszódnak le. Lehetséges, hogy ez a megközelítés egy még összetettebb mechanisztikus kép túlegyszerűsített leírása, ezért fenntartásokkal kell kezelni. Az a körülmény viszont, hogy ezek a reakciók fontosak lehetnek négy- és hattagú heterociklusok szintézisének megvalósításánál, már több optimizmusra ad alapot.

A dolgozat szerzője köszönetét szeretné kifejezni következő munkatársainak azért, hogy e munkában részt vettek: ARTURO BATTAGLIA, FERNANDO BERNARDI, VALERIO BERTOLASI, GASTONE GILLI és PATRIZIA GIORGIANNI. Köszönet illeti az Olasz Nemzeti Kutatási Tanácsot (CNR, Roma) a munka anyagi támogatásáért.

#### Összefoglalás

A dolgozat túlnyomórészt a szerző saját eredményeit ismerteti a címben jelölt területen. A tárgyalt reakciókról kimutatható, hogy azok kétféle független mechanizmus szerint játszódnak le, ezek 1,2- és 1,4- koncentrikus cikloaddíciós folyamatok. E reakciókkal 4 és 6 tagú heterociklusok jól előállíthatók.

#### Summary

The paper reviews mainly the author's results in the title field. The reactions discussed were proved to display following two independent mechanisms: 1,2- 1,4- concerted cycloadditions. These reactions can be used advantageously in the synthesis of 4 and 6-membered heterocyclic compounds.

# A SZILÍCIUMORGANIKUS KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI: ALKALMAZÁS SZERVES SZINTÉZISEKBEN, KATALITIKUS LEHETŐSÉGEK ÉS BIOLÓGIAI AKTIVITÁS\*

ALFREDO RICCI

(Istituto di Chimica Organica, Università di Firenze, Firenze, Italia)

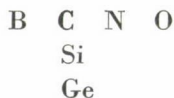
Érkezett: 1981. július 2-án

A közelmúltig a szilíciumorganikus kémia főleg szilíciumtartalmú polimerek előállításával, mechanisztikus és sztereo-kémiai problémákkal foglalkozott [1]. Az elmúlt évtizedben azonban a szilíciumorganikus kémia robbanás-szerű fejlődésnek indult és ez az áramlat felhívta a figyelmet számos szerves-kémiai alkalmazásra, majd ezeket gyors ütemben továbbfejlesztette [2]. A közelmúlt évek másik területe, amelyre a szilíciumorganikus kémia nagy lendülettel betört, a biológiailag aktív vegyületek kémiája. Számos szilíciumorganikus vegyület biológiai aktivitását fedezték fel, összefoglaló tanulmányok, sőt könyvek [3a—e] jelentek meg a „bioorganikus szilícium kémia” területéről.

A jelen összefoglalóban figyelmünket elsősorban a szilíciumorganikus kémia legújabb területeire: a szerves szintézisekben való felhasználásra, valamint a biológiai aktivitással kapcsolatos stúdiumokra fordítjuk.

## *A szén és a szilícium összehasonlítása*

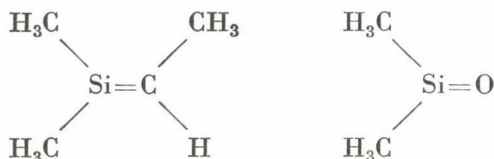
Mivel a szilícium a periódusos rendszerben közvetlenül a szén alatt helyezkedik el, a szerves szilíciumvegyületek



némely sajátosságai, bizonyos fokig emlékeztetnek az analóg szénvegyületekére. Bár a szilícium betöltött vegyérték elektronpályái  $3s^2 3p^2$  konfigurációjúak s ennyiben hasonlítanak a szénre, de a szilícium emellett üres  $3d$  orbitálokkal is rendelkezik, ezek felhasználásával pedig koordinációs száma megnövekedhet, mint pl. a  $\text{SiF}_6^{2-}$  anionban. Mindazonáltal a szilícium  $3p$  pályáinak energiája

\* Az Elméleti Szerves Kémiai Munkabizottság 1979. okt. 15-én elhangzott előadás anyaga újabb eredményekkel kiegészítve.

túl magas ahhoz, hogy a  $2p$  orbitálokkal megfelelő mértékű átfedést létesítsenek, ezért a szila-etilének nagymértékben instabilak [4],  $\text{Si}=\text{O}$  csoportot tartalmazó stabil vegyületek pedig nem ismeretesek.



A szén- és a szilíciumvegyületek közötti különbségek további okai, hogy a szilíciumatom a szénnél nagyobb kiterjedésű és elektropozitívabb jellegű. Az 1. táblázatban kötéseenergia adatokat mutatunk be, melyek világosan jelzik, hogy a szilícium elektronegatívabb elemekkel (O, F) erősebb kötésekkel létesít, mint a szén, viszont ezeknél pozitívabb jellemű elemekkel (C, H) kötése gyengébbek [1, 5]. A Pauling-féle elektronegativitási értékeket figyelembe véve (C : 2,5; Si : 1,8) megállapíthatjuk, hogy a szén, szilícium kötés némileg polarizált lesz  $\text{Si} \rightarrow \text{C}$  irányban, ezáltal pedig a szilícium nukleofil támadás számára hozzáférhetőbbé válik. Hasonló kötés szerkezet alakulhat ki más, a szilíciumnál nagyobb elektronegativitású helyettesítők esetében is.

1. táblázat

Kötéseenergiák (kJ mól<sup>-1</sup>)

Si, F	540–570	C, F	440–465
Si, O	370–450	C, O	350–360
Si, C	230–320	C, C	347
Si, H	290–320	C, H	414

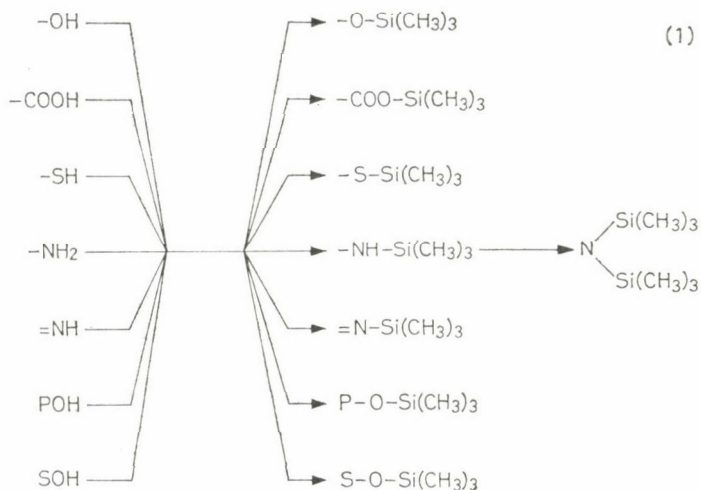
A polarizáció megkönnyíti az Si, C kötés heterolitikus hasadását, különösen ha lehasadó fragmens jó távozó csoport („leaving group”), mint  $\text{R}_3\text{Si}-\text{X}$  vegyületeknél, ahol X = halogén, aril, OR stb.

### Funkciós csoportok védelme szililezéssel

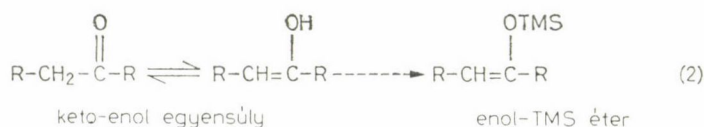
Gyakori eset, hogy poláros, reaktív molekulák jellege szililezéssel apolárossá, illetve inertté változtatható, emellett általában az illékonyság és a hőstabilitás is növekszik [6]. Ez a technika jól alkalmazható mozgékony hidrogént tartalmazó csoportok széles körénél, különösen gázkromatográfiai, illetve tömegspektrometriával kombinált kapilláris gázkromatográfiai analíziseknél, olyan esetekben, mikor sokkomponensű szerves elegyekkel van dolgunk [7]. A szililezett származékok gyakran pillanatszerűen keletkeznek, ha megfelelő szililező reagenst használunk. Számos ilyen reagens ismeretes, az ismertebbek szililező aktivitását a következő (közelítő) sorrenddel jellemezhetjük:



N-(trimetil-szilil)-imidazol (TNSUN) > N,O-bisz(trimetil-szilil)-trifluor-acetamid (BSTFA) > N,O-bisz(trimetil-szilil)-acetamid (BSA) > N-metil-N-(trimetil-szilil)-trifluor-acetamid (MSTFA) > N-(trimetil-szilil)-dimetilamin (TMSDMA) > N-(trimetil-szilil)-diethylamin (TMSDEA) > N-metil-N-(trimetil-szilil)-acetamid (MSTA) > trimetil-klór-szilán (TMCS). Valamennyi szililező reagens közös tulajdonsága, hogy jó távozó csoportokat tartalmaznak. Az ily módon kiváltott szililezési reakciókat az (1) reakcióvázlat szemlélteti

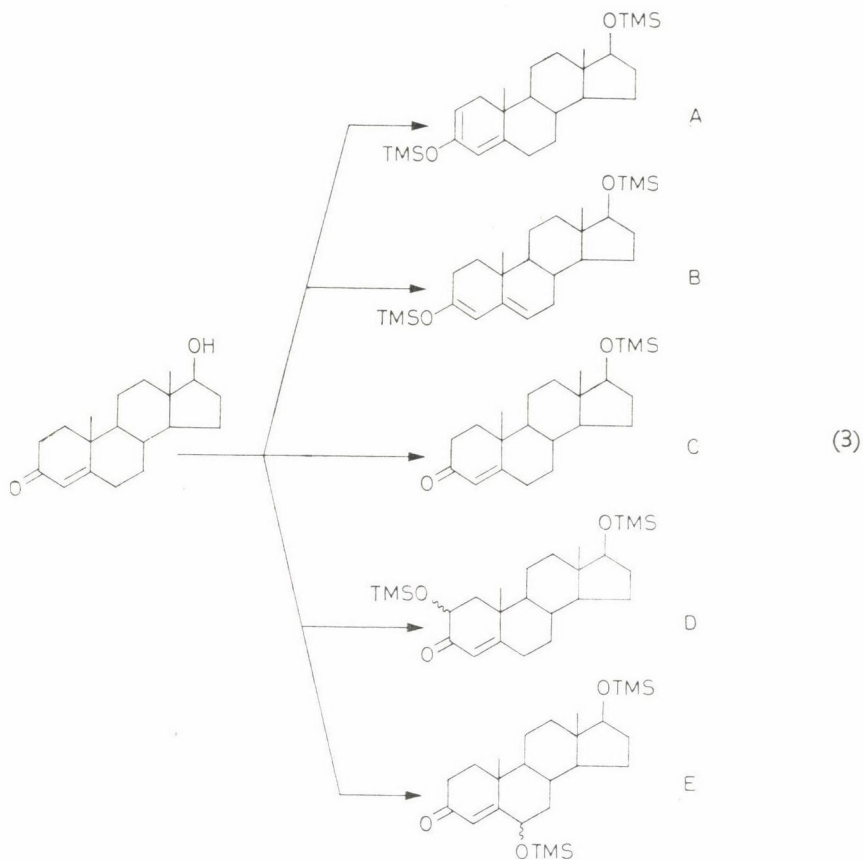


A szililezés reakciókörülményei között, egyes esetekben nemkívánatos mellék-, illetve másodlagos termékek is keletkezhetnek. Így például ketonok esetében trimetil-szilil-enol-éterek képződhetnek, (2), ezek mennyisége a reakcióidő növelésével vagy savas katalizátor (pl. TMCS) hozzáadásával növekedhet.



Ez a mellékreakció néha jelentős problémákat okozhat. Ha tesztoszteron erélyes reakciókörülmények között (72 óra, 60 °C) 10 : 1 BSA : TMCS eleggyel reagáltatunk, a várható (A) enoléter származékon kívül megjelennek a (B)–(E)-termékek is (3), mint ez GC/MS technikával kimutatható volt [8]. A melléktermékek feltehetően úgy keletkeztek, hogy a trimetil-szililoxi csoport addicionálódott az enoléter kettőskötésére, majd trimetil-szilanol eliminálódott s ezáltal vagy a második TMSO csoport, vagy a kettőskötés helyzete változott meg.

Bár a szililezési reakció nagy „frontáttörése” analitikai alkalmazásánál jelentkezett először, az utóbbi időben egyre inkább felismerik nagy szintetikus



jelentőségét is. A trimetil-szilil csoport ma már széles körben használatos az OH-csoport megvédésére különösen természetes szerves anyagoknál [9], igen hasznosnak bizonyult továbbá peptidek racemizálódás nélkül való előállításában is.

Későbbi kísérletekben a *t*-butil-dimetil-szilil csoportot előnyösen tudták alkalmazni, mint védőcsoportot proszttaglandinok szintézisének [10] vagy a terpenoidvegyületek kémiájában [11]: e csoport nagy kiterjedése megakadályozza a védett csoport hidrolízis vagy oxidáció révén való felszabadulását. Az a körülmény, hogy ez a védőcsoport nem visz be további kiralitást a molekulába, további előnyt jelent a szintetikus szerves kémia egyes területein.

#### *Szerves szilícium vegyületek elektrofil szubsztitúciója*

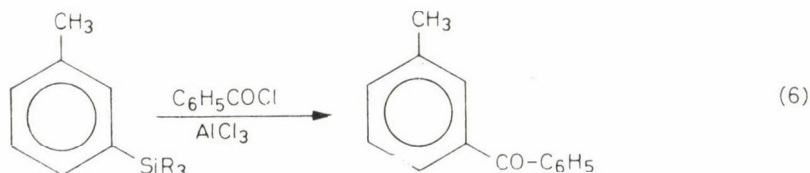
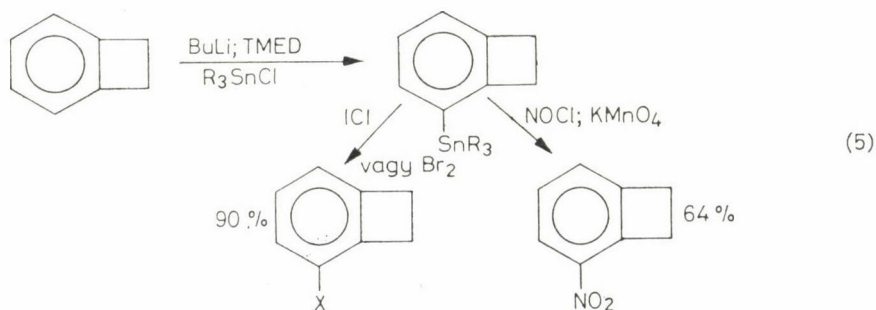
A szén, szilícium kötés — mint említettük — enyhén poláros jellegű (12% ionos jelleg) és ennek következtében a szilíciumorganikus vegyületek általában reaktívabbak, mint a megfelelő szénhidrogének. Más oldalról viszont

megállapítható, hogy a szilíciumorganikus vegyületek sokkal stabilabbak mint a fémorganikus vegyületek legnagyobb része és így általában nem igényelnek vízmentes körülményeket vagy inert védőatmoszférát. Ezek a körülmények lehetővé teszik, hogy bizonyos reakciókat az Si, C kötés érintetlenül hagyásával hajtsunk végre.

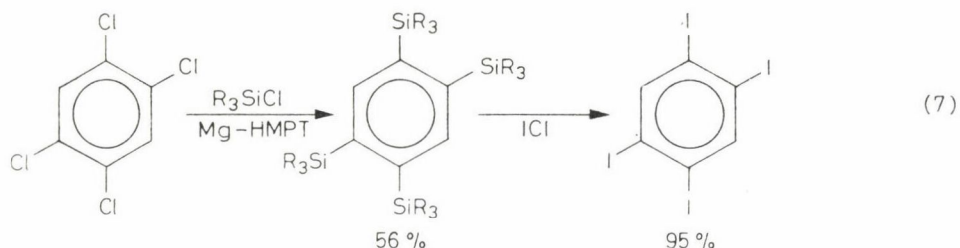
A szilíciumorganikus kémia további szintetikus szempontból érdekes vonása, hogy az Si, C kötés jelenléte stabilizálhat karbokationokat — valószínűleg egy hiperkonjugációs mechanizmus révén [12]. Bármi is legyen a kationok stabilizálásának mechanizmusa, ez a jelenség nagy fontossággal bír organoszilánok szubsztitúciós reakcióinál. Valóban, aril-szilícium kötések hasíthatók elektrofil reagensekkel és a reakció ugyanolyan mechanizmus szerint játszódik le, mint a „normális” elektrofil szubsztitúciók [13] (4).



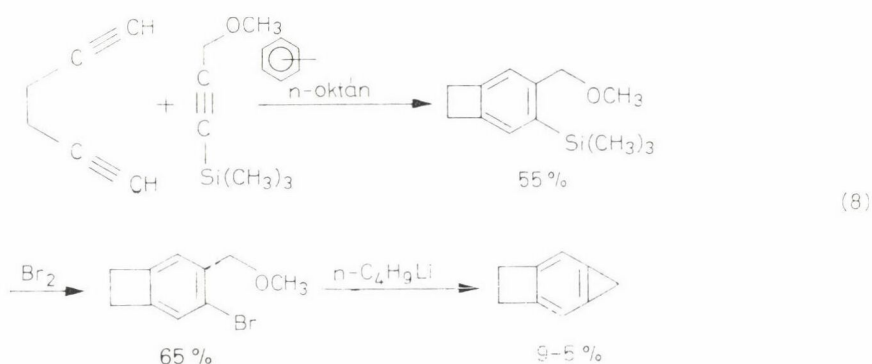
Az elektrofilek nagy részénél a szilil csoport lecserélése könnyebben megy végbe, mint a hidrogéné [14—17]. Aril-szilánoknál ez a hatás jól kihasználható, hogy orto/para-irányító sajátsgot meta-irányító hatássá változtassunk egyszerű eszközökkel. Természetesen a szilil csoport regiospecifikus helyettesítése csak akkor jelent komolyabb preparatív előnyt, ha a prekursor aril-szilánokat könnyen elő lehet állítani, mint az (5)—(7) példánál [18—20].



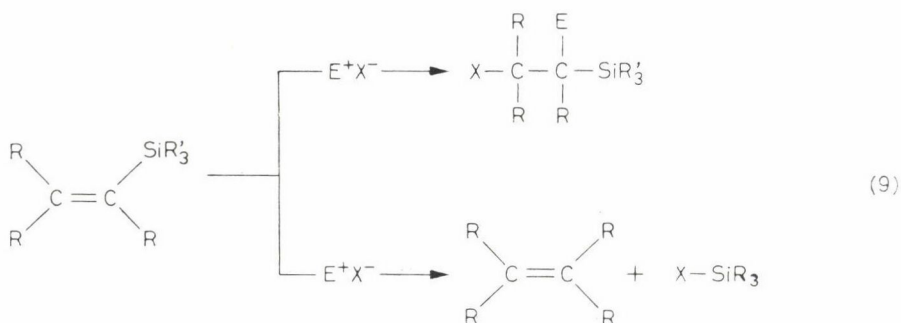




Az aril-szilánok preparatív felhasználásának másik elegáns példáját [21] az 1,2-ciklopropa-4,5-ciklobuta-benzolnak aril-szilán intermediereken keresztül történő előállítása mutatja (8).



A szilíciumorganikus vegyületek elektrofil szubsztitúciója szintetikus felhasználásának egy további érdekes lehetőségét képviseli az alkenil-szilánok elektrofilekkel mutatott reakciója ((9) reakció).

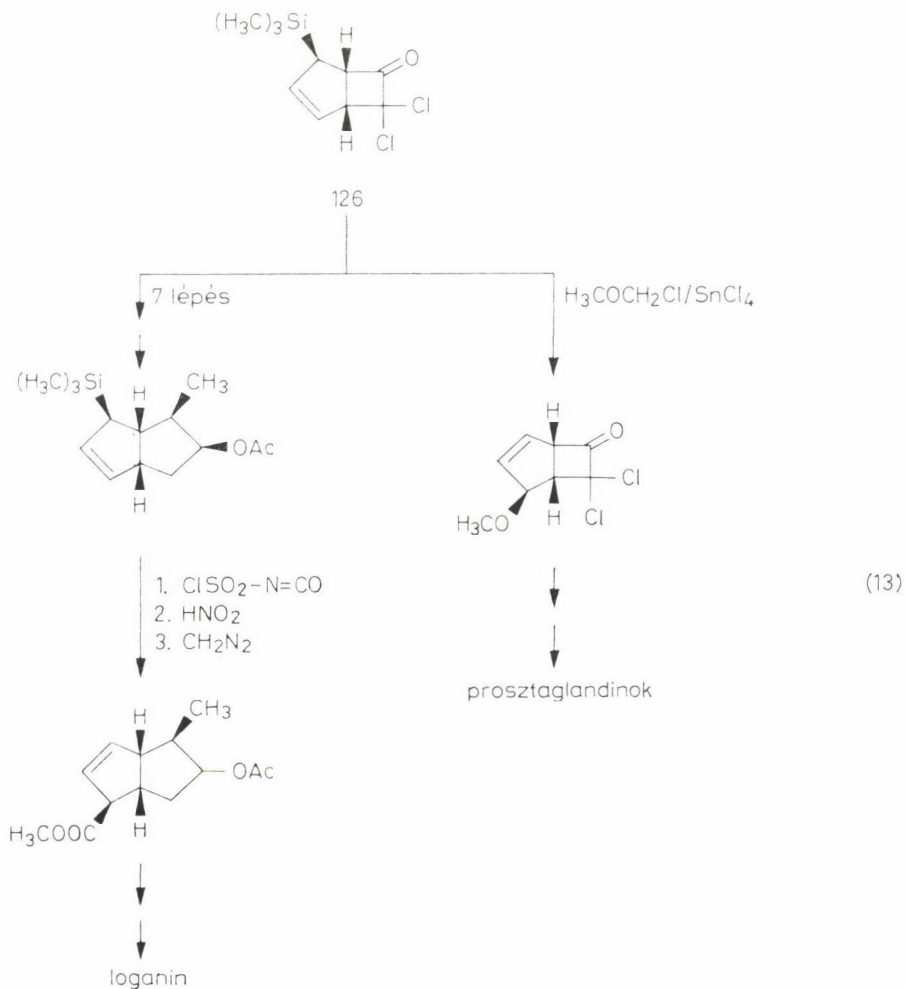
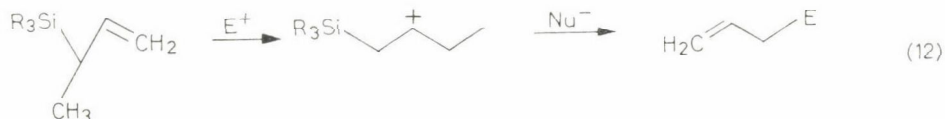


A szilil csoport elektrofil helyettesítése sztereospecifikusan játszódik le, de a reakció sztereokémiai eredménye nagymértékben függ az elektrofil szerkezetétől és a reakciókörülményektől [22]. A közelmúltban alkenil-szilánokat alkalmaztak egyes fontos természetes szerves anyagok sztereokémiailag



érzékeny totálszintézisénel, mint ezt az egy oxirán származék [23] ((10) reakció) és egy feromon [24] ((11) reakció) itt bemutatott szintézisútja jól szemlélteti. Mindkét esetben a sztereokémiai hozam igen jó volt.

Allil-szilánok számos elektrofil reakciópartnerrel reagálnak, általában a (12) reakcióegyenletnek megfelelően. Bár a (12) reakcióban vázolt viselkedés más allil-fém vegyületekre is jellemző, de az allil-szilánok speciális sajátysága az, hogy magas hőmérsékleten regiospecifikus elektrofil szubsztitúciós reakcióban átrendeződnek [25]. Az allil-szilánoknak ez a viselkedése szintetikus fel-

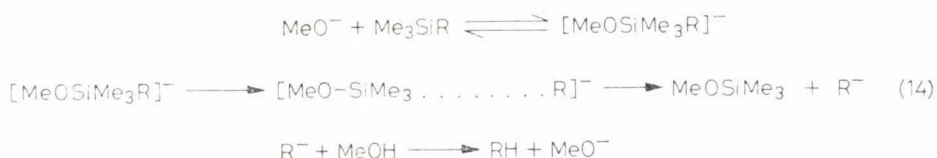




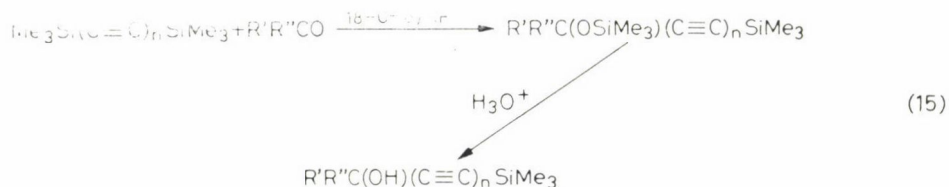
használásuk további lehetőségeit nyitotta meg, mint ezt a loganin [26] és egyes proszttaglandinok [27] a közelmúltban megvalósított szintézise jól példázza (13). Mindkét példaként említett szintézisre jellemző az, hogy nemcsak azért lehetett megvalósítani őket, mert az allil-szilán csoport kellően stabil volt, hanem mert „túlélte” a reakciósor számos lépését, mielőtt megfelelő elektrofillal reagáltatva a szilil csoportot eltávolították.

### Organoszilánok „nukleofil” hasítása

EABORN és munkatársai [28] jelentős munkákat közöltek benzil-szilán típusú rendszerek reakcióinak mechanizmusára vonatkozóan. Ma már egyértelműen bizonyítottnak vehető, hogy e vegyületek bázisok jelenlétében olyan mechanizmus ((14) reakció) szerint reagálnak, melyben intermedierként egy szabad karbanion lép fel, valamint az is, hogy a bomlási reakció sebessége lineárisan korrelál a megfelelő karbonsavak  $pK_a$  értékeivel (lineáris Brönsted-féle korreláció).

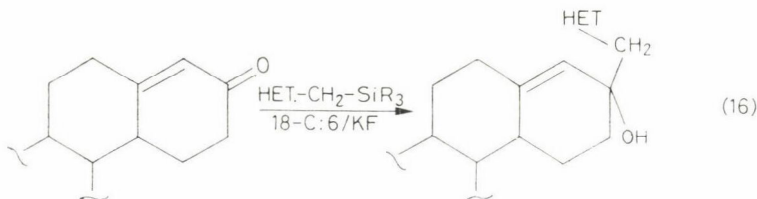


A (14) mechanizmust nemcsak a szokásos Hammett-féle összefüggésekkel, hanem a reakciósebességben és a termékekben észlelt izotópeffektusok (RIE, illetve PIE) segítségével is sikerült alátámasztani [29]. A mechanisztikus vizsgálatok nyilvánvaló elméleti érdekessége mellett e tanulmányok szintetikus lehetőségeket is feltárnak: számos organoszilán nagymértékű aktivitása és a reakcióutak ismerete alapján e vegyületeket megfelelő katalizátorok jelenlétében karbanionok szerves oldószerekben használható forrásaiként alkalmazhatjuk. Így például helyettesített acetilén-karbonilok állíthatók elő [30] mono-, illetve bisz-(trimetil-szilil)-acetilének karbonil-vegyületekkel adott reakciói révén nem-szolvatált fluorid ion („meztelen fluorid ion”, KF/crown-6 rendszer) jelenlétében ((15) reakció). Ez a reakció általánosan használhatóan

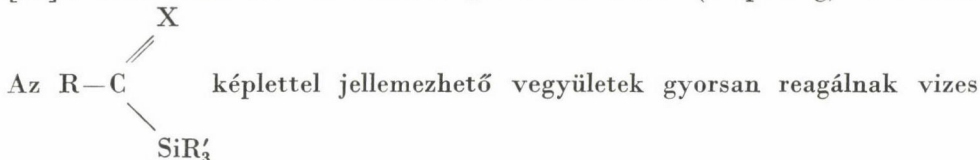


bizonyult „benzil-típusú” szilíciumorganikus vegyületek és „elektrofilek” [31] kölcsönhatásában. Ez az átalakítási lehetőség további alkalmazást nyer azáltal, hogy a közelmúltban szililezett oldalláncú heterociklusos vegyületek

előállítására vált lehetővé [32]. A Si, C kötés nukleofil hasítása révén ezek a vegyületek lehetővé teszik a heterociklusos csoportok bevitelét olyan szerves molekulákba, melyek potenciális elektrofil centrumokat tartalmaznak [33], s ezáltal gyógyszerészeti érdekességű összetett szerkezetű heterociklusos vegyületek előállítása válik lehetővé (l. pl. (16) reakció).



Organoszilánok „nukleofil” hasításának egy további alkalmazási területe a szerves szintézisnek abban az irányzatában adódik, melyet SEEBACH [34] szerint a normális reaktivitás „átfordulásának” (umpolung) nevezünk.



közegben, bázisos katalizátorok jelenlétében [35], mikoris gyakorlatilag

mennyiségi hozammal  $\text{R}-\text{C}-\text{H}$  és  $\text{R}'_3\text{SiOH}$  (vagy  $\text{R}'_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}'_3$ ) keletkezik. Ez a reakció nyilvánvalóan csak úgy játszódhat le, hogy karbanion intermedier keletkezik, amely továbbreagál a jelenlevő elektrofillal.

$\text{Ph}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{MR}_3 \end{matrix}$  [36] és  $\text{Ph}-\text{C} \begin{matrix} \text{NPH} \\ \parallel \\ \text{MR}_3 \end{matrix}$  [37] típusú molekulákkal végzett mechanisztikus tanulmányok azt jelzik, hogy a C, M kötés hasadása



szerkezettel jellemezhető intermediereken keresztül játszódik le. Mindkét esetben a várható „normális” polaritás, az  $\text{R}-\text{C}=\text{X}$  karbokation képződése megfordul és ezáltal az „umpolung” érdekes új példáit szolgáltatja. Ezek a fémorganikus vegyületek nagy gyakorlati fontossággal bírnak, mint nukleofil „karbonil anion” források [38] és a  $\text{Ph}-\text{C}=\text{X}$  típusú intermedierek aránylag egyszerű molekulákból való „közvetlen” előállításának első példáit jelentik.



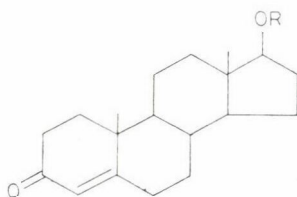


teknek A=B telítetlen rendszerekkel való kölcsönhatásának vizsgálata során új katalitikus rendszerek felismerése várható és így remélhető, hogy új szintézisutak [44] kidolgozása is lehetséges lesz.

### *Biológiaiilag aktív szerves szilícium vegyületek*

Bár szilíciumorganikus vegyületek a természetben nem ismeretesek, mégis mutathatnak jelentékeny biológiai aktivitást. Ez a megállapítás a legfontosabb eredménye a „bio-szilíciumorganikus kémia” névvel jelölt kutatási területnek. Az ezirányú kutatás főbb irányai (melyek egymástól ugyan nem választhatók el teljesen) TACKE és WANNAGAT [3e] szerint a következők: (1) ismert biológiai aktivitással rendelkező vegyületek szililezett származékainak előállítása és vizsgálata; (2) olyan szerves szilíciumvegyületek előállítása és (biológiai) vizsgálata, melyek szerves analogjainál nem ismeretes biológiai aktivitás; (3) jól ismert biológiai aktivitással rendelkező szerves vegyületek szila-analógjainak előállítása és biológiai kipróbálása (szila-farmaceutikumok).

Gyógyszerhatású anyagok Si, O vagy Si, N kötést tartalmazó szililezett származékainak előállítása általában egyszerű feladat. Az aktív hidrogén atom(ok) helyettesítése szilil-csoporttal mindenekelőtt az apoláros oldószerekben való oldékonyságot növeli meg. Szililezett gyógyszerek tehát megnövekedett lipofilitást mutatnak és az Si, O, illetve Si, N kötéseknek a testnedvek hatására bekövetkező fokozatos hidrolízise profarmaceutikumok kifejlődésének új érdekes útját eredményezi. Így például a szililezett tesztoszteron (19)



(19)

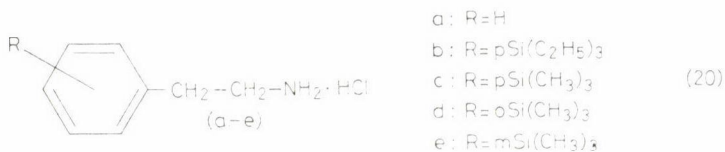
1a : R = H  
1b : R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

androgén és miotróp aktivitása magasabbnak bizonyult, mint magának a tesztoszteronnak, valószínűleg azért, mert a „lipid-gáton” át történő anyagátadás a szililezett származéknál nagyon gyorsan és hatékonyan megy végbe, ezt pedig a Si, O kötés gyors hidrolízise követi.

A szililezett származékok fokozott biológiai aktivitása némelykor nem magyarázható az „eredeti” molekula hidrolízis révén bekövetkező gyors visszaalakulásával, így pl. a szililezett 2-(dibutil-amino)-etanol biológiai hatássósága egyértelműen a szililezett molekulához rendelhető [46].

A C-szililezett származékok, az O-, illetve N-szililezett vegyületekkel szemben nem hidrolízisérzékenyek és ezért mint gyógyszer-prekursorok nem

használatosak. Egyes esetekben viszont ezek a szénen szililezett vegyületek önmaguk mutatnak jelentékeny biológiai aktivitást. A (20) fenil-etilamin típusú vegyületek közül (b) és (c) vérnyomáscsökkentő hatásúak, míg az (a)



alapvegyület, valamint az orto- és meta-szubsztituált (d) és (e) származékok vérnyomásfokozó hatásúak [47].

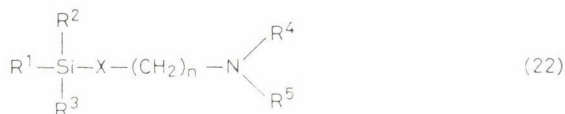
A szerves analógiákra nem támaszkodó bioaktív szilíciumorganikus-vegyületek kutatása elvileg nagymértékben időigényes és drága tevékenység, mivel széleskörű szűrővizsgálatokat igényel. Ezen nehézségek ellenére számos biológiailag aktív szilíciumtartalmú szerkezettypust találtak, ezek további kutatása nagy érdeklődés középpontjában áll. A legnagyobb ilyen vegyületcsoportot, melyre vonatkozóan biológiai és toxikológiai adatok bőségesen rendelkezésre állnak a nitrogéntartalmú szilíciumorganikus vegyületek képezik. E csoportból kiemelkedik a zárt térbeli alakzatot képező, pentakovalens kötésállapotú szilíciumatomot tartalmazó szilatránok (21) molekulatípusa.



E vegyületek nagymértékű biológiai aktivitást mutatnak, előállításuk, kémiai és biológiai sajátágaik felderítésében úttörő szerepe volt VORONKOVNAK és munkatársainak [48]. A szilatránok legjellemzőbb biológiai sajátága az, hogy az emlősökre erős mérgező hatást fejtenek ki, ennek mértéke azonban az R csoporttól függően igen széles határok között váltakozik. Az 1-fenil-szilatránra vonatkozóan VORONKOV és LUKEVICS megállapították, hogy a CNS-re és az enzimrendszerre hat, de nem kolinészteráz inhibitor hatású. Érdekes, hogy az 1-fenil-szilatrán mérgező hatása erősen fajta-specifikus, míg az emlősökre nagymértékben toxikus hatású, addig békákat, baktériumokat és gombákat gyakorlatilag nem mérgezik. Aril-szilatránokat az Egyesült Államokban 1971 óta kereskedelmi forgalomba is hoznak, mint rodenticideket [49], nagy előnyük, hogy a mérgezett állat testében teljesen elvesztik mérgező hatásukat és így másodlagos mérgezést már nem okoznak.

Egyszerűbb szerkezetű szilíciumorganikus vegyületek is mutatnak biológiai aktivitást, így például nyíltláncú amino-szilánoknál nagymértékű antimikrobás, illetve fungisztikus hatást állapítottak meg [46, 50–52]. Ezek

a próbálkozások, melyek során mintegy 250 amino-szilánt (22) állítottak elő és vetettek alá biológiai szűrővizsgálatnak, nagy antimikrobás aktivitású vegyületek felfedezéséhez vezettek. A legaktívabb ilyen vegyületeknél az



amino csoport a szilíciumatomhoz képest  $\gamma$ -helyzetet foglal el és aktivitásuk megközelíti, sőt néhány esetben meg is haladja a Nystatin-ét. A  $\gamma$ -N atomot tartalmazó szilíciumorganikus rendszerek (a szilatránokat is beleszámítva) nagyfokú biológiai aktivitását korábban a nitrogén atomnak a szilíciumhoz való intramolekuláris koordinációjával magyarázták. Ez az értelmezés a legújabb eredmények [53] fényében nem helytálló; sikerült ugyanis bebizonyítani, hogy olyan vegyületeknél, melyekben ezt az intramolekuláris koordinációt megakadályozzák, a nagyfokú antimikrobás fungicid aktivitás megmarad. Ciklohexén gyűrűt tartalmazó amino-szilánoknál kimutatták, hogy az MIC érték és a különféle mikroorganizmusokkal szemben mutatott szelektivitás függ a molekulán belüli Si—N távolságtól, valamint a gyűrű konformációjától. Folyamatban levő kutatómunkánk [54] arra irányul, hogy nagy szelektivitással és aktivitással rendelkező konformereket különítsünk el.

A szerves szilíciumvegyületek kutatásának harmadik vetületének általános vonásaival kapcsolatban a közelmúltban jelent meg egy összefoglaló tanulmány [3e]. Ez a munka egyes szilíciumtartalmú vegyületek aktivitásának összehasonlításával foglalkozik. A legtöbb vizsgált esetben a szila-farmakonok aktivitásának mértéke hasonló szén-analogjaikéhoz. Ezen általános szabály alól egyik nevezetes kivétel az amino-szubsztituált tercier alkoholok esete: a szila-difenidol aktivitása hússzorosa a difenidol aktivitásának, rokon szerkezetű vegyületeknél is ugyanez a trend érvényesül. Ennek ellenére a nyilvánvaló szintetikus nehézségek és a mérsékelt előnyök figyelembevételével meg kell állapítanunk, hogy a szila-farmakonok kutatása kevésbé ígéretes területnek tűnik mint a másik két vonal.

### Összefoglalás

Szerző a szilíciumorganikus kémia modern irányzatait tárgyalja. Részletesen foglalkozik a szililezés analitikai és szintetikus felhasználásával, szerves szilíciumvegyületek által katalizált reakciókkal és a szilíciumvegyületek biológiai hatásosságával.

### Summary

Author reviews the most modern aspects of organosilicon chemistry. The analytical and synthetic application of the silylation of organic compounds, reactions catalysed by organosilicon derivatives and the field of bio-organosilicon chemistry are reviewed in detail.



## IRODALOM

1. C. EABORN: *Organosilicon Compounds*. Acad. Press., New York, N.Y., 1960; A. G. MAC DIARMID: *Organometallic Compounds of the Group IV. Elements*. Marcel Dekker, New York 1968. Vol. 1, II.
2. *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis* (ed. D. SEYFERTH) *J. Organometal. Chem. Library*, Vol. 1, 2. Elsevier, Amsterdam 1976; J. F. KLEBE: *Adv. Org. Chem.*, **8**, 97 (1972); L. BIRKOFER, A. RITTER: *Newer methods in Preparative Organic Chemistry* (Ed. (W. FOERST) Acad. Press, New York 1968, Vol. 5, p. 211; E. W. CALVIN: *Chem. Soc. Rev.*, **7**, 15 (1978); T. H. CHAN, I. FLEMING: *Synthesis* 761 (1979); I. FLEMING: *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, (D. H. R. BARTON, W. D. OLLIS, Eds). Pergamon Press, 1979.
3. a) M. G. VORONKOV, G. I. ZELCHAN, E. LUKEVICS: *Silizium und Leben*. Akademie Verlag, Berlin 1975; b) L. R. GARSON, L. K. KIRCHNER: *J. Pharm. Sci.* **60**, 1113 (1971); c) M. G. VORONKOV, E. LUKEVICS: *Russ. Chem. Rev.* **38**, 975 (1969); d) J. S. THAYER: *J. Organometal. Chem.* **75**, 272 (1974); e) R. TACKE, U. WANNAGAT: *Topics in Current Chemistry* **84**, 1 (1979).
4. R. E. BALLARD, P. J. WHEATLEY: *Ref. 2*, Vol. 2, p. 1; L. E. GUSELNIKOV, N. S. NAMETKIN, V. M. VOLVIN: *Accounts Chem. Res.* **8**, 18 (1975); N. WIBERG, G. PREINER: *Angew. Chem. Internat. Ed.* **16**, 328 (1977); T. J. BARTON, D. BANSIAK: *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 5199 (1977).
5. L. PAULING: *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca, New York 1960, p. 85—85; T. COTTRELL: *The Strenghts of Chemical Bonds*. Butterworths, London 1968, pp. 270—280.
6. A. E. PIERCE: *Silylation of Organic Compounds*. Pierce Chem. Co., Illionois.
7. a) SIMON Á., ÖTVÖS I., PÁLYI Gy.: *Kémiai Közlemények* **37**, 81 (1972); G. ALEXANDER, G. GARZÓ, G. PÁLYI: *J. Chromatogr.* **91**, 25 (1974); b) W. H. MCFADDEN: *Techniques of Combined Gas Chromatography Mass Spectrometry*. J. Wiley, New York 1973; c) ÖTVÖS I., PALÁGYI J., BALTHAZÁR Zs., PÁLYI Gy.: *Kémiai Közlemények* **45**, 641 (1976).
8. E. M. CHAMBAZ, G. MAUME, B. MAUME, E. C. HORNING: *Anal. Lett.*, **1**, 749 (1968).
9. E. J. COREY, B. B. SNIDER: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2549 (1972); R. WEIS, P. PFANDER: *Liebigs Ann. Chem.* 1269 (1973).
10. E. J. COREY, A. VENKATESWARREN: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6190 (1972); E. J. COREY, H. S. SACHDEV: *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8483 (1973).
11. G. D. PRESTWICH, J. N. LABOWITZ: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7103 (1974).
12. W. HANSTEIN, H. J. BERWIN, T. G. TRAYLOR: *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7476 (1970).
13. C. EABORN, R. W. BOTT: *Organometallic Compounds of the Group IV. Elements*. Vol. 1, Part I.
14. C. EABORN, P. M. JACKSON, R. TAYLOR: *J. Chem. Soc. (B)*, 613 (1966).
15. B. O. PRAY et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 433 (1948).
16. R. W. BOTT, C. EABORN, T. HASHIMOTO: *J. Organometal. Chem.* **3**, 442 (1965).
17. Y. SAKATA, T. HASHIMOTO: *Yakagaku Zasshi* **87**, 528 (1967); *C. A.* **67**, 54206 (1967).
18. C. EABORN, A. A. NAJAM, D. R. M. WALTON, J. C. S. PERKIN: *I* 2481 (1972).
19. J. D. AUSITN, C. EABORN, J. D. SMITH: *J. Chem. Soc.* 4744 (1963).
20. P. BOURGEOIS, R. CALAS: *J. Organometal. Chem.* **84**, 165 (1975).
21. C. J. SAWARD, K. P. C. VOLLHARDT: *Tetrahedron Lett.*, 4539 (1975).
22. K. E. KOENIG, W. P. WEBER: *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3416 (1973).
23. W. MYCHAJLJOWSKIJ, T. CHAN: *Tetrahedron Lett.* 4439 (1976).
24. K. UCHIDA, K. UTIMOTO, H. NOZAKI: *J. Org. Chem.* **41**, 2941 (1976); *Tetrahedron* **33**, 2987 (1977).
25. J. SLUTSKY, H. KWART: *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8687 (1973).
26. B. W. AN-YEUNG, J. FLEMING: *J. C. S. Chem. Comm.* 81 (1977).
27. B. W. AN-YEUNG, J. FLEMING: *J. C. S. Chem. Comm.* 79 (1977).
28. D. MACCIANTELLI, G. SECONI, C. EABORN: *J. C. S. Perkin II.* 834 (1978).
29. *Vö. pl. C. EABORN, G. SECONI: J. C. S. Perkin II.*, 925 (1976).
30. A. B. HOLMES, C. L. D. JENNINGS-WHITE, A. H. SCHULTHESS, B. AKINDE, D. R. M. WALTON: *J. C. S. Chem. Comm.* 840 (1979).
31. A. RICCI, G. SECONI: *Nem publikált eredmények*.
32. R. NESI, A. RICCI, M. TADDEI, P. TEDESCHI, G. SECONI: *J. Organometal. Chem.* **195**, 275 (1980).
33. F. H. PINKERTON, S. F. THAMES: *J. Heterocyclic Chem.* **7**, 747 (1970); T. KANAKARA, H. KUMAKURA, Y. HIRAMOTO, A. FURUYA, Y. TAGAKI: *Heterocycles* **9**, 105 (1968); A. RICCI, G. SECONI: *Tetrahedron*, közlésre elfogadva.

34. D. SEEBACH: *Angew. Chem.* **81**, 690 (1969).
35. A. G. BROOK, T. J. D. VANDERSAR, W. LIMBURG: *Can. J. Chem.* **56**, 2758 (1978).
36. D. PIETROPAOLO, M. FIORENZA, A. RICCI, M. TADDEI: *J. Organometal. Chem.* **197**, 7 (1980).
37. A. RICCI, G. SECONI, C. EABORN, G. PIRAZZINI, M. FIORENZA: *J. C. S. Perkin II*, közlésre elfogadva.
38. Vö. pl. K. DEÜCHERT, U. HERNSTEIN, L. HUNIG: *Synthesis*, 777 (1973); K. SACHDEV, M. S. SACHDEV: *Tetrahedron Lett.* 4223 (1976); P. MAGNUS, G. ROY: *J. C. S. Chem. Comm.* 822 (1979).
39. A. RICCI, A. DELL'INNOCENTI, M. FIORENZA, S. PIKE, D. R. M. WALTON, G. SECONI: *J. C. S. Chem. Comm.* közlésre elfogadva.
40. A. J. BLOODWORTH, A. G. DAVIES, S. C. VASISHTHA: *J. Chem. Soc. (C)* 1309 (1967); P. J. SMITH: *Chem. Ind. (London)* 1205 (1976); A. J. BLOODWORTH, A. G. DAVIES: *Chem. Ind. (London)* 490 (1972).
41. D. E. EVANS, L. K. TRUESDALE, K. G. GRIMM, S. L. NESBITT: *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 5009 (1977).
42. A. RICCI, R. DANIELI, G. PIRAZZINI: *J. C. S. Perkin, I.*, 1069 (1977).
43. A. RICCI, G. SECONI, G. PIRAZZINI: *J. C. S. Perkin, II*, közlésre elfogadva.
44. A. SHANZER, E. SCHWARTZ: *Tetrahedron Lett.* **52**, 5019 (1979); A. SHANZER: *Isr. J. Chem.* **18**, 354 (1979); A. SHANZER, N. MAYER-SHOCHET: *J. C. S. Chem. Comm.* 176 (1980).
45. E. CHANG, V. K. JAIN: *J. Med. Chem.* **9**, 433 (1966).
46. E. LUKEVICS: *Biochemistry of Si and related problems*. Plenum Press, New York, N.Y., 1978, pp. 435—445.
47. M. FRANKEL, M. BROZE, D. GERTNERN, A. TOTMAN, A. SHENHAR, A. ZILKHA: *J. Med. Chem.*, **11**, 857 (1968).
48. M. G. VORONKOV: *Pure Appl. Chem.* **13**, 35 (1966); M. G. VORONKOV, G. I. SELTSCHAN, A. LAPRINA, W. A. PESTUNOWITSCH: *Z. Chem.* **8**, 214 (1968); M. G. VORONKOV: *Biochemistry of Si and related problems*. Plenum Press, New York 1978, pp. 395—433.
49. C. B. BEITER, M. SCHWARCZ, G. GRABTREE: *Soap. Chem. Spec.* **46**, 38 (1970).
50. E. LUKEVICS, A. ZILE, L. V. KRUMETRA, YU. I. HUDOLIN, M. G. VORONKOV: *Him. Farm. Zs.* **9**, 14 (1975); *C. A.* **82**, 119 469 (1975).
51. E. LUKEVICS, A. ZILE, L. KRUMETRA, A. E. PESTUNOVICH, M. G. VORONKOV: *Lavt. PSR Z'nat Akad. Vestiis*, **3**, 83 (1974); *C. A.* **81**, 146 280 (1974).
52. E. LUKEVICS, M. G. VORONKOV: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **216**, 103 (1974).
53. A. RICCI, G. SECONI, G. RAPI: *J. Med. Chem.*, közlésre elfogadva.
54. A. RICCI és munkatársai; folyamathban levő kutatások.

Fordította :  
PÁLYI GYULA

## POLIMEREK REZGÉSI ANALÍZISE LÁNCOKON BELÜL HATÓ ÉS LÁNCOK KÖZÖTT HATÓ POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK FELHASZNÁLÁSÁVAL

N. NETO

(Laboratorio di Spettroscopia Università di Firenze  
via G. Capponi 9 — I-50121 Firenze)

Érkezett: 1981. július 13-án

A kristályos, sztereoreguláris polimerek rezgési színeképét mind kísérleti, mind elméleti szempontból behatóan tanulmányozták. A normálkoordináta-analízis ez esetben az úgynevezett „izolált lánccmodell” alapult. Ebben feltételezik, hogy a különböző makromolekulák között nincs kölcsönhatás és ezért a kristályos minták rezgési tulajdonságait megfelelő láncon belüli potenciál segítségével jellemzik. Ezt a polimer-láncon belüli potenciált erőállandók alakjában írják le; az erőállandókat főleg olyan izolált molekulákból nyerik, amelyek a polimerben megtalálható kémiai csoportokat tartalmaznak. A módszerben alkalmazott feltevés szerint a polimer láncok közötti kölcsönhatás gyenge és alapvetően nem befolyásolja a rezgési színeképet. Ezt a feltételezést a kísérletek általában alátámasztják, minthogy a polimer színeképek kis faktor-csoport-felhasadást mutatnak és — bár a rezgési frekvenciák a láncc regularitásától függenek, a színekép a kristályossági fok függvényében alig változik.

Ugyanakkor, ha a faktor-csoport-felhasadások kicsik is, a frekvencia-eltolódások igen nagyok lehetnek, különösen a rendszerint „vázrezgéseknek” besorolt rezgésmódok esetében. Ezek miatt, még ha kezdetben az izolált lánccmodell segítségével szándékozzuk is a polimerek rezgéseit tárgyalni, az elméletet a későbbiekben kiterjesztjük, hogy a lánccközi kölcsönhatásokat is tartalmazza. A lánccközi kölcsönhatásokat megfelelő — a molekulakristályokra széles körűen alkalmazott szemiempirikus potenciálokhoz hasonló — potenciálok segítségével jellemezzük. Hangsúlyozzuk a két módszer közötti különbségeket és egy példát is bemutatunk, amelyen a reguláris polimereken végzett normálkoordináta-analízis által nyújtott lehetőségeket emeljük ki, valamint a lánccok közötti kölcsönhatási tagoknak a számított színeképre gyakorolt hatását mutatjuk meg. Számításainkat a kísérleti eredményekkel vetjük össze.

Tekintsünk egy izolált polimer láncot, amelyet  $N$  atomot tartalmazó ismétlődési egységekből épül fel. Jelölje  $X_{is}^n$ , adott térben, állandó bázison, az  $n$ -edik ismétlődési egységben az origóból az  $i$ -edik atomhoz mutató vektor  $s$ -edik komponensét. Ha  $S_l$  olyan láncon belüli távolságot vagy szöglet jelöl,



amelynek értéke derékszögű koordináták ismert függvényeként kifejezhető, úgy annak az egyensúlyi konfiguráció környezetében kifejtett Taylor-sora a következő alakba írható:

$$S_l \equiv (S_l - S_l^0) = \sum_{is} \sum_n \left( \frac{\partial S_l}{\partial U_{is}^n} \right)_0 U_{is}^n + \\ + \frac{1}{2} \sum_{is} \sum_{jt} \sum_{nm} \left( \frac{\partial^2 S_l}{\partial U_{is}^m \partial U_{jt}^n} \right) U_{is}^m U_{jt}^n + \dots \quad (1)$$

ahol  $U_{is}^n = \sqrt{m_i} \cdot \Delta X_{is}^n$  a tömeggel súlyozott elmozdulást jelenti. A sorbafejtés tetszőleges fokig kiterjeszhető. A következőkben csak az elsőrendű tagokat tekintjük, azaz a Wilson-féle [1] lineáris,  $s_l$  koordinátákat használjuk a sokkal általánosabb görbementi elmozdulások helyett (1). Noha az  $s_l$  koordináták, az izolált molekulákhoz hasonlóan, igen alkalmasak a láncon belüli  $V_C$  potenciális energia sorbafejtésére az egyensúly közelében:

$$V_C = \frac{1}{2} \sum_{kl} \left( \frac{\partial^2 V_C}{\partial s_k \partial s_l} \right)_0 s_k s_l, \quad (2)$$

azonban a számítás dimenziója polimerek esetén rendszerint még akkor is meghaladja a  $3N$ -et, ha nincs, vagy kiküszöbölt a lokális redundancia. Bevezetve az új, ismétlődési egységenként  $3N$  független koordinátából álló  $q_a^n$  koordinátákat, felállíthatók az egyensúlyi feltételek.

$$\left( \frac{\partial V_C}{\partial q_a^n} \right)_0 = 0, \text{ minden } a\text{-ra és } n\text{-re} \quad (3)$$

Az erőállandók ezen független koordináták függvényében a következő alakban írhatók

$$\left( \frac{\partial^2 V_C}{\partial q_a^m \partial q_b^n} \right)_0 = \sum_{kl} \left( \frac{\partial^2 V_C}{\partial s_k \partial s_l} \right)_0 \sum_{is} \left( \frac{\partial s_k}{\partial U_{is}^m} \right)_0 \left( \frac{\partial U_{is}^m}{\partial q_a^m} \right) \sum_{jt} \left( \frac{\partial s_l}{\partial U_{jt}^n} \right)_0 \left( \frac{\partial U_{jt}^n}{\partial q_b^n} \right)_0 \quad (4)$$

Minden  $3N$  együtthatóból álló

$$\left( \frac{\partial U_{is}^n}{\partial q_a^n} \right)_0$$

sorozat, adott  $a$  és  $n$  esetén, a  $3N$  dimenziós direkt tér olyan  $E_{an}$  bázisvektorának tekinthető, amelynek komponensei

$$\left( \frac{\partial U_{is}^n}{\partial q_a^n} \right)_0.$$

Ekkor az

$E^{bn}$  bázisvektor, amelynek komponensei

$$\left( \frac{\partial q_a^n}{\partial U_{is}^n} \right)_0,$$

a reciprok tér bázisvektora, azaz

$$(E_{an} \cdot E^{bn}) = \delta_{ab} = \sum_{is} \left( \frac{\partial U_{is}^n}{\partial q_a^n} \right)_0 \left( \frac{\partial q_b^n}{\partial U_{is}^n} \right)_0$$

Ezeket a tulajdonságokat felhasználva, valamint azt, hogy minden  $E_{an}$  vektor a reciprok tér bázisfüggvényein sorba fejthető, egyszerűen megkapható a következő eredmény

$$\left( \frac{\partial U_{is}^n}{\partial q_a^n} \right)_0 = \sum_b \left[ \sum_{jt} \left( \frac{\partial U_{jt}^n}{\partial q_a^n} \right)_0 \left( \frac{\partial U_{jt}^n}{\partial q_b^n} \right)_0 \right] \left( \frac{\partial q_b^n}{\partial U_{is}^n} \right)_0 = \sum_b G_{ab}^{-1} \left( \frac{\partial q_b^n}{\partial U_{is}^n} \right)_0 \quad (5)$$

ahol  $G^{-1}$  a Wilson-féle  $G$  mátrix inverze, s melynek elemei a  $q_a^n$  elmozdulások  $3N$  dimenziós terében a metrikus tenzor komponenseinek éppen kontra-variáns elemei:

$$G_{ab} = \sum_{is} \left( \frac{\partial q_a^n}{\partial U_{is}^n} \right)_0 \left( \frac{\partial q_b^n}{\partial U_{is}^n} \right)_0 \quad (6)$$

Értékük független az  $n$  ismétlődési indextől. Így, ha az  $s_l$  koordináták bázisán (lásd (2)-t) adott egy erőállandó-sorozat, a (4) erőállandók könnyen kiszámíthatók, amint ismert a  $q$  elmozdulások teréhez tartozó metrikus tenzor. Ez a tenzor  $3N$  dimenziós blokkokra faktorizál, minthogy a feltétel szerint minden  $q_a^n$  csak az  $n$ -edik ismétlődési egység atomjait tartalmazza. Ha például  $q_a^n$ -t úgy választjuk meg, hogy olyan elmozdulásnak feleljen meg a derékszögű koordináták terében, amely alapján a  $G$  mátrix az egységmátrixszal megegyezik, a (4) egyenlet, a KOBAYASHI [2] által a polimerek dinamikájára készített eljárással egyszerűen szolgáltatja az erőállandókat a derékszögű koordináták bázisán. A normálrezgések azonban könnyebben leírhatók a  $q_a^n$  elmozdulások segítségével, mint az  $U_{is}$ -el. A  $q_a^n$  koordináták a továbbiakban a belső elmozdulásokat és az egész ismétlődési egység translációs és rotációs külső koordinátáit jelölik. A belső elmozdulásokat az  $s_l$  koordinátáknak azon lineáris kombinációi adják, amelyek csak az  $n$ -edik ismétlődési egységben levő atomokat érintik. Így, amennyiben az  $R_1^m, R_2^m, \dots, R_p^m$  sorozat az  $s_l$  halmaz alhalmaza, és ez az alhalmaz valamennyi, az  $m$ -edik ismétlődési egységre vonatkozó belső koordinátát tartalmazza, mindegyik ismétlődési egységre  $(3N-6)$  független  $q_r^m$  koordináta definiálható.

$$\left( \frac{\partial q_r^m}{\partial U_{is}^m} \right) = \sum_p \left( \frac{\partial q_r^m}{\partial R_p^m} \right)_0 \left( \frac{\partial R_p^m}{\partial U_{is}^m} \right)_0 \quad r = 1, 2, \dots, (3N - 6) \quad (7)$$

Nem lineáris ismétlődési egységek esetén az  $R_p^m$  alhalmaz csak akkor tartalmazhat  $(3N-6)$ -nál több elemet, ha a koordináták között redundánsok is

vannak. A translációs és rotációs típusú külső koordináták definíciója ezzel szemben a következő:

$$\left(\frac{\partial T_\alpha^m}{\partial U_{is}^m}\right)_0 = \sqrt{\frac{m_i}{M}} \wedge_{s\alpha} \quad (8a)$$

$$\alpha = 1, 2, 3$$

$$\left(\frac{\partial \Theta_\alpha^m}{\partial U_{is}^m}\right)_0 = \sqrt{\frac{m_i}{I_\alpha}} \sum_t (\wedge M^\alpha \tilde{\wedge})_{st} (X_{it}^m - X_{\beta t}^m) \quad (8b)$$

ahol  $M$  az ismétlődési egység teljes tömege és  $\wedge$  egy  $3 \times 3$ -as, valós, ortogonális mátrix, amely az  $m$ -edik ismétlődési egység tömegcentrumára felírt inercia-tenzort diagonalizálja.  $X_{it}^m$  a megfelelő koordináta egyensúlyi értéke és  $X_{\beta t}^m$  a tömegközéppont egyensúlyi komponense, amelyre

$$\sum_t m_i (X_{it}^m - X_{\beta t}^m) = 0$$

Végül  $M^\alpha$  egy  $3 \times 3$ -as, ferdén szimmetrikus (antiszimmetrikus) mátrixot jelöl, amely az  $\alpha$  koordináta körüli infinitezimális elforgatás operátorának felel meg:  $M_{st}^\alpha = \delta_{s\alpha t}$ , a Levi—Civita sűrűségjelekkel kifejezve. Ezáltal  $\Theta_\alpha^m$  az  $m$ -edik ismétlődési egység  $\alpha$ -adik fő tehetetlenségi tengelye körüli infinitezimális forgatási szöge és hasonlóan,  $T_\alpha^m$  az egész egység translációjának egy eleme. A (8) egyenletek definíciói alapján — ha  $q_\alpha^m$  az  $m$ -edik ismétlődési egység 6 külső koordinátájának bármelyikét jelenti — a metrikus tenzor elemei:

$$G_{\alpha\beta} = \sum_{is} \left(\frac{\partial q_\alpha^m}{\partial U_{is}^m}\right)_0 \left(\frac{\partial q_\beta^m}{\partial U_{is}^m}\right)_0 = \delta_{\alpha\beta} \quad \alpha = 1, 2, \dots, 6 \quad (9a)$$

$$G_{\alpha r} = \sum_{is} \left(\frac{\partial q_\alpha^m}{\partial U_{is}^m}\right)_0 \left(\frac{\partial q_r^m}{\partial U_{is}^m}\right)_0 = 0 \quad \alpha = 1, 2, \dots, 6 \quad (9b)$$

$$r = 1, 2, \dots, (3N - 6)$$

Emlékeztetünk arra, hogy a reciprok térben, az eddig használt lineáris koordináták esetében, a metrikus tenzor elemei éppen a Wilson-féle  $G$  mátrix elemei (6), amely a kinetikus energia mátrix inverze. A mátrix ezáltal blokk-diagonális alakú. Nem nehéz megmutatni, hogy a (9b) egyenlet minden  $r$ -re a Malhot—Ferigle-féle [3] belső koordinátákra vonatkozó feltételeknek felel meg, amely az esetünkben az  $R_p^m$ -bázist a következőképpen egyszerűsíti:

$$\sum_t \left(\frac{\partial R_p^m}{\partial X_{is}^m}\right)_0 = 0$$

$$\sum_{is} \left(\frac{\partial R_p^m}{\partial X_{is}^m}\right)_0 \sum_t M_{st}^\alpha X_{it}^m = 0 \quad (10)$$

Másrészt a metrikus tenzorra vonatkozó feltételek a kovariáns komponensekre is felírhatók, és ekkor az egyenletrendszer, amely a (9b) párja lesz, épp a jól ismert Sayvetz-feltételt [4] fejezi ki. Ezáltal a metrikus tenzor teljesen meghatározott az elmozdulások terében, és a (4) és (5) egyenletek alapján



könnyen nyerhetők az erőállandók. Az erőállandók a belső és külső, független,  $q_a^m$  molekuláris elmozdulásokhoz tartoznak, amelyek a polimerlánc minden ismétlődési egységére érvényesek.

Mind ez ideig csak a  $V_C$ , láncon belüli potenciált vettük figyelembe és a módszer ezáltal csak az izolált láncmodellt alkalmazza. Szükséges lehet, hogy a láncok közötti kölcsönhatásokat is figyelembe vegyük olyan alkalmas  $V_I$  modell-potenciálfüggvény segítségével, amelynek alakját ismertnek tételezzük fel. Ez esetben a potenciál a teljes kristályra (polimerre):

$$V_T = V_C + V_I \quad (11)$$

alakú lesz, ahol  $V_C$ -t a korábbiakban már erőállandók felhasználásával felírtuk,  $V_I$ -t pedig egy olyan függvényhez rendeljük, amely a két-két különböző polimerlánc, két, különböző ismétlődési egységének két atomja közötti valamennyi távolságot leírja. Így:

$$V_I = \sum_k f_k(r_k) \quad (12)$$

ahol  $r_k$  egy ilyen atom-atom távolság, s az összegzés valamennyi nem kötő atom-atom távolságra kiterjed.  $f_k$ -ban a  $k$  indexet használjuk, hiszen rendszerint paraméteres alakú szemiempirikus függvényeket vesznek hasonló esetben figyelembe, amelyben a paraméterek az érintett atom-párokra specifikusak. Azzal a feltétellel, hogy  $V_T$ -nek minimuma van, ha a kristály a kezdeti — egyensúlyi — konfigurációban van, felírható:

$$\left( \frac{\partial V_T}{\partial q_a^{\mu m}} \right)_0 = 0 \quad \text{minden } a\text{-ra, } m\text{-re, } \mu\text{-re,} \quad (13)$$

ahol a  $\mu$  felsőindex az  $m$ -edik cellában az ismétlődési egységek azonosítására szolgál. Az egyensúlyi feltételek

$$\left( \frac{\partial V_T}{\partial U_{is}^{\mu m}} \right)_0 = \left( \frac{\partial V_C}{\partial U_{is}^{\mu m}} \right)_0 + \left( \frac{\partial V_I}{\partial U_{is}^{\mu m}} \right)_0 = 0 \quad (14)$$

alakba is írhatók, minthogy a  $q_a^{\mu m}$  egyenesvonalú elmozdulások metrikus tenzora teljesen meghatározott. A (14) egyenlet az ismeretlen  $V_C$  függvény első deriváltjának  $V_I$  segítségével történő formális definíciójához vezet:

$$\left( \frac{\partial V_C}{\partial U_{is}^{\mu m}} \right)_0 = - \left( \frac{\partial V_I}{\partial U_{is}^{\mu m}} \right)_0 = - \sum_k f'_k \left( \frac{\partial r_k}{\partial U_{is}^{\mu m}} \right)_0, \quad (15)$$

ahol  $f'_k = (\partial f_k / \partial r_k)$ . Minden ismétlődési egységben a független elmozdulásokhoz tartozó erőállandókat a (4) egyenlet adja, ezekhez azonban a láncközi potenciál figyelembe vétele miatt a következő kölcsönhatási tagokat kell adni:

$$\left( \frac{\partial^2 V_I}{\partial q_a^{\mu m} \partial q_b^{\nu n}} \right)_0 = \sum_{is} \sum_{jt} \left( \frac{\partial U_{is}^{\mu m}}{\partial q_a^{\mu m}} \right)_0 \left( \frac{\partial U_{jt}^{\nu n}}{\partial q_b^{\nu n}} \right)_0 \left[ \sum_k f''_k \left( \frac{\partial r_k}{\partial U_{is}^{\mu m}} \right)_0 \left( \frac{\partial r_k}{\partial U_{jt}^{\nu n}} \right)_0 \right] \quad (16)$$

A (16) egyenletben szereplő  $f''_k$  értékek a  $V_I$  potenciál  $r_k$ -k szerinti, második deriváltjai az egyensúlyban,  $q_a^{\mu m}$  a  $3N$  koordináta bármelyikét jelölheti a  $(\mu m)$  ismétlődési egységben; a  $V_C$  potenciál hatása nyilvánvalóan zérus az olyan erőállandókra, amelyekre  $\mu \neq \nu$ .

A (16) egyenlet alapján az erőállandókra a derékszögű koordináták terében történő elmozdulások segítségével is felírható a megfelelő kifejezés:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 V_I}{\partial U_a^{\mu m} \partial U_{jt}^{\nu n}} \right)_0 &= \sum_{ab} \left( \frac{\partial q_a^{\mu m}}{\partial U_{is}^{\mu m}} \right)_0 \left( \frac{\partial q_{jt}^{\nu n}}{\partial U_{jt}^{\nu n}} \right)_0 \left( \frac{\partial^2 V_I}{\partial q_a^{\mu m} \partial q_b^{\nu n}} \right)_0 = \\ &= \sum_k f''_k \left( \frac{\partial r_k}{\partial U_{is}^{\mu m}} \right)_0 \left( \frac{\partial r_k}{\partial U_{jt}^{\nu n}} \right)_0. \end{aligned} \quad (17)$$

A felírásához felhasználtuk az inverz tenzor-transzformáció szabályát és a  $\alpha_a^{\mu m}$  koordinátáknak egyenesvonalú, elmozdulásként történt definícióját.

A (17) egyenletben csak az  $f''_k$  másodrendű deriváltak szerepelnek és ez a képlet a más szerzők által használt képlettől — [2] és [5] — különbözik. Csak

$$\sum_k f'_k \left( \frac{\partial^2 r_k}{\partial U_{is}^{\mu m} \partial U_{jt}^{\nu n}} \right)_0 \quad (18)$$

típusú, külön additív tagot is tartalmaztak. Ezt a tagot a  $V_I$  Descartes-koordináták szerinti második deriváltjait tartalmazó kifejezéshez adták, s így a számítás során az  $f'_k$  első deriváltakat is figyelembe kellett venniük. Ez a módszer ezáltal minden  $r_k$  atom—atom kölcsönhatásra görbementi típusú, redundáns koordinátákat és egy, a lineáris  $q_a$  koordináták szerinti sorbafejtést definiál, annak ellenére, hogy a független elmozdulások e terében konzisztensen csak egyenesvonalú redundáns koordináták definiálhatók. Másfelől használhatók lennének  $q_a$  görbementi elmozdulások is, de ez esetben a teljes  $V_T$  potenciálhoz tartozó végső erőállandók kifejezéseiben egyéb — nem csupán a (18) típusú —  $s_i$  koordinátákat tartalmazó tagokat kellene felhasználni. Ez pedig a belső elmozdulásoknak az ismétlődési egység rotációjaitól független mennyiségekként történt definiálását befolyásolná; ennek tárgyalása azonban a jelen dolgozat kereteit meghaladja.

Vezessük be ezen a ponton a

$$Q_a^{\mu}(k) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n e^{2\pi i k \cdot R_n} \cdot q_a^{\mu n} \quad (19)$$

transzlációra szimmetrikus koordinátákat, amelyek a polimerláncához ténylegesen felhasznált koordináták lesznek. Ezek segítségével lehetőség nyílik az  $L$  elemi cellából álló kristály dinamikai problémájának olyan blokkokba történő osztására, amelyek dimenziója megfelel az elemi cella rezgési szabadsági fokainak. A  $k$  hullámvektor minden  $L$  eleméhez egy blokk tartozik.

A (19) egyenlet koordinátáinak függvényében a potenciális energia-mátrix elemei a következőképpen írhatók fel:

$$F \begin{pmatrix} b\nu \\ a\mu \end{pmatrix} = \left( \frac{\partial^2 V_T}{\partial Q_a^{\mu}(-k) \partial Q_b^{\nu}(k)} \right)_0 = \sum_n e^{-2\pi i k \cdot R_n} \left( \frac{\partial^2 V_T}{\partial q_a^{\mu m} \partial q_b^{\nu n}} \right)_0 \quad (20)$$

Ugyanakkor a  $G$  kinetikus energia-mátrix független  $k$ -től, minthogy a  $q^{\mu m}$  koordinátákat egy adott ismétlődési egységen belül definiáltuk. A rezgési

1. táblázat

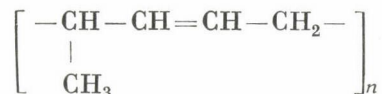
Izotaktikus 1,4-transz-polipentadién mért és számított rezgési frekvenciáinak összehasonlítása

Számított cisz	Mért	Számított csavart	Intermolekuláris tagokat figyelembe vevő számítás csavart láncokat tartalmazó kristályokra			
			A	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>
Egyszerű lánmodell						
3027	3025	3027	3034	3034	3034	3034
3009		3009	3011	3011	3011	3011
2961		2961	2963	2963	2966	2966
2961	2959	2961	2961	2961	2961	2961
2919	2920	2919	2926	2930	2926	2930
2903	2902	2904	2910	2909	2910	2909
2882	2874	2882	2886	2886	2882	2882
2844	2841	2845	2855	2851	2855	2851
1658	1660	1661	1662	1662	1662	1662
1460	1459	1460	1464	1470	1460	1470
1459	1456	1459	1459	1462	1460	1460
1437	1347	1347	1443	1459	1443	1459
1387	1374	1385	1387	1386	1387	1385
1357	1344	1352	1357	1353	1357	1353
1351	1320	1326	1330	1330	1330	1330
1279	1310	1315	1319	1317	1319	1317
1277	1294	1284	1289	1289	1289	1289
1261	1260	1261	1262	1266	1262	1266
1191	1168	1174	1178	1178	1178	1179
1157	1155	1157	1160	1159	1161	1161
1094	1109	1108	1110	1113	1110	1113
1075	1074	1090	1090	1092	1090	1092
1022	1022	1022	1023	1026	1023	1026
983	965	983	985	986	985	986
944	935	944	945	948	948	950
896	890	917	921	922	922	924
862	862	860	869	871	869	870
735	777	759	768	770	766	770
613	548	561	575	567	575	567
467	476	457	462	463	462	463
402	442	436	440	439	440	438
318	330	330	347	350	347	349
222	261	211	229	228	230	229
193	197	192	198	197	207	206
173		177	190	190	190	187
			76	90	68	89
			63	52	61	34
			24	11	25	16
			15			



frekvenciák és a sajátvektorok, amelyek a komplex, nem hermitikus  $GF$  mátrix diagonalizálásával számíthatók, ezáltal  $k$  függvényei lesznek.

A fentiekben leírt elmélet segítségével kapható eredmények jellemző példaként az izotaktikus 1,4-transz polipentadiénre



végzett végső számítások eredményét mutatják be. A polimer szerkezetét BASSI és munkatársai [6] írták le. A konformációs analízis egyszerű módszerei alapján a lánc kétféle konformációja lehetséges: a *cisz* és a *gauche* konformáció. Előbbit az jellemzi, hogy a metil-csoport a szomszédos kettőskötés síkjában van, míg az utóbbiban a metil-csoport a  $-\text{CH}-\text{CH}=\text{}$  egyes kötés körül  $120^\circ$ -kal elforgatott. A számításokat hasonló vegyületekről áthozott intramolekuláris potenciállal [7] és Buckingham-típusú intermolekuláris potenciállal végeztük, amely a potenciált a WILLIAMS [8] által megadott szemempirikus paraméterek segítségével írja le. Az atom—atom kölcsönhatásokat 600 pm-es tartományon belül vettük figyelembe. Az eredményeket az 1. táblázat mutatja.

A kísérleti frekvencia-értékeket a *cisz*- és a *gauche* alakra, az egyszeres láncmodellt felhasználó számítások eredményeivel, valamint a *gauche* alakra végzett olyan számítás eredményeivel hasonlítottuk össze, amelyben az intermolekuláris kölcsönhatásokat is figyelembe vettük. Az eredmények azt mutatják, hogy a polimer láncban a *gauche* konformáció alakul ki, hogy a számítások alapján nincs észlelhető felhasadás, ami a kísérleti adatokkal összhangban van, és hogy valamennyi rezgés a magasabb frekvenciák felé tolódik az intermolekuláris potenciálok hatására; mindazonáltal csak korlátozott számú rezgési frekvencia esetében nagyok az eltolódások.

### Összefoglalás

Kristályos, sztereoreguláris polimerek rezgési frekvenciáinak meghatározására használható elméleti módszert mutatunk be. Két modellt részletezünk; az első, az „izolált lánc modell” a láncok közötti kölcsönhatásokat nem veszi figyelembe, míg a másodikban e kölcsönhatásokat is modellezzük alkalmas potenciálfüggvények (atom—atom potenciálok). A rezgő polimerlánc dinamikai egyenletét lineáris koordináták segítségével írjuk fel. Az elmélet alkalmazását izotaktikus *transz*-1,4-polipentadién példáján szemléltetjük: ez esetben a rezgési analízis lehetővé tette, hogy eldöntsük, melyik a valószínű a polimerlánc két lehetséges konformációja közül.

### Summary

A theoretical treatment is presented for the determination of vibrational frequencies of stereoregular polymers in crystalline state. Two models are proposed, the first being an „isolated chain model” neglecting interchain interactions while in the second appropriate potential functions — atom-atom potentials — model these type of interactions, too. The dynamical equation of the vibrating chain is described in terms of linear coordinates. The application of

the theory is shown on the example of isotactic *trans*-1,4,-polypentadiene, where the vibrational analysis permitted to make a choice between two possible conformations of the [polymer chain.

## IRODALOM

1. E. B. WILSON, J. C. DECIUS, P. C. CROSS: Molecular vibration, McGraw-Hill (1955).
2. M. KOBAYASHI: J. Chem. Phys. **70** (1979) 4797.
3. R. J. MALHOT, S. M. FERIGLE: J. Chem. Phys. **22** (1954) 717.
4. A. SAYVETZ: J. Chem. Phys. **6** (1939) 383.
5. S. L. HSU, W. H. MOORE, S. KRIMM: J. Appl. Phys. **46** (1975) 4185.
6. I. W. BASSI, G. ALLEGRA, R. SCORDAMAGLIA: Macromolecules **4** (1971) 575.
7. N. NETO, C. DI LAURO: Eur. Polym. J. **3** (1967) 645.
8. D. E. WILLIAMS: J. Chem. Phys. **47** (1967) 4680.

Fordította:  
HARSÁNYI LÁSZLÓ





# TÖBB STACIONÁRIUS ÁLLAPOT ÉS HISZTERÉZIS FOLYAMATOS KEVERT REKATORBAN A CÉRIUMION BROMÁTOS OXIDÁCIÓJA SORÁN. A MODELLEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA A KÍSÉRLETEKKEL

KEDMA BAR-ELI<sup>+</sup>, WOLFGANG GEISELER\*

(<sup>+</sup>Department of Chemistry, Tel-Aviv University, Tel-Aviv, Israel;  
\*Institute of Technical Chemistry, Technical University, Berlin, Germany)

Érkezett: 1981. július 15-én

## Bevezetés

A cero ionok savas bromátos oxidációja, amely az oszcilláló Belouszov—Zsabotyinszkij reakció [1] egyik legfontosabb lépése, nagyon komplex reakció és különös kinetikai tulajdonságokat mutat [2]. E kinetikát már több kutató tanulmányozta [2, 3]. Valamennyi kísérletet kevert tankreaktorban folytatták. NOYES, FIELD és THOMPSON [3] részletes mechanizmust javasolt (NFT mechanizmus).

Legutóbb GEISELER és FÖLLNER [4] a reakciót folyamatos kevert reaktorban (FKR) tanulmányozták. Megfigyelték, hogy két különböző stabilis stacionárius állapot létezhet azonos bemenő paraméterek mellett. A rendszert megzavarva az vagy visszatér az eredeti stacionárius állapotba, vagy a másikba kerül. BAR-ELI és NOYES [5] megmutatták, hogy mindezen jelenségekről számot ad NFT mechanizmus BAR-ELI és NOYES [6] egy legutóbbi cikkükben megvizsgálták a rendszer elméletileg várható viselkedését különböző kísérleti körülmények között, és további lehetséges kísérletek eredményeire következtettek előzetesen. Részletes számítások azt mutatták, hogy a bistabil rendszer hiszterézis hurkon keresztül mehet át az egyik stacionárius állapotból a másikba. A hiszterézis határai, azaz a bistabilitás tartománya érzékenyen függ a mechanizmus sebességi állandóitól és a rendszer kényszerfeltételeitől. Értékes információ várható egy olyan tanulmánytól, ahol a hiszterézis határait mint a kényszerfeltételek függvényét vizsgáljuk. A számított és mért határok összehasonlítása olyan független vizsgálati eredményt szolgáltat, melynek alapján a sebességi állandó közelítések tovább finomíthatóak, esetleg maga a mechanizmus is igazolható vagy cáfolható.

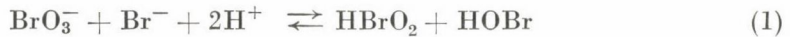
A jelen cikkben BAR-ELI és NOYES [5] kutatásait terjesztjük ki különféle kísérleti körülményekre. Összehasonlítjuk mind a megelőző, mind az

újonnan számolt értékeket a kísérleti eredményekkel, ellenőrizzük a hiszterézis határokat, és az NFT mechanizmust alátámasztó további bizonyítékokat nyújtunk. Továbbá pontossági határokat adunk néhány, a számításainkban szereplő sebességi állandóra nézve. Ugyancsak bemutatjuk hogyan lehet az NFT mechanizmust egy mindössze két változót tartalmazó modellel (egyszerűsített modell) leírni.

Bár az előrejelző ereje ennek a modellnek meglehetősen korlátozott a különféle közelítések miatt, a modell meglehetősen jól írja le a rendszer jellemző tulajdonságait, nevezetesen a bistabilitást, a hiszterézis tulajdonságot és dinamikát. A részletes modelltől eltérően viszont ez az egyszerűsített változat könnyen tanulmányozható jól megalapozott matematikai módszerekkel.

### A részletes mechanizmus és számítási módszer

Az NFT mechanizmus hét potenciálisan reverzibilis reakciót tartalmaz, melyekhez az alábbi sebességi állandókat rendelték 25 °C-on:



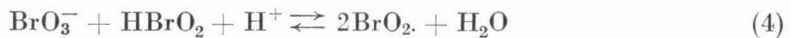
$$k_1 = 2,1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_{-1} = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



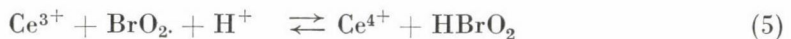
$$k_2 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad k_{-2} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



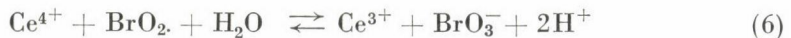
$$k_3 = 8 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad k_{-3} = 110 \text{ s}^{-1}$$



$$k_4 = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad k_{-4} = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_5 = 6,5 \times 10^5 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad k_{-5} = 2,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_6 = 9,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad k_{-6} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$$



$$k_7 = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad k_{-7} = 2 \times 10^{-10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

A sebességi állandókat úgy definiáltuk, hogy az oldószerként szereplő víz nem jelenik meg a sebességi egyenletekben, és egységnyi aktivitású. Az ezen egyenletekben szereplő mind a kilenc további kémiai komponensre nézve a kémiai

mechanizmus egy differenciálegyenletet eredményez. Minden egyes ilyen egyenlethez egy további tagot adtunk, amely a folyamatos kevert reaktorból való kiáramlást írja le.

Négy komponensről — a  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  és a  $\text{H}^+$ -ről — feltételeztük, hogy állandó sebességgel áramlanak a reaktorba, és azonnal elkeverednek, ahogyan ez a kísérletekben ténylegesen le is játszódott. Ezeknél a komponenseknél beáramlási tagokat is adtunk differenciálegyenleteikhez. A beáramlás és a kiáramlás sebességi állandóját  $k_0$  jelöli. Ez a mennyiség  $T^{-1}$ -el egyenlő, ahol „ $T$ ” a tartozkodási idő a folyamatos kevert reaktorban. Az így nyert „stiff” differenciálegyenletrendszer Gear [17] módszerével numerikusan oldottuk meg. A  $dc_i/dt = 0$  egyenletrendszerre így nyert közelítésekből pedig Newton módszerével határoztuk meg azon koncentrációkat, ahol  $\dot{c}_i = 0$ . Ha csak a hisztérezis határokra volt szükség úgy bármelyik stacionárius állapot (SS) kiszámításával indítottunk. Utána az egyik kényszerfeltételt olyan lassan kezdtük változtatni, hogy ugyanabban a stacionárius állapotban maradjunk. Amikor a határt elértük a megoldás hirtelen egy egészen más stacionárius állapotba ugrik át. A kényszerfeltételek elegendő lassú változtatása ugyanazt az eredményt adja, mint a pontról pontra történő számítás.

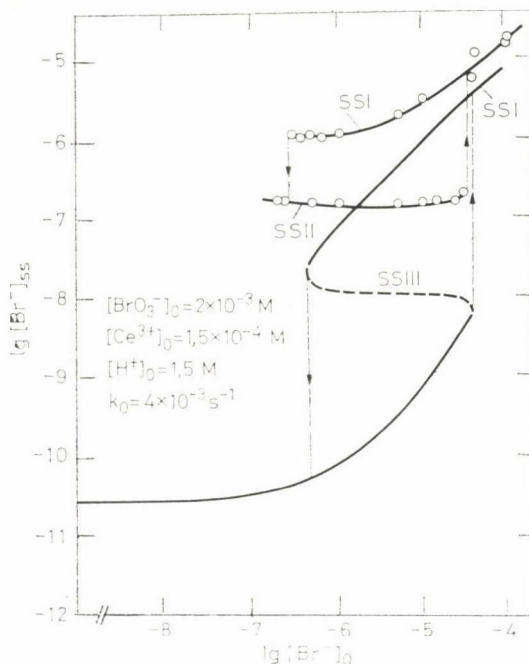
### *Kísérleti rész*

A kísérleti berendezést és az eljárás részleteit másutt már leírtuk [4, 7]. A rendszer külső paraméterei, illetve kényszerfeltételei a  $[\text{BrO}_3^-]_0$ ,  $[\text{Br}^-]_0$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0$  és  $[\text{H}^+]_0$  befolyó koncentrációk, valamint  $k_0$  és a hőmérséklet. A hőmérsékletet állandóan 25 °C-on tartottuk valamennyi kísérletben. A bromidion koncentráció változásait egy bromidion szelektív elektród (ORION Research Inc.) potenciáljának regisztrálásával követtük nyomon. Referencia elektródként higany-higany-szulfát-telített káliumszulfát (Metrohm AG) elektródát használtunk.

### *Számítási és kísérleti eredmények*

Az 1. ábra a számított és mért stacionárius bromidkoncentráció hisztérezis görbéket mutatja mint a befolyó bromidkoncentráció függvényét. A többi kényszerfeltétel értéke állandó volt, és a GEISELER és FÖLLNER [4] által alkalmazott kísérleti eredményeknek megfelelően voltak megválasztva. A stacionárius állapotokban ténylegesen mért bromid koncentrációk különböznek a számított értékektől a mérési módszernek tulajdoníthatóan, de a hisztérezis határoknál ez az eltérés lényegtelen. Valóban a mért és számított határok igen jó egyezést mutatnak. A kísérleti hibán belül ugyanezen határokat kaptuk Pt elektród használata esetén is, ami a kísérleti módszer helyességét bizonyítja. Mind a számított és mind a mért eredmények tisztán mutatják





1. ábra. Mért és számított hiszterézis hurkok  $\lg[\text{Br}^-]_{\text{ss}}$  kontra  $\lg[\text{Br}^-]_0$ . A folytonos vonal a stabil SSI és SSII stacionárius állapotok számított értékeit mutatja. A pontokat tartalmazó vonal a mért SSI és SSII stacionárius állapotokat jelzi. A többi kényszerfeltételek a következők voltak:  $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . A nyilak az egyik stacionárius állapotból a másikba való átmenet irányát jelzik.

két stabil stacionárius állapot létét (SSI és SSII). Ezek között helyezkedik el egy instabil stacionárius állapot (SSIII), melyet csak számítással lehet meghatározni. Ez utóbbi ugyanis instabil állapot lévén kísérletileg nem jelentkezik.

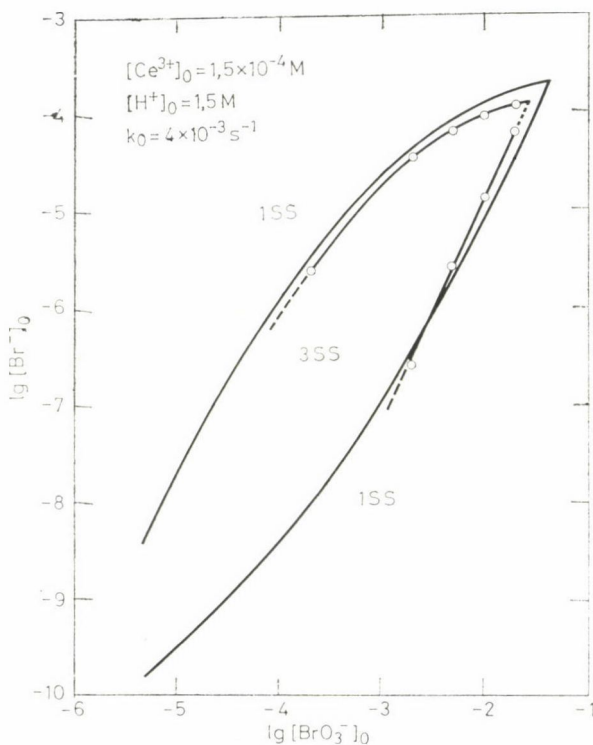
A 2. ábra a hiszterézis határok mért és számított értékeit mutatja  $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$ , és  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  értékekre változó  $[\text{BrO}_3^-]$  és  $[\text{Br}^-]_0$  értékek mellett. Ezen határok egy tartományt fognak körül, melyen belül a rendszer bistabil. Ezen „rögbilabda” alakú tartományon belül három stacionárius állapot létezik (2 stabil és 1 instabil), míg e tartományon kívül csak egy stacionárius állapot van. Az egyezés ismét igen jó.

Ahogy a bromát befolyó koncentrációja nő, a bistabilitás tartománya elkeskenyedik, és végül eltűnik. Ez a viselkedés a 3. ábrán látható, ahol a mért hiszterézis hurkokat ábrázoltuk a  $[\text{BrO}_3^-]$  három különböző értéke esetén. Ha  $[\text{BrO}_3^-]_0 > 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   $[\text{Br}^-]_0$  változtatása a  $[\text{Br}^-]_{\text{ss}}$  stacionárius bromid-szint értékében csak folytonos változást okoz minden hiszterézis nélkül. Ez tulajdonképpen a felső és alsó görbe összeolvadását jelenti, ahogy az az ábrán látható. Hasonló összeolvadás fog megjelenni természetesen az igen kis  $[\text{BrO}_3^-]$  értékeknél. A kényszerfeltételnek ezen értékei azonban jóval a kísérleti meg-

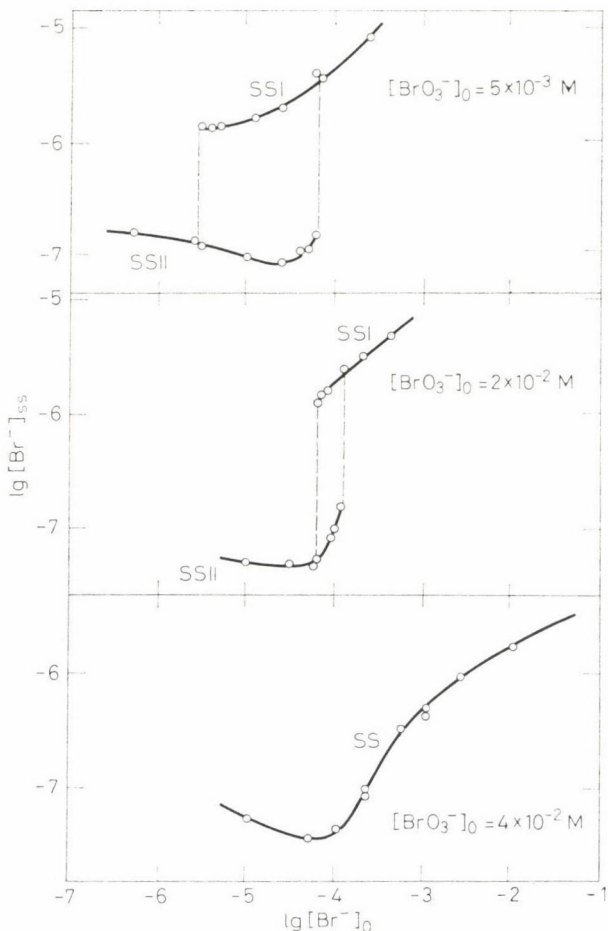
valósíthatóság határa alatt vannak, és ezért ebben a tartományban nem végeztünk számításokat.

Mivel öt kényszerparaméterünk van  $k_0$ ,  $[\text{BrO}_3^-]_0$ ,  $[\text{Br}^-]_0$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0$  és  $[\text{H}^+]_0$ , így bármely kettő esetében mérhetjük a hiszterézis határait, miközben a többi hármat állandó értéken tartjuk. A 4. ábra az így nyerhető ötdimenziós „rögbilabda” néhány kétdimenziós vetületét mutatja.

A számított és mért adatok általában jó egyezést mutatnak. Néhány eltérés azonban előfordul a kénsav kontra bromidion (F) és a kénsav kontra tartózkodási idő (D) kényszerparaméter alterekben. Ezen esetekben az aktivitási koefficiensek változásai eléggé jelentős változást okozhatnak a sebességi állandókban, melyről modellünk nem tud számot adni. Jelenleg nem tudjuk magyarázni az alsó hiszterézis határ erős eltérését a számított értéktől a cerium(III) ion kontra bromidion altérben (E). Más helyütt az eltérések csak a bistabilitás határainál jelentkeznek. Ezekben az esetekben az a tendencia mutatkozik, hogy a kísérleti értékek gyorsabban közelednek egymáshoz mint a számítottak. Ez legjobban a 2. ábrán látható.



2. ábra. A többszörös stacionárius állapotok tartománya a  $\lg [\text{Br}^-]_0$  kontra  $\lg [\text{BrO}_3^-]_0$  síkban, ahogyan az a számított és mért hiszterézis határokból nyerhető. A további kényszerfeltételek:  $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .  
— Folytonos vonal — számított határok, pontokat tartalmazó vonal — mért határok



3. ábra. Különböző  $[\text{BrO}_3^-]_0$  értékeknél mért hiszterézishurkok. A további kényszerfeltételek:  $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

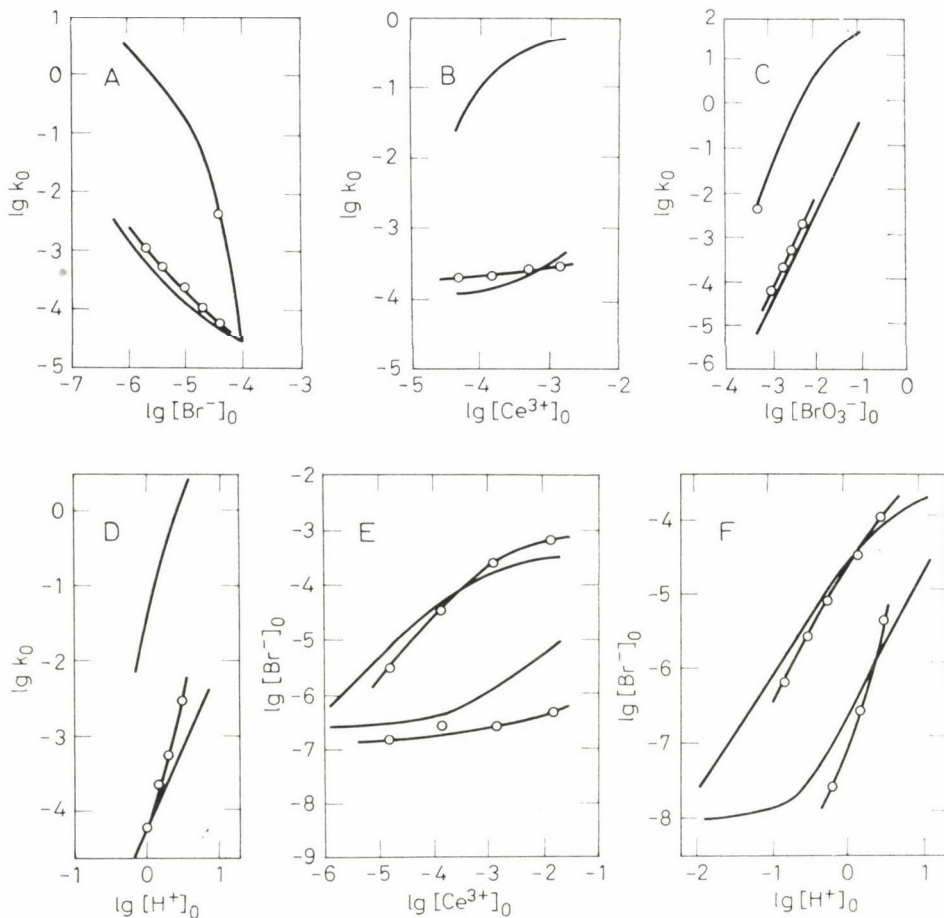
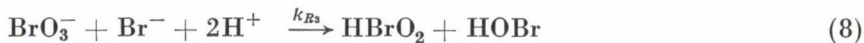
Az előbbieken nyert számított értékek csak az (1)–(7) reakciók sebességi állandóitól függenek. Néhányukat korábban kinetikai és termodinamikai megfontolások [3] révén nyerték, míg másokat közvetlenül mérték. A mért és számított adatok egyezése azt bizonyítja, hogy a mechanizmus alapvetően helyes, és a sebességi állandóknak csak kisebb módosítása szükséges a tökéletesítéshez. Természetesen csak azon sebességi állandók módosítása lehetséges, melyek a legjobban befolyásolják a hiszterézis határokat.

A termodinamikai korlátokat figyelembevéve, úgy találjuk, hogy a fenti értelemben érzékeny sebességi állandók valószínűleg egy kettes faktoron belül helyezesek, vagy még ennél is közelebb esnek a valóságos értékhez.



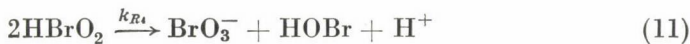
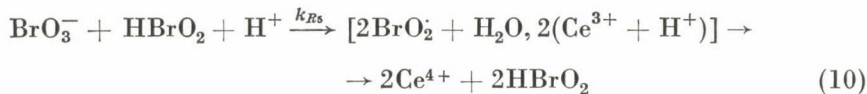
## Az egyszerűsített modell és az eredmények összehasonlítása

Ahogy azt már másutt megmutattuk [4] a teljes NFT mechanizmust redukálni lehet úgy, hogy a kinetika négy lényegi reakciólépéssel leírható legyen:



4. ábra. A többszörös stacionárius állapotok tartománya különböző síkokban, rögzített kényszerfeltételek mellett

- (A)  $[\text{Br}]_0 - k_0$  sík;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$   
 (B)  $[\text{Ce}^{3+}]_0 - k_0$  sík;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$   
 (C)  $[\text{BrO}_3^-]_0 - k_0$  sík;  $[\text{Br}^-]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$   
 (D)  $[\text{H}^+]_0 - k_0$  sík;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   
 (E)  $[\text{Ce}^{3+}]_0 - [\text{Br}^-]_0$  sík;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$ ,  $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 (F)  $[\text{H}^+]_0 - [\text{Br}^-]_0$  sík;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  
 $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$



a 25 °C-on érvényes alábbi sebességi állandókkal:

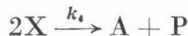
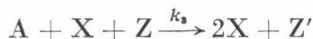
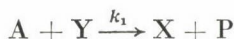
$$k_{R3} = 2,1 \text{ M}^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{R2} = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{R5} = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{R4} = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

A (10) reakció autokatalitikus és konszekutív. Az első lépés a sebességmegszabó a teljes autokatalitikus reakcióra nézve. Megfelelő rövidítéseket bevezetve egyszerű reakciósémát nyerünk



ahol  $\text{A} = \text{BrO}_3^-$ ,  $\text{P} = \text{HOBr}$ ,  $\text{X} = \text{HBrO}_2$ ,  $\text{Y} = \text{Br}^-$ ,  $\text{Z} = 2\text{Ce}^{3+}$  és  $\text{Z}' = 2\text{Ce}^{4+}$ . Az új sebességi állandókat az alábbi kifejezések határozzák meg:

$$k_1 = k_{R3}[\text{H}^+]^2$$

$$k_2 = k_{R2}[\text{H}^+]$$

$$k_3 = k_{R5}[\text{H}^+]$$

$$k_4 = k_{R4}$$

Mivel a reakciókat irreverzibilisnek tekintjük, és a savasság okozta hatásokat a sebességi állandókba olvasztjuk, így ebből a sémából egy stiff típusú differenciálegyenlet rendszert vezethetünk le, amely csak négy változót tartalmaz, nevezetesen A, X, Y és Z-t, melyek a bromát, brómosav, a bromid és cerium(III) ion koncentrációt jelölik. A differenciálegyenlet rendszer

$$\frac{dX}{dT} = k_1 AY - k_2 XY + k_3 AX - 2k_4 X^2 - k_0 X \quad (12)$$

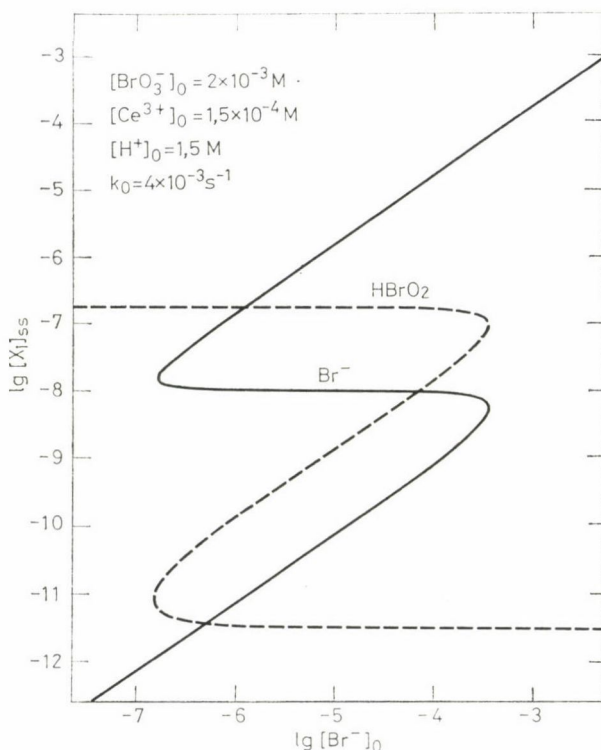
$$\frac{dY}{dT} = -k_1 AY - k_2 XY + k_0(Y^0 - Y) \quad (13)$$

$$\frac{dZ}{dT} = 2k_3AXZ + k_0(Z^0 - Z) \quad (14)$$

ismét további tagokat foglal magába, melyek a folyamatos kevert reaktor anyagáramait reprezentálják:  $k_0(c_i^0 - c_i)$ . További egyszerűsítésre nyílik lehetőség, ha feltételezzük, hogy a bromát koncentráció — mivel a bromát nagy feleslegben van jelen — megegyezik a befolyó koncentrációval. Más szóval  $A = A_0$  és ezért az  $A$  változásait leíró differenciálegyenletet elhagyjuk. Az egyenletrendszer közelebbről megvizsgálva kiderül, hogy a  $Z$ -re érvényes differenciálegyenlet integrálható, ha az  $X(T)$  megoldás ismeretes. Így tehát a differenciálegyenlet-rendszer az alábbi kétváltozós rendszerré redukálódik

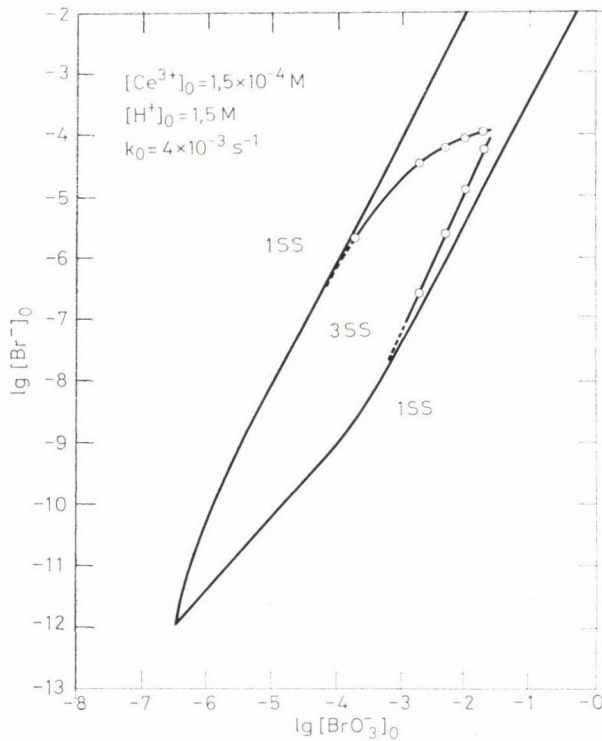
$$\frac{dX}{dT} = k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2 - k_0X = F(X, Y) \quad (16)$$

$$\frac{dY}{dT} = -k_1AX - k_2XY + k_0(Y^0 - Y) = G(X, Y) \quad (15)$$



5. ábra. A  $\text{HBrO}_2$  és a  $\text{Br}^-$  stacionárius koncentrációinak változása a  $[\text{Br}^-]_0$  betáplálási bromidkoncentráció függvényében. A további kényszerparaméterek a következők voltak:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$ ,  $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Egyszerűsített modell





6. ábra. A többszörös stacionárius állapotok tartománya a  $\log [\text{Br}^-]_0 - \log [\text{BrO}_3^-]_0$  síkban, ahogyan az a számított és mért hiszterézis határokból nyerhető. A további kényszerparaméterek a következők voltak:  $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Folyamatos vonal: számított határok. Pontokat tartalmazó vonal: mért határok. Egyszerűsített modell

Ilyen rendszert pedig jól megalapozott matematikai módszerekkel analizálhatunk. Mivel minket a stacionárius állapotok érdekelnek, először meghatározzuk az izoklina egyenletét. Az izoklinát úgy kapjuk, hogy a  $G(X, Y)$  függvényt  $F(X, Y)$ -nal osztjuk, ezen hányadost egy állandóval egyenlővé téve nyerjük egy izoklina egyenletét

$$\frac{dY}{dX} = \frac{-k_1 AY - k_2 XY + k_0(Y^0 - Y)}{k_1 AY - k_2 XY + k_3 AX - 2k_4 X^2 - k_0 X} \quad (17)$$

Mivel  $G(X, Y)$  és  $F(X, Y)$  nem függ explicit módon az időtől, a „T” időt ezzel az eljárással elimináltuk. Ezen egyenlet megoldása trajektóriákat határoz meg az  $X, Y$  fázissíkban. Az izoklinák metszéspontja pedig a rendszer stacionárius állapotait reprezentálja. Ezeket a nullklinákkal könnyen számíthatjuk, mely nullklinák az izoklina általános egyenletéből származtathatók

$$I_0 \text{ nullklina } (dY/dT = 0): \quad Y = \frac{k_0 Y^0}{k_1 A + k_0 + k_2 X} \quad (18)$$

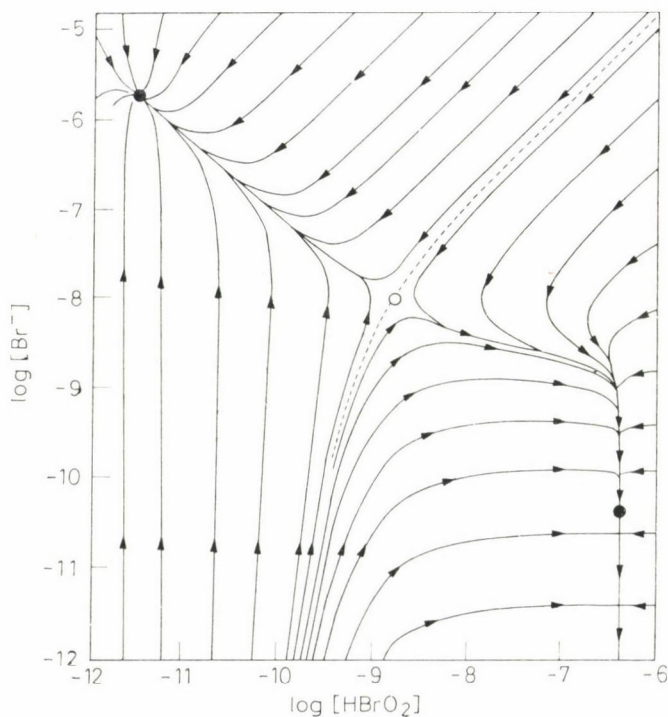
$$\text{I nullklina (dX/dT = 0): } Y = \frac{2k_4 X^2 - (k_3 A - k_0) X}{k_1 A - k_2 X} \quad (19)$$

Mindkét egyenlet hiperbolát jellemez. Amikor ezen nullklinák metszéspontjait számítjuk, a következő köbös egyenletet kapjuk:

$$X^3 - \frac{k_2(k_3 A - k_0) - 2k_4(k_1 A + k_0)}{2k_2 k_4} X^2 + \frac{k_0 k_2 Y^0 - (k_3 A - k_0)(k_1 A + k_0) X - \frac{k_0 k_1 A Y^0}{2k_2 k_4}}{2k_2 k_4} = 0 \quad (20)$$

Az együtthatók előjelrendjéből (+ - + -) levonhatjuk azt a következtetést, hogy a fizikailag értelmezhető pozitív síknegyedben három stacionárius állapot létezhet feltéve, hogy a  $k_0$  és  $Y^0$  paramétereket megfelelően választottuk.

Valóban a rendszer tényleges paramétereivel és kényszereivel az  $X$  három stacionárius megoldását számíthatjuk ki a befolyó bromidkoncentráció kényszerfeltételének adott értéke mellett. A számított eredményeket az 5. ábrán



7. ábra. Az egyszerűsített modell trajektóriái a  $\log [\text{Br}^-] - \log [\text{HBrO}_2]$  síkban. A további kényszerfeltételek a következők voltak:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  és  $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

mutatjuk be. Az  $Y$  értéket a nullklina egyenlettel számítottuk. A görbék általános kinézete jól emlékeztet a részletes modelltől nyert megfelelő görbékére [6]. Az  $X$  görbe  $z$ -alakú és a stacionárius koncentrációk függetlenek a bromid befolyástól. Másrészt az  $Y$  görbe  $s$ -alakú és stacionárius koncentrációk lineárisan függenek a  $[Br^-]_0$  kényszerfeltételtől. Az instabil stacionárius állapot, SSIII, azonban független  $[Br^-]_0$ -tól. Így az egyszerűsített modell is számot ad a hiszterézis-tulajdonságról, és a hiszterézis görbe határai tűrhetően egyeznek a mért eredményekkel.

A (20) egyenlet diszkriminánsából — mely  $Y^0$ -ra nézve köbös kifejezés — különböző  $A$  értékekre (azaz bromát koncentrációkra) számíthatjuk a hiszterézis határait. Ezen határokat a  $[Br^-]_0$  kontra  $[BrO_3^-]_0$  síkban ábrázolva megkapjuk a bistabilitás tartományát, ahogyan az a 6. ábrán látható. A számított és mért adatok meglehetősen jól egyeznek kis bromát koncentrációk esetén.  $2 \cdot 10^3$  M-nál nagyobb bromát koncentrációkra azonban a modell téved és a tartomány felső határát nem mutatja meg. Ez a kísérleti tényeknek ellentmond és a túlegyszerűsítés következménye.

„A” állandó értéke mellett számítani tudtuk a (20) egyenletből a bistabilitás tartományát a  $k_0$  kontra  $[Br^-]_0$  kényszerfeltételek síkjában. Ekkor olyan tartományt kapunk, amely a részletes modelléhez hasonló („A” kép a 4. ábrán. A „rögbilabda” azonban némileg szélesebb).

A modell dinamikai viselkedését a (15)–(16) egyenlet numerikus integrálásával számítottuk. A kinetikát így meglehetősen jól lehet leírni, bár különleges hatásokról nem ad számot. A 7. ábra a (15)–(16) rendszer számított trajektóriáit mutatja a  $HBrO_2$  kontra  $Br^-$  síkban. A trajektóriák olyan nem stacionárius állapotokat képviselnek, melyek mentén a rendszer a stabil stacionárius állapotok felé közelít. Mindkét stabil stacionárius állapot csomópont. Ezeket egy szeparatrix (választóvonal) választja el, amely átmege a harmadik stacionárius állapoton. Ez az állapot instabil és nyeregpon. Az egyik stacionárius állapotból a másikba való bármely átmenet olyan perturbációt igényel [4], amely a rendszert túllendíti a szeparatrixon (küszöb feletti perturbációk). Egyébként a rendszer visszatér az eredeti stacionárius állapotba (küszöb alatti perturbációk).

### Összefoglalás

Számítási eredményeket közlünk a cero ion folyamatos kevert reaktoros bromátos oxidációjára egy részletes és egy egyszerűsített modell alapján. Az egyszerűsített modell jó egyezést ad a kísérleti eredményekkel a rendszer jellemző vonásait és dinamikáját illetően, nevezetesen bistabilitást és hiszterézist mutat. Másrészt viszont előrejelző képessége korlátozott a különféle közelítések és egyszerűsítések folyamánként.

A részletes modell előrejelző képessége igen jó. A publikált számítások a korábbi eredmények kiterjesztését jelentik és sok mérési részletéről híven adnak számot. Ezt oly sikeresen teszik, hogy evvel az NFT mechanizmus iránti bizalmat is tovább növelik.



## Summary

We have reported computational results both from a simplified and a detailed model for the stirred flow oxidation of cerous ion by bromate. The simplified model provides good agreement with experimental results regarding the characteristic features of the system, namely bistability, hysteresis behavior, and dynamics. On the other hand its predictive power is restricted as a consequence of several assumptions and simplifications.

The predictive abilities of the detailed model is remarkably good. The calculations reported represent an extension of earlier results and reproduce a wealth of measured details. They do it so successfully as to give further confidence to the NFT mechanism.

## IRODALOM

1. B. P. BELOUSOV: Sb. Referat. Radiats. Med., 1958; Medgiz, Moscow, 145 (1959)  
A. M. ZHABOTINSKII: Biofizika **9**, 306 (1964)  
A. M. ZHABOTINSKII: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **157**, 392 (1964)  
R. J. FIELD, E. KÖRÖS, R. M. NOYES: J. Am. Chem. Soc., **94**, 8649 (1972).
2. V. A. VAVILIN, A. M. ZHABOTINSKII: Kinet. Katal. **10**, 83 (1969)  
G. J. KASPEREK, T. C. BRUCE: Inorg. Chem., **10**, 382 (1971)  
R. C. THOMPSON: J. Am. Chem. Soc. **93**, 7315 (1971)  
C. HERBO, G. SCHMITZ, M. VAN GLABBEKE: Can. J. Chem., **54**, 2628 (1976)  
S. BARKIN, M. BIXON, R. M. NOYES, K. BAR-ELI: Int. J. Chem. Kinet., **9**, 841 (1977).
3. R. M. NOYES, R. J. FIELD, R. C. THOMPSON: J. Am. Chem. Soc., **93**, 7315 (1971).
4. W. GEISLER, H. H. FÖLLNER: Biophys. Chem., **6**, 107 (1977).
5. K. BAR-ELI, R. M. NOYES: J. Phys. Chem., **81**, 1988 (1977).
6. K. BAR-ELI, R. M. NOYES: J. Phys. Chem., **82**, 1352 (1978).
7. W. GEISELER, K. BAR-ELI: J. Phys. Chem., In press.

Fordította:  
NOSZTICIUS ZOLTÁN



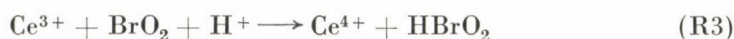
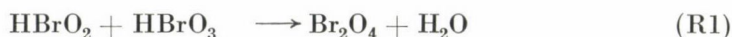
## A $\text{BrO}_2$ MINT A BELOUSZOV—ZSABOTYINSZKIJ REAKCIÓ KÖZTITERMÉKE

H. D. FÖRSTERLING, H. J. LAMBERZ, H. SCHREIBER, W. ZITTLAU

(*Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg, W. Germany*)

Érkezett: 1981. július 15-én

A FIELD, KŐRÖS és NOYES [1] (FKN) az általuk javasolt reakciósémában a  $\text{BrO}_2$ -ot a Belouszov—Zsabotyinszkij reakció fontos köztitermékének tekintik. Spektroszkópiai úton ki tudtuk mutatni a  $\text{BrO}_2$ -ot az oszcilláló rendszerben [3], valamint az alábbi szervesetlen reakcióban [4, 5, 6]:



### Kísérleti eredmények

#### *Az oszcilláló rendszer*

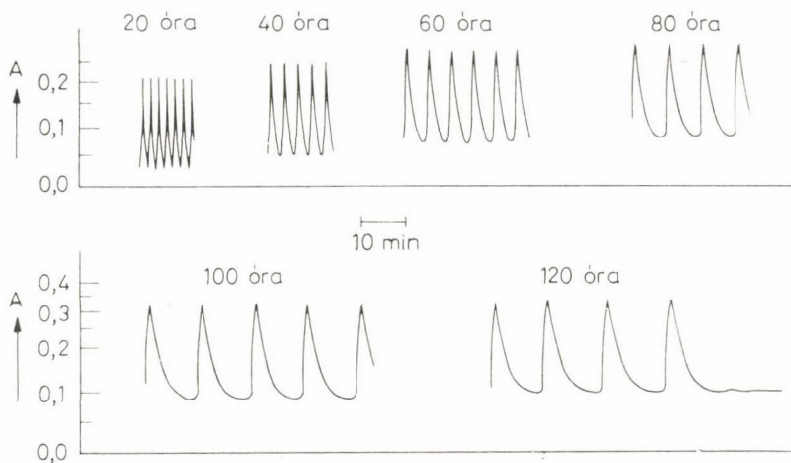
Egy zárt oszcilláló rendszert (összetétele  $[\text{Ce}^{4+}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{BrO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$ ,  $[\text{malonsav}] = 1 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ )  $200 \text{ cm}^3$ -es reakcióedényben  $20^\circ\text{C}$ -ra termosztáltunk, és mágneses keverővel kevertünk. A cérium oldat befecskendezése előtt fél órán keresztül nitrogént buborékkoltattunk át az oldaton; a reakció indítása után nitrogénáramot vezettünk el az oldat felszíne felett, hogy az oxigént távartartsuk a reakcióelegytől. Ilyen viszonyok között kb. 100 órán át stabil oszcillációkat kaptunk (1. ábra).

Az oszcillációkat spektroszkópiai úton követtük. A  $345\text{--}400$  nanométeres tartományban az abszorpció változásokat kétsugármenetes spektrofotométerrel (Beckman ACTA III) mértük; a  $400\text{--}600$  nm-es tartományban azonban a jel/zaj viszonyt a kéthullámhosszas technikával [3] kellett javítani.

#### *345–400 nm-es tartomány*

Az oszcilláló rendszerben az abszorbancia változások  $\Delta A$  amplitúdóját rögzített hullámhosszakon mértük. A kísérlet során az oszcillációs amplitúdók nem voltak állandóak, hanem az idővel lassan nőttek (2. ábra). Ez ok miatt





1. ábra. Egy oszcilláló rendszer A abszorbanciája  $\lambda = 400$  nm hullámhossznál (összetétel  $[\text{Ce}^{4+}] = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{BrO}_3^-] = 0,1$  M,  $[\text{malonsav}] = 0,1\text{M}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$  mint az idő függvénye 20, 40, 60, 80, 100 és 120 órával a reakció kezdete után. A hőmérséklet  $20^\circ\text{C}$  az optikai úthossz 10 cm. Az oxigén elimináció  $\text{N}_2$  árammal történt

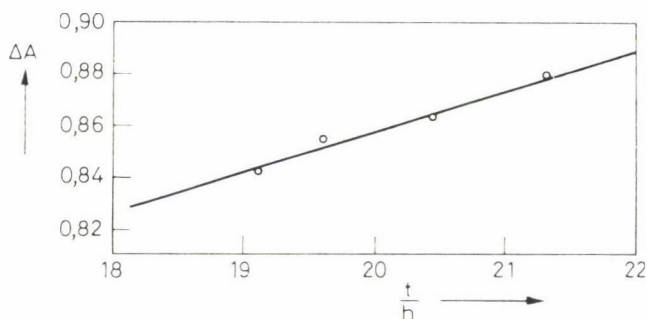
$\Delta A_0$  interpolált értékeket vettünk a  $t_0$  időpontban ( $t_0 = 20$  óra a reakció indításától számítva) az időfüggés görbéi alapján és kiszámoltuk a  $\Delta A_{\text{rel}}$  relatív értékeket

$$\Delta A_{\text{rel}} = \frac{\Delta A_{0,\lambda}}{\Delta A_{0,400}} \quad (1)$$

ahol  $\Delta A_{0,\lambda} = A_0$  a  $\lambda$  hullámhosszon,

$\Delta A_{0,400} = A_0$  a 400 nm-es hullámhosszon.

Az eredményeket az 1. táblázat 2. oszlopában tüntettük fel.



2. ábra. Egy oszcilláló rendszer  $\Delta A$  oszcillációs amplitúdói  $\lambda = 345$  nm hullámhossznál (összetétel:  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{NaBrO}_3] = 0,1$  M,  $[\text{malonsav}] = 0,1\text{M}$   $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1\text{M}$ ) mint az idő függvénye. A hőmérséklet  $20^\circ\text{C}$ , az optikai úthossz 10 cm. Az időskála zéruspontja a reakció kezdetének időpillanata

## I. táblázat

Az oszcilláló rendszer  $\Delta A_{\text{rel}}$  relatív abszorbanca változásai (1. egyenlet) és egy savas  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  oldat  $A_{\text{rel}}$  relatív abszorbancaja (2. egyenlet)

A hőmérséklet  $20^\circ\text{C}$  az optikai úthossz  $10\text{ cm}$ . Az oszcilláló rendszer összetétele:  
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{NaBrO}_3] = 0,1\text{ M}$ ,  $[\text{malonsav}] = 0,1\text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1\text{ M}$ .  
 A  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  spektrumot  $1\text{ M}$ -os kénsavban vettük fel

$\frac{\lambda}{\text{nm}}$	$\Delta A_{\text{rel}}$	$A_{\text{rel}}$	$\frac{\Delta A_{\text{rel}}}{A_{\text{rel}}}$
400	1,00	1,00	1,00
385	1,75	1,74	1,01
370	2,71	2,69	1,01
357	3,73	3,75	1,00
345	4,83	4,83	1,00

Továbbá felvettük a  $\text{Ce}^{4+}$  spektrumát, úgyhogy  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$   $1\text{ M}$ -os kénsavas oldatának abszorbancaját mértük ugyanazon hullámhosszakon, mint az oszcilláló rendszer esetében. A  $\text{Ce}^{4+}$  koncentráció alkalmas megválasztásával ( $2,4 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$ ) az  $A$  abszorbanca  $400\text{ nm}$ -en  $\Delta A_{0,400}$ -al egyenlővé tehető.

Az  $A_{\text{rel}}$  relatív értékeket

$$A_{\text{rel}} = \frac{A_\lambda}{A_{400}} \quad (2)$$

(1. táblázat 3. oszlop) a  $\Delta A_{\text{rel}}$  értékekkel hasonlítottuk össze úgy, hogy a  $\Delta A_{\text{rel}}/A_{\text{rel}}$  hányadost számítottuk. Az 1. táblázat 4. oszlopából világosan látható, hogy ez a hányados  $1,00$ -el egyenlő  $1\%$ -os kísérleti hibahatáron belül.

Ez az eredmény ellentmondani látszik VIDAL, ROUX és ROSSI [7] kísérleti eredményeinek, miszerint az ő oszcilláló rendszerükben a  $400\text{ nm}$ -en mért abszorbanca változások  $10\%$ -kal nagyobbak voltak, mint a  $\text{Ce}^{4+}$  spektrum alapján számítottak. A szerzők arra a következtetésre jutnak, hogy ez az eltérés a  $\text{Br}_2$  oszcillációjának tulajdonítható; ebből az eltérésből számítják a  $\text{Br}_2$ -koncentráció maximumokat, melyek a  $\text{Ce}^{4+}$ -koncentráció maximumokkal azonos nagyságrendbe esnek. Mivel az általuk vizsgált rendszerben a kísérleti körülmények ( $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ ,  $[\text{KBrO}_3] = 0,036\text{ M}$ ,  $[\text{malonsav}] = 0,08\text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5\text{ M}$ , hőmérséklet  $40^\circ\text{C}$ ) némileg eltértek a miénktől, ezért megismételtük kísérleteiket. A 2. táblázatban ismét a  $\Delta A_{\text{rel}}$  relatív oszcillációs amplitúdókat hasonlítottuk az  $A_{\text{rel}}$  értékekhez ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  spektrum  $20^\circ\text{C}$ -on felvéve, mint az 1. táblázatban). Valóban a 4. oszlopból világosan kitűnik, hogy a  $\Delta A_{\text{rel}}/A_{\text{rel}}$  hányados  $400\text{ nm}$ -en kb.  $10\%$ -kal nagyobb, mint  $345\text{ nm}$ -en, ahogy azt VIDAL, ROUX és ROSSI is állítja. A savas  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  oldatok kémiájából azonban közismert, hogy a  $\text{Ce}^{4+}$  ionok kénsavban

## 2. táblázat

Az oszcilláló rendszer  $\Delta A_{\text{rel}}$  relatív abszorbancia változásai (1. egyenlet) és egy savas  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  oldalon  $A_{\text{rel}}$  relatív abszorbanciája (2. egyenlet).

A hőmérséklet a címsorban van feltüntetve, az optikai úthossz 10 cm.

Az oszcilláló rendszer összetétele:  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{NaBrO}_3] = 0,036 \text{ M}$ ,  
 $[\text{malonsav}] = 0,08 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5 \text{ M}$ .

A  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  spektrumot 1,5 M-os kénsavban vettük fel

$\lambda$ nm	$\Delta A_{\text{rel}}$ (40 °C)	$A_{\text{rel}}$ (20 °C)	$\frac{\Delta A_{\text{rel}}}{A_{\text{rel}}}$	$\Delta A_{\text{rel}}$ (40 °C)	$A_{\text{rel}}$ (40 °C)	$\frac{\Delta A_{\text{rel}}}{A_{\text{rel}}}$
400	1	1	1	1	1	1
385	1,71	1,76	0,97	1,71	1,70	1,00
370	2,55	2,75	0,93	2,55	2,57	0,99
357	3,50	3,86	0,91	3,50	3,53	0,99
345	4,41	4,95	0,89	4,41	4,44	0,99

szulfát komplexeket képeznek [8]; így a  $\text{Ce}^{4+}$ -spektrum változhat a hőmérséklettel, és esetleg problematikus lehet a 20 °C-os értékeket használni  $A_{\text{rel}}$ -ként. Valóban a 40 °C-os  $\text{Ce}^{4+}$  spektrumot véve, a  $\Delta A_{\text{rel}}/A_{\text{rel}}$  hányadost ismét 1,0-nak találtuk 1%-os kísérleti hibahatáron belül (2. táblázat 7. oszlop).

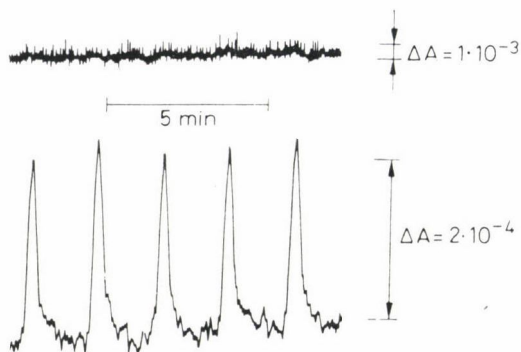
Ezen kísérleti eredményekből arra következtetünk, hogy a 345–400 nm-es tartományban mérhető abszorbancia változások egyedül a  $\text{Ce}^{4+}$ -koncentráció változásainak tulajdoníthatók, és  $\text{Br}_2$ -oszcillációk spektroszkópiailag nem detektálhatóak.

## 400–600 nm-es tartomány

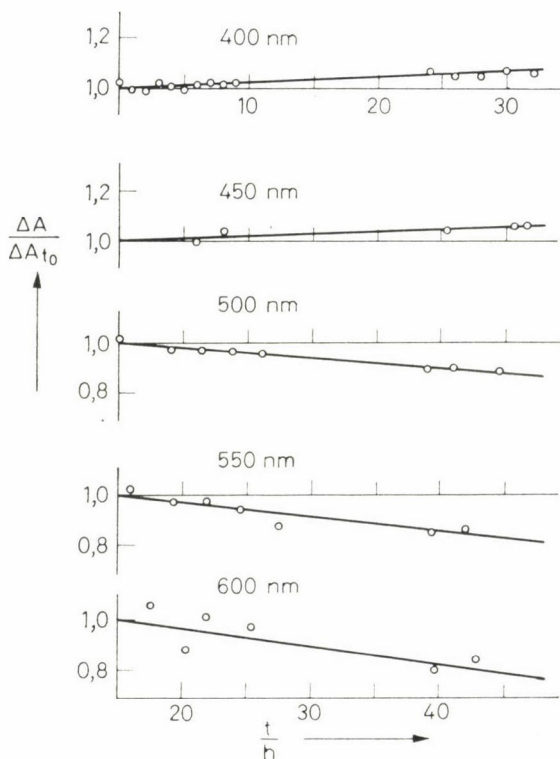
A hullámhossz növelésével a  $\Delta A$  oszcillációs amplitúdók gyorsan csökkennek; ily módon nagyon gyenge jel-zaj arány adódik, amennyiben közönséges kétsugaras spektrofotométert használunk. Ez elsősorban a fejlődő  $\text{CO}_2$  buborékoknak tulajdonítható, melyek az optikai fényutat zavarják. Két-hullámhosszú spektrofotométer használatával [3] a jel-zaj arány ugrás-szerűen javul (3. ábra). A 4. ábrán a különböző hullámhosszakon mérhető oszcillációs amplitúdók, mint az idő függvényei vannak ábrázolva. A 400 és 450 nm-nél mért meredekségek pozitívak, mint a 2. ábrán; ezek a meredekségek azonban negatívvá válnak a növekvő hullámhosszal, jelezvén, hogy egy  $\text{Ce}^{4+}$ -től különböző másik oszcilláló komponens is jelen van. Ugyanolyan módszerrel, ahogy az előbbieken kiszámítottuk a  $\Delta A_{\text{rel}}$  relatív abszorbancia változásokat és a  $\text{Ce}^{4+}$   $A_{\text{rel}}$  relatív abszorbanciájához hasonlítottuk (3. táblázat). A 400-tól 345 nm-ig terjedő hullámhossztartománytól (1. táblázat) eltérően a  $\Delta A_{\text{rel}}/A_{\text{rel}}$  arány drasztikusan nő a hosszabb hullámhosszak felé. Ha a

$$A'_{\text{rel}} = \Delta A_{\text{rel}} - A_{\text{rel}}$$





3. ábra. A jel—zaj arány javulása, ha az oszcilláló rendszert (összetétele ugyanaz mint az 1. ábra esetében) kéthullámhosszú spektrofotométerrel regisztráljuk (alsó görbe) egy kétsugaras spektrofotométer (felső görbe) helyett. Optikai úthossz 10 cm, megfigyelt hullámhossz 600 nm



4. ábra. Egy oszcilláló rendszer (összetételét lásd az 1. ábrán)  $\Delta A$  oszcillációs amplitúdói, mint az idő függvénye a reakció indítása után.  $\Delta A_{t_0}$  az abszorbancia változás a  $t_0 = 16$  óránál. Az optikai úthossz 10 cm, a hőmérséklet  $20^\circ\text{C}$

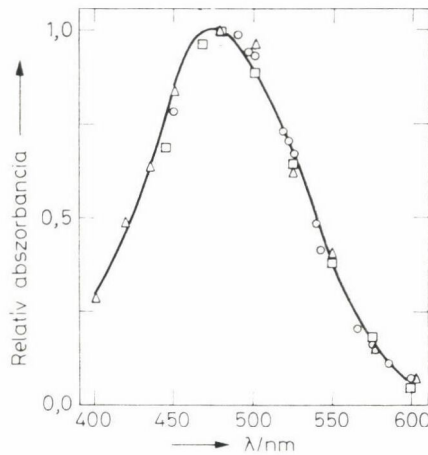
## 3. táblázat

Az oszcilláló rendszer  $\Delta A_{\text{rel}}$  relatív abszorbancia változásai és egy savas  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  oldat  $A_{\text{rel}}$  relatív abszorbanciája.

A kísérleti körülmények ugyanazok mint az 1. táblázatban

$\frac{\lambda}{\text{nm}}$	$\Delta A_{\text{rel}}$	$A_{\text{rel}}$	$\frac{\Delta A_{\text{rel}}}{A_{\text{rel}}}$	$\Delta A_{\text{rel}} - A_{\text{rel}}$
400	1	1	1	—
450	0,174	0,146	1,19	0,028
480	0,0913	0,0557	1,64	0,0456
490	0,0570	0,0219	2,60	0,0351
496	0,0483	0,0148	3,26	0,0335
500	0,0458	0,0126	3,63	0,0332
518	0,0310	0,0051	6,07	0,0259
521	0,0294	0,0043	6,84	0,0251
525	0,0277	0,0038	7,29	0,0239
539	0,0185	0,0015	12,3	0,0170
542	0,0162	0,0014	11,6	0,0148
550	0,0145	0,0009	16,1	0,0136
566	0,0078	0,0005	15	0,0073
576	0,0064	0,0004	16	0,0060
586	0,0042	0,0002	21	0,0040
600	0,0026	0,0001	26	0,0025

különbséget számoljuk (3. táblázat) és a hullámhossz függvényében ábrázoljuk (5. ábra), a kísérleti értékek jó egyezést mutatnak a  $\text{BrO}_2$ -nak a BUXTON és DAINTON [9] által publikált abszorbiós spektrumával.



5. ábra. A  $\text{BrO}_2$  relatív abszorbanciája mint a hullámhossz függvénye (a maximális értéket 1-nek választottuk).

Folytonos vonal: BUXTON és DAINTON [9] értékei

Körök:  $A_{\text{rel}}$  értékek az oszcillációs reakcióból 3 szerint számítva

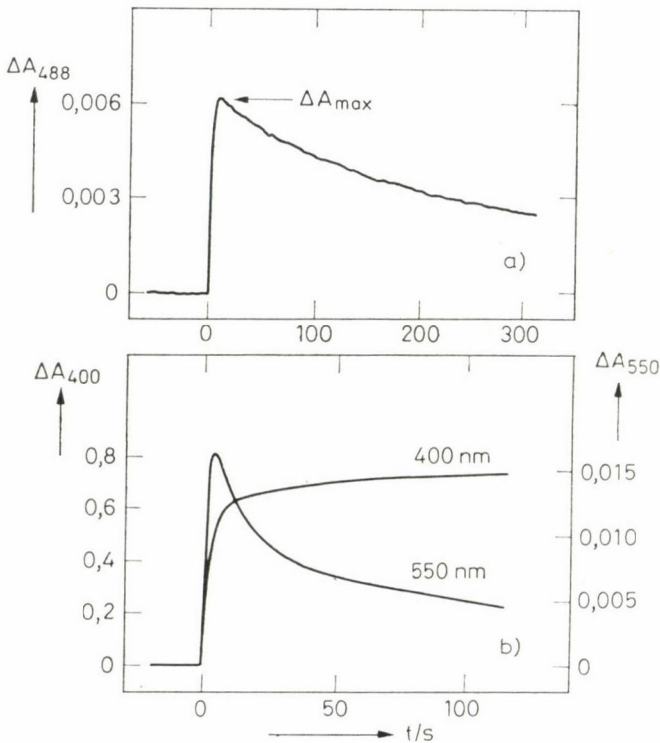
Háromszögek:  $\Delta A_{\text{max}}$  értékek (6a. ábra) a  $\text{HBrO}_2$ -bromát reakcióból számítva

Négyzetek:  $\Delta A_{\text{max}}$  értékek (6b. ábra  $\text{Ce}^{4+}$  abszorbanciával korrigálva) a  $\text{Ce}^{3+}$ -bromát reakcióból számítva. Az oszcillációs reakció esetében a kísérleti körülmények ugyanazok mint az 1. táblázatban

Ezekből a kísérleti eredményekből azt a következtetést vonjuk le, hogy a 400-tól 600 nm-ig terjedő hullámhossztartományban mérhető abszorbancia változások a  $Ce^{4+}$  és a  $BrO_2$  koncentráció változásainak tulajdoníthatók.  $\lambda = 500$  nm-nél a  $BrO_2$  hozzájárulása a teljes abszorbancia változáshoz kb. 70%,  $\lambda = 600$  nm-nél ugyanez kb. 95%.

### *A HBrO<sub>2</sub> és a bromát reakciója (R1, R2)*

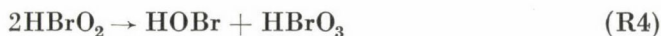
Ezt a reakciót  $NaBrO_2$  lúgos oldatának 1 M-os  $NaBrO_3$  1 M-os kénsavas oldatába való befecskendezésével indítottuk (feltételezve, hogy a  $BrO_2^- + H^+ \rightarrow HBrO_2$  reakció sokkal gyorsabb, mint az összes többi vizsgált reakció). A 488 nm-es megfigyelő hullámhosszat használva, az  $A$  abszorbancia gyors emelkedését, majd lassú süllyedését figyeltük meg (6a. ábra). A megfigyelő hullámhosszat a 400–600 nm-es tartományban változtatva mértük a  $\Delta A_{max}$  maximális abszorbancia változást, és az 5. ábrán a hullámhossz függvényében rajzoltuk fel (háromszögek). A kísérleti értékek jól illeszkednek a  $BrO_2$  abszorpciós spektrumára [9].



6. ábra. A  $HBrO_2$ -bromát (a) és a  $Ce^{3+}$ -bromát (b) reakció kinetikája. A reakciókat 1M-os bromát oldatban 1M-os kénsavban 20°C-on játszották le. A  $NaBrO_2$  és a  $Ce^{3+}$  kezdeti koncentrációja  $1,2 \cdot 10^{-6}M$ , illetve  $1 \cdot 10^{-4}M$  volt. A kinetikát a  $\Delta A$  abszorbancia változás mérésével követték (A  $BrO_2$ -ot 488 és 550 nm, a  $Ce^{4+}$ -et 400 nm-nél mérték)



BUXTON és DAINTON [9]  $\varepsilon$  értékeit használva, a  $\text{BrO}_2$  maximális koncentrációja a 6a. ábrán  $0,63 \cdot 10^{-6}$  mol/l-nek adódik. Másrészt viszont az R1, R2 reakciók sztöchiometriájából és a  $\text{NaBrO}_2$  kezdeti  $1,2 \cdot 10^{-6}$  mol/l-es koncentrációjából  $2,4 \cdot 10^{-6}$  mol/l-es  $\text{BrO}_2$  koncentráció várható, ha a  $\text{Br}_2\text{O}_4$ -et, mint elhanyagolható koncentrációjú intermediert kezeljük. Ennek az eltérésnek az oka az, hogy jelentős mennyiségű  $\text{Br}_2\text{O}_4$  dimer képződik az R2 egyensúlynak megfelelően, és az R4 versengő reakciót



ugyancsak számításba kell venni.

Az R1, R2, R4 reakciókból álló séma alapján számítani tudtuk az R2 egyensúlyi állandóját

$$K = \frac{c_{\text{BrO}_2}^2}{c_{\text{Br}_2\text{O}_4}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

és az R1 és R4 reakciók sebességi állandóinak  $k_1/k_4 = 5 \cdot 10^{-6}$  mol/l arányát [6].

#### *A $\text{Ce}^{3+}$ reakciója a bromáttal (R1, R2, R3, R4)*

Ezt a reakciót  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  oldatnak 1 mólos  $\text{NaBrO}_3$  1 mólos kénsavas oldatába történő befeccskendezésével indítottuk. Az abszorbanca változást 400 és 550 nm-en szimultán regisztráltuk (6b. ábra). A 400 nm-es görbét azonosnak találtuk a  $\text{Ce}^{4+}$  képződés jól ismert kinetikájával. Az 550 nm-es görbe alakjából arra kell következtetnünk, hogy a reakció során egy intermedier képződik. A célból, hogy ezen intermediert abszorpciós spektruma alapján azonosítsuk, a kísérletet megismételtük a megfigyelő hullámhossz (550 nm) változtatásával a 450-től 600 nm-ig terjedő tartományban. Minden esetben a maximális abszorbanca változást mértük és a  $\text{Ce}^{4+}$  spektrum hozzájárulásával korrigáltuk. A  $\Delta A_{\text{max}}$  korrigált értékek — melyeket az 5. ábrán tüntetünk fel (négyzetek) — kitűnő egyezést mutatnak a  $\text{BrO}_2$  abszorpciós spektrumával.

#### **Következtetések**

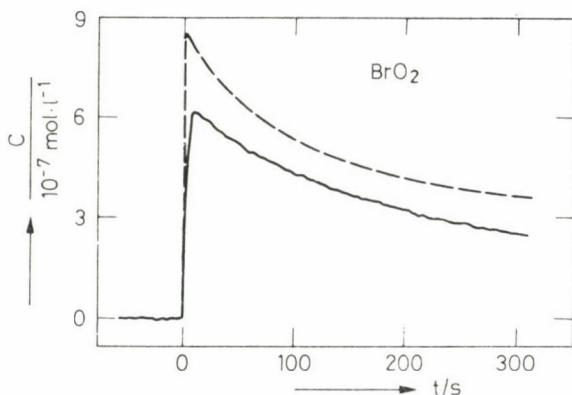
Kísérleteinkből arra következtethetünk, hogy a  $\text{BrO}_2$  az oszcilláló rendszer és az R1—R4 reakciósornak egyaránt köztterméke. A kísérleti hibahatáron belül elemi brómot kimutatni nem tudtunk.

Egyik régebbi közleményünkben [4] kimutattuk, hogy a  $\text{Ce}^{3+}$ -bromát reakció kísérletileg megfigyelt kinetikája nincs kvantitatív egyezésben a FIELD, KÖRÖS és NOYES [1] által feltételezett sebességi állandókkal számított kinetikával; a maximális  $\text{BrO}_2$  koncentráció egy tízes faktorialábbal nagyobb

mutatkozik, mint a kísérleti érték; a  $\text{BrO}_2$  számított felfutási ideje pedig a kísérleti értéknek csak egy tizedét teszi ki. A  $k_1/k_4 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  és az R2 egyensúlyra e cikkben adott  $k = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  érték alapján módosított számításokat végeztünk.

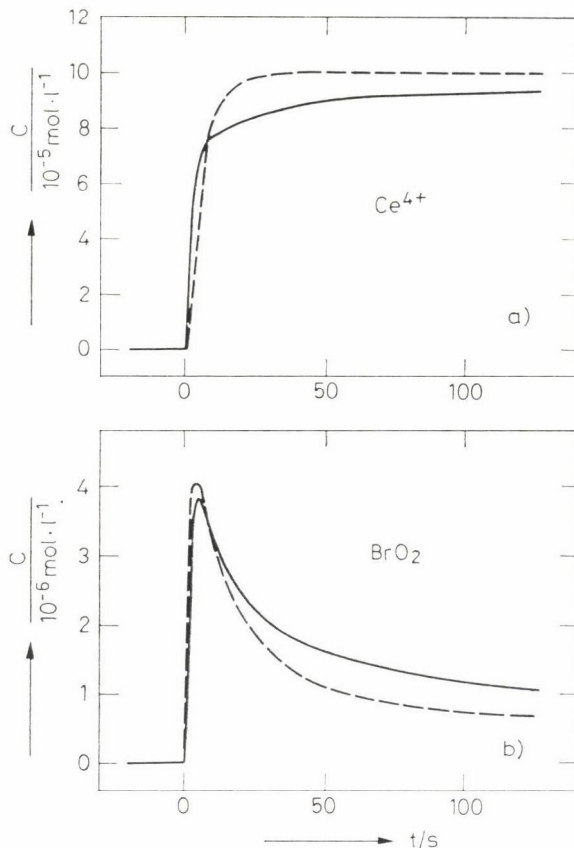
Mivel  $k_1$  és  $k_4$  abszolút értékei nem ismeretesek,  $k_4$ -et  $4 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -nek választottuk [1] nyomán,  $k_1$ -et pedig a  $k_1/k_4$  arányra kapott eredményünkéből számítottuk (így  $k_1 = 200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). A 6a. ábra kísérleti viszonyainak megfelelő értékekkel számolva a  $\text{HBrO}_2$ —bromát reakciót, az R1, R2, R4 sebességi egyenletek numerikus integrálásával szimuláltuk. A kísérlettel való jó egyezést nyertünk, ha a  $k_{-1} = 5,0 \text{ s}^{-1}$  értéket használtuk az R1 fordított reakciójának sebességi állandójaként (7. ábra). A maximális  $\text{BrO}_2$  koncentráció így 30%-kal nagyobb, mint a kísérletileg megfigyelt; ezen eltérés lehetséges magyarázatait egy korábbi közleményünkben [6] részletesen taglaltunk.

Ugyanezen sebességi állandók halmazát alkalmazva a  $\text{Ce}^{3+}$ -bromát reakciót is szimuláltuk az R1, R2, R3, R4 sebességi egyenletek numerikus integrálásával a 6b. ábrának megfelelő kísérleti viszonyokkal számolva. A kísérlettel való jó egyezés adódott (8. ábra), ha a  $k_3 = 6,5 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  értéket használtuk, ez 1/10-e az [1] közleményben feltételezett értéknek. A  $\text{Ce}^{4+}$  felfutási ideje majdnem azonos, az elméletben és a kísérletben az egyetlen különbség, hogy a végső  $\text{Ce}^{4+}$  koncentrációt 30 s alatt éri el a számított görbe, míg a kísérleti görbe igen lassan konvergál ehhez az értékhez. Ennek az eltérésnek az az oka, hogy a reakciósémánk egyszerűsített; a  $\text{BrO}_2$  és a  $\text{Ce}^{4+}$  közötti reakciót is számításba kell vennünk, hogy ezen a nehézségen úrrá



7. ábra. A  $\text{HBrO}_2$  reakciója bromáttal; a  $\text{BrO}_2$  koncentráció mint az idő függvénye  
Folytonos vonal: kísérleti görbe a 6a. ábrából számolva az  $\epsilon_{488} = 975 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  értéket használva

Szaggatott vonal: Elméleti görbe, melyet az R1, R2, R4 sebességi egyenletek GEAR [11] módszerével történt numerikus integrálásával nyertünk. A használt sebességi állandók:  $k_1 = 200 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 5 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 4 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-4} = 0$ ; R2-ről feltételeztük, hogy gyorsan beálló egyensúly ( $K = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ) A kezdeti értékek a 6a. ábrának felelnek meg



8. ábra. A  $\text{Ce}^{3+}$  reakciója bromáttal; a  $\text{Ce}^{4+}$  koncentráció (a) és a  $\text{BrO}_2$  koncentráció (b) mint az idő függvénye

Folytonos vonal: Kísérleti görbék a 6b. ábrából számítva  $\epsilon_{400} = 800 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  és  $\epsilon_{550} = 0,0009 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  értéket használva a  $\text{Ce}^{4+}$ -re és  $\epsilon_{550} = 3871 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  értéket használva a  $\text{BrO}_2$ -ra, és a  $\text{Ce}^{4+}$  hozzájárulást az 550 nm-es abszorbanciából levonva

Szaggatott vonal: Elméleti görbék, melyeket az R1–R4 sebességi egyenletek GEAR [11] módszeres numerikus integrálásával nyertünk. Az R1, R2, R4 reakciók sebességi állandói ugyanazok, mint a 7. ábrán, az R3 reakcióra a  $k_3 = 6,5 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-3} = 0$  sebességi állandókat használtuk. A kezdeti értékek a 6b. ábrán adottak, a  $\text{HBrO}_2$  kezdeti értékét tetszőlegesen  $c = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ -re választottuk mint a [4] munkánkban

legyünk. Másrészt az R3 fordított reakciója elhanyagolható szerepet játszik, ahogy azt SULLIVAN és THOMPSON [10] kimutatta. A  $\text{BrO}_2$ -ra vonatkozó görbék között mutatkozó kis különbségek valószínűleg valamennyi, a  $\text{Br}_2$ -ot és  $\text{Br}^-$  iont tartalmazó reakció elhanyagolásának tulajdoníthatóak.

Számításainkból arra a következtetésre jutottunk, hogy a szervesetlen reakcióknak FIELD, KÖRÖS és NOYES [1] által javasolt kémiaja lényegében helyes a Belouszov–Zsobotyinszkij-rendszerre vonatkozóan; az egyetlen nehézségnek a helyes sebességi állandók megválasztása tűnik. Munkánk célja ezen állandók számítása, illetve lépésről lépésre való megközelítése volt.



Rá kell azonban mutatnunk, hogy a jelen közleményünkben publikált értékek csak előzetes eredményeknek tekinthetők. Ezen értékeket tovább kell pontosítani a számításba vett reakciók körének tágításával és további kísérletekkel.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a „Fonds der Chemischen Industrie” alapítványnak és a „Deutsche Forschungsgemeinschaft”-nak kutatásaik támogatásáért.

### Összefoglalás

Kimutattuk, hogy a  $\text{BrO}_2$  az oszcilláló rendszer és több a szervesetlen reakció (a bromát és a  $\text{HBrO}_2$ , valamint a  $\text{Ce}^{3+}$  és bromát közötti reakció) köztiterméke. Ezen reakciók kinetikáját modelleztük a  $\text{BrO}_2/\text{Br}_2\text{O}_4$  egyensúly figyelembe vételével: az elméleti eredmények jó egyezésben vannak kísérleteinkkel. Továbbá kísérletet tettünk, hogy a  $\text{Br}_2$ -ot mint köztiterméket kimutassuk az oszcilláló rendszerben; arra a következtetésre jutottunk, hogy a  $\text{Br}_2$ -oszcilláció spektroszkópiai úton nem detektálható a cérium-katalizálta rendszerben.

### Summary

$\text{BrO}_2$  is found to be an intermediate in the oscillating system as well as in the set of inorganic reactions (reaction between  $\text{HBrO}_2$ - and bromate, reaction between  $\text{Ce}^{3+}$  and bromate). The kinetics of these reactions is modeled by including the  $\text{BrO}_2/\text{Br}_2\text{O}_4$ -equilibrium the theoretical results are in good agreement with our experiments. Moreover, an attempt was made to detect  $\text{Br}_2$  as an intermediate in the oscillating system; it is concluded that  $\text{Br}_2$ -oscillation cannot be detected spectroscopically in the cerium-catalysed system.

### IRODALOM

1. R. J. FIELD, E. KÖRÖS, R. M. NOYES: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8649 (1972).
2. B. P. BELOUSOV: Collection of Reports on Radiation Medicine During 1958, Moscow 1959, p. 145; A. M. ZHABOTINSKY: *Biofizika* **9**, 306 (1964).
3. H. D. FÖRSTERLING, H. SCHREIBER, W. ZITTLAU: *Z. Naturforsch.* **33a**, 1552 (1978).
4. H. D. FÖRSTERLING, H. LAMBERZ, H. SCHREIBER: *Z. Naturforsch.* **35a**, 329 (1980).
5. H. D. FÖRSTERLING, H. LAMBERZ, H. SCHREIBER: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 407 (1980).
6. H. D. FÖRSTERLING, H. J. LAMBERZ, H. SCHREIBER: *Z. Naturforsch.* **35a**, 1354 (1980).
7. C. VIDAL, J. C. ROUX, A. ROSSI: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1241 (1980).
8. T. J. HARDWICK, E. ROBERTSON: *Can. J. Chem.* **29**, 828 (1951).
9. G. V. BUXTON, F. S. DAINTON: *Proc. Roy. Soc.* **A304**, 427 (1968).
10. J. C. SULLIVAN, R. C. THOMPSON: *Inorganic Chemistry* **18**, 2375 (1979).
11. C. W. GEAR: *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey 1971.

Fordította:

NOSZTICZIUS ZOLTÁN



## ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

### A KOPOLIMERIZÁCIÓS ÁLLANDÓK LINEÁRIS MEGHATÁROZÁSI MÓDSZEREINEK VIZSGÁLATA, VI. AZ OXÓNÍUMIONOS KOPOLIMERIZÁCIÓS ADATOK KRITIKAI ÚJRAÉRTÉKELÉSE

TÜDŐS FERENC\*, az MTA levelező tagja  
KELEN TIBOR, a kémiai tudományok doktora  
TURCSÁNYI BÉLA, J. P. KENNEDY\*\*

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

\*MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, H-1525 Budapest, Pf. 17, és ELTE Kémiai Technológia  
Tanszék, H-1088 Budapest, Múzeum krt. 6—8;

\*\*Institute of Polymer Sciences, The University of Akron, Akron, Ohio 44325, USA)

Érkezett: 1981. július 17-én

#### Bevezetés

Korábbi közleményeinkben [1, 2] az irodalomban közölt karbokationos kopolimerizációs rendszereknek a KT egyenlet alapján végzett újrvizsgálata során kapott eredményeiről számoltunk be. A KT egyenletet [3, 4] a klasszikus kopolimerizációs egyenletből [5, 6] vezettük le. Az egyenlet általánosan alkalmazható az egyszerű (két monomer/két láncvivő gyök) biner rendszerekre. A KT módszert később nagy konverziójú rendszerekre is kiterjesztettük [7, 8].

A KT transzformáció a lineáris legkisebb négyzetek módszerével kapható legjobb kopolimerizációs paraméter-bebecslést szolgáltatja, továbbá jól szemlélteti a kísérleti pontok elhelyezkedését. Mint azt korábban leírtuk [1, 2], az újrvizsgált rendszereket a következő osztályokba soroltuk: I.: szigorúan lineáris rendszerek, melyek a kétparaméteres modellel jól leírhatók és paramétereik pontosak; I(!): a kétparaméteres modellnek ugyancsak megfelelő rendszerek, amelyeknél azonban a kísérleti pontok nagyobb szórása miatt a paraméter-bebecslés gyengébb; II: nem lineáris rendszerek, melyek nem felelnek meg a kétparaméteres modellnek; III: olyan rendszerek, amelyeknél az adatok szórása elfogadhatatlanul nagy, ezért nincs reális alapjuk.

Jelen közlemény az oxóniumionos kopolimerizációs rendszerek kritikai vizsgálatával foglalkozik. Az újraszámított reakcióképességi hányadosokat 95%-os konfidencia-intervallumaikkal együtt adjuk meg. A fenti osztályba sorolás kvantitatív jellemzésére bevezettük a  $\delta^{\square}$  mennyiséget.



## 1. táblázat

Az 1,3-dioxolán/sztirol rendszer számítása ( $\mu = 74,08/104,14$ ) (2. táblázat, No. 26.)

A minta száma	1	2	3	4	5	6	7	8	
Monomerek, mmól	dioxolán ( $M_1$ )	36,50	33,11	30,32	25,22	23,80	15,82	8,57	7,02
	sztirol ( $M_2$ )	13,34	14,48	18,60	25,97	26,32	34,70	41,55	44,66
Konverzió, tömeg % (W)	8,8	3,6	6,4	4,1	9,2	6,8	8,5	2,5	
Polimer összetétel mól % dioxolán ( $p_1$ )	84,8	82,5	78,9	69,6	67,6	55,4	30,5	26,3	
$x_0 = M_1/M_2$	2,7361	2,2866	1,6301	0,9711	0,9043	0,4559	0,2063	0,1572	
$y = p_1/(100 - p_1)$	5,5789	4,7143	3,7393	2,2895	2,0864	1,2422	0,4388	0,3569	
$\zeta_2 = u(\mu + x_0)/(\mu + y)/100$	0,0482	0,0199	0,0337	0,0230	0,0531	0,0406	0,0678	0,0203	
$\zeta_1 = \zeta_2 y/x_0$	0,0983	0,0410	0,0772	0,0542	0,1226	0,1107	0,1443	0,0461	
$z = \text{og}(1 - \zeta_1)/\log(1 - \zeta_2)$	2,0942	2,0842	2,3469	2,3959	2,3955	2,8285	2,2189	2,3006	
$\bar{x} = y/z$	2,6640	2,2620	1,5933	0,9556	0,8710	0,4392	0,1978	0,1551	
$F = y/z^2$	1,2721	1,0853	0,6789	0,3988	0,3636	0,1553	0,0891	0,0674	
$G = (y - 1)/z$	2,1865	1,7821	1,1672	0,5382	0,4535	0,0856	-0,2529	-0,2796	
$\alpha = \sqrt{F_{\min} F_{\max}} = 0,2928$									
$\xi = F/(\alpha + F)$	0,8129	0,7875	0,6987	0,5767	0,5539	0,3465	0,2334	0,1872	
$\eta = G/(\alpha + F)$	1,3972	1,2932	1,2012	0,7781	0,6909	0,1911	-0,6621	-0,7760	

$$\Sigma \xi_i^2 = 2,6180 \quad \Sigma(1 - \xi_i)^2 = 2,2247 \quad \Sigma \xi_i(1 - \xi_i) = 1,5787 \quad \Sigma \eta_i \xi_i = 3,5913 \quad \Sigma \eta_i(1 - \xi_i) = 0,5223 \quad \Sigma \eta_i^2 = 7,2274$$

$$D = \Sigma \xi_i^2 \Sigma(1 - \xi_i)^2 - (\Sigma \xi_i(1 - \xi_i))^2 = 3,3320$$

$$r_1 = (\Sigma \eta_i \xi_i \cdot \Sigma(1 - \xi_i)^2 - \Sigma \eta_i(1 - \xi_i) \Sigma \xi_i(1 - \xi_i))/D = 2,1503 \quad r_2 = \alpha(\Sigma \eta_i \xi_i \Sigma \xi_i(1 - \xi_i) - \Sigma \eta_i(1 - \xi_i) \Sigma \xi_i^2)/D = 0,3781$$

$$S_m^2 = \Sigma \left( \eta_i - r_1 \xi_i + \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi_i) \right)^2 = 0,1791 \quad t_{0,95}(6) = 2,447$$

$$\Delta r_1 = \pm t_{0,95}(6) \sqrt{\frac{S_m^2}{6} \frac{\Sigma(1 - \xi_i)^2}{D}} = 0,3455 \quad \Delta r_2 = \pm \alpha t_{0,95}(6) \sqrt{\frac{S_m^2}{6} \frac{\Sigma \xi_i^2}{D}} = 0,1097 \quad \delta \square = \frac{\Delta r_1 \Delta r_2}{r_1 r_2} = 0,0466$$

### A számítási módszer

Az 1. táblázat az 1,3-dioxolán/sztirol rendszer (adatait lásd a 2. táblázat 26. sorában) részletes számítását tartalmazza. Az  $\eta$ - és  $\xi$ -értékek számításának lépései önmagukat magyarázzák.

A kopolimerizációs paraméterek konfidencia-intervallumainak meghatározása a szokásos lineáris regresszió-számítással történt [9]. A paraméterek 95%-os konfidencia-intervallumai a következők:

$$\Delta r_1 = \pm t_{0,95}(n-2) \sqrt{\frac{S_{\min}^2}{n-2} \frac{\Sigma(1-\xi_i)^2}{D}} \quad (1)$$

$$\Delta r_2 = \pm \alpha t_{0,95}(n-2) \sqrt{\frac{S_{\min}^2}{n-2} \frac{\Sigma \xi_i^2}{D}} \quad (2)$$

ahol  $S_{\min}^2$  az  $r_1$  és  $r_2$  paraméterek lineáris legkisebb négyzetei becslésének maradék négyzetösszege:

$$S_{\min}^2 = \Sigma \left[ \eta_i - \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi_i + \frac{r_2}{\alpha} \right]^2 \quad (3)$$

$D$  a következő kifejezést jelöli:

$$D = \Sigma \xi_i^2 \Sigma(1-\xi_i)^2 - [\Sigma \xi_i(1-\xi_i)]^2 \quad (4)$$

$t_{0,95}$   $n-2$  pedig a Student-féle  $t$  eloszlás táblázatos értéke  $n$  adatra 95%-os valószínűség esetén.

Az egyszerű biner kopolimerizációs modellel összhangban levő, vagyis lineáris  $\eta - \xi$  ábrázolást adó rendszerekre bevezetjük a konfidencia kvantitatív értékét megadó  $\delta^{\square}$  mennyiséget, amely definíciószerűen a következő:

$$\delta^{\square} = \frac{\Delta r_1 \Delta r_2}{r_1 r_2} \quad (5)$$

A megadott kopolimerizációs paraméterek újraszámítása lehetővé tette számunkra az irodalomban publikált kísérletek kvantitatív értékelését. Korábban kimutattuk [10], hogy ideálisan tervezett kísérleteknél az  $\alpha$  segédparaméter értéke a kopolimerizációs paraméterek hányadosával, vagyis  $r_1/r_2$ -vel egyenlő. Tehát a kísérlet tervezése a  $Q$  paraméterrel jellemezhető, melynek maximuma ideális esetben 1:

$$Q = \exp \left( - \left| \ln \left( \alpha \frac{r_1}{r_2} \right) \right| \right) \quad (6)$$

Ha a kísérleti  $\alpha$ -érték jelentősen eltér az ideálistól, a kapott  $Q$  alacsony lesz, ami helytelen kísérlettervezésre utal.

## Az oxónium-típusú kopolimerizációs

No.	1. monomer	2. monomer	Koiniciátor/oldószer/ hő- mérséklet °C
1.	sztírol	sztírol-oxid	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
2.	tetrahydro-furán	epiklórhidrin	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$
3.	2-Me-THF		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$
4.	sztírol		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
5.	tetrahydro-furán	glicidil-acetát	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$
6.	3,3-bisz-ClMe-oxetán	glicidil-metakrilát	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
7.	tetrahydro-furán		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$
8.	tetrahydro-furán	3,3-bisz-ClMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{ToI}/\text{O}$
9.	2-Me-THF		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$
10.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$
11.	dioxolán		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{ToI}/\text{O}$
12.	$\beta$ -propiolakton		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/- 50$
13.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
14.			$\text{AlEt}_3 \cdot \text{aq}/\text{MeCl}_2/- 50$
15.			$\text{AlEt}_3 \cdot \text{aq}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
16.	$\beta, \beta$ -dimetil-propiolakton		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{ToI}/\text{O}$
17.	sztírol		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
18.	4-metil-sztírol		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/(\text{CH}_2\text{Cl})_2/30$
19.	$\alpha$ -metil-sztírol		$\text{AlEt}_3/\text{MeCl}_2/\text{O}$
20.			$\text{SnCl}_4/\text{MeCl}_2/\text{O}$
21.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
22.	dioxolán	tetrahydro-furán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$
23.	4-klórmetil-dioxolán	dioxolán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$
24.	$\beta, \beta$ -dimetil-propiolakton		$\text{SnCl}_4/\text{ToI}/\text{O}$
25.	izoprén		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
26.	sztírol		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{ToI}/25$
27.	vinil-iBu-éter	1,3-dioxepán	$\text{BF}_3/\text{MeCl}_2/- 78$
28.	vinil-klóretil-éter	1,3,6-trioxokán	$\text{BF}_3/\text{MeCl}_2/- 78$
29.	$\gamma$ -butirolakton	$\beta$ -propiolakton	$\text{AlEt}_3 \cdot \text{aq}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
30.	sztírol		$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$
31.			$\text{SnCl}_4/\text{MeCl}_2/\text{O}$
32.	sztírol	$\beta, \beta$ -dimetil-propiolakton	$\text{SnCl}_4/\text{ToI}/\text{O}$

## A kísérleti eredmények és értékelésük

Az irodalom részletes átvizsgálása során 180 olyan kopolimerizációs rendszert gyűjtöttünk össze, melyben legalább az egyik monomer oxaciklus és így feltételezhető, hogy a kopolimerizációnak legalább az egyik centruma oxóniumion. A 180 rendszerből mindössze 32 (17,8%) újrvizsgálatát lehetett elvégezni. Sajnálatos módon számos szerző csak összetételi diagramokat ad meg, teljesen lemond a részletes kísérleti adatok közléséről. Nézetünk szerint ez a gyakorlat messzemenően helytelen és a folyóiratoknak nem volna szabad közlésre elfogadni olyan kéziratokat, melyekből hiányoznak ezek az adatok.

Sajnos, az oxóniumionos kopolimerizációs adatok reprodukálhatósága és pontossága csak igen ritkán éri el az újraértékeléshez szükséges szintet.

A behatóan átvizsgált 32 rendszer adatait a 2. táblázatban gyűjtöttük össze. Találtunk néhány kiugróan nagy konverzió adatot, ezeket, mivel a meg-



## táblázat

rendszerek összefoglalása

Eredeti		Irodalom	Újraszámított		$\delta^{\square}$	Osztály	Q	Megjegyzés
$r_1$	$r_2$		$r_1$	$r_2$				
0,00±0,05	3,85±0,05	4	—	—		III		a
0,04±0,05	0,27±0,05	15	0	3,72±0,47		I(!)		b
		15	0,046±0,013	0,305±0,141	0,13	I(!)	0,482	
		4	—	—		III		a
0,25	2,5	37	—	—		III		a
0,2	2,6	36	—	—		III		a
0,25	2,5	37	—	—		III		a
0,82±0,05	1,00±0,05	40	0,955±0,23	1,13±0,51	0,11	I	0,474	
2,70±0,25	0,05±0,05	15	2,78±0,24	0,046±0,023	0,04	I	0,176	
		15	2,83±3,59	0,047±0,248	6,69	I(!)	0,258	c
1,5±0,1	0,65±0,05	29, 31	1,48±0,29	0,62±0,13	0,04	I	0,929	
16±3	0,05±0,05	35, 43, 44	16,3±10,8	0,026±0,20	5,10	I(!)	0,083	
38±3	0,06±0,05	35, 43, 44	38,9±5,61	0,050±0,12	0,35	I(!)	0,041	
30±10	0,04±0,04	35, 43, 44	33,4±25,1	0,034±0,25	5,53	I(!)	0,111	
30±10	0,1±0,1	35, 43, 33	—	—		III		a
3,2±0,1	0,15±0,01	56	2,98±1,30	0,084±0,28	1,45	I(!)	0,118	d
		4	—	—		III		a
		14	—	—		III		a
		4	—	—		III		a
		4	—	—		III		a
		4	—	—		III		a
28±4	0,25±0,05	31	31,8±8,9	0,38±0,22	0,16	I(!)	0,460	
10,7±0,3	0,18±0,1	31	13,4±7,40	0,160±0,235	0,81	I(!)	0,345	e
1,5±0,1	0,94±0,05	56	1,52±1,91	1,50±1,83	1,53	I(!)	0,882	d
		27	3,72±1,11	0,80±0,45	0,17	I(!)	0,548	
1,9±0,2	0,35±0,05	32	2,15±0,35	0,38±0,11	0,05	I	0,583	
		34	0,94±0,84	2,51±1,17	0,42	I(!)	0,507	d
		34	1,48±0,21	1,24±0,30	0,03	I	0,686	
18±2	0,36±0,10	42	17,01±6,98	0,18±0,50	1,14	I(!)	0,126	
0,2	20	5	0,149±0,551	22,2±16,1	2,68	I(!)	0,192	d
0,2	20	5	—	—		III		a, d
		56	—	—		III		a

állapított kritériumok [7, 8] szerint az egzakt kiértékelésre alkalmatlanok, kihagytuk (lásd 2. táblázat „Megjegyzések”).

A 2. táblázat a konfidencia-intervallumokat is tartalmazza, melyek kvantitatív és objektív alapját adják az osztályokba való sorolásnak. Vizsgálataink szerint a paraméterek relatív hibáinak szorzata (vagyis a relatív hibanegyzet területe,  $\delta^{\square}$ ) különösen alkalmas erre a célra. Jóllehet számos egyéb index, pl. a relatív hibák aritmetikai vagy mértani középértéke is használható lenne, a meglevőnél lényegesen több adatra volna szükség a célnak legjobban megfelelő paraméter kiválasztásához.

A 2. táblázat 10. oszlopa tartalmazza az (5) egyenlettel számolt  $\delta^{\square}$ -értékeket. A 11. oszlopban megadott osztályozás ezektől a számításoktól függetlenül, az  $\eta - \xi$  diagramok vizuális, az [1]-ben leírt értékelése alapján történt. A 10. és 11. oszlopok adatainak összehasonlításából az adódik, hogy az I. és

3. táblázat

Újra nem számított oxónium-típusú kopolimerizációs rendszerek

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
No.	1. monomer	2. monomer	koiniciátor/oldószer/ hőmérséklet °C	$r_1$	$r_2$	irodalom	meg- jegyzés
1.	etilén-oxid	3-Me-3-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/EtCl/-50	0,027±0,009	67±10	10	
2.			AlEt <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/EtCl/O	0,2±0,12	36±9	10	
3.	propilén-oxid	3,3-bisz-ClMe-oxetán tetrahydro-furán epiklórhidrin	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,2	0,5	3	e
4.			BF <sub>3</sub> /-O	2,2	0,08	26	
5.			R <sub>2</sub> Alacac·H <sub>2</sub> O·R <sub>2</sub> Zn/Bz/50	1,45	0,49	22	e
				1,76	0,55		h
6.			allil glicidil-éter	R <sub>2</sub> Alacac·H <sub>2</sub> O·R <sub>2</sub> Zn/Bz/50	2,01	0,59	22
			1,89	0,64		h	
7.		glicidil-nitrát	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/Tol/O	1,85	0,03	1	
8.		3-Me-3-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/EtCl/-50	0,24±0,06	13,2±1,4	10	
9.			AlEt <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/EtCl/O	0,2±0,05	8,3±0,75	10	
10.			AlEt <sub>3</sub> /Tol/50	0,33±0,1	4,46±0,1	2	f
11.			AlEt <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/EtCl/O	0,27±0,12	8,4±1,3	10	
12.		3,3-bisz-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,65	0,3	3	e
13.		tetrahydro-furán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O·1,4-bután- diol/(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> /O	0,29	0,57	12	e
			BF <sub>3</sub> /(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> /10	0,34±0,05	0,63±0,05		h
14.			BF <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> /10	0,06±0,1	0,5±0,5	19	i
15.	butilén-1-oxid	3,3-bisz-ClMe-oxetán tetrahydro-furán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	2,0	0,3	6	e
16.			BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O·1,4-bután- diol/(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> /O	0,58	0,56	12	e
			BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O·1,4-bután- diol/(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> /O	0,58±0,02	0,58±0,02		h
17.	sztírol-oxid	4-Me-sztírol-oxid	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/Tol/-20	0,65±0,10	1,2±0,2	30, 58	
18.		4-Cl-sztírol-oxid	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/Tol/-20	1,1±0,2	0,4±0,15	30, 58	
19.	sztírol-oxid	3,3-bisz-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,8	0,8	3	e
20.	benzil-etilén-oxid	3,3-bisz-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	1,1	0,45	6	e
21.	i-butilén-oxid	dioxolán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /-78	2,93	0	54	g
22.	cisz-2,3-dimetil-oxirán	transz-2,3-dimetil-oxirán	Al <i>i</i> Bu <sub>3</sub> ·O·5H <sub>2</sub> O/n-heptán/ -78	2,0	0,5	52	
23.	epiklórhidrin	allil-glicidil-éter	R <sub>2</sub> Alacac·H <sub>2</sub> O·R <sub>2</sub> Zn/Bz/50	0,53	0,29	22	e
				0,62	0,25		h
24.		3-Me-3-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/EtCl/-50	0,015±0,005	35±5	10	i
25.			AlEt <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/EtCl/O	0,008	39,6	10	
26.		3,3-bisz-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	2~3	0,5~0,3	3	

27.		tetrahydro-furán	AlEt <sub>3</sub> /MeCl <sub>2</sub> /O	2 ± 1	80 ± 20	41	
28.			AlEt <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,5 ± 0,3	20 ± 5	41	
29.			BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/—/20	0,25	2,5	39	
30.			BF <sub>3</sub> /(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> /10	0,05 ± 0,02	4 ± 0,5	19	i
31.		dioxolán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/—/O	1,2	0,08	58	
32.	cisz-2,3-ClMe-oxirán	transz-2,3-ClMe-oxirán	AlIBu <sub>3</sub> · O · 7H <sub>2</sub> O/MeCl/—78— —20				
33.				1,1	0,9	51	
34.				1,3	0,8	51	
35.	metil-glicidil-éter	t-butyl-glicidil-éter	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,7	1,5	18	e, f
36.			AlEt <sub>3</sub> /MeCl <sub>2</sub> /O	0,6	1,7	18	e, f
37.		triMe-szilil-glicidil-éter	AlEt <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,8	1,0	18	e, f
38.		3,3-bisz-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,1	0,7	6	e
39.		tetrahydro-furán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O · 1,4-butáb-diol /(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> /O	0,24	0,42	12	e
40.	etil-glicidil-éter	t-butyl-glicidil-éter	AlEt <sub>3</sub> /MeCl <sub>2</sub> /O	0,7	1,4	18	e, f
41.			BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,8	1,5	18	e, f
42.	i-propil-glicidil-éter	t-butyl-glicidil-éter	AlEt <sub>3</sub> /MeCl <sub>2</sub> /O	0,8	1,2	18	e, f
43.			BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,9	1,1	18	e, f
44.		triMe-szilil-glicidil-éter	AlEt <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1	18	e, f
45.	t-butyl-glicidil-éter	triMe-szilil-glicidil-éter	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	1,28 ± 0,1	0,84 ± 0,1	18	e, f
46.			AlEt <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	1,25 ± 0,1	0,79 ± 0,1	18	e, f
47.	fenil-glicidil-éter	3,3-bisz-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	0,25	1,1	6	e
48.		tetrahydro-furán	BF <sub>3</sub> · epiklórhidrin/—/20			39	k
49.	glicidil-nitrát	tetrahydro-furán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/Tol/O	0,07	0,88	1	
50.		trioxán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/Bu/O	0,3	0,35	1	
51.	ciklopentén-oxid	4-vinil-ciklohexén-oxid	AlEt <sub>3</sub> /n-hexán/20	1	1	8	
52.	ciklohexán-oxid	4-vinil-ciklohexén-oxid	AlEt <sub>3</sub> /n-hexán/20	1	1	8	
53.		oxetán	TiCl <sub>4</sub> /—/	1,28	0,85	25	
54.		3,3-bisz-ClMe-oxetán	TiCl <sub>4</sub> /—/	1,89	0,15	25	
55.	oxetán	3-Me-3-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> /EtCl/—50	0,31 ± 0,04	3,6 ± 0,1	10	
56.			AlEt <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O/EtCl/O	0,4 ± 0,14	2,2 ± 0,2	10	
57.		3-Et-3-ClMe-oxetán	AlEt <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O/EtCl/O	3,0 ± 0,4	0,64 ± 0,22	10	
58.		3,3-bisz-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /20	51 ± 6	0,01 ± 0,01	35	
59.			BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	10,8	0,01	6	e
60.		dioxolán	SnCl <sub>4</sub> /Tol/O	100	0,03	58	
61.			SnCl <sub>4</sub> /MeCl <sub>2</sub> /O	90	0,01	58	
62.			BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/Tol/O	165	0,0125	58	
63.	2-Me-oxetán	3,3-bisz-ClMe-oxetán	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /20	25 ± 4	0,04 ± 0,02	35	
64.			BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O/MeCl <sub>2</sub> /O	3,4	0,04	6	e



3. táblázat folytatása

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
No.	1. monomer	2. monomer	koiniciátor/oldószer/ hőmérséklet °C	$r_1$	$r_2$	irodalom	meg- jegyzés
65.	3-Me-oxetán	tetrahydro-furán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$10 \pm 2$	$0,08 \pm 0,4$	35	
66.	2-fenil-oxetán	3,3-bisz-ClMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	2,7	0,05	6	e
67.	3,3-bisz-Me-oxetán	3,3-bisz-FMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$5,5 \pm 0,5$	$0,32 \pm 0,8$	35	
68.		3,3-bisz-ClMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$16 \pm 2$	$0,06 \pm 0,04$	35	
69.		tetrahydro-furán				20	m
70.	3,3-diEt-oxetán	3,3-bisz-FMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$5,8 \pm 1,2$	$0,17 \pm 0,07$	35	
71.		3,3-bisz-ClMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$17 \pm 2$	$0,05 \pm 0,02$	35	
72.	3-Me-3-ClMe	3,3-bisz-ClMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$5,7 \pm 1,4$	$0,20 \pm 0,10$	35	
73.			$\text{AlEt}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{EtCl}/2$	$3,6 \pm 0,1$	$0,02 \pm 0,02$	10	
74.			$\text{AlEt}_3/\text{Tol}/50$	$10,85 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,05$	2	f
75.		tetrahydro-furán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{EtCl}/-50$	$6,2 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,04$	10	f
76.			$\text{AlEt}_3/\text{To}/150$	$1,74 \pm 0,1$	$0,17 \pm 0,1$	2	f
77.	3-Et-3-ClMe-oxetán	3,3-bisz-ClMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$4,0 \pm 1,0$	$0,25 \pm 0,10$	35	
78.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/30$	6,5	0,05	13, 53	
79.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/30$	$8,0 \pm 0,2$	$0,07 \pm 0,04$	45	e
80.		tetrahydro-furán	$\text{AlEt}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{EtCl}/\text{O}$	$4,3 \pm 0,3$	$0,22 \pm 0,05$	10	
81.			$\text{Al}i\text{Bu}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/-/0$	1,49	0,72	11	e
82.	3,3-bisz-FMe-oxetán	3,3-bisz-ClMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$2,0 \pm 0,4$	$0,45 \pm 0,03$	35	
83.		3,3-bisz-BrMe-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$4,5 \pm 0,6$	$0,31 \pm 0,08$	35	
84.		3,3-bisz-1Me-oxetán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/20$	$5,1 \pm 0,8$	$0,27 \pm 0,07$	35	
85.		tetrahydro-furán				20	m
86.	3,3-bisz-ClMe-oxetán	tetrahydro-furán	$\text{AlEt}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Tol}/50$	$0,45 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$	2	f
87.			$\text{AlEt}_3 \cdot \text{epiklór-hidrin}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	$0,01 \pm 0,01$	$1,80 \pm 0,01$	41	
88.			$\text{AlEt}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{epiklór-hidrin}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	0,0	$1,50 \pm 0,20$	41	
89.	3,3-bisz-ClMe-oxetán	tetrahydro-furán	$\text{BF}_4\text{Et}_3\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}-50$	0,3	1,2	55	l
90.			$\text{Al}i\text{Bu}_3/-/120$	0,3	0,5	38	
91.			$\text{Al}i\text{Bu}_3/-/30$	0,1	1,4	38	
92.						20	m
93.		2-Me-tetrahydro-furán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/0$	1,29		46	j
94.		tetrahydro-furfuril-fenil-éter	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	3,8	0	6	e
95.		2-feniltetrahydrofurán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	2,6	0	6	e

96.		tetrahydro-pirán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$	1,66		46	j
97.		2-Me-tetrahydro-pirán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	7,2	0	6	e
98.		1,3-dioxán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	13	0	7	
99.		3-Me-1,3-dioxán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	13	0	7	
100.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$	3,02		46	j
101.	3,3-bisz-ClMe-oxetán	4-ClMe-1,3-dioxán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	13	0	7	
102.		4-fenil-1,3-dioxán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$	13		46	j
103.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	46	0	7	
104.		1,4-dioxán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$	2,12		46	j
105.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	7	0	7	
106.		tetroxán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/(\text{CH}_2\text{Cl})_2/30$	$6,4 \pm 1,1$	$10,8 \pm 1,4$	35	
107.		$\beta$ -propiolakton	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	$16,7 \pm 0,5$	$0,15 \pm 0,01$	35, 47, 50, 57	
108.			$\text{AlEt}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ciklohexán}/\text{O}$	3,5	0,05	35, 43	
109.		$\beta$ -Me-propiolakton	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	$11,9 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,02$	35, 47, 50, 57	
110.		$\beta, \beta$ -dimetil-propiolakton	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	$7,24 \pm 0,32$	$1,42 \pm 0,01$	35, 47, 50, 57	
111.		$\gamma$ -butirolakton	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	4,5		35, 49, 50	
112.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	1,4	0,04	48	
113.	3,3-bisz-ClMe-oxetán	$\delta$ -valerolakton	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/30$	0,20		35, 50	
114.		$\epsilon$ -kapolakton	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	0,24	0,44	48	
115.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	0,21		35, 49, 50	
116.		$\alpha$ -metil-sztirol	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/(\text{CH}_2\text{Cl})_2/\text{O}$			14	n
117.	tetrahydro-furán	dioxolán	$\text{SnCl}_4/\text{MeCl}_2/\text{O}$	40	0,245	9, 58	
118.			$\text{SnCl}_4/\text{Tol}/\text{O}$	$195 \pm 10$	$0,24 \pm 0,03$	9, 58	
119.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	$25 \pm 3$	$0,71 \pm 0,10$	9, 58	
120.		$\beta$ -propiolakton	$\text{AlEt}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/-/ \text{O}$	$5,5 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	9, 58	
121.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$	$2,0 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,2$	9, 58	
122.	dioxolán	4-klórmetil-dioxolán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/ \text{O}$	$1,8 \pm 0,15$		16	
123.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	$12,0 \pm 1,0$	$0,12 \pm 1,0$	58	
124.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{NO}_2\text{Bz}/\text{O}$	$21 \pm 2$	$0,37 \pm 0,10$	58	
125.			$\text{SnCl}_4/-/\text{O}$	$20 \pm 5$	$0,14 \pm 0,08$	58	
126.			$\text{SnCl}_4/\text{MeCl}_2/\text{O}$	$9,3 \pm 1,0$	$0,07 \pm 0,05$	58	
127.			$\text{SnCl}_4/\text{NO}_2\text{Bz}/\text{O}$	$23 \pm 6,0$	$0,23 \pm 0,15$	58	
128.			$\text{HClO}_4 \cdot \text{Ac}_2\text{O}/-/ \text{O}$	$1,8 \pm 0,2$	$0,15 \pm 0,05$	31	
129.			$\text{HClO}_4 \cdot \text{Ac}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/\text{O}$	$28 \pm 10$	$0,30 \pm 0,20$	58	
130.			$\text{HClO}_4 \cdot \text{Ac}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2/\text{O}$	$4,5 \pm 1,0$	$0,08 \pm 0,04$	58	
131.			$\text{HClO}_4 \cdot \text{Ac}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	$13,3 \pm 1,3$	$0,13 \pm 0,04$	58	
132.			$\text{HClO}_4 \cdot \text{Ac}_2\text{O}/\text{NO}_2\text{Bz}/\text{O}$	$14,0 \pm 2,0$	$0,09 \pm 0,04$	58	
133.		trioxán	$-\text{SiOSO}_2\text{OH}/-/70$	1,75	0,57	21	
134.		sztirol	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Tol}/\text{O}$	$6,5 \pm 0,85$	$0,65 \pm 0,07$	33	
135.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{NO}_2\text{Bz}/\text{O}$	$3,8 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,3$	33	

## 3. táblázat folytatása

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
No.	1. monomer	2. monomer	koiniciátor/oldószer/ s hőmérséklet °C	$r_1$	$r_2$	irodalom	meg- jegyzés
136.	4-Me-dioxán	4-klór-metil-dioxolán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/0$	$3,3 \pm 0,4$	$0,45 \pm 0,08$	29, 58	
137.	4-klórmetil-dioxolán	trioxán	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/-/0$	$0,08 \pm 0,02$	$75 \pm 0,02$	29, 58	
138.	2-vinil-1,3-dioxaciklo- hexán	sztírol	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/(\text{CH}_2\text{Cl})_2/-80$	0,0036	0,4078	17	
139.	trioxán	sztírol	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/(\text{CH}_2\text{Cl})_2/0$	0	90	24	e
140.	trioxán	sztírol	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Bz}: (\text{CH}_2\text{Cl})_2 =$ $= 1 : 3/0$	0,06	40	24	e
141.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Bz}: (\text{CH}_2\text{Cl})_2 =$ $= 3 : 1/0$	0,9	30	24	e
142.			$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{Bz}/0$	0,80	13,8	23	e
143.			$\text{SnCl}_4/\text{Bz}/0$	0	33	24	e
144.			$\text{TiCl}_4/\text{Bz}/0$	0,14	21	24	e
145.	$\beta$ -propiolakton	vinil-i-butil-éter	$\text{SnCl}_4/\text{MeCl}_2/0$			5	n
146.		$\alpha$ -metil-sztírol	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/0$			5	n
147.			$\text{SnCl}_4/\text{MeCl}_2/0$			5	n
148.			$\text{AlEt}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{MeCl}_2/0$			5	n

Megjegyzéseink a 2. és a 3. táblázathoz

- igen erős szórást mutató pontok,
- nagy konverziójú kísérletek adatai,
- egy paraméteres becslés  $r_1 = 0$  feltételezésével,
- egy pontot elhagytunk a nagy konverzió miatt,
- eredeti paraméter-értékek Fineman és Ross szerint,
- eredeti paraméter-értékek MAYO és LEWIS szerint,
- eredeti paraméter-értékek a görbe illesztés szerint,
- eredeti paraméter-értékek a nem lineáris legkisebb négyzetek módszerével,
- eredeti paraméter-értékek az elemi láncnövekedési lépések sebességi állandói alapján,
- az eredeti csak  $r_1$  értékét adja meg,
- az eredeti közlemény szerint  $r_1 \approx r_2$
- a Fineman–Ross diagram nem lineáris, feltehetően depolimerizáció következtében,
- az eredeti közlemény szerint a rendszerben penultimate-effektus lép fel, az  $r$ -értékek nincsenek megadva,
- nem képződnek valódi kopolimerek,
- a propilén-oxid/butilén-oxid, a propilén-oxid/tetrahidrofurán és a butilén-oxid/tetrahidrofurán rendszereket illetően lásd Blanchard és munkatársai eredeti közleményét (1971–1975).



az I(!) osztály közti határvonal  $\delta^{\square} \simeq 0,1$ -nél van. Ezek a határok persze nem túl élesek és a közbülső rendszereknél az  $\eta - \xi$  diagramot is figyelembe kell venni.

A  $\delta^{\square}$  számértékén alapuló besorolás a II. osztályba tartozó rendszereknél nem alkalmazható. Az ilyen rendszerek kiválasztása és besorolása csak az  $\eta - \xi$  diagram alapján történhet.

A 2. táblázat 12. oszlopában található  $Q$ -értékek a kísérlettervezés minőségére utalnak [10]. A kapott kisszámú  $Q$  értékből nem lehet általános következtetéseket levonni, mindenesetre úgy tűnik, hogy az I. osztályba tartozó rendszerek  $Q$ -értéke is nagy.

### Irodalom a 2. és a 3. táblázathoz

1. S. ABE, M. ITO, K. NAMBA: Makromol. Chem. **134**, 121 (1970).
2. L. V. ALFEROVA, V. A. KROPATCHEV: Vysokomol. Soed. **6**, 1065 (1965).
3. S. AOKI, K. FUJISAWA, T. OTSU, M. IMOTO: Kogyo Kagaku Zasshi **69**, 131 (1966).
4. S. AOKI, K. FUJISAWA, T. OTSU, M. IMOTO: Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 729 (1966).
5. S. AOKI, Y. HARITA, T. OTSU, M. IMOTO: Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 1928 (1965).
6. S. AOKI, Y. HARITA, Y. TANAKA, H. MANDAI, T. OTSU: J. Polym. Sci. **A1**, **6**, 2585 (1968).
7. S. AOKI, T. OTSU, M. IMOTO: Kogyo Kagaku Zasshi **67**, 1958 (1964).
8. R. BACSKAI: J. Polym. Sci. **A1**, 2777 (1963).
9. P. M. DREYFUSS, M. P. DREYFUSS: Adv. Polymer Sci. **4**, 584–5 (1967). Encyclopedia of Polymer Sci. and Techn. Vol. 13, p. 687, Wiley 1970.
10. N. M. GELLER, V. A. KROPATCHEV, B. A. DOLGOPLOSK: Vysokomol. Soed. **8**, 450 (1966).
11. Y. A. GOBIN, K. N. CHARSKAYA, E. I. RODINA: Vysokomol. Soed. **10A**, 405 (1968).
12. J. M. HAMMOND, J. F. HOOPER, W. C. P. ROBERTSON: J. Polymer Sci., **A1**, **9**, 265 (1971).
13. K. HAYASHI, H. WATANABE, S. OKAMURA: J. Polymer Sci. **B1**, 397 (1963).
14. T. HIGASHIMURA, T. MASUDA, S. OKAMURA: J. Polymer Sci. **A1**, **7**, 1115 (1969).
15. A. ISHIGAKI, T. SHONO, Y. HACHIHAMA: 16th Meeting of the Chem. Soc. of Japan Tokyo, 1963; Makromol. Chem. **79**, 170 (1964).
16. S. IWATSUKI, N. TAKIKAWA, M. OKADA, Y. YAMASHITA, Y. ISHII: Polymer Letters **2**, 549 (1964).
17. Z. JEDLIŃSKY: Advances in Ionic Polymerization, p. 161 Warsaw, 1975.
18. H. KOINUMA, S. INOUE, T. TSURUTA: Makromol. Chem. **136**, 65 (1970).
19. G. V. KOROVINA, A. I. KUZAEV, G. V. KOMRATOV, D. D. NOVIKOV, S. G. ENTELIS: Kin. and Mech. Polyreactions. Vol. I., p. 287, 1969.
20. P. KUBISA, S. PENCZEK: J. Macromol. Sci.-Chem. **A7**, 1509 (1973).
21. M. KUCERA, J. PICHLER: Polymer **5**, 371 (1964).
22. I. KUNTZ, C. COZEWITH, H. T. OAKLEY: Macromolecules **4**, 4 (1971).
23. Y. MINOURA, M. MITOH, Y. MABUCHI: Makromol. Chem. **119**, 86 (1968).
24. Y. MINOURA, M. MITOH, Y. MABUCHI: Makromol. Chem. **119**, 96 (1968).
25. M. M. MOVSUMZADE, I. P. METAKSA, D. A. EFENDIEVA, A. E. PORTYANSKII: Azerb. Khim. Zh. **1971**, 47.
26. W. J. MURBACH, A. ADICOFF: Ind. Eng. Chem. **52**, 772 (1960).
27. M. OKADA, S. IKAI, K. CHIBA, M. HIROTA, Y. YAMASHITA: Polymer Journal **1**, 1 (1970).
28. M. OKADA, Y. ISHII: 16th Meeting of the Chem. Soc. of Japan, Tokyo 1963.
29. M. OKADA, S. IWATSUKI, Y. YAMASHITA: Kogyo Kagaku Zasshi **68**, 2473 (1965).
30. M. OKADA, K. SUYAMA, Y. YAMASHITA, Y. ISHII: Kogyo Kagaku Zasshi **68**, 546 (1964).
31. M. OKADA, N. TAKIKAWA, S. IWATSUKI, Y. YAMASHITA, Y. ISHII: Makromol. Chem. **82**, 16 (1965).
32. M. OKADA, Y. YAMASHITA, Y. ISHII: Makromol. Chem. **94**, 181 (1966).
33. M. OKADA, Y. YAMASHITA: Kogyo Kagaku Zasshi **69**, 506 (1966); Adv. Chem. Ser. **91**, 350 (1968).
34. M. OKADA, Y. YAMASHITA: Makromol. Chem. **126**, 266 (1969).
35. S. OKAMURA, H. MIYAKE, N. SHIMAZAKI: Encyclopedia of Polymer Sci. and Techn. Vol. 9., p. 687–9, Wiley 1968.
36. Z. OTSU, S. AOKI, M. IMOTO: Bull. Chem. Soc. Japan **36**, 1536 (1963).
37. T. OTSU, K. GOTO, S. AOKI, M. IMOTO: Makromol. Chem. **71**, 150 (1964).
38. I. PENCZEK, S. PENCZEK: J. Polymer Sci. **B5**, 367 (1967).
39. B. A. ROZENBERG, Ye. B. LYUDVIC, N. V. DESYATOVA, A. R. GANTMAKHER, S. S. MEDVEDEV: Vysokomol. Soed. **7**, 1010 (1965).
40. T. SAEGUSA, H. IMAI, S. HIRAI, J. FURUKAWA: Kogyo Kagaku Zasshi **65**, 699 (1962).
41. T. SAEGUSA, T. UESHIMA, H. IMAI, J. FURUKAWA: Makromol. Chem. **79**, 221 (1964).
42. K. TADA, Y. NUMATA, T. SAEGUSA, J. FURUKAWA: Makromol. Chem. **77**, 220 (1964).
43. K. TADA, T. SAEGUSA, J. FURUKAWA: Kogyo Kagaku Zasshi **66**, 996 (1963).
44. K. TADA, T. SAEGUSA, J. FURUKAWA: Makromol. Chem. **71**, 71 (1964).
45. K. TAKAKURA, K. HAYASHI, S. OKAMURA: Annual Report of JARRP **5**, 155 (1963–1964).
46. T. TSUDA, T. NOMURA, Y. YAMASHITA: Makromol. Chem. **86**, 301 (1965).
47. T. TSUDA, T. SHIMIZU, Y. YAMASHITA: Kogyo Kagaku Zasshi **67**, 1661 (1964).
48. T. TSUDA, T. SHIMIZU, Y. YAMASHITA: Kogyo Kagaku Zasshi **67**, 2145 (1964); Makromol. Chem. **86**, 304 (1965).
49. T. TSUDA, T. SHIMIZU, Y. YAMASHITA: Kogyo Kagaku Zasshi **67**, 2150 (1964).
50. T. TSUDA, T. SHIMIZU, Y. YAMASHITA: Kogyo Kagaku Zasshi **68**, 2473 (1965).
51. E. J. VANDENBERG: Pure and Appl. Chem. **48**, 295 (1976).
52. E. J. VANDENBERG: J. Polymer Sci. **A1**, **7**, 525 (1969).
53. H. WATANABE, K. HAYASHI, S. OKAMURA: Annual Report of JARRP, **4**, 127 (1962).

54. Y. YAMASHITA, T. INOUE, K. ITO: Makromol. Chem. **138**, 305 (1970).  
 55. Y. YAMASHITA, H. KASAHARA, K. SUYAMA, M. OKADA: Makromol. Chem. **117**, 242 (1968).  
 56. Y. YAMASHITA, S. KONDO, K. ITO: Polymer Journal **1**, 327 (1970).  
 57. Y. YAMASHITA, T. TSUDA, Y. ISHIKAWA, T. SHIMIZU: Kogyo Kagaku Zasshi **66**, 1493 (1963).  
 58. Y. YAMASHITA, T. TSUDA, M. OKADA, S. IWATSUKI: J. Polymer Sci. A1, **4**, 2121 (1966).

### Összefoglalás

Az irodalomban közölt 180 oxónium-típusú kopolimerizációs rendszer vizsgálatát végeztük el a továbbfejlesztett Kelen—Tüdős módszerrel. A közölt adatok közül mindössze 32 (17,8%) tartalmazott megfelelő részletes információt az értékeléshez és az osztályba soroláshoz. Kiszámítottuk az  $r$  értékeket a hozzájuk tartozó 95%-os konfidencia-intervallumokkal együtt. Bevezettük a  $\delta^{\square}$  értéket, amely a rendszerek osztályba sorolására alkalmas. A 32 értékelhető rendszer közül 5 volt az I. és 14 az I(!) osztályba sorolható, vagyis 19 rendszer adatai mutattak linearitást a konvencionális kopolimerizációs összetételi egyenlet szerint is. A II. osztályba tartozó rendszert nem találtunk. Végül 13 rendszer került a III. osztályba, vagyis ezeknél a közölt kísérleti adatok ellentmondóak és a megadott  $r$ -értékek értelmetlenek.

### Summary

An investigation of 180 copolymerisation systems of oxonium type published in literature was carried out by the further-developed Kelen—Tüdős method. Of the published data only 32 (17.8%) contained adequately detailed informations for the evaluation and for the distribution into classes. The  $r$  values together with the 95% confidence intervals pertaining to them were calculated. The value  $\delta^{\square}$  suitable for use at the classification of the systems was introduced. Of the 32 evaluable systems 5 could be classified as those belonging to class I and 14 as those belonging to class I (!) i.e. the data of 19 systems indicated linearity also according to conventional equation of copolymerisational composition. No system belonging to class II was found. Lastly, 13 systems belonged to class III i.e. in case of these systems the published experimental data were found to be contradictory and the given  $r$ -values were meaningless.

### IRODALOM

1. J. P. KENNEDY, T. KELEN, F. TÜDŐS: J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. **13**, 2277 (1975).
2. T. KELEN, F. TÜDŐS, B. TURCSÁNYI, J. P. KENNEDY: J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. **15**, 3047 (1977).
3. T. KELEN, F. TÜDŐS: React. Kin. Cat. Lett. **1**, 487 (1974).
4. T. KELEN, F. TÜDŐS: J. Macromol. Sci.-Chem. **A9**, 1 (1975).
5. F. R. MAYO, F. M. LEWIS: J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1594 (1944).
6. T. ALFREY, JR., G. GOLDFINGER: J. Chem. Phys. **12**, 205 (1944).
7. F. TÜDŐS, T. KELEN, T. FÖLDES-BEREZSNICH, B. TURCSÁNYI: React. Kin. Cat. Lett. **2**, 439 (1975).
8. F. TÜDŐS, T. KELEN, T. FÖLDES-BEREZSNICH, B. TURCSÁNYI: J. Macromol. Sci.—Chem. **A10**, 1513 (1976).
9. T. KELEN, F. TÜDŐS, B. TURCSÁNYI: Polymer Bulletin **2**, 71 (1980).
10. TÜDŐS, F., KELEN, T.: Analysis of the linear methods, V.: J. Macromol. Sci.—Chem. (Közlés alatt.)

## AZ ÜREGKATÓDOS SUGÁRFORRÁS FEJLŐDÉSI IRÁNYAI

TÖRÖK TIBOR

a kémiai tudományok doktora

(Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervellen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest 1088  
Múzeum krt. 4b)

Érkezett: 1981. július 17-én

A 120 éves kémiai emissziós színképelemzés sugárforrásai napjainkban is nagy fejlődésben vannak. Nagyarányú kutatás folyik világszerte mind a már korábban bevezetett sugárforrások tökéletesítése, mind pedig újabb és újabb sugárforrások kifejlesztése érdekében. Mindezekhez járul az atomizációnál és a gerjesztésnél lejátszódó folyamatok mélyrehatóbb vizsgálata. Ez, ha közvetve is, de ugyancsak a sugárforrások fejlesztését szolgálja. A kutatások célja elsősorban az analitikai teljesítőképesség növelése. Ilyenek pl. a reprodukálhatóság, a kimutatási képesség fokozása és az elemek közötti hatás csökkentése. Mindemellett törekednek a mintacsere és a gerjesztés időtartamának csökkentésére, valamint a memóriaeffektus kiküszöbölésére. Egyes esetekben pl. a gyáripari és a kohászati tömegelemzésben gondoskodni kell a mintacsere és a gerjesztés teljes folyamatának automatizálásáról. Alapvető fontosságú, hogy a sugárforrás egyszerű konstrukciójú, olcsón kivitelezhető, és üzemköltsége minél kisebb legyen.

Napjainkban az induktív csatolású argon plazmás, az ultramikrohullámú, a Grimm-féle glimmkisüléses és az üregkatódos sugárforrások vannak legnagyobb fejlődésben. Úgy tűnik, hogy célszerű az atomizációt és az atomgázok gerjesztését külön lépésben végrehajtani. Így egymástól függetlenül biztosíthatók a két folyamat sokszor igen eltérő legkedvezőbb feltételei. Az atomizációnál bekövetkező elemek közötti hatás csökkentése céljából a vizsgált anyag térfogategységére eső teljesítmény fokozására van szükség. Ezt a célt a második lépésben az atomizált gázoknak az energiaegyensúly állapotától nagymértékben eltérő plazmaállapotában érhetjük el.

A továbbiakban az üregkatódos sugárforrással foglalkozunk részletesebben. A gázkisülésnek ezt a különleges módját PASCHEM, a tübingeni egyetem professzora fedezte fel 1916-ban [1]. Fölényét az addig általában használatos síkkatódos eljárással szemben két fő tulajdonságának köszönheti. Az egyik az optimális nemesgáz nyomásnál viszonylag kis feszültség mellett elérhető nagy áramsűrűség. Másik jellemző tulajdonsága az igen előnyös ger-



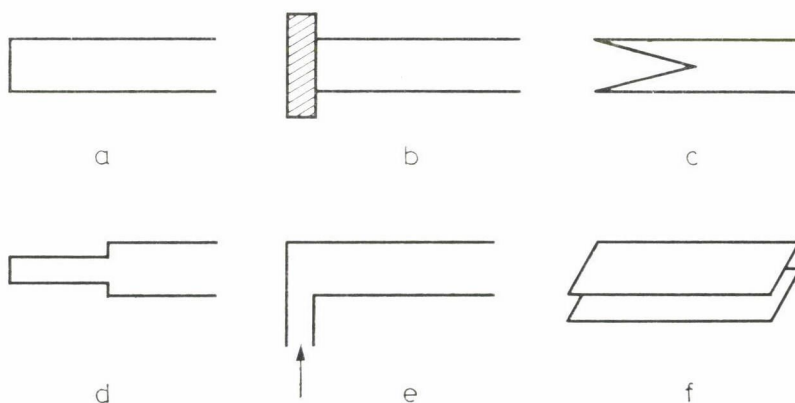
jesztési feltételeket biztosító, nagy fényerejű, gyakorlatilag az egész üreget kitöltő negatív ködfénytartomány. Az üregkatódos sugárforrás fejlesztése és folyamatainak beható tanulmányozása nemcsak az emissziós színképelemzés, hanem az atomabszorpciós analízis, és a lézerkutatás szempontjából is jelentős. Gondoljunk a vajtkatódos lámpák gazdag választékára, valamint Massmann módszerére [2], aki az atomizáció céljára az üregkatódos kisülést használta fel az atomabszorpciós módszernél, valamint a KFKI-ban kifejlesztett üregkatódos Cd-lézerre [3].

A következőkben az üregkatódos sugárforrás emissziós színképelemzési célú fejlesztésének lehetőségeit tárgyaljuk. Rendszerezük a sugárforrás egyes alkotóelemeit, és külön-külön foglalkozunk ezek fejlesztési lehetőségeivel.

### *Katódgeometria*

A katód eredeti alakja az üregforma (1a. ábra). Nagyon lényeges a katód külső felületének megfelelő szigetelése. Csak így lehet a kisülést teljes mértékben „belekényszeríteni” az üregbe. Egyébként a katód külső részein pl. a katódüreg szája körüli sík felületen zavaró mellékkisülések jönnek létre. A szigetelés történhet pl. alumínium-katódnál a külső felületek eloxálásával. Ugyanez a cél elérhető a szóban forgó felületek, pl. kvare- vagy üveglemezzel való beborításával is. Ha a vezető és a szigetelő felület közötti távolság kisebb az elektronok adott nyomás melletti szabad úthosszánál, úgy ezeken a felületeken nem jöhet létre kisülés. A szigetelés hatékonyságára jellemző a következő példa. Egy mélyhűtésű kb.  $5,5 \text{ cm}^2$  belső felületű alumínium üregkatód körülbelül ugyanekkora területű külső felületét eloxálással szigetelve, 120 mA áramerősség mellett, az elektronhőmérséklet a negatív ködfény szegélyén 7 eV-ról 30 eV-ra növekedett [4].

Az üregkatódos gerjesztés szokásos módjánál a mintát a katódüreg alján vagy a katódfalon egyenletesen szétosztatva helyezik el. Megpróbálkoztak



1. ábra



azonban olyan megoldással is, hogy a mintát pl. síkfelületű fémötvezetet a katódhenger végére fektetik fel (Ib. ábra). A Grimm-katódos sugárforrás konstrukciója következtében ez a megoldás önként kínálkozott [5]. A módszer azonban a gyakorlatban nem vált be. A katódporlás ugyanis az üregnek a szá-jához közel eső részein játszódik le legnagyobb mértékben. Így a minta fokozatosan bevonódik a katódüreg anyagával, minthogy hőmérséklete alacsonyabb a katód említett felületénél. Így a katódüreg alján amúgy is alig porlódo minta gyenge emissziója teljesen visszafordul.

A katód átmérője általában 6–10 mm, mélysége pedig átmérőjének 1,5–3-szorosa szokott lenni. Egyre inkább elterjednek azonban a mikrokatódos sugárforrások, amelyeknél a katód átmérője általában 1,5, de legfeljebb 3–4 mm. 1,5 mm-nél kisebb átmérőt nem lehet választani, minthogy a szemközt levő falak Hittorf-terei ennél kisebb átmérőnél már csaknem összeérnének, és így a negatív ködfény már gyakorlatilag nem jönne létre. A fejlődésnek ez az iránya feltétlenül helyes. Amíg ugyanis az üreg felülete az átmérő csökkentésével annak négyzetével arányosan csökken, addig a negatív ködfénytartomány köbtartalma, ha még a falak előtti Hittorf-teret is figyelembe vesszük, az átmérők harmadik hatványánál is nagyobb mértékben csökken. Végeredményben tehát egységnyi köbtartalmú negatív ködfénytartományra eső áramsűrűség mikrokatódnál jóval nagyobb, mint a makrokatódnál. Ennek egyenes következménye a negatív ködfény felületi fényességének és ezzel együtt a színekpvonalak fényintenzitásának növekedése.

A katód geometriájának egyik legújabb módosítása szerint a katódüreget kúpos felületűre képezték ki (Ic. ábra) [6]. Azt találták, hogy egyébként azonos áramsűrűség mellett a munkagáz vonalai felerősödnek. Ennek mértéke akkor a legnagyobb, ha az alumíniumból készült 23 mm mélységű üreg kúpos fenekének magassága 11 mm. Az intenzitás növekedése a megadott áramsűrűség és gáznyomás mellett He munkagáz esetében 5–7,5-szeresnek, Ar munkagáznál pedig 2–2,4-szeresnek adódott. A jelenséget talán azzal magyarázhatjuk, hogy a kúpos kiképzéssel jelentősen megnövelt katódüreg-felület esetében azonos áramsűrűség elérése céljából, jóval nagyobb áramerősséggel kell dolgoznunk, mint a síkfelületű katódüregnél. Ennek természetes következménye a sugárzás intenzitásának növekedése, különösen a nehezen gerjeszthető He esetében.

A katódüreg geometriájának már korábban bevezetett fajtája egy nagyobb és egy kisebb átmérőjű, azonos tengelyű katódüreg kombinációjából áll (Id. ábra) [7]. Ez a módosítás azon a megfontoláson alapul, hogy amíg a katódporlással történő atomizációnak a kis munkagáznyomás kedvezőbb, addig a gerjesztés szempontjából a nagyobb munkagáznyomás a megfelelő. Tudvalevőleg jó közelítéssel érvényes az a szabály, hogy ha az átmérő és a gáznyomás szorzata állandó, a kisülési viszonyok (porlás, emisszió) gyakorlatilag nem változnak. Ha tehát egy olyan  $p$  nyomást állítunk be, amely a

nagyobbik üregátmérő mellett az emisszióra kedvező, akkor ugyanez a nyomás a kisebbik üregátmérőnek megfelelő nagyobb nyomáshoz képest kisebb, ami a porlódásnak fog kedvezni.

Az üregkatódos sugárforrások általában elég fényszegények. Ennek az oka, hogy a katódporlással történő atomizáció mértéke nem kielégítő. Mindemellett a porlódási hozam azonos munkagáz mellett a különböző elemekre nézve nagyon eltérő. Ezeken túlmenően a pozitív ionok egy része nem jut be a ködfénytartományba, mivel elektrosztatikus okoknál fogva visszajut a katód falára. Végül a gerjesztés során a porladt katódanyag fokozatosan bevonja a minta felületét, ezáltal az atomizáció mértéke a gerjesztés során tovább csökken. Az említett okoknál fogva egyre inkább megnyilvánul az a törekvés, hogy a minta gőzeit külön egységben állítsuk elő, és ezt az áramló munkagáz segítségével vigyük be a katód üregébe (1e. ábra). A párologtatás történhet pl. kis elektromosan fűtött grafit kemencében vagy szikra, vagy ívkisüléses atomizáció segítségével. Ennek a módszernek is megvannak azonban a jól ismert árnyoldalai. Ilyenek pl. a grafitkemencénél az, hogy a karbidképző elemek gyakorlatilag nem atomizálhatók. Az ívben történő párologtatásnál frakcionálódásra kell számítani. A legalkalmasabbnak talán a kemény szikrakisüléses atomizáció látszik, minthogy a robbanásszerű kisülések nyomán frakcionálódás gyakorlatilag nem következik be. Eredményes kísérleteket végeztek a Grimm-katódos, mint atomizáló és az üregkatódos, mint gerjesztő sugárforrás kombinációjával [8].

A kísérleti fizikában már régóta alkalmazzák a különleges konstrukciójú ún. réskatódot (1f ábra) [9]. Spektroszkópiai analitikai gyakorlatban azonban még csak kezdeti próbálkozásokkal találkozunk. Két síkfelületű katód között ugyanolyan üregkatódeffektus jön létre, mint a belső hengerpalást alakú üregkatódnál. Egy ilyen szerkezetű sugárforrás elkészítése technikailag minden bizonnyal nehezekebb a szokásos üregkatódokénál, de a mintának a síkfelületre történő bevitele szempontjából, pl. oldatból történő beszáritással igen előnyösnek látszik.

### *Katódhőmérséklet*

Egy argonban működő 15 mm mélységű makro ( $\varnothing = 10$  mm), ill. mikro ( $\varnothing = 2$  mm) üregkatód felületén 200 mA áramerősség mellett hozzávetőlegesen 48, ill. 1200 Wcm<sup>-2</sup> elektromos teljesítménynek megfelelő 11,5, ill. 286,8 Calcm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> hőmennyiség szabadul fel. A katód felületének hőmérséklete attól függ, hogy mekkora a távolság és a hőmérsékletkülönbség, valamint a hővezetőképesség a katód felülete és a hűtőközeg között. Ha pl. egy vékonyfalú Al-katódot cseppfolyós nitrogénnel hűtünk, úgy a legalacsonyabb felületi hőmérsékletű, ún. mélyhűtésű üregkatódos sugárforráshoz jutunk. Ebben az esetben a katód belső felületének hőmérséklete 200 mA-es áram-



erősségnél kereken 100 K. Az ún. átmeneti típusú üregkatód sugárforrások katódját áramló vízvezetéki vízzel hűtjük. Ilyen fémből készült makrokatódok felületi hőmérséklete durva becslés szerint 400–600 K a korábban említett 200 mA-es áramerősség mellett. Ez a hőmérséklet mikrokatód alkalmazása esetén minden bizonnyal magasabb. Az ismert konstrukciójú, különösen szénből készült mikro forró üregkatód felületi hőmérséklete 200 mA áramerősség és Ar védőgáz mellett 1000–1500 K.

Összehasonlítva a három típusú üregkatód sugárforrást, a következők állapíthatók meg. Az alacsony katódfal- és gázhőmérsékletű mélyhűtésű üregkatód sugárforrásban az atomizáció gyakorlatilag kizárólagos katódporlás útján megy végbe, és a vonalak félértékszélessége az alacsony plazmagáz-hőmérséklet következtében rendkívül kicsi. Az atomizációban kihasználható a szelektív katódporlás. Ilyen próbálkozással már az irodalomban is találkozhatunk [10]. A katódporlással történő anyaglebontás azonban elég csekély mértékű, amelyet még tovább csökkent az a körülmény, hogy a gerjesztés folyamán a mintát egyre jobban beborítja a hideg falra lerakódó porladt katódanyag. Ezzel szemben a kis vonalszélesség fokozza a kimutatási képességet, minthogy az amúgy is igen csekély háttérsugárzásnak a vonalprofilra eső hányada nagyon kicsi. Ezek a lehetőségek még egyáltalán nincsenek kihasználva a gyakorlatban. Annál inkább kezd elterjedni a forró katódos gerjesztés, különösen a mikrokatódos. Ennél a katódhőmérséklet következtében az anyag lebontása részben termikus úton történik. A háttérintenzitás és a vonalszélesség viszonylag nagy a magas katód- és gázhőmérséklet következtében. Az átmeneti típusú üregkatódos sugárforrás analitikai tulajdonságai tekintetében is átmenetet képez a mélyhűtésű és a forró üregkatódos sugárforrás között.

### *Anódgeometria*

A sugárforrásokban két típusú anóddal találkozunk. Az egyik a katód tengelyével azonos tengelyű hengerpalást alakú anód, a másik az optikai tengely irányára merőleges, de a sugármenetből kieső botanód. Az anód és katód közötti távolságnak kicsinek kell lenni. Így visszaszorítható a pozitív fényoszlop hossza, és ezzel sugárzásának intenzitása is. Továbbá nem nő túlzott mértékben a sugárforrás kapocsfeszültsége sem. Ez, amely tudvalevőleg a katód előtti anomális katódesés és a pozitív fényoszlopban bekövetkező feszültségesés összege. Ez utóbbi arányos a katód és az anód közötti távolsággal. Az anód és a katód közötti távolság azonban nem lehet nagyon kicsi. Az anódnak a katódhoz legközelebb eső részén ugyanis ide-oda táncoló intenzív sugárzású ún. anódköpés (anódspot) észlelhető. Ha ez a sugárzás bekerül a spektrográf hasznos fényútjába, úgy ez zavart okoz. Az anód melegedése csekély és így általában hűtésről nem kell gondoskodni.

### *Munkagáz*

A sugárforrások általában áramló munkagázban működnek. Az áramlás sebességét nem szokták mérni, pedig ez hasznos lenne. Ha ugyanis pl. a sugárforrásba beáramló gáz útját elzárjuk, úgy a kiáramló gáz sebessége a berendezés vákuum zárására, valamint a sugárforrásból felszabaduló szennyezések térfogatának változására, vagyis a rendszer tisztulására vonatkozólag adna fontos felvilágosítást. A sugárforrásban uralkodó különböző gáznyomás melletti áramlási sebesség ismerete ugyancsak fontos támpontul szolgálhatna. A sugárforrásban uralkodó nyomásra vonatkozó adatok az irodalomban általában bizonytalanok. Nem adják meg ugyanis, hogy az áramló rendszerben a nyomást a sugárforrás előtt vagy utána mérték-e.

A sugárforrás működésében jelentős szerepe van annak hidegebb részein lerakódó, a katód anyagának porladásából származó finom réteg jelentős adszorbeáló (getter) hatásának. Ennek hatékonysága nagymértékben függ a hideg felületek nagyságától és hőmérsékletétől, valamint a gázáramlás sebességétől. Tapasztalataink szerint ez a hatás igen jól hasznosítható mélyhűtésű stationer, azaz nem áramló gázatmoszférában működő Al-katóddal rendelkező sugárforrás esetében.

### *Elektromos tápegység*

Az eredetileg egyenfeszültséggel működő tápegységek a fejlődés folyamán időben változó áramerősséget szolgáltatató áramforrásokkal egészültek ki. Az egyenfeszültséggel működő tápegységeknek nagy előnye az, hogy az azonos áramerősség mellett a kapocsfeszültség mérésével következtetni lehet a minta atomizációjának mértékére, ill. ennek időbeli változására. A kapocsfeszültség ugyanis általában annál nagyobb, minél nagyobb a minta gőzeinek parciális nyomása a plazmában. Újabban kezdenek elterjedni az olyan tápegységek, amelyek stabilizálják az áramerősséget. Egyre gyakoribb az is, hogy a gerjesztést nem állandó áramerősséggel végzik. Láttuk ugyanis, hogy ebben az esetben a különböző átmeneti típusú, vagy még inkább a mélyhűtésű sugárforrásoknál frakcionált katódporlásra számíthatunk. Ugyanez mondható a termikus atomizációra is, ami elsősorban a forró üregkatódos sugárforrásoknál játszik döntő szerepet. Ezek elkerülése céljából a gerjesztés során az áramerősséget egy bizonyos minimális értéktől kezdve megszabott felső határig fokozatosan növelni kell. Az analízis vonalak változó intenzitását természetesen fotografikus vagy fényelektromos úton integrálják.

Az impulzus üzemű sugárforrásoknak két előnyük van. Egyrészt a közbeiktatott nagy hűlési idők következtében az áramerősség csúcsai igen magasak (1–2 A) lehetnek. Ez a körülmény a termikus atomizációt, ezzel a sugárzás fényerejét nagymértékben fokozza. A másik előnye az, hogy a már említett fokozatosan növekedő áramerősséggel való gerjesztés eleve biztosítva van.



## Leképezés

A gyakorlatban általában olyan optikai leképezési rendszerekkel dolgoznak, amelyek a plazma teljes keresztmetszetének sugárzását hasznosítják. Ismeretes azonban, hogy egyrészt az üregkatódos sugárforrásban gyakorlatilag kizárólag elektrongerjesztéssel állunk szemben. Másrészt a plazma radiális elektronhőmérséklete csak a negatív ködfénytartományban homogén és egyúttal a legalacsonyabb, a ködfény szegélyében, vagyis a ködfény és a Hittorf-tér határán ugrásszerűen emelkedik és a fal felé haladva [4] kifejezetten maximumot mutat. Így tehát, ha a leképezés segítségével elválasztjuk ennek a két tartománynak a sugárzását, akkor a legelőnyösebb feltételeket tudjuk biztosítani külön a könnyű, ill. a nehezen gerjeszthető elemek analízisére.

## Elméleti kutatások

Végül nem lehet eléggé hangsúlyozni, a sugárforrásokban lejátszódó atomizációs és plazmafolyamatok elméleti kutatásának fontosságát. Tulajdonképpen még mindig nincs eldöntve, hogy pl. a katódporlás mechanikus vagy termikus elmélete-e a helytálló, vagy pedig mindkét elméletnek egyaránt van szerepe a folyamatban. A katódporlás különböző kristálytani tengelyek irányába történő ionbombázás mellett mutatkozó nagyfokú eltérések is további vizsgálatra szorulnak [11]. De sok kívánni valót hagy hátra még az ionbombázás hatására bekövetkező elektronkiváltás folyamatainak kutatása is. A katódporlásra és az elektronkiváltásra vonatkozó eddigi vizsgálatok úgyszólván kizárólag arra az analitikai sugárforrásban nem létező esetre vonatkoznak, amelynél a céltárgynak nincs elektromos töltése (ezt általában földelni szokták) és a bombázó ionok energiája jóval nagyobb, mint az analitikai sugárforrás esetében.

A plazmában lejátszódó fizikai folyamatok tisztázása is még nagyon hézagos. Ilyenek a Hittorf-térben és a negatív ködfény szegélyen lejátszódó jelenségek. Különösen a plazmában végbemenők szempontjából igen fontos, metastabilis állapotú nemesgáz részecskék keletkezési folyamataiban szereplő ütközési hatáskeresztmetszet értékek is csak kevéssé ismeretesek. Az analitikai szempontból nagy perspektívákkal kecsegtető rezonáns gerjesztésre vonatkozó ismeretek ugyancsak kezdeti stádiumban vannak. A plazmában létrejövő alapfolyamatok mélyrehatóbb ismerete sem lenne közömbös az analitikai spektroszkópia továbbfejlődése szempontjából. Egy analízisre kerülő minta atomizációja során a plazmába jutó legkülönbözőbb fizikai és kémiai tulajdonságú részecskék és a nemesgáz elősorban metastabil állapotú atomjai és ionjai között lejátszódó plazmafolyamatok ma még úgyszólván teljességgel ismeretlenek. Az igen fontos plazmakémiai folyamatok mellett még fontos lenne pl. a katód falán a rendkívüli körülmények között lejátszódó kémiai

folyamatok vizsgálata. A munkagázhoz kevert, az említett szempontokból aktív gázok (pl. HF) hatásának ismeretében a sugárforrás analitikai teljesítő-képessége nagymértékben fokozható lenne.

Végül a teljesen instabil energiaállapotú plazmában levő különböző részecskék energiájának ismerete ugyancsak fontos lenne. Ha meggondoljuk, tulajdonképpen csak az elektron- és gázkinetikai hőmérsékleteloszlásra vannak hézagok adataink, teljesen ismeretlenek pl. a különböző ionok hőmérséklete és ennek eloszlása.

Összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy az ürekatódos sugárforrásban lejátszódó folyamatok alaposabb ismerete jelentősen hozzájárulna analitikai teljesítőképességének fokozásához.

### Összefoglalás

Szerző az emissziós színképelemzés korszerű sugárforrásnak fejlődését mutatja be annak felfedezésétől a napjainkig. Részletesen tárgyalja a katódgeometria, a katódhőmérséklet, az anódgeometria, a munkagáz, az elektromos tápegység és a leképezés szerepét, végül összefoglalja a sugárforrásban lejátszódó atomizációs és plazmafolyamatok elméletére vonatkozó ismereteket.

### Summary

The development of the hollow cathode as an up-to-date radiation source in emission spectrochemical analysis is, from its discovery up to the present. The of cathode geometry, cathode temperature, anode geometry, the working gas, the electric supply unit and of imaging is discussed in detail, followed by a summary of our knowledge concerning the theory of the atomisation and plasma processes taking place in the radiation source.

### IRODALOM

1. F. PASCHEN: *Ann. Phys.* **50**, 901 (1916).
2. H. MASSMAN: *Spectrochim. Acta* **25B**, 393 (1970).
3. L. CSILLAG, CZO ZONG NAM, M. JÁNOSSY, K. RÓZSA: *Optics. Comm.* **21**, 39 (1973).
4. T. TÖRÖK, Gy. ZÁRAY: *Spectrochim. Acta* **33B**, 115 (1978).
5. W. GRIMM: *Spectrochim. Acta* **23B**, 443 (1968).
6. R. B. DYLGEROVA, D. Z. ZECHEV: *Spectroscopy Lett.* **12**, (9) 615 (1979).
7. J. PACHEVA, D. Z. ZECHEV: *Acad. Bulg. des Sc.* **XXIV**, 143 (1971).
8. R. M. LOWE: *Spectrochim. Acta* **31B**, 257 (1976).
9. S. TOLANSKY: *High resolution spectroscopy* London **55** (1947).
10. O. A. GRIGOREVA, A. G. ZSIGLINSZKY, J. N. TURKIN: *Prikl. Spekr.* **5**, 787 (1973).
11. E. J. ZDANUK, S. P. WOLSKY: *Appl. Phys.* **36**, 1683 (1965).

## NMR SIFTREAGENS-TECHNIKA

SOHÁR PÁL

a kémiai tudományok doktora

(EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár, 1106 Budapest, Keresztúri út 30/38)

Érkezett: 1981. július 20-án

### Bevezetés

Az NMR spektroszkópia történetének egyik legnagyobb és leggyorsabb karriert befutott módszere az ún. siftreagens-technika [1—3]. Rendkívül egyszerű és olcsó, s így mindenki számára könnyen hozzáférhető. Segítségével ugyanolyan, sőt sokszor jobb eredmények érhetők el az átfedő és bonyolult magasabbrendű multiplettek szeparálásában, ill. elsőrendű analízist lehetővé tevő leegyszerűsítésében, mint a módszer elterjedése idején (a 70-es évek elején) legelterjedtebb 60—100 MHz-es spektrométerek mágneses teréhez képest jóval nagyobb térerőket alkalmazó (>200 MHz), igen drága és akkor még ritka csúcsműszerekkel. Lehetőség kínálkozik az oldatkonformációk, a flexibilis molekulák geometriájának felderítésére, abszolút konfigurációk és az optikai tisztaság kvantitatív meghatározására, bonyolult konfigurációs és asszignációs problémák megoldására stb.

Már 1960-ban felismerték, hogy paramágneses fémionok jelenlétében nagy mértékben és specifikusan megváltozik a mágneses magok rezonanciafrekvenciája, azaz kémiai eltolódása. Az eltolódásváltozás igen jelentős, a protonrezonanciában akár 10—20 ppm nagyságú (az eredeti  $\delta$ -értékek sokszorososa) lehet.

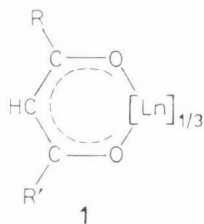
A specificitás itt azt jelenti, hogy ugyanazon molekula egyes azonosfajta magjainak — az  $^1\text{H}$  NMR spektroszkópiában pl. az egyes hidrogének — jele rendkívül változó mértékben tolódik el, tehát a jelek egymáshoz viszonyított helyzete is megváltozik [4]. A relatív különbségek az egyes magok eltolódásában előre megjósolhatók. A paramágneses fémionokat és más olyan adalékanyagokat, amelyeket a vizsgálati oldathoz keverve megváltoztatható egy adott molekula egyes, azonos fajta magjainak relatív kémiai eltolódása siftreagenseknek nevezi a szakirodalom.

Kitűnt, hogy az elsőként alkalmazott fémionokhoz (pl.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) képest a lantanidák nagyobb eltolódásokat indukálnak és az egyidejűleg fellépő jelszélesedések kisebb mértékűek [5]. A szokványos szerves oldószerekben nem-oldódó ritkaföldfémionokat alkalmas (kelát-típusú) szerves vegyületekkel fémorganikus komplexekké alakítva jól oldódó siftreagensekhez



jutottak [6]. A fémorganikus lantanida-komplexek koordináció bővülés közben az oldott (szubsztrát) molekulák bizonyos (Lewis-bázis-jellegű) csoportjaihoz kötődnek és az általuk létesített anizotróp lokális mágneses térben a szubsztrátmolekula mágnes magjainak kémiai eltolódása specifikusan megváltozik: a jelenség teljesen analóg pl. az aromás oldószerek kémiai eltolódást kiváltó hatásával (ASIS, vö. [7a]) és ugyanúgy, mint az is, a közegethatások egyik speciális esetének tekinthető.

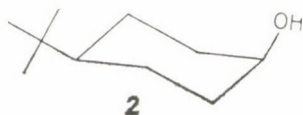
HINCKLEY 1969-ben felfedezte, hogy a siftreagensek alkalmasak átfedő NMR-jelek szeparálására. A koleszterol összefolyt  $^1\text{H}$  NMR spektrumában európium-trisz-dipivaloil-metán dipiridin-adduktja, mint siftreagens hozzáadása után szinte valamennyi proton jele jól szeparálódik [8]. Ez a felismerés indította el a siftreagens-technika robbanásszerű elterjedését. Hamarosan kiderült, hogy nincs szükség piridin-adduktra, s az európium-trisz-dipivaloil-metán épp oly jól oldódik, s még nagyobb eltolódásokat indukál, mint a piridin-addukt [9]. A jelek „szétszóródása” az eredetileg magasabbrendű spin—spin kölcsönhatásnak megfelelő bonyolult, átfedő jelek szerkezetét is leegyszerűsíti, mert a csökkenő  $J/\Delta\nu$  aránynak megfelelően az elsőrendű kölcsönhatásra jellemző szimmetrikus multiplettek jelentkeznek, amelyből az egyes csatolási állandók közvetlenül leolvashatók. A magasabbrendű spektrumok ilyen leegyszerűsítése korábban csak az igen drága és nehezen hozzáférhető nagyfrekvenciájú ( $>100$  MHz) műszerekkel, vagy a bonyolult, nagy tapasztalatot követelő és munkaigényes, ráadásul nem is mindig sikeres kettős-rezonancia-kísérletekkel volt lehetsége. Megállapították, hogy egyes lantanidák általában az összes NMR jelek kisebb térerősségek irányában való eltolódását indukálják (paramágneses siftreagens), mások ellenkező irányú sifteket váltanak ki (diamágneses siftreagens) [10], ami a ritkaföldémek periódikusan változó elektronszerkezetével, s ezzel összefüggő, tehát ugyancsak periódikusan váltakozó mágneses tulajdonságaival kapcsolatos.



Ma a siftreagens elnevezés szinte kizárólag a lantanidák **1** típusú komplexeire korlátozódik, s ezek legelterjedtebb képviselője az európium-trisz-dipivaloil-metán  $[\text{Eu}(\text{DPM})_3]$  vagy európium-trisz-2,2,6,6-tetrametil-heptán-3,5-dion  $[\text{Eu}(\text{TMHD})_3]$ , **1** ( $\text{Ln}=\text{Eu}$ ,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CMe}_3$ ) és az európium-trisz-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimetil-oktán-4,6-dion  $[\text{Eu}(\text{FOD})_3]$ , **1** ( $\text{Ln}=\text{Eu}$ :  $\text{R}=\text{CMe}_3$ ;  $\text{R}'=n\text{C}_3\text{F}_7$ ) [11].

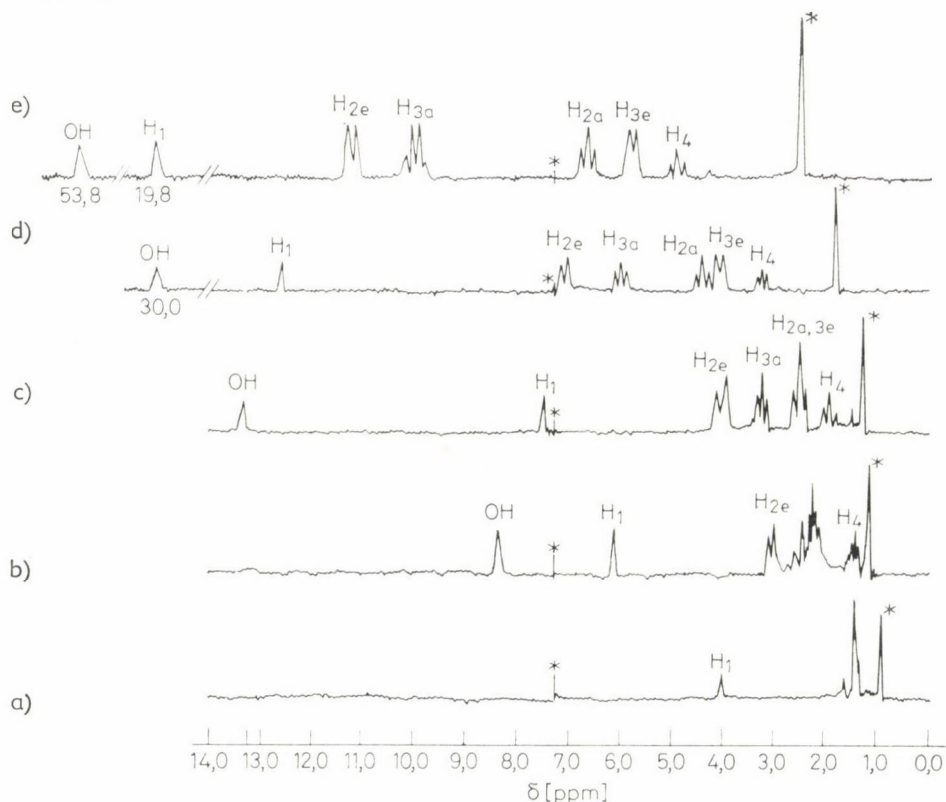
### 1. A siftreagenssel képződő komplexek szerkezete. Összefüggés a siftreagens koncentráció és a siftreagens indukálta kémiai eltolódásváltozás mértéke között

A *cisz-4-t*-butil-ciklohexanol (**2**) különböző mennyiségű  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  jelenlétében felvett  $^1\text{H}$  NMR spektrumai (1. ábra) jól szemléltetik, hogy a siftreagens

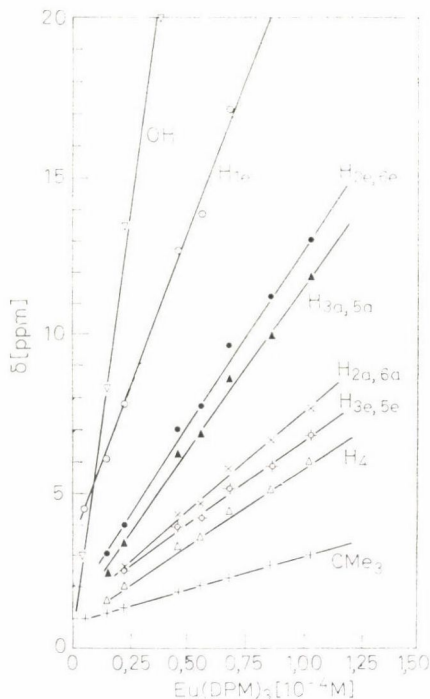


okozta eltolódás  $\Delta_i$  a siftreagens növekvő mennyiségével nő, az egyes magokra specifikus (különböző mértékű) és a csatolásokat nem befolyásolja [12].

Ha az egyes protonok kémiai eltolódását az oldathoz adott siftreagens mennyiségének függvényében ábrázoljuk (2. ábra), jellegzetesen eltérő meredekségű egyeneseket kapunk [12].



1. ábra. A *cisz-4-t*-butil-ciklohexanol (**2**) 100 MHz-es  $^1\text{H}$  NMR spektruma  $\text{CDCl}_3$ -os oldatban (a) és 10.3 (b), 16,0 (c), 33.1 (d), ill. 60,2 mg  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  siftreagens jelenlétében [12]



2. ábra. A *cis*-4-*t*-butil-ciklohexanol (**2**) különböző protonjainak kémiai eltolódásváltozása az  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  siftreagens-koncentráció függvényében,  $\text{CDCl}_3$ -os oldatban [12]

Ez az igen általánosnak bizonyult tapasztalat, hogy  $t_i$  a  $\Delta_i$  arányos a siftreagens (L) mennyiségével, arra mutat, hogy a szabad szubsztrát (S) és a siftreagenssel kialakuló komplexe (LS) között az NMR-időskálához viszonyítva gyors cserefolyamatok mennek végbe, vagyis

$$1/\tau \gg 2\pi \Delta_{Ti},$$

ahol  $\tau$  a komplex átlagélettartama,  $\Delta_{Ti}$  pedig az  $i$  mag kémiai eltolódásváltozása a komplexben a szabad szubsztráthoz képest:  $\Delta_{Ti} = \delta_{LSi} - \delta_{Si}$ , ahol tehát  $\delta_{Si}$  és  $\delta_{LSi}$  valamely  $i$  mag kémiai eltolódása a vizsgált molekulában, illetve ennek a siftreagenssel képzett komplexében.

Feltéve, hogy L csak a szubsztráttal koordinálódik és csak egyetlen (pl. 1 : 1 molarányú) komplex képződik, a gyors  $S + L \rightleftharpoons SL$  egyensúly miatt az  $i$ -edik magra kísérletileg mérhető  $\Delta_i$  a  $\delta_{LS}$  és  $\delta_S$  értékek koncentráció-súlyozott átlaga:  $\Delta_i = ([SL]/[S_T]) \Delta_{Ti}$ , ahol  $[S_T]$  a teljes szubsztrát-koncentráció,  $[SL]$  a komplex koncentrációja,  $\Delta_{Ti}$  pedig a maximális siftreagens indukálta eltolódás (a tiszta komplexre mérhető  $\delta_{LS} - \delta_S$  eltolódáskülönbség az  $i$ -edik magra). Ha a komplex koncentrációja arányos a siftreagens mennyi-



ségével, azaz  $\sigma = [\text{SL}]/[\text{L}_T] = \text{konstans}$ , bármilyen  $\rho = \text{L}_T/\text{S}_T$  arányra, akkor  $\Delta_i$  arányos a siftreagens—szubsztrát aránnyal [2a]:

$$\Delta_i = \sigma \Delta_{Ti} \rho.$$

Ekkor a mért  $\Delta_i$ -ket  $\rho$  függvényében ábrázolva egyeneseket kapunk, amelyek meredeksége az  $i$ -edik magra jellemző  $\Delta_{Ti}$  nagyságával arányos. A gyakorlatban a szubsztrát oldatához ( $\text{S}_T = \text{konstans}$ ) adagolják a siftreagens kis mennyiségeit, s  $\rho$  függvényében ábrázolva a mért  $\Delta_i$  értékeket, az egyenes meghosszabbításával extrapolálva nyerik a  $\Delta_{Ti}$  értékeket, amelyeket a szerkezetre vonatkozó alapinformációnak tekintenek. Szokásosak a  $\Delta_i - \delta_{\text{SL}}$  vagy  $\Delta_i - \nu_{\text{SL}}$ , illetve a megfelelő szemilogaritmikus vagy log-log ábrázolások is.

Mindezen módszerek közös hibája, hogy nem veszik figyelembe az  $\text{LS} \rightleftharpoons \text{L} + \text{S}$  egyensúly mellett lehetséges további egyensúlyokat.

A valóságban mérhető  $\Delta_{Ti}$  ezeknek az egyensúlyoknak megfelelő  $\Delta_i$  értékek súlyozott átlaga. A legfontosabb további egyensúlyok a 2 : 1 szubsztrát—siftreagens komplexek keletkezése [8, 13–17], a siftreagensek di-, sőt esetenként trimerizációja [18, 19] és az esetleges szennyezések (legtöbbször az oldat víztartalmának)\* komplexálódása [2b]. (Ha az oldószer és oldott anyag között is van olyan erős kölcsönhatás, amelynek disszociációs állandója véges, ezt is számításba kell venni.) Fenti egyensúlyokat is figyelembe véve a megfigyelt  $\Delta_{Ti} = f_{\text{S}} \Delta_{\text{S}} + f_{\text{LS}} \Delta_{\text{LS}} + f_{\text{LS}_2} \Delta_{\text{LS}_2}$ , ahol  $f_{\text{S}}$ ,  $f_{\text{LS}}$  és  $f_{\text{LS}_2}$  rendre a szubsztrát-mólfraekciók az egyes specierekre (szabad molekulákra, illetve az 1 : 1 és 2 : 1 komplexekre), a  $\Delta$ -k pedig az  $i$ -edik mag  $\Delta_i$  értékei a megfelelő specierekben.

A dimerizáció, a szennyezések komplexálódásának és a szolvatációnak a figyelembevétele a helyes mólfraekcióértékek meghatározása szempontjából fontos [2c].

A  $\rho - \Delta$  függvény a  $\rho < 0,7$  tartományban akkor is lineáris, ha nemcsak 1 : 1, hanem 2 : 1 komplexek is képződnek. Ilyenkor az egyenes iránytangense nagyobb, mint ami a tiszta 1 : 1 komplexnek megfelelő. Az oldószerrel vagy a szennyezésekkel létrejövő koordináció viszont csökkenti a meredekséget [1].

Mivel a siftreagens két ekvivalens, s egymástól független koordinációs helyzetben képesek megkötni a szubsztrát-molekulát, kimutatható, hogy  $K_{2:1} - \text{az } \text{LS} + \text{S} \rightleftharpoons \text{LS}_2 \text{ egyensúly állandója} - \text{a } K_{1:1} \text{ állandó négyszerese. Ha a siftreagens, s ezzel a komplexált specierek koncentrációja kicsi } (\text{S}_T \gg [\text{SL}]), \text{ akkor } \Delta_i \text{ lineárisan változik } \rho\text{-val. Ekként a } \Delta_i - \rho \text{ függésből extrapolációval, vagy a } \rho = 1\text{-nek megfelelő } \Delta_i \text{ figyelembevételével kapott } \Delta_{Ti} \text{ értékek egy}$

\* Emiatt a siftreagens-technika alkalmazásánál a minták (a siftreagens és a szubsztrát), valamint az oldószer gondos kiszáritása rendkívül fontos!

$2/(1 + K/S_T)$  hibafaktort tartalmaznak. A hiba akár a valóságosnál kétszerte nagyobb  $\Delta_{Ti}$  érték meghatározásához is vezethet.

Az 1 : 1 komplexek kizárólagos képződését csak feltételezték, amíg a 2 : 1 komplexek előfordulását kísérletileg is igazolták [14—17]. Tény ugyan, hogy a kísérletek egy része alacsony hőmérsékleten, illetve szilárd-fázisban igazolta csak a 2 : 1 komplexek előfordulását, s az is, hogy csak az  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  siftreagens esetére, míg az  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  — szubsztrát 1 : 2 sztöchiometriát eddig nem sikerült bizonyítani, de precízebb vizsgálatoknál a sztöchiometria kérdését semmiképpen sem lehet figyelmen kívül hagyni. Ha azonban *csak* konfigurációs kérdések érdekelnek, ez a probléma elhanyagolható, mert a relatív  $\Delta_i$ , illetve  $\Delta_{Ti}$  értékeket nem befolyásolja lényegesen sem a komplexek sztöchiometriája, sem a szennyezések, illetve az oldószer komplexálódása, sem pedig a siftreagens esetleges önasszociációja.

Fenti problémák azonban sokszor megkerülhetők:

1. Ha csak nagyobb, vagy éppen csak kis  $\rho$  értékeket veszünk figyelembe, akkor az 1 : 1, illetve 2 : 1 komplexek dominálnak az egyensúlyban.
2. A dimerizációra csak az  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  siftreagens esetén kell figyelemmel lenni, az  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  nem hajlamos az önasszociációra.
3. A szennyezések okozta hibák csökkenthetők a komponensek gondos megtisztításával, illetve kiszárításával.

A siftreagens-kísérleteket régebben szinte kizárólag konstans szubsztrát-koncentráció ( $S_T = \text{konstans}$ ) mellett, a siftreagens-koncentrációt változtatva hajtották végre (növekvő mennyiségben adagolva a siftreagenst a vizsgálati oldathoz). E módszer hibája, hogy a kísérlet elején a szennyezés (víz) siftreagens-fogyasztása miatt a mért  $\Delta_i$ -k kisebbek a valóságosnál: a  $\Delta_i - \rho$  egyenes jobbra tolódik (a nagyobb  $\rho$  értékek irányába), és ha a szubsztráttal, illetve a szennyezéssel kialakuló komplexek disszociációs állandója hasonló, akkor el is torzulhat. Másrészt az iránytangens függ  $S_T$  abszolút értékétől [2c]: ha  $S_T$  nagyobb,  $\Delta_i$  is nagyobb. Ennél is fontosabb, hogy a relatív  $\Delta_i$  értékek is  $S_T$  függvényei, ami már a molekulageometriára vonatkozó következtetéseket is befolyásolhatja.

A siftreagens-kísérletet az  $[\text{L}]_0 = \text{konstans}$  és  $[\text{L}]_0 \ll [\text{S}]_0$  feltételekkel végrehajtva, biztosíthatjuk, hogy a komplexképzés egyértelmű, egylépéses folyamatként játszódjék le, amikor egyetlen disszociációs állandóval jellemezhető:  $\text{L} + n\text{S} \rightleftharpoons \text{LS}_n$ , ahol  $n$  vagy 1, vagy 2, de mindenképpen csak egyetlen értéke van. Mivel  $[\text{L}]_0$  kicsi, nincs számottevő disszociáció sem. Ekkor  $[\text{S}]_0 = [\text{L}]_0 \Delta_{Ti}/\Delta_i - (1/K + [\text{L}]_0)$ .

Az  $[\text{S}]_0$  szubsztrát-koncentrációt  $1/\Delta_i$  függvényében ábrázolva egyenest ad, amelynek iránytangenséből  $\Delta_{Ti}$ , tengelymetszetéből pedig  $K$  megkapható. A módszer nem érzékeny a szennyezésekre (ti.  $[\text{L}]_0$  abszolút értékére) sem.



## 2. A siftreagensek indukálta kémiai eltolódásváltozások összetevői

Ahhoz, hogy a szerkezetkutatásban eredményesen és a félreértelmezés veszélye nélkül hasznosíthassuk a siftreagens-technikát, ismernünk kell a kémiai eltolódásváltozások elméleti okait.

A mágneses magok a komplexben kölcsönhatásba lépnek a paramágneses fémion páratlan elektronspinjével, s az ennek eredményeként létrejövő kémiai eltolódásváltozásnak legalább két fő, s esetenként egy harmadik összetevője is van:

$$\Delta_T = \Delta_c + \Delta_p + \Delta_d$$

Itt  $\Delta_c$  a Fermi-kontakt-sift, amely akkor lép fel, ha a páratlan elektron  $s$ -pályán van és az elektron—mag kölcsönhatás a kémiai *kötéseken át* jön létre.

Az ún. pszeudokontakt-sift ( $\Delta_p$ ) viszont a *téren át* létrejövő kölcsönhatás eredménye, s ezért a szubsztrátmolekula egyes magjaira nagysága az illető mag és a siftreagens távolságának, illetve kölcsönös helyzetének (azaz a komplex térszerkezetének és a szubsztrát konformációjának, röviden a komplex geometriájának) a függvénye.

A harmadik,  $\Delta_d$  diamágneses sift-összetevő összefoglalja mindazon, a  $\Delta_T$  értékét befolyásoló további hatásokat, amelyek nem a fématom paramágnesességéből erednek [20].

### a) *A diamágneses komponens*

Feltételezik [21], hogy a diamágneses sift-hozzájárulás legnagyobb részt a komplexben ébredő sztérikus feszültségből származik. Nagyságát egy adott siftreagensre az utóbbiban szereplő azonos organikus kelátképzőt tartalmazó lantán-analóg  $(\Delta_T)_{La} = (\Delta_d)_{Ln}$  értéke adja.

Mivel a  $La^{3\oplus}$  ion diamágneses, a La fémmagot tartalmazó siftreagens indukálta  $(\Delta_T)_{La}$  azonosnak vehető a többi lantanidára mért  $\Delta_T$  értékek  $\Delta_d$  komponensével. Az ekként elvégzett mérések azt mutatták, hogy bizonyos esetekben a — legtöbbször pedig elhanyagolt —  $\Delta_d$  hozzájárulás igen jelentős, s akár meg is fordíthatja  $\Delta_T$  előjelét [20].

### b) *A Fermi-kontakt hozzájárulás*

A Fermi-kontakt-siftet ( $\Delta_c$ ) előidéző páratlan elektronspin—magspin kölcsönhatás eredményeként felhasadnak a magenergianívók, s elvileg ez az NMR jelek felhasadását okozza, hasonlóan, mint a spin—spin kölcsönhatások esetén. A megfelelő skalár hiperfinom csatolási állandó  $A$  (frekvenciaegységekben) specifikus az egyes atommagfajtákra (nagysága és előjele eltérő a különböző magfajtákra).



Mivel azonban az elektronok spin—spin relaxációja gyors:  $T_{1e} < 1/A$ , felhasadás nem lép fel, csak a kémiai eltolódás változik, a magoknak a felhasadt nívók közötti megoszlásának megfelelően [5, 22].

Mivel az  $A$  hiperfinom csatolási állandók adott magspin-megoszlásra kísérletileg meghatározhatók, ismert értékeiket [23] felhasználva  $\Delta_c$  protonhoz viszonyított nagysága kiszámítható az egyes mágneses magokra, s pl. a  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$  és  $^{31}\text{P}$  izotópokra ekként 8,8, 15,2, 24,1, 35,9 és 17,8 értékek adódnak. A  $\Delta_c$  hozzájárulás tehát a protonokra relatíve kicsi. Ehhez járul még, hogy a hetero-atomok rendszerint közelebb vannak a paramágneses ionhoz a komplexben (többnyire ezekhez kötődik a komplex), mint a periférikus hidrogének, és a nívók nagyobb betöltöttség-különbsége is tovább növeli  $\Delta_c$  értékét. Ezért protonokra a  $\Delta_c$  hozzájárulás legtöbbször elhanyagolható.

A  $\Delta_c$  hozzájárulásnak igen sok kísérleti bizonyítéka van. Kinolin és izokinolin szubsztrátok  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  és  $\text{Pr}(\text{FOD})_3$  siftreagensek hatására mért ellenkező előjelű protonrezonancia siftjeinek *aránya* minden esetben azonos, ugyanakkor a  $^{13}\text{C}$  siftarányok eltérőek [24]. Ugyanaz a siftreagens adott szubsztrát egyes  $^{13}\text{C}$  NMR jeleinek ellentétes eltolódását okozza [1, 25].

A 3-fenoxi-butiro-nitril ( $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ )  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumai-ban mért  $\Delta_i$  értékek  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  jelenlétében a következők [26]:  $\Delta_i = 4,7, 10,4, 3,7, -40,0$  ppm, a  $\delta$ -,  $\gamma$ -,  $\beta$ - és  $\alpha$ -szenekre. Ha csak  $\Delta_p$  hozzájárulás volna, azonos irányú és a molekulalánc mentén fokozatosan változó nagyságú siftek jelentkeznének.

A  $\Delta_c$  hozzájárulás meghatározására a  $\text{Gd}^{3\oplus}$  fémion tartalmú komplexek  $\Delta_i$  értékét összehasonlítva van lehetőség, mivel ennél nincs  $\Delta_p$  hozzájárulás (lásd alább):

$$(\Delta_c)_{\text{Ln}} = (\Delta_T)_{\text{Gd}} - (\Delta_T)_{\text{La}},$$

ha az Ln, Gd és La komplexek organikus kelátképző ágense azonos [27, 28]

Megkapható a kontakt-sift nagysága úgy is, ha két, ellentétes irányú dipoláris siftet kiváltó komplex-párt — pl.  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  és  $\text{Pr}(\text{DPM})_3$  — alkalmazunk és a relatív  $\Delta\Delta_T$  értékekből határozzuk meg  $\Delta_c$ -t, a  $(\Delta_T)_{\text{Eu}} = \Delta_c + \Delta_p + \Delta_d$ , illetve a  $(\Delta_T)_{\text{Pr}} = \Delta_c - \Delta_p + \Delta_d$  összefüggéseket felhasználva.

### c) $A$ dipoláris (pszeudokontakt) sift-komponens

A  $\Delta_i$  legfontosabb összetevője  $\Delta_p$  a pszeudokontakt vagy dipoláris sift, amely a szubsztráthoz orientáltan kötődő siftreagens mágneses szuszeptibilitásának anizotrópiájából adódik. Izotróp szuszeptibilitás (és esetleg izotróp elektronkonfiguráció) esetén a dipoláris kölcsönhatások kiátlagolódnak, anizo-

tróp esetben — teljesen hasonlóan, mint az anizotróp szomszédcsoport effektusnál — specifikus kémiai eltolódást okoznak.

A siftreagens-technika robbanásszerű elterjedése annak a feltételezésnek köszönhető, hogy a dipoláris sift ( $\Delta_p$ ) mellett a  $\Delta_i$  egyéb hozzájárulásai elhanyagolhatók, s hogy  $\Delta_p$  nagysága a szubsztrát egyes magjaira a tengelyszimmetria esetén használható egyszerűbb McConnell—Robertson-féle összefüggés [29] alapján számítható. Ez esetben ugyanis a  $\Delta_i$  értékek a szubsztrát molekula geometriájának (konfigurációjának, flexilis molekuláknál egyben oldat-konformációjának) rendkívül egyszerű meghatározását teszik lehetővé. Később kiderült, hogy e feltevések jogossága korántsem általános, mindazonáltal elsősorban a legfrekvenciáltabb területen, a protonrezonanciában ezen leegyszerűsített alkalmazások is eredményesnek bizonyultak — kedvező esetekben — a legkülönbözőbb szerkezetmeghatározási, konfigurációs, konformációs és asszignációs problémák megoldásában.

A teljes McConnell—Robertson-egyenlet szerint:

$$\Delta_p \approx \Delta_T = -\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \left[ \chi_z - \frac{1}{2}(\chi_x - \chi_y) \right] + \frac{3}{2} \sin^2\theta \cos 2\varphi (\chi_z - \chi_x)$$

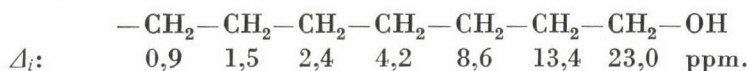
amelynek alkalmazását levezetői eredetileg csak szilárd fázisra vélték szükségesnek, míg oldatban az anizotropia tengelyszimmetriáját feltételezve ( $\chi_x = \chi_y$ ) elegendőnek tartották az ennek megfelelően egyszerűbb alak: a

$$\Delta_p = K(\cos^2\theta - 1)r^{-3}$$

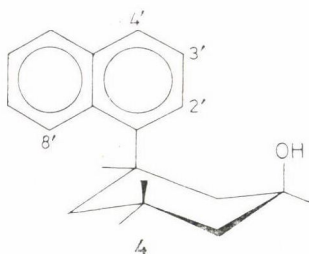
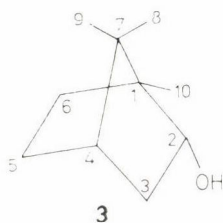
összefüggés felhasználását a molekulageometria-számításokhoz. Az egyenletekben  $\chi_x, \chi_y, \chi_z$  a mágneses szuszceptibilitás-komponensek,  $r$  a koordináta-rendszer origójában levő fématom és a szubsztrát hozzákapsolódó atomjának távolsága,  $\theta$  a  $z$ -tengely és a fém—szubsztrát koordinációs kötés bezárta szög- $\varphi$  pedig a siftreagens és a molekula kölcsönös helyzetét definiáló szög az  $[x, y]$ -síkban (a koordinációs kötés  $[x, y]$ -síkbeli vetülete és az anizotropia-ellipszoid  $x$ - vagy  $y$ -irányú főtengelye által bezárt szög).

A tengelyszimmetriát feltételező McConnell—Robertson egyenletből következik, hogy a dipoláris sift ( $\Delta_p$ ) mértéke adott komplexben nem függ a magoktól, közelebről ezek kémiai természetétől, ezzel szemben igen nagymértékben változik a fématomtól való távolságukkal ( $r^{-3}$ -függés!) és a koordinációs-kötéshez, tehát a főszimmetriatengelyhez viszonyított helyzetükkel, azaz  $\theta$  nagyságával. Jól szemlélteti ezt a 2. ábra, amelyen a legnagyobb sifteknek megfelelően a legmeredekebb egyenesek a koordinációs centrumhoz legközelebb levő OH, majd H—1 jelekhez tartoznak és az egyre távolabb elhelyezkedő atomoktól származó H—2, H—3, H—4, illetve metiljelek eltolódása fokozatosan kisebb.

A  $\Delta_i$  rohamos csökkenését a koordinációs helytől való távolsággal jól szemléltetik a normál alkoholokra  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  jelenlétében mért átlageltolódások [30]:



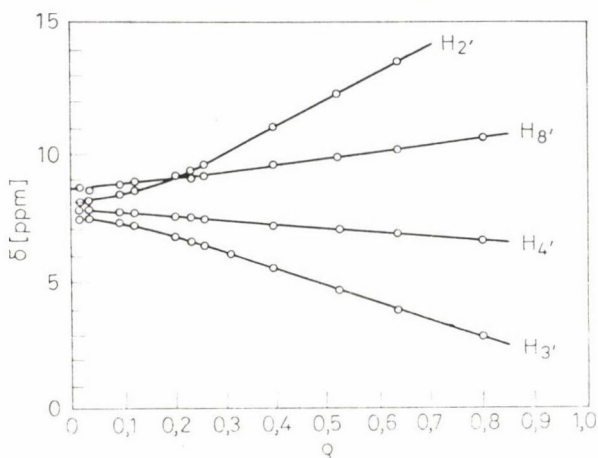
A  $\Delta_i$  függését a molekulageometriától már a siftreagens-technika elterjedésének kezdeti szakaszában észrevették, az  $r^{-3}$ -függéstől való eltéréseket tapasztalva. Pl. a borneolra (3)  $\text{Pr}(\text{DMP})_3$  siftreagenssel  $r^{-2.2}$ -függést mértek [12]. A  $\Theta$ -függést is figyelembe véve, a mért és számított  $\Delta_i$  értékek átlageltérése kb. 5%-ra csökkent. Ez volt a McConnell—Robertson egyenlet, s vele a siftreagens-technika első gyakorlati alkalmazása molekula-geometria meghatározására [31].



A  $\Theta$ -függést leíró egyenlet érvényességének hamarosan igen szemléletes kísérleti bizonyítékát adták azon megfigyelések, amikor az egyébként mindig paramágneses eltolódást kiváltó siftreagensekkel egyes molekulák egyes atomjaira ellentétes eltolódást tapasztaltak. Így a 4 ciklohexanol-származék H—3 és H—4 jelei  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  hatására diamágnesesen tolódnak el (3. ábra), míg a többi jelek — ugyanúgy, ahogy a naftil- és hidroxil-szubsztituensek szempontjából *transz*-izomer összes jelei is — a szokásos paramágneses  $\Delta_i$ -t mutatják [32].

A molekulageometria egyszerű meghatározásának lehetősége okozta a siftreagens-technika igen gyors elterjedését, de egyben ezzel kapcsolatban bosszulta meg magát leggyakrabban a probléma túlzottan leegyszerűsített kezelése, s jutottak kvantitatíve, sőt kvalitatíve is téves következtetésekre. A geometriai szerkezetet illető következtetések, az egyszerűbb McConnell—





3. ábra. A H—2', 3', 4', 8' jelek eltolódása  $\varphi$ -függvényében a 4 vegyület  $^1\text{H}$  NMR spektrumában,  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  hatására

Robertson egyenlet jogos alkalmazása esetén is csak akkor vezetnek helyes eredményre, ha ismert a  $\Delta_p$  hozzájárulás nagysága a  $\Delta_T$  értékhez, azaz, ha a  $\Delta_c$  és  $\Delta_d$  komponenseket is figyelembe vesszük, s ha tekintettel vannak a komplex sztöchiometriájára. Ismerni kell továbbá a koordinációs kötés hosszát és térhelyzetét a szubsztráthoz képest (az  $\text{M}-\text{X}-\text{Y}$  szöveget, ahol X a szubsztrátnak az M fématommal koordinálódó, Y pedig a molekula vele szomszédos atomja). Mindezeket szem előtt tartva is kérdéses az axiális szimmetria feltételezésének jogosultsága.

A siftreagensekkel képződő komplexek röntgendiffrakciós vizsgálata egyre több esetben bizonyította (pl. [33]), hogy a molekulatengely (ha van ilyen) és a koordinációs kötés nem esik egybe a siftreagens anizotróp szuszceptibilitás-főtengelyével, azaz elkerülhetetlen a  $\varphi$ -függés, tehát a McConnell—Robertson egyenlet bonyolultabb formájának alkalmazása. Esetenként a második tag a teljes  $\Delta_p$  20–80%-a lehet [34].

A szubsztrát molekula szabad és gyors forgása a koordinációs kötés körül, természetesen effektív axiális szimmetriát eredményez [2c]. Itt „gyors” forgás alatt a — protonokra hozzávetőleg 1000 Hz nagyságrendű —  $\Delta_i$  értékekhez képest gyors mozgást kell érteni (adott konformer átlag élettartama  $\tau < 10^{-3}$  s). Kimutatták azonban, hogy nem túl nagy térkitöltésű szubsztrátok esetén is elég magas ( $>29$  kJ/mól) a rotációs gát, s ez így elég általános érvényű megállapításnak tűnik [35]. Az effektív axiális szimmetriához azonban elég a komplex-konformerek gyors váltakozása az  $[\text{LS}^*] + \text{S} \rightleftharpoons \text{LS} + \text{S}^*$ , illetve  $[\text{L}^*\text{S}] + \text{L} \rightleftharpoons \text{LS} + \text{L}^*$  cserefolyamatok révén [36].

Az axiális szimmetria feltételezésének jogosultságát legegyszerűbben úgy lehet ellenőrizni, ha számítógépi úton megvizsgáljuk az elméleti és mért  $\Delta_i$  értékek eltéréseinek változását a  $\varphi$  szög függvényében. Ha ennek adott  $\varphi$

szögekre, illetve  $r - \Theta - \varphi$  értéksorozatokra minimuma van, akkor nincs axiális szimmetria, s létezik egy vagy több merev, kedvezményezett konformáció. Ha az eltérés nem mutat  $\varphi$ -függést, de kicsi, akkor jogos az axiális szimmetria, illetve a gyors belső rotáció, vagy a konformerek gyors cseréjének feltételezése, ha a hiba a  $\varphi$ , illetve az  $r - \Theta - \varphi$  paramétersorozat bármely értékére nagy, akkor gátolt, részleges rotáció feltételezése ésszerű [2c].

### 3. A siftreagens-technika metodikai kérdései

#### a) *A ritkaföldfém*

A siftreagens fogalma, mint említettük, ma már leszűkült a lantanidák néhány organikus komplexére, eredetileg azonban minden paramágneses fémion, sőt bármely, a vizsgálati oldathoz kevert olyan adalék anyag, amely az oldott anyag mágneses magjainak kémiai eltolódását befolyásolta, ebbe a fogalomkörbe tartozott.

A ritkaföldfémek közül is, az esetek túlnyomó többségében, a paramágneses eltolódást okozó eurórium (atomsúly 152,0) és a diamágneses sifteket kiváltó praeodidum (atomsúly 140,9) használatos. Ennek az az oka, hogy e két lantanida váltja ki a legnagyobb eltolódásokat, az egyidejűleg bekövetkező vonalszélesedések képest:  $\Delta\nu/\Delta_T$  0,005 (Eu), illetve 0,002 (Pr) Hz/Hz [37]. A többi ritkaföldfémre ez az arány 1–2 nagyságrenddel nagyobb.

Az eurórium nagy előnye, hogy a jelek paramágneses eltolódását okozza. Így ui. kisebb eltolódásoknál megmarad a jelek többségének eredeti sorrendje, s a jelek nagyobb része a szokásos eltolódástartományban marad.

A Pr komplexei — a szubsztráttól is függően — két-háromszoros ellentétes eltolódást is okozhatnak az eurórium-analógokhoz képest [38]. Ugyanakkor viszont számolni kell azzal, hogy — mivel az eleve is nagyobb  $\delta$ -értéknél levő jelekre rendszerint nagyobbak a siftek (a heteroatomokkal szomszédos magok jobban eltolódott jeleket adnak) — szemben az Eu-komplexek hatására bekövetkező „jel-szétszóródással”, a Pr-komplexek a jelek összezsúfolódását, esetleg átfedését eredményezik. Ehhez járul, hogy a komplex organikus komponensétől származó jel(ek) és a szubsztrát jeleinek eltolódásiránya ellentétesek, tehát míg az Eu-komplex „saját-jelei” távolodnak (diamágnesesen tolódnak el) a legtöbb jelet tartalmazó spektrumtartománytól, addig a Pr-komplex növekvő koncentrációjával épp átfedésbe kerülnek a szubsztrát-jelekkel. Ugyanez okból az Eu-komplexek további kedvező tulajdonsága, hogy szerves részük jele (DPM-komplex esetén a *t*-butil-jel) a többi lantanidához képest a legnagyobb tereknél, a TMS közelében [Eu(DPM)<sub>3</sub> igen híg oldatában 0,5 ppm körül] helyezkedik el, a siftreagens-koncentrációt növelve pedig a negatív  $\delta$ -értékek irányába tolódik.

Mindenesetre az Eu- és Pr-komplexek együttes alkalmazása szinte minden véletlen jel-átfedést megszüntethet és ezzel nagyon bonyolult spektrumok értelmezését teheti lehetővé.

A többi lantanidának csak a siftreagensekkel kapcsolatos jelenségek elméleti-fizikai kutatásában van szerepe, eltekintve a La és Gd alkalmazástól a  $\Delta_i$  sift  $\Delta_c$  és  $\Delta_d$  összetevőinek meghatározására. Gyakrabban előfordul az Yb-komplexek felhasználása, mivel ez nem hajlamos a dimerizációra, kicsi a  $\Delta_c$  hozzájárulás a  $\Delta_i$ -hez és a kisebb ionsugár miatt stabilabb komplexeket képez [2d].

Vizes oldatokban általában nem használhatók a siftreagensek, mert a siftreagens a szubsztrát molekulák helyett az oldószerrel koordinálódik. Ha mégis elkerülhetetlen a vizes oldat alkalmazása (pl. foszfororganikus anionok vizsgálata esetén), úgy siftreagensként jól beválik az  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [39].

#### b) *A szerves komplexképzők*

A szerves oldószerekben nem oldódó ritkaföldfémek oldhatóvá tétele céljából ezeket fémorganikus komplex-szé kell alakítani. Erre a célra olyan szerves vegyületek alkalmasak, amelyek képesek a komplex koordinációra (e típus par excellence képviselői a  $\beta$ -dioxo-vegyületek enoljai), biztosítják a szerves oldószerekben a jó oldékonyságot (elég nagy lipofil csoportokat tartalmaznak a poláris fématom árnyékolására) és nincs saját elnyelésük, vagy csak egy-két jelük van az NMR-spektrumban.

Mindezen követelményeknek a DPM és FOD molekulák felelnek meg legjobban és eltekintve az optikailag aktív siftreagensek később említendő képviselőitől, ma már kizárólagos kelátképzőként használatosak az elterjedt, kommersz készítményként beszerezhető siftreagensekben. A protonrezonanciában előnyösen alkalmazhatók perdeuterált változataik, a  $^{13}\text{C}$  NMR technika elterjedésével pedig  $^{12}\text{C}$ -izotópban dúsított formában is megjelentek.

A FOD-komplexek általában egy nagyságrenddel jobban oldódnak és erősebb komplexet képeznek, ezért a látszólagos  $\Delta_i$  nagyobb, de a valódi  $\Delta_T$  értékek általában a DPM-komplexekre nagyobbak. A dimerizációra is hajlamosabbak, mint DPM-analógjaik és több-funkciós ligandok esetén a szimultán koordináció nagyobb jelentőségű. Ezért konformációs vizsgálatokra jobb a DPM-komplexeket használni, mert a geometriára vonatkozó következtetések csak egyértelmű koordinációs szerkezet esetén lehetnek jók, amikor a koordinációs centrumok függetlenek (ti. lehetőleg messze vannak egymástól, és disszociációs állandóik erősen eltérőek, s ez utóbbi szempontból előnyösebb a lazábban kötődő DPM-komplexek alkalmazása).

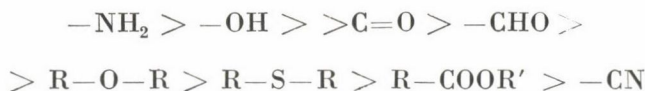
Igen fontos figyelembe venni, hogy a siftreagensek higroszkóposak, a víz-szennyezés korábban említett zavaró hatásainak megelőzése miatt.



c) *A szubsztrátok*

A siftreagensok hat-ligandumos komplex Lewis-savak, amelyek koordináció bővüléssel egy vagy két Lewis-bázis típusú szubsztrát molekulát képesek megkötni, s a viszonylag laza koordináció gyors  $S + L \rightleftharpoons SL$ , ill.  $SL + S^* \rightleftharpoons LS^* + S$  és  $SL + L^* \rightleftharpoons SL^* + L$  egyensúlyoknak megfelelő cserefolyamatokat tesz lehetővé, aminek eredménye az egyes magok szabad szubsztrát illetve komplexbeli kémiai eltolódásának koncentráció-súlyozott átlagolódása. Ekként a siftreagens-technikával minden magányos elektronpárral rendelkező (tehát hetero-) atomot vagy OH, NH, SH stb. mozgékony protont tartalmazó vegyület tanulmányozható.

Vizsgálták a  $\Delta_i$  mértékét azonos koncentrációban, azonos siftreagens hatására, különböző funkcióscsoportokat tartalmazó, egyébként analóg szerkezetű vegyületekre. A talált sorrend, a növekvő  $\Delta_T$  értékek szerint, a disszociációs konstans nagyságát és kisebb mértékben a geometriát (a koordináció sztérikusan kedvező vagy gátolt voltát) együttesen tükrözi [40]:



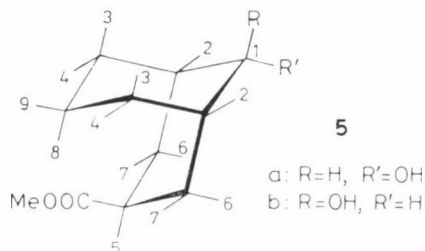
Jó szubsztrátok a nitrogéntartalmú vegyületek, pl. *N*-oxidok, nitrozóvegyületek, nitrilek, azo-származékok, nitrogéntartalmú heterociklusok, a kénvegyületek közül a szulfoxidok és a foszfororganikus vegyületek.

Bár az éterek gyengébb Lewis-bázisok az alkoholoknál, könnyen koordinálnak, ami valószínűleg a kettős koordinálódás lehetőségével függ össze [41]. Erre utal a tioéterek erős siftelődése is [42].

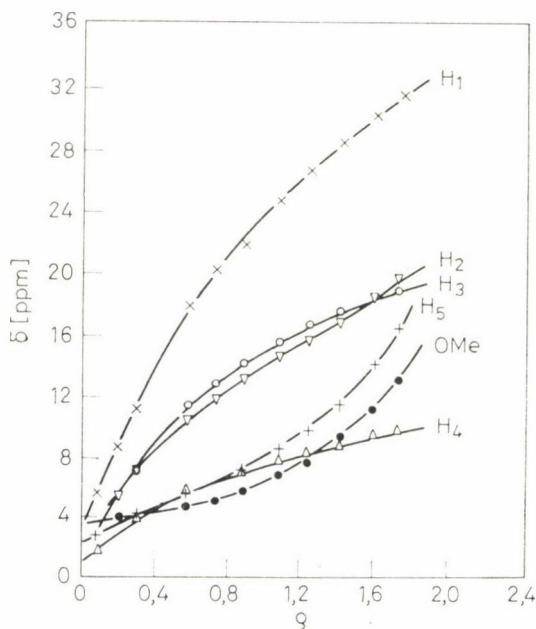
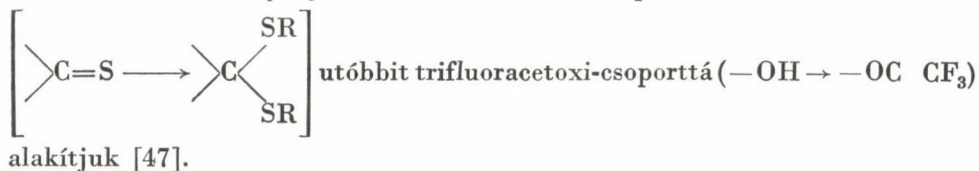
Az  $\text{RR}'\text{C}=\text{NOH}$  típusú oximoknál az *anti* izomer R és R' csoportjaira egyaránt nagyobb a  $\Delta_i$  a *szín* izomerhez viszonyítva, s ez a nitrogén koordinálódását valószínűsíti [43], szemben az oxigén koordinálódását feltételező ellentétes állásponttal [44].

Az *N*-diszubsztituált amidokban jelentősen különbözik az  $\Delta_i$  az *N*-hez kapcsolódó csoportokra [45]. Ez a rotációs gátlás eredménye, amit a siftreagens koordinálódása — a karbonil-csoport negatív polarizációja, s ezzel a CN-kötésrend növelése révén — fokoz, mivel a koordinálódó oxigénnel *cis*-helyzetű csoport közelebb lévén a fématomhoz, jóval inkább ki van téve utóbbi kémiai eltolódást megváltoztató hatásának.

Többfajú ligandoknál gyakori a  $\Delta_T - \rho$  függés eltérése a lineáristól, még egységes sztöchiometriájú komplexek kialakulása esetén is. Ha azonban a koordinálódó csoportok „függetlenek”, a sift továbbra is lineárisan változik az  $[\text{L}]/[\text{S}]$  koncentrációarányal. A linearitás eltorzulását észlelték pl. az 5 vegyület (4. ábra) mindkét izomerjénél, ahol a  $-\text{COOMe}$  és  $-\text{OH}$  csoportok versengenek a siftreagensért [46].



A kötőhelyek versengő koordinációjából adódó bonyodalmak sokszor kikerülhetők a szubsztrát funkciós csoportjainak részleges egyszerű kémiai átalakításával. Így az eredetileg hasonló nagyságrendű disszociációs állandójú funkciók egyike jóval gyengébb Lewis-bázissá alakítható, s ezzel megvalósítható a funkciós csoportok függetlenségének feltétele: disszociációs állandóik nagyságrenddel eltérőekké válnak. A tiokarbonil- és hidroxilosoportok disszociációs állandója jelentősen csökkenthető pl. ha előbbit ditioketállá



4. ábra. Az **5b** vegyület proton-jellettolódásainak  $q$ -függése  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  siftreagens jelenlétében

Végül megemlítjük, hogy kémiai úton nem Lewis-bázis-típusú vegyületek is „siftelhetővé” alakíthatók.

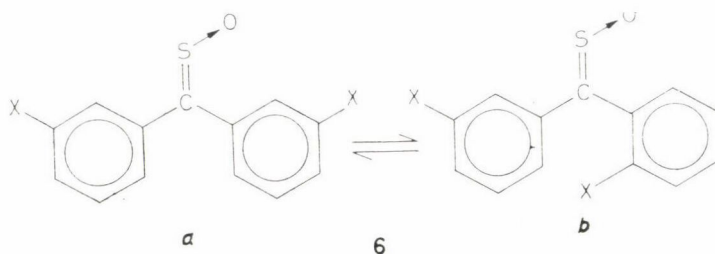
Így az olefinek ezüstó-addícióval siftelhető vegyületekké válnak [48]. Az adamantán és néhány egyszerű szénhidrogént ciklodextrin kalickába zárva alakították át — igen szellemesen — koordinálódni képes zárványvegyületté [49].

d) *A siftreagensek hatása a csatolási állandókra és az indukált sift hőmérsékletfüggése*

A csatolási állandók és a felhasadások általában nem változnak a siftreagensek hatására. Mivel azonban a paramágneses fémion az elektron—mág dipoláris kölcsönhatások révén növeli a magok relaxációs sebességét, ha két spin—spin kölcsönhatásban levő mag közül egyik (*A*) elég közel van a fémionhoz ahhoz, hogy a felhasadás feltétele ( $J_{AB} > \sqrt{2}/2\pi T_{1A}$ ) már ne teljesüljön a  $T_{1A}$  relaxációs idő csökkenése következtében, akkor az *A* jel eltűnik a spektrumból (kiszélesedik), a *B* mag jelének felhasadása pedig megszűnik. Ez a magyarázata bizonyos, a siftreagens hatására létrejövő „váratlan” vonal szélesedéseknek, ill. a multipllett-szerkezet eltűnésének, amit pl. a kinolin esetén észleltek  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  jelenlétében [50].

A siftreagens, mint „elektronzívó szubsztituens” komplexáláskor csökkentve a szubsztrátban az elektronsűrűséget, kis mértékben befolyásolhatja a csatolási állandókat. Így pl. a  ${}^2J^{gem}$  típusú csatolás abszolút értékét növeli, ugyanúgy, mint a  $-I$ -effektusú szubsztituensek [51]. A siftreagensek sztérikus okokból megváltoztathatják a flexibilis szubsztrát-molekulák konformációs egyensúlyát (pl. a savamidok rotamer-populációját, vagy a nem-sík gyűrűs vegyületek inverziós sebességét), s ezzel a csatolási állandók nagyságát is [35, 52]. Könnyen belátható pl., hogy a **6** szulfoxid **a**  $\rightleftharpoons$  **b** rotamer-egyensúlya a növekvő siftreagens-koncentrációval eltolódik a **b** forma javára [53].

Gyakran a konformációs egyensúly megváltozásával kapcsolatos a  $\Delta_i$  hőmérsékletfüggése is. A hőmérsékletfüggés forrása lehet azonban egyrészt a szubsztrát-sztöchiometria változása (ti. a szabad szubsztrát és különböző sztöchiometriájú komplexeinek egyensúlyában a hőmérséklet változtatásának





hatására bekövetkező változások), másrészt a siftreagens paramágnességének hőmérséklet-függése. Ez utóbbi jellegzetesen eltérő az európium esetében a többi lantanidához képest [54].

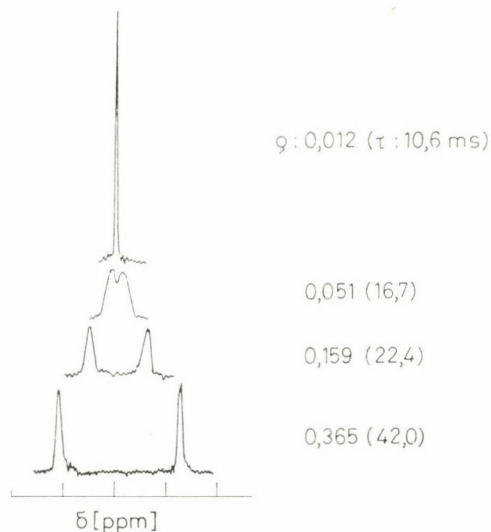
e) *A siftreagens technika alkalmazása a molekuláris mozgások tanulmányozására*

A siftreagens-technika összekapcsolható a dinamikus NMR módszerrel, lehetővé téve véletlenül izokrón, vagy majdnem egybeeső jelet adó csoportok cserefolyamatának vizsgálatát és az aktiválási paramétereik meghatározását konstans hőmérsékleten és mérési frekvencián [2e]. Például a trimetil-karbamát ( $\text{Me}_2\text{NCOOMe}$ ) esete szolgálhat.

A két *N*-metil jel  $-23^\circ\text{C}$ -on,  $\text{CDCl}_3$  oldatban szeparálódik, de csak 0,03 ppm-mel [55]. Ezért az aktiválási paraméterek csak igen pontatlanul számíthatók.  $\text{Eu}(\text{FOD})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  siftreagens jelenlétében az *N*-metil jelek már szobahőmérsékleten szeparálódnak, a siftreagens-koncentráció növelésével fokozódó mértékben (5. ábra).

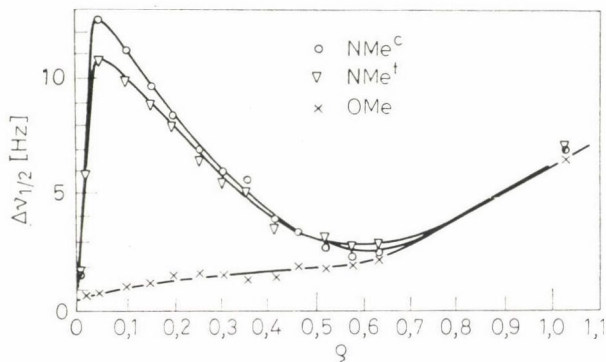
A cserefolyamat változatlan sebessége ( $k = 1/\tau = \text{konstans}$ ) mellett (állandó hőmérsékleten) tehát a siftreagens-technikával folyamatosan „változtatható” az NMR-időskála, azaz a koaleszcencia  $\tau = \sqrt{2}/\pi \Delta\nu$  feltétele konstans hőmérsékleten és mérési frekvencián,  $\Delta\nu_{c,t}$  (a két *N*-metil jel kémiai eltolódáskülönbsége Hz-ekben megadva) változtatásával érhető el.

Ennek bizonyítéka, hogy a siftreagens-koncentrációt fokozatosan növelve  $\Delta\nu_{c,t}$  növekedésével együtt először tekintélyes vonalszélesedés is fellép, majd



5. ábra. A trimetil-karbamát *N*-metil jele  $\text{CCl}_4$  oldatban,  $27^\circ\text{C}$  konstans hőmérsékleten, változó mennyiségű  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  siftreagens jelenlétében ( $q$ -függvényében) és a rotamerek jelalak-analízissel meghatározott átlaglélettartama

a  $\Delta\nu_{c,t}$  további növekedésekor a távolodó *N*-metil jelek ismét egyre élesebbé válnak. Jól szemlélteti ezt az *N*- és *O*-metil jelek félértékszélesség-változásának ábrázolása a siftreagens-koncentráció (pontosabban  $\rho$ ) függvényében, amikor is jól látható a metoxi-jel szokásos kismértékű fokozatos szélesedése és az



6. ábra. A fél-jélesség ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) függése a siftreagens-koncentrációtól ( $\rho$ ) a trimetil-karbamát  $^1\text{H}$  metiljeleire  $\text{CCl}_4$ -os oldatban,  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  siftreagens jelenlétében

*N*-metil jelek hirtelen kiszélesedést követő élesebbé válása, míg a jélesség visszae ik a metoxi jelének a szintjére, majd azzal párhuzamosan, jóval lassúbb ütemben újra nő (6. ábra).

#### f) Izotópeffektus

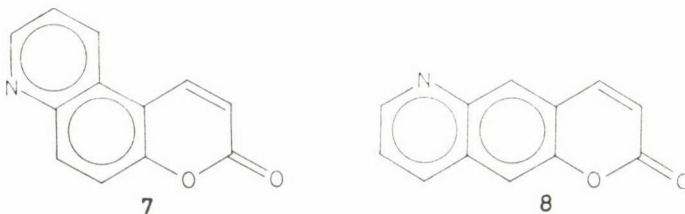
Említést érdemel a siftreagens-technika alkalmazása kapcsán megfigyelhető izotópeffektus: alkoholok és hidroxil-csoportjukkal szomszédos helyzetben deutérium-szubsztituált származékaik NMR-jelei siftreagens jelenlétében szétválnak és a nehézizotópot tartalmazó molekulákra 2–3%-kal nagyobb a  $\Delta_i$  [2a]. Ezt a növekvő bázicitásnak, s ezzel a kisebb disszociációs állandóak, az erősebb komplexkötésnek, s esetleg a  $\Delta_c$  hozzájárulás deuteralás hatására bekövetkező megváltozásának tulajdonítják [56].

### 4. A siftreagens-technika szerkezetkutatásbeli alkalmazása

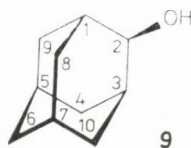
Bár néhány alkalmazást már érintettünk az eddigiekben is, a leggyakoribb alkalmazási területeket célszerű röviden áttekinteni, egy-egy példával is illusztrálva.

a) *Átfedő jelek elkülönítése*

A 6-nitro-kumarin **7** vagy **8** kondenzált rendszerré alakítható. E szerkezetek között a benzolgyűrű  $^1\text{H}$  NMR jelei alapján igen egyszerűen dönteni lehet. A **7** vegyület esetén  $AB$  multiplett ( $J_{AB} \equiv J^{ortho} \approx 9$  Hz), **8** szerkezetnél

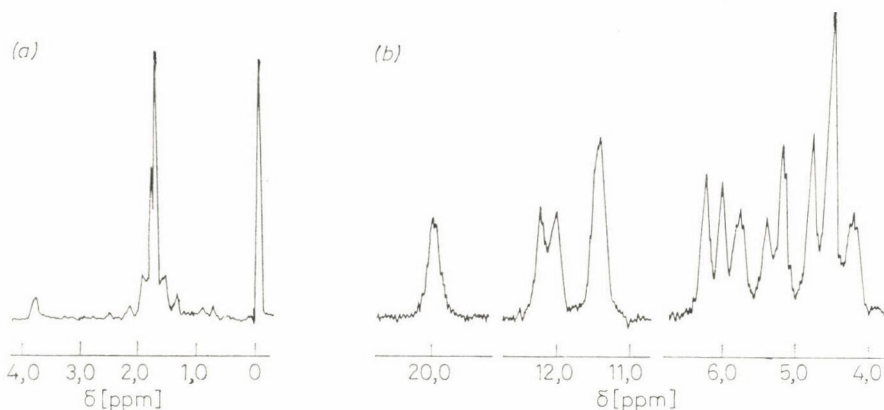


két szingulett ( $J_{AB} \equiv J^{para} < 1$  Hz) jelentkezése várható. A normál protonrezonancia spektrumban azonban az aromás jelek átfednek, s emiatt csak siftreagens hozzáadása után derült ki, hogy **7** vegyület keletkezett [57].



A 2-adamantanol (**9**) spektruma kitűnő példája siftreagens alkalmazásának az átfedő spektrumjelek szétválasztására [58]. **9** deuterochloroformos oldatban felvett spektrumában (*7a. ábra*) összefolyt, strukturálatlan jelet adnak a metin- és metilénhidrogének, és csak a hidroxilcsoporttal geminális metinproton jele különül el, kb. 3,8 ppm-nél. Az oldathoz 1 mól koncentrációnak megfelelő mennyiségű  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  siftreagenst adva, az összes kémiaiag eltérő protonfajták jele elkülönül (*7b. ábra*). A kémiai eltolódáskülönbségek az 1. táblázatban szerepelnek, a hidrogénatomokat az európiumatomtól elválasztó kötések számával és a protonok, ill. az európiumatom  $r$  távolságával együtt. Az  $r$  távolság csökkenésével monoton növekszik a komplex paramágneses eltolódást kiváltó hatása, s csak a szomszédos (2-es) hidrogén ugrik ki a sorból. A hidrogéneket az európiumatomtól elválasztó kötések száma és az eltolódás mértéke szempontjából rendhagyóak az 1,3- és axiális 8,10-, valamint a 4,9- és 7-, végül az 5- és 6-helyzetű hidrogéneknek megfelelő jel-párok, amennyiben utóbbiak, bár a kötések számát tekintve távolabb vannak az európiumatomtól, mégis jobban eltolódnak, mint előbbiek, mivel a térben közelebb vannak az európiumhoz.





7. ábra. A 2-hidroxi-adamantán (9) 60 MHz-es  $^1\text{H}$  NMR spektruma (a) és az 1,5 mól  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  siftreagens hatására eltolódott jelek (b)

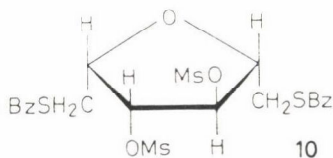
1. táblázat

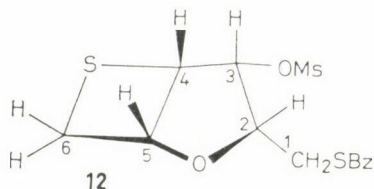
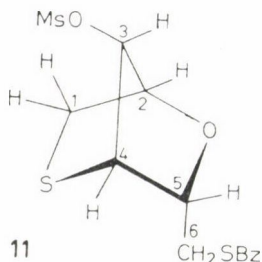
A 2-hidroxi-adamantán (9) különböző protonjainak kémiai eltolódás-növekedése 1 mól  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  siftreagens hatására, az  $\text{EuH}$  távolság ( $r$ ), ill. a hidrogén és európiumatomot elválasztó kötések számának függvényében [58]

Protonok				A proton és európiumatomot elválasztó kötések száma	A proton és az európiumatomot $\text{EuH}$ távolsága $r$ [Å]
helyzete	térállása	száma	kémiai eltolódás-különbsége $\Delta\tau$ [ppm]		
2.		1	16,07	3	3,26
8,10- (a)	cisz	2	10,30	5	1,53
1,3-		2	9,63	4	2,77
8,10- (e)	transz	2	4,32	5	3,16
7-		1	3,95	6	3,18
4,9- (e)	cisz	2	3,45	5	5,03
4,9- (a)	transz	2	2,88	5	5,14
6-		2	2,67	7	5,16
5-		1	2,37	7	6,34

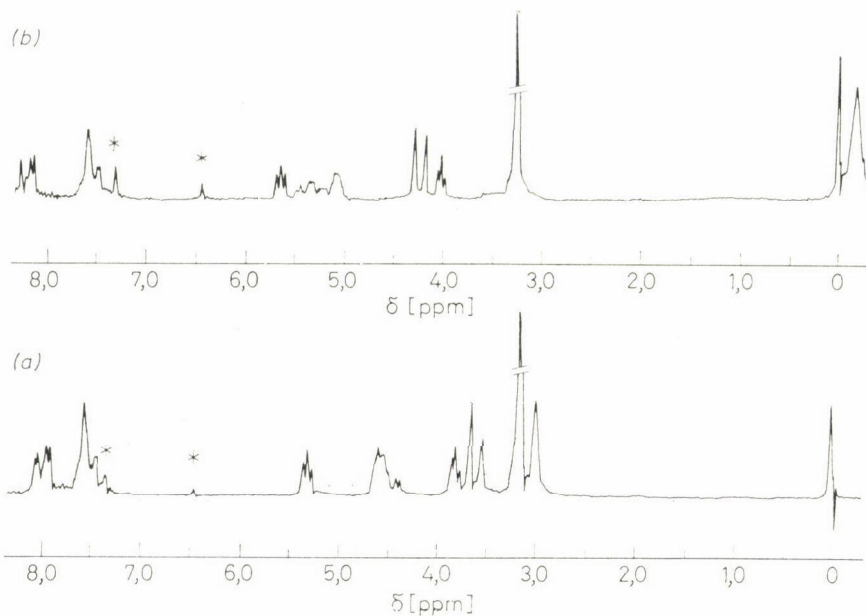
A 10 szénhidrátszarmazék nátrium-metilát hatására biciklusos tioan-hidroszarmazékká alakul, amikor négy- vagy öttagú gyűrűs szerkezet (11, 12) kialakulására elvileg egyaránt lehetőség nyílik [59]. A két szerkezet között kettős rezonancia kísérlettel lehet dönteni.

E vegyületekben a  $-\text{CH}_2\text{SCOPh}$  csoport metilén-hidrogénjei a szomszédos gyűrűprotonjel mintegy 7 Hz-es triplett felhasadását okozzák, míg

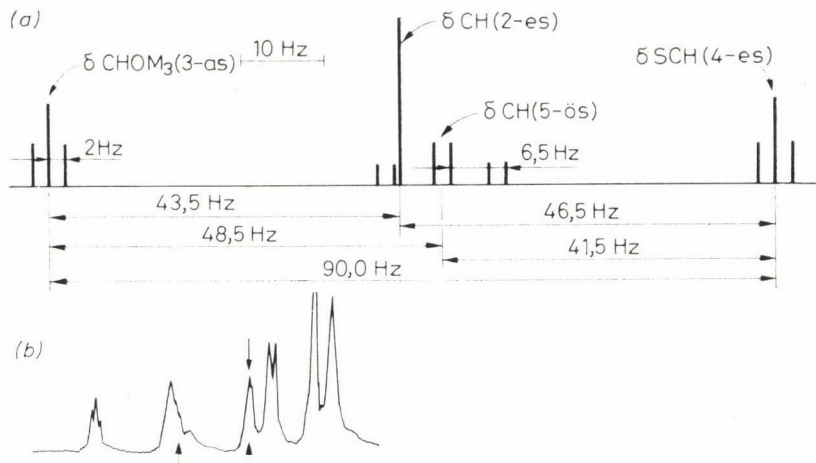




a gyűrűs SCH<sub>2</sub> csoport és a szomszédos anellált gyűrűhidrogén között létrejövő kölcsönhatás csak jóval kisebb felhasadással jár ( $J \approx 2$  Hz). Ezt a metilénjelek szerkezete jelzi (8a. ábra): az oldallánc a metilénjele dublett 3,6 ppm-nél ( $J = 7$  Hz), a gyűrűs metilénscsoport jele kb. 2 Hz széles vonal 3,0 ppm-nél [7c]. Mivel a szomszédos gyűrűhidrogének közötti csatolások egymáshoz hasonlóak és 2 Hz körüli felhasadásokkal jellemezhetők, a metil-oxicsoport



8. ábra. A **11** vegyület 60 MHz-es <sup>1</sup>H NMR spektruma CDCl<sub>3</sub> oldatban (a) és az 1/3 mól Eu(DPM)<sub>3</sub> siftreagens hozzáadása után megváltozott spektrum (b)



9. ábra. A **11** vegyület vázproton-jelei vázlatosan (a) és a kettősrezonancia spektrumon, az oldalláncban levő metilén csoporttal szomszédos (5-ös) hidrogén jelének telítéskor (b)

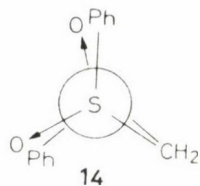
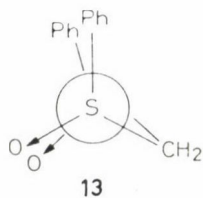
és a gyűrűs kénatom melletti metinprotonok jele triplétt ( $J \approx 2$  Hz) 5,30, ill. 3,80 ppm-nél, míg a két további metin-triplétt minden vonala megkettőződik, s a felhasadás ismét csak kb. 2 Hz. Így az oldalláncal szomszédos metin-hidrogén kettős tripléttje jóval szélesebb, mint a gyűrűs metilén csoporttal szomszédosé, amelynek hasonló a szerkezete, de vonalai egybeolvadnak.

Előbbi jelet lecsatolva a **11** szerkezet esetén a 3,80 ppm körüli, **12** vegyületnél viszont az 5,3 ppm körüli triplétt dubletté egyszerűsödik (9a. ábra). A metilén csoportokkal szomszédos két metinjel azonban átfed, s ezért a kettősrezonancia-kísérlet csak az átfedő jelek szeparálása után (8b. ábra) bizonyító erejű. Ezt  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  siftreagenssel lehet elérni [7c]. Ekkor igazolható, hogy a jobban felhasadt kettős triplétt telítéskor a 3,80 ppm-es triplétt egyszerűsödik dubletté (9b. ábra), s ekként a kémiailag is valószínűbb **11** szerkezet igazolható [7c, 59].

#### b) Véletlen izokrónia igazolása

Gyakran előfordul, hogy diasztereotóp magpárok véletlenül izokrónok, s ez téves, a szerkezetekre vonatkozó következtetéshez vezethet. Siftreagenssekkel az anizotrópia könnyen igazolható. A  $\text{Ph}-\text{SO}-\text{CH}_2-\text{SO}-\text{Ph}$  vegyület két izolált diasztereomerjének szerkezetét azért nem lehetett tisztázni az  $^1\text{H}$  NMR vizsgálattal, mert mindkét vegyület metilénprotonjai szinggett jelet adtak, holott a *mezo*-izomer (**13**) esetén ezek diasztereotópok és potenciálisan anizokrónok [60].  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  jelenlétében az alacsonyabb hőmérsékleten olvadó anyag metilénjele *AB* spektrummá hasad fel ( $J_{AB} = 13$  Hz), a má-



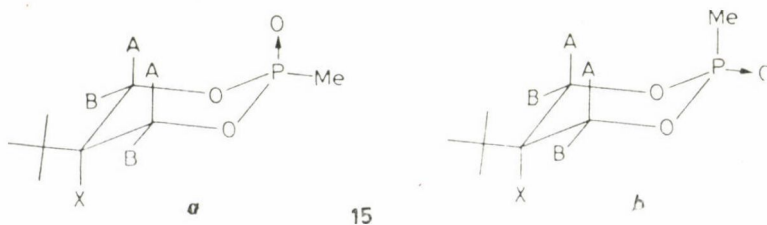


siké szingulett marad. Ekként előbbi *mezo* (**13**), s utóbbi *racém* (**14**) szerkezete bebizonyosodott.

A véletlen izokrónia megszüntetése, illetve igazolása siftreagens hozzáadással az alábbiakban egy további példában is szerepel (vö. a **18** vegyület egybeeső metoxi jeleinek siftreagens hozzáadása után tapasztalt szétválásával, lásd az e pontot).

### c) Magasabbrendű spektrumok elsőrendűvé egyszerűsítése

A  $J/\Delta\nu$  arány a  $\Delta_i$  specificitása következtében gyakran csökkenthető oly mértékben, hogy bonyolult, átfedő, magasabbrendű multiplettek első rend szerint elemezhető, szimmetrikus multiplettekre válnak szét és a csatolási állandók közvetlenül leolvashatók a spektrumból.

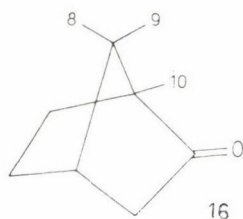


A **15** gyűrűs foszforán-származék  $AA'BB'X$  multiplettjének összefolyt  $AB$  részből számítógépi analízissel meghatározott csatolási állandók a siftreagenssel „széthúzott” spektrumból közvetlenül is megkaphatók, s jól egyeznek a számított értékekkel [61]. A csatolási állandók figyelembevételével jól azonosítható (a *diaxiális* csatolásoknak megfelelően nagyobb  $J_{AX} \approx 11$  Hz

értékek alapján,  $J_{BX} \approx 4$  Hz) az  $A$  protonok multipliettje, amiből következik, hogy  $\Delta\delta A > \Delta\delta B$ . Ekként bizonyítható, hogy az  $a$  *transz* izomerről van szó, miután a datív P→O kötés oxigénje — a legvalószínűbb koordinálódó centrum — a *transz* izomerben közelebb van az  $A$  protonokhoz.

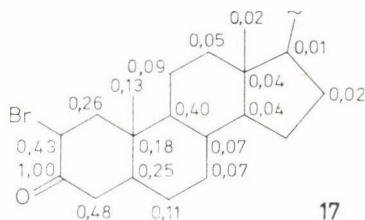
#### d) Asszignációs kérdések tisztázása

A  $\Delta_i$  relatív nagyságának mérése asszignációs problémák megoldását is lehetővé teszi, pl. az  $r^{-3}$ -függés alapján. Így a kámfor (16) három metil-szingulettjének hozzárendelése a 8-as, 9-es és 10-es csoportokhoz a siftreagens okozta eltolódások várható  $\Delta_9 < \Delta_8 < \Delta_{10}$  sorrendje alapján egyértelmű [62].



Ekként az eredeti kémiai eltolódásokra a  $\delta Me_8 < \delta Me_9 < \delta Me_{10}$  sorrend adódik, s ez jól érthető, mivel a karbonil anizotrópiája a közel koplanáris 10-es metilcsoport jelének paramágneses, a karbonilkötés síkja fölött elhelyezkedő 8-as csoporténak pedig ellenkező irányú eltolódását okozza a 9-es „normál” eltolódású metiljelhez képest.

A szteroidok sok hasonló kémiai eltolódású metilén- és metin-jele gyakran komoly asszignációs problémát jelent a szénrezonancia spektroszkópiában. Ilyenkor rendkívül hasznos a siftreagens-technika alkalmazása, különösen, ha csak egy koordinációs centrum van a molekulában. Kitűnő példa 17

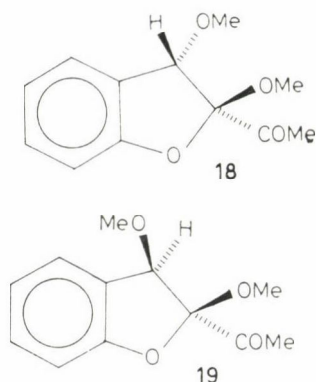


4-bróm-kolesztan-3-on származék, amelyben az  $YB(TFN)_3$  siftreagens hatására a karboniltól távolodva fokozatosan csökkenő siftek mérhetők [63]. Az itterbium komplex alkalmazása azért célszerű, mert ennél a pseudokontakt hozzájárulás dominál [64–66], míg az Eu és Pr komplexek esetén a kontakt komponens jelentős lehet.

e) *Sztereoizomerek megkülönböztetése*

A dipoláris sift  $r^{-3}$ -függése a sztereoizomerek legkülönbözőbb fajtáinak egyszerű megkülönböztetését teszi lehetővé: Gyűrűs *cisz*—*transz*-izomerek, geometriai (*Z*—*E*) izomerek, helyzeti izomerek, *S-cisz* és *S-transz* konformerek stb. jellegzetesen eltérő  $\Delta I_i$  értéke vagy a jelek eltérő  $\rho$ -függése ennek könnyen hozzáférhető kísérleti bázisa.

Szemléltetésül két korábbi munkánk szolgálhat, amelyekről e folyóirat hasábjain is beszámoltunk [67, 68]. A **18** és **19** gyűrűs *cisz*—*transz* izomerek

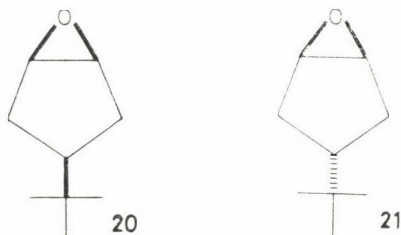


egymás mellett keletkeznek. A sztereoizomerek egyszerűen megkülönböztethetők a siftreagens-technikával. Bár az éterkötésű oxigének is könnyen koordinálhatók, a molekulák legerősebben elektrondonor-jellegű csoportja kétségkívül a karbonilszubsztituens, s így a komplex-képzés a molekulák túlnyomó részénél a karbonil-oxigén részvételével megy végbe. A  $\Delta I_i$  értékek  $r^{-3}$ -függése következtében ezért a karbonillal *cisz* helyzetű szubsztituens, azaz **18** vegyületben a 3-as metoxi-csoport, a **19** izomernél pedig a H—3 atom kémiai eltolódása nagyobb mértékben változik azonos siftreagens-koncentrációk esetén. Mivel az egyik izomernél a H—3 jel mintegy 2—3-szor nagyobb mértékben tolodott el azonos mennyiségű  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  hozzáadás után, míg a 3-as metoxijelnél kisebbarányú eltolódás észlelhető a másik anyaghoz képest [69], a szerkezetek hozzárendelése az izomerekhez egyértelmű.

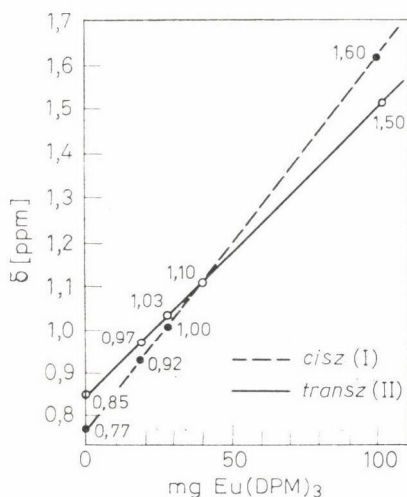
Megjegyzendő, hogy **18** spektrumában a két metoxi szingulatt egybeeső jelet ad [7d], véletlen izokronia következtében (3,38 ppm-nél). A siftreagens hozzáadásakor e jelek szétválnak [1/3 mól  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  hozzáadása után a két szingulett eltolódása 3,65, ill. 3,70 ppm], igazolva a két metoxicsoport molekulaszervezetből is következő kémiai non-ekvivalenciáját.

A **20** és **21** *cisz* és *transz* 4-*t*-butil-1,2-epoxi-ciklopentanon konfiguráció-meghatározása [70] a *t*-butil-szingulettnek a *cisz* izomer esetén az  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  siftreagens hatására nagyobb mértékű eltolódása alapján igen egyszerű. A koordinálódó oxigénhez ui. a *cisz* izomerben jóval közelebb helyezkedik el





a *t*-butilcsoport, s ezért azonos siftreagens-koncentráció esetén érthetően nagyobb mértékben változik a megfelelő hidrogének kémiai eltolódása. Az eltolódásokat a siftreagens-koncentráció függvényében ábrázolva a két izomerre (10. ábra) a kapott egyenesek meredeksége jelentősen eltér és természetesen a meredekebbnek megfelelő spektrum származik a **20** *cis*z izomertől [67, 70].



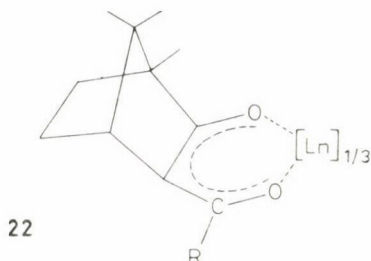
10. ábra. A **20** és **21** vegyületek *t*-butil-jelének kémiai eltolódásváltozása az  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  siftreagens-koncentráció ( $q$ -) függvényében

#### f) Optikai tisztaság meghatározása, enantiomerek megkülönböztetése

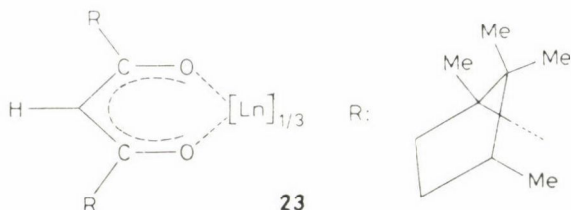
A siftreagens-technika talán leggyümölcsözőbb alkalmazása abban a lehetőségben rejlik, amelyet az enantiotóp magok és az optikailag aktív anyagok enantiomerjeinek megkülönböztetésére kínál. Az elv ugyanaz, mint a királis oldószerek hasonló célú felhasználásánál (vö. pl. [7b]), de az optikailag aktív siftreagensnek képviselte királis közeg kémiai eltolódást befolyásoló hatása — a lantanidák indukálta igen erős lokális mágneses tér jelenlétében — sokszorosa a királis oldószerekének. Mivel pedig az enantiomerek eltolódás-

különbségei királis oldatban igen kicsik, az optikai tisztaság meghatározásának, s a hasonló problémák vizsgálatának legjobb módszere épp a siftreagens-technika.

E célra királis siftreagens alkalmassak, melyek két fő típusa a **22a** tris{[3-(1-hidroxi-2,2-dimetil)-propilidén]-*d*-kámfor}-európium [71] és **b**, illetve



- a** (R: CMe<sub>3</sub>; Ln: Eu), Ln(TBC)<sub>3</sub> ≡ Ln(BHC)<sub>3</sub>  
**b** (R: CF<sub>3</sub>; Ln: Eu), Ln(TFC)<sub>3</sub> ≡ Ln(FACAM)<sub>3</sub>  
**c** (R: C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>; Ln: Eu), Ln(HFC)<sub>3</sub> ≡ Ln(HFBC)<sub>3</sub>

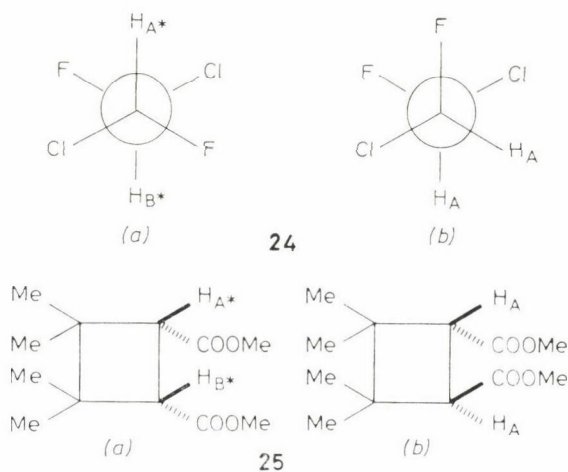


**c** származékai [72, 73], valamint az eredetileg a DPM analógjaként javasolt, de ma már a **22a**–**c** siftreagens mellől kiszorult **23** szerkezetű *d,d*-dikámforilmetán-komplexek [74].

Enantiomer keverékek spektruma optikailag aktív siftreagens jelenlétében szétválik az antipódok relatív koncentrációjának megfelelő intenzitásarányú két komponensre, s az egyik antipódnak megfelelő valamennyi jel nagyobb mértékben eltolódik:  $(\Delta i)_+ > (\Delta i)_-$  minden jelre. Ezt úgy értelmezték, hogy az enantiomerek disszociációs konstansa különbözik [71].

A 2-fenil-bután-2-ol (EtMePhCOH) enantiomerjeinek aromás *orto*-protonjaira mért siftkülönbség  $(\Delta\Delta_{\pm})$  a **22c** siftreagens hatására  $\varrho = 0,5$  mólárányig nő,  $\varrho = 1,2$  értékig csökken, majd ismét nő [73]. Ez arra mutat, hogy nem a disszociációs konstansok különbsége, hanem az antipódoknál eltérő komplex-sztöchiometria (az 1 : 1 és 2 : 1 komplexek relatív mennyisége) az oka annak, hogy  $\Delta\Delta_{\pm} \neq 0$ . Enélkül is nyilvánvaló azonban a kémiai környezetek különbözősége a szubsztrát és siftreagens királis centrumainak összekapcsolódása következtében ( $S_R L_R$  és  $S_S L_R$  komplex-speciesek jönnek létre).

E jelenség nemcsak enantiomerek, de *mezo*–*racém* diasztereomer izomer párok megkülönböztetésére is alkalmas. A *mezo*-izomerek enantiotóp magpárjai királis siftreagensek jelenlétében anizokróonokká válnak, míg a *racém* vegyületek kémiaiailag ekvivalens magjai a királis környezetben is izokróonok maradnak. Ekként igazolták a **24** és **25** vegyületek *mezo*- (**a**) és *racém*- (**b**)



izomerjeinek konfigurációját, amelyeknél a megjelölt hidrogének *AB* (**a**), ill. *A*<sub>2</sub> (**b**) jelet adtak Eu(TFC)<sub>3</sub> jelenlétében [75, 76].

A benzilalkohol (PhCH<sub>2</sub>OH) enantiotóp metilén-protonjainak jele Pr(HFC)<sub>3</sub> siftreagens hatására szeparálódik [77]. Hasonlóan szétválik a DMSO két metiljele is ( $\Delta\Delta_{\pm} = 0,17$  ppm). Ez arra mutat, hogy nem a disszociációs konstansbeli eltérések okozzák az antipód jelek szétválását, hanem a rögzített komplex-geometria ( $\theta$ -függés!). Ennek bizonyítéka, hogy a prokirális benzilalkohol metilénprotonjai akirális siftreagens — Eu(FOD)<sub>3</sub> — jelenlétében is anizokróonok: *AB* multiplettet adnak [78]. Parciális deuterálással az is igazolható, hogy a pro-*R*-konfigurációjú proton jele toródik el jobban. E módszerrel tehát meghatározható az abszolút konfiguráció!

### Összefoglalás

Szerző összefoglalja az NMR siftreagens-technika fejlődését, legfontosabb tudnivalóit és bemutatja a módszer teljesítőképességét a kémiai szerkezetkutatásban a legújabb irodalmi adatok alapján. Tárgyalja a siftreagenssel képződő komplexek szerkezetét, a siftreagensek okozta kémiai eltolódások összetevőit, és a siftreagens-technika metodikai problémáit. A szerkezetkutatásbeli alkalmazások köréből az átfedő jelek elkülönítésére, a véletlen izokróónia kimutatására, magasabbrendű spektrumok egyszerűsítésére, asszignációs kérdések tisztázására, sztereoisomerek és enantiomerek megkülönböztetésére kínálkozó lehetőségeket mutatja be, egy-két példával szemléltetve.



## Summary

The author summarizes the development of NMR shift reagent technique, showing the most important applications and the efficiency of the method in chemical structure elucidation, on the basis of the newest data of literature. Structure of complexes formed with shift reagent, the contributions of the chemical shifts caused by shift reagents, and the methodology of shift reagent technique are discussed. The possibilities of application in the field of structure investigation e.g. differentiation of overlapping signals, demonstration of accidental isochrony, simplification of higher order spectra, solving of assignation problems, distinction of stereoisomers, as well as of enantiomers are shown, and illustrated by mean of some selected examples.

## IRODALOM

1. REUBEN, J.: Paramagnetic Lanthanide Shift Reagents in NMR Spectroscopy: Principles, Methodology and Applications. („Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”. Szerk.: EMSLEY, J. W., FEENEY, J., SUTCLIFFE, L. H.). Pergamon Press, Oxford **9**, 1—70 (1973).
2. SIEVERS, R. F.: Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents. Academic Press, New York (1973), a) 1—19 o., b) 341—352 o., c) 313—339 o., d) 21—51 o., e) 283—311 o.
- 3a. FOREMAN, M. I.: Medium Effects: NMR Shift Reagents. („Specialist Periodical Reports, Nuclear Magnetic Resonance.” Szerk.: HARRIS, R. K.). Chemical Society, London **1**, 310—320 (1972). **2**, 355—390 (1972), **3**, 342—367 (1972—1973), **4**, 294—322 (1972—1973).
- 3b. FOREMAN, M. I.: Medium Effects on Chemical Shifts and Coupling Constants. *Ibid.* **5**, 292—313 (1973—1974).
- 3c. FOREMAN, M. I.: Solvent Effects: NMR Shift Reagents (*Ibid.*, szerk.: ABRAHAM, R. J.). **6**, 244—253 (1975—1976).
- 3d. HOMER, J.: Intermolecular Effects: NMR Shift Reagents. (*Ibid.* **7**, 330—334 (1976—1977).
4. JACKSON, J. A., LEMONS, J. F., TAUBE, H.: *J. Chem. Phys.* **32**, 553 (1960).
5. LEWIS, W. B., JACKSON, J. A., LEMONS, J. F., TAUBE, H.: *J. Chem. Phys.* **36**, 694 (1962).
6. EATON, D. R., JOSEY, A. D., PHILLIPS, W. D., BENSON, R. E.: *J. Chem. Phys.* **39**, 3513 (1963).
7. SOHÁR P.: Mágneses magrezonancia-spektroszkópia. Akadémiai Kiadó, Budapest (1976). a) 52. o., b) 294. o., c) 518. o., d) 515. o.
8. HINCKLEY, C. C.: *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5160 (1969).
9. SANDERS, J. K. M., WILLIAMS, D. H.: *Chem. Commun.* **1970**, 422.
10. BRIGGS, J., FROST, G. H., HART, F. A., MOSS, G. P., STANFORTH, M. L.: *Chem. Commun.* **1970**, 749.
11. RONDEAU, R. E., SIEVERS, R. E.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1522 (1971).
12. DEMARCO, P. V., ELZEY, T. K., LEWIS, R. B., WENKERT, E.: *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5734 (1970).
13. VON AMMON, R., FISCHER, R. D.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1972**, 675.
14. SHAPIRO, B. L., JOHNSTON, M. D. jun.: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8185 (1972).
15. EVANS, D. F., WYATT, M.: *Chem. Commun.* **1972**, 312.
16. REUBEN, J.: *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3534 (1973).
17. JOHNSTON, M. D. Jr., SHAPIRO, B. L., SHAPIRO, M. J., PROULX, T. W., GODWIN, A. D., PEARCE, H. L.: *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 542 (1975).
18. PORTER, R., MARKS, T. J., SHRIVER, D. F.: *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3548 (1973).
19. DESREUX, J. F., FOX, L. E., REILLEY, C. N.: *Anal. Chem.* **44**, 2217 (1972).
20. TORI, K., YOSHIMURA, Y.: *Tetrahedron Letters*, **1973**, 3127.
21. SASAKI, Y., KAWAKI, H., OKAZAKI, Y.: *Chem. Pharm. Bull. (Japan)* **21**, 2488 (1973).
22. REUBEN, J., FIAT, D.: *J. Chem. Phys.* **51**, 4909 (1969).
23. GOODMAN, B. A., RAYNOR, J. B.: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **13**, 135 (1970).
24. HIRAYAMA, M., HANYU, Y.: *Bull. Chem. Soc. (Japan)* **46**, 2687 (1973).
25. WENKERT, F., COCHRAN, D. W., HAGAMAN, E. W., LEWIS, R. E., SCHELL, F. M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6271 (1971).
26. YOUNG, J. A., GRASSELLI, J. G., RITCHEY, W. M.: *J. Magn. Resonance* **14**, 194 (1974).
27. BLEANEY, B., DOBSON, C. M., LEVINE, B. A., MARTIN, R. B., WILLIAMS, R. J. P., XAVIER, A. V.: *Chem. Commun.* **1972**, 791.
28. BLEANEY, B.: *J. Magn. Resonance* **8**, 91 (1972).
29. MCCONNELL, H. M., ROBERTSON, R. E.: *J. Chem. Phys.* **29**, 1361 (1958).

30. RABENSTEIN, D. L.: *Anal. Chem.* **43**, 1599 (1971).
31. JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J., McARDLE, P., NORTON, J. R.: *Chem. Commun.* **1972**, 535.
32. SHAPIRO, B. L., HLUBUCEK, J. R., SULLIVAN, G. R., JOHNSON, L. F.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3281 (1971).
33. WING, R. M., UEBEL, J. J., ANDERSON, K. K.: *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6046 (1973).
34. CRAMER, R. F., DUBOIS, R., SEFF, K.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4125 (1974).
35. CRAMER, R. F., DUBOIS, R.: *Chem. Commun.* **1973**, 936.
36. HORROCKS, W. DEW., Jr.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3022 (1974).
37. AHMAD, N., BHACCA, N. S., SELBIN, J., WANDER, J. D.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2564 (1971).
38. KRISTIANSEN, P., LEDAAL, T.: *Tetrahedron Letters* **1971**, 4457.
39. SANDERS, J. K. M., WILLIAMS, D. H.: *Tetrahedron Letters* **1971**, 2813.
40. SANDERS, J. K. M., WILLIAMS, D. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 641 (1971).
41. WRIGHT, G. F., TANG-WEI, T. Y.: *Tetrahedron* **29**, 3775 (1973).
42. MORRILL, T. C., OPIZ, R. J., MOZZER, R.: *Tetrahedron Letters* **1973**, 3715.
43. BERLIN, K. D., RENGARAJU, S.: *J. Org. Chem.* **36**, 2912 (1971).
44. WOLKOWSKI, Z. W.: *Tetrahedron Letters*, **1971**, 825.
45. BEAUTE, C., WOLKOWSKI, Z. W., THOAI, N.: *Chem. Commun.* **1971**, 700.
46. FLEMING, I., HANSON, S. W., SANDERS, J. K. M.: *Tetrahedron Letters* **1971**, 3733.
47. CRUMP, D. R., SANDERS, J. K. M., WILLIAMS, D. H.: *Tetrahedron Letters* **1970**, 4949.
48. EVANS, D. F., TUCKER, J. N., DE VILLARDI, G. C.: *Chem. Commun.* **1975**, 205.
49. MACNICOL, D. D.: *Tetrahedron Letters* **1975**, 3325.
50. REUBEN, J., LEIGHT, J. S., Jr.: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2789 (1972).
51. SHAPIRO, B. L., JOHNSTON, M. D., Jr., TOWNS, R. L. R.: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4381 (1972).
52. WRIGHT, C. F.: *Tetrahedron Letters* **1973**, 1097.
53. TANGERMAN, A., ZWANNENBURG, B.: *Tetrahedron Letters* **1973**, 5195.
54. WEISSMAN, S. I.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4928 (1971).
55. LUSTIG, F., BENSON, W. R., DUY, N.: *J. Org. Chem.* **32**, 851 (1967).
56. HINCKLEY, C. C., BOYD, W. A., SMITH, G. V.: *Tetrahedron Letters* **1972**, 879.
57. LISKA, K. J., FENTIMAN, A. F., Jr., FOLTZ, R. L.: *Tetrahedron Letters* **1970**, 4657.
58. WAHL, G. H., Jr., PETERSON, M. R., Jr.: *VARIAN Instrument Applications* **4**, 6 (1970).
59. KUSZMANN, J., SOHÁR, P.: *Carbohydrate Res.* **27**, 157 (1973).
60. GREENE, J. L., Jr., SHEVLIN, P. B.: *Chem. Commun.* **1971**, 1092.
61. YEE, K. C., BENTRUDE, W. G.: *Tetrahedron Letters* **1971**, 2775.
62. HINCKLEY, C. C.: *J. Org. Chem.* **35**, 2834 (1970).
63. SMITH, W. B.: *Carbon-13 NMR Spectroscopy of Steroids*. („Annual Reports on NMR Spectroscopy”. Szerk. WEBB, G. A.). Academic Press, London—New York **8**, 199 (1978), 202. o.
64. SRINIVASAN, P. R., LICHTER, R. L.: *Org. Magn. Resonance* **3**, 198 (1976).
65. JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J., McARDLE, P., NORTON, J. R.: *Chem. Commun.* **1972**, 535.
66. GANSOW, O. A., LOEFFLER, P. A., WILLCOTT, M. R., LENKINSKI, E.: *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3389 (1973).
67. SOHÁR P., MÉHESEFALVI-VAJNA Zs., BERNÁTH G.: *Kémiai Közlemények* **46**, 486 (1976).
68. SOHÁR, P.: *Kémiai Közlemények* **53**, 101 (1980).
69. SOHÁR P., KUSZMANN J., ÚLRICH E., HORVÁTH Gy.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **79**, 457 (1973).
70. SOHÁR P., BERNÁTH G.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **87**, 285 (1975).
71. WHITESIDES, G. M., LEWIS, D. W.: *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6979 (1970).
72. GOERING, H. L., FIKENBERRY, J. N., KOERMER, G. S.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5913 (1971).
73. GOERING, H. L., FIKENBERRY, J. N., KOERMER, G. S., LATTIMER, C. J.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1493 (1974).
71. MCCREARY, M. D., LEWIS, D. W., WERNICK, D. L., WHITESIDES, G. M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1038 (1974).
75. GOE, G. L.: *J. Org. Chem.* **38**, 4285 (1974).
76. ABRAHAM, R. J., SIVERNS, T. M.: *Org. Magn. Resonance* **5**, 253 (1973).
77. GERLACH, H., ZAGALAK, B.: *Chem. Commun.* **1973**, 274.
78. FRASER, R. R., PETTIT, M. A., MISKOW, M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3253 (1972).

# TETRAGONÁLIS-PLANÁRIS SZERKEZET A SZERVETLEN ÉS KOORDINÁCIÓS KÉMIÁBAN, III. A TETRAGONÁLIS-PLANÁRIS KOMPLEXEK SZERKEZETI SAJÁTÓSÁGAI

MINK JÁNOS

a kémiai tudományok doktora

P. L. GOGGIN

egyetemi tanár

(Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, 1121 Budapest, Konkoly-Thege út;  
Department of Inorganic Chemistry The University of Bristol, Bristol, U.K.)

Érkezett: 1981. augusztus 10-én

## Bevezetés

Az előző közlemények [1, 2] folytatásaként a jelen összefoglalóban a tetragonális-planáris komplexek néhány olyan szerkezeti sajátosságával foglalkozunk, mint a tetraéderes és tetragonális-planáris szerkezet izomerizációja, a *transz*-effektus jelenségének vizsgálata, vagy az olefin-komplexek fluxionális tulajdonsága. Az előző közleményben [2] tárgyalt *cisz-transz* izomerizációt szintén a tetragonális-planáris ligandumtér egy sajátos szerkezeti tulajdonságához sorolhatjuk. Különleges szerkezetűek a kis oxidációs számú átmenetifémek tetragonális-planáris komplexei, így ezekkel is a sorozat ezen közleményében célszerű foglalkozni.

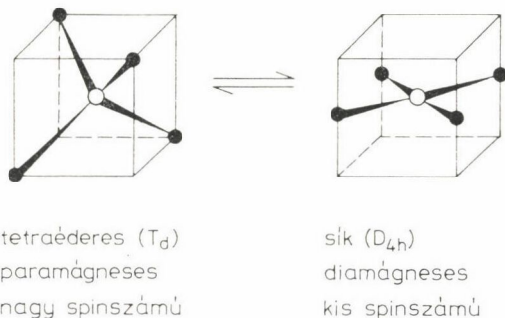
## Tetraéderes és tetragonális-planáris szerkezet izomerizációja

Az előző közleményben [2] a tetragonális-planáris szerkezet sajátos *cisz-transz* izomerizációját vizsgáltuk. Valamennyi feltételezett mechanizmus esetében a ligandumok kölcsönös cseréje játszódott le az izomerizáció folyamán. A tetraéderes-tetragonális-planáris átrendeződéskor a ligandum a központi atommal folyamatosan kötésben marad és így játszódik le a szerkezeti izomeria. Ilyen sajátosságokkal különösen a négyes koordinációjú Ni(II) komplexek rendelkeznek. A tényleges szerkezet kialakulása függ a ligandumok térkitöltésétől, elektronszerkezetétől és azok kölcsönös taszításától. Így például a  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  anion tetraéderes, míg a  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  tetragonális-planáris szer-

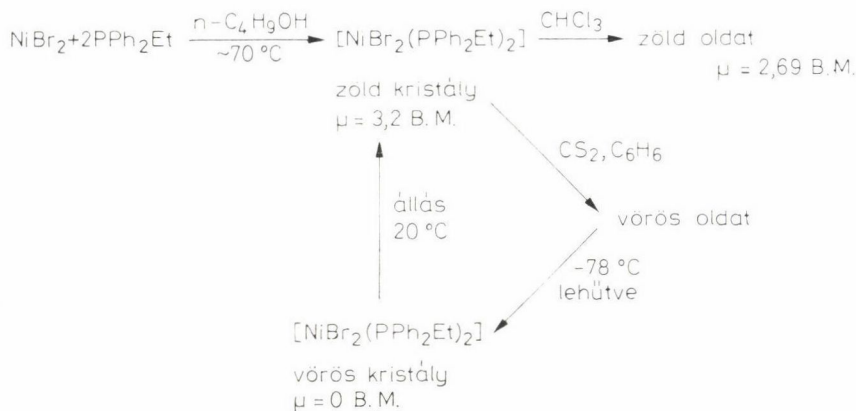


kezetű. A Pd(II) és Pt(II) központi atomok ugyanakkor csak sík szerkezetű komplexet képeznek mindkét ligandummal.

A  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$  típusú komplexek tetraédes és sík szerkezete bizonyos körülmények között egymásba átrendeződhet. Számos közlemény foglalkozik a két szerkezet stabilitásának [3–6], valamint az alábbi átrendeződés dinamikájának tanulmányozásával:



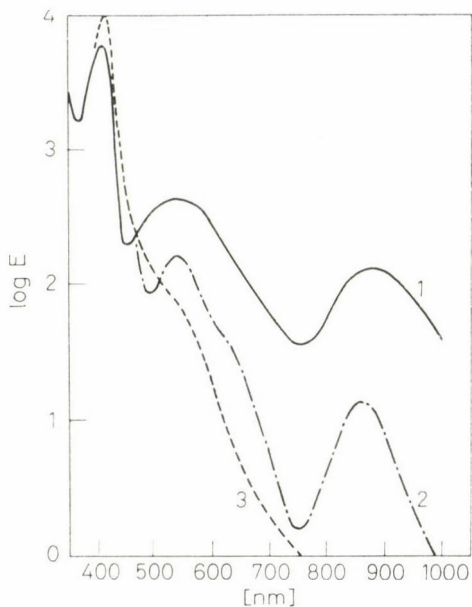
Ezen munkák eredményeként számos kvantitatív összefüggés ismert a  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  komplexek esetében. VENANZI és munkatársai [3] szisztematikus vizsgálatokkal megállapították, hogy az aril-foszfinek, a bromid- és a jodid ligandumok esetén a nagy spinszámú állapot kedvezményezett, míg az alkil-foszfinek, a klorid és a tiocianát ligandumokkal inkább a kis spinszámú állapot alakul ki. Ezen ligandumoknak a spektrokémiai sorozatban [60] elfoglalt helyük értelmében,  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{PR}_3 < \text{NCS}^-$ , azaz a gyakorlati tapasztalattal egyezően, a nagy ligandumtér erősségű ligandumok tetragonális-planáris szerkezetet, míg a gyengébb ligandumtér erősségűek tetraédes szerkezetet hoznak létre.



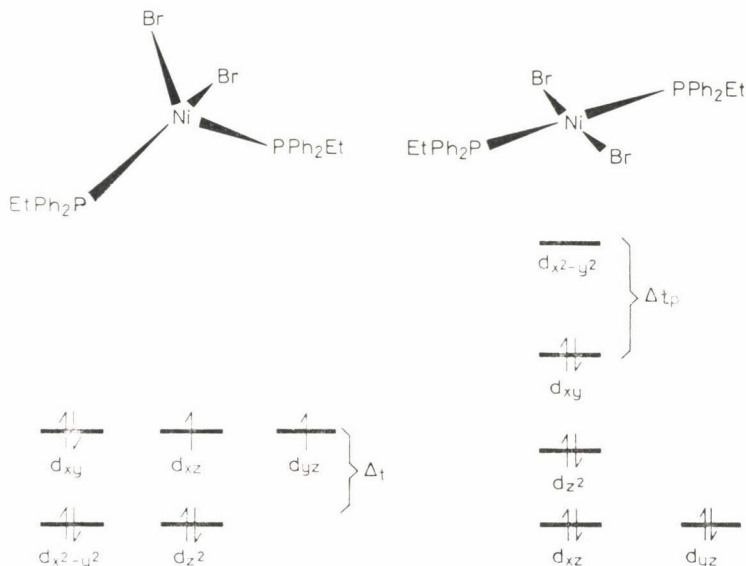
1. ábra. A  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$  komplex körülményektől függő sajátos szerkezeti izomerizációja

A  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  összetételű komplexek annak függvényében, hogy trialkil- vagy triaril-foszfinek kapcsolódnak a központi fémionhoz tetraéderes vagy sík szerkezetűek míg dialkil-aril, vagy diaril-alkil-foszfinek oldott állapotban diamágneses és paramágneses formában együttesen is előfordulhatnak [3, 7]. Az 1. ábra sajátos szerkezeti izomerizációt szemléltet, ahol a  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$  komplex színváltozása az átrendeződés következménye. A zöld só effektív mágneses momentuma 3,2 B. M., míg a vörös kristály diamágneses sajátossága igazolja, hogy az előbbi a tetraéderes, míg az utóbbi a tetragonális-planáris izomer forma. A színváltozás nyilván jelentősen megváltoztatja a komplex UV-látható színeképét, amit a 2. ábra szemléltet. A legkisebb energiájú  $d-d$  átmenet tetraéderes komplexeknél mindig kisebb energiáknál jelentkezik, mint a tetragonális-planáris komplexek megfelelő sávja, és mivel  $\Delta_t < \Delta_{tp}$ , ezért észlelhető a zöld kristály színeképében jól megkülönböztethető elnyelés a nagyobb hullámhosszak tartományában (3. ábra). Az ábrán látható még, hogy a  $d^8$  tetraéderes komplexeknél a  $\text{Ni}^{2+}$  háromszorosan elfajult energiaszintjén két párosítatlan elektron jelenléte feltételezhető, ami a paramágneses sajátosságok előidézője, ugyanakkor a tetragonális-planáris komplexnek diamágnesesnek kell lenni [59].

A kloroformos oldatban (1. ábra) mindkét izomer forma jelen van, mivel az 2,69 B. M. effektív mágneses momentum kisebb, mint azt a két párosítatlan elektron jelenléte indokolná. A  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  komplexben a foszfin alkil-



2. ábra. A  $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$  abszorpciós színeképe 1 — mindkét izomer benzolos oldata; 2 — kristályos tetraéderes izomer; 3 — kristályos tetragonális-planáris izomer (tetszőleges abszorpciós egységek 2 és 3 esetében) [6]



3. ábra. A d-szinteken levő vegyértékelektronok elhelyezkedése a paramágneses tetraédres és a diamágneses tetragonális-planáris koordinációs tér esetében

csoportjainak fenilcsoportra való fokozatos helyettesítése a ligandum térerő fokozatos csökkenésével jár. Míg tri- és dialkil-foszfinek csak sík komplexeket képeznek, addig a  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_2\text{R})_2]$  monoalkil-foszfín típusú komplex esetében a tetraédres és a tetragonális-planáris szerkezet megközelítően azonos energiájú. Ilyen körülmények között a szolvatációs, és a kristályrács energia a szerkezet szempontjából meghatározó tényezővé válnak. Tekintettel arra, hogy a tetraédres komplexek dipólusmomentuma nagyobb ( $\mu \sim 20 - 30 \cdot 10^{-30}$  Cm), mint a tetragonális-planáris komplexeké ( $\mu \sim 3,3 - 11,7 \cdot 10^{-30}$  Cm) érthető, hogy poláris oldószerek, mint a  $\text{CHCl}_3$  (1. ábra) a tetraédres szerkezetet stabilizálják [7].

A különböző szerkezetű  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  típusú komplexeket foglalja össze az 1. táblázat [8]. Az alkil-foszfinek erősebb ligandumtere következtében a  $\pi$ -viszontkoordináció növekszik. A  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  fotoelektron színeképe alapján a foszfín ligandum  $\sigma$ -akceptor erőssége viszont igen kicsi [11, 12]. Így az erősebb  $\sigma$ -kötés-jelleg szintén az alkil-foszfinek nagyobb ligandumtér erősségét segíti elő [12 (101. o.)]. Ez összefüggésben van az alkil-foszfinek nagyobb  $\text{pK}_a$  értékével ( $\text{PBU}_3^n$ , 8,43) a fenil-foszfinekhez képest ( $\text{PPh}_3$ , 2,37) [13].

Az 1. táblázatban látható, hogy a  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [3] és a  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{R})_2]$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i$ ) [7] vegyületek két izomer formában állíthatók elő. Különös figyelmet érdemel a  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2]$  komplex. A tisztán planáris diamágneses formán kívül (1. táblázat, c) egy anomális



## 1. táblázat

A  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  típusú komplexek szerkezete és mágneses sajátosságuk [8]

Komplex	Szerkezet <sup>a</sup>	Hivatkozás	Komplex	Szerkezet <sup>a</sup>	Effektív mágn. mom. [B. M.]	Hivatkozás
$[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$	p	[10]	$[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bu}^n)_2]$	t	3,35	[10]
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PEt}_3)_2]$	p	[10]	$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{Bu}^n)_2]$	t	3,30	[10]
$[\text{NiCl}_2(\text{PPhBu}_2)_2]$	p	[10]	$[\text{NiI}_2(\text{PPh}_2\text{Bu}^n)_2]$	t	3,18	[10]
$[\text{NiBr}_2(\text{PPhBu}_2)_2]$	p	[10]	$[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2]$	t <sup>b</sup>	3,23	[3]
$[\text{NiI}_2(\text{PPhBu}_2)_2]$	p	[10]	$[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2]$	p <sup>c</sup>	0	[3]
$[\text{NiCl}_2(\text{PBz}_3)_2]$	p	[3]	$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2]$	p + t <sup>d</sup>	2,70	[3]
$[\text{NiBr}_2(\text{PBz}_3)_2]$	p	[3]	$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2]$	p <sup>c</sup>	0	[3]
$[\text{NiI}_2(\text{PBz}_3)_2]$	p	[3]	$[\text{NiI}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2]$	p <sup>e</sup>	0	[3]
$[\text{NiCl}_2(\text{PPhBz}_2)_2]$	p	[3]	$[\text{NiI}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2]$	? <sup>f</sup>	2,61	[3]
$[\text{NiBr}_2(\text{PPhBz}_2)_2]$	p	[3]	$[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$	p	0	[7]
$[\text{NiI}_2(\text{PPhBz}_2)_2]$	p	[3]	$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$	t <sup>d</sup>	3,20	[7]
$[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPhBz}_2)_2]$	p	[3]	$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$	t <sup>d</sup>	3,20	[7]
			$[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3\text{Et})_2]$	t	3,10	[7]
			$[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	t	3,41	[60]
			$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$	t	3,27	[60]
			$[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$	t	3,28	[60]

<sup>a</sup> A p-planáris, diamágneses, t-tetragonális, paramágneses; <sup>b</sup> kékes-zöld izomer; <sup>c</sup> vörös izomer <sup>d</sup> zöld izomer keverék; <sup>e</sup> vörös izomer a közeli infravörös tartományban elnyelés nélkül; <sup>f</sup> vörös izomer 900 nm-nél elnyelési sávval; § barna izomer

## 2. táblázat

$\text{NiBr}_2(\text{PPh}_2\text{Bz})_2$	Kötéshossz (pm) 14	
	tetragonális-planáris	tetraéderes
Ni—Br	230,5	235,9 235,1
Ni—P	226,3	231,6 231,4

effektív mágneses momentummal rendelkező vegyület is előállítható (1. táblázat, d) [3]. A röntgendiffrakciós vizsgálatok értelmében az elemi cellában egy tetragonális-planáris és két tetraéderes szerkezetű komplex foglal helyet, így biztosítva a legszorosabb illeszkedést a kristályrácsban [14].

Spektroszkópiái, mágneses és egyéb szerkezeti vizsgálatok útján a  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  típusú vegyületek számos molekulaszervezeti sajátosságát állapították meg [15, 16]. A paramágneses  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  Br—Ni—Br vegyértékszöge  $126,3^\circ$ , jelentősen torzult a tetraéderhez képest. A nyitottabb kötésszög ellenére a Br—Br távolság 418 pm alig nagyobb a Br<sup>-</sup> kétszeres van der Waals sugaránál [16].

A tetragonális-planáris  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  komplexek pedig rövidebb fém-ligandum kötéshosszal rendelkeznek, mint az analóg tetraéderes komplexek (2. táblázat).

A  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  komplexek tetraéderes-planáris izomerizációjának kinetikai sajátosságait  $\text{CDCl}_3$  és  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  oldószerekben részletesen jellemezték [17–20]. Foszfin ligandum felesleg nélkül elsőrendű sebességi összefüggést észleltek. Foszfin felesleg hozzáadásával az izomerizáció reakciósebessége nőtt, az ötös koordinációjú átmeneti aktivált komplex képződésével összhangban. A reakciósebességi állandók  $\text{Br} < \text{Cl} < \text{I}$  sorrendnek megfelelően növekedtek. Adott X ligandum esetén a reakciósebességek a foszfinok összetételének függvényében  $\text{PPh}_2\text{Me} < \text{PPh}_2\text{Pr}^n < \text{PPh}_2\text{Bu}^n < \text{PPh}_2\text{Et}$  [20], illetve  $\text{PMe}(p\text{-MeOPh})_2 < \text{PMe}(p\text{-ClPh})_2 < \text{PMePh}_2$  [19] sorrendben változtak. Látszólag egyik sorrend sem magyarázható a ligandumok szerkezeti sajátosságaival, feltehetően azért, mert a ligandumtér erősség és a szterikus effektus együttesen fejt ki hatását és a két sajátosság okozta változás nem választható szét [21].

Több értékes konklúziót állapíthatunk meg a  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$  típusú komplexek tetraéder  $\rightleftharpoons$  tetragonális-planáris egyensúly termodinamikai vizsgálataiból. A tetraéderes szerkezeti izomer aránya az  $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  és az  $\text{L} = \text{PR}_3 < \text{PR}_2\text{Ph} < \text{PRPh}_2 < \text{PPh}_3$  sorrendben növekszik. Mindkét sorrend megmagyarázható a ligandumok növekvő mérete és kölesönös taszítása alapján. Mivel a tetraéderes koordináció nagyobb kötőszögekkel rendelkezik, mindkét effektus ezt a szerkezetet igyekszik elősegíteni.

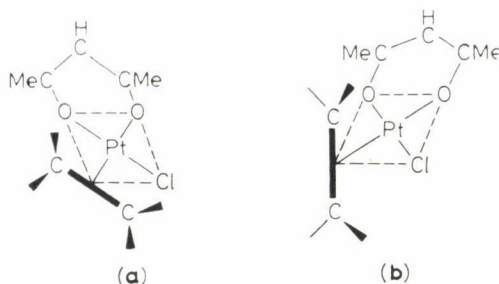
Sajátosan jelentkezik a szerkezeti izomerizáció az NMR színekben. A nikkell(II)-foszfin-komplexeiben a proton NMR színek sávjai szobahőmérsékleten gyakran kiszélesednek. A  $[\text{NiBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  vegyület metilcsoportjainak protoneltolódása (8,3 ppm) túl nagy tetrametil-szilánra vonatkoztatva. Ez a nagy érték a paramágneses kontaktolódás eredménye, a planáris és a tetraéderes forma együttes jelenlétének köszönhető [61]. A hőmérséklet csökkentésével eltolódás tapasztalható a kisebb frekvenciák felé, azaz a diamágneses komplexekben normális körülmények között található helyzet felé. Kiszámították, hogy a kontakteltolódásnak a tetraéderes komplexnél kb. 10 ppm-nek kellene lennie, és ennek megfelelően szobahőmérsékleten paramágneses tetraéderes formában a komplex 7%-ánál több nem található. Általában keveset foglalkoznak a tetragonális-planáris forma izomer jellegével, mivel az NMR színek a vizsgálat legalacsonyabb hőmérsékletén is gyakran összeolvadnak. Például a palládium- és platina-komplexek *cisz-transz* izomerizációja esetén ennek az a következménye, hogy paramágneses kontakteltolódás semmilyen jelét nem észlelhetjük.

### **Olefin ligandumok orientációja és fluxionális sajátosságuk a tetragonális-planáris komplexek oldataiban**

Olefintartalmú kristályos tetragonális-planáris komplexekkel foglalkozó röntgendiffrakciós vizsgálatok következetesen mutatták, hogy az olefincsoport  $\text{C}=\text{C}$  kötésével többé-kevésbé merőlegesen kapcsolódik a fém koordinációs

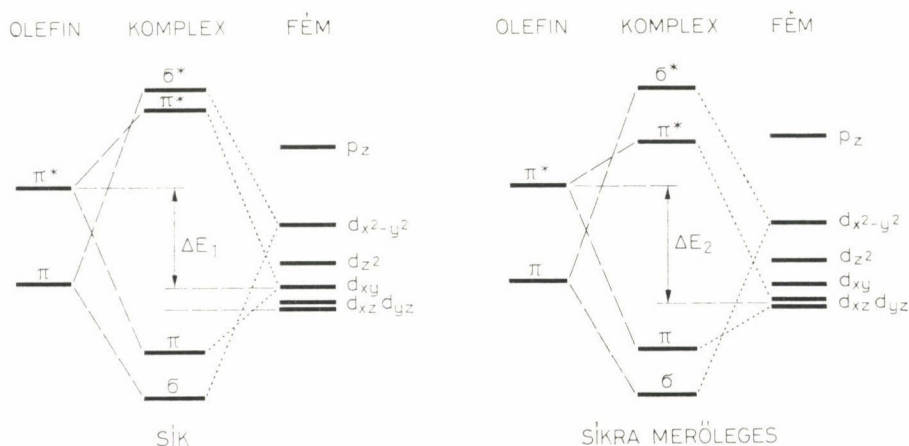
síkjához, mint a  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  [23] és  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [16] molekulákban.

Ha egy komplex, pl.  $[\text{Pt}(\text{acac})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  konfigurációja merev az NMR időskálát illetően, proton NMR spektrumának a kémiailag eltérő etilénprotonok két típusát kellene mutatnia. Ez azonban nem tenne különbséget az (a) és (b) szerkezet között, amely megvalósulhat a fématom, mint  $\pi$ -donor  $d_{xy}$  vagy  $d_{xz}$  pályáinak igénybevételével.



Ha *cisz*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$  ligandumot alkalmazunk olefinként etilén helyett, lehetőség nyílik a megkülönböztetésre, ugyanis (a) esetben az olefin-kötés szemközti végein elhelyezkedő protonok nem lennének azonosak (mint a két metilsoport protonjai), viszont a (b) szterikus izomerjei közül egyiknek sincs kémiai ekvivalenciája a két olefinproton vagy metilsoport között. Alacsony hőmérsékleten,  $\text{CDCl}_3$ -ban ez a komplex [24] a  $\text{CH}_2$ -ből eredő két különböző jelet adott (relatív intenzitás 6 : 1), amely két izomernek tekinthető (b). Így az oldatban észlelt orientáció azonos a kristályokban találttal.

Ha a Dewar—Chatt-modell fém-olefin kötésre vonatkozó legegyszerűbb formáját vesszük figyelembe, a kvalitatív molekulapálya értelmezése [25]



4. ábra. Platina(II)-olefin rendszer kvalitatív molekulapályái [25]

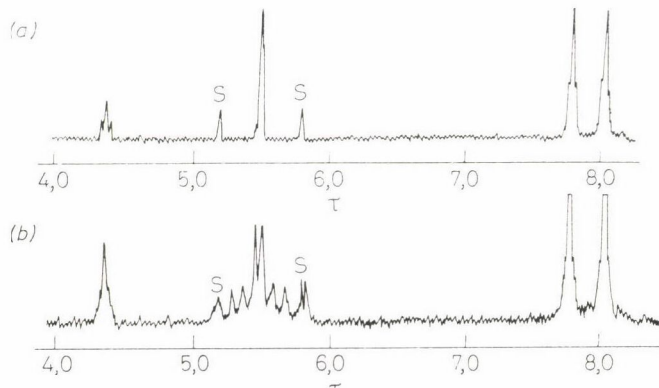


arra utal (4. ábra), hogy a fém körüli síkban fekvő szerkezetnek kell stabilisabbnak lennie, ellentétben a kísérleti eredményekkel.

Ebben a szerkezetben a fém  $d_{xy}$  pálya energiájának közelebb kell lennie az olefin  $\pi^*$ -pályáéhoz, mint a  $d_{xz}$  pálya lenne, ezért donációnál ezt előnyben kell részesíteni, mivel a kötés energiája arányos  $S^2/\Delta E$ -vel, ahol  $S$  az átfedési integrál.

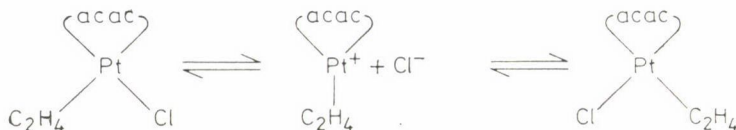
CHATT azt javasolta [83], hogy  $\pi$ -kötésnél a  $p_z$  hibridációja  $d_{xz}$  értékkel csökkentheti  $\Delta E$ -t, amely merőleges a fém koordinációs síkjára. Azonban azt is meg kell jegyeznünk, hogy a merőleges elhelyezkedés térbelileg kevésbé korlátozott, és ahol vagy az olefinnek, vagy szomszédos ligandumoknak nagy térkitöltésű szubsztituensei vannak, a sztérikus hatások nagymértékben hozzájárulhatnak a kétféle szerkezet energiakülönbségéhez.

Statikus szerkezetben (b) az etilén-protonoknak  $[AB]_2$  típust kellene adniuk a proton NMR színekben és mert a platinaatomok 33,7% természetes izotóparányánál  $^{195}\text{Pt}$  izotóp  $I = 1/2$  magspinnel, a centrális rezonanciát a 66,3%  $^{196}\text{Pt}$ -atomot tartalmazó molekulának köszönhetően ( $I = 0$ ) platinaszatlitekkal kell határolni. Ez akkor tapasztalható, ha a spektrumot  $-45^\circ\text{C}$ -on mérjük, de ugyanakkor  $35^\circ\text{C}$ -on az olefinprotonok éles szingulettként jelentkeznek platinaszatlitekkal, a tipikus 1 : 4 : 1 formában (5. ábra). A színek finomszerkezetének megszűnése a hőmérséklet emelésekor dinamikus folyamatot jelez, amelyben a  $^1\text{H}$  pozíciók kölcsönös átmenete gyors, figyelembe véve az NMR időskálát. Az a tény, hogy a  $^{195}\text{Pt}$  szatlitek gyakorlatilag ugyanabban a szeparációban maradnak meg azokon a hőmérséklettartományokon át, amelyekben a rendszert tanulmányoztuk, azt jelzi, hogy a folyamatban a fém-olefin kötés nem szakad szét. A komplex aszimmetrikus természetű miatt az acetyl-acetonát ligandum két metilcsoportja eltérő a statikus szerkezetben és világosan megkülönböztethető az 5. ábrán (a-színek), Ezeket a rezonanciákat a dinamikus folyamat beindulása nem befolyásolja,



5. ábra.  $[\text{PtCl}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)]$  komplex 100 MHz-es NMR színeké [25]. (a)  $-45^\circ\text{C}$ -on; (b)  $+35^\circ\text{C}$ -on

és azt a lehetőséget, hogy a folyamat egyszerűen kloridionizáción és rekombináción keresztül megvalósuló pozíciócsere, figyelmen kívül lehet hagyni:



Érdeemes itt megjegyeznünk, hogy ha ez lett volna a tényleges folyamat, akkor az a hőmérséklet, amelyen az etilén-protonok ekvivalensnek adódnak nem lenne azonos az acetilacetonát metilcspontjánál tapasztalttal, mert az ide tartozó kémiai eltolódás szeparációi (Hz-ben) a sztatikus szerkezetben nem azonosak.

Ennélfogva a fluxionális folyamatnak vagy az olefin rotációjának kell lennie a Pt-olefin kötés körül a tetragonális síkon át, vagy C=C kötés körüli rotációnak. Az utóbbi lehetőséget nem vettük figyelembe, mivel az elektron-szerkezet szempontjából a  $\sigma$ - és  $\pi$ -kötés átfedésének teljes szeparációját teszi szükségessé a rotációs folyamatban.

Az olefin-rotációval ASHLEY-SMITH és munkatársai [25] részletesen foglalkoztak, külön-külön a fém-olefin kötés két komponensével. A  $\sigma$ -komponens körüli rotációt nagyrészt szterikus tényezők határozzák meg, ugyanis az olefin-szénatomok szubsztituenseinek más ligandumokat kell elkerülniük. Ha a fém  $d_{xz}$  és  $d_{xy}$  pályáinak energiái azonosak lennének a fém  $\pi$ -elektron-affinitásával, akkor az olefinnel létrejövő kötés hengersizmetrikus lenne és nem lenne a  $\pi$ -kötésből eredő forgási potenciálgát. Ahol ezek az energiák eltérőek, a gátat ( $S_1^2/\Delta E_1 - S_2^2/\Delta E_2$ )-höz kell viszonyítani (4. ábra).

Változó hőmérsékletű NMR mérések segítségével megvalósítható az atommagok pozíciói közötti csere sebességének meghatározása aszimmetrikus rendszerekben. Két esetet kell megkülönböztetni: amikor a kémiailag eltérő atommagok tulajdonságai még felismerhetők akkor is, ha sávszélesedésük van (azaz a csatolási hőmérséklete alatt), valamint azt, amikor csak átlagolt (finomszerkezet nélküli) színeként figyelhető meg. Az előzőhöz minden egyes pozíció [27] élettartamát az (1) egyenlettel lehet megadni ( $\tau$  sec).

$$\frac{d\nu}{\Delta\nu} = \left( 1 - \frac{1}{2\pi^2 \tau^2 (\Delta\nu)^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

ahol  $d\nu$  a szélessávú rezonancia csere kísérleti szeparációja és  $\Delta\nu$  cserefolyamat nélküli szeparáció értéke (amit általában a vizsgálat legalacsonyabb hőmérsékletén kapott spektrumban tapasztalt szeparációként értelmezünk). Az elsőrendű sebességi állandó ( $1/2\tau$ ) a következő egyenlettel lehet kiszámítani (2) [28]:

$$\frac{1}{2\tau} = \frac{\pi \{ W' + 2(W/\Delta\nu)^2 - (W/\Delta\nu)^4 \}^{1/2}}{2(W/\Delta\nu)^2 - (W'/\Delta\nu)^2} \quad (2)$$

ahol  $W'$  a csere nélküli sáv félérték szélesség (Hz) minden egyes rezonanciacsúcs esetében, és  $W$  az észlelt sáv félérték szélesség, ahol  $\Delta\nu \gg W'$  és általában elhagyható a  $(W'/\Delta\nu)^2$  tag. A sebességi állandó hőmérsékletfüggése lehetővé teszi az empirikus aktivációs energia,  $E_a$ , és a frekvenciatényező,  $A$ , meghatározását a csere folyamatban az integrált Arrhenius egyenlet (3) segítségével,

$$\log\left(\frac{1}{2\tau}\right) = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT} \quad (3)$$

a  $\log(1/2\tau) 1/T$  függvényében való ábrázolásból. „ $A$ ” megadhatja az aktiváció entrópiájának,  $\Delta S^\ddagger$ , az értékét a (4) egyenletből, ahol  $k$  és  $h$  Planck-, illetve Boltzmann-állandók.

$$A = \frac{1}{h} [e.k.T \exp(\Delta S^\ddagger/R)] \quad (4)$$

A színképi összeolvadás hőmérsékletének meghatározása,  $T_c$ , elegendő az aktiváció szabad energiájának kiszámításához az (5) egyenlet segítségével és a Pt(II) komplexeken végzett tanulmányok

$$\Delta G_{T_c}^\ddagger = -RT_c \ln \frac{\pi(\Delta\nu)h}{\sqrt{2kT_c}} \quad (5)$$

eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

A 3. táblázat adatainak szembetűnő vonása a  $\Delta G_{T_c}^\ddagger$  értékek szűk tartománya. A néhány  $\Delta S^\ddagger$  érték hibahatára ezeknél a rendszereknél [24] túl

### 3. táblázat

Platina(II) komplexek  $CDCl_3$  oldatában észlelt olefin rotáció aktiválási szabadenergiája (kJ mol<sup>-1</sup>)  
a színképi finomszerkezet megszűnésének hőmérsékletén<sup>a</sup>

(I)	[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )AsEt <sub>3</sub> ]	45,6
(II)	[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )AsEt <sub>3</sub> ]	50,2
(III)	[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PMe <sub>2</sub> Ph]	51,5
(IV)	[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )PMe <sub>2</sub> Ph]	56,5
(V)	[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PCl <sub>3</sub> ]	53,6
(VI)	[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )P(OEt) <sub>3</sub> ]	51,9
(VII)	[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PPh <sub>3</sub> ]	56,1
(VIII)	[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )P(2MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	58,2
(IX)	[PtCl(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PEt <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>	51,0
(X)	[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PEt <sub>3</sub> ]	53,6
(XI)	[PtBr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PEt <sub>3</sub> ]	51,9
(XII)	[PtCl(acac)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )]	52,3
(XIII)	[PtCl(acac)(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )]	56,5
(XIV)	[PtCl(acac)(Me <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> )]	44,4
(XV)	[PtCl(acac)( <i>cisz</i> -MeHCCHMe)]	55,6
(XVI)	[PtCl(acac)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F)]	55,6
(XVII)	[PtCl(acac)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl)]	55,2
(XVIII)	[PtCl(acac)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br)]	56,1
(XIX)	[PtCl(acac)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> )]	62,8

<sup>a</sup> Szórás  $\pm 0,8$  kJ mol<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub> *transz*-helyzetű az C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-hez. Az adatok a [24] és [29] hivatkozásokból származnak.

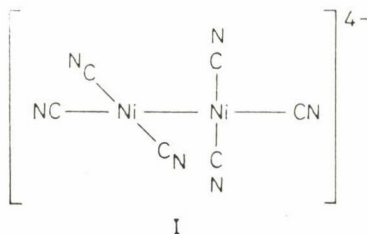


nagy ahhoz, hogy konkrétan hasznosítani lehessen őket, de feltételezzük, hogy hasonlóan kell lenniük az összes komplex esetében és így a rotációs gát értékelését a  $\Delta G_{T_c}^\ddagger$  eredményekre lehet alapozni. Vitatott, hogy abban az esetben, amikor a  $\pi$ -akceptor affinitás olefintől *cisz*-pozícióba lépő foszfin ligandumnál növekszik, akkor az lazítaná a  $d_{xy}$  vagy a  $d_{xz}$  fém pályákat, és ennek következtében gyengítené a fém-olefin  $\pi$ -kötést. Így megkönnyítené az olefin-rotációt az elektronjelenségek alapján, viszont az olefin  $\pi$ -akceptor affinitásának az elektronszívó szubsztituensek bekapcsolásával előidézett növekedésének ellenkező hatást kellene kiváltania. Ilyen egyszerű válasz nem egyértelmű az eredmények alapján. Ha olyan eseteket hasonlítunk össze, ahol  $P(\text{MeOC}_6\text{H}_4)_3$ -ból a *cisz*-ligandum  $P\text{Ph}_3$ -n keresztül  $P\text{Et}_3(\text{X})$ -ig változik, ellenkező irányt mutat  $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ -ben ahhoz viszonyítva, amit az elektronszerkezeti effektusok indokolnának, igazolva, hogy a sztérikus hatás nagyobb jelentőségű [29]. A sztérikus és elektronszerkezeti tényezők közötti egyensúly lehet az oka annak, hogy  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$  (XVI),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  (XVII),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$  (XVIII) csoportokat tartalmazó hasonló komplexek közül mindegyik megközelítőleg ugyanazt a sajátosságot mutatja olefin-rotációkor [25], bár az a tény, hogy a rotáció az etilén-komplexben (XII) könnyebb, mint (XVI)-ban, valószínűleg elektronszerkezeti hatások következménye.

### Kis oxidációs számú átmenetifémek tetragonális-planáris komplexei

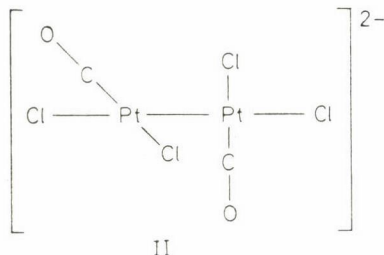
A nikkell, palládium és platina néhány olyan komplexe is ismert, melyben a fém formálisan +1 oxidációs számú. Ezek általában olyan összetételűek, hogy egy fémmre három ligandum molekula jut, és a diamágneses tulajdonságuk szerint nem lehetnek egymagvúak.

Az egyik legszélesebb körben ismert komplex a  $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$  [30, 31], az anion az I szerkezettel jellemezhető, ahol a két nikkelatomban koordinációs tere tetragonális-planáris, de egymásra merőleges síkokban helyezkedik el [32]. A neutrális  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_4]$



komplex is diamágneses, de a ligandumok a fématomb körül itt tetraéderes elrendezésben vannak [33].

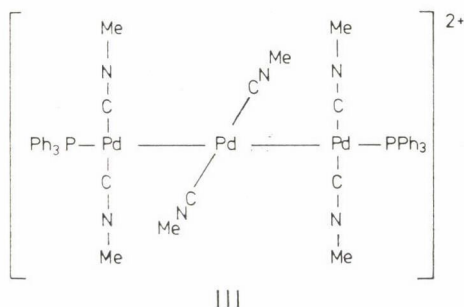
A  $[\text{PtCl}_3(\text{CO})]^-$  erős sósavas oldatának szén-monoxiddal való redukciója, fény jelenlétében  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]^{2-}$  komplexhez vezet, mely  $[\text{NPr}_4]^n$  só formájában két különböző módosulatban izolálható [62]. Az egyik modifikáció kristályszerkezete [63] alapján az anion a II. szerkezettel jellemezhető,



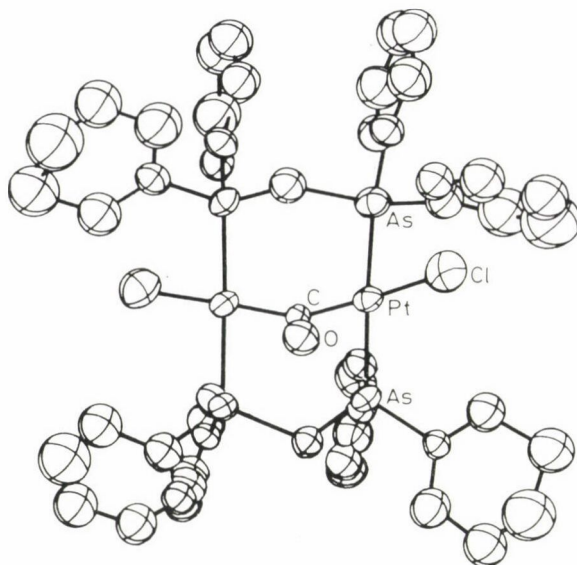
melyben a két platina(I) koordinációs síkja  $60^\circ$ -os szöget zár be egymással, *transzoid* elrendeződéssel. Feltehetően a másik modifikáció a *ciszoid* formából áll, amelynek szerkezete hasonló az [1] közleményben ábrázolt X elrendeződéshez. Az analóg módon előállított palládium(I)-karbonil vegyület egészen más sajátosságokkal rendelkezik, mely karbonil-hidas szerkezetű [64].

A  $\text{Pd}[\text{M}_2(\text{CNMe})_6]^{2+}$  és  $\text{Pt}[\text{M}_2(\text{CNMe})_6]^{2+}$  típusú komplexek két foszfin ligandum helyettesítés esetében is azonos szerkezetűek [34, 35]. A  $[\text{PdX}_2(\text{CNR})_4]$  típusú halogén szubsztituált palládium analóg halogén-hidas szerkezetű, bár a bizonyíték nem egyértelmű [37].

A fém—fém váz növelése egy Pd(O) komplex, a  $[\text{Pd}(\text{CNMe})_2]_n$   $[\text{Pd}_2(\text{CNMe})_6]^{2+}$  komplexszel való addíciója útján egy  $[\text{Pd}_3(\text{CNMe})_8]^{2+}$  összetételű só képződik, melynek szerkezetében a planáris koordinációs síkok kölcsönösen merőlegesek egymásra [38]. Ezt szemlélteti a III. képlet.



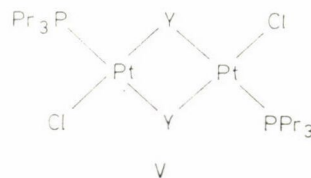
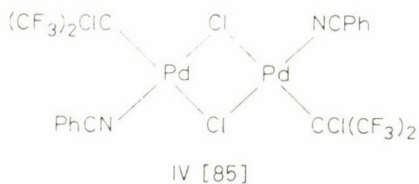
Érdekes szerkezetű kelátkomplex csoport képződik Pd és Pt fémekkel és  $[\text{Ph}_2\text{YCH}_2\text{YPh}_2]$  ( $\text{Y} = \text{P}$  vagy  $\text{As}$ ) típusú kelátképző ligandumokkal [65, 66]. Ezek szerkezete a VII-es képlettel jellemezhető, mely  $\text{M} = \text{Pt}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  és  $\text{Y} = \text{P}$  esetében a két tetragonális-planáris sík  $39^\circ$ -os szöget zár be. A terminális halogének számos neutrális ligandummal helyettesíthetők kationkompleket képezve [39]. Ezek a rendszerek képesek CO [66] és  $\text{SO}_2$  [39] addícióra.



6. ábra. A  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$  komplex molekulászerkezeti képe. A hidrogénatomok hiányoznak, a nem jelöltek a szénatomok [40]

Az előbbi reakció terméke szimmetrikus CO-hidas szerkezet [40] 316 pm Pt—Pt atomtávolsággal, mely lényegesen hosszabb a VII szerkezet 265 pm fém—fém távolságánál, igazolva, hogy megszűnt a Pt—Pt kötés. Ezek alapján a reakció gyakorlatilag a CO oxidatív addíciója szeretlen keton képződése közben. A 6. ábrán látható e molekula szerkezete, melyben a váz jelentős torzulása mellett a fémek közül a tetragonális-planáris koordináció gyakorlatilag változatlan maradt. A VII-es típusú platina származékok diazometánnal történő oxidációja [39], olyan kétmagvú komplexet eredményez, melyben a híd-kötést a  $\text{CH}_2$  csoportok képezik. A  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$  a 6. ábrán látható platina analóggal azonos szerkezetű. A ródium(I)  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_2(\text{PhPCH}_2\text{PPh}_2)_2]$  komplex hasonló szerkezetű egymáshoz viszonyítva hajlított tetragonális-planáris síkokkal [42].

Sajátos szerkezetű kétmagvú komplexek közé sorolhatjuk az alábbi vegyületeket:

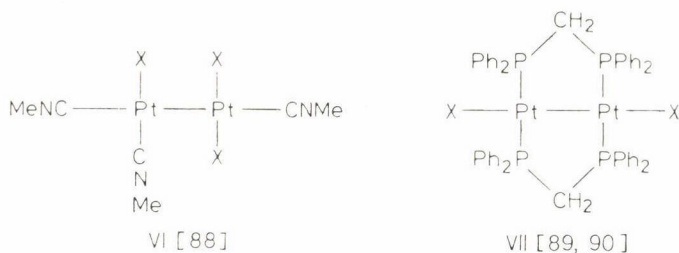


A IV-es Pd(II) komplex az [1] közlemény VII-es, illetve a XIV-es típusú ligandumtér szerkezettel analóg. Az V-ös komplex esetében  $\text{Y} = \text{SCN}$  [86, 87],

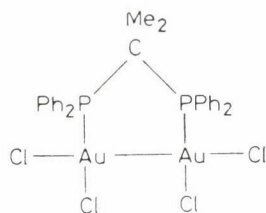


de híd-kötésben előfordulhatnak egymástól különböző csoportok is  $Y_1 = \text{NH}_2$ ,  $Y_2 = -\text{N}=\text{NH}$  [88]. Ez utóbbi sajátossága, hogy a halogének terminális kötésben vannak. Az SCN ligandum mindkét végével kapcsolódhat a szomszédos fématomokhoz —SCN— hidat képezve, így két izomerje lehet.

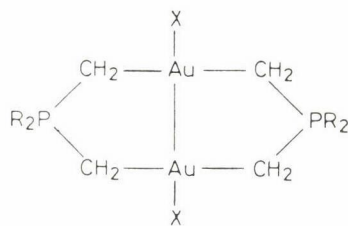
Fém—fém kötés kialakulásához vezetnek az alábbi Pt(II) komplexek:



Ismeretes néhány Au—Au kötésű arany(II) komplex, melyek a VIII [43] és IX [44] szerkezetekkel jellemezhetők.



VIII



R = Me, Et, X = Cl, Br, I

IX

A Cu(II) és Ag(II) számos paramágneses komplexe ismert, melyek tetragonális-planáris szerkezetűeknek tekinthetők, ilyen például az  $[\text{Agpy}_4]^{+2}$  kation.

### A kinetikai-*transz*-effektus és a *transz*-hatás

A koordinációs kémia egyik alapvető problémája a ligandumoknak a komplex egészére, a ligandumtérre gyakorolt hatásának vizsgálata, mivel ezek a tulajdonságok határozzák meg a ligandumok cseréjével járó komplex sajátosságok változását. Ma már igen sok tetragonális-planáris szerkezetű komplex ismert, ennek ellenére a ligandumok kölcsönös hatásával járó általános törvényszerűségek csak hasonló összetételű komplexek bizonyos csoportjai esetében állapíthatók meg.

Az  $\text{MX}_3\text{L}$ , ill. az  $\text{MXL}_3$  típusú komplexek különösen kedvelt modellek a lineáris  $\text{X}-\text{M}-\text{L}$  irányban történő direkt kölcsönhatás tanulmányozására. CSERNAJEV [7] 1926-ban általánosította azt a koncepciót, hogy bizonyos ligandumok különösen gyengítik a *transz*-helyzetben levő ligandum kötését, és ezt az izomerek előállításánál fel is használta. Az [1] közleményben említettük, hogy a kinetikai-*transz*-effektus tételszerű megfogalmazását több szerző mellett [68, 69] legáltalánosabban a neves szovjet platinakémiai iskola képviselői adták meg [70, 71], az alábbiakban:

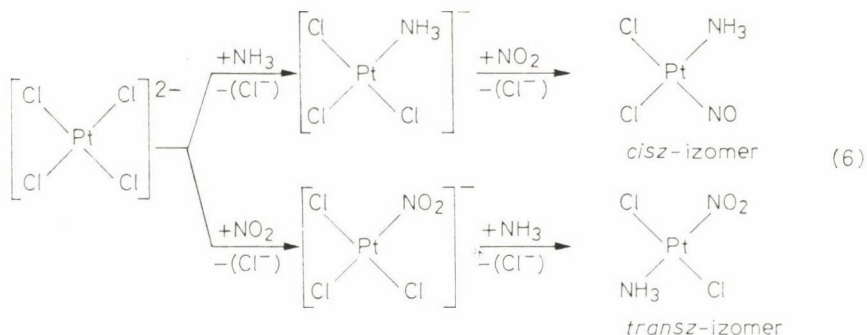
„Tetragonális-planáris vagy oktaédes szerkezetű, komplexképző központi kationnal rendelkező vegyületekben a központi atomhoz kapcsolódó atom vagy molekula szubsztitúciójának sebességét a diagonálisan szemben kapcsolódó szubsztituens természete határozza meg. Így a központi atom és bármely ligandum közötti kötés stabilitását kevésbé befolyásolja a szomszédos atomok vagy molekulák jellege, ugyanakkor a tetragonális sík átlója mentén távolabb levő *transz*-pozíciójú atom vagy molekula jelentős hatást fejt ki.”

A kinetikai-*transz*-effektus tehát kinetikus sajátosság, amely nem szűkszerűen, de összefügghet a szerkezeti *transz*-hatással, amely a komplex egyensúlyi állapotára vonatkozik. E két terminológiát tehát meg kell különböztetni. PIDCOCK, RICHARDS és VENANZI [74, 75] definíciója alapján a szerkezeti *transz*-hatás annak mértéke, ahogy egy ligandum gyengíti a vele *transz* pozícióban levő kötést a komplex egyensúlyi állapotában, azaz egy termodinamikai sajátosság.

#### Kinetikai-*transz*-effektus

Igen széles körben vizsgált jelenség, különösen a Pt-komplexek körében, mely effektussal először WERNER 1893-as munkájában találkozhatunk „*transz*-elimináció” elnevezéssel [84]. Ezen területen a szovjet kutatók mellett [67, 76] jelentős tevékenységet fejtett ki BASOLO és PEARSON [72, 73] is.

A kinetikai-*transz*-effektus szabályt példaképpen sikeresen alkalmazták a Pt(II) komplex izomerjeinek szintézise folyamán, amint ezt a (6) reakciósema szemlélteti:



Ez a reakció azt illusztrálja, hogy a klorid erősebben *transz*-orientáló ligandum, mint az ammónia, és a nitrit erősebb a kloridnál, azaz a *transz*-effektus sorrendje a (6) reakció alapján:  $\text{NO}_2 > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ . Ilyen és hasonló

## 4. táblázat

Kinetikai-*transz*-effektus sorrendje az X—Pt—L csoportban<sup>a</sup>

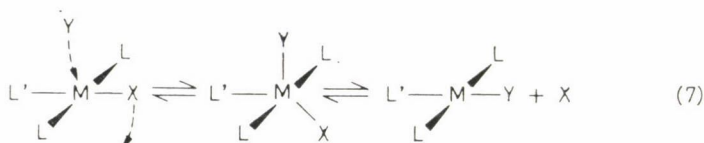
Kinetikai- <i>transz</i> - effektus [72, 73]	$\sigma$ -effektus erősség <sup>b</sup> [46]	$\pi$ -effektus erősség <sup>b</sup> [46]
CO	k	ne
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	gy	ne
Olefin	gy	ne
CN <sup>-</sup>	k	e
H <sup>-</sup>	ne	ngy
PR <sub>3</sub>	e	k
AsR <sub>3</sub>	e	k
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	e	ngy
S=C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	k	k
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	k	gy
NO <sub>2</sub>	gy	k
SCN <sup>-</sup>	k	k
I <sup>-</sup>	k	k
Br <sup>-</sup>	k	gy
Cl <sup>-</sup>	k	ngy
py	gy	gy
Aminok	gy	gy
NH <sub>3</sub>	gy	ngy
OH <sup>-</sup>	ngy	ngy
H <sub>2</sub> O	ngy	ngy

<sup>a</sup>Az effektus felülről lefelé csökkenő sorrendben, a vonallal elválasztott ligandumok közel azonos kinetikai-*transz*-effektussal rendelkeznek.

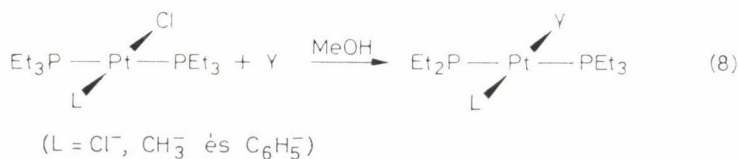
<sup>b</sup>e — erős, k — közepes, gy — gyenge, n — nagyon



jellegű szintézisek alapján egy közelítő kvalitatív kinetikai-*transz*-effektus sorrend állapítható meg a különböző ligandumok között a Pt(II) komplexek esetében, melyet a 4. táblázat tartalmaz. A kinetikai-*transz*-effektus magyarázata abban van, hogy az erős *transz*-effektussal rendelkező ligandumok képesek stabilizálni az ötös koordinációjú átmeneti komplexet. Mivel ezek többsége  $\pi$ -kötésű ligandum (pl.: CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CN<sup>-</sup>), LANGFORD és GRAY [46] szerint ezek különösen effektívek, mint ekvatoriális ligandumok (L') a trigonális-bipiramidális átmeneti állapotban (7):



A kinetikai-*transz*-effektus jelenség bonyolultságát szeretnénk szemléltetni az alábbi reakcióval [47]:



Ahol Y lehet Br<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub> vagy py (valamennyi gyenge nukleofil csoport) és a kinetikai-*transz*-effektus sorrendje CH<sub>3</sub><sup>-</sup> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>, ami megfelel a 4. táblázatban foglalt sorrendnek. Viszont, ha az erősebb nukleofil I<sup>-</sup> reagál a kinetikai-*transz*-effektus sorrendje megváltozik: CH<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, ami ellentmond a 4. táblázat besorolásának. A rendhagyó *transz*-effektus csak úgy magyarázható, hogy a belépő ligandum sajátossága is befolyásolja a jelenséget, mely nem választható tisztán külön a *transz* ligandum hatásától.

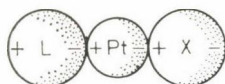
### A kinetikai-*transz*-effektus elmélete

Kézenfekvő volt a kinetikai-*transz*-effektus magyarázatát kötéseméleti, szerkezeti kérdésekben keresni.

Az effektus bonyolultsága és az egyre növekvő kísérleti anyag (különösen a platinakomplexek körében) számos kutató figyelmét az elméleti alapok tisztázására irányította. Ennek ellenére a mai napig minden sajátosságot megmagyarázó elmélet nem áll rendelkezésünkre. Az alábbiakban csak a leggyakrabban idézett néhány hipotézist foglaljuk össze.

A Grinberg-féle *polarizációs elmélet* [48, 49] azon alapszik, hogy a [PtXL<sub>2</sub>L] típusú komplexben az L ligandumban a Pt által indukált dipólus

polarizálja a fém töltéeloszlását, ami a szemben levő X csoport negatív töltését taszítja és ezáltal gyengíti a Pt—X kötést (7. ábra). Az elmélet magyarázatot ad arra, hogy a kinetikai-*transz*-effektus összefügg az L polarizálhatóságával, például a  $H^- \approx I^- > Cl^-$  *transz*-aktivitás sorrendjére. Megegyezik a kísérleti megfigyeléssel is, hogy a központi atomok közül a Pt(II) könnyebben polarizálható, mint a Pd(II) vagy Pt(IV). Tekintettel arra, hogy

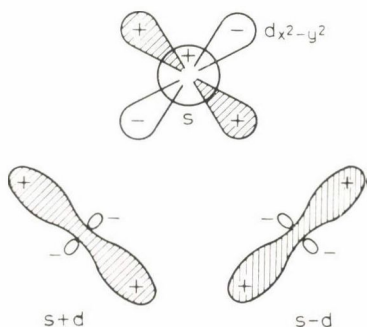


7. ábra. Polarizációs *transz*-effektus (GRINBERG)

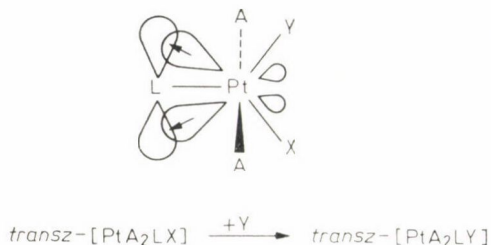
az elmélet elektrosztatikus jelenségeken alapszik, nem tud magyarázatot adni arra, hogy a kinetikai-*transz*-effektus miért nem függ jobban L globális töltésétől, amelynek változása a ligandumok között nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint az indukált dipólus mértéke.

SZÜRKIN [50] a fém pályák hibridizációjával magyarázza a *transz*-hatást (8. ábra). Amikor az L erős L—Pt kovalens kötést képez az 5d és 6s pályáknak a 6p pályákhoz viszonyított nagyobb részvételével, akkor az L és a *transz*-helyzetű S-nek a 8. ábrán látható  $s + d$  hibridpályán meg kell osztoznia. Az s és d pályáknak az erősen kovalens jellegű L—Pt kötésben való külön részvétele gyengíti a hibridpálya Pt—X kötésben való részvételét, aminek következménye a Pt—X kötés gyengülése. A *cisz*-helyzetű ligandumok a független  $s - d$  hibridpályát használják és a fenti hatások ezt gyakorlatilag nem befolyásolják. SZÜRKIN a fenti hibridpályamodell alapján kiszámította *cisz*-helyzetű fém-ligandum kötésenergia enyhe növekedésének mértékét is.

CHATT és munkatársai [69, 51], valamint ORGEL [52] az effektus magyarázatára másfajta megkülönböztetést adott. A kinetikai-*transz*-effektust összefüggésbe hozták a ligandum vizontkoordinációs képességével. Feltételez-

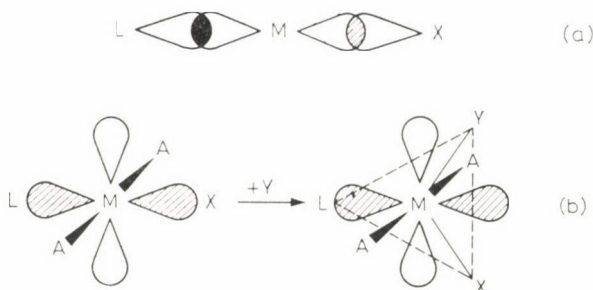


8. ábra. SZÜRKIN-féle  $s + d$  hibridpályák [50]



9. ábra. A szubsztitúciós reakció aktivált komplexének feltételezett szerkezete a betöltött  $5d_{xz}$  az üres  $p_z$  pályák kombinációjából képzett  $d-p$  hibridpályán keresztül történő viszontkoordinációval

ték, hogy trigonális-piramis szerkezetű aktivált komplex alakult ki (9. ábra). A ligandum viszontkoordinálása csökkenti a Pt(II) töltését, ami lehetővé teszi az Y szubsztituens Pt-hez való közeledését és elősegíti a szubsztitúciós reakció gyorsulását. Ez az elmélet a kísérleti megfigyelések többségével jó összhangban van, de nem ad magyarázatot az olyan ligandumok, mint a  $H^-$  és az alkil csoportok igen erős kinetikai-*transz*-effektusára. Ezek a ligandumok nem rendelkeznek  $\pi$ -viszontkoordinációra alkalmas alacsonyabb energiájú pályákkal, azaz igen gyenge  $\pi$ -akceptorok.



10. ábra. (a)  $\sigma$ -*transz*-hatás előidézője az M—X kötéshez képest erősebb M—L  $\sigma$ -kötés (b) kinetikai-*transz*-effektus, a  $p$ -pályák felhasználásával stabilizált trigonális bipiramis szerkezetű átmeneti állapot

Az idő próbáját talán legjobban kiállt elmélet LANGFORD és GRAY [46] nevéhez fűződik, melyet később ZUMDAHL és DRAGO [53], valamint ARMSTRONG, FORTUNE és PERKINS [54] molekulapálya számításokkal támasztották alá.

Elméletük értelmében egy ligandum kinetikai-*transz*-effektusának oka a  $\sigma$ - és a  $\pi$ -elektronmechanizmus szerint külön-külön vizsgálható.

A Pt(II) tetragonális-planáris komplexeiben  $\sigma$ -kötésben résztvevő négy ( $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$ ,  $6s$ ,  $6p$ ) vegyértékpálya közül csupán a  $p$ -pályáknak van *transz*-orientáló sajátossága. Elméletileg vizsgálták a trigonális bipiramis szerkezetű ötös koordinációs számú átmeneti állapotot (10b. ábra), és magyarázatot tudtak adni a különösen erős  $\sigma$ -*transz*-effektust mutató ligandumok, mint a  $PR_3$ ,  $CH_3^-$  és  $H^-$  sajátosságaira. A ligandumoknak Pt  $6p$ - $\sigma$  pályákkal való szokatlanul



nagy átfedése (10a. ábra) csökkenti a *transz*-helyzetű ligandumnak e pályához való hozzáférhetőségét. A különböző ligandumok  $\sigma$ -*transz*-effektusa alapján sorrend állapítható meg, melyet a 4. táblázat tartalmaz. RANDIČ [55] a  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  és  $3d_{z^2}$  hibrid pályák átfedését számította, melyek értelmében a  $d_{z^2}$  pálya alig vesz részt a fém-ligandum kötésben és a teljes átfedésben való részvétel mértékének sorrendje az ún. fő kötőpályák között a következőnek adódott:  $p\sigma > s > d_{x^2-y^2}$ .

MASON és munkatársai [56, 57] feltételezték, hogy a kinetikai-*transz*-effektus összefüggésben van az  $S^2/\Delta E$  értékével. Az  $S$  a ligandum megfelelő reprezentációjú pályája és a fém  $p\sigma$  pálya közötti átfedési integrál. A  $\Delta E$  pedig a két pálya közötti abszolút energiakülönbség. Ezen elmélet alapján magyarázható a  $\pi$ -akceptor ligandumok pl.  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  nagy kinetikai-*transz*-effektusa.

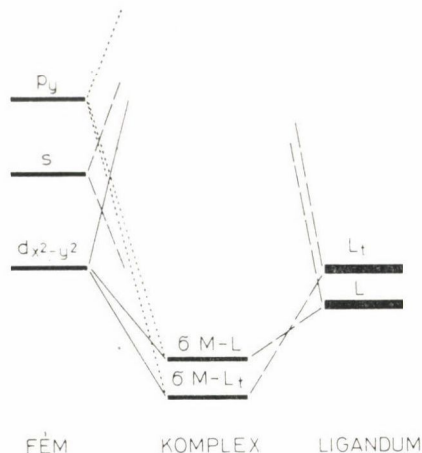
A legrészletesebb molekulapálya-számításokat ZUMDAHL és DRAGO [53] végezte a *transz*- $[\text{PtCl}_2\text{L}(\text{NH}_3)]$  komplexekre. A  $\sigma$ -kötésű ligandumokra ez a számítás azt eredményezte, hogy a  $\text{Pt}-\text{N}$  kötés a ligandumok  $\text{L} = \text{H}_2\text{O} \geq \text{H}_2\text{S} \geq \text{Cl}^- \gg \text{PH}_3 \geq \text{H}^- > \text{CH}_3^-$  sorrendjében gyengül. Váratlan megállapításnak számított, hogy a *cisz*- $\text{Pt}-\text{Cl}$  kötés a ligandumok hasonló sorrendjében gyengül, azaz az ún. *cisz*-hatás a *transz*-hatással közel azonos erősségű. A  $\text{Pt}-\text{N}$  kötés gyengítése elsősorban a  $6s$  és az  $5d_{x^2-y^2}$  fémpályákkal való kölcsönhatáson keresztül valósul meg. A  $\text{Pt}-\text{P}$  kötésben ( $\text{PH}_3$  ligandum esetén) a  $\pi$ -kötés jelentősége elhanyagolható. A számítások igazolták, hogy az erős kinetikai-*transz*-effektussal rendelkező ligandumok a  $6p\sigma$  pályával való átfedés útján (a  $\text{CH}_3^-$  kivétel) stabilizálják a trigonális bipiramis szerkezetű átmeneti komplexet.

Egy egyszerűsített molekulapálya diagrammal is illusztrálhatók a fenti sajátosságok. Amikor a *transz*-ligandum ( $L_t$ ) effektívebb  $\sigma$ -donor,\* mint a szembenlevő  $L$ , akkor az  $L_t$  donor pálya magasabban fekszik, mint az  $L$  pálya (11. ábra) és ebben az esetben nagyobb energiafelhasadás észlelhető az  $L_t$  és a  $p_y$  pályák között, mint az  $L$  és a  $p_y$  között. Ennek következtében az  $\text{M}-L_t$  kötés stabilizálódik az  $\text{M}-L$  kötéssel szemben, így az  $L_t$  erősebb kölcsönhatást alakít ki a  $p_y$  pályával az átmeneti állapotban, tovább csökkentve a molekulapálya energiáját és elősegítve az átmeneti komplex stabilizálását. Ugyanez érvényes a  $d_{x^2-y^2}$  fémpályával való kölcsönhatásra is.

Olyan típusú ligandumok, mint az olefinek kinetikai-*transz*-effektusa is megmagyarázható az átmeneti állapot stabilizálásával. Az [1] közlemény 6., 7., 8. ábrája szemlélteti az olefin ligandum kötés sajátosságait. Szubsztitúciós reakció esetén a közeledő ligandum növeli a fématomon levő elektron-sűrűséget. A viszontkoordináció következtében ezen elektronfelesleg az olefin irányába tolódik, így az átmeneti komplex stabilizálódik, és a reakciósebesség

\* Ezen kívül viszontkoordinációs képességgel nem rendelkezik.

növekszik. Tehát ez az effektus tulajdonképpen a viszontkoordinációnak tulajdonítható, melyre alkalmas ligandumok, azaz a CO, CN<sup>-</sup> és CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> erős kinetikai-*transz*-effektussal kell, hogy rendelkezzenek, de ugyanakkor nem rendelkeznek szükségszerűen jelentős *transz*-hatással.



11. ábra. Egyszerűsített molekulapálya diagram a kinetikai-*transz*-effektus illusztrálására

Így a  $\pi$ -*transz*-effektus mértéke szerint is rangsorolhatjuk a különböző ligandumokat, melyet a 4. táblázat harmadik oszlopa tartalmaz.

A fentiekben érintett elméletek értelmében a ligandumok alapvetően két mechanizmus alapján tudják kifejteni *transz*-hatásukat, így az erős  $\sigma$ -elektron donorok a szemben levő kötést gyengítik, ugyanakkor a  $\pi$ -akceptor ligandumok a fématom körüli elektronsűrűség csökkentésével elősegítik a nukleofil támadást. Az elméleti koncepciók sikeresen értelmezik az erősen kovalens jellegű fém-ligandum kötés *transz*-hatását. A kinetikai-*transz*-effektust átfogóan és sokoldalúan értelmező elméleteknek a nehézségeit annak tulajdoníthatjuk, hogy a szabályos trigonális bipiramis szerkezetű aktivált komplex létezésének feltételezése túl durva közelítés lehet.

### Összefoglalás

Szerzők összefoglaló munkájukban a tetragonális-planáris szerkezetű átmenetifém komplexek sajátosságait mutatják be: a tetraédres és a tetragonális szerkezet szerkezeti izomériáját, a tetragonális-planáris olefin-komplexek fluxionális tulajdonságait, a kinetikai *transz*-effektus jelenségét és annak kapcsolatát a szerkezeti *transz*-hatással

### Summary

In this review the features of transition metal complexes of a tetragonal-planar structure are presented, including the structural isomerism of the tetrahedral and tetragonal structure, the fluxional properties of the tetragonal-planar olefin complexes, the phenomenon of the kinetical *trans* labilizing effect and its correlation with the structural *trans* effect.



## IRODALOM

1. MINK, J., GOGGIN, P. L.: *Kémiai Közlemények* **55**, 373 (1981).
2. MINK, J., GOGGIN, P. L.: *Kémiai Közlemények* **55**, 161 (1982).
3. BROWNING, M. C., MELLOR, J. R., MORGAN, D. J., PRATT, S. A. J., SUTTON, L. E., VENANZI, L. M.: *J. Chem. Soc.* 693 (1962).
4. SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., NARDI, N.: *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 819 (1964).
5. GARLACH, D. H., HOLM, R. M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3457 (1969).
6. POWERS, C. R., EVERETT, JR., G. W.: *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3468 (1969).
7. HAYTER, R. G., HUMIEC, F. S.: *Inorg. Chem.* **4**, 1701 (1965).
8. UHLIG, E.: *Cord. Chem. Rev.* **10**, 227 (1973).
9. ASMUSSEN, R. W., JENSEN, A., SOLING, H.: *Acta Chem. Scand.* **9**, 1391 (1955).
10. COUSSMAKER, C. R. C., HUTCHINSON, H. M., MELLOR, J. R., SUTTON, L. E., VENANZI, L. M.: *J. Chem. Soc.* 2705 (1961).
11. BLACKBURN, J. R., NORDBERG, R., STEVIE, F., ALBRIDGE, R. C., JONES, M. H.: *Inorg. Chem.* **9**, 2374 (1970).
12. MEIER, M., BASOLO, F., PEARSON, R. G.: *Inorg. Chem.* **8**, 795 (1969).
13. HANDERSON, W. A., STREULI, C. A.: *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5791 (1960).
14. KILBOURN, B. T., POWELL, H. M.: *J. Chem. Soc. (A)*, 1688 (1970).
15. GARTON, G., HENN, D. E., POWELL, H. M., VENANZI, L. M.: *J. Chem. Soc.* 3625 (1963).
16. JARVAIS, J. A. J., MAIS, R. H. B., OWSTON, P. G.: *J. Chem. Soc.* 1473 (1968).
17. PIGNOLET, L. H., HORROCKS, W. De W. Jr.: *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3976 (1969).
18. LA MAR, G. N., SHERMAN, E. O.: *Chem. Commun.* 809 (1969).
19. PIGNOLET, L. H., HORROCKS, W. De W. Jr., HOLM, R. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1855 (1970).
20. LA MAR, G. N., SHERMAN, E. O.: *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2691 (1970).
21. PELOSO, A.: *Coord. Chem. Rev.* **10**, 123 (1973).
22. DEMPSEY, J. N., BAENZIGER, N. C.: *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4984 (1955).
23. WUNDERLICH, J. A., MELLOR, D. P.: *Acta Cryst.* **7**, 130 (1954).
24. HOLLOWAY, C. E., HULLEY, G., JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J.: *J. Chem. Soc. (A)*, 53 (1969).
25. ASHLEY-SMITH, J., DOUEK, Z., JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 128 (1974).
26. CHATT, J., DUNCANSON, L. A.: *J. Chem. Soc.* 2939 (1953).
27. GUTOWSKY, H. S., HOLM, C. H.: *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
28. ALLERHAND, A., GUTOWSKY, H. S., JONAS, J., MEINZER, R.: *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3185 (1966).
29. ASHLEY-SMITH, J., DOUEK, Z., JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1776 (1972).
30. BELLUCCI, I., CORELLI, R.: *Z. Anorg. Chem.* **86**, 88 (1914).
31. BURGESS, W. H., EASTES, J. W.: *Inorg. Synth.* **5**, 197 (1957).
32. JARCHOW, O., SCHULTZ, H., NAST, R.: *Angew. Chem. Int. Edn.* **9**, 71 (1976).
33. JARVIS, J. A. J., MAIS, R. H. B., OWSTON, P. G., THOMPSON, D. T.: *J. Chem. Soc. (A)* 1867 (1970).
34. BOEHM, J. R., DOONAN, D. J., BALCH, A. L.: *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 4845 (1976).
35. GOLDBERG, S. Z., EISENBERG, E.: *Inorg. Chem.* **15**, 535 (1976).
36. BOEHM, J. R., BALCH, A. L.: *Inorg. Chem.* **16**, 778 (1977).
37. OTSUKA, S., TATSUNO, Y., ATAKA, K.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6705 (1971).
38. BALCH, A. L., BOEHM, J. R., HOPE, H., OLMSTEAD, M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 7431 (1976).
39. BROWN, M. P., FISHER, J. R., FRANKLIN, S. J., PUDDEPHATT, R. J., SEDDON, K. R.: *J. C. S. Chem. Comm.* 749 (1978).
40. BROWN, M. P., KEITH, A. N., MONOJLOVIC-MUIR, Lj., MUIR, K. W., PUDDEPHATT, R. J., SEDDON, K. R.: *Inorg. Chim. Acta* **34**, L223 (1979).
41. COLTON, R., McCORMICK, M. J., PANANN, C. D.: *J. C. S. Chem. Comm.* 823 (1977).
42. KUBIAK, C. P., EISENBERG, R.: *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 6129 (1977).
43. SCHMIDBAUR, H., WOHLLEBEN, A., WAGNER, F. E., VAN DER VONDEL, D. F., VAN DER KELEN, G. P.: *Chem. Ber.* **110**, 2758 (1977).
44. SCHMIDBAUR, H., MANDL, J. R., FRANK, A., HUTTNER, G.: *Chem. Ber.* **109**, 466 (1976).
45. WATERS, J. H., GRAY, H. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3534 (1965).
46. LANGFORD, C. H., GRAY, H. B.: *Ligand Substitution Processes*, W. A. Benjamin Inc., New York 1965.
47. BELLUCO, U., GRAZIANA, M., RIGO, P.: *Inorg. Chem.* **5**, 1123 (1966).



48. GRINBERG, A. A.: *Izv. Inst. Platinü SzSzSzR*, **5**, 109 (1927).
49. GRINBERG, A. A.: *Acta Physicochim URSS*, **3**, 573 (1935).
50. SZÜRKIN, J. K.: *Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Otgy. Him. Nauk*, 69 (1948).
51. CHATT, J., DUNCANSON, L. A., VENANZI, L. M.: *Chem. Ind. (London)*, 749 (1955).
52. ORGEL, L. E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 137 (1956).
53. ZUMDAHL, S. S., DRAGO, R. S.: *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6669 (1968).
54. ARMSTRONG, D. R., FORTUNE, R., PERKINS, P. G.: *Inorg. Chim. Acta*, **9**, 9 (1974).
55. RANDIC, M.: *J. Chem. Phys.* **36**, 3278 (1962).
56. MASON, R., TOWL, A. D. C.: *J. Chem. Soc. A*, 1601 (1970).
57. MASON, R., MCWEENY, R., TOWL, A. D. C.: *Disc. Faraday Soc.* **47**, 20 (1969).
58. APPLETON, T. G., CLARK, H. C., MANZER, L. E.: *Coord. Chem. Rev.* **10**, 335 (1973).
59. PURCELL, K. F., KOTZ, J. C.: *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders Comp., Philadelphia, London Toronto 1977.
60. COTTON, F. A., FAUT, O. D., GOODGAME, D. M. L., HOLM, R. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1780 (1961).
61. GRIMES, C. G., PEARSON, R. G.: *Inorg. Chem.* **13**, 970 (1974).
62. GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 2355 (1973).
63. MODINOS, A., WOODWARD, P.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1516 (1975).
64. GOGGIN, P. L., MINK, J.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 534 (1974).
65. GLOCKLING, F., POLLOCK, R. J. I.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 2259 (1974).
66. BROWN, M. P., PUDDEPHATT, R. J., RASHIDI, M., MANOJLOVIC-MUIR, Lj., MUIR, K. W., SOLOMUN, T., SEDDON, K. R.: *Inorg. Chem. Acta*, **23**, L33 (1977).
67. CSERNYAJEV, I. I.: *Izv. Inst. Platinü AN SzSzSzR*, **4**, 261 (1926).
68. QUAGLIANO, J. V., SCHUBERT, L.: *Chem. Rev.*, **50**, 201 (1952).
69. CHATT, J., DUNCANSON, L. A., VENANZI, L. M.: *J. Chem. Soc.* 4456 (1955).
70. Szoobscenija Organizacionnovo Komiteta Konferencii, *Izv. szektora platinü i drugih blagorodnüh metallov Instituta Obscs. i neorg. himii AN SzSzSzR*, **28**, 12 (1954).
71. CSERNYAJEV, I. I.: *Zs. Neorg. Him.* **2**, 475 (1957).
72. BASOLO, F., PEARSON, R. G.: *Progr. Inorg. Chem.* **4**, 318 (1962).
73. BASOLO, F., PEARSON, R. G.: *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd Edition, John Wiley 1967.
74. PIDCOCK, A., RICHARDS, R. E., VENANZI, L. M.: *J. Chem. Soc. A*, 1707 (1966).
75. VENANZI, L. M.: *Chem. Brit.* 162 (1968).
76. BASCH, H., GRAY, H. B.: *Inorg. Chem.* **6**, 365 (1967).
77. HADDOCK, S. R.: „Spectroscopic Studies of Dimethyltelluride Complexes of Platinum”. Ph. D. Thesis, Bristol University.
78. MAITLIS, P. M.: *The Organic Chemistry of Palladium*. (Org. met. Chem., A Ser. of Monographs, Ed.: MAITLIS, P. M., STONE, F. G. A., WEST, R.) Academic Press, New York 1971.
79. BELLUCO, U.: *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*. (Organometallic Chem., A Ser. of Monographs, Ed.: MAITLIS, P. M., STONE, F. G. A., WEST, R.) Academic Press, 1974.
80. PURCELL, K. F., KOTZ, J. C.: *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders Comp., Philadelphia, London, Toronto 1977.
81. BANCROFT, G. M., BUTLER, K. D.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7203 (1974).
82. SHUSTOROVICH, E. M., PORAI-KOSHITS, M. A., BUSLAEV, Yu. A.: *Coord. Chem. Rev.* **17**, 1 (1975).
83. CHATT, J., DUNCANSON, L. A.: *J. Chem. Soc.* 2939 (1953).
84. WERNER, A.: *Z. anorg. Chem.* **3**, 267 (1893).
85. ASHLEY-SMITH, J., CLEMENS, J., GREEN, M., STONE, F. G. A.: *J. Organometal Chem.* **17**, P23 (1969).
86. GREGORY, U. A., JARVIS, J. A. J., KILBURN, B. T., OWSTON, P. G.: *J. Chem. Soc. (A)*, 2770 (1970).
87. OWSTON, P. G., ROWE, J. M.: *Acta Cryst.* **13**, 253 (1960).
88. DOBINSON, G. C., MASON, R., ROBERTSON, G. B., UGO, F., CONTI, F., MORELLI, D., CENINI, S., BONATI, F.: *Chem. Comm.* 379 (1967).
89. GLOCKLING, F., POLLOCK, R. J. I.: *J. Chem. Soc. (Dalton)* 2259 (1974).
90. BROWN, M. P., PUDDEPHATT, R. J., RASHIDI, M., MANOJLOVIC-MUIR, Lj., MUIR, K. W., SOLOMUN, T., SEDDON, K. R.: *Inorg. Chem. Acta*, **23**, L33 (1977).



## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Вступительный доклад</i>	
<i>Бек М.</i> : Химические развитие и регулирование .....	195
<i>Доклады</i>	
<i>Мангини А.</i> : Влияние субституентов, содержащих кислород и серу на молекулы с $\pi$ -электронами .....	217
<i>Дондони А.</i> : Получение гетероциклов реакциями циклоаддиции кумуленов: 1,2 и 1,4 циклоаддиции тиокетонов и кетениминов .....	225
<i>Ричи А.</i> : Новые результаты в кремнийорганической химии: применение в органических синтезах, каталитические возможности и биологическая активность .....	243
<i>Нето Н.</i> : Вибрационный анализ полимеров с использованием потенциальных функций, действующих внутри цепей и между цепями .....	259
<i>Бар-Эли К., Гейселер В.</i> : Несколько стационарных состояний и гистерез в реакторе с постоянным перемещением при окислении иона церия броматом. Сравнение моделей с экспериментом .....	269
<i>Ферстерлинг Х. Д., Ламберц Х. Б., Шрейбер Х., Циттлау В.</i> : $\text{BrO}_2$ как промежуточный продукт в реакции Белоусова—Жаботинского .....	283
<i>Обзоры</i>	
<i>Тюдёш Ф., Келен Т., Турчани Б., Кеннеди Й. П.</i> : Изучение линейных методов для определения констант кополимеризации. VI. Критическая оценка данных кополимеризации ионами оксония .....	295
<i>Тёрёк Т.</i> : Пути развития источника излучения с полым катодом .....	307
<i>Шохар П.</i> : Шифтреагентная техника в ЯМР .....	315
<i>Минк Я., Готтин П. Л.</i> : Тетрагонально-плоская структура в неорганической и координационной химии. III. Особенности тетрагонально-плоских комплексов ...	345

## CONTENTS

<i>Inaugural lecture</i>	
<i>Beck, M.</i> : Chemical development and controlling .....	195
<i>Lectures</i>	
<i>Mangini, A.</i> : Effect of oxygen- and sulphur-containing substituents on molecules with $\pi$ -electrons .....	217
<i>Dondoni, A.</i> : Preparation of heterocycles by cycloaddition of cumulenes: 1,2- and 1,4-cycloadditions of thioketones and keteneimines .....	225
<i>Ricci, A.</i> : Novel achievements in organosilicon chemistry: its application in organic syntheses, catalytical possibilities and biological activity .....	243
<i>Neto, N.</i> : Vibrational analysis of polymers using intra- and inter-chain potentials .....	259
<i>Bar-Eli, K. and Geiseler, W.</i> : Multiple steady states and hysteresis behaviour during stirred flow oxidation of cerous ions by bromate. Comparison of models with experiments .....	269
<i>Försterling, H. D., Lamberg, H. J., Schreiber, H., Zittelau, W.</i> : $\text{BrO}_2$ as an intermediate product of the Belousov—Zhabotinskii reaction .....	283
<i>Reviews</i>	
<i>Tüdös, V., Kelen, T., Turcsányi, B., Kennedy, J. P.</i> : Investigation of methods of the linear determination of copolymerisation constants. VI. Critical evaluation of data of oxonium-type copolymerisations .....	295
<i>Török, T.</i> : Trends of the development of the hollow cathode as radiation source .....	307
<i>Sohár, P.</i> : NMR as a shift reagent technique .....	315
<i>Mink, J., Goggin, P. L.</i> : The tetragonal-planar structure in inorganic and coordination chemistry. III. Features of the tetragonal-planar complexes .....	345



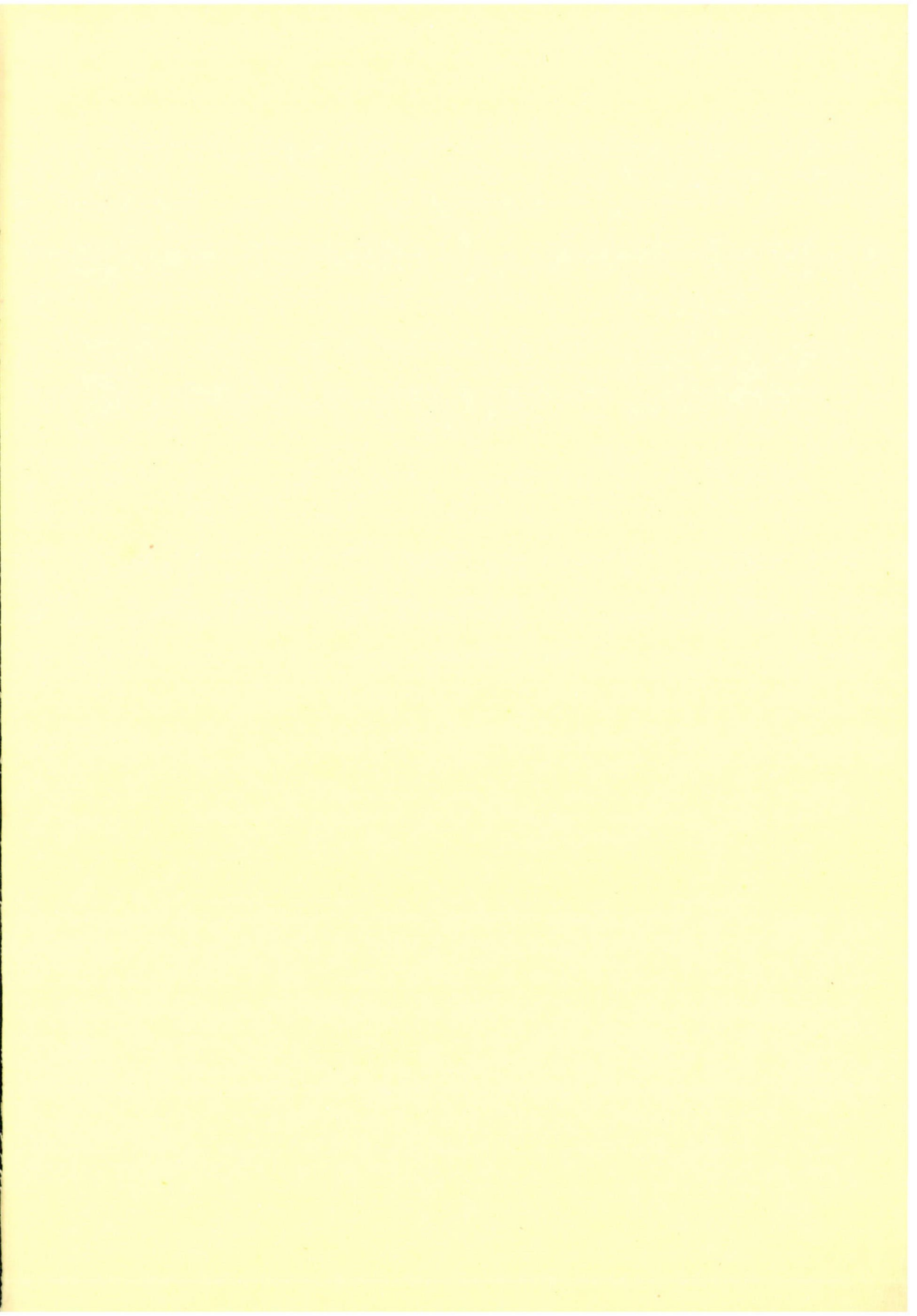
A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Sándor István

A kézirat nyomdába érkezett: 1981. IX. 1. — Terjedelem: 15,4 (A/5) ív

---

82.10013 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György



## TARTALOMJEGYZÉK

## Székfoglaló előadás

Beck Mihály: Kémiai fejlődés és szabályozás .....	195
---	-----

## Előadások

Mangini, A.: Oxigén- és kéntartalmú szubsztituensek hatása $\pi$ -elektronos molekulákra ..	217
Dondoni, A.: Heterociklusok előállítása kumulének cikloaddíciós reakcióival: tioketonok és keténiminek 1,2 és 1,4-cikloaddíciói .....	225
Ricci, A.: Szilíciumorganikus kémia újabb eredményei: alkalmazás szerves szintézisekben, katalitikus lehetőségek és biológiai aktivitás .....	243
Neto, N.: Polimerek rezgési analízise láncokon belül ható és láncok között ható potenciál-függvények felhasználásával .....	259
Bar-Eli, K., Geiseler, W.: Több stacionárius állapot és hiszterézis folyamatos kevert reaktorban a cériumion bromátos oxidációja során. A modellek összehasonlítása a kísérletekkel .....	269
Försterling, H. D., Lamberz, H. J., Schreiber, H., Zittlau W.: A $\text{BrO}_2$ mint a Belouszov-Zsabotyinszkij reakció köztiterméke .....	283

## Összefoglaló értekezések

Tüdös F., Kelen T., Turcsányi B., J. P. Kennedy: A kopolimerizációs állandók lineáris meghatározási módszereinek vizsgálata, VI. Az oxóniumionos kopolimerizációs adatok kritikai újraértékelése .....	295
Török T.: Az üregkátódos sugárforrás fejlődési irányai .....	307
Sohár P.: NMR siftreagens-technika .....	315
Mink, J., Goggin, P. L.: Tetragonális-planáris szerkezet a szervetlen és koordinációs kémiában, III. A tetragonális-planáris komplexek sajátosságai .....	345

Megjelent 1982. V. 31-én.

Index: 26.406

ISSN 0022—9814