Kémiai Közlemények

59 kötet 1-2

Főszerkesztő
Beck Mihály

Akadémiai Kiadó, Budapest 1983

KEKOAS 59 (1–2) 1–304 (1983)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

59. 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, TÜDŐS FERENC

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

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, 1088 Budapest, Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 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.

SZABÓ ZOLTÁN AKADÉMIKUS 75 ÉVES

SZABÓ ZOLTÁN 1908. május 30-án született Debrecenben. Egyetemi tanulmányait a budapesti Pázmány Péter Tudományegyetemen végezte és közben az Eötvös Kollégium tagja volt. Oklevelének megszerzése után „ÁDOB"-osként a szegedi egyetemre került, 1936-ban pedig a szegedi Eötvös Kollégium tanárává nevezték ki. Tudományos Munkáját a BAY ZOLTÁN vezette Elméleti Fizikai Intézetben végezte. 1936-ban ösztöndíjjal MAX BODENSTEIN berlini intézetébe került, ahonnan 1939-ben tért vissza Szegedre. Ekkor az Eötvös Kollégium igazgatójává nevezték ki, 1940-ben pedig a Kolozsvári Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének vezetésére kapott megbízást, 1944 őszétől a Budapesti Tudományegyetemen dolgozott, ahol már korábban magántanári képesítést nyert. 1947-től a Szegedi Tudományegyetem meghívására, mint nyilvános rendes tanár Szegedre ment. 1954-ben megszer-

vezte a Reakciókinetikai Tanszéki Kutatócsoportot. 1967-ben a budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének vezetésével bízták meg, és innen ment nyugdíjba 1979-ben.

Egyetemi hallgató korában terelődött figyelme az analitikai problémák irányába és első munkái során a tihanyi Biológiai Kutatóintézetben a Balaton vizének vegyelemzésével, majd WINKLER LAJOS intézetében a bromidionok jodometriás meghatározásával foglalkozott.

Oklevelének megszerzése után Szegeden kiterjedt elektrokémiai tanulmányokat folytatott és különösen a diffúziós potenciál koncentrációtól való függése, a tömény elektrolitoldatok termodinamikája terén ért el fontos eredményeket.

Kutatómunkájában fordulatot hozott a BODENSTEIN intézetében tett tanulmányút: ekkor kezdett el a gázreakciók kinetikai vizsgálatával és ennek nyomán gázanalitikai problémákkal foglalkozni. A kolozsvári egyetemen irányított kutatómunka is elsősorban ebbe az irányba fordult, noha a hagyományos analitikával sem szakadt meg a kapcsolata: ekkor dolgozta ki a klasszikus Winkler-féle oxigénmeghatározás permanganometriás kivitelezését.

A Szegedi Tudományegyetemen 1947-től végzett és irányított kutatómunka is először klasszikus analitikai indíttatású volt, melyben az is szerepet játszott, hogy kezdetben csak erre adtak lehetőséget a mostoha anyagi körülmények. Hamarosan kiegészültek azonban ezek a vizsgálatok a kísérleti és elméleti reakciókinetikai tanulmányokkal éspedig mind a gáz, mind az oldat, mind pedig a szilárdfázisú reakciók terén. A periódusos rendszerre vonatkozó első megállapítások később a periódusos rendszer egy új alakjának kidolgozására és új periodikus függvények felfedezésére vezettek. A gázkinetikai vizsgálatokban fordulópontot jelentett az ún. négylépcsős mechanizmus valamint a gyökstabilizáció elvének felfedezése. A számos modellrendszer kinetikai vizsgálata közül különösen érdekes eredményekre vezetett a szénhidrogének oxidációjának, valamint az aldehidek termikus bomlásának rendszeres tanulmányozása. A 60-as években pedig előtérbe került a szilárdfázisú reakciók kinetikájának, és ezzel kapcsolatban a kontaktkatalízis legalapvetőbb problémáinak vizsgálata.

A homogén gázreakciók kinetikájának tanulmányozása vezetett el a kötéserősség és az aktiválási energia közötti kapcsolat felderítéséhez és az aktiválási energia számításának új módszeréhez.

Az 1967-től a budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Tanszéke vezetőjeként folytatott kutatásainak két főiránya a szilárdfázisú reakciók, valamint a tömény oldatokban lejátszódó egyensúlyi folyamatok tanulmányozása.

A több mint 50 éves kutatómunka eredményeit SZABÓ ZOLTÁN mintegy 230 tudományos közleményben és számos könyvben foglalta össze. Az 1959-ben megjelent „Válogatott fejezetek a modern szervetlen kémiából" című egyetemi tankönyve meghatározó szerepet játszott a hazai szervetlen kémiai oktatás és kutatás megújulásában. Szerteágazó tudományos munkásságának vezérelve volt az anyagok szerkezete és

reakcióképessége közötti, sokszor csak nagyon rejtetten meglevő kapcsolatok felderítése. Ez irányú munkáinak pompás összefoglalását nyújtja „Szerkezet és reakcióképesség" című 1980-ban megjelent könyve.

Tudományos munkásságánál nem kisebb jelentőségű oktatási és tudományszervezői tevékenysége. Előadásait mindig a kristálytiszta logika, a gondos felépítés jellemezte. Közismert szigorúsága ellenére vonzotta a tehetséges hallgatókat, és e sorok írójának egy életre meghatározó élménye volt, hogy 1948-tól hallgatója, majd tanítványa lehetett. Szegedi tanszékének légkörében sokan választották hivatásul a tudományos kutatást, és számos tanítványa tölt be vezető posztokat különböző egyetemeken és kutatóintézetekben.

A Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Karának 1950/51-ben dékánja, a József Attila Tudományegyetemnek pedig 1964—67 között rektora volt. 1951-ben választották a Magyar Tudományos Akadémia levelező, 1964-ben pedig rendes tagjává. 1959-ben megszervezte a Kémiai Tudományok Osztályának első és máig kiválóan működő munkabizottságát a reakciókinetikai és katalízis munkabizottságot. Hosszú évek óta elnöke a Fizikai Kémia és Szervetlen Kémiai Bizottságnak. Nagy munkát végzett a tudományos minősítésben mint a TMB plénumának tagja és mint sok értekezés igényes opponense.

Munkásságát mind itthon, mind külföldön számos további elismerés illette. 1950-ben és 1957-ben a Kossuth-díj ezüst fokozatával, 1962-ben a Munka Érdemrend arany fokozatával, 1979-ben pedig az Apáczai Csere-díjjal tüntették ki. Számos nemzetközi folyóirat szerkesztő bizottságának tagja, az International Congress and Catalysis Council tagja és évekig „treasurer"-je, a mücheni Ludwig Maximillian Egyetem és a berlini „Freie Universität" tiszteletbeli doktora, a Jugoszláv Tudományos és Művészeti Akadémia külső, a Szász Tudományos Akadémia levelező tagja.

Alkotókedve töretlen, és változatlanul folytatja sokrétű tudományos munkáját. Szívből kívánjuk a Kémiai Tudományok Osztálya és az egész magyar kémikus társadalom nevében, hogy még hosszú ideig munkálkodjék, érjen el új sikereket, és támogassa a hazai kémia fejlődését.

BECK MIHÁLY
osztályelnök

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 5—20

ELŐADÁSOK

AZ ANIONOS POLIMERIZÁCIÓ ELEMI REAKCIÓI: A LÁNCÁTVITELI REAKCIÓ*

KLAUS GEHRKE

(Sektion Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, DDR)

Érkezett: 1981. november 18-án

1. Bevezetés

Anionos polimerizációnak nevezzük a makromolekulák képződésére vezető láncreakciót abban az esetben, ha annak kezdő lépése anion, ill. anionos iniciátor hatására megy végbe, a molekulaláncok pedig anionos állapotban növekednek. Vinilszármazékok anionos polimerizációját példaként az alábbi egyenlettel jellemezhetjük:

$$K^{(+)}A^{(-)} + CH_2=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow A-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH^{(-)}}} + K^{(+)}$$

Egy $A^{(-)}$ anion, amely származhat akár egy iniciátorból, akár a polimerláncból, nukleofil támadást intéz egy vinilszármazék, pl. sztirol, kettőskötésére.

E reakció eredményeként egy monomeregységgel meghosszabbított új anion keletkezik. Hasonló módon, további addíciós lépésekben megy végbe a polimerizáció. A polimerizáció akkor fejeződik be, amikor a monomer elfogy, vagy a láncvégen az anion valamilyen reakcióban eltűnik.

Az anionos polimerizáció néhány jellegzetes különbséget mutat a gyökös polimerizációval szemben:

1. Nagy a polimerizáció sebessége alacsony hőmérsékleten is;
2. Ún. élő polimerek (living polymers, lebende Polymere) keletkeznek, mivel nem következik be láncletörés;
3. Egységes polimerek képződnek;
4. Specifikus iniciátorok alkalmazásakor sztereoreguláris, ill. meghatározott mikroszerkezetű polimerek képződnek;
5. Könnyen beépíthetők funkcionális végcsoportok.

*A MTA Makromolekuláris Kémiai Bizottsága, az ELTE Kémiai Technológiai Tanszéke és az MTA Kémiai Kutató Intézete rendezésében 1981. július 16-án tartott ülésen elhangzott előadás.

A gyökös polimerizációhoz hasonlóan formálisan az anionos polimerizáció esetében is a következő elemi reakciókat különböztethetjük meg:

Startreakció: $A^{(-)} + M \longrightarrow P_1^{(-)}$

Láncnövekedési reakció: $P_n^{(-)} + M \longrightarrow P_{n+1}^{(-)}$

Láncátviteli reakció: $P_n^{(-)} + X \longrightarrow P_n + X^{(-)}$

A fentiek közül a start- és a láncnövekedési reakciók eléggé ismertek és kellően tanulmányozottak, mégha nem is minden részletükben. L. ezzel kapcsolatosan pl. SZWARC [1, 2, 3], G. V. SCHULZ [4], KOROTKOV [6], MEDVEDEV [6] és BYWATER [7] munkáit. Ugyanakkor az átviteli reakciók kérdése az anionos polimerizáció esetében még nincs világosan tisztázva és napjainkban jelennek meg az első munkák, amelyek ezzel a kérdéssel behatóbban foglalkoznak.

Apoláros monomerek anionos polimerizációjakor letörési reakció nem fordul elő szükségszerűen, sőt a gondatlanságból eredő esetleges láncletörést is igyekeznek elkerülni, hogy jól kihasználható legyen az anionos polimerizáció legfőbb előnye, nevezetesen az „élő polimerek" előállítása, melyek célzott reakciókra — pl. bizonyos végcsoportokat hordozó polimerek készítésére — alkalmasak. Ebben az értelemben nem kell foglalkoznunk a letörési reakciókkal. Ezzel szemben, mintegy bevezetésképpen szeretnék röviden foglalkozni a startreakcióval és a láncnövekedési reakcióval, majd súlyponti kérdésként behatóbban ismertetni a láncátviteli reakciókat, különös tekintettel saját kutatásainkra.

2. Startreakció

Az anionos polimerizáció startreakciójánál lényegében két mechanizmust különböztetünk meg:

— iniciálás anionnal;

— iniciálás elektronátvitellel.

Az anionnal végzett iniciálást már a bevezetésben bemutattam. Iniciátorként főként fém-alkil vegyületeket, fém-oxidokat és fém-amidokat használnak. Az iniciátorban kationként — vagy ahogyan az ionos polimerizáció területén nevezni szokás: ellenionként — a periódusos rendszer I. főcsoportjába tartozó fém-kationok jönnek számításba. A periódusos rendszer más főcsoportjaiba tartozó fémek kationjait (mint ellenionokat) tartalmazó iniciátorok ugyanis részben gyökös mechanizmus szerint polimerizálnak. Gyakran használt bevált iniciátorok például a n-butil-litium, szek-butil-litium, izo-amil-nátrium, fenil-nátrium és oktil-kálium. Legjobban vizsgálták a litium-vegyületeket. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy litium-vegyületekkel nagy cis-1,4-tartalmú polidién állítható elő, aminek az elasztomergyártó ipar számára nagy jelentősége van.

Sok litium-vegyület esetében megállapították, hogy az iniciátor az oldószerként használt szénhidrogénekben asszociátumként van jelen. Mivel a startreakciót a monomer litium-vegyület váltja ki, fel kell tételeznünk, hogy a startreakciót a litiumtartalmú iniciátor disszociációja előzi meg.

Litiumtartalmú iniciátorok alkalmazásával kapcsolatosan a startreakció egy másik sajátossága is figyelmet érdemel. Ez esetben ugyanis a kinetika arra utal, hogy a startreakció nagyon lassan játszódik le, tehát jóval az összes butil-litium felhasználása előtt már megindul a növekedési reakció. Ezért ahhoz, hogy a startreakciót izoláltan vizsgálhassuk, olyan analitikai módszereket kell alkalmazni, amelyek lehetővé teszik a még át nem alakult butil-litium koncentrációjának meghatározását. Erre a célra HSIEH [8] egy gázkromatográfiás módszert próbált ki. Ez azon alapul, hogy a startreakció folyamán az iniciátor anion része (vagyis a butil-litiumból a butil rész) beépül a polimerbe, az át nem alakult butil-litiumot pedig hidrolizálni lehet és a képződő butánt gázkromatográfiával meg lehet határozni. Ezzel a módszerrel lehet — indirekt módon — meghatározni a startreakcióban elfogyott butil-litiumot a reakció kezdeti stádiumában.

A startreakció izolált vizsgálatával megállapítható volt, hogy a startreakció sebessége arányos az iniciátor koncentrációjával. Sztirol, butadién és izoprén polimerizációjának vizsgálata során azt is megállapították, hogy a startreakció sebessége a monomerkoncentrációval is arányos. Gyakorlati szempontból különösen fontos az a megállapítás, hogy különböző butil-litium iniciátorok (mint n-butil-, szek-butil- és terc-butil-litium) alkalmazásakor nem azonos a startreakció sebessége. Legnagyobb startreakció-sebességet szek-butil-litiummal lehet elérni. Ezért a polimerizáció jó áttekinthetőségének elérésére iniciátorként szek-butil-litiumot célszerű használni.

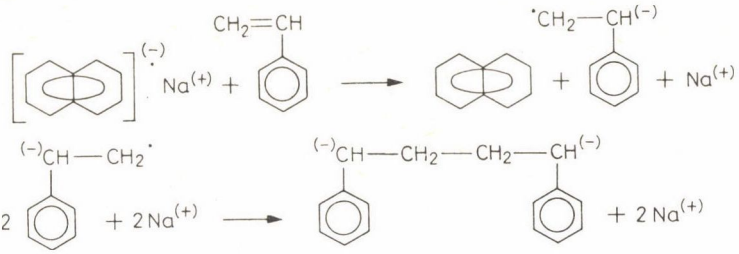
Elektronátadással megy végbe az iniciálás alkálifémek és alkáli-aromás komplexek használatakor. ZIEGLER és munkatársai [9] azt találták, hogy például egy butadién/fémnátrium rendszerben a butadién alkálisói keletkeznek. Abból kell azonban kiindulni, hogy mivel a fémnátrium heterogén fázisként van jelen, a reakció csak a fém felületén játszódik le. Ezért ez esetben a startcentrumok száma csekély és a startreakció lassú.

Az elektronátadással történő iniciálás legfontosabb módszere alkáli-aromás komplex iniciátorok alkalmazása. Elsőként SZWARC [1, 10] tanulmányozta ilyen típusú iniciátorok használatát. Legalkalmasabb aromások erre a célra a naftalin és a difenil. Ha például naftalin-nátriumot adunk tiszta sztirolhoz, annak színe zöldből pirosba (a sztirol-karbanion színébe) megy át. Teljes (100%) konverziónál a polimer termék polimerizációfokát (P_n) következő egyenlet adja meg:

$$P_n = \frac{[\mathrm{M}]}{\frac{1}{2} \cdot [\mathrm{I}]},$$

ahol [M] és [I] a monomer, ill. az iniciátor koncentrációját jelenti.

Levegő és nedvesség szigorú kizárása esetén nem lép fel láncletörés, még a monomer elfogyása után sem, tehát „élő polimer" keletkezik. Ilyen körülmények között gyökös mechanizmus kialakulása nem valószínű, mert a gyökök azonnal rekombinálódnak. SZWARC erre az esetre a következő reakciómechanizmust javasolta:



Két sztirol-gyökion rekombinációja ilyen módon egy kettős anion képződésére vezet, amely mindkét végén anionos mechanizmus szerint növekszik tovább. Ezzel magyarázható a polimerizáció fokára megadott előbbi összefüggés.

A fenti mechanizmust SZWARC szerint a következők igazolják:

1. ESR-rel nem lehet kimutatni gyökök jelenlétét.
2. A talált polimerizációs fok levezethető a fenti mechanizmusból.
3. A kettős anion disszociációja két gyökionra igen csekély, más szóval a fenti mechanizmus második lépcsőjében nincs fordított irányú reakció.

Nátrium-naftalinnal kiváltott startreakció esetében figyelembe kell venni, hogy az iniciátor nem tartható el korlátlanul. Mellékreakciók következtében ugyanis dezaktiválódás lép fel, aminek részleteit egyelőre még nem ismerjük. Az iniciátor részleges dezaktiválódásának eredményeként nő a molekulatömeg a számított értékhez képest [11].

1. táblázat

Anionos polimerizációval előállított polisztirol számított és kapott molekulatömege az iniciátorként használt nátrium-naftalin felhasználásának időpontjától függően

A polimerizáció időpontja, az iniciátor készítését követő napokban	Molekulatömeg		b/c
	Számított $\bar{M}_n \cdot 10^4$	Mért $\bar{M}_n \cdot 10^4$	
a	b	c	d
1	1,0	1,11	0,90
2	1,0	1,25	0,80
4	1,0	1,47	0,68
6	1,0	2,10	0,48
8	1,0	2,86	0,35
10	1,0	3,30	0,30

Ezt világítják meg az 1. táblázat adatai. A táblázatban saját méréseink alapján mutatjuk be a polimer előre számított és a kísérletben kapott molekulatömegét olyan esetekben, amikor az iniciátort az elkészítés után különböző időpontokban használtuk fel sztirol polimerizálására. A táblázat utolsó oszlopában a számított és talált értékek hányadosát tüntettük fel. Látható, hogy az iniciátor hatékonysága idővel erősen csökken, tehát ajánlatos frissen készített iniciátort használni a polimerizációhoz.

3. Láncnövekedési reakció

A láncnövekedési reakció az anionos polimerizáció esetében mindenekelőtt a növekedő aniontól, az ellenniontól, az oldószertől és a hőmérséklettől függ. Ha a polimerizációt poláros oldószerben — mint pl. tetrahidrofuránban — vezetjük le, szabad ionok jelenléte ki is mutatható. Várható, hogy kis dielektromos állandójú oldószerekben az ionok nagyrészt ionpárok formájában vannak jelen:

$$P_n^{(-)}Na^{(+)} \rightleftharpoons P_n^{(-)} + Na^{(+)}$$

Ha feltételezzük, hogy az anionos polimerizáció növekedési szakaszában szabad ionok és ionpárok egyaránt résztvesznek, akkor a növekedési reakció ezekre vonatkoztatott k_p sebességi állandóinak különböző értékeknek kell lenni. Egy ilyen feltételezés mellett szólnak a következő bizonyítékok: Egy „élő polimer" ionos disszociációját vissza lehet szorítani egy olyan — nagymértékben disszociált — sóval, amely az „élő polimer" ionpárjával azonos kationt tartalmaz. Egy ilyen só, pl. a Na-tetrafenil-borát, amelynek hozzáadása erősen csökkenti a nátriumtartalmú iniciátorral indított sztirolpolimerizációnál a láncnövekedési reakció k_p sebességi állandóját. G. V. SCHULZ kinetikai mérések alapján számította e sebességi állandókat és a következő értékeket kapta:

k_p^-	$k_{p\pm}$	
130 000	220	$\left[\frac{\text{Mol}}{1\ \text{sec}}\right]$

Energetikai megfontolások alapján fel kell tételezni, hogy a korábban leírt ionpár mellett egy további forma is létezik, éspedig egy olyan ionpár, amelyet oldószermolekulák, ill. szolvátburok választ el egymástól:

$$P_n^{(-)}Na^{(+)} + S_m \rightleftharpoons P_n^{(-)}S_mNa^{(+)} \rightleftharpoons P_n^{(-)} + S_mNa^{(+)}$$

Két különböző ionpár létezésére az első bizonyítékot SMID munkacsoportja szolgáltatta [12]. Vizsgálataik szerint a fluorén alkálisói tetrahidro-furánban két jellemző abszorpciós csúcsot adnak, amelyek intenzitásának arányát nem befolyásolja

a hígitás és az ellenionnal azonos kationt tartalmazó só hozzáadása, de függ a hőmérséklettől. Szabad ionok jelenlétét konduktometriával ki tudták zárni és ezzel a fluorenil-sók esetében két ionpár típus létezését tudták igazolni. Két különböző típusú ionpár feltételezését kinetikai adatokkal is meg lehetett erősíteni.

4. Az anionos láncátviteli reakció problémái

Az anionos polimerizáció igen érzékeny szennyezésekre. Ezek dezaktiválják az iniciátort és növelik a molekulatömeget annak következtében, hogy nagyobb lesz a monomer és az aktív iniciátor aránya. A molekulatömeg szennyezések által okozott növekedése elfedheti az átviteli reakciók eredményeként egyébként tapasztalható molekulatömeg-csökkenést. Bizonyára ennek tulajdonítható az a korábban elterjedt feltételezés, hogy anionos polimerizációnál egyáltalán nincs láncátvitel, vagy legfeljebb csekély szerepet játszik [13].

Ismeretesek azonban olyan vizsgálatok, amelyek már korábban is láncátviteli reakciók létezésére mutattak. Így pl. BROOKS ki tudta mutatni, hogy a sztirol toluolos közegben Na-α-metil-sztirol tetramerrel iniciált polimerizációjakor az elméletileg számítottnál kisebb a keletkező polimer molekulatömege [14].

BROWER és MC CORMICK a toluolra történő átviteli reakciót tették felelőssé azért, hogy ebben az oldószerben nem állítható elő szűk molekulatömeg-eloszlással a polisztirol [15]. Diének polimerizációjával kapcsolatban is vontak le egyes esetekben ilyen következtetést. Pl. BASSOVA és GANTMAKHER az izoprén káliummal iniciált polimerizációjánál toluolban kisebb molekulatömegű polimer terméket kapott mint benzolban [16].

Megalapozottabb vizsgálatokat közöltek KUME és munkatársai a toluol láncátviteli reakciókészségével kapcsolatban [17]. A szerzők a láncátviteli reakció létezését azzal tudták igazolni, hogy a termékként kapott kis molekulatömegű polibutadiénben fenil végcsoportokat mutattak ki. Mindazonáltal a KUME által számított átviteli konstans értékek szokatlanul nagynak tűnnek és más szerzők által közölt molekulatömeg-csökkenésekkel sem hozhatók összhangba.

LIWSCHITZ és PODOLNYI szintén meghatároztak láncátviteli állandókat butadién olefinekben (mint oldószerekben) végrehajtott, nátriummal iniciált polimerizációjánál [18]. Megállapították, hogy az átviteli készség az olefinek növekvő lánchosszával nő.

E témakörben végzett saját vizsgálataink célja szubsztituált aromások láncátviteli állandóinak meghatározása, valamint annak tanulmányozása volt, hogy ezen állandók hogyan változnak az elleniontól és a hőmérséklettől függően [19]. E cél elérésére nagy tisztaságú, garantált minőségű reagensekre volt szükség.

A butadiént előtisztítás végett alumínium-oxiddal töltött három oszlopon folyattuk át, majd friss fémnátriumról, végül n-butil-litiumról desztilláltuk. A láncátvivő közegként használt aromásokat (benzolt, toluolt, etil-benzolt, kumolt stb.) kénsavval kiráztuk, vízzel mostuk, kalcium-hidriddel, majd benzofenon

jelenlétében nátriummal szárítottuk és desztilláltuk. A tetrahidro-furánt előtisztítás után szintén kalcium-hidriddel szárítottuk, majd közvetlenül felhasználás előtt nátrium-naftalinról desztilláltuk. A litium-difenil, nátrium-difenil és kálium-difenil iniciátorokat a megfelelő fémekből és átkristályosított difenilből állítottuk elő tetrahidro-furánban. Hexén(1)-et kalcium-hidridről frakcionáló desztillációval tisztítottunk. A polimerizációt mágneses keverővel ellátott üvegampullában vezettük le. A butadiént kondenzáltattuk, más reagenseket injekciós fecskendővel adagoltunk. A polimerizációt metanol hozzáadásával állítottuk le.

A nagyon alapos tisztítás csakúgy mint az általunk biztosított kontrollált kísérleti körülmények azt a célt szolgálták, hogy kizárjuk dezaktiválási és letörési reakciók bekövetkezését a polimerizáció folyamán. Ilyen módon valóban egy „living system" alakult ki, amelyben az iniciátor teljes egészében polimerláncok elindítására használódik el és az aktív láncvégek száma az iniciátorkoncentrációnak megfelelő.

Ha egy ilyen rendszerben láncátviteli reakció megy végbe, a polimerizációfok a láncátviteli lépések számával kisebb lesz. Kiértékelés céljából szokás szerint a polimerizációfok reciprokát vettük fel a láncátvivő koncentrációja és a monomerkoncentráció hányadosának függvényében és az így kapott egyenes meredekségéből számítottuk a láncátviteli állandót. Előfeltétel, hogy az iniciálási reakció már befejeződött vagy nagyon gyorsan lejátszódik és — ahogyan azt már kifejtettem — nincs letörési reakció.

Mindezek a feltételek teljesülnek a butadién tetrahidro-furánban levezetett, alkálifém-difenil vegyületekkel iniciált polimerizációjánál. Mivel a polimerizáció igen gyorsan lejátszódik, mindig 100%-os konverzió eléréséig polimerizáltunk.

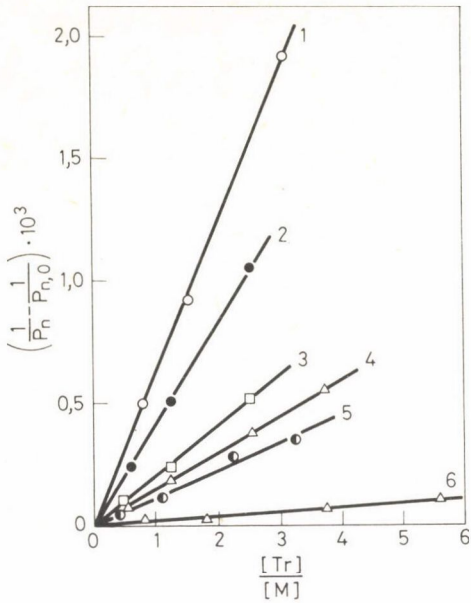
4.1. *A láncátviteli reakció függése a láncátvivő reagenstől*

Vizsgálatainkban toluolt, xilolt, etil-benzolt, kumolt és benzolt használtunk láncátvivő ágensként, hogy megfigyelhessük különböző anyagok befolyását a láncátviteli reakcióra. Összehasonlítás céljából hex-1-énnel is végeztünk méréseket. Oldószerként minden esetben tetrahidro-furánt használtunk.

Az 1. ábrán bemutatom a láncátviteli konstansok meghatározását. Az ábrán a láncátvivő ágens [Tr] és a monomer [M] molkoncentrációja arányának függvényében ábrázoltuk a polimerizációfok reciprokát. A kapott egyenesek meredekségéből számítottuk az átviteli állandókat.

A 2. táblázat tartalmazza eredményeinket, összehasonlítva azokat a gyökös láncátvitellel.

Amint a táblázatból kitűnik, a vizsgált láncátvivők közül a toluol láncátviteli állandója a legnagyobb és azt sorrendben követi a xilol, a hex-1-én, az etil-benzol, a kumol és a benzol. Ezzel szemben gyökös láncátvitelnél a kumol láncátviteli készség a legnagyobb és ez a reaktivitás a kumoltól kezdve csökken a benzolig. Az eltérés azzal a feltevéssel magyarázható, hogy eltérő a láncátviteli reakció mechanizmusa. Vizsgálataink alapján nem tehetünk kijelentéseket a láncátvitelnek a bruttó reakciósebességre gyakorolt befolyásával kapcsolatban, mivel teljes konverzió eléréséig polimerizáltunk.



1. *ábra.* Láncátviteli konstansok meghatározása butadién anionos polimerizációjánál, különböző láncátvivő ágensek jelenlétében (hőmérséklet: 20 °C; iniciátor: Na-difenil; oldószer: THF; [Tr]: láncátvivő reagens molkoncentrációja; [M]: monomer molkoncentrációja; 1: toluol; 2: xilol; 3: hex-1-én; 4: etil-benzol; 5: kumol; 6: benzol)

2. táblázat

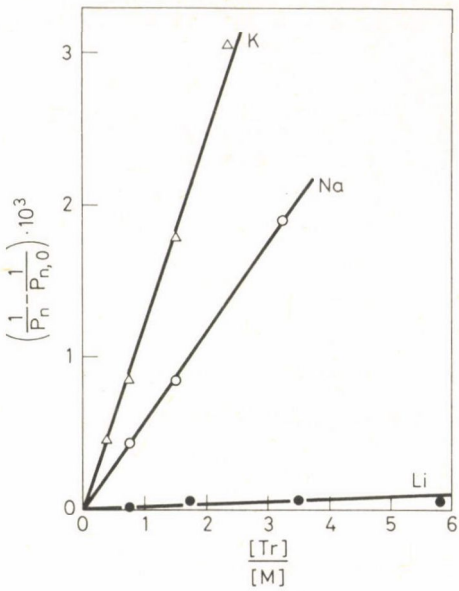
Különböző láncátvivő ágensekkel mért láncátviteli konstansok

Láncátvivő ágens	Anionos butadién–polimerizáció $\frac{k_{tr}}{k_{pr}}\cdot 10^4$	gyökös sztirol–polimerizáció [20] $\frac{k_{tr}}{k_{pr}}\cdot 10^4$
Toluol	5,9	0,16
Xilol	4,6	—
Hex-1-én	2,5	—
Etil-benzol	1,8	0,83
Kumol	1,2	1,04
Benzol	0,2	0,04

4.2. *A láncátviteli reakció függése az elleniontól*

Az anionos polimerizációnál az ellenion nagy hatást gyakorol a polimerizáció sebességére és sztereospecifikus lefolyására. Analóg hatás állapítható meg a láncátviteli reakcióra vonatkozólag is.

A 2. ábrán az ellenionnak a láncátviteli reakcióra gyakorolt befolyását mutatom be. Az ábrán ismét a láncátviteli állandók meghatározása látható, K^+, Na^+ és Li^+



2. *ábra.* Az ellenion befolyása a láncátviteli reakcióra butadién anionos polimerizációjánál (hőmérséklet: 20 °C; iniciátor: Li-, Na- és K-difenil; monomer-koncentráció: 1,25 Mol/liter; láncátvivő ágens: toluol; oldószer: THF)

ellenionok jelenlétében. A polimerizációfok reciprokát a láncátvivő és a monomer koncentrációja hányadosának függvényében felvive ismét egyeneseket kaptunk.

A Li^+, K^+ és Na^+ ellenionokkal meghatározott láncátviteli állandókat a 3. táblázat tartalmazza.

Amint látható, litiummal mint ellenionnal gyakorlatilag nem volt megállapítható láncátvitel. Ez az eredmény megerősíti HSIEH [21] és GATZKE [22] vizsgálatait. Kálium alkalmazásakor viszont jelentőssé válik a láncátvitel. Ez esetben a láncátviteli állandó mintegy kétszerese a nátrium esetében meghatározott értéknek. Mindez azt igazolja, hogy az ellenion jelentős szerepet játszik a láncátviteli reakcióban.

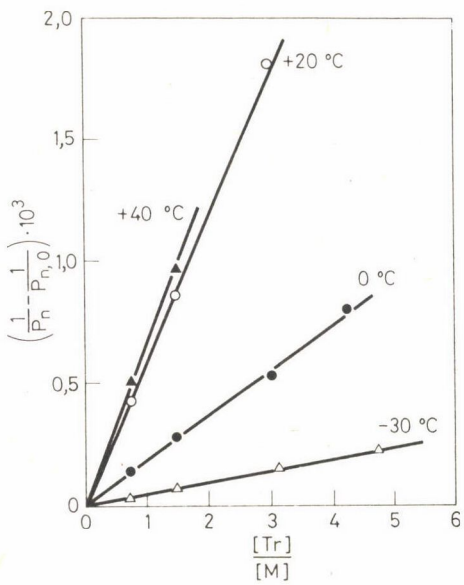
3. táblázat

Toluol láncátviteli állandója különböző iniciátorok esetén

Iniciátor	$\frac{k_{tr}}{k_{pr}} \cdot 10^4$
Li-difenil	0,1
Na-difenil	5,9
K-difenil	13,0

4.3. *A láncátviteli reakció hőfokfüggésének vizsgálata*

A hőmérséklet befolyásának tanulmányozása céljából a polimerizációt −30 °C és +40 °C között különböző hőmérsékleteken vezettük. Megjegyzem, hogy +20 °C felett egyre nehezebben tudtuk állandó értéken tartani a hőmérsékletet. Amint a 3. ábrából és a 4. táblázat adataiból kitűnik, a várakozásnak megfelelően kisebb lesz a láncátviteli konstans értéke, ha csökken a hőmérséklet. Mindenesetre még −30 °C-nál is végbemegy láncátviteli reakció.



3. *ábra.* A láncátviteli állandók meghatározása butadién anionos polimerizációjánál, különböző hőmérsékleten (iniciátor: Na-difenil; láncátvivő ágens: toluol; monomer-koncentráció: 1,25 mol/liter; oldószer: THF)

4. táblázat

Toluolra különböző hőmérsékleten meghatározott átviteli konstansok

Hőmérséklet	$\frac{k_{tr}}{k_{pr}}\cdot 10^5$
+40 °C	6,7
+20 °C	5,9
0	1,9
—30 °C	0,6

4.4. *A láncátviteli reakció mechanizmusa*

Ha egy szénhidrogént alkalmas szerves alkálifém-vegyülettel reagáltatva előállítjuk a szénhidrogén fém-származékát (metalláció; Metallierung) és ezt a reakciót összehasonlítjuk az anionos láncátviteli reakcióval, feltűnik, hogy a két reakció azonos eredményre — éspedig egy proton kicserélése útján egy új szerves alkálifém-vegyület keletkezésére — vezet:

Metalláció:

$$BuNa + PhCH_3 \longrightarrow BuH + PhCH_2Na$$

Láncátvitel:

$$\sim\sim CH_2Na + PhCH_3 \longrightarrow \sim\sim CH_3 + PhCH_2Na$$

Ennek megfelelően a láncátviteli reakció akár egy metallációs reakcióként is kezelhető. Ezt a felfogást LIWSCHITZ és PODOLNYI már korábban publikálta [18]. A metallációs reakcióra javasolt mechanizmus lényegében a megfelelő fémtartalmú reagens és a szénhidrogén koordinációján és egy C—H kötés hasadásán alapul [23, 24, 25]:

$$BuMe + RH \longrightarrow \begin{matrix} R{-}H \\ \vdots \quad \vdots \\ Me{-}Bu \end{matrix} \longrightarrow BuH + RMe$$

Aromás vegyületek vagy olefinek esetében a koordináció helye az a C-atom lehet, amelynek legnagyobb az aciditása. Ezért van az, hogy aromások és olefinek elsősorban α-helyzetben metallozhatók [26, 27]. Alkil-szubsztituensek az α-szénatomon elektroneltolódást okoznak, ami nehezíti ezt a reakciót. Ezért metallozható legjobban a toluol. Bryce—Smith aromás szénhidrogének metallációjára a következő reaktivitási sorrendet találta [27]:

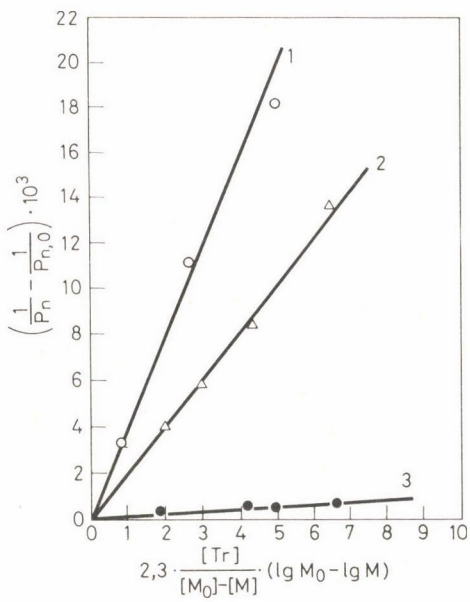
Toloul > Etil-benzol > Kumol

Mi ugyanezt a sorrendet találtuk láncátviteli reakcióban. Ezen túlmenően a xilol láncátviteli állandóját kisebbnek találtuk a toluolénál, mert a második metilcsoport csökkenti az α-szénatom aciditását.

A metallozandó vegyület (láncátvivő) szerkezete mellett az ellenion és az oldószer is szerepet játszik. Ismeretes, hogy aromások, alifás szénhidrogének vagy polimerek litium-vegyületekkel nem, vagy csak nagyon nehezen metallozhatók [25, 28, 29]. Hasonló módon nem mutatható ki láncátvitel litium-difenil mint iniciátor alkalmazásakor sem. Egy sor szabadalom viszont azt tanusítja, hogy litiumvegyületekkel is végre lehet hajtani metallációs reakciókat. Ennek feltétele: poláros oldószerek

használata. Ezáltal ugyanis a szén-fém kötés polarizálódik és alkalmassá válik e reakciókra. Ez talán további lehetőséget nyújthat a láncátvivő ágensek reakciókészségének befolyásolására az anionos polimerizációnál.

Vizsgálataink egy további feladata volt erősen poláros oldószerek hozzáadásával azoknak a toluol láncátviteli állandójára gyakorolt befolyásának tanulmányozása [30]. Erősen poláros oldószerek vagy adalékok növelik a szén-fém kötés polaritását, az ionpár disszociációs egyensúlyának eltolásával — szabad ionok keletkezésének irányába. Ilyenfajta poláros anyagként — úgynevezett donátorként — lényegében csak éterek és aminok jöhetnek számításba, amelyek nem okoznak láncletörést az anionos polimerizációnál. Vizsgálatainkhoz hexametil-foszforsavtriamidot (HMPT), tetrametil-etilén-diamint (TMEDA) és diglikol dimetil-éterét (Diglym) használtunk. Ellenionként a litiumot választottuk, hogy a hatást egyértelműen és minél kifejezettebben érzékelhessük.

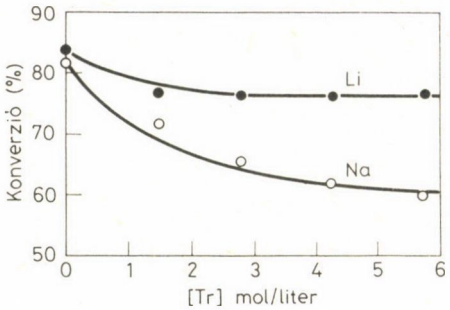


4. *ábra.* Poláros adalékok hatása a láncátvitelre butadién anionos polimerizációjánál (hőmérséklet: 20 °C, oldószer: THF; láncátvivő ágens: toluol; donor-koncentráció: 0,1 mol/liter; 1: HMPT; 2: TMEDA; 3: Diglym)

A 4. ábrán a toluol láncátviteli állandójának meghatározását mutatjuk be litium mint ellenion jelenlétében, HMPT, TMEDA és Diglym, mint donátorok hozzáadásakor. Az ennek alapján számított átviteli konstansok toluolra: Diglym hozzáadásakor $0{,}8 \times 10^{-4}$; TMEDA hozzáadásakor 20×10^{-4}; HMPT hozzáadásakor 39×10^{-4}.

Először is megállapítható, hogy a láncátviteli konstans jelentősen növekszik donorok hozzáadásakor. Ezenfelül jelentős különbségek mutatkoznak a donorként használt vegyületek között is a toluolra történő láncátvitelre gyakorolt hatásuk

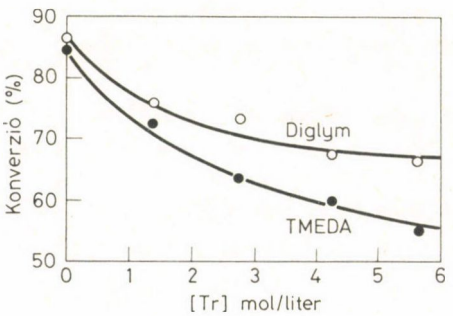
tekintetében. Egy donor hatékonyságának mértékéül szolgál a Gutmann-féle donorszám, aminek alapján egyike a leghatékonyabb ismert donoroknak a HMPT [31]. Ezzel jó összhangban vannak saját mérési eredményeink is. Diglymre és TMEDA-ra vonatkozó adatot GUTMANN nem közölt.



5. *ábra.* A butadién anionos polimerizációja konverziójának függése a láncátvivő (toluol) koncentrációjától, litium és nátrium ellenionok jelenlétében

Eredményeink végeredményben igazolják, hogy a toluolra történő láncátvitel állandóját növelni lehet a szén-fém kötés polaritásának növelésével, egyrészt az ellenion változtatása által, másrészt donorok hozzáadásával.

A láncátviteli konstansok meghatározására végzett vizsgálataink során, az általunk alkalmazott körülmények között először állapítottuk meg, hogy a láncátvivő ágens koncentrációjának növelésekor csökken a polimerizáció konverziója.



6. *ábra.* A butadién anionos polimerizációja konverziójának függése a láncátvivő (toluol) koncentrációjától, litium ellenionok és különböző poláros adalékok (Diglym és TMEDA) jelenlétében

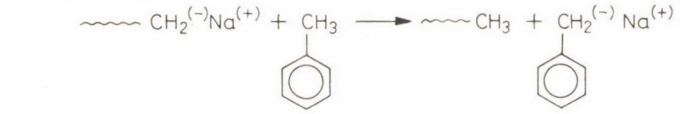
Az 5. ábra a konverzió változását mutatja a láncátvivő ágens koncentrációjának függvényében litium és nátrium ellenionok jelenlétében. Litium jelenlétében — mely mint ellenion csekély hatást gyakorol a láncátvitelre toluolra — a konverzió 95%-ról csupán 89%-ra csökkent. Ezzel szemben nátrium, mint ellenion jelenlétében a csökkenés jelentős volt (92%-ról 71%-ra).

Amint a 6. ábra mutatja, donortól jelentősen függhet a konverzió csökkenésének mértéke is. A toluol koncentrációját növelve, litium — mint ellenion — jelenlétében Diglym hozzáadásakor a konverzió 91%-ról 68%-ra, TMEDA hozzáadásakor pedig 87%-ról 58%-ra csökkent.

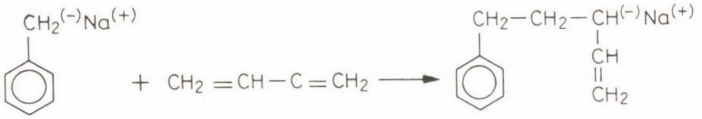
Megállapítható tehát, hogy a láncátvitel növelésével (toluolra) párhuzamosan csökken a polimerizáció konverziója is.

Ennek megértésére induljunk ki abból, hogy a láncátvitel folytán a polimerizáció normális kinetikai sémája két további elemi lépéssel egészül ki, melyek a következők:

A tulajdonképpeni láncátvitel:



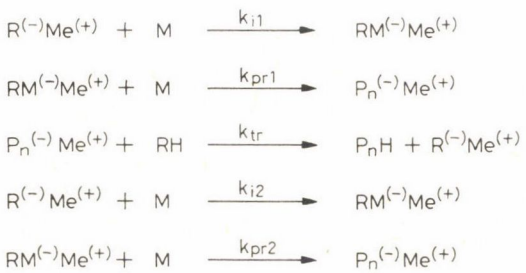
Reiniciálás:



A tulajdonképpeni láncátviteli lépés aligha befolyásolja a konverziót, sokkal inkább a molekulatömeget, amint az a láncátviteli konstants változásából következik. Ezzel szemben a reiniciálás lehetőséget kínál a konverzió csökkenésének magyarázatára. Az átvitelnél ugyanis benzil anionok keletkeznek, melyek rezonancia-stabilizáltak, ezáltal a reiniciálás lelassul és kisebb lesz a konverzió. Ennek a magyarázatnak a kísérleti ellenőrzése folyamatban van.

A szén-fém kötés polaritásának növelésével tehát nő a metallációs reakció sebessége és a toluol láncátviteli konstantsa, amint azt ki tudtuk mutatni. Várható, hogy cézium- és rubidium-alkil iniciátorok alkalmazásakor még nagyobb, vagy legalábbis azonos mértékű láncátvitel léphet fel.

A fentiekben kifejtett gondolatmenet alapján a láncátvivő jelenlétében lejátszódó anionos polimerizációra a következő reakciósémát lehet felírni:



Az első egyenlet a primer iniciálást jelenti, amit igen nagy iniciálási sebesség vagy ún. „Seeding-technika" alkalmazása esetén mint befejezett folyamatot kezelhetünk. A láncnövekedési reakciók k_{pr1} és k_{pr2} sebességi állandói azonos értékűek és azokat az aktív centrum természete (oldószer, ellenion, monomer) határozza meg. A láncátviteli reakció lényegében egy metalláció. A láncátvivő ágens metallozását az aktív polimerlánc végzi és az függ a láncátvivő ágens szerkezetétől, a hőmérséklettől, az elleniontól és az oldószer polaritásától. Ugyanekkor egy új anion — toluolból benzil anion — keletkezik, amely egy új polimerláncot indít el. Ebből következően az anionos polimerizációnál egy láncátvivő ágensnek a következő feltételeknek kell eleget tenni:

a) Metallozhatónak kell lennie;

b) A metallozási reakcióban keletkező anion bázicitásának elég nagynak kell lennie ahhoz, hogy a reiniciálás bekövetkezzék.

Ezzel fejtegetésem végére érkeztem. Saját vizsgálataink, amelyek kezdeti lépéseket jelentenek, ez idő szerint még nem teszik lehetővé, hogy általános érvényű megállapításokat tegyünk a láncátviteli reakció előfordulásáról az anionos polimerizációnál. Az egyetlen, amit már jelenleg is biztosan állíthatunk az, hogy butadién anionos polimerizációjánál nem zárhatjuk ki a láncátviteli reakciókat, ellentétben egyes összefoglaló munkák (tankönyvek) adataival.

Összefoglalás

Az előadás rövid áttekintést ad az anionos polimerizáció elemi reakcióiról. Az iniciálás és a láncnövekedési reakció vonatkozásában főként a szakirodalomra támaszkodik. A láncátvitel esetében a szerző saját vizsgálatai alapján tárgyalja annak összefüggéseit a láncátvivő ágenssel, az ellenionnal, a hőmérséklettel és a reakcióközeggel, a butadién anionos polimerizációja kapcsán.

Summary

A short review is given on the elementary reactions in the field of anionic polymerization. Concerning the initiation and growth reactions this review is based mainly on the literature. Concerning the chain transfer reaction its dependence from transfer agent, counter ion, temperature and solvent is presented with own results in the field of butadiene polymerization.

IRODALOM

1. SZWARC, M.: Nature, *178* 1168 (1956).
2. SZWARC, M.: Carbanions, living polymers and elektron transfer processes. Interscience, New York, 1968.
3. SZWARC, M.: Pure Appl. Chem. *48*, 247 (1976) és az itt citált további irodalmi adatok.
4. SCHMITT, B. J., SCHULZ, G. V.: Europ. Polymer J. *11*, 119 (1975).
5. KOROTKOV, A. A. et al.: Visokomol. Soedinenie *1*, 443 (1959).
6. POLYAKOV, D. K., BARANOVA, N. J., GANTMAKHER, A. R., MEDVEDEV, S. S.: Doklad. Akad. Nauk, SSSR, *190*, 143 (1970).
7. BYWATER, S., WORFOLD, D. J.: Polymer Prepr. ACS, Div. Polymer Chem. *15*, 153 (1974).

8. HSIEH, H. L.: J. Polymer Sci. *A3*, 153, 163, 173, 181 és 191 (1965).
9. ZIEGLER, K., JAKOB, L., WOLLTHAN, H., WENZ, A.: Liebigs Ann. Chem. *511*, 64 (1934).
10. SZWARC, M.: Makromol. Chem. *35*, 132 (1960).
11. GEHRKE, K., POPOV, G.: nem publikált adat.
12. HOGEN-ESCH, T. E., SMID, J.: J. Am. Chem. Soc. *87*, 669 (1965).
13. PEPPER, D. C.: Quater. Rev. *8*, 89 (1954).
14. BROOKS, B. W.: Chem. Commun. *1967*, 68.
15. BROWER, F. M., MC CORMICK, H. W.: J. Polymer Sci. A1, 1749 (1963).
16. BASSOVA, R. W., GANTMAKHER, A. R.: Visokomol. Soedinenie *4*, 361 (1962).
17. KUME, S., TAKAHASHI, A., NISHIKAWA, G., HATANO, M., KAMBARA, S.: Makromol. Chemie *34*, 137 és 147 (1965), továbbá *98*, 10 (1966).
18. LIWSCHITZ, J. A., PODOLNYI, J. B.: Visokomol. Soedinenie *12*, 2655 (1970) és *13*, 140 (1971).
19. GEHRKE, K., ROTH, CH., HÜNERBEIN, G.: Plaste u. Kautschuk *20*, 667 (1973).
20. GREGG, A. R., MAYO, F. R.: Faraday Soc. *2*, 328 (1947).
21. HSIEH, H. L.: J. Polymer Sci. *A1*, *3*, 153 (1965).
22. GATZKE, A. L.: J. Polymer Sci. *A1*, *7*, 2281 (1969).
23. MORTON, A. A.: J. Am. Chem. Soc. *69*, 969 (1947).
24. ROBERTS, J. D., CURTIN, D. Y.: J. Am. Chem. Soc. *68*, 1658 (1946).
25. MORTON, J. W., GILMAN, H.: Org. Reactions *8*, 258 (1954).
26. MORTON, A. A., CLUFF, C. E.: J. Org. Chem. *20*, 981 (1955).
27. BRYCE-SMITH, D.: J. Chem. Soc. (London) *1954*, 1079.
28. Brit. Pat. 1215306.
29. GILMAN, H., GORSICK, R. D.: J. Am. Chem. Soc. *77*, 3134 (1955).
30. GEHRKE, K., SCHÖNE, R.: Plaste u. Kautschuk *23*, 726 (1976).
31. GUTMANN, V.: Chimia *23*, 285 (1969).

Fordította:
ZSADON BÉLA

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 21—36

Si—Si KÖTÉST TARTALMAZÓ VEGYÜLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK ÉS VIZSGÁLATÁNAK ÚJABB EREDMÉNYEI*

EDWIN HENGGE

(Institut of Inorg. Chemistry Technical University of Graz, Graz, Stremayergasse 16, Austria)

Érkezett: 1981. október 25-én

Három évvel ezelőtt az a megtiszteltetés ért, hogy a Karlsruhe-i konferencián a cikloszilánok kémiája területén elért eredményeinkről számolhattam be. Ismertettem első kísérleti eredményeinket a C_5H_{10}, ill. Si_6H_{12} perhidrogénezett cikloszilánok és ezek származékainak előállításával kapcsolatban, szóltam ezeknek az új vegyületeknek tulajdonságairól és reakcióiról is [1].

Az utóbbi három évben érdeklődésünk főleg az oligoszilánok felé fordult. Ezt a változást az indokolta, hogy ezen vegyületek tulajdonságairól keveset tudunk. A halogénezett cikloszilánok mellett érdeklődésünk tárgya a halogénezett lineáris és elágazó oligoszilánok kémiája volt. Ezek a vegyületek $SiCl_4$ és Si pirotechnikai reakciójának termékei, ha a reakciót hidrogén jelenlétében hajtják végre, vagy a tiszta szilícium, $HSiCl_3$-ból kiinduló, ismert előállításának melléktermékei.

SCHWARZ és munkatársainak korábbi vizsgálatai nagyobb szilícium tagszámú („magasabb") klórszilán származékok létezését állították, de abban az időben IR és NMR vizsgálatokat még nem lehetett kivitelezni, és így a vegyületek szerkezete legtöbb esetben ismeretlen maradt. Ehhez még hozzáadódik az a probléma is, hogy a tiszta komponenseket nehéz elkülöníteni a reakcióelegyből, mert hidrolízisre és magasabb hőmérsékletre rendkívül érzékenyek. Cikloszilánokkal kapcsolatos munkánk során más reakcióúton perhalogénezett cikloszilánokat találtunk, de tulajdonságaik nem egyeztek meg a régen feltételezett ciklikus szerkezettel, mint pl.: $Si_{10}Cl_{18}$.

Elemi szilícium előállításakor sárga olajos melléktermék keletkezik a $HSiCl_3$ pirokémiai bomlása során. Az előzetes vizsgálatok szerint az olajos folyadék nagyobb szilícium tagszámú klórszilánok, ill. részlegesen hidrogénezett klórszilánok keveréke volt. A keverékek összetételének tisztázásánál az IR, Raman, ^1H-, ill. ^{29}Si-NMR vizsgálatok eredményei jó segítséget nyújtanak. Ahhoz azonban, hogy a spektrumokat értékelni lehessen, a tiszta anyagok adataira is szükség van. Ezért kutatási programot készítettünk olyan, több szilícium atomot tartalmazó, („magasabb") klórszilánok

* A VI. Nemzetközi Szilíciumorganikus Szimpóziumon elhangzott plenáris előadás. Budapest, 1981. augusztus 23—29.

előállítására és spektroszkópiai vizsgálatára, melyek — legtöbb esetben — tiszta állapotban, eddig még nem ismertek [2].

A Si—Si kötést tartalmazó klórszilánok kémiája csak az Si_nCl_{2n+2} sorozat első tagjai esetében jól ismert. Ezeknek előállítása klór és valamilyen szilicid — általában $CaSi_2$ — reakciójával történik. Ebben a szilicidben a Si atomok lemezes rétegekben helyezkednek el. A rétegek között a Ca atomok találhatók. Reaktivitása, a kalcium elektropozitív karaktere miatt nagyobb, mint a tiszta szilícium, ill. a vas-szilicid reaktivitása. Vas-szilicid használata esetén az illékony vas(III)-klorid keletkezése is problémát okoz. A kitermelés nagyobb szilícium tartalmú klórszilánokra annál kedvezőbb, minél alacsonyabb a reakcióhőmérséklet, a kalcium-szilicid ebből a szempontból is kedvezőbb, mert a magasabb reakcióhőmérséklet a $SiCl_4$ keletkezését segíti elő.

Különböző kísérleteket végeztek annak érdekében, hogy a kitermelést a nagy tagszámú klórszilánokra nézve növeljék. Ilyen lehetőség a szilicid finomra őrlése, de a nagy felület levegővel érintkezve — az oxigénnel való intenzív „szennyezettség" következtében — a klór jelenlétében lejátszódó reakciók során klór-sziloxánok keletkezéséhez vezet. A finomra granulálás nemes gáz atmoszféra használata esetén lehetséges, és a reakciót szobahőmérsékleten kell indítani.

Másik lehetőség a nagy tagszámú klórszilánok kitermelésének növelése érdekében, hogy egy idegen fémet — mint katalizátort — olvasztanak össze a kalcium-sziliciddel. 5% magnézium adalék és 150 °C reakcióhőfok esetében 50—60% Si_2Cl_6-t nyertünk. A technikai tisztaságú kalcium-szilicidet, amely magnézium és vas szennyezést tartalmazott, 90—95 °C hőfokon reagáltattuk, 150 °C-on történő reakcióbeindítás után. N_2/Cl_2 keverék áramban történő klórozáskor a keletkező folyékony termék összetétele a következő volt: 23% $SiCl_4$, 46% Si_2Cl_6, 23% Si_3Cl_8 és kisebb mennyiségben magasabb klórszilán oligomerek is. Az eljárásnak ez a módosítása nagyobb kitermelést eredményezett Si_3Cl_8-ra, mint a leírt alapeljárás.

A Si_2Cl_6 és Si_3Cl_6 desztillációval könnyen elkülöníthető.

A sorozatban az első származék a négyes szilicium tartalmú vegyület, amely izomerek keletkezésére is lehetőséget ad: *n*-Si_4Cl_{10} és *i*-Si_4Cl_{10}. Mindkét izomer a klór és szilicidek már ismertetett reakciója során képződik, de a lánchossz növekedésével a kitermelés csökken. Dekaklór-pentaszilán kb. 5%-os termeléssel nyerhető, és így is csak az izomerek keveréke izolálható a vákuumdesztillációval. Az izomerek nem választhatók szét, és így a tiszta termékek tulajdonságai a legutóbbi időkig még nem ismeretesek.

Tiszta termékek előállítására ezért más szintetikus módszert kell használni. Így *n*-Si_4Cl_{10} két teljesen különböző úton állítható elő.

Az első módszer diszilánból Si_2Cl_5H indul ki. Ez a vegyület hozzáférhető, egy későbbiekben ismertetésre kerülő bomlási reakció során képződik. Ez tehát egy ipari melléktermék, mely a tiszta szilícium $HSiCl_3$-ból történő termikus bontásakor keletkezik, és az olajos maradék egyik alkotórésze.

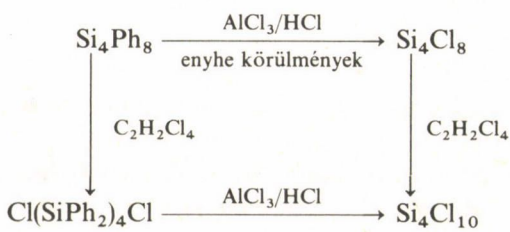
A pentaklór-diszilán bisz-(*t*-butil)higannyal reagálva a bisz-(triklór-diszilil)higany keletkezik:

$$2\ HSi_2Cl_5 + Hg(t\text{-}Bu)_2 \rightarrow Hg(Si_2Cl_5)_2 + 2\ t\text{-}Bu$$

A keletkező higanyvegyület nagyon bomlékony, és részben már a képződési reakció során tönkremegy. Ezért a vegyületet nem izolálták, hanem „in situ", fotokémiai úton bontották el. A termék tisztítása vákuum desztillációval oldható meg.

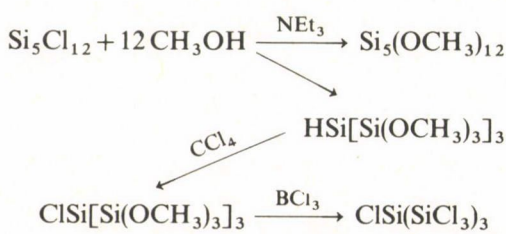
$$Hg(Si_2Cl_5)_2 \rightarrow n\text{-}Si_4Cl_{10} + Hg$$

A másik módszer tiszta n-Si_4Cl_{10} előállítására oktaklór-tetraszilánból indul ki, mely $HCl/AlCl_3$ hatására keletkezik oktafenil-ciklo-tetraszilánból, e reakciót később ismertetjük. Egy másik, hasonló reakcióút is lehetséges: először a gyűrű felszakítása tetraklór-etánnal, majd a fenil-csoportok helyettesítése klórral $HCl/AlCl_3$ hatására.



Mindkét módszerrel ugyanaz a termék képződik, a minták teljesen azonosak.

Néhány éve HÖFLER-nek sikerült tiszta i-Si_4Cl_{10} terméket előállítania a következő úton: neo-Si_5Cl_{12} metanollal a várakozásnak megfelelően többnyire neo-$Si_5(OCH_3)_{12}$ eredményez, de a mellékreakcióban a metanol képes a Si—Si kötés bontására — és nukleofil bomlás során — tris-(trimetoxiszilil)-szilán keletkezik. A reakció erősen függ a reakciókörülményektől:



Megfelelő körülmények között ez a mellékreakció fő reakcióvá válhat. Az Si—H kötés Si—Cl kötéssé változtatható CCl_4-el történő klórozással, néhány nap alatt, szobahőmérsékleten; BCl_3-el lehetséges volt az SiOC kötés szakítása és így tiszta *izo*-Si_4Cl_{10} képződött.

A pentaszilán esetében három izomer lehetséges: a normál lánc, az elágazó lánc és a neo-pentán szerkezetű termék.

Hosszú ideig csak a neo-pentán szerkezetű izomer volt ismert, az *izo*-forma tiszta állapotban ismeretlen és csak néhány klór-oligoszilán, mint keverék volt kinyerhető a klór és $CaSi_2$ már ismertetett reakciójából.

Az *n*-forma előállítása hasonló módszerrel lehetséges, minta a tetraszilán előállítására alkalmazott eljárás. Csak kiindulási anyagként az 5 tagú ciklikus vegyület — Si_5P_{10} — szolgált. PCl_5-el a gyűrűt fel lehetett szakítani, és így $Si_5Ph_{10}Cl_2$ keletkezett, a továbbiakban $AlCl_3/HCl$ eleggyel minden fenilcsoport eltávolítható a láncról és *n*-Si_5Cl_{12} keletkezik:

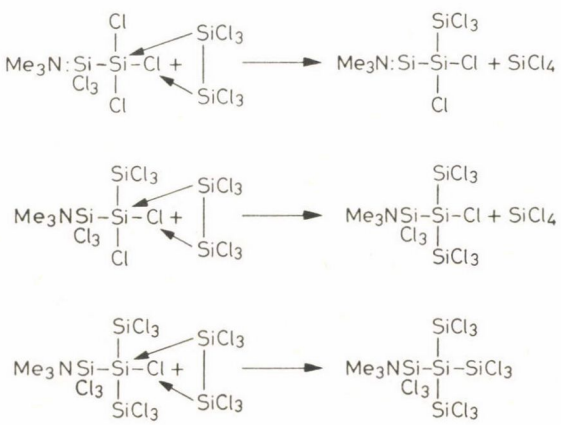
$$Si_5Ph_{10} \xrightarrow{PCl_5} Cl(SiPh_2)_5Cl \xrightarrow{AlCl_3/HCl} Si_5Cl_{12} + 10\ PhH$$

neo-Si_5Cl_{12} nyerhető átrendeződési reakció útján egyszerűen Si_2Cl_6-ból kiindulva. Ezt a reakciót WIEBERG és munkatársai fedezték fel, Si_2Cl_6 és metilamin elegyítésével.

A szerkezet kezdetben hibás értelmezése után végzett spektroszkópiai és röntgendiffrakciós vizsgálatok bizonyították a neo-elrendeződést. Figyelemreméltó, hogy Si_5Cl_{12} adduktumot tud képezni 4 mol $SiCl_4$-el.

A reakció mechanizmusát URRY és munkatársai vizsgálták. Vizsgálataik tükrében úgy tűnik, hogy az amin nukleofil reakció során adduktumot képez a diszilánnal.

– 70 °C alatt az adduktum 2 mol $(CH_3)_3N$-el jön létre, magasabb hőmérsékleten egy mol metil-amin leszakadása után az 1 : 1 adduktum képződik. Ez az adduktum egy második molekula Si_2Cl_6-al is reagál egy négy centrumos reakció-folyamat során, $SiCl_4$ képződése mellett új Si—Si kötés jön létre. A második és harmadik reakciólépésben újabb Si—Cl kötések szakadnak fel, és egy hasonló reakciómechanizmussal Si_5Cl_{12} képződik.



Nagyon érdekes reakciók játszódnak le Si_5Cl_{12} és HCl között amin katalizátorral. Ezek a reakciók lehetővé teszik új, másképpen nehezen előállítható képződését.

Si_5Cl_{12} benzolos szuszpenzióján HCl gázt vezettünk át trietilamin vagy trietilamin-hidroklorid nyomok jelenlétében. Az első váratlan reakciólépés az volt, hogy a HCl H-atomja a centrális szilíciumatomra addícionálódott:

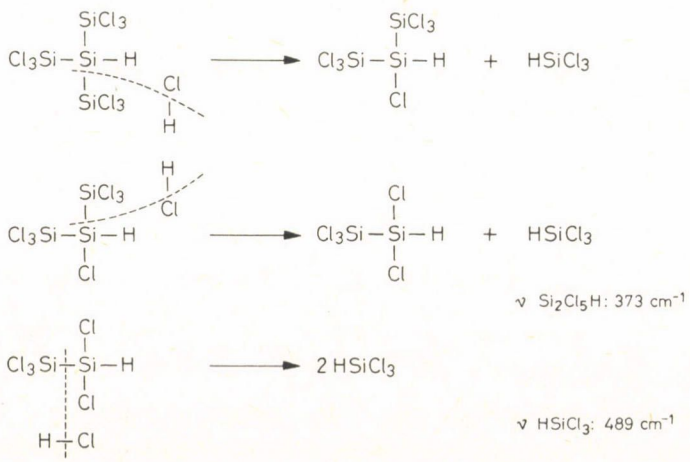
$\nu SiCl_4$: 424 cm^{-1}
$\nu HSi(SiCl_3)_3$: 341 cm^{-1}
νSi_5Cl_{12}: 315 cm^{-1}

Úgy tűnik, hogy ezt a nem várt reakciólépést térbeli akadályok okozzák, melyek a neo-pentaszilán szerkezetnek tulajdoníthatók. A központi Si-atomot, a négy $-SiCl_3$ csoport úgy árnyékolja le, hogy az a klóratom nukleofil támadására érzéketlen, így inkább $SiCl_4$ és $HSi(SiCl_3)_3$ képződik.

Ha oldószerként szilíciumtetrakloridot használunk, a reakció lelassul és a további reakciólépés nem játszódik le. Így a reakció új utat nyit tris(triklór-szilil)-szilán előállítására.

Amennyiben benzolt használunk oldószerként, a képződött izo-tetraszilán HCl hatására felszakad. Így egy szabályos nukleofil reakció válik lehetségessé, a klóratom a központi szilíciumatomot támadja meg, és $HSiCl_3$ hozzáadásával *bis*-(triklór-szilil)-klórszilán képződik.

A terméket nem lehet kiizolálni, a reakció tovább megy és több $HSiCl_3$-al egy diszilán (Si_2Cl_5H) képződik, mely kb. 15%-os kitermeléssel nyerhető ki.



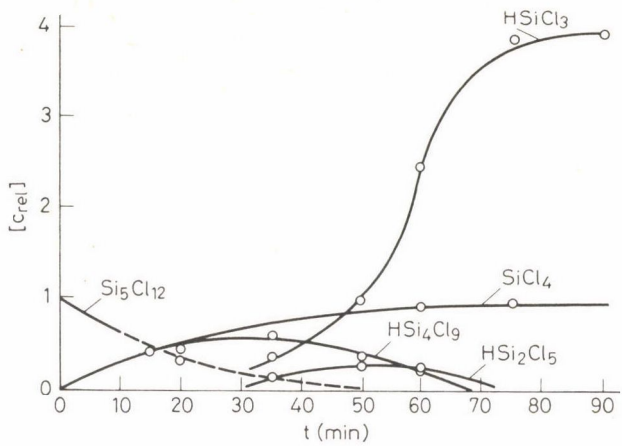
νSi_2Cl_5H: 373 cm^{-1}

$\nu HSiCl_3$: 489 cm^{-1}

A HSi_2Cl_5 szintézisének eddig ismert módszerei bonyolultak. Az új út egyszerű megoldást kínál. A Si_4Cl_{10} már leírt előállítása lehetővé tette, hogy ezen az úton Si_2Cl_5H képződjék.

Raman és ^{1}H-NMR spektroszkópiai módszerekkel a képződött termékeket azonosítottuk és a koncentrációt vizsgáltuk a reakcióidő függvényében.

Az 1. ábrán látható diagram alapján a kívánt termék reakcióideje jól tanulmányozható.



1. ábra. A képződött termékek koncentrációja a reakcióidő függvényében

Több mint öt Si atomot tartalmazó, magasabb klórszilán származékok ismertek, de többnyire különböző lánchosszúságú klórszilánok keverékében. A bevezetőben már megemlítettem SCHWARZ és munkatársainak kísérleteit, akik $SiCl_4$ pirolitikus bontását végezték — „meleg- és hideg cső" technikát alkalmazva. $SiCl_4$-t 1000—1100 °C hőmérsékletű csövön vezették keresztül, majd a gázalakú termékeket hirtelen lehűtötték. $Si_{10}Cl_{22}$ keletkezését figyelték meg; hidrogén, mint vivőgáz használatakor $Si_{10}Cl_{20}H_2$ képződött és nagy vákuumban elkülöníthető volt a reakcióelegyből. Szilárd klorid ($Si_{25}Cl_{52}$) és ciklikus klorid ($Si_{10}Cl_{18}$) keletkezését szintén leírták. Az újabb kutatások tükrében úgy tűnik, hogy ezeknek a vegyületeknek szerkezetét csak spekulatív úton határozták meg.

Egy ettől teljesen eltérő eljárás klór-oligo-szilánok előállítására a következő módszer, amely higany vegyületeken keresztül történik.

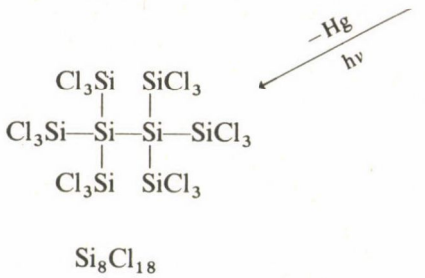
Az első szintézist, amely ezt a technikát alkalmazta *n*-Si_4Cl_{10} képződésével kapcsolatban írták le, mely két rész Si_2Cl_5 összekapcsolódása útján keletkezik $Hg(Si_2Cl_5)_2$ bomlásakor.

Ezzel a módszerrel VYAZANKIN szerint iso-tetraszilán HSi_4Cl_9 is képződhet (t-Bu)$_2$Hg reakciója során.

A szilil-higany-vegyület nagy vákuumban szublimálható 110 °C-on és analitikailag, valamint IR, Raman és ^{29}Si-NMR spektroszkópiai úton volt azonosítható.

UV fénnyel való megvilágítás a bomlás meggyorsulásához vezet, fém higany válik ki és Si_8Cl_{18} nyerhető ki szintelen kristályok alakjában, mely nagy vákuumban szublimálható.

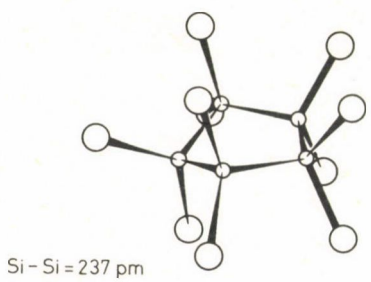
$$2(Cl_3Si)_3SiH + Hg(t\text{-}Bu)_2 \rightarrow (Cl_3Si)_3Si—Hg—Si(SiCl_3)_3 + 2i\text{-}BuH$$



kitermelés: 83%
fp.: 283°C
D_{3d}

Si_8Cl_{18}

A perklórozott oligoszilánok ezen előállítását ki kell egészítenünk, a halogénezett klórszilánok korábbi szintézisével. Röviden szeretném megismételni ezeket a szintéziseket. A fő reakció a szilícium-fenil kötés szakítása hidrogén-halogenidekkel aluminium-halogenidek jelenlétében. A HX elektrofil támadást indít. Amennyiben a régen ismert perfenilezett cikloszilánból indulunk ki, lehetségessé válik, hogy a teljesen halogénezett ciklikus terméket kapjuk meg. Mi ezt a módszert az öt-, ill. hattagú gyűrűkkel végeztük el, teljesen enyhe reakciókörülmények között. Lehetséges volt ez a reakció a teljesen feszített négytagú gyűrűvel is, mint ahogy azt a fentiekben, a dekaklór-tetraszilán előállításával kapcsolatban már bemutattam.



2. ábra. Si_5I_{10} térszerkezete

A reakció hidrogén-jodiddal is végrehajtható. A reakció eredményeként keletkezett jodidok sárgák, a szín batokróm eltolódást mutat, ha a gyűrű kisebb méretű.

A geometriai szerkezet eddig csak az Si_5I_{10} esetében volt ismert (2. ábra).

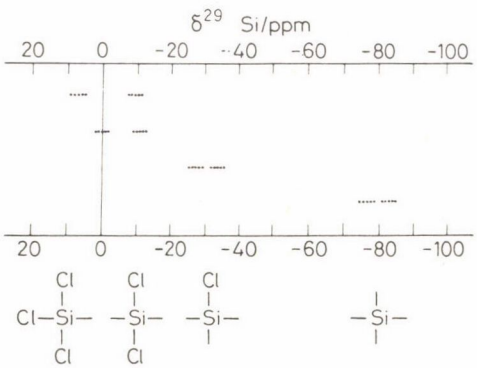
Nem planáris szerkezet volt várható, mivel a gyűrű nagyon hasonlít a megfelelő hidrogén származékokéhoz. A hattagú gyűrű esetében mi is a tipikus szék-formát

vártuk, mely az Si_6H_{12} esetében ismert volt. Az energia-gát, amely más konformációkba való átmenethez (mint kád-, vagy twist-forma) nagyon kicsinek tűnik SUSAN SMITH elektron-diffrakciós méréseinek eredményei alapján. A halogénezett ciklusok esetében magasabb energia-gát várható.

A négytagú gyűrűk sem planárisak, a gyűrű vetődési szög függ a szubsztituensektől.

Eddig csak nagyon kevés eredményt közöltek a klór-oligoszilánok ^{29}Si-NMR spektroszkópiai vizsgálatával kapcsolatban. Ennek oka az, hogy a módszer viszonylag új, a preparatív módszerek komplikáltak, és a definiált szerkezetű klór-oligo-szilánok még hiányoztak. A ^{29}Si-NMR módszer igen érdekes eredményekkel kecsegtet a jövőben, és ezen a területen néhány megoldatlan kérdés megoldását ígéri.

A kezdeti eredmények azt mutatják, hogy a kémiai eltolódás függ a lánc hosszától és a szerkezettől. A 3. ábrában a klór-oligo-szilánokra vonatkozó összes ismert kémiai eltolódást összegeztük.



3. ábra. ^{29}Si-NMR kémiai eltolódásának függése a termék lánchosszúságától és szerkezetétől

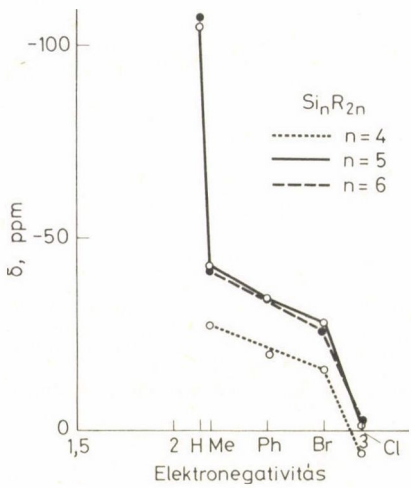
A 3. ábrán jól látható, hogy a tercier (−32 ppm) és kvaterner elágazású szilíciumatomok (−80 ppm) eltolódásai tisztán elkülönülnek a magasabb mezőkben. Sokkal nehezebb asszignálni a vég-, ill. közép-csoportokat, mert az eltolódásban kicsi a különbség. Az asszignálás lehetetlenné válik hosszabb láncok ($n > 5$) esetében. Nincs eltolódási különbség többé az $SiCl_2$ vagy $SiCl_3$ csoportok között.

Ciklikus vegyületek esetében az eltolódás erős függést mutat a szubsztituensektől és a gyűrű méretétől. Az öt- és hattagú gyűrűk az eltolódás értékében hasonlítanak egymáshoz, de az erősen feszített négytagú gyűrű ettől eltérő érték. Az ismeretlen Si_4H_8 vegyületre — mely instabilnak tűnik — kb. 80 ppm eltolódás érték várható (4. ábra).

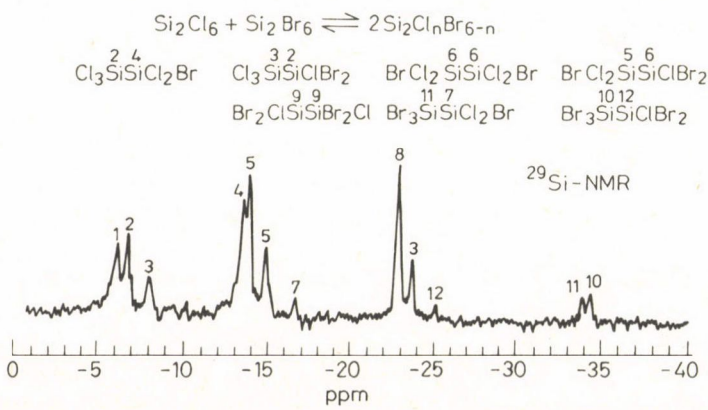
A leírt halogén származékok mellett más típusok is érdekesek. Kevert halogenidek, pl. Cl/Br oligoszilán származékok nem nagyon ismertek. Egyedül a bróm-klór-diszilán család egy tagját írta le SCHENK és BLOCHING, mint az $SiCl_2$ közbenső termék és bróm reakciójának melléktermékét. Monoszilánok esetében

átrendeződési (visszarendeződési) reakciókat vizsgáltak részletesen, és mi most ilyen jellegű reakciókat próbáltunk meg halogénezett diszilánok körében. Az első kísérletek $SiCl_4$ és Si_2Br_6 esetében csak lassú és részleges halogén kicserélődést mutattak. Ezzel ellentétben Si_2Cl_6 és Si_2Br_6 reakciója gyors halogén kicserélődéshez vezetett.

Az összes $Si_2Cl_xBr_{6-x}$ összetételű halogén-diszilán keveréke ^{29}Si-NMR méréssel kimutatható volt, ha egy lezárt csőben Si_2Cl_6 és Si_2Br_6 (mólarány: 1 : 1) keverékét 1 héten át 100 °C-on tartottuk. Az összegzett spektrumot az 5. ábrán mutatjuk be. Figyelembe véve az Si_2Cl_6, Si_2Br_6 és $Si_2Cl_3Br_3$ ^{29}Si-NMR spektrumát — ezek előállításáról később lesz szó — a reakcióelegy összes ^{29}Si-NMR jele asszignálható



4. ábra. Ciklikus termékek kémiai eltolódásának függése a szubsztituens elektronegativitásától



5. ábra. $Si_2Cl_xBr_{6-x}$ összetételű halogén-diszilán keverék ^{29}Si-NMR spektruma

azon az alapon, hogy egy halogén atomnak másik halogén atommal lépésről lépésre történő kicserélése hatással van az NMR kémiai eltolódásra.

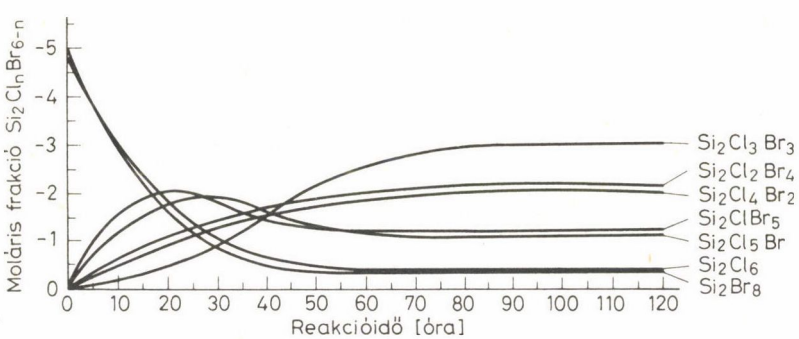
A ^{29}Si-NMR jelek intenzitása az egyensúlyi állapothoz tartozó mólkoncentrációk meghatározását csak megközelítőleg teszi lehetővé, mivel a jelek intenzitása nem lineárisan függ a mólkoncentrációtól. Így a halogének kvadrupol-momentuma és különböző relaxációs idejük az NMR csúcsok különböző szélességét okozzák, amelyek részlegesen átfedik egymást.

Az egyensúlyi keverék megfelelőbb kvantitatív vizsgálatát tették lehetővé a Raman-spektroszkópiai vizsgálatok, oldószermentes közegben, 100 °C-on, lezárt reakciócsőben.

A csövet periódikusan cseppfolyós nitrogénnel hűtöttük le, hogy a homogén keveréket kapjunk a hűtést követő Raman-spektroszkópiai vizsgálathoz.

A moláris-koncentráció meghatározásához az (SiSi)/(Si-hal) nyúlási frekvenciához tartozó legintenzívebb jelek mérését használtuk fel. Ez a sáv egy karakterisztikus eltolódást mutat, $\Delta\nu = -21$ cm^{-1}, a klórnak brómatomra történő kicserélésekor. Az abszolút Raman intenzitás mérése nagyon komplikált, így mi a klór-bróm-diszilán keverék ismeretlen standard intenzitásának kiszámításához az Si_2Cl_6 és Si_2Br_6 intenzitás értékeiből kiindulva lineáris interpolációt végeztünk.

A 6. ábra a mérések eredményeit tünteti fel. A reakció-keverék 60—70 óra alatt kerül egyensúlyi állapotba és a reakció-sebességi görbék csak kis eltérést mutatnak a MOEDRITZER statisztikai módszerével számolható értékektől.



6. ábra. Klór-bróm-diszilán keverék koncentrációjának függése a reakcióidőtől. (Reakcióhőfok 100 °C, a koncentráció értékeket a Raman intenzitás értékekből számoltuk.)

Megkíséreltük, hogy az egyes vegyületeket vákuumdesztillációval kinyerjük az elegyből. A halogén-diszilánok keveréke nagyobb koncentrációban kidesztillálható, de tiszta egyedi terméket nem tudtunk kinyerni. Nagyon valószínű, hogy a desztilláció körülményei között átrendeződés játszódik le. Ezt a tényt támasztja alá a tiszta $Si_2Cl_3Br_3$ gyors visszaalakulása 100 °C-on. Az átrendeződés tényét elfogadva, egy másik szintetikus utat próbáltunk ki klór-bróm-diszilán keverékek előállítására.

A vákuum-desztilláció során a klór-bróm-diszilán elegy kinyerésekor alkalmazott viszonylag magas hőfok a forrása az átrendeződési reakcióknak, és annak a nehézségnek, hogy az egyes komponensek nem nyerhetők ki az elegyből. Éppen ezért, egy másik szintézist találtunk, amely nem igényel magasabb hőmérsékletet.

A fenilcsoportok lehasítása hidrogén-halogeniddel, alumínium-halogenid katalizátor jelenlétében, kedvező eljárásnak tűnik. A leszakítási reakciót könnyebb $HBr/AlBr_3$ eleggyel elvégezni, mivel Si—Cl kötést a HBr nem támadja meg, a legkedvezőbb kiindulási anyagoknak a fenil-klór-diszilánok látszottak. Mi a könnyen előállítható 1,1,1-trifenil-triklór-diszilánból indultunk ki, melyet 1953-ban GILMAN állított elő. Ennek a vegyületnek reakciója $HBr/AlBr_3$-al egyszerű úton a várt termékhez, az 1,1,1-tribróm-2,2,2-triklór-diszilánhoz vezet. Hogy ezt a terméket elkülönítsük az oldószertől, ill. tisztítsuk alacsony hőmérsékleten kell dolgozni, hogy az átrendeződési reakciót elkerüljük.

$$Cl_3SiCl + KSiPh_3 \rightarrow Cl_3SiSiPh_3 \text{ (GILMAN és WU, 1953)}$$

$$Cl_3SiSiPh_3 \xrightarrow{HBr/AlBr_3} Cl_3SiSiBr_3$$

Fp.: 54 – 56 °C; kiterm.: 82%

^{29}Si NMR: δ ($-SiCl_3$): $-10{,}20$ ppm

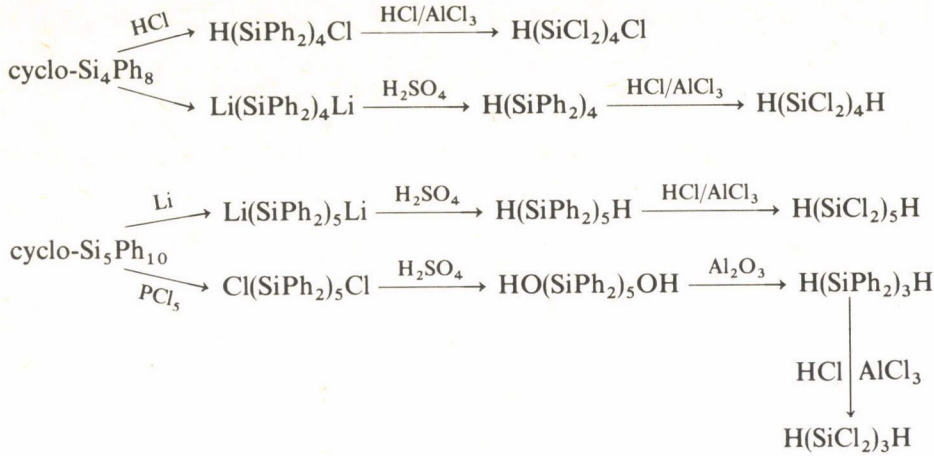
δ ($-SiBr_3$): $-34{,}26$ ppm

Ennek a különbözőképpen halogénezett diszilán vegyületnek NMR adatait azonosításra lehetett felhasználni és egy olyan módszer kidolgozására, melynek segítségével a különbözőképpen helyettesített diszilánok eltolódása megjósolható.

Az $SiCl_4/Si$ rendszerek hidrogén vagy $HSiCl_3/H_2$-ben történő pirolitikus reakciói után nyert reakcióelegyek első NMR vizsgálati eredményei Si—H kötések jelenlétét mutatták. Egyáltalán nem kétséges, hogy ilyen elegyekben ciklikus halogén szilánok találhatók, de a lineáris és elágazó láncnak Cl és H szilánokkal is lehetségesek. Mivel ilyen termékek tiszta állapotban nem ismertek, néhány kísérletet kezdtünk ezek előállítására.

Csak röviden térek ki erre, hogy néhány alapvető módszert bemutathassak. A gyűrű HCl-dal történő felszakítása és a fenilcsoportok leszakítása a Si—Si-vázról, a várt H és Cl tartalmú tetraszilánhoz vezet. Az a vegyület, amely a láncvégeken csak H-szubsztituenst tartalmaz, litiummal történő felszakítás és H-nel való lecserélés után nyerhető, úgy, hogy a fenilcsoportokat a szokásos módon távolítjuk el.

Hasonló reakciókkal penta- és triszilánszármazékok is előállíthatók. Ez utóbbi aluminium-oxid reakciójával is előállítható, ahogy azt GILMAN kidolgozta néhány évvel ezelőtt.



Így az utóbbi hónapokban már képesek vagyunk különböző származékok előállítására és reméljük, hogy az ^{29}Si- és ^{1}H-NMR adatok és a különböző lekapcsolási kísérletek segítségünkre lesznek a keverék klórszilán elegyek felderítésében — a pirolízis reakciót követően.

Egy másik módszer, amely segítségünkre lehet a szerkezet meghatározásában a rezgési spektrumok vizsgálata és a reakcióképesség jobb megértése. Össze kell hasonlítani a számított erőállandókat a különböző Si—Si vázakon, különböző szubsztituensek esetében.

IR és Raman spektrumokat minden ismert és azonosított klórszilán esetében megmérték már. Úgy gondolom, a mért frekvenciákat nem szükséges táblázatokban bemutatnom, mivel ezek már mind publikált adatok.

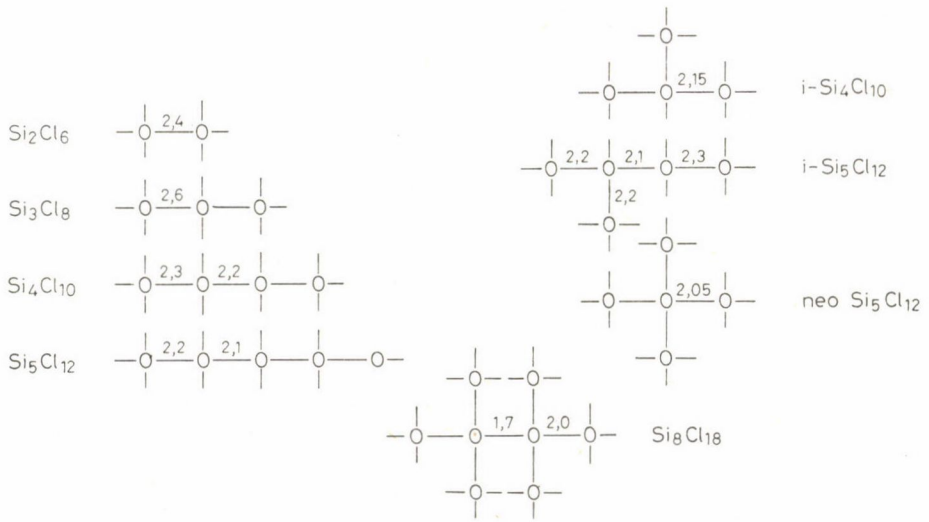
A frekvenciák azonosítása nehéz volt, mivel az SiCl és Si—Si rezgések között erős a kapcsolási hatás, és a mért frekvenciák általában nem jellemzőek az egyszerű „ujjlenyomat"-azonosításra. Pl. az SiSi rezgés az Si_2Cl_6-ban 624 cm^{-1}, de ettől eltérő más diszilán származékokban: Si_2me_6: 403 cm^{-1} vagy Si_2Br_6: 562 cm^{-1}. A rezgési kapcsolás a klórszilánok esetében a legnagyobb és kisebb lesz más származékok esetében. Azt is ki lehet mutatni, hogy főleg a ν_s $SiCl_3$ és ν_s(Si—Si) frekvenciák jellemzőek a lánc hosszúságára. A kép világosabbá vált a normál koordináta analízis alkalmazásával, melyet minden felsorolt vegyület esetében elvégeztünk. Az erőállandók számításával együtt, a módosított általános vegyértékerő-tér módszert alkalmazva az eredmények az alábbi általános következtetések levonásához vezettek:

1. Si—Si kötést tartalmazó klórszilánokban, a klór szubsztituens más szubsztituensekhez képest viszonylag erősíti a Si—Si kötést. F(Si—Si) a szubsztituensek következő sorrendje szerint nő:

$$CH_3 < H < I < OCH_3 < Br < Cl < F$$

2. Az oligoszilánokban az erőállandók kisebbek a $SiCl_4$-hez képest.

3. Amint a lánchossz nő, a lánc közepén levő Si—Si kötés a molekula leggyengébb Si—Si kötése. Elágazó láncok is tartalmaznak gyenge Si—Si kötést. Az alábbiakban megadjuk a vizsgált erőállandók értékét különböző oligoszilánok esetében.



4. Ciklikus szilánokban az Si—Si kötés gyengébb egyenes rendszerekben (mint Si_4Cl_8), mint Si_5 és Si_6 gyűrűs rendszerekben. A szubsztituensek hatása azonos, mint diszilánokban és más oligoszilánokban.

X	Si_4X_8	Si_5X_{10}	Si_6X_{12}	Si_2X_6
H	—	1,68	1,63	1,73
Cl	1,75	2,2	2,2	2,4
Br	1,5	1,85	1,85	2,1
CH_3	(1,35)	1,6	1,5—1,6	1,65

Minden mért frekvencia érték és a talált korreláció nagy segítségünkre volt az új termékek szerkezetének meghatározásakor.

Másrészt a következő kérdés is érdekelt minket, létezik-e korreláció az erőállandók és a kémiai viselkedés között? Kísérleteinket diszilán származékokkal kezdtük, hogy a különböző szubsztituensek befolyásoló hatását láthassuk. A megfelelő reakció a Si—Si kötés nukleofil felszakítása volt. Az első, alkáli-hidroxidokkal végzett kísérletek után — melyek hatására bonyolult mellékreakciók léptek fel — legmegfelelőbbnek az elemi bróm hatására bekövetkező bomlási reakciót találtuk. Az első sorozatokat metil/fenil diszilánokkal végeztük, mivel a szubsztituensek brómra nem érzékenyek és mivel a fenil- és a metilcsoport hatása különböző az Si—Si kötés erőállandójára.

Hexametil-diszilán Si—Si erőállandója: a hexafenil-disziláné $2{,}1 \cdot 10^2$ dyn m^{-1}.

A sebességi állandók mérése nagynyomású folyadékkromatográfiás módszerrel történt, az NMR módszer a kísérleti körülmények biztosításánál felmerülő problémák miatt nem volt annyira megfelelő.

A bomlási folyamat másodrendű reakció:

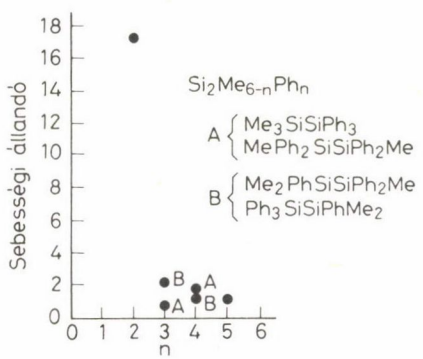
$$2(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiCl} \xrightarrow[-2\text{Cl}^-]{+2e^-} (p\text{-}F\text{-}C_6\text{H}_4)_3\text{Si—Si(p-F-C}_6\text{H}_4)_3$$

o.p.: 305°

$$2(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_2(\text{CH}_3)\text{SiCl} \xrightarrow[-2\text{Cl}^-]{+2e^-} (p\text{-}F\text{-}C_6\text{H}_4)_2(\text{CH}_3)\text{Si—Si(CH}_3)\,(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_2$$

o.p.: 125°

A sebességi állandók értékét a diszilán molekulában levő fenilcsoportok számától függően a 7. ábrán tüntettük fel. Az ábrából látható, hogy a fenilcsoportok számának növekedésével a bomlási sebesség csökken. A bomlási sebesség értéke hexametil-diszilán esetében olyan nagy volt, hogy ebben a rendszerben nem volt mérhető. Az eredmények teljesen megfeleltek a várakozásnak, másrészt viszont a térbeli viszonyok hatását is érzékelni lehet, mivel az izomerek különböző bomlási értéke különböző. Mivel a sztérikus faktorokat nehéz figyelembe venni, az eredmények nem tükrözik teljes mértékben a várt elektron hatásokat.



7. ábra. A reakciósebességi állandó értéke diszilánban levő fenil-csoportok számától függően

Emiatt egy olyan, más jellegű vegyületsorozatra volt szükségünk, melyben a lehetséges sztérikus hatások kizárhatók. A különböző szubsztituenseknek azonban nagyon hasonló méretűnek kellett lennie. Így csak kevés szubsztituens jöhetett számításba, amelyek egy második feltételnek is eleget tesznek, nevezetesen brómmal sem reagálnak.

Jó lehetőség lehetne néhány fenilcsoport tolilcsoportra cserélése, de a bróm felszakítja a tolil-szilicium kötést.

Másik lehetőség a p-F-fenil-csoport lenne, mint második szubsztituens, de ezeknek a vegyületféleségeknek előállítását nem írták le. Tris(p-F-fenil-diszilán előállítása Wurtz-szintézissel nem sikerült, a fluor ugyanis reagál az alkáli fémmel.

Néhány éve kikísérleteztünk egy új módszert Si—Si kötés létrehozására. Ezt a módszert most p-F-fenil-diszilán előállítására is sikerrel alkalmaztuk. Szimmetrikus (p-F-fenil)-klórszilán vagy bis(p-F-fenil)-metil-klórszilánt kétrészes cellában elektrolizáltunk 1,2-dimetoxi-etánban. Tetrabutil-ammónium-perklorátot használtunk az elektrolit erősítésére. Az elektrolizáló cellában platina katódot és higany anódot használtunk.

Aszimmetrikus termékek is kinyerhetők, amennyiben p-F-fenil-származék és trimetil-klórszilán keverékét használjuk, pl. az elektrolízisnél. Tris(p-F-fenil)-klórszilán trimetil-klórszilánnal 1,1,1-trimetil-2,2,2-tris(p-F-fenil)-diszilánt adott 46%; — tris(p-tolil)-klórszilán és trimetil-klórszilán pedig 60% kitermeléssel tris(p-tolil)-trifenil-diszilánt eredményezett igen kis mennyiségű hexaaril-diszilán mellett.

$$Ar_3SiCl + Me_3SiCl \xrightarrow{+2e^-} Ar_3Si—SiMe_3 + 2Cl^-$$

Ar^-	op.	MG
C_6H_5-	108°	336 (számított: 333)
p-F-C_6H_4-	126–127°	389 (számított: 387)
p-CH_3-C_6H_4-	93–94°	367 (számított: 375)

Az új termékek bomlási sebessége — mely termékekben a sztérikus faktorokat is messzemenően ki lehetett küszöbölni — megerősítették azt a feltételezést, hogy az Si—Si kötés erőállandója összhangban van a nukleofil bomlási reakcióra való hajlammal.

	k[mol^{-1} min^{-1}]	
$Me_3SiSiMe_3$	nagyon gyors	500
$PhMe_2SiSiPhMe_2$	17,16±0,20	
$Ph_2MeSiSiPhMe_2$	2,19±0,05	
$Ph_3SiSiMe_3$	0,75±0,02	
$Ph_3SiSiMe_2Ph$	1,19±0,07	
$Ph_2MeSiSiPh_2Me$	1,73±0,03	
$Ph_3SiSiPh_2Me$	1,10±0,05	
$Ph_3SiSiPh_3$	nagyon lassú	0,1
$(F\text{-}Ph)_3SiSiMe_3$	0,137±0,009	
$(F\text{-}Ph)_2MeSiSiMe(Ph\text{-}F)_2$	0,327±0,006	

A Si—Si-erőállandók vizsgálata lassú növekedést mutat a p-F-metil-származékok esetében. Tehát a szilícium a pozitív reakció centrum, és mi egy nukleofil reakciót használtunk. Ezért a reakciósebességi állandónak pozitív mennyiségnek kell lennie. Ha a fenil szubsztituens esetében 0 értékből indulunk ki, a p-F-fenilcsoportra egy irodalmi adat −0,073 értéket ad meg. Ezért az elektronsűrűség az Si atomon magasabb lesz a p-F-fenilcsoportokat tartalmazó vegyületben, és a sebességi állandó alacsonyabb lesz. Még további kísérletek szükségesek annak alátámasztására, hogy ez az eredmény valóban biztos-e, valamint annak eldöntésére, hogy ez az összefüggés valóban létezik különböző erőállandókra, más Si—Si vázak esetében is.

Remélem, hogy ez az út lehetőséget nyújt a Si—Si kötés viselkedésének jobb megértéséhez.

Összefoglalás

A Si_4Cl_{10}, i-Si_4Cl_{10}, n-Si_5Cl_{12} stb. tiszta állapotban történő előállítására alkalmas különböző új módszereket ismertet a cikk. neo-Si_5Cl_{12}-ből kiindulva HCl segítségével lejátszódó bomlási reakciókban új származékok előállítása vált lehetővé.

Az oligo- és cikloszilánok tulajdonságait az Si—Si kötés szempontjából vizsgálták. ^{29}Si-NMR kémiai eltolódását tanulmányozták a Si—Si váztól függően. IR és Raman spektrumokból számolt erőállandók függését vizsgálták egyrészt a Si—Si váztól, másrészt a szubsztituensektől függően.

A Si—Si kötés brómmal történő nukleofil felszakítása a különböző diszilán származékokban azt mutatja, hogy a kötőerő megnyilvánul a különböző bomlási sebesség értékekben.

Summary

New results about the preparation of pure compounds n-Si_4Cl_{10}, i-Si_4Cl_{10}, n-Si_5Cl_{12} etc. is shown in this article by use of different designed synthesis. New cleavage reactions starting from known neo-Si_5Cl_{12} with HCl yields new derivatives.

The properties of oligo- and cyclosilanes were investigated in respect of Si—Si bonds. ^{29}Si-NMR shifts are determined and compared with Si—Si framework. IR and Raman spectra were used to calculated the force constants of the Si—Si bonds and a dependence is found between force constant and Si—Si framework, additional to the known dependence of substituents.

Cleavage of the Si—Si bonds by nucleophilic attack of bromin on different disilane derivatives shows, that the influence of the bond strength can be seen in different cleavage rates.

IRODALOM

1. HENGGE, E.: Organometal. Chem. Reviews *9* (1980) 261 – 295
2. HENGGE, E.: Review of Inorg. Chem. *2* (1980) 139 – 178

Fordította:
PÁLOSSY LÁSZLÓNÉ

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 37—63

ENERGIA- ÉS KÖLTSÉG-MEGTAKARÍTÁS SZILIKONOK ALKALMAZÁSÁVAL*

JOHANN CHR. WEIS

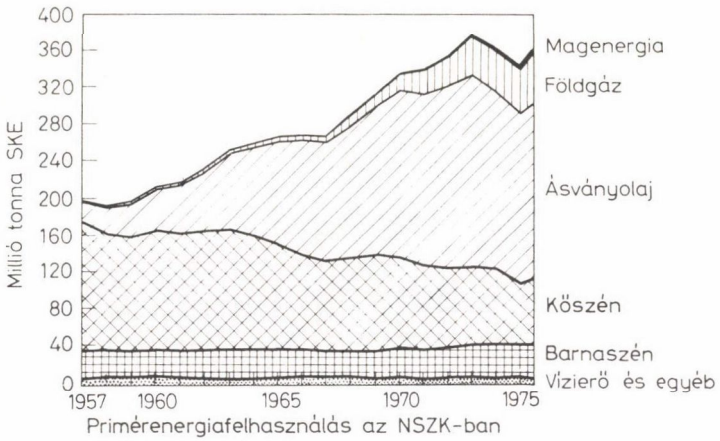
(Wacker Chemie GmbH. München, NSZK)

Érkezett: 1981. december 23-án

A szilikonkémia lenyűgözően széles tudományos spektruma az ipari alkalmazási lehetőségek sokféleségében tükröződik. Napjainkban aligha lehet olyan iparágat megnevezni, melyben monomer vagy polimer szilíciumvegyületet ne használnának fel. Ez, a ma már csaknem magától értetődőnek tűnő megállapítás, nem feledtetheti el velünk, hogy a most virágzó szilikonipar kezdete, csupán 50 évvel ezelőttre nyúlik vissza. Dr. J. F. HYDE a Dow Corning Glass Works laboratóriumaiban 1931-ben kezdte meg első kísérleteit szilikongyanták előállítására. 1936-ban üvegszálak és a belőlük készíthető üvegszövetek gyártásának fejlődése terelte a figyelmet hőálló itatólakkok kutatása irányába, és adott alkalmazástechnikai jelentőséget a témának. Így J. F. HYDE 1937-ben szilikonkémiai kutatásait újra elkezdte. Nem sokkal ezután A. L. MARSHALL kezdeményezésére Dr. E. ROCHOW a General Electric kutatója követte Dr. HYDE példáját [1]. A második világháború eseményei alatt — melyek mindenféle tudományos közlést és kapcsolatot megakadályoztak — az előzőektől függetlenül dolgozott szilíciumorganikus vegyületek kutatása területén Dr. MÜLLER a Chemische Fabrik Heyden Radebeul-i üzemében és Dr. NITZSCHE a jénai egyetemen. Az Amerikai Egyesült Államokkal ellentétben a szilikonipar születésének időpontja Németországban csak a 2. világháború vége után, 1947-ben adható meg, így európai szemmel az alkalmazott szilikonkémia története éppen hogy csak 35 éves. Az első két évtized, a termékcsaládfa gyors növekedésével, a termelési kapacitás, és sok iparágban az alkalmazási lehetőségek lendületes fejlődésével volt jellemezhető. Ez megfelelő atmoszférát teremtett egy felfelé ívelő gazdaságos fejlődéshez anélkül, hogy akkor még az energiaellátás szűk keresztmetszete láthatóvá vált volna. 1973 végén ez a helyzet egycsapásra megváltozott, az első olajkrízis kitörésével, amely azonban azzal a pozitívnak nevezhető hatással járt, hogy a széles nyilvánosság figyelmét egy olyan témára terelte, melynek alapvető jelentőségét ma már mindenki elismeri. Az 50-es évek óta Nyugat-Európa energiaszükséglete évente átlagosan 4,5%-kal nőtt. Ez 16 év alatt a teljes szükséglet megkétszereződését jelentette. Ennek a hatalmas szükséglet növekedésnek fedezésében az elsődleges szerepet aránytalanul nagy mértékben az olaj mint

*A VI. Nemzetközi Szilíciumorganikus Szimpóziumon elhangzott plenáris előadás. Budapest, 1981. aug. 23—29.

primerenergia-forrás játszotta. Az olajfelhasználás évente átlagosan 12%-kal növekedett, ez 6 éves „megkétszereződési időnek" felel meg. Így pl. az NSZK-ban 1957-ben a primerenergia-felhasználás, a kb. 195 millió tonna kőszénegység — 1 kőszénegység (SKE = Steinkohleinheit) = 800 kwh — 85% kőszén és barnaszén, 10% ásványolaj és földgáz, 5% más energiahordozó felhasználásából tevődött össze (1. ábra). A rákövetkező 16 évben a szükséglet közelítőleg megkétszereződött. 1973-ig ezen belül az



1. ábra

ásványolaj- és földgázfelhasználás 60%-ra nőtt, amíg a szén részaránya 31%-ra csökkent [2]. Ezzel egyidőben döntően megváltozott az energiaszükséglet összetétele a Német Szövetségi Köztársaságban. Az ipari szektort, amely az 50-es években még az energiaszükséglet legnagyobb részét tette ki, észrevehetően túlszárnyalta a háztartások és kisfogyasztók energiaszükséglete, mely lényegesen nagyobb részarányban növekedett. Így 1973-ban az ipar, az összenergia-szükségletnek már csak 37,7%-át, míg a másik két „nagyfogyasztó" a háztartások és kisfelhasználók 44,3%-át, a közlekedés részaránya pedig 18%-ot tett ki. Ez a tendencia 1979-ig változatlanul folytatódott. 1973-tól 1979-ig az ipar részesedése az energiafogyasztásban 37,7%-ról 34,3%-ra csökkent, mialatt ugyanebben az időben a háztartások és kisfogyasztók részaránya 44,3%-ról 44,9%-ra és a közlekedésé 18,0%-ról 20,8%-ra nőtt. Bár az energiafogyasztás növekedése az utóbbi években a háztartások fűtésének és melegvízellátásának növekedésére vezethető vissza, a nemes energiahordozók részaránya, az olaj- és gázfogyasztás, az összes felhasznált energián belül egyre inkább növekedett. Az 1973/74-es olajkrízis erős utóhatása azonban arról volt felismerhető, hogy az akkori fogyasztást egy átmeneti visszaesés után, csak most érték el újra, de ennek a folyamatnak újracsökkenését, nem is beszélve a folyamat megfordításáról, már nem idézhette elő. Ennek alapján érthető, hogy az ipari kutatásban és az alkalmazástechnikában egyre nő az olyan témák jelentősége, mint pl. az energiaveszteségek

csökkentése jobb hőszigeteléssel, alternatív-energiák, pl. szél, napenergia, ill. elektromos áram előállítása ipari hulladékhők hasznosításával. A következőkben néhány példán, — melyek nem ölelik fel teljesen kimerítően a témát — mutatjuk be, hogy milyen szerepet játszanak a szilikonok ezen a területen:

Először is, egy pillantás a legjelentősebb másodlagos energiafelhasználóra, a háztartások alacsony hőmérsékletű hőmennyiségének előállítására („Niedertemperaturwärme"), fűtési és melegvíz-szolgáltatási célokra. Energiamegtakarítás — meglévő épületekben — a következőképpen érhető el:

— jobb hőszigetelés — ami azt jelenti, hogy a hőveszteséget kell csökkenteni az épületek falán, a tetőn és az ablakoknál,

— a légcsere csökkentése ablakok és ajtók szigetelésével,

— a felhasználás átcsoportosítása kimerülőképes energiahordozókról (olaj, gáz) felújítható energiaformákra (nap- és szélenergia).

Az épületek külső falának hidrofóbizálása szilikon alapú hidrofobizálószerrel erősen csökkenti a falak kapilláris szívóképességét, ennek következtében a fal nedvességfelvételét anélkül, hogy az építőanyag lélegzőképességét befolyásolná. Az építőanyagok hővezető képességének alapvető függése a pórusmérettől és a sűrűségtől, további hatásokra is áttevődik, amelyek közül a kő nedvességtartalma vezetőszerephez jut. A növekvő nedvességtartalom növeli a hővezető képességet. A hőszigetelő képesség csökkenése elsősorban annak tulajdonítható, hogy a nedves pórusokban jelentős hőmennyiség diffundál el, mivel a víz sokkal jobban vezeti a hőt, mint a levegő.

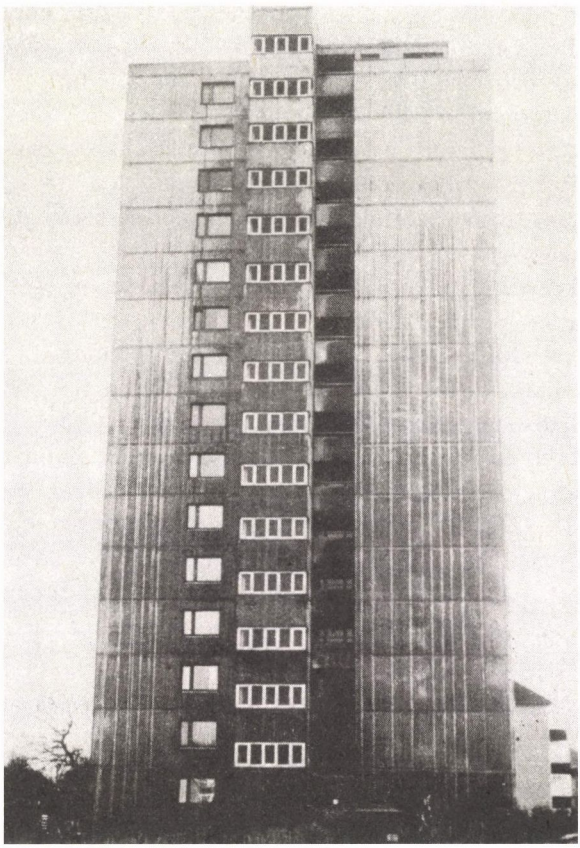
Éppen zsaluzott külső homlokzat megoldásoknál a változó időjárási viszonyoknak megfelelően változnak a nedvesség okozta terhelések a falakon is. Ezért várható, hogy az épülethomlokzatok hidrofobizálásával az ilyen külső falak kevésbé érzékenyen reagálnak majd a csapadékra, és így a hőszigetelésük javul.

A Wacker Chemie GmbH cég a hannoveri Építéstudományi Kutató Intézetet bízta meg, hogy egy hidrofóbizálószer hatását építőanyagok hőszigetelő képességére egy megfelelő modellen, egy épületen, tanulmányozza.

Kísérleti épületként egy 1971-ben épített toronyházat választottak ki Hannoverben (2. ábra).

Az érintett külső fal kétirányban vasalt könnyűbeton szerkezetű és északnyugati tájolású. 25 cm vastag, belső felén vakolt. A külső részén sem burkolat, sem vakolat nem található. A kísérleti felület az épület földszintjén van. A külső felületet először is a szennyezésektől tisztították meg egy négy részfolyamatból álló módszerrel. Két és fél hónap elteltével a már tisztított, de nem impregnált falon végezték el az első méréssorozatot a hőáteresztési ellenállás vizsgálatára.

Ehhez egy 500—500 mm-es vékony gumilemezt ragasztottak a belső felületre oly módon (3. ábra), hogy a fal és a mérőlap között zavart okozó légpárnaképződés ne lépjen fel. A mérőfelület köré még további gumilemezeket is elhelyeztek. A mérőlemezbe termoelemeket építettek be, és az ezeknek megfelelő elemeket a mérőfelület külső oldalára is felhelyezték (4. ábra). A termoelemcsoportok között fellépő elektromotoros erőt egy kompenzátor segítségével mérték, majd mérőárammá



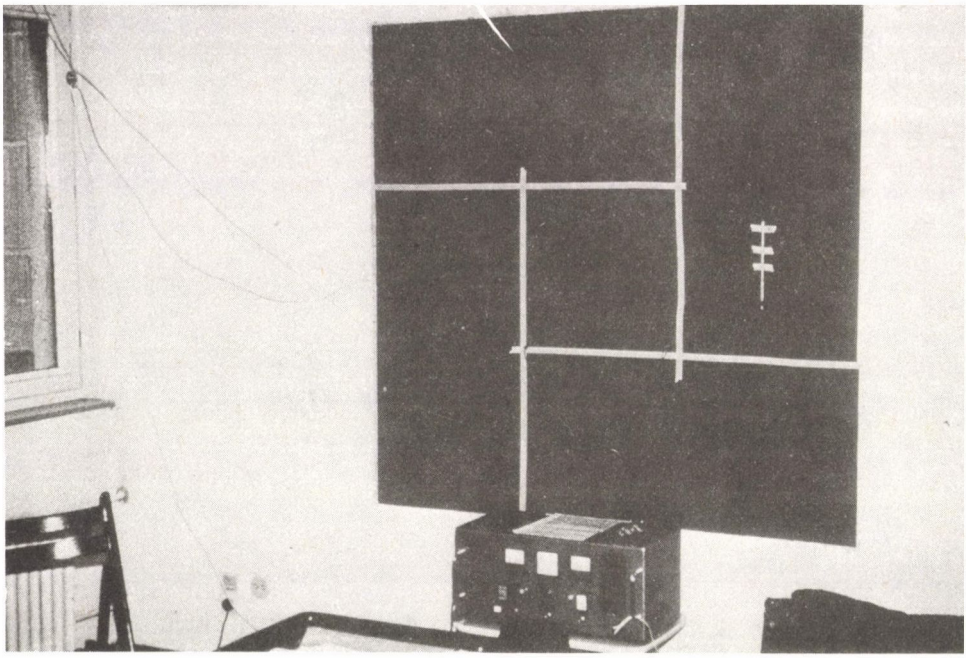
2. ábra

alakítva egy számláló berendezésen regisztrálták. Megfelelő hitelesítő tényezővel szorozva a hőáramsűrűség és a hőáteresztési-ellenállás megadható volt.

Az 5. ábrán látható diagramban a mérési időszak alatti időjárási körülményeket és a hőáteresztési-ellenállás értékeket tüntettük fel. A hőáteresztési-ellenállás átlagértéke 0,424 m^2K/W (vagy 0,493 m^2 h °C/kcal) értéknek adódik. Az első mérési sorozat után a külső felületet rögtön egy alkáli-ellenálló szilikongyanta 5%-os oldószeres oldatával kezelték. Az impregnálószer felvitele elárasztásos módszerrel történt (6. ábra), amikor is minden m^2 falfelületre 0,78 kg impregnálószert vittek fel.

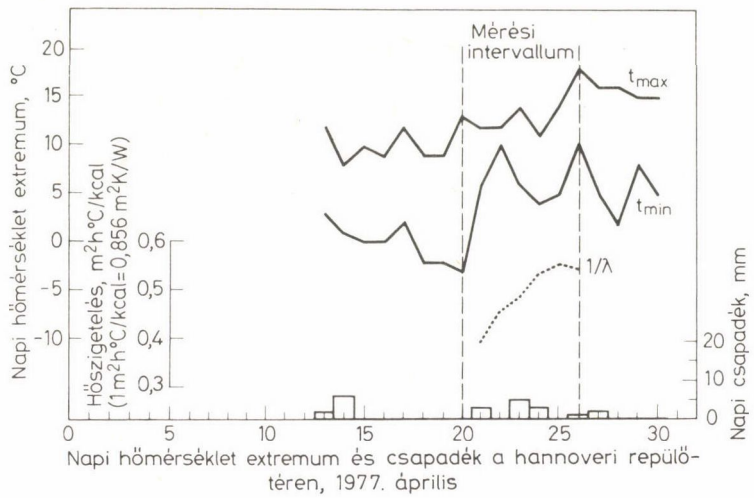
Annak biztosítására, hogy a fal által a hidrofóbizálás előtt felvett csapadéknedvességnek a teljes kiszáradását biztosítsák — ami más szóval azt jelenti, hogy a fal nedvességegyensúlyát megtartsák — a második méréssorozatot az impregnálás után 1 hónappal végezték el. A vizsgálat eredményeit a 2. diagram tünteti fel (7. ábra).

Ezalatt a mérési időszak alatt két szinte extrémnek nevezhető frontbetörés fordult elő viszonylag nagy mennyiségű csapadékkal. A hőtáteresztési-ellenállás



3. ábra

4. ábra



5. ábra

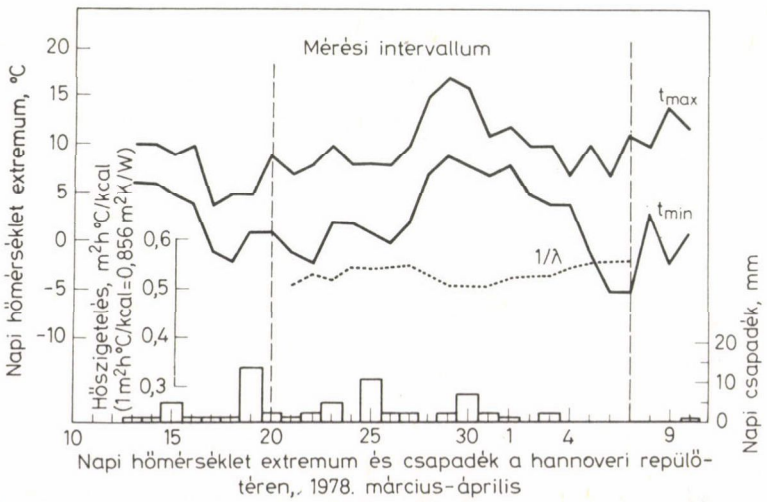
átlagértéke az időszak folyamán 0,458 m^2K/W (0,533 m^2 h °C/kcal). Így kb. 7,5%-kal magasabb érték az impregnálás előtt mért értéknél. Az azonban feltűnő, hogy a mért adatok kevésbé függenek az időjárási viszonyoktól. Így a variációs-tényező, melyet a mért hőátvezetési-ellenállás szórásának mértékéül is tekinthetünk az első mérési sorozatnál 12,7%, (kezeletlen felület) 3,5%. A gyakorlat számára tehát bizonyossá vált, hogy szilikon alapú épülethidrofóbizáló szerekkel történő falkezelés az építőanyagok és az épületrészek hőszigetelő képességét jelentős mértékben növeli, és hatásos intézkedés lehet fűtési energia megtakarítására.

Amint azt a svéd Institut für Baukonstruktionslehre der TH Lunds [3] vizsgálatai mutatják, nem lényegtelen az energiamegtakarítás, amely régebbi épületek ablakainak és ajtóinak szigetelésével elérhető — egyszerű szigetelési módszerek alkalmazásával. A jó „szobai klímaérzethez" meghatározott mértékű frisslevegő-cirkuláció szükséges, amelyet Svédországban 0,5 légcsere/óra értékben adtak meg. Gyakorlatilag ez az érték az épület korától és építési módjától (szerelésétől) függően az 1,8 légcsere/óra értéket is elérheti. Ezáltal nemcsak szükségtelenül sok hideg levegőt kell szobahőmérsékletre melegíteni, hanem a helység hőmérsékletének is magasabbnak kell lennie, hogy a huzat és hideg falak kellemetlenségét, a padlón, a falakon és mennyezeten cirkuláló külső friss levegő mennyiségétől függően kompenzálni lehessen.

Gumitömítő profilok felvitele ablak- és ajtótokok, valamint ablak- és ajtórámák hézagaiba elérhetővé teszi a 0,2 légcsere/óra értékét. Így egy 125 m^2 alapterületű lakásban Stockholmban évente átlagosan kb. 1800 kWh energia takarítható meg.

Tömítőanyagként gumitömítő-profilok bizonyultak a legjobbnak, melyek elasztikus tulajdonságaik alapján a ráma és tok hézagait kiegyenlítik, és a rámának termikus mozgásait könnyen követni tudják. A jó időállóság szigorú követelménye a

6. ábra


Mérési intervallum
t_{max}
t_{min}
1/λ
Napi hőmérséklet extremum, °C
Hőszigetelés, m²h°C/kcal
(1 m²h°C/kcal=0,856 m²K/W)
Napi csapadék, mm
20
15
10
5
0
-5
-10
0,6
0,5
0,4
0,3
10
15
20
25
30
1
4
9
Napi hőmérséklet extremum és csapadék a hannoveri repülőtéren, 1978. március-április

7. ábra

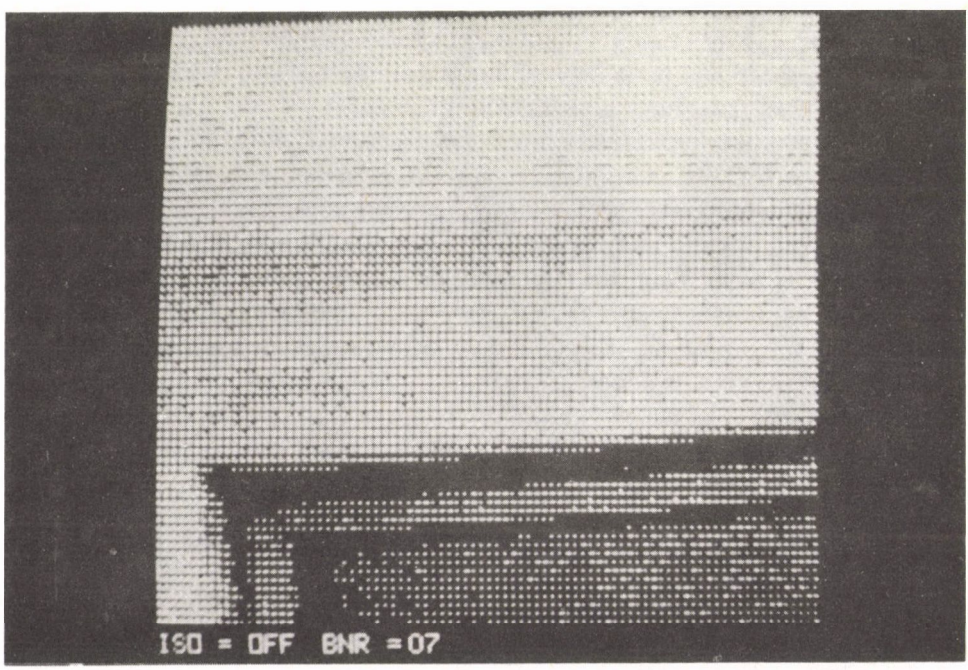
felhasználható gumiféleségeket, a kloropren, EPDM és szilikongumi-féleségekre korlátozza. Annak a ténynek ellenére, hogy a szilikongumi ablaktömítő-profilok anyagköltsége és így összköltsége felülmúlja az előbb említett két elasztomerét (és ezért támadható), a szilikongumi-profilok Svédországban, ahol a hőszigetelés az európai építési normák szerint vezető helyen áll, jelentős piacra tettek szert. Ez elsősorban arra vezethető vissza, hogy a különleges klímaviszonyok között, amelyek Közép-, de különösen Észak-Svédországban vannak — az a követelmény, hogy az alacsony hőmérsékleten is lehetőleg alacsony legyen a gumi nyomás hatására bekövetkező maradandó alakváltozása — csak szilikongumival érhető el. Ezen kívül a DIN 7863 szabvány által ablaktömítő-profilokra előírt követelmények, csak a fekete EPDM profilokkal teljesíthetők, ezzel szemben a szilikongumik esetében semmiféle korlátozás nincs a profilok színét illetően [4].

Az itt tárgyalt szigetelési intézkedéseket elsősorban régebbi lakóépületek esetében határozták el, melyeket többnyire 1950 előtt építettek. Ez azt jelenti, hogy ekkor kizárólag fa ablakokat és ajtókat használtak. Így az sem véletlen, hogy ablaktömítő-profilként a szilikongumit részesítették előnyben, amely fehér és barna színben egyaránt megfelel a piaci követelményeknek. Ezen kívül a szilikongumi-profilok a „csináld magad" mozgalomnak megfelelően könnyen, házilag is felszerelhetők. Mindenekelőtt az ablakkeret hornyait ronggyal tisztára kell törölni. Ezután egy kinyomópisztoly segítségével egykomponensű szilikongumi réteget kell felvinni, és végül erre erősíteni a szilikongumi-profilt. Profilként egy hornyolt, belül lyukas cső bizonyult legmegfelelőbbnek. Egykomponensű szilikonkaucsuk-ragasztóként előnyben részesítik azokat a masszákat, amelyek a levegő nedvességtartalmával csekély mennyiségű ecetsavat képeznek — és nemcsak egy szilárd és tartósan elasztikus kötést biztosítanak a szilikontömítő-profil és az ablakkeret között, hanem lehetővé teszik, hogy a sarkoknál is tökéletes tömítés jöjjön létre.

Az épületek hőelvezető helyeinek „hő-réseinek" felderítésére elegáns módszer a termográfia [5], amely az utóbbi évek energiatervezésében egyre jobban elterjed. Ennek a „rombolásmentes" mérési módszernek segítségével azonnal lehetővé válik hőszigetelési intézkedések sikerének gyors bebizonyítása. A szigeteletlen ablakok előbbiekben említett hőveszteségeit a termografikus felvételek egyértelműen mutatják. A 7. ábrán látható termogram belső felvétel, és a mennyezetet, a külső fallal és az ablakkal együtt ábrázolja. Amíg a mennyezet csatlakozásánál semmiféle jelentős hőveszteség nem látható, az ablaknyílás és a ráma között egy rendkívül erős hőátmenet állapítható meg. A svéd szanálási hatóságok („Planverket") számításai [6] azt mutatják, hogy öregebb épületek ablakainak és homlokzati ajtajainak gondos leszigetelésével elérhető energiamegtakarítások népgazdasági szempontból is jelentős nagyságrendet érhetnek el. Ennek következtében egyedül 900 000 családi házban és 1,5 millió lakásban (emeletes házban) elrendelt szigeteléssel 3,46 TWh energiamegtakarítás válik lehetővé. Ezt a programot 10 év alatt kell megvalósítani, amely alatt az összes beruházási költséget 1,1 milliárd svéd koronában jelölték meg. Az a jelentőség, melyet a svéd kormány ennek a tervnek tulajdonít, kifejezésre jut az állami fejlesztési

programban is. Az állandóan emelkedő energiaárakat figyelembe véve, az 1977-es költségindexet alapul véve a maximális amortizációs időt, kb. 2,5 évben határozták meg. Nagy hatásfokú, szilikongumiból készült tömítőprofilok élettartamára a „Planverket" 10 évet ad meg, amelyet ez idő alatt semmiféle karbantartási költség nem terhel. Az előzőekben említett állami fejlesztési program mellett remélhető, hogy a privát beruházások iránt is kielégítő érdeklődés nyilvánul meg.

A szállítás, a három nagy energiafogyasztó: a háztartás, az ipar és a közlekedés mellett messzemenően a legkisebb részt teszi ki, ezen a hányadon belül azonban aránytalanul magas részt képvisel a legértékesebb primerenergia, az ásványolaj szállítása. Egyedül az optimális energiakihasználás szempontját figyelembe véve, az áruszállítás hajóúton messzemenően előnyösebb a sínen vagy az országúton történő szállításnál. Így egy tonna árú szállítása kilométerenként nagy teherhajókon kb. 10-szer kevesebb energiát igényel, mint ugyanez sínen szállítva, és csaknem 15-ször kevesebb energiát igényel, mint az országúton történő szállítás [7]. Annak ellenére van ez így, hogy a modern hajók hajtóanyag-szükséglete is nagyon magas. Például egy 250 000 brutto-regisztertonnás óriási tankhajó, melynek utazási sebessége 15 csomó, naponta 165 t hajtóanyagot fogyaszt el. Egy közel-keleti útra — mely kb. hónapig tart — hatalmas mennyiségű, 9900 t hajtóanyag szükséges. Röviddel az 1973-as olajkrízis kitörése előtt a 32 $/t hajtóanyag árból az üzemanyagtárolási költségek az összköltség 13%-át tették ki. 1979-ben a hajtóanyag ár 160 $/t értékre emelkedett, melyből a



8. ábra

tárolási költség már 43%-ot tett ki. Bár az említett százalékok változtathatók a hajó nagyságától függően, a nagyságrendi viszonyok nagyjából függetlenek maradnak. Ebben az időben egy az előbb említett közel-keleti úton egy nagy tankhajó hajtóanyag költsége 1,6 millió dollár volt [8].

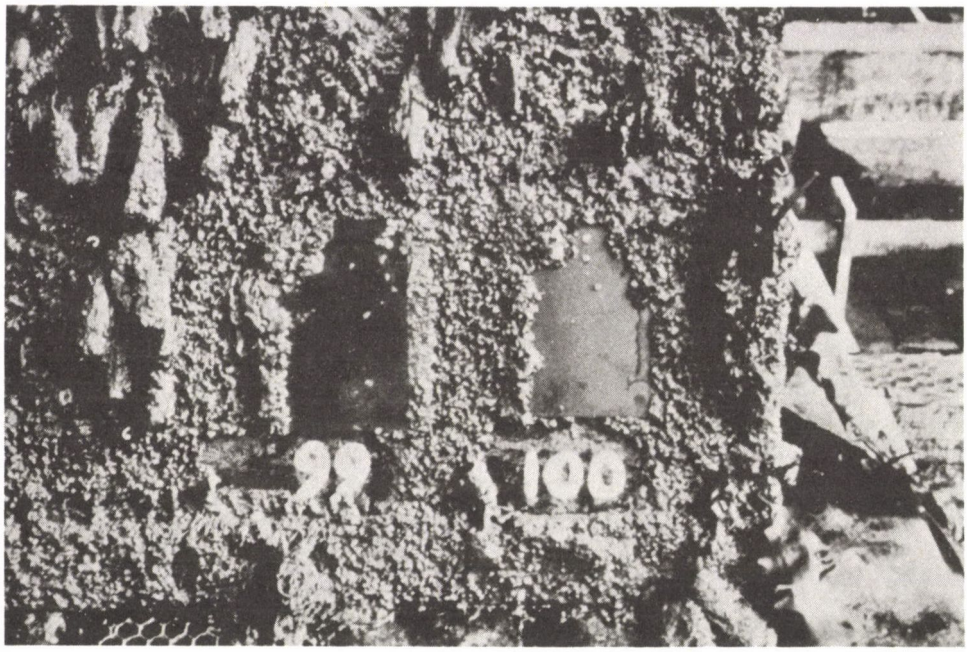
Az energiaszükséglet nagy része a hajógépek meghajtására, és ennek 80%-a pedig a hajótest surlódásának legyőzésére fordítódik. Komoly gondot jelent ezért az algák és nyeleskagylók megtelepedése, amelyek a haladási surlódást észrevehetően növelik. A nyeleskagylók lárvái a hajófenék sima részén telepednek meg a hajógerinc környékén néhány méteren belül. Amennyiben a hajótestnek csak 5%-át fedik nyeleskagylók, tapasztalat szerint a surlódás növekedése 50%-os, és vajon mi történne, ha az egész hajótestet nyeleskagylók fednék? Az algák a hajógerinc mentén a hajótörzsre telepszenek, és itt 1—2 m széles hosszú szálakból álló szőnyeget alkotnak, mely a surlódást a kagylókhoz hasonlóan növeli.

Az óriási tankhajókat két és fél éves ciklusonként karbantartásra szárazdokkokba állítják. Ez alatt az időszak alatt a kagylók és algák megtelepedése miatt a hajótörzs surlódásnövekedése következtében fellépő hajtóanyag többletfelhasználás 32%-os, amely tankhajónként 1 510 000 $, az 1979-es árnívót (160 $/t) és 13 csomós hajósebességet alapul véve.

Az eddig szokásos gombaölő festékek „antifouling paints" egy mérgező vegyületet — legtöbb esetben rézoxidot vagy ónorganikus vegyületet tartalmaztak — amely lassanként, a lakkmátrixból kidiffundálva a lárvákat és spórákat megmérgezi. Az algák és nyeleskagylók lerakódását 1, maximum 1 $^1/_2$ évig gátolják meg a hajótest befestése után.

A karbantartásig hátralévő időtartam áthidalására a lerakódott réteget („Fouling-Beilage") mechanikus tisztítással távolítják el.

A félautomatikus eljárás ellenére erre a műveletre kb. 20 000 m^2-es felület esetén 12—16 órára van szükség, amely már észrevehető kiesést okoz a hajó kihasználásában. Egy olyan „gombaölő festék" (antifouling paint), mely két és fél évig is hatásos lenne, hatalmas energia- és költségmegtakarítást eredményezne. Azok a kísérletek, melyeket a Shell Research Center (Thornton UK) a Wacker Chemie GmbH-val közösen végzett, a kitűzött célt egy fontos lépéssel közelítették meg. Új „antifouling paint"-ok kutatása közben, a szokásos módon, expozid/kátrány réteggel bevont fémlapokat, egyebek között, egy olyan speciális kondenzációsan térhálósítható, kétkomponensű szilikonkaucsukkal szórták le, amely kb. 20% alacsony viszkozitású szilikonolajat is tartalmazott. A rétegvastagság 250—300μ volt, a felhordás egy „Airless"-készülék segítségével történt. A lemezeket végül egy tutajra szerelték és Südengland partjainál az északi tengerbe süllyesztették. A két és fél éves vízalatti tárolás kitűnő kísérleti eredményei (9. ábra) ahhoz vezettek, hogy egy most építés alatt álló fúrószigeten a délkelet-ázsiai vizeken nagyobb próbafelületet is elhelyeztek, és ez év vége felé először fognak hajókísérleteket is elvégezni. Azok a mintalemezek — amelyeket az északi-tengeri kísérletek félideje után egy tropikus vizeken álló fúrószigetre vittek át, mivel itt a nyeleskagylók és algák letelepedése az északi tengerekhez képest jelentősen



9. ábra

erősebb — másfél éves vízalatti vizsgálat után jól észrevehető jó eredményt mutattak a szokványos „antifouling" festékek hatásához képest

A szilikonkaucsuk/szilikonolaj antifouling bevonatrendszer ezenkívül még környezetvédelmi szempontból is jobb. Hatásmechanizmusa azon alapszik, hogy a védett felületet állandóan, egy nem toxikus szilikonolaj film fedi, amelynek közismert formaleválasztó hatása megakadályozza az algák és spórák megtelepedését a felületen, míg az eddig használt módszereknél a lárvákat és spórákat a festékben lévő toxikus hatóanyag mérgezte meg. A hajók, fúrótornyok és fúrószigetek bevonásán kívül egy további felhasználási terület is kínálkozik, amely éppen a fenti szempontból nagyon előnyös, nevezetesen halászfarmok határoló felületeinek bevonása a nem toxikus szilikonanyaggal.

Az autóipar területéről is említsünk meg egy-egy szilikon felhasználását, amelyek közül egyik üzemeltetés közbeni energiatakarékos alkalmazást tesz lehetővé, a másik egy olyan ésszerűsítési intézkedés, amely járművek gyártásánál hasznosítható.

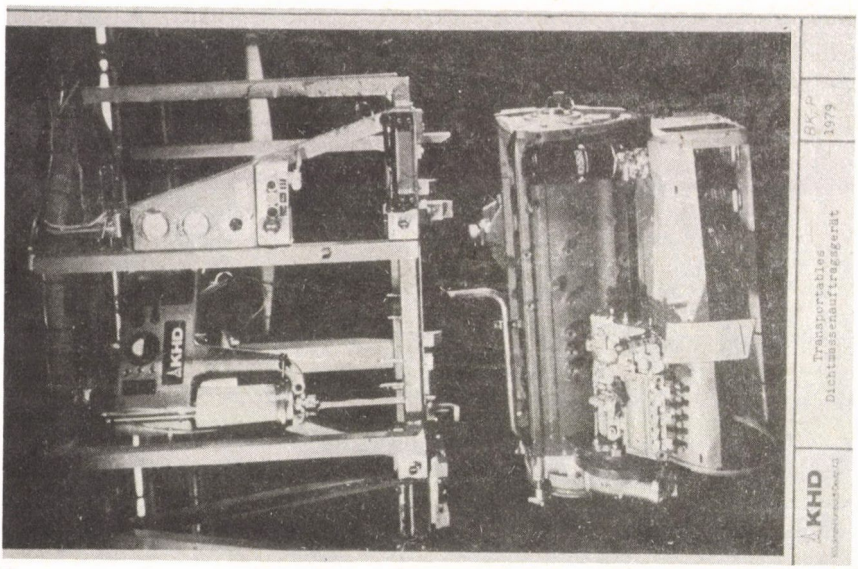
Az új elektronikus gyújtásszabályozás kifejlesztése lehetővé teszi a hajtóanyag-felhasználás csökkentését, a kipufogógáz-értékek javulását, és ezzel egyidőben a karbantartási időközök is jelentősen meghosszabbodnak. Elektronikus rendszerek autókba történő beépítése a működés biztonsága és a megbízhatósága szempontjából különösen nehéz feladat, tekintettel arra, hogy a rázás, a lökés, a nedvesség és a korrózió, az erős hőmérséklet-ingadozások és az elektromos zavaró hatások

különösen magas követelményeket támasztanak ezzel a műszaki megoldással szemben. Ezt a sokoldalú követelményrendszert speciálisan erre a célra kifejlesztett dielektromos gélek — melyek kétkomponensű addíciós mechanizmussal térhálósodó szilikonkaucsuk típusok — teljes mértékben kielégítik. A hidroszililezési reakció ugyanis az Si—H : Si-vinilcsoport arány meghatározott értékre történő beállítódásával úgy szabályozható, hogy a térhálósodás ne játszódjon le teljesen, csak részleges térhálósodás következzék be. Az ilyen módon vulkanizált termékek gélszerűek, és felületük ragadós. Ez a ragadós állapot teszi lehetővé, hogy a szilikon-gél minden hordozóanyaghoz (szubsztrátum) jól kötődjön alapozó anyagok alkalmazása nélkül, és így ez a bevonat nagyszerű védelmet nyújt nedvességgel és elektromos zavaró hatásokkal szemben. A gélszerű konzisztencia a teljesen térhálósított szilikongumi kiöntőmasszákkal szemben még két további előnnyel rendelkezik, egyrészt különlegesen lágy beágyazóanyag, mely lökő és rázó igénybevétel esetén egyedülálló védelmet biztosít. Ez a tulajdonság olyan elektronikus gyújtásszabályozóknál, melyeknek legfontosabb alkotórésze egy erősen „feldrótozott" logikai egység, nagyon fontosnak bizonyult. Másrészt sokkszerű termikus igénybevételeknél egy gél, keményebb beágyazó masszákkal ellentétben, csak minimális erőt fejt ki a beágyazott alkatrészekre. Ez a tény különösen az autóelektronikában alkalmazott hibridkapcsolók esetében rendkívül nagy jelentőségű. Összefoglalva az előbbieket megállapítható, hogy a dielektromos szilikongélek — mint beágyazómasszák — az elektronikus alkatrészek megbízhatósága szempontjából az autóiparban ma már nélkülözhetetlenek.

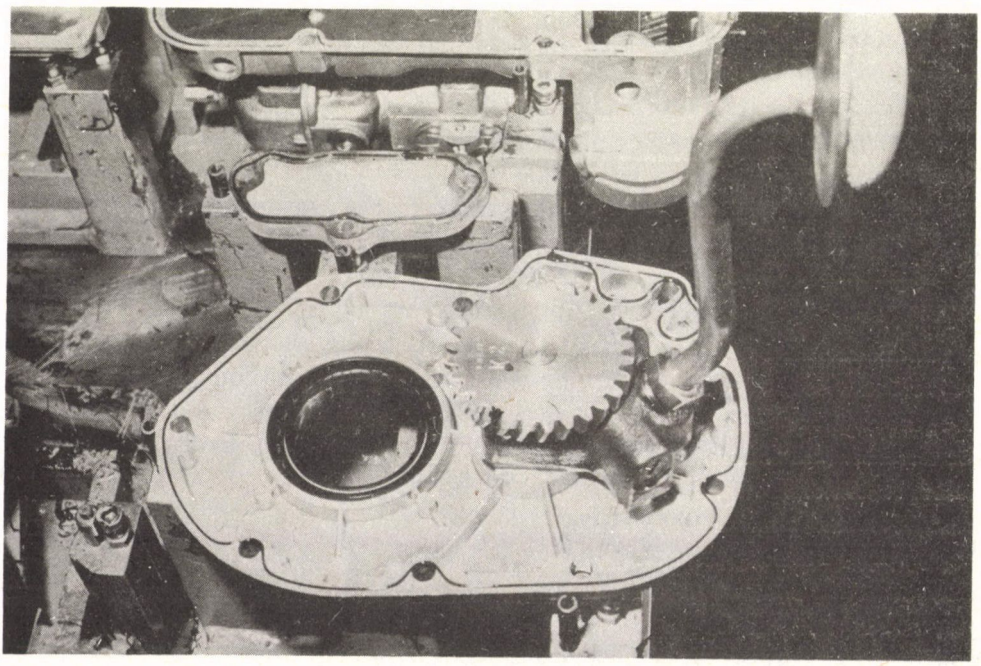
Az autóiparban alkalmazott gyártási technológiák mindig is ésszerűségükkel és az automatizálás magas fokával tűntek ki. Így nem csodálkozhatunk azon, hogy az amerikai autóiparban már több éve egy új szigetelési eljárást „Formed in pace gasketing" — röviden FiPG eljárásnak nevezett — módszert vezettek be, melyet az utóbbi időben Európában is egyre nagyobb mértékben alkalmaznak, mert az ezáltal elérhető költségmegtakarítás mellett egyidejűleg szigetelési megbízhatósága is növekedett. Az előregyártott papír-, parafa-, ill. gumitömítések helyett szilárd, egykomponensű, szobahőmérsékleten vulkanizálódó szilikonkaucsuk masszákat részesítenek előnyben, melyeket teljesen automatikus szabályozású gépekkel juttatnak fel a szigetelendő felületre. Ez a technológiai lépés lehetővé teszi, hogy az eljárást futószalagon oldják meg, ahol az adott helyviszonyoktól függően a felvitelt végző készülék vagy függő vagy álló helyzetben illeszthető a futószalaghoz. A következő képek egy, a KHD által kifejlesztett függő berendezést — ill. egy forgattyús tengelyház tömítését —, valamint egy amerikai gyártósor egy részletét mutatják be, egy ún. „Robotics" készüléket, amellyel olajtartályok szigetelését végzik el (10., 11., 12. ábra).

A FiPG eljárással megtakarítható költségek sokrétűek.

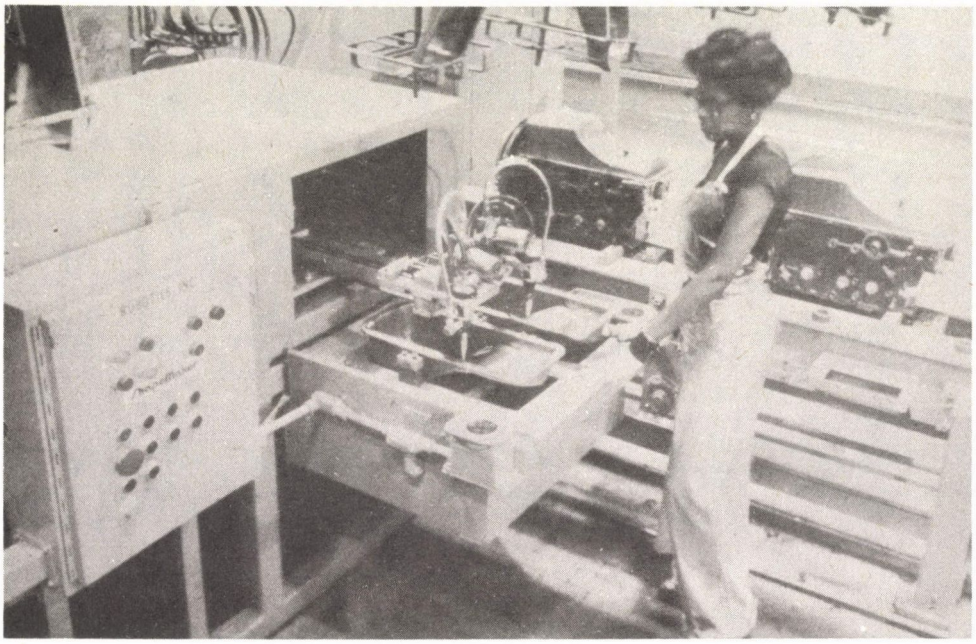
Az előregyártott tömítéseknél részben szükséges felületi élek, ill. hornyok kialakítása, ill. a tömítendő felületek alapos mechanikus megmunkálása annak érdekében, hogy ezek teljesen planárisak legyenek — mint munkafázisok kiesnek. Így pl. öntött felületek tömítése is lehetővé válik anélkül, hogy a tömítendő felületeket előzetesen különlegesen megmunkálnák, mivel a tömítésre alkalmazott oldószermen-



10. ábra



11. ábra



12. ábra

tes egykomponensű szilikonkaucsuk massza a felület minden egyenetlenségét betölti. Ezen kívül legtöbb alkalmazásnál a darabköltség ára a FiPG eljárás mellett szól, az előregyártott tömítésekkel szemben. Végül még egy további megfontolandó megtakarítási lehetőség. Az egykomponensű szilikonkaucsuk masszákat a levegő nedvességének hatására bekövetkező térhálósodásuk során a katalizátorból felszabaduló melléktermékek alapján három csoportra oszthatjuk: savas, bázikus és semleges rendszerekre. A savas rendszerekben gyakorlatilag csak az acetoxi csoportnak van jelentősége. Ezeket az úgynevezett ecetsavas rendszereket az FiPG módszer nem alkalmazza, mert a sav a fémeket korrodeálja. Az adott célra kizárólag bázikus vagy semleges rendszereket használnak fel, melyeknek legfontosabb képviselői az amino- vagy oximo-csoportot tartalmazó térhálósítókkal készült egykomponensű masszák. Annak ellenére, hogy a szigetelésnél a vulkanizációs idők hosszabbak a futószalagidőknél, ez időben nem korlátozza a gyártási folyamatot. A felületek tömítésekor ugyanis a tömítendő részeket a szilikonkaucsuk tömítőanyag felvitele után azonnal össze kell illeszteni és csavarozni.

Az utolsó, még nem említett energiafelhasználó csoport — az ipar — területéről csak egy példát, egy újabb felhasználási területet említek meg a lehetséges példák tömkelegéből. Egy költséget és energiát megtakarító alkalmazási lehetőségről van szó, az elektronika köréből, amely egyúttal egy figyelemre méltó technikai előrelépést is jelent. Az összetett műanyag szigetelőkről van szó, melyet a nagyfeszültségű légvezeté-

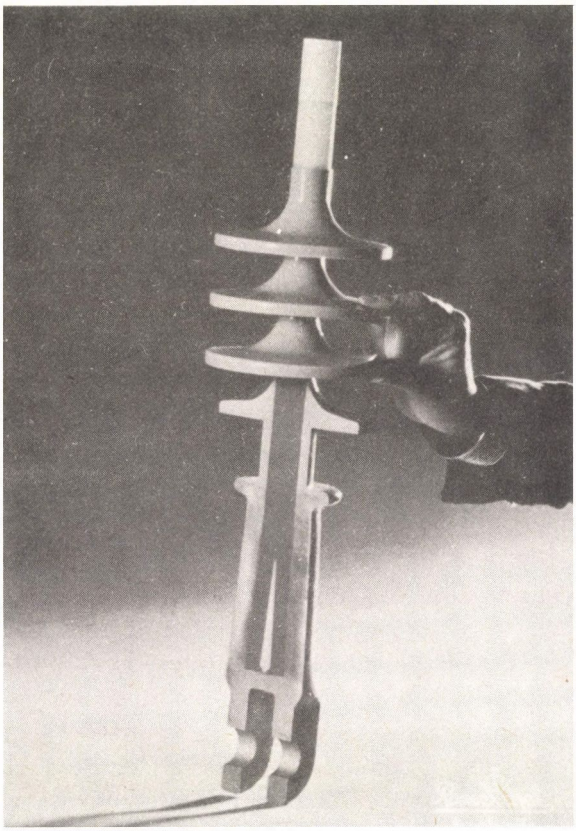
keknél használnak, és amelyet a Rosenthal Technik AG a Wacker Chemie GmbH támogatásával dolgozott ki. Az eddigi szokványos hagyományos építésű porcelán szigetelő távtartók és üvegből, ill. porcelánból készült láncszigetelők mellett a szigetelőtechnikában ezek egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert. A szigetelők építési elvüknek megfelelően, három részből állnak: szigetelőrúdból, szigetelő tányérból és az erő bevezetéséhez szükséges fémarmatúrákból.

A teherbíró, mechanikailag és elektromosan nagyszilárdságú rúd üvegszállal erősített epoxigyantából készül. Ez veszi át a szélviharoknál, ill. zuzmaralerakódásoknál fellépő változó terhelések folytán erősen húzásra igénybevett légvezeték szigetelők mechanikai szerepét. A szigetelő tányéroknak, amelyek lényegében az elektromos szigetelő funkcióját valósítják meg, és formakialakításuk a kúszóáram-út meghosszabbítását célozza, egyszerre több követelménynek kell eleget tenniük: a szigetelő rudaknak termikus és mechanikai igénybevételnél fellépő alakváltozását követniük kell. Ezenkívül azonban olyan igénybevételeket is figyelembe kell venni, amelyeknek a klasszikus keramikus szigetelőknél nincs jelentősége. A műanyag tányér (13. ábra) anyagának nagyon ellenállónak kell lennie UV-sugárzással és ózonnal szemben, valamint koronakisülésekkel és vízzel szemben is.

Ezenkívül a tányérszigetelők felületének kúszóáram-ellenállónak is kell lennie. A szigetelők anyagaként számbajövő anyagok PTFE, EPDM és szilikonkaucsuk közül csak az utóbbi az, amely az előbb említett összes követelményeknek eleget tesz [9]. Az erőt fémarmatúrákkal vezetik be, amelyeknek a sokkal kisebb keresztirányú szilárdsága miatt a GFK rudakat azok átmérőjének többszörösével kell hogy körülfogják.

Műanyag szigetelők szilikongumi tányérral kétféle kivitelben készülnek. Szobahőmérsékleten vulkanizálódó kétkomponensű szilikonkaucsukból készülő tányérszigetelők öntővarrat nélkül közvetlenül a rúdra önthetők. A másik kivitelnél a tányérszigetelőket peroxidosan vulkanizálódó melegen vulkanizáló kaucsukból fröccsöntéses eljárással készítik el és egy speciális addíciósan térhálósítható kétkomponensű ragasztóval ragasztják fel a szigetelőrúdra. A melegen vulkanizálódó kaucsukoknak mechanikai szilárdsága és beszakítószilárdsága meghaladja a hidegen vulkanizálható szilikonkaucsuk-féleségekét, ezért a melegen vulkanizálódó szilikonkaucsuk tányérszigetelők a legzordabb szerelési és üzemelési körülményeket is kibírják. Ezenkívül javulást mutatnak a kúszóáramállóság és ívfényállóság területén is. Minden esetben azonban elsődleges jelentőségű a műanyag szigetelők működésének biztonsága szempontjából a szigetelőrúd és a tányér illeszkedési helyeinek minőségi kivitelezése.

A hagyományos kivitelű szigetelőkkel szemben a műanyag szigetelők előnye: lényegesen kisebb a tömegük. Szilikongumi tányérral kivitelezett szigetelők esetében a tömegmegtakarítás kb. 10-es faktorral adható meg. Különösen nagy jelentőségű ez nagy átviteli feszültségű — 420 kW fölötti — légvezetékeknél, ahol a hagyományos szigetelők terhe egy oszlop összes függőleges terhelésének majdnem 20%-át is elérheti. Mindezzel összefüggésben fontos az a megállapítás, hogy az előállítási technológiánál a szigetelő hosszát nem elsősorban tömege, hanem inkább szállíthatósága és



13. ábra

kezelhetősége korlátozza. Azért, hogy ezt könnyebben elképzelhessük, a következő ábrán egy 400 kV szigetelő szerelése látható (14. ábra), melyet Budapesten a VKI készített. A szigetelő hossza 3,5 m, tömege 22 kg.

A tömegcsökkenés könnyebb távvezeték oszlopok alkalmazását is lehetővé teszi, amelyeknek megtakarítási költségeit távvezetékek tervezésénél nem kell lebecsülni! Műanyag szigetelők alkalmazása új utakat nyit új távvezetékrendszerek kiépítéséhez is. A kisebb tömeg következtében a szigetelőket a szabad átíveléseknél mint fázistávtartókat lehet beépíteni, amelyek egyrészt a vezeték „táncolását" kötik le, másrészt rendkívül kompakt távvezetékek építését teszik lehetővé (15. ábra).

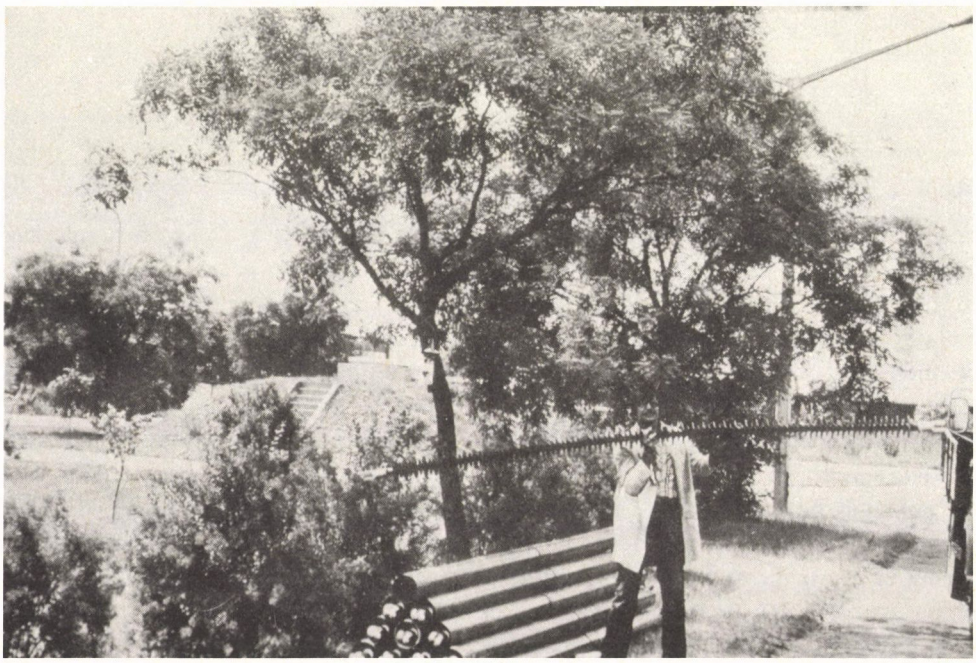
A vezetéktávköz így a levegő szigetelése által meghatározott legkisebb távolságra csökkenthető. Egy ilyen megoldást Németországban egy 20 kV-os váltóáramú vezeték építésénél egy háromfázisú kötegvezeték kialakításával oldottak meg. Ilyen tömör konstrukcióknál elvileg kisebb nyomvonal szélességű vezetékek építhetők, ill. adott nyomvonalú vezetékek nagyobb átviteli teljesítménnyel valósít-

hatók meg. Éppen ezért az összetett műanyag szigetelők vasúti felsővezetékek építésénél előnyösen alkalmazhatók, mivel itt kis tömegük miatt — mindenek előtt az egyre növekvő menetsebességek mellett — a felsővezeték-rendszer nem ellenőrizhető lengéseit nagymértékben csökkentik.

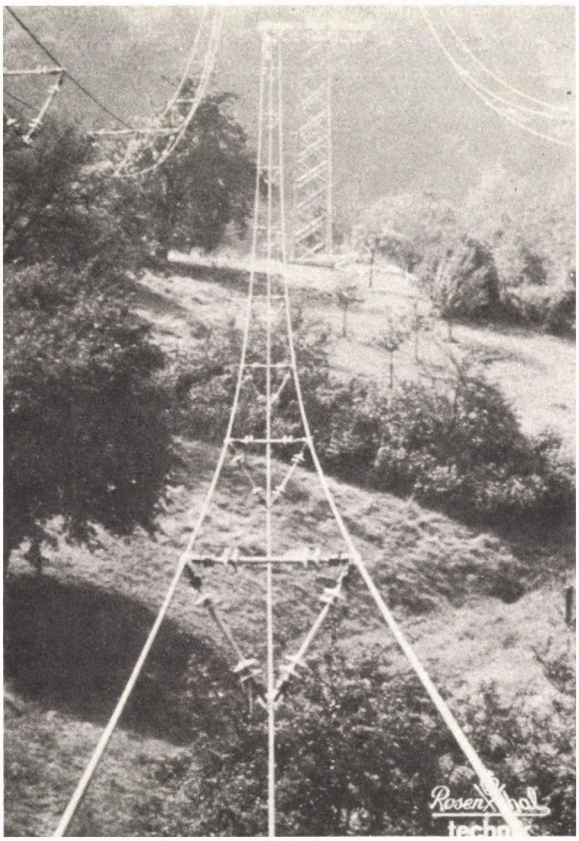
A gyakorlatban a szilikongumi tányérral ellátott műanyag szigetelők jó tulajdonságaikat még erősen szennyezett levegőjű környezetben is megtartják: pl. erőművek, cementgyárak vagy alumíniumkohók közelében. Bizonyos tengerparti övezetekben fellépő sóártalom — több éves próbaidőszak alatt — egyetlenegy alkalommal sem okozott kiesést. Még ilyen nehéz alkalmazási körülmények között is az elfolyó áramok következtében fellépő energiaveszteség minimális a hagyományos nagyfelületű szigetelőkhöz képest.

Az energiamegtakarítás nemcsak szilikonok alkalmazásával, hanem feldolgozásánál is lehetséges. Itt csak néhány szóban a folyadék-szilikon kaucsukok fejlesztését szeretném megemlíteni, melyeknek fizikai tulajdonságai a hagyományos, melegen vulkanizálódó szilikonkaucsukokkal teljesen összevethetők, annak ellenére, hogy feldolgozásuknál csak csekély energiabefektetés szükséges [10].

Az olajkrízisek 1973—74-ben és 79-ben tudatosabbá tették a közvéleményben az energiafelhasználás mértékének fontosságát. A kutatásban és fejlesztésben eddig is, és ezután is nagy erőfeszítéseket tesznek annak érdekében, hogy az energiafelhasználás ésszerűbb és takarékosabb legyen. Ez egyedül azonban biztosan nem elegendő ahhoz,



14. ábra



15. ábra

hogy az előrejelzett energiaszükséglet növekedési értékeit a közeljövőben teljesen fedezni tudja.

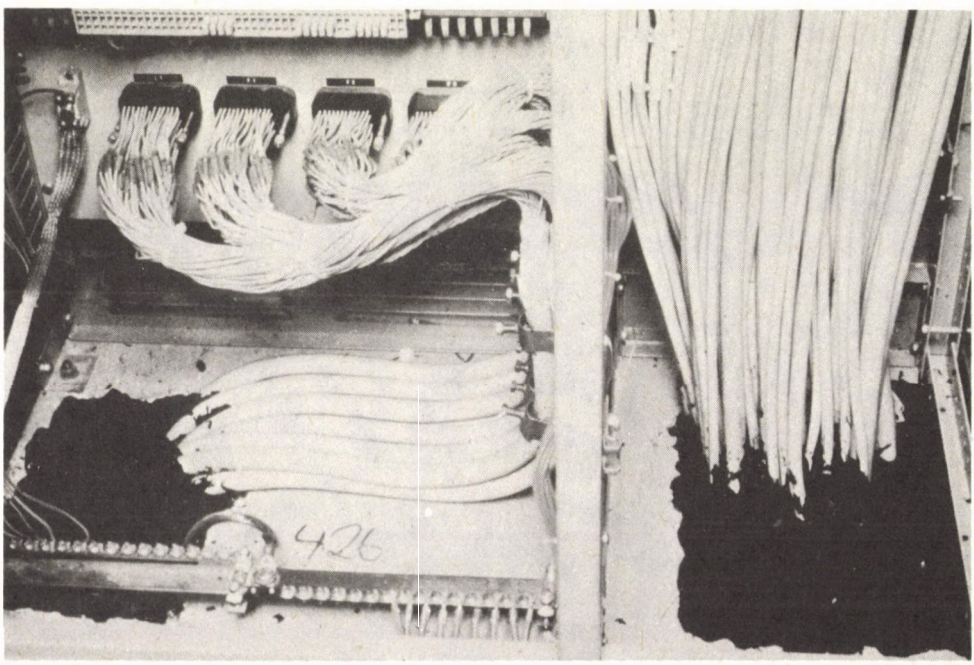
Végül tekintsük át röviden, milyen szerepet játszhatnak ebben a szilikonok. Tulajdonképpen sokoldalú segédanyagok, amelyek azonban egy adott rendszer üzemelési biztonsága, működésének megbízhatósága és felhasználhatóságának időtartama szempontjából jelentősek.

Az utóbbi években új energiaforrások feltárása során pl. csak a magenergia felhasználása területén olyan áttörés történt, amelynek során ez az energiaforrás technikai és gazdaságossági „érettséget" ért el. Az atomerőművek egész sorában könnyűvízreaktorokkal nagy teljesítményű egységeket hoztak létre. Biztonságtechnikailag érzékeny helyeken az elektromos szerelvények és a hűtőrendszer csöveinek olyan átvezetései vannak beépítve, melyek a magreaktortól a szekunder-övezetbe vezetnek át. Katasztrófa esetében teljesen biztosítottnak kell lennie, hogy a szekunder-övezetben keletkezett tűz a reaktortérre ne terjedhessen át. Ezt úgy érik el, hogy az

átvezetések helyén sugárzásálló és égést gátló hidegen vulkanizálódó szilikonkaucsukhab tömítést készítenek. A két komponenst, melyek közül az egyik egy -SiH, a másik -SiOH csoportot tartalmazó dimetil-polisziloxán, egy adagoló készülékben keverik össze, és a feldolgozásra kész keveréket az átvezetésekbe injektálják a csövek mellé. A platina-vegyület katalitikus hatására szobahőmérsékleten megtörténik a vulkanizáció, melynek során hidrogén szabadul fel, és a masszát egyidejűleg fel is habosítja. Mivel itt nagyjából egy zárt pórusú hab képződik, az átvezetések tökéletes tömítése válik lehetővé. Az égést gátló tulajdonságokkal szemben rendkívüliek a követelmények, és ezt mérgező vagy korrozív additívek hozzáadagolása nélkül lehetett elérni!

A következő képek — egy padlóátvezetést mutatnak be a svéd Forsmark-i atomerőműben (16. ábra) — valamint egy fali-átvezetést a francia Dampierre-i erőműben (17. ábra). Mindkét esetben a habszigetelést a „Studsvik FSO3" tűzbiztos tömítőanyag alkalmazásával oldották meg.

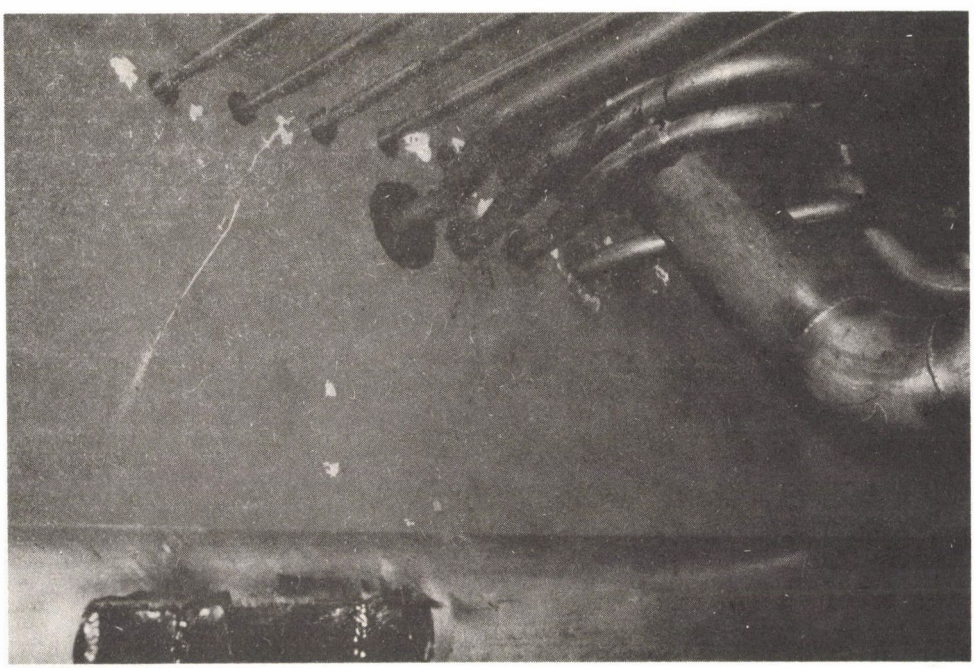
Az ökológiai problémák: pl. magas hőmérsékletű magerőművekben éppen úgy, mint a gyorsüzemű reaktorokban, az energia 60%-a, könnyűvízreaktorokban pedig a szabaddá váló hőenergia 60%-a kihasználatlanul adódik át a környezetnek, valamint a magenergia felhasználásánál fellépő hulladékeltávolítási problémák, kétségtelenül újabb lökést adtak a megújítható és a környezetet nem szennyező energiaforrások feltárásának.



16. ábra

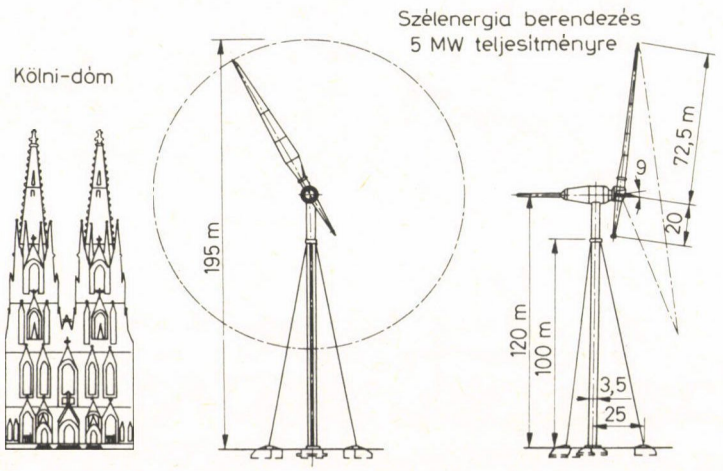
A legfontosabb és legnagyobb megújuló energiaforrás: a Nap. A Földet érő sugárzó napenergiát nemcsak közvetlenül, hanem közvetve is, az atmoszféra-óceán-szárazföld rendszerben előállított más energiaformák segítségével hasznos energiává lehet alakítani. Így hajtja pl. az egyenlítő körüli sokkalta intezívebb besugárzás az egész szélrendszert a pólusok kevesebb besugárzást kapó területei felé. A MBB most egy 5 MW szélerőművet tervez.

A berendezés (18. ábra) egy meglevő hálózatba táplál be energiát és 6 – 20 m/sec szélsebességtartományban dolgozik. Az 5 MW-os névleges teljesítményt kb. 11,3 m/s szélsebesség és kb. 120 m-es agymagasság mellett érhető el. Nagyobb szélsebességektől egészen a berendezés kikapcsolási sebességéig az állandó teljesítmény a lapát szögének állításával biztosítható. A változó szélirányt a rotor automatikusan követi. A csatlakozó generátorrendszert úgy képezték ki, hogy a változó szélerősség és széllökések miatt ingadozó fordulatszám ellenére is a hálózatban az áram a fázisokkal szinkronban táplálódik be. Az észak-német partok mentén várható 8 – 9 m/s-os átlagos szélsebességek mellett egy ilyen berendezés évi 17 – 22 millió KWh energiát termelne. Ezzel minden egyes szélerőmű évi 5500 – 7000 t szén eltüzelését takarítja meg hagyományos hőerőművekben. A berendezést egy lapáttal tervezték. A rotorlapát 70 m hosszú és végpontja 145 m átmérőjű kört ír le. Összehasonlításképpen a kölni dóm magassága 156 m, ez sejteti a berendezés méreteit (19. ábra).



17. ábra

18. ábra



19. ábra

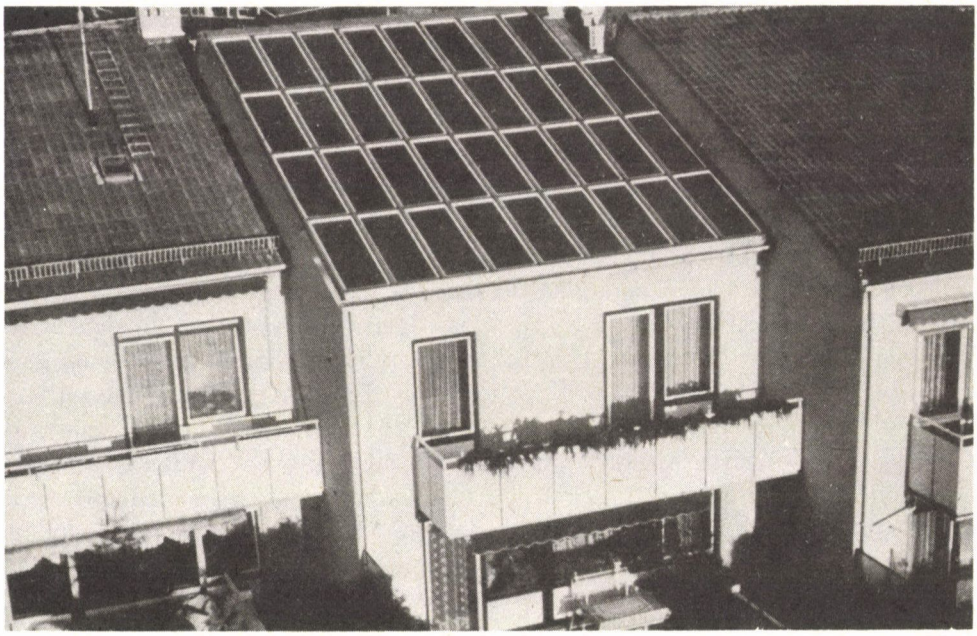
A lapát végpontjának sebessége 18 fordulatszám/perc mellett 140 m/sec. A rotorlapátot szálerősítésű epoxigyantából készítik, réteges eljárással. A szélirányú és torgásirányú hajlítás ellen megfelelően irányított szénszálszerkezet merevít, az elcsavarodást speciális irányítottságú üvegszálszövet akadályozza meg. A lapát magja alaktartó kemény PVC habból készül, erre kerülnek a külső rétegek, és a mag veszi fel a szél tolóerejét is.

A szálerősítésű műanyagok rendkívüli terhelhetősége azzal magyarázható, hogy a szálak és a gyanta kötődése rendkívül erős, ez biztosítja, hogy a terhelések a gyantán keresztül a szálakra adódnak át. A tapadásjavító anyagoknak ezért döntő jelentősége van a szálas műanyagoknál. A szerves és szervetlen fázis kapcsolatait általában fémorganikus kötésekkel biztosítják, így pl. krómkomplexekkel vagy reaktív organofunkciós szilánokkal. Utóbbiak közül a γ-aminopropil-trietoxisziłán különösen hatékony kötőanyagnak bizonyult az üvegszál-epoxigyanta rendszerekben. Hogy a tapadást javító szilánok a kifelé irányított aminocsoportokkal egyenletesen elkeveredjenek és a kívánt irányba orientálódjanak, gondosan kell megválasztani az oldószert, amelyben a szilánok hidrolízise reaktív szilánok képződése közven megy végbe. A tapadásjavító szilán és az üvegszál felülete között a kétfajta szilanolcsoport kondenzációja révén valószínűleg kémiai kötés jön létre, de H-hidakon keresztül kialakuló fizikai kötés lehetősége sem kizárt [11]. Végül az aminocsoport reagál az epoxigyantával, szilárd kötés alakul ki az üvegszál és a gyanta között, amely a rotorlapátok esetében a szükséges torziós szilárdságot biztosítja. A most említett 5 MW berendezés jelenleg tervezés alatt áll. Egy 1 : 3 kicsinyítésű modellberendezés befejezés előtt áll, és a kísérleti üzem rövidesen megindul. Az évi energia-letét kb. 1,3 millió kilowattóra. A kísérleti eredmények az 5 MW nagy berendezés építéséhez szolgáltatnak adatokat.

A kollektor fedőlapok és a kollektor ráma közötti szigetelést gyakran keményebb egykomponensű szilikonkaucsukmasszával oldják meg, mivel a szigetelő anyaggal szemben magasak az UV-sugárzás, vihar- és hőállósági követelmények. Szilikonkaucsuk masszákat hasonló célokra az építőipar már hosszú ideje használ, így ezeknek az anyagoknak a megbízhatóságát a hosszú időtartamú igénybevételeknek adatai már megfelelően igazolták.

A földre sugárzott napenergia közvetve kétféleképpen alakítható, hasznosítható energiává. A termikus energia kihasználása napkollektorok és hőszivattyúk segítségével történhet, az elektromos energia szolárgenerátorok és hőerőgépek segítségével hasznosítható.

Amint azt bevezetésként már fölvázoltam, az energiaszükséglet legjelentősebb részét az NSZK-ban a háztartási szektor számára szükséges alacsony hőmérsékletű hő (Niedertemperaturwärme) jelenti, melynek fedezésére a napenergia termikus felhasználása messzemenően nagyobb jelentőségű, mint az ún. photo-volt-átalakítás elektromos árammá. Melegvíz előállítására vagy fűtési célokra a termikus lapkollektorokat (20. ábra) részesítik előnyben, mert ebben az esetben a diffúz sugárzás is hasznosítható. Az össz-sugárzás egy vagy több átlátszó fedőlapon át az abszorber



20. ábra

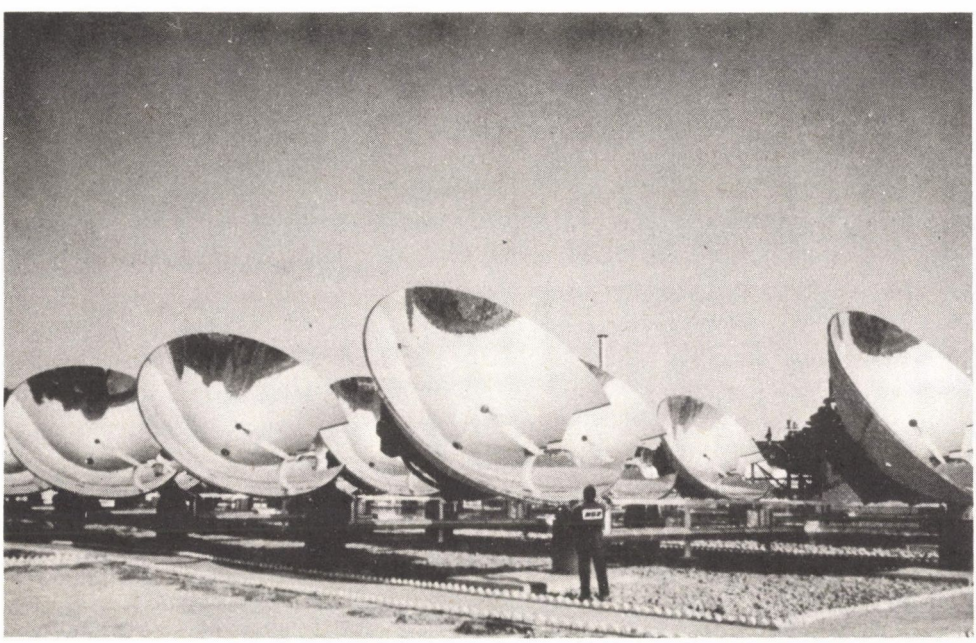
felületére esik, és ott termikus energiává alakul. Egy adott hővezeték segítségével ezt az energiát egy hordozóközegre viszik át, amely a hátoldalon található csőrendszerben áramlik, és egy hőtárolóba vagy a közvetlen felhasználásra szállítható. Hogy a sugárzási és vezetési hőenergia-veszteségeket csökkentsék, az abszorbert a besugárzási oldalon egy vagy több átlátszó fedőlappal fedik le, valamint a hátoldalon és az oldalsó határfelületeken is hőszigetelő elemekkel látják el, amelyeket legtöbbször duroplaszt habanyagból készítenek.

A túlnyomásmentes kollektor-körfolyamatban a hőátvivő közeggel szemben a jó hővezető képességen kívül egyéb követelmények is vannak: csekély oxidálhatóság, a közeg nem támadhatja meg a hagyományos tömítőanyagokat és armatúrákat, csavaros csőkötéseket és szivattyúkat, ne legyen mérgező, és lehetőleg olcsó is legyen. Mind ez ideig fagyállóval adalékolt vizet használtak hőátvivő közegként. A hosszú időtartamú próbák azonban néhány jelentős hátrányt fedtek fel. Így például a fagyálló adalék oxidációs termékei erős korróziót okoztak, és ez jelentősen csökkentette a berendezések élettartamát. A vizes munkaközegek nagy hátránya ezen kívül, hogy 100 °C-on elpárolognak. Ez a jelenség különösen nyáron léphet fel, ha a rendszer hőtárolója a hőtároló közeg (általában víz) gőzképződési határáig van feltöltve, és még további napenergia-fölösleg áll rendelkezésre. A párolgási jelenség, amely nyomásnövekedéssel és az abszorberlemez fokozott korróziójával jár együtt. Ennek elkerülésére egyszerűbb vagy bonyolultabb, de költséges biztonsági berendezések, nyomás- és hőmérséklet-szabályozók, ürítőberendezések stb. szükségesek. Ez ahhoz vezetett, hogy

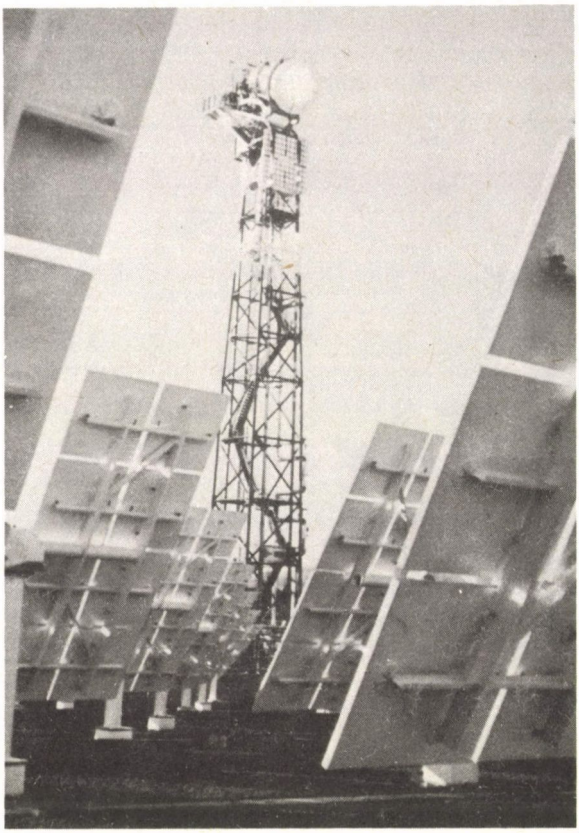
az USA-ban néhány napkollektorokat előállító cég hőátadó közegként alacsony viszkozitású szilikonolajokat használ, jelentősen magasabb áruk ellenére. Az ez ideig rendelkezésre álló kísérleti eredmények is alátámasztják ezt a feltevést, hogy egy ilyen berendezés igen gazdaságos, mert szerkezete egyszerűbb, a fenntartási költségek csökkennek, és az élettartam növekszik.

A sugárzáselnyelés javítására kizárólag fekete elnyelőrétegeket alkalmaznak. A fém alapanyagú elnyelők bevonásánál gondosan kell megválasztani a festékeket, arra is ügyelve, hogy a lakk kötőanyaga hosszú hőterhelés hatására se párologjon el, mert az a kollektor átlátszó külső burkolatán lecsapódva teljesítménycsökkenést okoz. Jól beváltak a beégetéssel felvitt szilikongyanta bázisú lakkok. Ilyen lakkokat alkalmaznak olyan naperőművekben is, ahol a kollektorok koncentrált hőterhelést kapnak, ami jóval nagyobb, mint a síkkolektorok terhelése. Ennél a kollektortípusnál az energiasűrűséget egy paraboloidtükör segítségével növelik oly módon, hogy a közvetlen napsugárzást 200-szoros erősséggel a gyújtópontban szilárdan elhelyezett gömbkollektorra koncentrálják. A kollektorokat számítógép-vezérléssel állítják be a nap állásának megfelelően. A hőátvivő közeg 400 °C fölé is fölmelegszik. A hőenergiát egy hőerőgép alakítja elektromos energiává. Egy ilyen 100 kW-os naperőművet helyeztek üzembe nemrég Kuwaitban kísérleti jelleggel. A kollektormező 56 paraboloidkollektorból áll, tükröző felületük összesen 1000 m^2.

A következő néhány kép (21., 22. és 23. ábra) a Catania közelében egy európai cég által felépített naperőműről próbál benyomást adni. Az erőmű hasonló elven működik, teljesítménye azonban 1 MW.



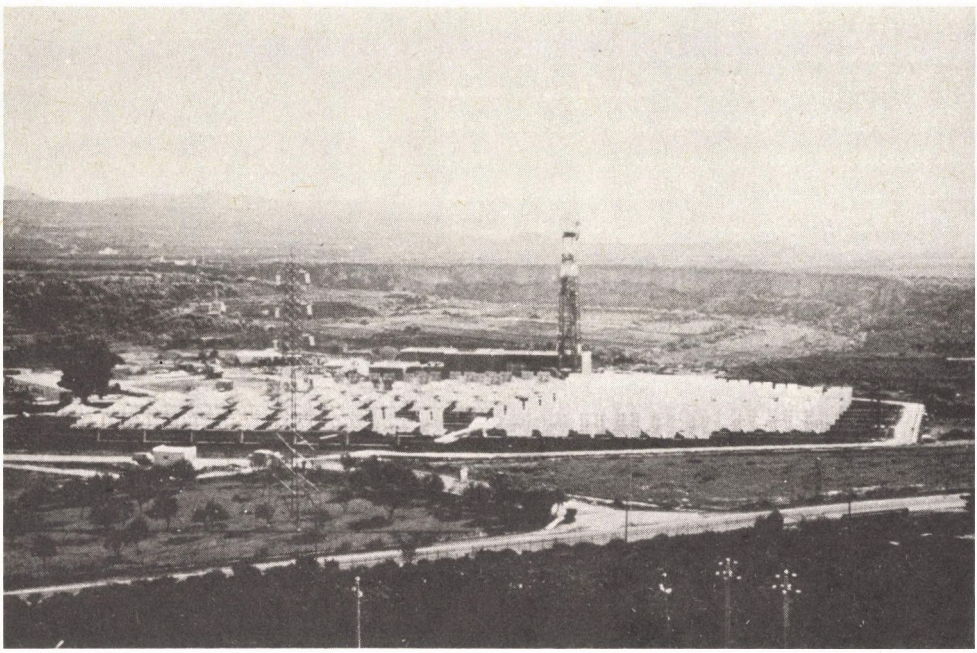
21. ábra



22. ábra

A napenergia fotoelektronos átalakításának mind ez ideig csak az űrhajózásban volt alapvető jelentősége. Az energiacelláknak a hordozó szerkezetre történő felragasztására ragasztóanyagként kizárólag addíciós térhálósodó, nem gázosodó speciális keménységű kétkomponensű szilikonkaucsukokat alkalmaznak. A földi felhasználás egyelőre csak elszigetelt helyen kiépült fogyasztók ellátására szorítkozik, néhány különleges esetben.

Ezek a felhasználások kiterjedhetnek néhány watt teljesítményű adók kiszolgálásától néhány kW-os sivatagi vízszivattyúk ellátásán túl egész faluközösségek több 100 kW teljesítményű ellátásának biztosítására is a fejlődő országokban. A földi napcellák esetében még további intézkedések voltak szükségesek annak érdekében, hogy a félvezetőket és ezek elektromos funkcióit a környezeti ártalmaktól megvédjék. A szolárcellák teljes bevonására eljárást dolgoztak ki, amelynél beágyazómasszaként átlátszó szilikonkaucsukokat alkalmaztak. Annak érdekében, hogy a földi és fotoelektromos szolargenerátorok még szélesebb körben alkalmazhatók legyenek a félvezető anyagok lényeges árcsökkenésére sürgető szükség van.



23. ábra

Az „energia és költségmegtakarítás" témája még hosszú időn át nem fogja aktualitását veszteni. A kiválasztott példák segítségével csak egy képet kívántunk kialakítani arról, hogy a sokoldalú szilikonok milyen széles ipari alkalmazási területen veszik ki részüket ilyen problémák megoldásából.

Összefoglalás

Szerző áttekintést nyújt a világ szilikoniparának kialakulásáról és fejlődéséről napjainkig. Részletesen mutatja be a szilikonok építőipari felhasználási lehetőségeit az energiatakarékosság szempontjából. Tájékoztatást nyújt a tengerjárók korrózióvédelme terén elért eredményekről, a szélerőművek gyártásánál történt alkalmazásról és a szilikonok egyéb felhasználásáról.

Summary

A survey is given of the beginning of the silicone industry of the world and of its development up to the present. The possibilities of the use of silicones in the building industry are presented in detail from the aspect of energy saving. An orientation is given of the results attained in the field of the protection of cruisers against corrosion, of the application in the construction of wind turbines and of other uses of the silicones.

IRODALOM

1. LIEBHOFSKY, HERMANN A.: „Silicones Under The Monogram: A Story of Industrial Research"; John Wiley & Sons: New York, 1978
2. Bundesministerium für Forschung und Technologie: Programm Energieforschung und Energietechnologien 1977—1980
3. OLSSON-JONSSON, AGNETA: „Energibesparing I Befinthiga Flerfamiljihus Genom Byggnadstekniska Atgärder" Rapport BKL 1980: 5, Lunds Tekniska Högskola
4. THOR, K. H.: Kunststoffe im Bau, 16. Jahrgang 1981, Heft 2, S. 63
5. WEBER, HELMUT u. a.: „Thermografie im Bauwesen" Seite 110, Expert Verlag, 7031 Grafenau 1, Württemberg (Deutschland), 1982
6. Regeringes Proposition 1977/78: 76 „Energisparplan för befintlig bebyggelse"
7. TORSTEIN, BRYN: Shipping World and Shipbuilder, Mai 1980, Seite 311
8. TNO, Paint letter, autumn 1980
9. BAUER E. A.: „Elektrizitätswirtschaft" 75. Jahrgang (1976) Heft 8, Seite 3 u ff.
10. COOPER, J.: Modern Plastics International, February, 1979, p. 50
11. WALKER, PETER: Journal of Coatings Technology, Vol. 52, No. 670, November 1980, Seite 49

Fordította:
PÁLOSSY LÁSZLÓNÉ

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 65—83

A CO—H_2 REAKCIÓ MECHANIZMUSA RUTÉNIUM KATALIZÁTORON*

KENZI TAMARU

(Department of Chemistry Faculty of Science the University of Tokyo, Bunkyo-Ku, Tokyo, Japan)

Érkezett: 1981. december 23-án

A heterogén katalitikus reakciók mechanizmusának felderítése fontos, de nem könnyű feladat. A mechanizmusok tisztázásakor, ill. azok egyes szakaszaiban különböző sémákat javasolnak, melyek olykor puszta feltevések, míg más esetben már jóval valószínűbbek, és néhányszor kísérletileg is megalapozottak.

Mivel a heterogén katalitikus rendszer a reagáló anyagokból és a katalizátorból áll, az egyik megközelítési mód a reagáló anyagok és a reakciótermékek kölcsönhatásának vizsgálata a katalizátor felületével; azaz a kemiszorpció tanulmányozása. Más megközelítési mód a kinetikus vizsgálat, amelynél a reagáló anyagok és a termékek koncentrációjának változását figyelik az idő függvényében.

Annak érdekében, hogy további, mélyebb betekintést kapjunk a katalitikus reakciók mechanizmusáról, a reagáló anyag/katalizátor rendszer a reagáló anyagok oldaláról jelzett vegyületekkel, a katalizátor oldaláról pedig jól definiált felületek felhasználásával tanulmányozható. Ilymódon olyan felületeket vizsgálnak, amelyeken a lépcsők és a teraszok sűrűsége ismert, vagy amelyek jellegzetes elektronszerkezettel rendelkeznek.

A fenti megközelítések mindegyike a katalizátort „fekete dobozként" kezeli — a reakcióban csak a belépés és kilépés helyét tanulmányozzák. Mivel a „fekete doboz" belsejét nem vizsgálják, más szóval a katalizátort nem tanulmányozzák a katalitikus reakció folyamán, sok vitatott, alapvető probléma marad megoldatlanul.

A katalitikus reakció körülményei között a reagáló anyagok, termékek, köztitermékek, rendszerint adszorbeált állapotban vannak a katalizátor felületén. Ezek adszorpciója nem tanulmányozható külön mérésekben mindegyik reagáló anyagra nézve, a katalitikus felületi helyek tulajdonságait pedig ezen adszorbeált anyagok jelentékeny mértékben befolyásolják. Még ha bizonyos anyagokat a katalizátor felületén a katalitikus reakció körülményei között meg is figyeltek, ez nem jelenti azt, hogy ezek a reakció köztitermékei, sem azt, hogy a legnagyobb mennyiségben adszorbeált anyagfajta szükségszerűen az adott reakció köztiterméke.

A mechanizmus értelmezésében ily módon a vizsgálandó paraméterek legfontosabbjai a működő állapotban levő katalizátor felületének sajátosságai. Vizsgálnunk

* 1981. szeptember 8-án a Kémiai Tudományok Osztályának ülésén elhangzott előadás.

kellene minden egyes felületi anyagfajta adszorbeált mennyiségét, természetét és szerkezetét, továbbá minden egyes felületi anyagfajta dinamikus viselkedését össze kellene hasonlítanunk a bruttó reakció sebességével.

A felületi anyagfajtáknak néhány évvel ezelőtt kezdeményezett ilyen dinamikus kezelése hatékonynak bizonyult egyszerű mechanizmusok felderítésében a reakcióutak terminológiáját alkalmazva[1].

A jelen munka célja, hogy olyan komplex reakciórendszert kíséreljünk meg felderíteni, amely — bár már sokan tanulmányozták különböző módszerekkel — még mindig vitatott. Ilyen reakció a szén-monoxid hidrogénezés átmenetifém-katalizátorokon.

A szénhidrogének katalitikus szintézisét szén-monoxid és hidrogén elegyéből valóban sokat tanulmányozták. E reakció nemcsak érdekes, hanem igen fontos is, mivel ez a reakció vezet a széntől a szintetikus motorhajtó anyagokhoz.

A szén-monoxid hidrogénezésének mechanizmusát fémeken különböző módszerekkel széles körben tanulmányozták. Ilyen technikák voltak: kinetikus izotópos módszer, amely elsősorban a kinetikus izotópeffektusra épül, valamint infravörös spektroszkópia. Azonban még mindig sok bizonytalanság található a reakció mechanizmusában. Pl. 5 évvel ezelőtt még a legtöbb szerző a reakció köztitermékének a felületen adszorbeálódott CH_2O-t tekintette és így egy reakciót pl. a következő sémával írták le:

$$CO(g) = CO(ads),\ H_2(g) = H_2(ads)$$

$$CO(ads) + H_2(ads) = CHOH(ads)$$

$$CHOH(ads) + \left(\frac{y}{2}\right) H_2(ads) = CH_y(ads) + H_2O(g)$$

$$CH_y(ads) + H_2(ads) \rightarrow CH_4(g)$$

$$nCH_y(ads) + H_2(ads) \rightarrow \text{magasabb szénhidrogének}$$

1. Séma

A fenti séma alapján képzelték el a reakciót Ni, Fe és Ru fémeken, különböző — sajnos többségében közvetett — bizonyítékok alapján.

Másrészt egyre nyilvánvalóbbá válik, hogy a szintézis reakciót a CO molekula disszociatív adszorpciója indíthatja és a következő lépésben az így képződött felületi szén hidrogéneződik. Ebben az esetben a reakció adszorbeálódott köztiterméke, mint azt a 2. séma is mutatja, nem oxigéntartalmú.

$$CO(g) = CO(ads),\ H_2(g) = H_2(ads)$$

$$CO(ads) = C(ads) + O(ads)$$

$$O(ads) + CO(ads) = CO_2(g)$$

$$O(ads) + H_2(ads) = H_2O(g)$$

$$C(ads) + 2\ H_2(ads) = CH_4(g)$$

$$C(ads) + \frac{y}{2} H_2(ads) = CH_y(ads) \rightarrow \text{magasabb szénhidrogének}$$

2. Séma

A bruttó reakció sebességmeghatározó lépésének VANNICE például a $CH_2O(ads)$ hidrogénezését tekintette, amely a CO kötés hasítását végzi, míg mások szerint a sebességmeghatározó lépés a CO molekula disszociatív adszorpciója volt. Mint harmadik lehetőség, a felületi C-atomok, ill. a szénhidrogének ($CH_y(ads)$) hidrogénezése tekinthető sebességmeghatározó folyamatnak. E szerint tehát az utóbbi öt évben a legtöbb olyan lépést, amelyben a felületi szén szerepel, sebességmeghatározó lépésnek tételezték fel különböző szerzők.

A kinetikus izotópeffektust illetően SAKHAROFF és DOKUKINA [2] megállapították, hogy a CO molekula Co-katalizátoron deutériummal gyorsabban reagál, mint hidrogénnel. MURAKAMI és mások [3] ugyanezt találták Ni-katalizátoron. Másrészt DALLA BETTA és SHELEF [4] nem talált kinetikus izotópeffektust a fenti reakcióban. Annak ellenére, hogy számos, alapvető jelentőségű vizsgálatot végeztek eddig a CO hidrogénezésére vonatkozóan, még sok nyitott kérdés van a fenti reakció mechanizmusában a sebességmeghatározó lépést, a reakció köztitermékét, a láncnövekedés mechanizmusát stb. tekintve.

Az utóbbi években azonban e reakció mechanizmusának megértésében sok új eredmény született, jó példát szolgáltatva arra, hogyan lehet a heterogén katalitikus folyamatok mechanizmusát a reakció körülményei között tisztázni.

A CO—H_2 reakció kinetikai adatainak összefoglalását különböző fémkatalizátorokon az 1. táblázat adja meg [5].

A kinetikus viselkedés általános jellemzője, hogy a reakció rendűsége hidrogénre nézve pozitív, szén-monoxidra nézve azonban sok esetben negatív. Ez azt mutatja, hogy a szén-monoxid molekula a katalizátor felületén erősen adszorbeálódik az aktív

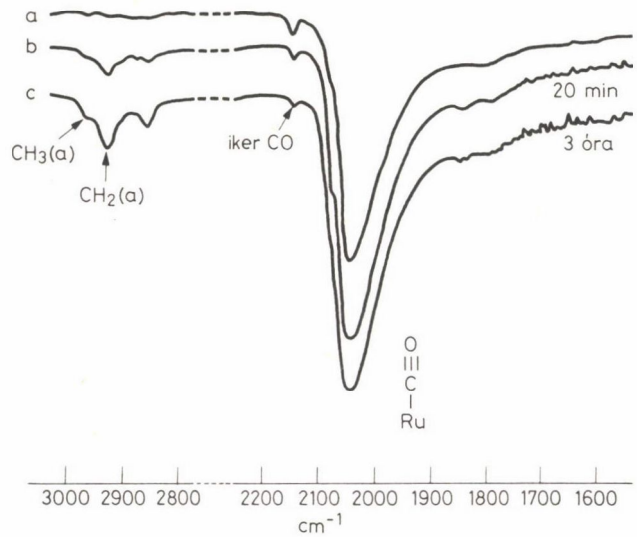
1. táblázat

$CO + H_2$ reakció kinetikája hordozós fémeken [5]

Katalizátor	R_{CH_4}	E, kJ/mol	X	Y	$A \frac{\text{molekula}}{\text{aktívhely} \cdot \text{sec}}$
5% Ru/Al_2O_3	181	101	1,6	−0,6	$5{,}7 \times 10^8$
15% Fe/Al_2O_3	57	89	1,1	−0,05	$2{,}2 \times 10^7$
5% Ni/Al_2O_3	32	105	0,77	−0,31	$2{,}3 \times 10^8$
2% Co/Al_2O_3	20	113	1,22	−0,48	$9{,}0 \times 10^8$
1% Rh/Al_2O_3	13	100	1,04	−0,20	$5{,}2 \times 10^7$

$R_{CH_4} = A\, e^{-E/RT} P_{H_2}^X\, P_{CO}^Y$ (átalakulási szám, 548 K)

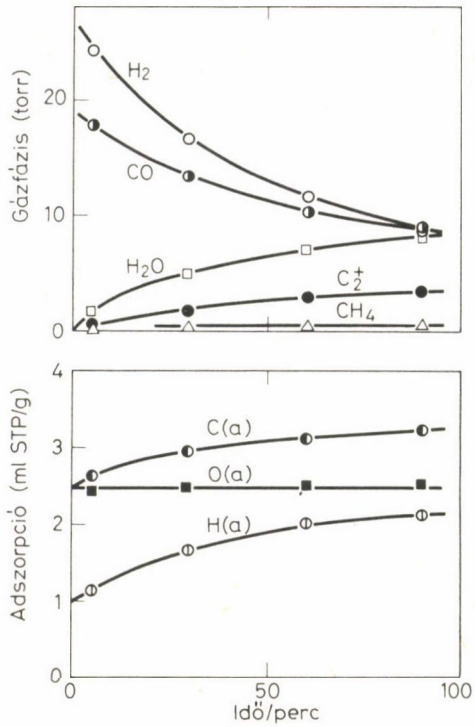
helyeken a reakcióban, azaz a bruttó reakciót az adszorbeált szén-monoxid gátolja. Az 1. ábra a katalizátor infravörös spektrumát mutatja a Ru/SiO_2 katalizátoron lejátszódó reakcióban. A lineáris formában adszorbeált szén-monoxid intenzív sávjai látszanak az ábrán, bizonyos szénhidrogén sávokkal együtt, amelyeknek az intenzitása az idővel növekszik.



1. ábra. Ru/SiO_2 katalizátoron adszorbeált felületi termékek infravörös spektruma H_2+CO reakcióban, 420 K hőmérsékleten

A katalizátor felületén történt adszorpciót anyagmérleg alapján volumetrikus módszerrel is vizsgálták zárt cirkulációs rendszerben. Amint az a 2. ábrából látható, a C, O és H elemek katalizátor felületén adszorbeált mennyiségei kiszámíthatók. Az adszorbeált oxigén mennyisége állandó, míg a hidrogén és a szén mennyisége az idő függvényében növekszik, ami azt mutatja, hogy a felületi szénhidrogének felhalmozódnak a katalizátoron. Ezt már infravörös spektroszkópiával is megfigyelték. Az adszorbeált oxigén és szén mennyisége a reakció kezdetén ekvivalens. Ez a szén-monoxid gyors adszorpciójára utal, — ez már infravörös spektroszkópiai vizsgálatokból szintén kiderült. Ha feltételezzük, hogy a molekuláris formában adszorbeált szén-monoxid okozza az oxigéntartalmú felületi anyagfajták állandó mennyiségű adszorpcióját, akkor ennek mennyiségét meg is becsülhetjük. Ezt a 2. táblázat mutatja.

Vizsgáltuk a molekuláris formában adszorbeált szén-monoxid mennyiségét a katalizátor felületén a gázfázis és az adszorbeált állapot közötti CO izotópcsere reakcióban is, mivel az adszorbeált jelzett szén-monoxid gyorsan és teljes mértékben kicserélhető a gázfázisban levő nem-jelzett szén-monoxiddal.



2. ábra. CO + H_2 reakció Ru/SiO_2 katalizátoron 420 K hőmérsékleten

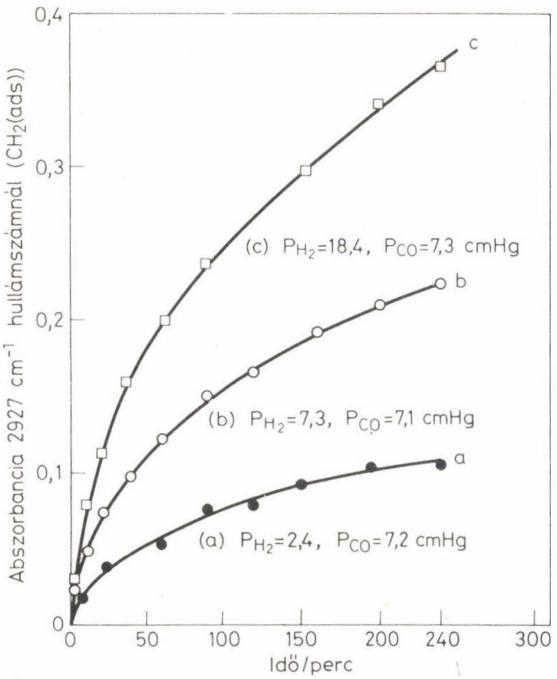
2. táblázat

Az adszorbeált CO molekulák mennyisége CO + H_2 reakció folyamán Ru katalizátoron (ml-STP/g katalizátor)

	Adszorpciós mérések alapján	Izotópcsere reakcióban
5% Ru/SiO_2	3,2 ± 0,2	3,2 ± 0,1
Ru-korom	3,3 ± 0,2	3,3 ± 0,3

A térfogatos és az infravörös vizsgálatokból adódó érdekes következtetés, hogy a felületen maradt oxigén kizárólag szén-monoxid formájában van, valamint az, hogy az idő függvényében a szénhidrogének felhalmozódnak. Lényeges megállapítás még az is, hogy az adszorbeált szén-monoxid mennyisége a katalizátor felületén majdnem változatlan, még akkor is, ha a szénatomok száma szénhidrogénekben összemérhetővé válik az adszorbeált szén-monoxid molekulákban levő szénatomok számával.

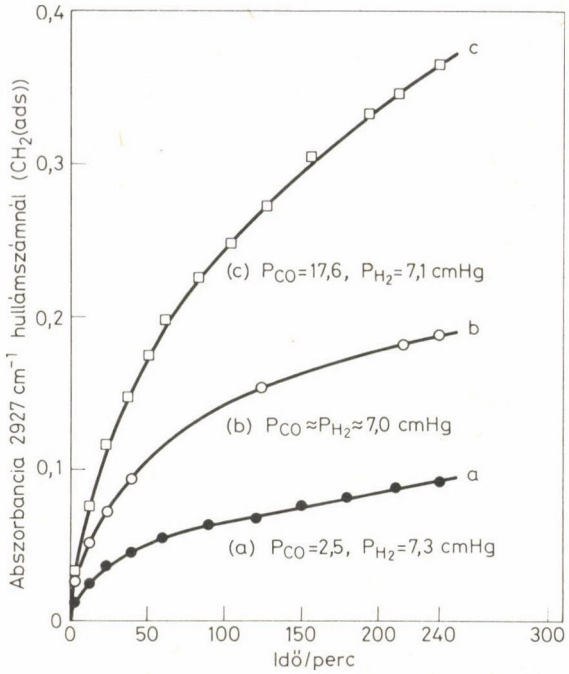
A felületi szénhidrogének felhalmozódásának sebességét infravörös technikával is vizsgáltuk. Ez azt mutatta, mint a 3. és 4. ábrából is látható, hogy a reakció rendűsége 0,7—0,8 a hidrogén, és 0,3—0,7 a szén-monoxid nyomására nézve. Érdekes megjegyezni, hogy a szén-monoxid nyomásának pozitív kitevője szerint változik a sebesség, míg a bruttó reakcióban ez az érték negatív, amint azt már korábban említettük.



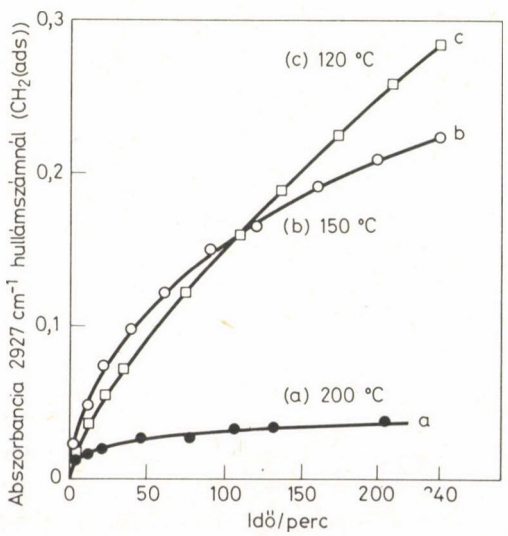
3. ábra. CH_2(ads) felületi termék képződésének sebessége Ru/SiO_2 katalizátoron különböző nyomású hidrogéngáz jelenlétében, hőmérséklet 420 ± 5 K, abs = 0,1 megfelel 0,9 ml STP/g

Az adszorbeált szénhidrogének felhalmozódásának sebességét a hőmérséklet függvényében is tanulmányoztuk, ezt az 5. ábra mutatja. Világosan látszik, hogy magasabb hőmérsékleteken a felhalmozódott szénhidrogének mennyisége növekszik, míg magasabb hőmérsékleteken csökken. Következésképpen a reakciókörülmények megfelelnek egymásnak 420 K-en és atmoszferikus nyomáson, ill. nagyobb nyomáson és hőmérsékleten — amelyen a Fischer—Tropsch szintézist végzik a gyakorlatban.

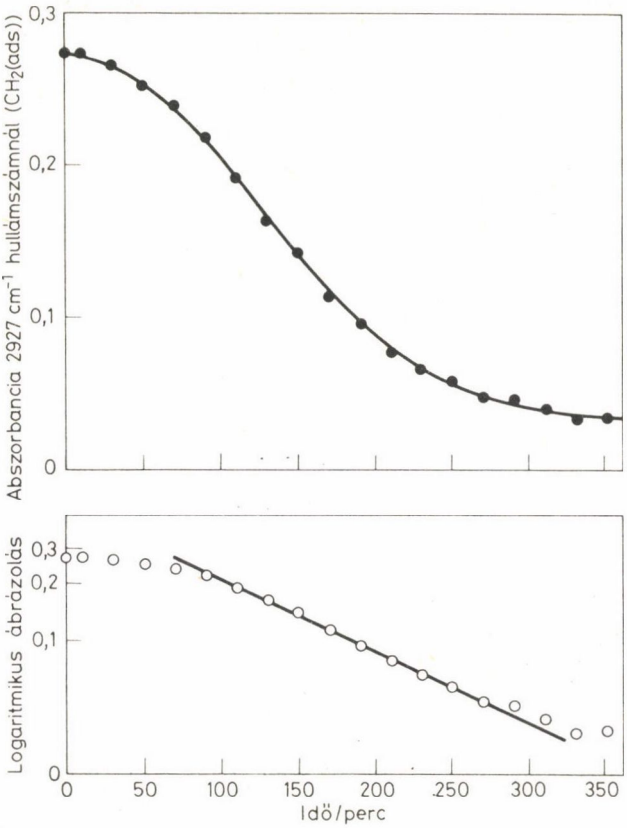
Miután a szénhidrogének felhalmozódtak a Ru/SiO_2 katalizátoron 370 K hőmérsékleten, a szén-monoxid + hidrogén keveréket hidrogénnel helyettesítettük. Az eredményeket a 6. ábra mutatja. A felületi szénhidrogének mennyisége elsőrendű kinetika szerint csökkent az időben, a reakció terméke az esetben túlnyomórészben metán volt, és csak kis mennyiségű nagyobb szénatomszámú szénhidrogén képződött. Előzőleg a felület legnagyobb részét szén-monoxid borította, a hidrogénezés folyamán



4. ábra. CH_2(ads) felületi termék képződési sebessége Ru/SiO_2 katalizátoron különböző nyomású CO gáz jelenlétében, hőmérséklet $420 \pm K$, abs = 0,1 megfelel 0,9 ml STP/g



5. ábra. CH_2(ads) felületi termék képződési sebessége Ru/SiO_2 katalizátoron különböző hőmérsékletnél, nyomás: $P_{H_2} = P_{CO} = 70$ torr, abs = 0,1 megfelel 0,9 ml STP/g

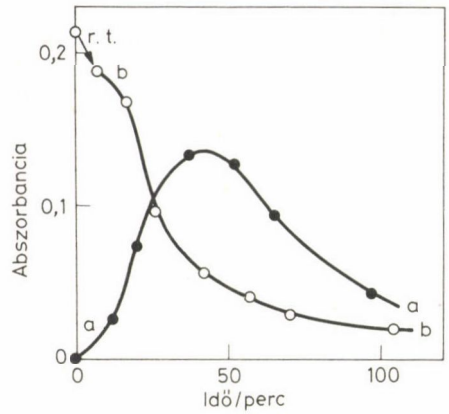


6. ábra. H_2+CO reakcióban Ru/SiO_2 katalizátoron képződött CH_2(ads) és CH_3(ads) felületi termék hidrogénezése, $T=375\pm4$ K, $P_{H_2}=48$ torr, abs = 0,1 megfelel 2—3 ml STP/g

ennek mennyisége sokkal lassabban csökkent, mint a szénhidrogén mennyisége; magasabb hőmérsékleten, pl. 420 K-en, a szénhidrogének túlnyomó része eltűnt a felületről néhány perc alatt, míg az adszorbeált szén-monoxid csak egy óra múlva tűnt el teljesen. Ez azt mutatja, hogy a katalizátor felületén levő szénhidrogének sokkal reakcióképesebbek, mint az adszorbeált szén-monoxid.

Amikor a felületi szénhidrogének hidrogénezését deutérium jelenlétében végeztük, a hidrogén-deutérium kicserélődési reakció is viszonylag nagy sebességgel játszódott le. Érdekes megfigyelés, hogy a reakciótermékek deutériumtartalma pontosan azonos a hidrogén gáz deutériumtartalmával, és nem azonos az adszorbeált szénhidrogének deutériumtartalmával. Ebben az esetben ugyanis a felületi szénhidrogének cserélik hidrogénatomjaikat, azonban a reakció termékek a környező hidrogéngázban levő deutérium mennyiségével azonos deutériumot tartalmaznak.

A reakció stacionáris szakaszában a $CO+D_2$ keveréket hidrogénnel helyettesítettük. Ekkor a katalizátoron levő szénhidrogének CD_2(ads), CD_3(ads) csúcsait a megfelelő hidrogénezett komponensek csúcsai váltották fel, mint ez a 7. ábrán látható.



7. ábra. $D_2 + CO$ reakcióban Ru/SiO_2 katalizátoron képződött CD_2(ads), CD_3(ads) reakciója hidrogénnel $T = 388 \pm 3$ K, $P_{H_2} = 50$ torr, (a) abs = 2927 cm^{-1} hullámszánál (CH_2(abs)), (b) abs = 2198 cm^{-1} hullámszámnál (CD_2(ads))

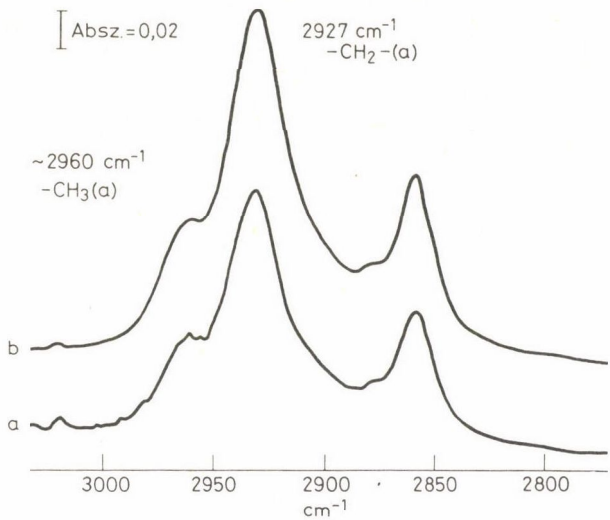
A Fischer—Tropsch reakcióban túlnyomóan egyenesláncú szénhidrogének képződnek. A felületen felhalmozódott szénhidrogének Fourier transzformált infravörös spektrumát vettük fel, hogy a CH_2(ads) és a CH_3(ads) mennyiségeket megbecsüljük. Ezen két komponens arányából az egyenesláncú szénhidrogének átlagos lánchosszát kiszámíthatjuk. A CH_2(ads) és a CH_3(ads) sávok frekvenciái a felhalmozódott szénhidrogénekben pontosan megegyeznek azokkal, amelyeket folyékony alifás szénhidrogénekben mérhetünk. Ennek megfelelően megállapíthatjuk, hogy a katalizátoron felhalmozott szénhidrogének szerkezete hasonló a folyékony alifás szénhidrogénekéhez.

A CH_2(ads) (2927 cm^{-1}) és a CH_3(ads) (2960 cm^{-1}) sávok területét meghatároztuk (lásd 8. ábra). A folyékony szénhidrogének metil- és metiléncsoportjainak infravörös sávjait véve figyelembe, a felületi szénhidrogén láncok átlagos hosszát kiszámíthatjuk.

A 3. táblázat mutatja a CH_2(ads) és a CH_3(ads) becsült mennyiségeit különböző körülmények között végrehajtott reakciók után, szobahőmérsékleten történő mérésnél, ml STP/g egységben.

A táblázat mutatja, hogy az átlagos lánchossz (CH_2/CH_3 arány) 420 K hőmérsékleten az idő függvényében növekszik. A rendszer szivatása és a szénhidrogének hidrogénezése is az egyenesláncú szénhidrogének darabolódásához vezet inkább, mint a láncok számának csökkenéséhez.

A teljes felület aktív helyeinek csak egy korlátozott részén növekednek a szénhidrogének, és képeznek egyenes láncokat, mint ezt a 4. táblázat mutatja. Ez az oka annak, hogy az adszorbeált CO molekulák mennyisége a teljes felületre vonatkoztatva majdnem változatlan, még akkor is, ha a szénhidrogének felhalmozódása összemérhető az adszorbeált szén-monoxid mennyiségével.



8. ábra. H_2+CO reakcióban Ru/SiO_2 katalizátoron képződött CH_2(ads), CH_3(ads) felületi termékek infravörös spectruma. (a) H_2+CO reakció 1 óra után; (b) H_2+CO reakció 3,5 óra után, $P_{H_2}=P_{CO}=70$ torr

3. táblázat

CH_2(ads) és CH_3(ads) becsült értékei az infravörös adszorpciós sáv integrált intezitás értékei alapján felvéve a reakció után szobahőmérsékleten, ml STP/g egységben ($P_{CO}=P_{H_2}=10$ kPa)

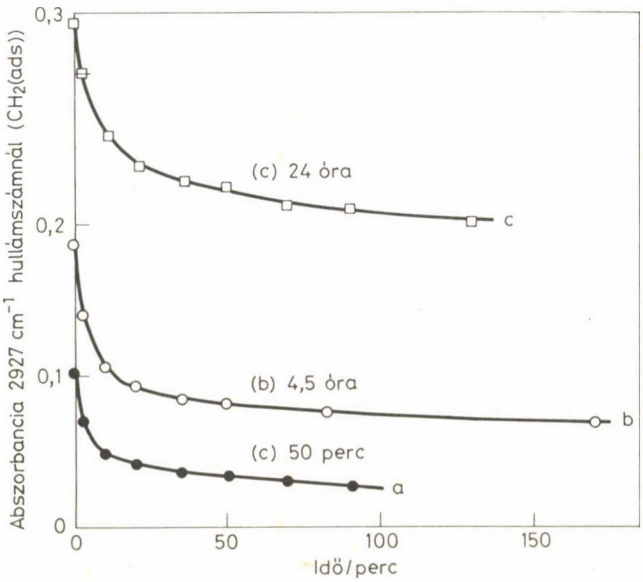
	—CH_3	=CH_2	CH_2/CH_3
1. a) H_2+CO 420 K, 3 perc	0,004	0,016	kb. 4
b) 1 óra	0,005	0,107	kb. 20
c) 3,5 óra	0,007	0,192	kb. 30
d) szivatás 420 K-en, 75 perc	0,005	0,114	kb. 20
e) hidrogénezés 420 K-en, 10 perc	0,007	0,024	kb. 4
2. H_2+CO 470 K, 3,5 óra	0,005	0,036	kb. 7

4. táblázat

A szénhidrogén láncok mennyiségének vizsgálata (Ru/SiO_2, 420 K)

C_mH_n(ads) szénatomjainak mennyisége	1,5 – 3 ml STP/g
C_mH_n(ads) átlagos lánchossza infravörös spektroszkópiával meghatározva	20 – 30
a szénhidrogén láncok száma	0,05 – 0,15 ml STP/g
CO(ads) mennyiség	2,7 ml STP/g
a felületi aktívhelyek %-a, amelyen láncnövekedés történik	2 – 5%

A következőkben a szivatás hatását vizsgáltuk; miután 420 K hőmérsékleten a CO—H_2 reakcióban a szénhidrogének felhalmozódtak, a katalizátort szivattuk. Érdekes, hogy a felhalmozódott szénhidrogének mennyisége gyorsan csökken egy határértékig, amint ezt a 9. ábra mutatja. Először azt gondoltuk, hogy a szivatásnál a szénhidrogének deszorbeálódnak, azonban amikor összegyűjtöttük és analizáltuk a deszorbeálódott gázt, azt találtuk, hogy ez főképp szén-monoxid és hidrogén, valamint elhanyagolható mennyiségű szénhidrogén, amint ezt az 5. táblázat mutatja.



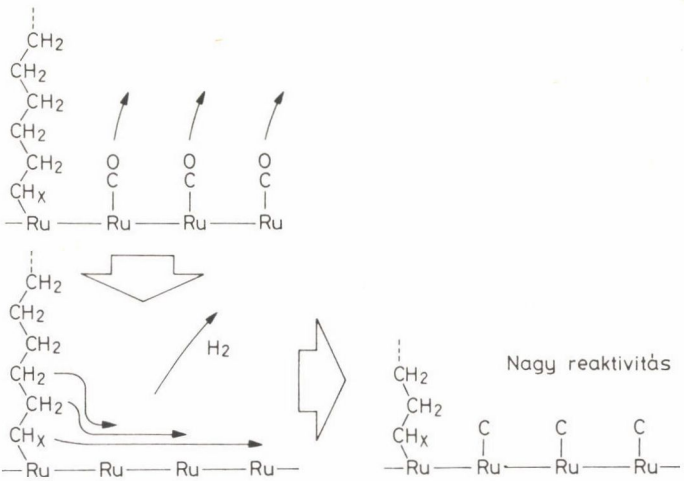
9. ábra. CH_2(ads) felületi termék csökkenése 420 ± 5 K hőmérsékleten Ru/SiO_2 katalizátoron $H_2 + CO$ reakció után történő szivatásnál. A reakció feltételei: $T = 420 \pm 5$ K, $P_{H_2} = P_{CO} = 70$ torr, abs = 0,1 megfelel 0,9 ml STP/g

5. táblázat

Szénhidrogénláncok és CO(ads) változása szivatásnál
(420 K, a szivatás 1 óráig történt)

		ml STP/g	
		infravörös mérés	volumetrikus
Adszorbeált	Szénhidrogén(ads)	2	1,5
	CO(ads)	3	2,4
– szivatás			
Deszorbeált	Szénhidrogén	0,8	0,01
vagy	CO	1	0,55
eltűnt	H_2	–	0,43

A fenti eredmények szerint a katalizátor felületén adszorbeált szénhidrogén olyan felületi anyagfajtává válik, amely infravörös spektroszkópiával nem észlelhető, míg a szénhidrogénlánc rövidebbé válik és a láncok száma majdnem változatlan marad a korábban említett infravörös mérések alapján. Ésszerű tehát az a következtetés, hogy széndepozitum és hidrogénmolekula képződésével dehidrogénezés játszódik le azokon a szabad fémfelületeken, ahonnan a szén-monoxid már deszorbeálódott, amint ezt a 10. ábra mutatja.



10. ábra. Felületi szénhidrogének változása szivatásnál

Az így képződött szén a szén-monoxid deszorpció által üresen hagyott helyeken szétterül, hidrogén jelenlétében metánná hidrogénezhető, ill. kis mennyiségben nagyobb szénatomszámú szénhidrogénekké még szobahőmérsékleten is. Ez jól mutatja, hogy a felületi szén köztitermék igen reakcióképes, és részt vehet nemcsak láncnövekedésben, hanem a metánképződésben is.

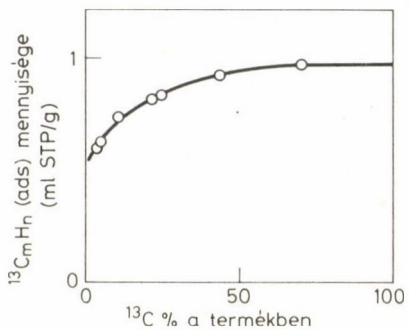
Megemlítjük, hogy a felületi szén hidrogénezése folyamán a felhalmozódott szénhidrogén mennyisége bizonyos mértékben szintén növekszik, amelyet infravörös technikával megfigyeltünk. A felületi szén hidrogénezése szobahőmérsékleten szén-monoxid gáz jelenlétében nem megy végbe; a szén-monoxid a hidrogénezést jelentős mértékben gátolja.

Az előzőek világosan mutatják, hogy a katalizátor felületének tulajdonságait a szén-monoxid gáz jelenléte jelentős mértékben megváltoztatja. Ezt a megállapítást a szén-monoxid nyomás negatív kitevője is igazolja a bruttó reakcióban. A szén-monoxid jelenlétének másik megemlítendő hatása a következő: Amikor alkán, mint pl. propán és hidrogén halad keresztül 420 K hőmérsékleten Ru/SiO_2 katalizátoron, a propán teljes hidrogenolízise gyorsabban bekövetkezik metánképződés kíséretében. Ha azonban a reakciót szén-monoxid jelenlétében hajtjuk végre, hidrogenolízis nem

történik. Továbbá, nem játszódik le hidrogén-deutérium csere az alkán molekula hidrogénatomjai és a molekuláris hidrogén között.

Az előzőek alapján érthető, hogy a szén-monoxid jelentősen befolyásolja a katalizátor viselkedését. A katalizátor felületének viselkedése összekapcsolható a reakció mechanizmusának felderítésével, amelyek mindig a reakció körülményei között kell megtörténni.

A következő fontos tanulmányozandó kérdés a felhalmozódott szénhidrogének szerepe a bruttó reakcióban. Ennek megoldása érdekében szén-monoxidként ^{13}CO-t alkalmaztunk. Miután ^{13}C-szénhidrogének már képződtek a ^{13}CO és hidrogén reakciójában, a ^{13}CO-ot ^{12}CO-dal helyettesítettük. Az adszorbeált és gázfázisú szénmonoxid között gyors izotópcsere történt; az ezutáni reakcióban képződött szénhidrogén termékekben analizáltuk a ^{13}C tartalmat. Az eredményeket a 11. ábrán mutatjuk be.



11. ábra. 5% Ru/SiO_2 katalizátoron 420 K hőmérsékleten felhalmozódott $13C_mH_n$(ads) reakciója $^{12}CO + H_2$ keverékkel

Jól látható, hogy a reakciótermékek ^{13}C tartalma csökken az idővel, azonban extrapolálható a kezdeti 100%-os értékhez. Ha a ^{13}C tartalmat megvizsgáltuk az egyes reakciótermékekben, akkor azonos tendenciát figyelhettünk meg a különböző szénatomszámú szénhidrogén termékekben. Megmutatkozik, hogy a felhalmozódott szénhidrogének legalább egy része úgy viselkedik, mintha a reakció köztiterméke lenne, amelyen keresztül a reakciótermékek képződnek. Az is látható, hogy a termékmolekulák mindegyike közös építőelemből képződik. Amint a ^{13}C szénhidrogéneket a felületről lesöpörjük, a reakciótermékekben a ^{13}C keveredik ^{12}C-nel, de még hosszú reakcióidő után is jelentős mennyiségű ^{13}C szénhidrogén marad változatlanul a felületen. Ez úgy értelmezhető — mivel szénhidrogénláncok a felületnek csak korlátozott részén vannak —, hogy a láncok felső része nem cserélődik, és csak a lánc alsó része vesz részt a kicserélődési reakcióban.

A katalizátor felületén felhalmozódott szénhidrogének tulajdonságait már tanulmányozták korábban infravörös technikával. KING feltételezte [6], hogy az

infravörös spektroszkópiával észlelt szénhidrogének olyan reakciótermékek lehetnek, amelyek a katalizátor hordozóján adszorbeálódnak és nem a fém felületén. Másrészt BELL azt találta [7], hogy a szénhidrogének a fém felületén maradnak. Kísérleteinkben ezt a kérdést gondosan megvizsgáltuk, és a következő indokok alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a szénhidrogének valóban a fém felületén adszorbeálódnak:

1. A szénhidrogének a CO + hidrogén reakcióban nemcsak Ru/SiO_2 katalizátoron, hanem Ru-korom katalizátoron is felhalmozódnak, — bár hordozó nincs jelen. A felhalmozódás folyamán a szénhidrogénláncok száma közelítőleg azonos marad.

2. A felhalmozódott szénhidrogének képződésének kinetikája különbözik a bruttó reakció kinetikájától. Ez azt mutatja, hogy a felületi szénhidrogének nincsenek közvetlen kapcsolatban a bruttó reakció termékeivel.

3. A katalizátor szivatásánál szén-monoxid és hidrogén deszorbeálódott, szénhidrogének alig deszorbeálódnak.

4. A deutériummal és ^{13}CO-dal lejátszódó izotópcsere a felületi szénhidrogének nagy reakcióképességére utal.

A következő megvizsgálandó probléma a szén-monoxid disszociatív adszorpciójánál keletkező felületi szén szerepe.

WENTRECEK, WOOD és WISE [8] impulzustechnikával tanulmányozták a CO molekulából felületre került szén szerepét; CO impulzusokat engedtek keresztül magas hőmérsékleten tiszta Ni katalizátoron, és így a Boudouart-reakció ($2CO = C + CO_2$) útján ismert mennyiségű szenet vittek fel a katalizátor felületére. Ezekután hidrogén impulzusokat engedtek a Ni felületére, amelyet a C(ads) és CO(ads) komponensek különböző arányokban borítottak. Azt találták, hogy a keletkező metán mennyisége közel azonos a karbid formában levő szén mennyiségével, ami azt mutatja, hogy ez a szénfajta és nem a szén-monoxid alakul át szénhidrogénekké. Ez a felületi karbid nagy reakcióképességére utal.

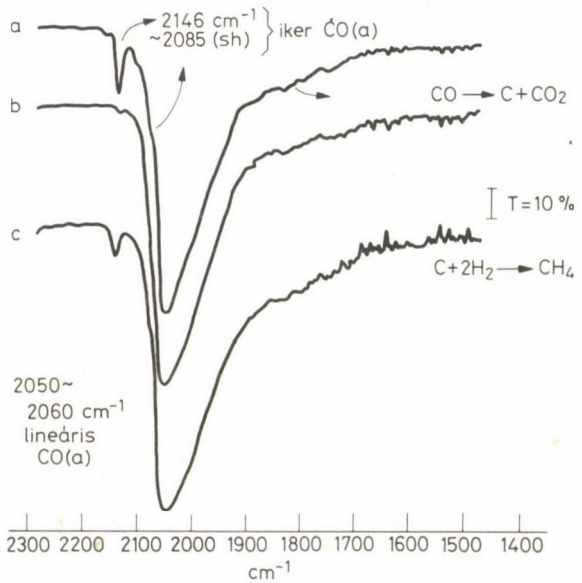
ARAKI és PONEC megfigyelték [9], amikor $CO + H_2$ keveréket vezettek tiszta Ni felületre, hogy a szén-monoxid képződése vagy a felületi szén lerakódása a CO diszproporcionálódás útján megelőzi a metánképződést a reakció kezdetén. Végeztek kísérletet jelzett szénnel is. Először ^{13}C-atomokat vittek fel a felületre ^{13}CO diszproporcionálódásával, majd a ^{13}C-nel borított katalizátorhoz CO + hidrogén keveréket engedtek. A reakció kezdetén képződött metán jelentős részben $^{13}CH_4$ molekulákat tartalmazott, ami szintén arra utal, hogy a metán felületi szénen keresztül képződik.

BILOEN, HELLE és SACHTLER hasonló kísérleteket végeztek különböző szénatomszámú reakciótermékekre [10].

Megjegyezzük, hogy a ^{13}C tartalmú komponensek eloszlása a nagyobb szénatomszámú szénhidrogén termék molekulák mindegyikében is azt mutatja, hogy a metán és a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének azonos építőelemből képződnek. A CO molekula gyorsan disszociál, és CH_y(ads) komponenssé hidrogéneződik; és ez a különböző szénatomszámú reakciótermékek mindegyikének építőeleme.

Jelen munka során szintén végeztünk hasonló kísérletet. ^{13}C felvitele után ^{12}CO és hidrogén elegyét vezettük át a katalizátoron, miközben időről időre vizsgáltuk a képződő szénhidrogének ^{13}C tartalmát. A kezdeti reakciótermékek 100%-ban tartalmaztak ^{13}C-t. Ez jól mutatja, hogy a felületi szén túlnyomórészt metánná és nagyobb szénhidrogénekké hidrogénezhető, továbbá azt is jelzi, hogy létezik olyan út is, amelyben nemcsak metán, hanem nagyobb molekulasúlyú szénhidrogének is képződnek a felületi szén hidrogénezése révén. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a láncnövekedés a CO beékelődése nélkül is lejátszódhat, ui., ha ilyen történne, a kezdeti szénhidrogének bizonyos mennyiségű ^{12}C szenet is tartalmaznának.

Ily módon megállapítható, hogy a lényeges szerepet a reakcióban a felületnek egy kis része játssza, és hogy a képződő felületi szén reakcióképes köztitermék lehet.



12. ábra. Ru/SiO_2 katalizátoron adszorbeált CO infravörös spektruma

Vizsgálataink néhány itt ismertetendő eredménye tovább bővíti ismereteinket a katalitikusan aktív helyek természetéről a CO diszproporcionálódásakor. Redukált Ru/SiO_2 katalizátoron infravörös spektroszkópiával többfajta adszorbeált CO volt megfigyelhető szobahőmérsékleten, amint ezt a 12. ábra mutatja. A 2050 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő fő sáv mellett, 2146 cm^{-1} hullámsávnál egy kis intenzitású sáv, és 2085 cm^{-1} hullámszámnál egy váll volt megfigyelhető. A fő sáv megfeleltethető lineáris CO(ads) molekuláknak, és a két gyenge intenzitású sáv iker CO(ads)-nak felel meg, mivel ez a két sáv párhuzamosan változik különböző körülmények között, pl. CO adszorpciója, ill. deszorpciója után. Némi bizonytalanság marad azonban a megfelel-

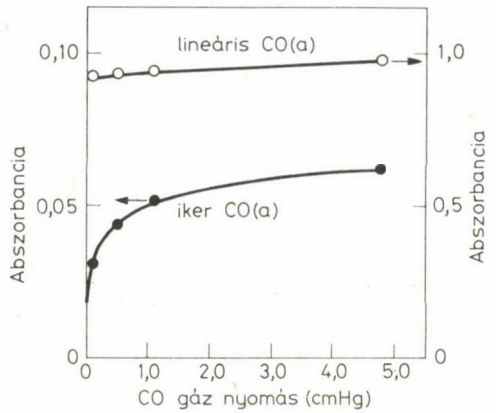
tetésben, mivel egy abszorpciós váll változását kvantitatíve nem lehet követni. Az irodalomban a két sávot iker CO adszorpciónak feleltették meg, amely a fémrács kis koordinációs számú, élein, ill. sarkokon elhelyezkedő atomjain történt, vagy pedig a két szén-monoxid molekula egy oxidált Ru-helyhez kötődött, mivel a frekvencia magas. A sávok intenzitása szivatásnál csökken, még szobahőmérsékleten is, ami azt mutatja, hogy azok a CO(ads) molekulák, amelyek ezeket a sávokat adják, igen gyengén kötődnek a katalizátor felületéhez, legalább is sokkal kevésbé erősen, mint a lineárisan adszorbeált CO molekula.

Amikor kevés szenet vittünk fel CO diszproporcionálódással a redukált katalizátor felületére, az iker CO sávok intenzitása jelentősen csökkent, míg a fő sáv kissé növekedett az ezt követő CO adszorpciónál szobahőmérsékleten. A disszociált szén 100 °C-on főleg metánná hidrogéneződött. Amikor ismét szén-monoxidot vittünk fel a katalizátorra szobahőmérsékleten, az iker sávok ismét megjelentek. Ezek a tapasztalatok azt mutatják, hogy a szén-monoxid disszociációja elsősorban a gyengén kötött CO(ads) helyeit fedi le. Hasonló jelenséget tapasztaltunk amikor redukált katalizátoron a H_2+CO reakcióban szénhidrogénláncok halmozódtak fel. A láncok felhalmozódása után az iker sávok intenzitása csökkent, ha azonban hidrogénes kezeléssel a felületi szénhidrogéneket eltávolítottuk, újra megjelent az eredeti intenzitás.

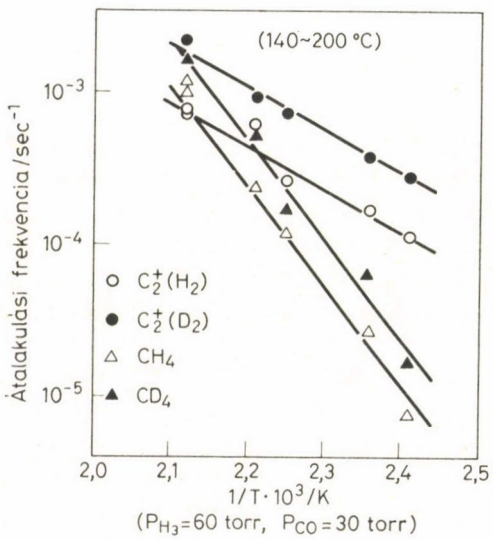
A fenti tények egyértelműen utalnak arra, hogy a szénhidrogén láncok növekedése a katalizátor azon helyein történik, amelyek a szén-monoxid molekulát gyengén adszorbeálják, és nem azokon, amelyeken a szén-monoxid adszorpció erős. A jelenség a következőképpen értelmezhető: szén-monoxid gáz jelenlétében a Ru-felület legnagyobb részét az adszorbeált szén-monoxid fedi be, meggátolva az olyan felületi reakciókat, amelyek el nem foglalt Ru-helyeket igényelnek. Ennek megfelelően a reakció alatt fontossá válnak szén-monoxid jelenlétében azok a felületi Ru-atomok, amelyeket nem foglal el szén-monoxid molekula; a szén-monoxid disszociációja azokon a felületi helyeken történik meg könnyen, amelyek a szén-monoxid molekulát gyengén adszobeálják. Korábban már említettük, hogy a felületi szénhidrogének felhalmozódási sebessége a szén-monoxid nyomásának pozitív kitevőjével arányos — ez a tény a fentiek alapján értelmezhető, mivel a gyengén kötött CO molekula pozitív reakciórendet ad.

Szén-monoxid adszorpciónál infravörös technikával felvehető az iker szén-monoxid molekulákra vonatkozó adszorpciós izoterma. Ezt a 13. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a kapott adszorpciós izoterma Langmuir-típusú, ami azt jelenti, hogy a reakcióban szerepet játszó aktív helyek egyformák és egymástól függetlenek.

A Fischer—Tropsch szintézis másik vitatott kérdése a kinetikus izotópeffektus, amely a H_2+CO, ill. D_2+CO reakció sebességében mutatkozik meg. SAKHAROFF és DOKUKINA [2] szerint Co-katalizátoron a CO molekula gyorsabban reagál deutériummal, mint hidrogénnel. MURAKAMI [3] és mások hasonló effektust észleltek Ni-en. Az előzőekkel ellentétben DALLA BETTA és SHELEF [4] szerint a hidrogén és a deutérium egyforma sebességgel reagál a szén-monoxid molekulával.



13. ábra. Infravörös spektroszkópiával mért CO adszorpciós izoterma szobahőmérsékleten Ru/SiO_2 katalizátoron iker CO(ads) 2146, 2085 cm^{-1} hullámszámnál, lineáris CO(ads) 2050 – 2060 cm^{-1} hullámszámnál, CO gáz szivatás szobahőmérsékleten 2 percig. Ordináta abszorbancia abszcissza CO gáz nyomás



14. ábra. $H_2 - D_2$ kinetikus izotópeffektus CO hidrogénezésében Ru/SiO_2 katalizátoron

Mi is tanulmányoztuk a kinetikus izotópeffektust Ru/SiO_2 katalizátoron. Vizsgálataink eredményét a 14. ábra mutatja. Eredményeink hasonlóak SAKHAROFF és DOKUKINA [2], valamint MURAKAMI [3] eredményeihez. Az ilyen fordított kinetikus izotópeffektus különbözőképpen is magyarázható. Megjegyezzük, hogy a BILOEN, HELLE és SACHTLER [10] által javasolt mechanizmus, amely a felületi CH_y(ads) reakcióját tételezi fel sebességmeghatározó lépésként, nem mond ellent ilyen

izotópeffektusnak, mivel CD_y(ads) sokkal nagyobb mennyiségben található a felületen, mint CH_y(ads).

Az eddigiekben különböző kísérletekről számoltunk be, melyek célja a CO hidrogénezés mechanizmusának felderítése volt. Ezeket — melyek főleg az 5% Ru/SiO_2 katalizátorra vonatkoznak — néhány feltételezésünkkel együtt az alábbiakban összefoglaljuk.

A reakció kvázistacionárius állapotában a Ru felületén legnagyobb részt erősen adszorbeált CO molekula található; így a CO a különböző felületi reakciókat, pl. a hidrogénezést, gátolja. A molekuláris formában adszorbeált CO adszorpciója és deszorpciója elég gyors ahhoz, hogy helyi egyensúlyt érjen el, amint ezt az adszorbeált és gázfázisú szén-monoxid gyors izotópcseréje is mutatja.

A katalizátorfelület kis részén — a teljes katalizátorfelület néhány százalékán — szén-monoxid kettős adszorpció történik, majd elsősorban ezeken a helyeken képződik felületi szén a disszociatív adszorpció után. Ez egyenes láncú szénhidrogének formájában ott is marad, és lánchosszabbodás révén növekszik. A szénhidrogének lánchossza növekszik, míg a láncok száma közel állandó; és így a molekuláris formában adszorbeált szén-monoxid mennyisége nem csökken jelentősen. A szén-monoxid kettős adszorpció helyein a szén-monoxid egy része hidrogéneződik, ebből szénhidrogénláncok épülnek itt fel — míg az oxigén főleg víz formájában távozik a felületről.

A reakciókeverék szivatásánál a szén-monoxid deszorbeálódik, a felszabaduló helyekre felületi szén kerül, amely a szénhidrogénláncokból képződik dehidrogénezés és egyidejű hidrogén felszabadulás révén. A szénhidrogénláncokból keletkező felületi szén olyan reakcióképes, hogy könnyen hidrogénezhető metánná, és hosszabb szénhidrogénekké még szobahőmérsékleten is, szén-monoxid távollétében (e reakció szobahőmérsékleten szén-monoxid jelenlétében nem játszódik le).

A felületi C_1 komponensek és a láncok alsó végén levő szénatomok könnyen cserélhetők egymással az előre és visszafelé lejátszatott reakciók ismétlésével. Úgy tűnik, hogy ezért ad a reakció kezdetén a ^{13}C szénhidrogén lánc és az adszorbeált ^{12}C 100%-os mennyiségben ^{13}C-nel jelzett termékeket. Úgyszintén ez az oka, hogy a reakció folytatásánál főleg a lánc alsó végén levő szénatomok vesznek részt a reakcióban, és hígulnak ^{12}C-nel, míg a láncok felső része változatlan marad a szén-izotópcserében. Mivel az összes termék C_1 komponensből származik, a reakció folyamán a ^{13}C tartalom a reakció termékeiben idővel hígul, de egyforma az összes különböző szénatomszámú reakciótermékre. Ez mutatja, hogy az összes termék C_1 építő elemből (CH_y(ads)) képződik.

A bruttó reakció kvázistacionárius állapotában, amikor a $CO+H_2$ keveréket $CO+D_2$ keverékkel helyettesítettük, hasonló viselkedés figyelhető meg. A reakciótermékek deutériumtartalma ebben az esetben azonos a hidrogéngáz deutériumtartalmával, nem pedig az adszorbeált szénhidrogén láncok deutériumtartalmával. Ez is azt bizonyítja, hogy a reakció termékei az említett C_1 elemekből képződtek.

Amikor Boudouart-reakcióval ^{13}C-t viszünk a felületre, amely a szén-monoxid kettős adszorpciós helyeit fedi be, majd ^{12}CO és hidrogén keveréket vezetjük a katalizátorra, a kezdeti reakciótermékek ^{13}C tartalma 100%-os, beleértve a nagyobb molekulasúlyú szénhidrogéneket is. A teljesen ^{13}C-t tartalmazó termékek képződése ugyanakkor azt is mutatja, hogy a reakció kizárólag a ^{13}C felületi szénen keresztül játszódik le, és nem a CO helyettesítésén keresztül.

Összefoglalás

Szerző a szén-monoxid hidrogénezésének példáján keresztül mutatja be a katalitikus reakciók mechanizmusa felderítésének jelenlegi fejlődési irányait. Bizonyította, hogy a katalizátor felületén a legnagyobb mennyiségben a molekuláris formában adszorbeált szénmonoxid van jelen a katalitikus reakció körülményei között. Ez a reakciót gátolja, így a reakció a katalizátor felületének csak egy kis részén játszódik le. Emiatt a reakciómechanizmus kísérleti alapokon való felderítése bonyolult. A tárgyalt példán bemutatta, hogy miért kell vizsgálni nemcsak a katalizátor felületén adszorbeált különböző köztitermékeket, hanem azok dinamikus viselkedését is a reakció körülményei között.

Summary

Recent progress in the elucidation of the mechanism of catalytic reactions was illustrated by the example of the hydrogenation of CO. In the case the catalytic surface is covered with molecularly adsorbed CO which inhibits the reaction. This makes it difficult to elucidate experimental by the reaction mechanism. It is now clearly understood that in addition study of the adsorbed species their dynamic behaviour under the reaction conditions has to be investigated and compared with the parameters of the overall reaction.

IRODALOM

1. K. Tamaru, Adv. Catal., 1964, *15*, 64
2. M. M. Sakharoff, F. S. Dokukina, Kinet. Katal., *2*, 710 (1961)
3. Y. Murakami, magánközlés
4. R. A. Dalla Betta, M. Shelef, J. Catal., *49*, 383 (1977)
5. M. A. Vannice, J. Catal., *37*, 449 (1975)
6. D. L. King, J. Catal., *51*, 386 (1978)
7. J. C. Ekerdt, A. T. Bell, J. Catal., *58*, 170 (1979)
8. P. R. Wentrecek, B. J. Wood, H. Wise, J. Catal., *43*, 363 (1976)
9. M. Araki, V. Ponec, J. Catal., *44*, 439 (1976)
10. P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachtler, J. Catal., *58*, 95 (1979)

Fordította:
Guczi László

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 85—94

MÁGNESES MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA SZÉNHIDROGÉNEK ADSZORPCIÓJÁNAK TANULMÁNYOZÁSÁRA, HIDROGENOLÍZIS ÉS DEUTÉRIUMCSERE REAKCIÓK ÉRTELMEZÉSÉRE NIKKEL KATALIZÁTORON*

GUY-ANTONIN MARTIN

(Institut de Catalyse, CNRS, 2 avenue Einstein 69100 Villeurbanne, France)

Érkezett: 1981. december 23-án

1. Bevezetés

Egy gáz adszorpciója ferromágneses anyag felületén megváltoztatja a rendszer mágneses tulajdonságait. A megfigyelt változás a kemiszorpciós kötés természetéről adhat felvilágosítást [1]. Mindamellett a hordozott információ pontos jelentése nem mindig egyértelmű. Nem mindig könnyű az adszorpciós és a katalitikus adatok összekapcsolása sem. Az előadás célja e két pont megvilágítása, a csoportunkban nemrég kapott néhány eredmény elemzésével. Előadásomban be kívánom mutatni *i)* a mágneses módszerek használatát etán adszorpciójának megismerésére nikkelen, *ii)* az adszorpciós vizsgálatok alapján a katalízisre levonható következtetéseket.

Ezen kívül bemutatunk egy modellt etán hidrogenolízisére, mely az adszorpciós vizsgálatok során levont következtetéseken alapul, és más reakciók leírására is alkalmazható, mint például a szénhidrogén-deutérium cserére vagy egyes izomerizációkra.

2. Mágneses módszerek alkalmazása gázok adszorpciójának tanulmányozására nikkel porokon

Számos irodalmi adat van a fémek mágneses tulajdonságainak változására adszorpció folyamán. Ezek a ferromágneses vagy nem-ferromágneses átmeneti fémekre vonatkoznak. Ez utóbbi kategóriában a H_2—Pd rendszerre kapott figyelemreméltó eredményeket idézzük: a Pauli szuszceptibilitás csökken, ha a felületen megkötött hidrogén mennyisége nő [2, 3]. Az egy adszorbeált hidrogénatomra eső szuszceptibilitás csökkenés (0,06 és $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ el. mágn. cgs egység) közelítőleg

* Elhangzott a Reakciókinetikai- és Katalízis Munkabizottság 1981. október 9-i ülésén.

megfelel a teljes szuszceptibilitás egy Pd atomra eső részének ($0{,}05 \cdot 10^{-6}$ el. mágn. cgs egység). Úgy tűnik mintha minden H-hez kapcsolódó fématom elvesztené Pauli szuszceptibilitását.

2.1. A „kötésszám" kiszámítása Ni esetében

A ferromágneses nikkelen végzett gázadszorpció során kapott eredmények azt mutatják, hogy a fém telítettségi mágnesezettsége, M_s, amely arányos a d-sávban levő párosítatlan elektronok számával, csökken, ha a gáz mennyisége nő [1, 4–7]. Feltételezték [1], hogy egy molekula adszorpciója következtében megzavart fématomok száma, n, arányos a mágnesség változásával:

$$n \approx k \frac{\Delta M_s}{\Delta V} \tag{1}$$

ΔM_s, mágnesezettség változása
ΔV, adszorbeált mennyiség
k, állandó

Mivel az egy adszorbeált hidrogénmolekulára eső telítettségi mágnesezettség változás kétszerese a nikkel atom mágneses momentumának, μ-nek, írhatjuk:

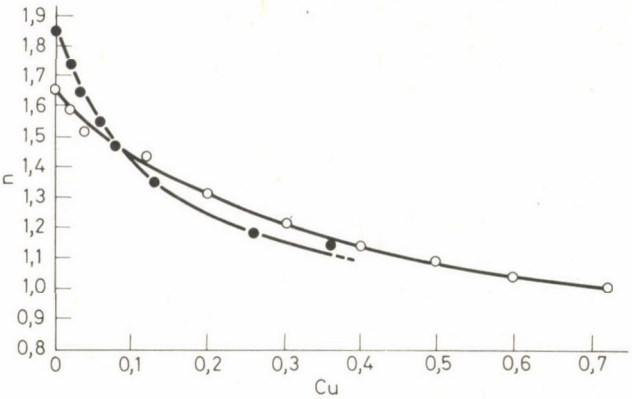
$$n = \frac{\alpha}{\mu} \tag{2}$$

$\alpha = \Delta M_s / \Delta V$

Az egy adszorbeált atomra eső telítettségi mágnesezettség csökkenése, α, kísérleti mérése tehát lehetővé teszi a kötésbe bevont fématomok számának megállapítását, figyelembe véve, hogy $\mu = 0{,}6$ Bohr magneton.

2.2. A „kötésszám" elmélet érvényességének kísérleti igazolása: CO adszorpció Ni és Ni—Cu felületén

A CO adszorpciójának infravörös spektroszkópiás vizsgálata nikkelen két adszorbeált forma, *A* és *B* létezését mutatta ki, melyeket a $\nu_A = 2060\ \text{cm}^{-1}$ és $\nu_B = 1945\ \text{cm}^{-1}$ rezgési frekvenciák jellemeznek. Réz hozzáadását nikkelhez a *B* sáv intenzitásának csökkenése kíséri. Az *A* sávot lineáris Ni—CO szerkezethez, a *B* sávot hídszerű, Ni_2—CO állapothoz rendelték, melyeknek sorrendben $n_{ir} = 1$ és 2 „kötésszámot" lehet megfeleltetni [9]. Az átlagos „kötésszám", melyet infravörös spektroszkópiai adatokból számítottak ki a kétféle anyag egymáshoz viszonyított koncentrációja alapján, összehasonlítható az 1. ábrán látható mágneses mérésekből számítottal. A megfigyelt egyezés kielégítő. Ez azt mutatja, hogy a mágnesességből számított kötésszám kettő a hídszerű és egy a lineáris részecskére. Ebből a példából megállapíthatjuk, hogy a mágneses mérésekből számított „kötésszám" jó egyezésben van egy másik technika, az infravörös spektroszkópia adataival.



1. ábra. Adszorbeált CO kötésszáma, *n* a Ni—Cu ötvözet réz atomarányának függvényében infravörös (körök) és mágneses (pontok) módszerrel mérve

2.3. A mágneses mérések összehasonlítása néhány UPS adattal: a „kötésszám" elméletének új megközelítése

Újabban különböző egyszerű gázok adszorpcióját tanulmányozták egykristályokon UPS technikával. ERTL és munkatársai [10] Pd(III) lapon egy 6,5 eV-os csúcs megjelenését figyelték meg a Fermi szint alatt és a Fermi szint állapotsűrűségének, $n(E_F)$, csökkenését. Ha elfogadjuk, hogy a Pauli szuszceptibilitás, χ_P, közelítőleg arányos a Fermi szint állapotsűrűségével, $n(E_F)$-fel, megállapíthatjuk, hogy az UPS eredmények jó egyezésben vannak a mágneses eredményekkel (χ_P csökken H_2 adszorpciója során Pd-on).

Hasonló megfigyelésekről számoltak be H_2 adszorpciójára vonatkozólag Ni(111) felületén [10] és O_2 adszorpciójáról Ni(100) felületen [11]: ebben a két esetben csúcsok jelennek meg a *d*-sáv lábánál és csökken az $n(E_F)$. Ezeket az UPS adatokat CYROT-LACKMANN és munkatársai [12] összevetették a mágneses adatokkal. A szerzők szerint a ferromágnesesség megjelenése összefüggésben van a Fermi szint állapotsűrűségével, és a ferromágnesesség létezésének kritériuma (Stoner kritérium):

$$n(E) \cdot U \geq 1 \tag{3}$$

U, elektromos Coulomb kölcsönhatás.

A felület adszorpcióban résztvevő atomjai, melyeknek állapotsűrűsége a Fermi szinten lecsökken, többé nem vesznek részt a ferromágnesességben. Ily módon lehetséges a megfigyelt ferromágnesesség csökkenést megmagyarázni. Ilyen körülmények között a mágneses módszerrel mért „kötésszám" azokat az elektronállapotukban erősen zavart nikkel atomokat képviseli, melyek állapotsűrűsége a Fermi-szinten a Stoner kritérium által meghatározott küszöbérték alatt van. Meg kell jegyezni, hogy a polikristályos vagy monokristályos vas $n(E_F)$ értéke [13, 14] látszólag

nem változik H_2 adszorpció során, és ezzel párhuzamosan a telítettségi mágnesezettség állandó marad [15, 16], összhangban a Stoner relációval. A mágneses technikák és az UPS tehát olyan eredményeket adnak, melyek jól egyeznek, és összevetésük lehetővé teszi a „kötésszám" fizikai jelentésének jobb megértését.

2.4. A módszer alkalmazása metán és etán adszorpciójának tanulmányozására nikkelen

A metán nem adszorbeálódik nikkelen laboratóriumi hőmérsékleten. Mégis, a rendszer hőmérsékletét emelve a metán kemiszorbeálódik, és a mért „kötésszám" közel áll 7-hez [4]. Feltételeztük, hogy az adszorpció a következő egyenlet szerint játszódik le:

$$CH_4 + 7Ni \rightarrow \underset{Ni\ Ni\ Ni}{C} + 4\underset{Ni}{H} \qquad (4)$$

Ebben az egyenletben $\underset{Ni\ Ni\ Ni}{C}$ egy felületi szenet jelent. Az etán adszorpcióra vonatkozó eredmények nikkelen a következő módon foglalhatók össze: -20 °C alatt fizikai adszorpció van. -20 és $+20$ °C között a „kötésszám" 6 körüli érték. Ennek modellje a következő lehet (4)

$$C_2H_6 + 6Ni \rightarrow \overset{H}{\underset{Ni}{\rangle}} C{=}C \overset{H}{\underset{Ni}{\langle}} + 4\underset{Ni}{H} \qquad (5)$$

50 °C felett a megfigyelt „kötésszám" közel van 12-höz. A C—C kötés szakadásának következtében a szubsztrátum hidrogénezése metánt eredményez. Az általunk javasolt modell:

$$C_2H_6 + 12Ni \rightarrow 2\ \underset{Ni\ Ni\ Ni}{C} + 6\underset{Ni}{H} \qquad (6)$$

Megállapíthatjuk, hogy telített szénhidrogének adszorpciójához nikkelen nagyszámú szomszédos nikkel atomból álló adszorpciós helyre van szükség. Ez a megfigyelés jó egyezésben van a réznek az adszorpcióra gyakorolt erős inhibiáló hatásával [17]: már korlátozott mennyiségű réz hozzáadása is igen gyorsan csökkenti annak valószínűségét, hogy $N = 6$, 7 vagy 12 szomszédos Ni atomunk legyen. Feltételezve a rézatomok statisztikus eloszlását, egy ilyen együttes létezésének valószínűsége $(1 - [Cu])^N$, ahol [Cu] a Cu atomaránya a felületen. Egy másik érdekes megfigyelés, hogy az előzetesen adszorbeált hidrogén ugyanígy nagyon erősen gátolja az ezt követő szénhidrogén-adszorpciót [17]. A hidrogén hatása mágnesesen igen közel áll a réz hatásához az ötvözetben. Feltételezhetjük tehát, hogy az adszorbeált H hasonló szerepet játszik, mint a Ni—Cu ötvözetben a Cu [17].

2.5. Az adszorpciós vizsgálatok következményei az etán hidrogenolízis reakcióra

Az előző kísérletek a következő három feltételezéshez vezettek minket [17]:
i) egy szénhidrogén adszorpciójához nagyszámú fématomból álló együttesekre van szükség. Kiemeljük, hogy a (6) egyenletnek megfelelő anyagfajta, amelynek képződéséhez 12 Ni atomra van szükség, intermedierje lehet a reakciónak, mivel ez az egyetlen anyagfajta, melyből hidrogénezéssel metán keletkezik.
ii) a Ni—Cu ötvözetekben a réz az aktív nikkel fázis inert hígítójaként szerepel,
iii) az adszorbeált hidrogén ugyanolyan szerepet játszik, mint a Ni—Cu ötvözetben a réz.

Ezekből a kezdeményező feltételezésekből kiindulva azt várhatjuk, hogy az etán hidrogenolízisének sebessége, r a következőképpen változik a Cu atomarányával ([Cu]) a felületen:

$$r \sim (1-[\mathrm{Cu}])^N$$

Másrészt, tiszta nikkelen a sebesség a hidrogénborítottsággal

$$r \sim (1-\Theta_H)^x$$

szerint változik, ahol $N \sim x \sim 12$. A kísérleti adatok megfelelnek ezeknek az előrejelzéseknek.

3. Etán hidrogenolízisének modellje

3.1. Etán hidrogenolízise Ni—Cu/SiO_2-*n*

Változó koncentrációjú Ni—Cu/SiO_2 katalizátorokat készítettünk SiO_2-t nikkel-nitrát és réz-hexammin oldatával impregnálva. 920 K-es redukció után 6 nm átmérőjű ötvözetszemcséket kaptunk, melyek felületi rézkoncentrációja egyenlő az átlagkoncentrációval [18, 19]. A különböző ötvözetek kinetikai paraméterei, melyeket azonos kísérleti körülmények között mértünk ($T = 523$ K, $p_{H_2} = 16$ kPa, $p_E = 2{,}7$ kPa), függetlenek a réz koncentrációjától. A reakció sebessége, r az

$$r = k(1-[\mathrm{Cu}])^N \qquad (7)$$

összefüggés szerint változik, $N = 12 \pm = 2{,}0$ és 70% közötti rézkoncentrációk esetén (2. ábra). Ez az eredmény kitűnően egyezik az előre jósoltakkal.

3.2. Etán hidrogenolízise Ni/SiO_2-n

Ezt a vizsgálatot a következő módon végeztük [20]:
i) olyan körülmények keresése, ahol a szénhidrogén-borítottság kicsi ($\Theta_H \sim 0$), ami lehetővé teszi, hogy a felületet csak hidrogénnel borítottnak tekintsük,
ii) a hidrogénborítottság meghatározása különböző hőmérsékleten és nyomásokon, $\Theta_H(T, P)$ adszorpciós izotermák mérésével,

iii) a reakciósebesség változásának mérése széles hőmérséklet- és nyomástartományban, $r(T, P)$,

iv) az $r(\Theta_H)$ függvény képzése helyettesítéssel.

Ami az első pontot illeti, megfigyeltük, hogy amíg az etán nyomása néhány kPa alatt van, a szénhidrogénre vonatkoztatott rend egyenlő eggyel; feltételezhetjük, hogy Θ_{HC} kicsi. Direkt Θ_{HH} mérések kívánatosak lennének e hipotézis igazolására.

A hidrogén adszorpciós izotermák Freundlich-típusúak. Az adszorbeált térfogat, v a

$$v = k \cdot P^a$$

kifejezés szerint változik a nyomással, a függ T-től és lineárisan változik 0,04-től 300 K-en 0,25-ig 800 K-en. A hidrogén adszorpciós izobárokat a 3. ábrán mutatjuk be.

A sebesség láthatóan bonyolult módon változik T-vel és P-vel. A hidrogénre vonatkoztatott rend, n_H T *és* P függvénye: annál kevésbé negatív, minél magasabb T és kisebb P. A látszólagos aktiválási energia hasonlóképpen változik T- és P-vel [20]. Ha behelyettesítjük $r(T, P)$ és $\Theta(T, P)$ függvényeket, hogy az $r(\Theta_H)$ összefüggést, a következő egyenletet kapjuk:

$$r = k_0 \cdot e^{-E_0/RT} \cdot P_E \cdot (1 - \Theta_H)^x \tag{8}$$

$k_0 = 1{,}2 \cdot 10^{22}$ molekula/cm^2 Ni/sec/kPa

$E_0 = 59 \pm 4$ kJ/mól

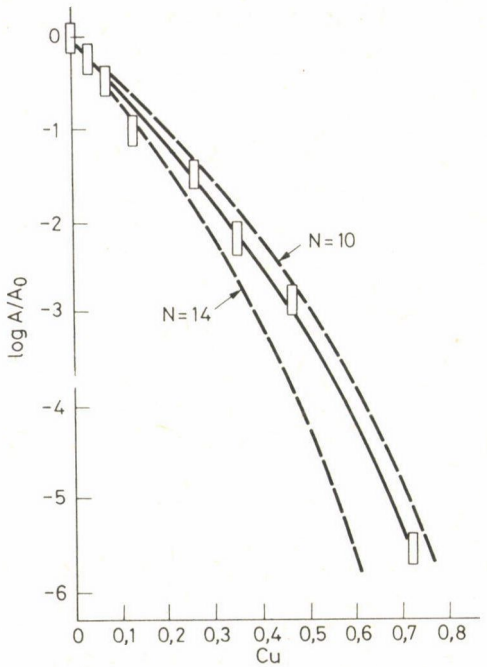
$x = 15 \mp 2$.

Ebben a kifejezésben k_0, E_0 és x függetlenek T és P-től. A k_0 állandó ugyanolyan nagyságrendű mint v, az etánmolekulák felülettel való ütközési száma, amely a kinetikus gázelméletből adott.

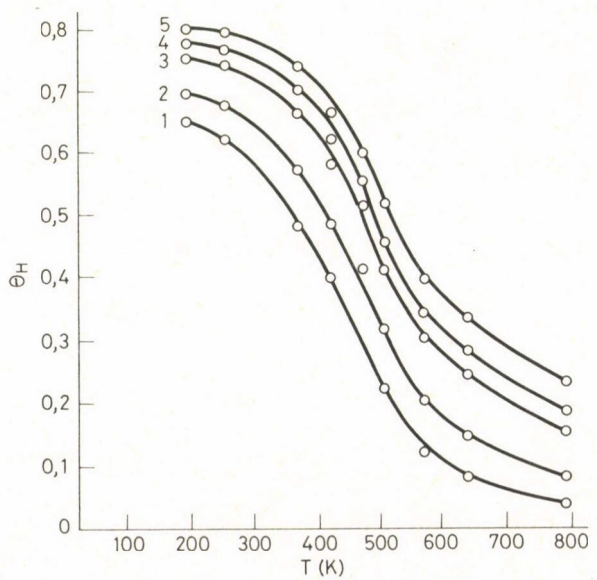
A (8) egyenletből levonható első következtetés, hogy ez a kísérleti összefüggés jó egyezésben van az előrejelzettekkel (2.5. pont). Az a tény, hogy az x kitevő N-hez és a mágneses mérésekből kapott $n = 12$ értékhez áll közel, azt mutatja, hogy a reakció intermedierje a (8) egyenletnek megfelelő 2 $Ni_3C + 6$ NiH. Könnyen beláthatjuk, hogy a reakció helye nem egy fématom, hanem egy körülbelül 12 szomszédos, hidrogénnel nem borított nikkel atomból álló együttes, melynek koncentrációja $(1 - \Theta_H)^x$-nel arányos.

Végül, ez az egyenlet egy bimolekulás reakció egyenlete, hiszen arányos az etán parciális nyomásával és a reakcióegyüttesek felületi koncentrációjával. A reakció sebességmeghatározó lépése egy etánmolekula ütközése egy olyan helyen, melynek aktiválási energiája E_0. A (8) egyenlet lehetővé teszi a sebesség hőmérséklettel és nyomással való bonyolult változásának leírását széles hőmérséklet- és nyomástartományban, mindössze két változó, E_0 és x segítségével, melyeknek pontos fizikai jelentést lehet adni.

Meg kell jegyezni, hogy az általunk javasolt reakcióintermedier (egyszénatomos töredék hidrogén nélkül) deuterohidrogenolízisnél CD_4 keletkezéséhez kellene vezessen. Pontosan ezt tapasztalták GUCZI és munkatársai [21] valamint LEACH és munkatársai [22].



2. ábra. Relatív katalitikus aktivitás változása etán hidrogenolízisekor a Ni—Cu ötvözet réz atomarányával. A szaggatott vonalak az $A/A_0 \sim (1-[\mathrm{Cu}])^N$ formula alapján számított görbéknek felelnek meg, $N = 10$ és 14 esetén



3. ábra. Hidrogén adszorpciós izobárok Ni/SiO_2-n; az 1—5 görbék 0,133, 1,33, 13,3, 40 és kPa hidrogénnyomásnak felelnek meg

3.3. A javasolt modell kiterjesztése más reakciókra

Propán, bután hidrogenolízise vagy szénhidrogén-deutérium csererekciók nikkelen hasonló törvényszerűségeknek engedelmeskednek [22, 23, 24]. Az 1. táblázatban gyűjtöttük össze ezeket a kinetikai paramétereket. Megállapíthatjuk, hogy a csererekciókra vonatkozó x értékek a (4) és (5) egyenletek n értékeinek felelnek meg.

1. táblázat

Különböző reakciók paraméterei

Reakciók	x $(1-\Theta_H)^x$	N $(1-[Cu])^N$	n mágn.	E_0 kJ/mol
$C_2H_6+H_2\rightarrow 2\,CH_4$	15	12	12	59
$C_3H_8+H_2\rightarrow CH_4+C_2H_6$	17	12	—	59
$C_3H_8+2\,H_2\rightarrow\rightarrow 3\,CH_4$	24	17	17	38
$C_4H_{10}+3\,H_2\rightarrow 4\,CH_4$	—	20	22	—
$CH_4, D_2\rightarrow CD_4$	7,4	—	7	63
$C_2H_6, D_2\rightarrow C_2H_2D_4$	5,4	—	6	54

3.4. A modell lehetséges fejlesztései

Bár nincs e témában semmilyen publikált munka, valószínű, hogy a hidrogenolízishez és a cseréhez kinetikailag igen közel álló izomerizációs reakciókat is lehetséges ennek a modellnek segítségével értelmezni. Folyamatban vannak olyan munkák, melyeknek célja e modell kiterjesztése hidrogenolízis reakciókra platinán, és megmagyarázni egyes reakciók érzékenységét a fémszemcsék méreteire.

4. Következtetések

Kifejlesztettünk egy modellt az etán hidrogenolízisére. A modellt három hipotézisre alapoztuk, amelyeket C_2H_6 adszorpciójának nikkelen mágneses módszerekkel végzett vizsgálatából merítettünk. Ez a három hipotézis a következő:

— a reakcióhely nagyszámú szomszédos fématomból álló együttes,

— a réz a Ni—Cu ötvözetekben az aktív fázis (Ni) közömbös hígítójának szerepét játssza,

— az adszorbeált hidrogén ugyanazt a szerepet játssza, mint a réz a Ni—Cu ötvözetekben.

Ezen alapokból kiindulva értelmezni lehetett olyan komplex kísérleti adatok együttesét, mint az ötvözés hatása, a reakciósebesség változása a hőmérséklettel és a

nyomással a kísérleti körülmények széles tartományában. A javasolt modell alkalmazhatónak tűnik más reakciókra is, mint például a szénhidrogén-deutérium csere, alkalmas platinán lejátszódó reakciók leírására és a fémrészecskék méretének hatásának értelmezésére is.

Összefoglalás

A nikkel telítettségi mágnesezettségének csökkenése szénhidrogének adszorpciójakor felvilágosítást ad a kemiszorbeált szpéciesz természetéről. Kimutattuk, hogy az adszorbeált szénhidrogének a molekula dehidrogéneződése és krakkolása következtében nagyszámú fématomot foglalnak el. A szénhidrogén-adszorpciót réz hozzáadása vagy hidrogén adszorpciója gátolja, az eredményeket az aktív fázis Cu és H hatására bekövetkező hígulásával értelmeztük.

Megvizsgáltuk az ötvözés illetve hidrogén hatását a csere és hidrogenolízis reakciók sebességére és megvitattuk a hipotézisek és a kísérleti adatok egyezését. Megállapítottuk, hogy a reakciók sebessége függ a Ni—Cu ötvözet réztartalmától ([Cu]), és a hidrogénborítottságtól (Θ_H)

$$r = k(1-[\mathrm{Cu}])^N, \quad \text{illetve} \quad r = k'(1-\Theta_H)^x$$

típusú összefüggések szerint, ahol N közel áll x-hez és a reakciótól függően 7-től több tucatig változhat. Ezek a megfigyelések jól egyeznek a feltételezésekkel.

Summary

The decrease of the saturation magnetization of nickel during adsorption of hydrocarbons gives information about the nature of the chemisorbed species. It has been shown that the adsorbed hydrocarbons occupy large number of metal atoms due to the dehydrogenation and cracking of the molecules. The adsorption is hindered by addition of copper or hydrogen preadsorption, the results are interpreted assuming dilution of the active phase by Cu or H.

The conclusions about the exchange and hydrogenolysis reactions and the comparison of the predictions and the experimental data are discussed. It has been shown that the rate of these reactions can be related to the copper content of Ni—Cu alloys ([Cu]) and to the hydrogen coverage (Θ_H).

$$r = k(1-[Cu])^N \quad \text{and} \quad r = k'(1-\Theta_H)^x$$

type expressions have been proposed, where N is close to x and it can vary from 7 up to several dozens depending on the reaction. All these observations are in good agreement with the predictions.

IRODALOM

1. SELWOOD, P. W.: „Chemisorption and Magnetization", Academic Press, London, New York 1975.
2. SOLBAKEN, A., REYERSON, L. H.: Adv. Chem., *33*, 86 (1961)
3. LADAS, S., DALLA BETTA, R. A., BOUDART, M.: J. Catalysis, *53*, 356 (1978)
4. MARTIN, G. A., IMELIK, B.: Surf. Sci., *42*, 157 (1974)
5. CAMPAGNA, M., LANDOLT, M.: Phys. Rev. Lett., *38*, 663 (1977) *39*, 568 (1977)
6. BLUM, J. K., GÖPEL, W.: J. Magnetism and Magnetic Materials *6*, 186 (1977)
7. BAUER, H. J., BLECHSCHMIDT, D., HELLERMANN, M. V.: Surf. Sci., *30* 701 (1972)
8. DALMON, J. A., PRIMET, M., MARTIN, G. A.: Surf. Sci., *50*, 95 (1975)
9. EISCHENS, R. P., PLISKIN, W. A.: Adv. Catal., *10*, 1 (1958)
10. CONRAD, H., ERTL, G., KÜPPERS, J., LATTA, E. E.: Surf. Sci. *58*, 578 (1975)
11. ANK NGUYEN, T. T., CINTI, R. C., AVIGNON, M.: Proc. 3rd Int. Conf. on Solid Surface, Wien 1977, 103.
12. DESJONQUERES, M. C., CYROT-LACKMANN, F.: Surf. Sci., *80*, 208 (1979)
13. BOZSÓ, F., ERTL, G., GRUNZE, M., WEISS, M.: Appl. of Surf. Sci., *1*, 103 (1977)

14. YU, K. Y., SPICER, W. E., LINDAU, I., PIANETTA, P. LIN, S. F.: Surf. Sci., *57*, 157 (1976)
15. BOUDART, M., DUMESIC, TOPSØE, H.: J. Catalysis, *37*, 486 (1975)
16. DUTARTRE, R., BUSSIERE, P., DALMON, J. A., MARTIN, G. A.: J. Catalysis, *59*, 382 (1979)
17. DALMON, J. A., CANDY, J. P., MARTIN, G. A.: Proc. 6th International Congress of Catalysis, London 1976 (G. C. Bond, P B. Wells and F. C. Tompkins, Eds.), The Chemical Society, London 1977, 903.
18. DALMON, J. A., MARTIN, G. A., IMELIK, B.: Jap. J. Appl. Phys. Suppl., 2, Pt. 2, 261 (1974)
19. DALMON, J. A.: J. Catalysis, *60*, 325 (1979)
20. MARTIN, G. A.: J. Catalysis, *60*, 345 (1979)
21. GUCZI, L., GUDKOV, B. S., TÉTÉNYI, P.: J. Catalysis, *24*, 187 (1972)
22. LEACH, H. F., MIRODATOS, C., WHAN, D. A.: J. Catalysis, *63*, 138 (1980)

Fordította:
ZIMMER HELGA

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 95—107

ELEKTRON-TRANSZMISSZIÓS SPEKTROSZKÓPIA: ELMÉLETI ALAPOK, KÍSÉRLETI BERENDEZÉS ÉS NÉHÁNY EREDMÉNY*

ALBERTO MODELLI

(Istituto Chimico G. Ciamician, v. F. Selmi 2, Universita di Bologna, Italia)

Érkezett: 1982. január 3-án

A be nem töltött molekulapályák energiájának meghatározása éppen olyan lényeges, mint a betöltött szintek pályaenergiájának ismerete. Bár a hetvenes évek elejétől, a fotoelektron-spektroszkópia [1] nagymennyiségű adatot szolgáltatott a betöltött molekulapályák (MO) ionizációs energiájáról *(Koopmans*-közelítésben [2] a pályaenergia mínusz egyszerese), az üres pályákra vonatkozó kiegészítő adatok még ma sem állnak rendelkezésre. Mindazonáltal az elektron-transzmissziós spektroszkópia (ETS) [3, 4, 5] SANCHE és SCHULZ által javasolt összeállításban [5] már 1972 óta ismeretes. Ennek a technikának az alkalmazása szerves molekulák üres energiaszintjeinek vizsgálatára [6] viszonylag újkeletű és főleg P. D. BURROW nevéhez fűződik, aki előzőleg Schulz munkatársa volt a Yale egyetemen és jelenleg a Nebraszkai Egyetem professzora Lincolnban.

Egy AB molekulának elektronnal való ütközésekor sokféle folyamat játszódhat le, amelyek közül:

1. $e e^- + AB \rightarrow AB + e^-$ rugalmas szóródás,
2. $\rightarrow AB^* + e^-$ közvetlen gerjesztés,
3. $\rightarrow AB^+ + 2e^-$ ionizáció,
4. $e^- + AB \rightarrow AB^{-*} \rightarrow AB + e^-$ rezonancia szóródás,
   $\rightarrow AB^* + e^-$ rezonancia gerjesztés,
   $\rightarrow A + B^-$ disszociatív elektron befogás.

Az elektronaffinitás mérésére szolgáló módszer alapja a 4., azaz az átmeneti anionképződés. A mintával ütköző monokromatikus eleketronnyaláb úgy tekinthető mint egy hullám, amely az impulzusmomentum összes komponensével rendelkezik. Megfelelő energiával és impulzusmomentummal rendelkező elektron beléphet a vizsgált molekula egy üres szintjére. Ezeknek az anionoknak a képződése (jellemző

* Elhangzott a Spektroszkópiai Albizottság és az MKE Fizikai-Kémiai Szakosztályának együttes ülésén, 1981. szeptember 9-én.

élettartam 10^{-10}—10^{-15} sec) az elektronszórási kísérletekben megfigyelhető úgy, hogy az ütköző elektronsugár kinetikus energiáját változtatjuk, miközben megmérjük a vizsgálati mintával töltött ütközési kamrán áthaladó, szóródást nem szenvedő sugár intenzitásának a változását. Magától értetődő, hogy stabilis anionok ezzel a módszerrel nem detektálhatók.

Nagy elektron — atom (molekula) távolság esetén a kölcsönhatás két fő tagból tevődik össze: egy vonzási, polarizációs potenciálból és az impulzusmomentum folyományaképp egy taszítási, centrifugális potenciálból, amelyek együttesen egy potenciálgátat képeznek. Kisebb távolságoknál egy potenciálvölgy képződik a Coulomb erők következtében. Az elektronokra ható potenciál alakja szabja meg az átmeneti elektronbefogást és a szórási hatáskeresztmetszetnek az energiával való gyors változását. Ezt a jelenséget „shape" rezonanciának nevezik. Mivel a potenciálgát az impulzusmomentum következménye, elektronok nem léphetnek tisztán *s*-típusú ($l=0$) pályákra.

Az elektronbefogással egyidejűleg olyan gerjesztés is lejátszódhat, amelynek során egy elektron a vegyértékhéjról üres pályára kerül. Ha az így előálló anion-állapot a semleges gerjesztett állapot alatt helyezkedik el, a parenssé történő lebomlás energetikailag tiltott. Ezeket, a hosszú élettartamú anionokkal jellemezhető, negatív ionállapotokat *Feschbach*-rezonanciának nevezzük [7]. Ha azonban a negatív ionállapot a parens állapot felett van, akkor a semleges gerjesztett állapotba való átmenet nem tiltott és az élettartam rövid. Ezeket a rezonanciafolyamatokat törzsgerjesztésű „shape" rezonanciának nevezzük („core-excited shape resonance") [7].

A differenciális elasztikus szórási hatáskeresztmetszet a következő egyenlettel írható le [8]:

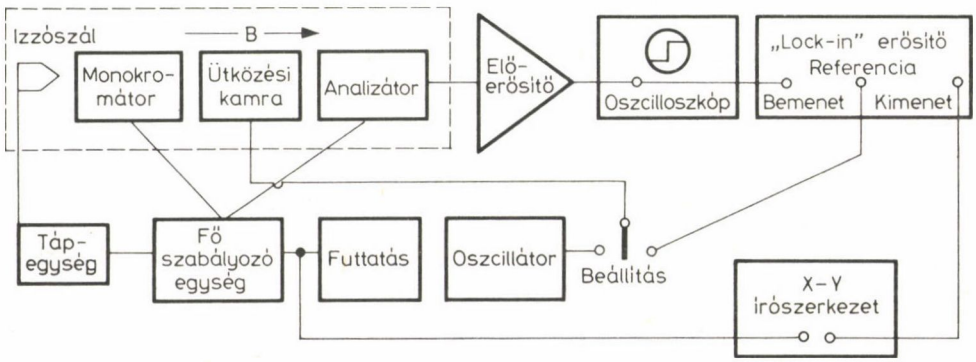
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\Pi^2}{\lambda^2}\left[\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta l}\sin\delta_l P_l(\cos\Theta)\right]^2 \tag{1}$$

amelyet a teljes szórási szög szerint integrálva az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$\sigma_{tot(E)} \propto \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l \tag{2}$$

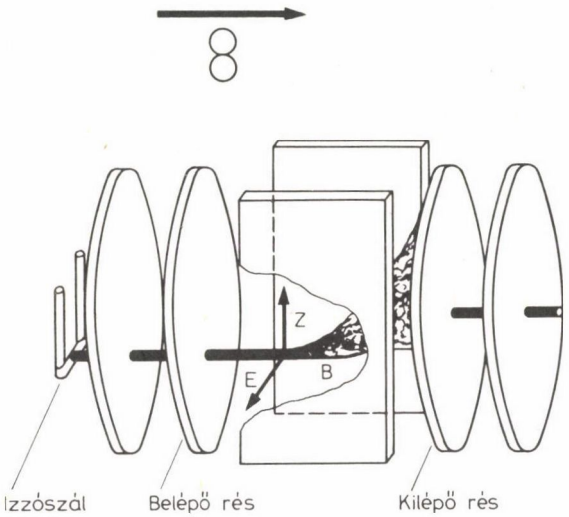
ahol δ, a teljes fáziseltolódás, amely az 1 (impulzusmomentum) és az energia függvénye. Az elektronnal kapcsolatba hozható hullám frekvenciája megváltozik, ha egy atom (vagy molekula) potenciálterébe lép. A rugalmas szóródás után a frekvencia bizonyos fáziseltolódással újból az eredeti értéket veszi fel (potenciális fáziseltolódás, „potential phase shift"). Ha a rezonancia éles, annak energiájához viszonyítva, akkor a jelenség során a fázis Π-vel nő [3] (rezonancia fáziseltolódás, „resonance phase shift"). A rezonancia középpontja $\Pi/2$-vel való növekedésnek felel meg. Általánosságban az mondható, hogy kis energiánál a részecskehullám, amelyben a rezonancia lejátszódik, kis δ_{pot} értékkel rendelkezik (ha $l\neq 0$), továbbá σ_{tot} (amely $\sin^2$-val arányos) maximális értéket vesz fel a rezonancia középpontjában. Ha azonban $\delta_{pot}\neq 0$, σ alakját és a rezonancia-centrum meghatározását további interferencia jelenségek bonyolítják [3].

A teljes szórási hatáskeresztmetszetben — a rezonanciák által — okozott éles változásokat elméleti és kísérleti alapon csaknem egyidejűleg mutatták ki a hatvanas évek elején. Részletes vizsgálatokra azonban csak 1972 után kerülhetett sor SANCHE és SCHULZ által tervezett ETS készülékben. Ebben a berendezésben az ütköző elektron energiáját kis egyenáramú feszültséggel modulálják és a rendszerhez illesztett „lock-in" erősítő detektálja a teljes elektron-szórási hatáskeresztmetszet energia szerinti deriváltját.

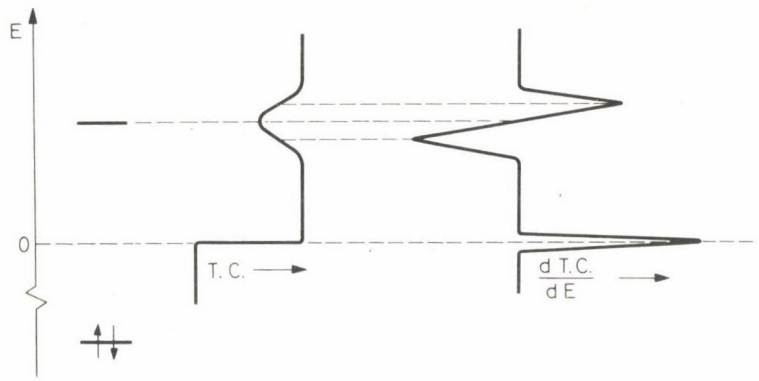


1. ábra. Az elektron-transzmissziós spektrométer alapvető egységeinek vázlatos elrendezése. Az izzószálból kilépő eletronokat monokromatizálás után a mintával ütköztetjük. Az analizátor a szóródott elektronokat visszataszítja, a szórást nem szenvedő elektronokat pedig összegyűjti. A „lock-in" erősítő a nem szóródott elektronáram deriváltjával arányos jelet ad az energia függvényében

Az elektron-transzmissziós berendezés alapegységei a következők (1. ábra): molibdén elektródák sorozatából álló monokromátor, amely igen kis energiaszórású elektronnyalábot állít elő; az ütközési kamra; majd ismét egy elektróda sor, amely visszataszítja a szóródott elektronokat és összegyűjti az elektronsugár nem szóródott részét. A tórium bevonatú iridium-izzószálból kilépő elektronokat egy tengelyirányú mágneses térrel (B-100 gauss) kollimálják. A mágneses tér alkalmazása következtében a legmegfelelőbb monokromátor a trochoidális típusú [9] (2. ábra). Az izzószálból emittált elektronok, az excentrikus elektróda-réseken keresztül, az eltérítő térszakaszba lépnek, amelyben a keresztmetszet elektromos és mágneses tér hatására összetett mozgást végeznek: a térirányokra merőleges mozgással kombinált trochoidális pályán haladnak. Az elektronokra ható eltérítés attól függ, hogy mennyi időt töltenek ebben a térrészben, azaz mekkora a tengelyirányú energia komponensük. Végül a kilépő elektronáram 5×10^9 A, amelynek energiaszórása 30 mV. A különböző elektródákhoz kapcsolt potenciométerek segítségével az elektronforrás úgy állítható be, hogy maximális intenzitást és felbontást érjünk el (3. ábra). Az elektronsugár energiájának változtatása úgy történik, hogy az izzószál és az elektródák feszültségét csökkentjük,



2. ábra. Trochoidális monokromátor az alkalmazott terek feltüntetésével. Az elektronok eltérülése attól függ, hogy mennyi időt töltenek a keresztezett mágneses (B) és elektromos (E) erőtérben



3. ábra. A teljes elasztikus szóródási hatáskeresztmetszet és annak deriváltja az energia függvényében

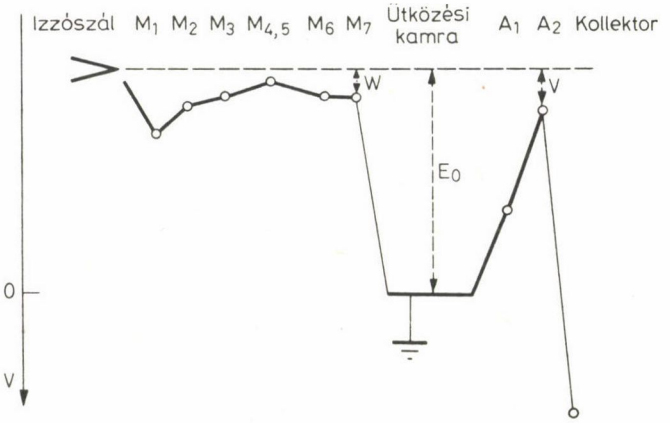
miközben az ütközési kamrát állandó (földhöz közeli) potenciálon tartjuk. Az itt található minta hatására az elektronáram csökken:

$$\frac{dI}{dL} = -I_0 N\sigma_{(E)} \quad \text{vagy} \quad I = I_0 \exp(\div N\sigma_{(E)}N) \tag{3}$$

ahol I_0 az ütközési kamrába belépő elektronáram intenzitása, L az N gázsűrűségű közegben megtett úthossz, $\sigma_{(E)}$ az E energiájú elektronok teljes szórási hatáskeresztmetszete és I a kollektorra jutó transzmittált áramerősség.

A transzmittált áram deriváltjának mérése céljából egy változtatható amplitúdójú (kb. 40 mV) szinusz hullámot adnak az ütközési kamra belsejében elhelyezett, szigetelt hengerre. Ily módon, szóródás esetében, a mért áramintenzitást modulálják. Ezzel az összeállítással a hatáskeresztmetszetben, a rezonanciák következtében, előálló éles változások kiemelhetők, szemben a nem rezonáns szóródásból következő lassú jellegváltozásokkal.

A teljes szórási hatáskeresztmetszethez tartozó sáv félértékszélessége megfelel a jelintenzitás minimumához és maximumához tartozó energiakülönbségnek. Ha az anion élettartama összemérhető vagy hosszabb mint egy rezgési periódus, akkor rezgési finomszerkezet is megjelenik.

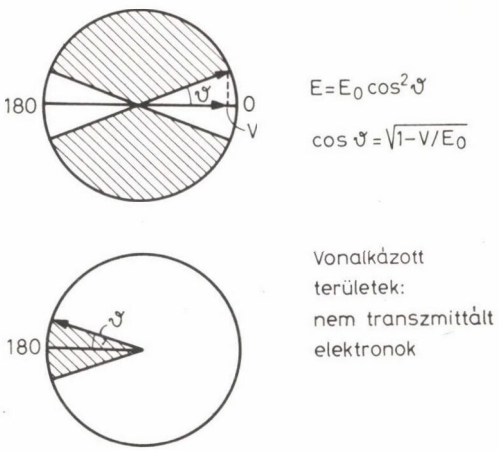


4. ábra. Az elektronsugár által befutott pálya mentén fellépő viszonylagos potenciálok jellemző üzemi körülmények között

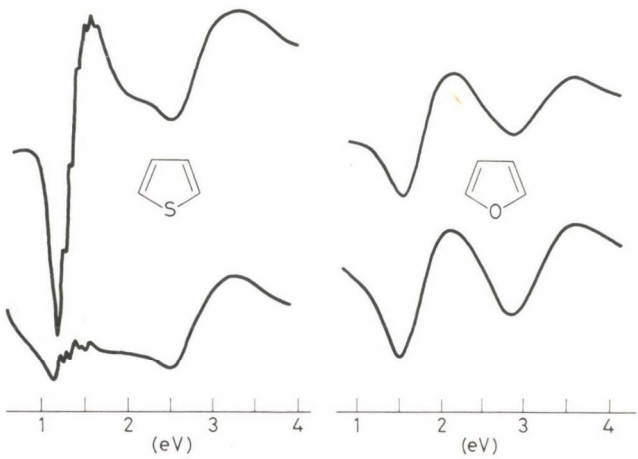
A 4. ábra sematikusan szemlélteti a különböző elektródák potenciálját. Az A^1 és A^2 retardáló potenciálok visszataszítják a szóródott elektronokat. Ezek tengelyirányú energiája lényegében a Θ szórási szöggel csökken. Csak azok az elektronok juthatnak el a kollektorra, amelyek axiális energiája nagyobb $E_0 - V$-nél [10]. A mért hatáskeresztmetszet annál jobban megközelíti a teljes hatáskeresztmetszetet minél kisebb V és minél nagyobb E_0. Ha A_2 olymértékben pozitív, hogy $E_0 - V = 0$, akkor minden elektron a kollektorra jut függetlenül attól, hogy szóródott vagy sem. Pontosabb közelítésben azonban figyelembe kell venni azt is, hogy a $180° \pm \Theta'$ szöggel szóródott elektronokat (lásd 5. ábra) a monokromátor befogja. A Θ' szög M_7 potenciáljától függ, mint ahogy Θ az A_2-n levő feszültség függvénye. Általánosságban az mondható, hogy a mért transzmittált áram:

$$I = I_0 \exp\left(\div NL\left[\int_{\Theta}^{\pi-\Theta} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\Theta d\Theta + \int_{\pi-\Theta'}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\Theta' d\Theta'\right]\right) \qquad (4)$$

Ha A_1 és A_2 pozitívabb potenciálon van mint az ütközési kamra, akkor csak a visszaszórási hatáskeresztmetszet figyelhető meg. Ez a tény igen fontos lehetőséget takar, ugyanis a teljes és a differenciális hatáskeresztmetszet összehasonlítása (lásd az (1) és (2) egyenleteket) elvben felvilágosítást adhat a molekulapálya impulzusmomentumáról. A 6. ábra a tiofén ETS spektrumában az első sáv intenzitásának csökkenését mutatja abban az esetben, amikor a visszaszórási hatáskeresztmetszetet figyeljük meg. Ez a jelenség a furán spektrumában nem tapasztalható. Ez a kísérleti tapasztalat azért meglepő, mert a két molekula igen hasonló; tehát valószínű, hogy a Π^* $3b_1$ *MO* impulzusmomentumának domináns tagja nem azonos a furán és tiofén esetében.

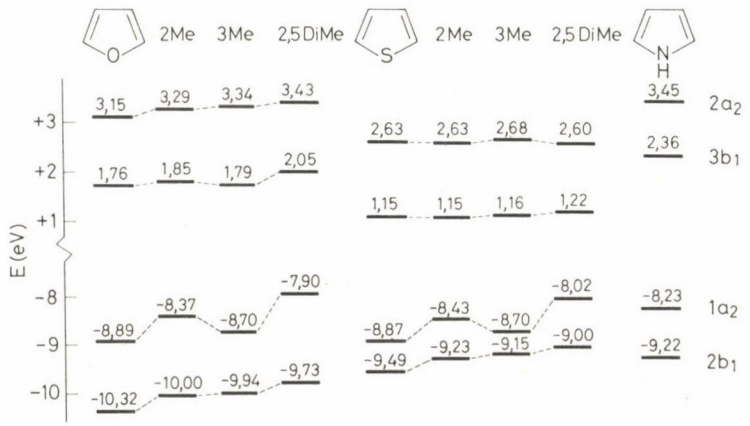


5. ábra. A szóródott elektronok visszalökődésének szögtartománya. Felül: $\Theta-(\Pi-\Theta)$ szöggel szóródott elektronokat (vonalkázott terület) az analizátor visszataszítja. Alul: $(\Pi-\Theta')-\Pi$ szöggel szóródott elektronok (vonalkázott terület) ismét a monokromátorba jutnak vissza (E_0 és V jelentését tekintve l. 4. ábra)



6. ábra. Tiofén és furán ETS spektruma. Fent: a teljes szóródási hatáskeresztmetszet deriváltja. Lent: a differenciális visszaszóródási hatáskeresztmetszet deriváltja

Az ETS adatok értelmezése nem mindig végezhető el a fotoelektron-spektroszkópiához hasonló alapokon. Például a geometriai változások és a téren keresztül lejátszódó (through space) kölcsönhatások jobban befolyásolják az elektronaffinitás (EA) értékeket, mint az ionizációs energiákat. Példa erre, hogy míg a fotoelektron-spektroszkópiából nyert tapasztalatok szerint a metil-szubsztitúció destabilizációs hatást fejt ki (σ_{Π}/Π hiperkonjugáció) a betöltött Π szintekre, az ETS mérések szerint különböző Π^* rendszerekre kifejtett hatása egyaránt lehet stabilitást növelő és csökkentő.

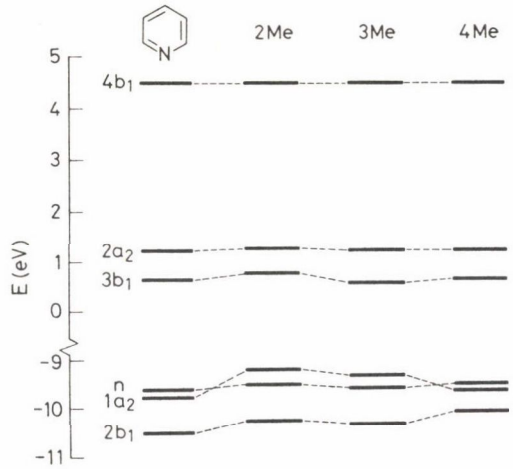


7. ábra. A furán, tiofén és metil-származékaik valamint a pirrol betöltött és üres Π pályáinak energiaszint-diagramja. Az ionizációs energia értékek a [13—15] cikkekből származnak

Hidrogénatomnak metil-csoporttal való helyettesítése formaldehid és acetaldehid esetén [6] a Π^* *MO* energiájának 0,3 eV-tal való csökkenését eredményezi, etilén esetén 0,25 eV a destabilizációs effektus. Benzol esetén viszont az említett szubsztitúció enyhe stabilizáló hatást fejt ki (0,020 eV) a Π^* molekulapályákra (az elektronaffinitás értékek ismételt kalibrációja benzolra 1,12 és 4,82; toluolra 1,10 és 4,80 eV értékeket szolgáltatott). Abból a célból, hogy teljesebb ismeretek álljanak rendelkezésre a metil-csoportnak a Π^* molekulapályákra gyakorolt hatásáról, felvették a metilszubsztituált furán, tiofén [11] és piridin [12] ETS spektrumát. Ezen vegyületek, valamint a pirrol üres és betöltött molekulapályáinak energiaszint diagramját mutatja a 7. és 8. ábra.

A pentaciklo-heteroaromás vegyületek Π elektronrendszerének alapállapota: $1b^{(2)}, 2b^{(2)}, 1a^{(2)}, 3b^{(0)}, 2a^{(0)}$. Az összes spektrum két sávot mutat, amely megfelel a $3b_1$ és $2a_2^1$ Π^* pályákra való elektron belépésnek. A nem szubsztituált vegyületekre végzett energia kalibrációnk igen hasonló VAN VEEN eredményeihez [18]. A metilszubsztitúció enyhe destabilizáló hatást fejt ki a furán Π^* pályáira, a tiofén esetén ez nem tapasztalható (a destabilizáció a hullámfüggvény-koefficiensek nagyságával arányos). A piridinre általunk meghatározott EA értékek (0,60, 1,18 és 4,48 eV) más irodalmi adatokkal [19] jó egyezést mutatnak. A metilszubsztitúció destabilizáló hatása

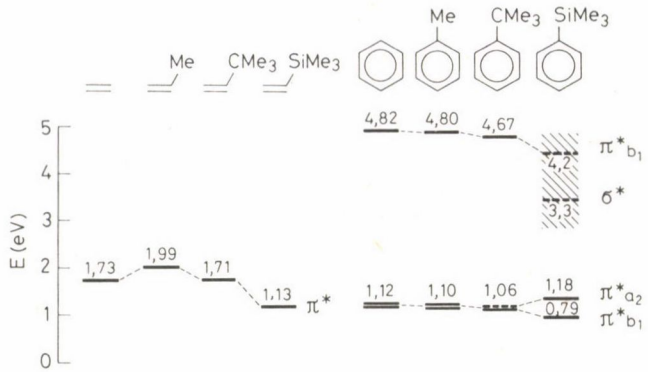
számottevően a 2-metil-piridin $3b_1\Pi^*$ pályájánál jelentkezik. Ez azonban a sáv Frank—Gordon profiljának a változásával hozható kapcsolatba. A 3- és 4-metil-származékok valamint a nemszubsztituált vegyület esetén az adiabatikus és vertikális EA értékek egybe esnek, a 2-metil-piridin esetén a vertikális alaktronaffinitás a második rezgési sávhoz rendelhető. Mindenesetre a metilcsoport által okozott perturbáció igen kicsi a piridin Π^* pályái esetén is.



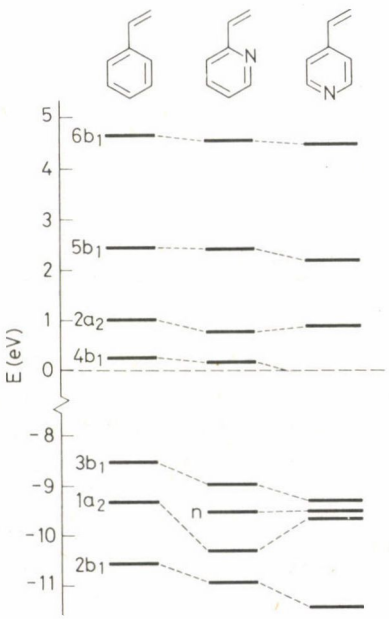
8. ábra. A piridin valamint az orto-, meta- és para-metil-származékai betöltött és üres Π pályáinak energiaszint-diagramja. Az ionizációs energia értékek a [16, 17] irodalmi hivatkozásból származnak

A σ^*_Π/Π^* hiperkonjugációs hatás sokkal inkább hatékonynak tűnik a Π^* pályák stabilizációját tekintve akkor, amikor az alkil-szubsztituens egy *t*-butil-csoport. Ez arra mutat, hogy a $\sigma^*_{CC_3}$ pályák energiája alacsonyabb mint a $\sigma^*_{CH_3}$ pályáké.

A *t*-butil-csoportnak a metil-csoporthoz képest nagyobb elektronküldő hatása ellenére a *t*-butil-etilén és a *t*-butil-benzol EA értékei nagyobbak mint a propén és toluol megfelelő értékei. Ez a hatás csak erősödik, ha a *t*-butil-csoport központi szénatomját Si-atomra cseréljük. A *t*-butil-etilén és a trimetilszilil-etilén valamint a *t*-butil-benzol és a trimetilszilil-benzol ETS spektruma (9. ábra) azt mutatja, hogy a szilicium-szubsztitució stabilizálja az etilén Π^* pályáját (kb. 0,6 eV-tal) és a benzol $\Pi^* b_1$ pályáját. A Π^* a_2 benzol *MO* — amely szimmetria okok miatt nem lép kölcsönhatásba a szubsztituenssel — a várakozásnak megfelelően destabilizálódik a szilicium-származékokra áttérve. Ennek oka a Si kisebb elektronegativitása. A trimetilszilil-csoport stabilizációs hatása a kis energiájú $\sigma^*_{SiC_3}$ pályák hiperkonjugációs hatásának tudható be. Ezek a pályák feltehetően keverednek a szilicium üres „*d*" szintjeivel. Ezt a feltételezést látszik igazolni az a széles sáv, amely megjelenik a trimetilszilil-benzol ETS spektrumában és a σ^* pályára történő elektronbefogásnak tulajdonítható. Az ehhez a sávhoz rendelhető energia kisebb mint a legkülső Π^* pálya energiája.



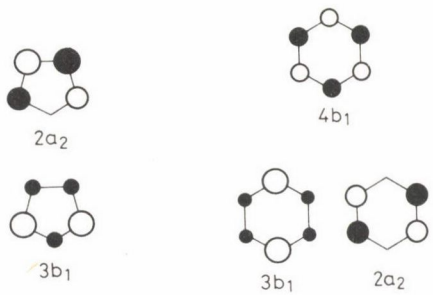
9. ábra. Az etilén és benzol metil-, *t*-butil- és trimetilszilil-származékai üres pályáinak energiaszint-diagramja



10. ábra. A sztirol, a 2- és 4-vinil-piridin betöltött és üres pályáinak energiaszint-diagramja. Az ionizációs energiák a [21] és [17] irodalmi hivatkozásokból vett értékek

A 10. ábrán látható energiaszint-diagram annak a szubsztitúciónak a hatását mutatja, amelynek során egy CH-csoportot az elektronegatívabb N-atommal helyettesítjük a sztirol gyűrűrendszerében. Hasonló hatást figyeltek meg számos más szubsztituált benzol-származék esetén is, összehasonlítva a megfelelő orto-, meta- és para-piridin-származékokkal [12]. Mind az üres, mind a betöltött Π szintek stabilizálódnak; a hullámfüggvény koefficiensek szerint az a_2 pályák az orto-, a b_1

pályák a para-szubsztitúcióra érzékenyebbek. Az üres pályák stabilizációja azonban lényegesen kisebb mint a betöltött szinteké. Ennek a tapasztalatnak az értelmezése nem kézenfekvő, továbbá az EA értékekben mutatkozó — a furántól a tiofénig észlelt — tendencia szintén meglepő. A heteroatomon lokaloizált, betöltött $2b_1\Pi$ *MO* destabilizációját és a szintén betöltött, a heteroatomon csomósíkkal rendelkező, $1a_2\Pi$ *MO* közel állandó energiáját a két molekulapálya szimmetriaviszonyaiban mutatkozó különbséggel és az oxigéntől a kén felé csökkenő elektronegativitással magyarázták- [22]. Ezen az alapon hasonló tulajdonságokat várnánk az üres $3b_1$ és $2a_2\Pi^*$ pályákra is (l. 11. ábra).



11. ábra. A pentaciklo-heteroaromás rendszerek és a benzol üres Π^* pályáinak sematikus ábrázolása

Ezzel szemben a kísérleti adatok azt mutatják, hogy mindkét pálya stabilizálódik a tiofén esetén a furánhoz képest. Az S_{3d} pályák részvétele magyarázhatná ezt a tapasztalatot, de a számítások ezt nem támasztják alá. A furán és tiofén [23], valamint a benzol és piridin [24] szerkezetében mutatkozó eltérések szolgálhatnak az értelmezés alapjául. A C—N kötésrövidülés (1,340 Å) a benzol C—C kötéshosszhoz képest (1,397 Å) eredményezi a b_1 szimmetriájú pályák (Π^*) destabilizációját, amelyek lazító pályák a N-atom és a szomszédos szén-atom között (míg a betöltött $b_1\Pi$ szintek kötőpályák). Az $a_2\Pi^*$ pályának csomósíkja van a N-atomon, ezért az említett geometriai változás nincs rá hatással. Ha azonban figyelembe vesszük, hogy a be nem töltött pályák esetén (amelyek sokkal diffúzabb hullámfüggvénnyel rendelkeznek mint a betöltött molekulapályák) a közvetlenül nem kapcsolódó atomok közötti, téren keresztül lejátszódó kölcsönhatások fontos szerepet játszanak, akkor a $2a_2\Pi^*$ pálya viszonylagos destabilizációja is értelmezhető. Ez a pálya lényegében lazító orbitál a N-atommal szomszédos két szénatom között, amelyek távolsága 0,14 Å-mel rövidebb mint benzol esetén.

Hasonló okfejtéssel értelmezhető a tiofén $3b_1$ és $2a_2\Pi^*$ pályáinak stabilizációja a furán megfelelő szintjeihez képest. Ezt az értelmezést azok a számítások is alátámasztják, amelyeket 1-3-cikloalkadiénekre végeztek [25]; megállapítást nyert, hogy a téren keresztül lejátszódó kölcsönhatásoknak lényeges szerepe van.

Egyéb ETS adatok is arra utalnak, hogy az EA értékek sokkal inkább függnek a geometriai változásoktól mint az ionizációs energiák. Az etilén klór-származékainak

spektruma [26] azt mutatja, hogy a Π^* *MO* stabilizálódik a klór-szubsztitúció következtében (lásd 1. táblázat), míg a betöltött Π szint ionizációs energiája 10,51 eV-ról 9,51 eV-ra csökken az etilén — tetrakloro-etilén sorban [27].

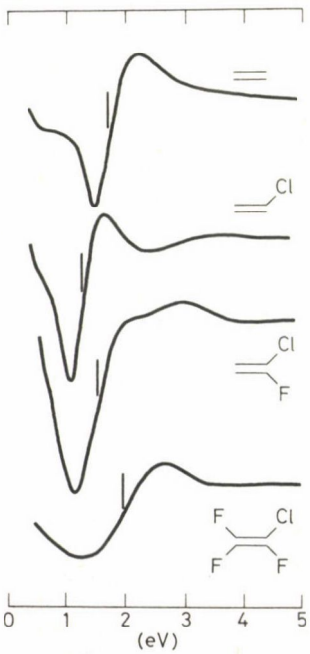
1. táblázat

Az etilén és kloro-etilének Π^* EA értékei (eV)

Etilén	1.73	1,2-transz-dikloro-	0,80
Monokloro-	1,28	1,2-cisz-dikloro	1,11
1,1'-Dikloro-	0,76	Trikloro-	0,59
		Tetrakloro-	0,3

Ez nem meglepő, ugyanis elsősorban a klór $3_{p\Pi}$ magányos elektronpárjának destabilizáló mezomer hatása érvényesül az etilén Π szintjével való kölcsönhatás esetén. A nagy energiarés miatt az üres Π^* pályákat a klóratom elektronszívó hatása éri.

Ezen az alapon azt várhatnánk, hogy a fluor-szubsztitúció szintén stabilizálja az etilén Π^* *MO*-t. A betöltött Π szintek energiája valóban nem változik a fluor-szubsztitúció következtében [28], míg a fluor-etilének [29] és a kloro-fluoro-etilének [26] üres Π^* molekulapályáinak energiája nő, tehát destabilizálódnak a várakozással ellentétben (l. 12. ábra).



12. ábra. Az etilén és néhány kloro- valamint kloro-fluoro-származékának ETS spektruma. A függőleges vonalak a vertikális EA értékeket szemléltetik. Az első sáv minden spektrumban a Π^* *MO*-ra történő elektronbefogásnak tulajdonítható

Ismét szerkezeti okokra vezethetjük vissza a kísérleti adatok értelmezését. A klór-szubsztitúció nem változtatja meg a C—C és C—Cl kötéshosszakat; az IE és EA értékek megmagyarázhatók a klóratom induktív és mezomer hatásával. Az etilén-tetrafluor-etilén sorban a C—C kötéshossz 0,029 Å-mel, míg a monofluoro- tetrafluoro-etilén sorban a C—F kötéstávolság 0,029 Å-mel csökken. A C—C kötésrövidülés stabilizáló tényező a betöltött Π *MO* esetén és ellentétes hatású a lazító Π^* pályát tekintve, míg a C—F kötés csökkenése a betöltött és üres szintekre egyaránt destabilizációs hatást fejt ki. Ab initio számítások [29], a kísérleti eredményekkel összhangban, azt mutatják, hogy az etilén Π^* pályaenergiájának változása döntően a geometriai paraméterek megváltozásával hozható kapcsolatba.

Köszönetnyilvánítás: ez a munka a NATO 1829 sz. kutatási ösztöndíjának keretében készült. Hálásak vagyunk prof. P. D. BURROWnak a laboratóriumában nyújtott vendégszeretetéért és azért a segítségért, amellyel hozzájárult az ETS készülék megismeréséhez.

Összefoglalás

Az elektron-transzmissziós spektroszkópia (ETS) molekuláris rendszerek elektronaffinitásának meghatározását teszi lehetővé. A be nem töltött szintekre történő elektronbefogás következtében a rugalmas szórási hatáskeresztmetszetben jelentkező éles változást („shape" rezonancia) a gázzal töltött ütközési kamrán áthaladó elektronáram deriváltjának mérésével detektáljuk. Ennek a technikának néhány alkalmazását mutatjuk be. Az üres σ^*_Π és Π^* szintek közötti hiperkonjugációs hatások vizsgálata a $-SiMe_3$ csoport kis energiájú virtuális pályáinak jelenlétére utal. A pentaciklo-heteroaromás vegyületek, valamint a kloro- és kloro-fluoro-etilének ETS spektruma arra enged következtetni, hogy a téren keresztül lejátszódó kölcsönhatások és a szerkezeti változások jelentős hatással vannak az elektronaffinitásokra.

Summary

Electron Transmission Spectroscopy (ETS) provides the electron affinity values of molecular systems. The sharp variations in the total elastic scattering cross-section due to temporary electron capture into unfilled orbitals (shape resonances) are enhanced by measuring the derivative of the electron current transmitted through a gas filled collision chamber. Some applications of this technique are here reported. The study of hyperconjugative effects between σ^*_Π and Π^* empty orbitals indicates the presence of low lying virtual orbitals in the $-SiMe_3$ group. The ETS spectra of pentacycloheteroaromatic compounds and of chloro- and chlorofluoroethylenes suggests that through space interactions and structure variations play a critical role on electron affinities.

IRODALOM

1. D. W. TURNER, C. BAKER, A. D. BAKER, C. R. BRUNDLE: „Molecular Photoelectron spectroscopy", Wiley Interscience (1970); A. D. BAKER, D. BETTERIDGE, „Photoelectron Spectroscopy", Pergamon Press (1972); J. H. D. ELAND; „Photoelectron Spectroscopy"; Butterworths (1974); J. W. RABALAIS; „Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", S. P. MCGLYNN, J. BIRKS; Wiley Interscience (1977); A. D. BAKER, C. R. BRUNDLE; „Electron Spectroscopy- Theory, techniques and applications", vol. 1, 2 and 3 (1977—78—79), Academic Press, London and New York.
2. T. KOOPMANS: Physika, *1*, (1934) 104.
3. G. J. SCHULZ: Rev. Mod. Phys., *45* (1973) 378.

4. G. J. SCHULZ: Rev. Mod. Phys., *45* (1973) 423.
5. L. SANCHE, G. J. SCHULZ: Phys. Rev., *A5* (1972) 1672.
6. K. D. JORDAN, P. D. BURROW: Acc. Chem. Res., *11* (1978) 341.
7. L. SANCHE, G. J. SCHULZ: J. Chem. Phys., *58* (1973) 479 és az ott található irodalmi hivatkozások.
8. E. W. MCDANIEL: „Collision Phenomena in ionized gases", Ed. John and Sons, New York, London and Sidney.
9. A. STAMATOVIC, G. J. SCHULZ, Rev. Sci. Instrum., *41* (1970) 423.
10. A probléma részletesebb tárgyalását lásd: A. R. JOHNSTONE, P. D. BURROW: J. Electron Spectrosc. (közlés alatt)
11. A. MODELLI, P. D. BURROW, előkészületben.
12. A. MODELLI, P. D. BURROW, előkészületben.
13. G. DISTEFANO: Z. für Naturforsch., *33a* (1978) 959.
14. F. P. COLONNA, G. DISTEFANO, M. GUERRA, D. JONES, A. MODELLI: J.C.S. Dalton (1979) 2037.
15. S. CRADOCK, R. H. FINDLEY, M. H. PALMER: Tetrahedron, *29* (1973) 2173.
16. E. HEILBRONNER, V. HORNUNG, F. H. PINKERTON, S. F. THOMAS: Helv. Chim. Acta, *55* (1972) 289.
17. A. MODELLI, G. DISTEFANO: J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., *23* (1981) 323.
18. E. H. VAN VEEN: Chem. Phys. Letters, *41* (1976) 535.
19. I. NENNER, G. J. SCHULZ: J. Chem. Phys., *62* (1975) 1747.
20. C. G. PITT: J. Organomet. Chem., *61* (1973) 49, és az ott található irodalmi hivatkozások.
21. J. P. MAIER, D. W. TURNER: J. C. S. Faraday Trans. II (1973) 196.
22. G. DISTEFANO, S. PIGNATARO, G. INNORTA, F. FRINGUELLI, G. MARINO, A. TATICCHI: Chem. Phys. Letters, *22* (1973) 132.
23. B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD, J. RASTRUPP-ANDERSEN, M. SCHOTTLANDER: J. Molec. Spectrosc., *9* (1962) 124; B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGAARD, J. RASTRUPP-ANDERSEN, J. Molec. Spectrosc., *7* (1961) 58.
24. B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD, J. RASTRUPP-ANDERSEN: J. Molec. Spectrosc., *2* (1958) 361.
25. J. C. JORDAN, M. R. MCMILLAN, J. H. MOORE, S. W. STALEY: J. Am. Chem. Soc., *102* (1980) 4870.
26. P. D. BURROW, A. MODELLI, N. S. CHIU, K. D. JORDAN: Chem. Phys. Letters, (1981) in press.
27. R. F. LAKE, H. THOMPSON: Proc. Roy. Soc. Lond., *A315*, (1970) 323.
28. C. R. BRUNDLE, M. B. ROBIN, N. A. KUEBLER, H. BASCH: J. Am. Chem. Soc., *94* (1972) 1451.
29. N. S. CHIU, P. D. BURROW, K. D. JORDAN: Chem. Phys. Letters, *68* (1979) 121.

Fordította:
SZEPES LÁSZLÓ

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 109—115

TÖBB MÓDSZER EGYÜTTES ALKALMAZÁSA A MOLEKULASZERKEZET ÉS A MOLEKULADINAMIKA VIZSGÁLATÁBAN*

OTTO BASTIANSEN
akadémikus

(Oslói Egyetem Kémiai Intézete, Oslo, Norvégia)

Érkezett: 1982. február 15-én

Bevezetés

Remélem, hogy jelen látogatásom tovább erősíti a magyar—norvég együttműködést a molekulaszerkezet-kutatás terén. Ebből a szempontból is nagyra értékelem a Magyar Tudományos Akadémia támogatását, amelynek része volt az én meghívásom is. Éppen ebben az 1981-es évben és különösen itt Magyarországon nem tudom elképzelni az előadásomat anélkül, hogy ne szóljak néhány szót tanítómesteremről és sok éven át barátomról, az ez év májusában elhunyt ODD HASSEL professzorról, az 1969-es kémiai Nobel-díj kitüntetettjéről. HASSEL és a magyar tudomány kapcsolatáról tervezett következő előadásomban részletesebben szólok majd [1], most csak azt említem meg, hogy az Oslói Egyetem idei Hassel-előadója HARGITTAI ISTVÁN professzor volt [2].

Problémák és módszerek kölcsönhatása

A tudományos kutatás számára a legnagyobb ösztönzőerőt valószínűleg a természet megismerése iránti intellektuális kíváncsiság jelenti. A tudományos problémák megoldásához különféle módszerek alkalmazására van szükség. Maguk a módszerek is jelenthetnek intellektuális kihívást, és kidolgozásukhoz szükség lehet tudományos iniciatívára és zsenialitásra, de rendszerint a módszerek a természet megismerésében felhasznált eszközök csupán. A legtöbb kutató mégis egyes periódusokban a legnagyobb figyelmet módszerek kidolgozására és tökéletesítésére fordítja, amire a felmerülő problémák megoldásához van szükség. A módszerek töléletesedésével azután addig elérhetetlen problémák válnak megoldhatóvá. Röviden, a természet megismerésének folyamata új és jobb módszereket igényel, és az új és jobb módszerek újabb problémák megoldását teszik lehetővé. Ez a kölcsönhatás a probléma és módszer között tipikusan jelentkezik a molekulaszerkezet-kutatásban.

*Otto Bastiansen akadémikusnak, az MTA külön meghívott vendégének 1981. december 8-án tartott előadása nyomán.

Ezen a tudományterületen egész sor fejlett módszer áll rendelkezésünkre, és nyilvánvaló, hogy két vagy több ilyen módszer együttes alkalmazása egy molekulaszerkezeti probléma megoldásában rendkívül előnyös. Mégis a legtöbb szerkezetvizsgálat egyetlen módszer alkalmazásán alapszik, bár a tárgyalásban más módszerek eredményeit is felhasználják.

A különféle módszerek kölcsönhatása a molekulaszerkezeti problémák megoldásában természetesen jelentős változásokon ment keresztül az elmúlt, mondjuk 50 évben. Korábban csak kevés módszer állt rendelkezésre, amelyeket egy kutató, különösen pedig egy kutatócsoport jól áttekinthetett, kézben tarthatott. Később az egyes módszerek fokozatosan egyre bonyolultabb eszközökké váltak, nem beszélve arról, hogy alkalmazásuk egyre nagyobb anyagi áldozatokat követelt. A fokozódó pontosság — követelmény az egyes módszerek elméleti alapjainak továbbfejlesztését is igényelte. Végül a kísérleti adatok ésszerű kezelése és értelmezhető molekuláris paraméterekké való alakítása számítógépi kapacitást és ismereteket is követelt. Így aztán a módszerek kitermelték a maguk specialistáit és a molekulaszerkezet-kutatás egyre inkább egyes módszerek köré összpontosult, nem pedig molekulaszerkezeti problémák köré. Ez jellemzi a jelenlegi helyzetet is.

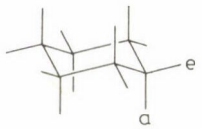
A molekulaszerkezet-vizsgálatokat a nemzetközi irodalomban kissé túlzott egyszerűsítéssel három kategóriába oszthatjuk: 1. Egymódszeres vizsgálatok gyakorlatilag más módszerek eredményeinek felhasználása nélkül; 2. Több módszer kölcsönhatásává alakuló molekulaszerkezet-vizsgálatok; 3. Eleve sokmódszeres vizsgálatként tervezett molekulaszerkezet-kutatás.

Az első típusba sorolható vizsgálatok nagyon fontosak voltak az alapvető szerkezeti kémiai ismeretek kialakításában. Gyakran szembetűnő azonban a más módszerekből származó információ szinte arrogáns hiánya ezekben a vizsgálatokban. Jelenleg a második típus a leggyakoribb és az idetartozó vizsgálatok jelentősen hozzájárultak a különböző módszerek köré kiépült kutatóközpontok közötti gyümölcsöző együttműködéshez. A harmadik típusba sorolható vizsgálatok még viszonylag ritkák. Az eddigi próbálkozások azonban olyan eredményesek voltak, hogy joggal várhatjuk egyre gyakoribb előfordulását a jövőben. Nem egyszerű dologról van itt szó. Minden egyes vizsgálathoz az adott probléma természetét figyelembe véve ki kell választani a legmegfelelőbb módszereket, a megvalósításhoz azután nem kevés adminisztrációs tehetségre és gyakorlatra van szükség és legfőképpen együttműködésre való hajlandóságra. Az együttműködés nálunk már az országon belül kezdődik. A norvég elektrondiffrakciós csoport eleve kétcentrumú, mind az Oslói Egyetemen, mind pedig a Trondheimi Egyetemen van kutatóhelyünk, és szorosan együttműködünk a Tromsøi Egyetem elméleti kémiai csoportjával is. Természetesen kiterjedt és szoros együttműködésünk van egész sor külföldi laboratóriummal is és túlzás nélkül állíthatom, hogy ma a legfontosabb a magyar kutatókkal való együttműködésünk.

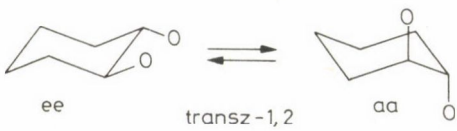
Előadásomban az előbbi csoportosítás szerinti második és harmadik típusba tartozó vizsgálatok közül fogok példákat tárgyalni.

Konformációs analízis

A konformációs analízis kezdeményezője kétségtelenül ODD HASSEL volt. A legfontosabb fejlődés ezen a területen a 40-es évek első felére esik. DEREK H. R. BARBON professzor, aki ODD HASSEL-lel együtt kapott Nobel-díjat 1969-ben, a konformációs analízist bevezette a szerves kémiába. Az 1950-es években addig ismeretlen eredetű kísérleti tényeket sikerült értelmeznie az Oslóban kifejlesztett gondolatok és koncepciók segítségével.



1. ábra. A ciklohexán konformációja, az axiális (a) és ekvatoriális (e) helyzetek jelölésével

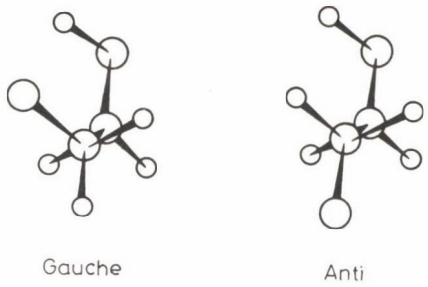


2. ábra. Az 1,2-transz-dibrómciklohexán két egyidejűleg létező konformációja (e — ekvatoriális, a — axiális helyzet)

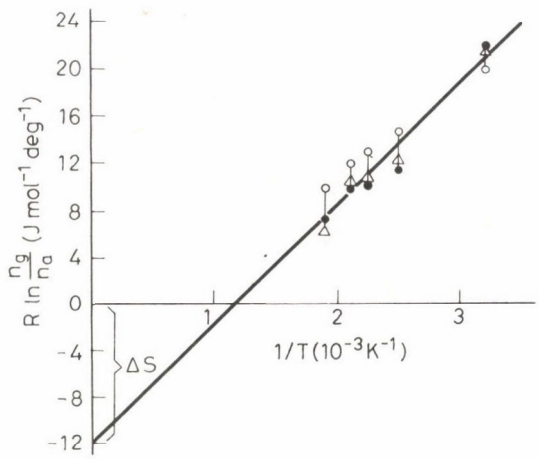
Maga HASSEL sokmódszeres kutató volt. A konformációs analízis kifejlesztésében a legjelentősebb módszerei a dipolometria, a röntgendiffrakciós krisztallográfia és a gáz-elektrondiffrakció voltak. Később alkalmazta a termodinamikát, a statisztikus mechanikát, a kvantumkémiai számításokat különböző közelítésekben, köztük *ab initio* számításokat, a molekulamechanikát, a spektroszkópiai számításokat stb.

HASSEL már 1930-ban tanulmányozta a konformációs analízis egyik kulcsproblémáját, a ciklohexán szerkezetét röntgendiffrakcióval és kizárta a kád-formát, amelyet pedig a tankönyvek is a szék-forma mellett alternatívaként szerepeltettek (1. ábra). A konformációs analízis legfontosabb dolgozatát 1943-ban jelentette meg norvégül [3]. A politikai helyzet és Norvégia német megszállása elleni tiltakozásul HASSEL nem volt hajlandó németül írni, az angolt pedig betiltották. Ezt a dolgozatot a kémiai irodalomban úgy szokták emlegetni, hogy „sokat idézett, de ritkán olvasott cikk". Rendkívül jelentős volt annak a ténynek a felismerése, hogy egy tiszta kémiai vegyület, jól meghatározott fagyásponttal és forrásponttal, a gőzfázisban két geometriailag különböző alakban fordul elő. Az első példa erre az 1,2-*transz*-dibrómciklohexán (2. ábra) volt, amelynek gőze 60% *ee* és 40% *aa* formát tartalmazott [4]. Ez a munka már lépés volt a termodinamika és a statisztikus mechanika későbbi alkalmazása felé is. Az első komolyabb statisztikus termodinamikát is felhasználó vizsgálat a 2-klór-etanol szerkezetanalízise volt néhány évvel a háború után [5]. Ebben az időben még természetesen a lehető legalacsonyabb hőmérsékletet igyekez-

tem használni a kísérletben, és csak *gauche* forma jelenlétét állapítottam meg. Ez eltért az 1,2-diklóretán és az 1,2-dibrómetán vizsgálatának eredményétől, de hasonlított az 1,2-difluoretán konformációs viszonyaihoz. Sok évvel később a 2-klóretanol kísérleteit magasabb hőmérsékleten is elvégeztem [6] és akkor megfigyelhettem a *gauche* és *anti*



3. ábra. A 2-klóretanol *gauche* és *anti* konformációja



4. ábra. A 2-klóretanol elektrondiffrakciós adataiból becsült R lnK értékek 1/T függvényében (Δ — gauche terület/anti terület; ● anti terület/teljes terület és ○ gauche terület/teljes terület a radiális eloszlási görbéken)

forma (3. ábra) együttes előfordulását. A kísérletek és számítások fejlődésével, a $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ alapvető termodinamikai összefüggés felhasználásával és különböző hőmérsékletek alkalmazásával, sikerült végül ΔH és ΔS mennyiségét is meghatározni (4. ábra). Az egyik fő problémánk ebben a munkában az elektrondiffrakciós kísérleti hőmérséklet megállapítása volt. Bár ma már sokkal megnyugatóbbnak érzem a helyzetet, mint korábban, a problémát nem tekinthetjük teljesen lezártnak. A 2-klóretanol *anti* formájának entrópiája 2,8 cal/mól körül van. Ha figyelembe vesszük azt a tényt, hogy az *anti* forma OH hidrogénje háromféle helyzetet foglalhat el, míg a

gauche formáé a hidrogénkötés által stabilizált egyetlen helyzetet csupán, ez már R ln 3 = 2,2 cal/mól mennyiséget jelent ΔS-re, tehát majdnem az egész entrópia-effektust jelentené. Ezek a problémák ma további elektrondiffrakciós kutatások tárgyát képezik.

Megemlítem még az 1,2,3,4,5,6-hexaklórciklohexán Hassellel közösen végzett vizsgálatát [7]. Mind az öt izomert helyesen állapítottuk meg és a vizsgálatot sikeres egymódszeres munkának tekintettük, ami persze nem volt az. Először is, röntgendiffrakcióval sikerült további fontos szerkezeti információhoz jutni, majd különösen fontosnak bizonyultak a dipólusmomentum meghatározások, míg végre a valóban helyes konformációs viszonyokat felderítettük.

A shrinkage effektus

Ma már jól ismert jelenség, hogy lineáris molekulák nem kötést jelentő atomtávolságai a merőleges irányú rezgések következményeként a gáz-elektrondiffrakcióban rövidebbnek adódnak, mint a megfelelő kötéshosszak összegéből következne. Ilyen molekulák például a dimetil-acetilén, az allén, a szén-szuboxid, a butatrién, stb. Kvalitatíve ezt kezdettől fogva jól értelmeztük, de a kvantitatív tárgyaláshoz egész sor más módszer segítségére is szükség volt, elsősorban spektroszkópiai és kvantumkémiai módszerekére.

*Bifenil és származékai**

Nagyméretű orto-szubsztituensek demonstrálták először az egyes kötés körüli forgás gátoltságát, ami bifenilszármazékok optikai izomériáját eredményezi. Ezek a klasszikus eredmények voltak az eredeti ösztönzői a bifenil-problémára irányuló szerkezeti kémiai erőfeszítéseknek. Mai ismereteink elsősorban röntgendiffrakciós krisztallográfiából, gáz-elektrondiffrakcióból, neutron-diffrakcióból, infravörös- és Raman-spektroszkópiából és különféle kvantumkémiai számításokból származnak. Sokáig úgy tartották, hogy maga a bifenil szilárd fázisban síkbeli, ma viszont már tudjuk, hogy még a kristályos bifenil molekulákban is a két benzolgyűrű mintegy 10°-kal elfordul egymáshoz képest. A gázfázisban ez az elfordulás mintegy 45°-os. Az egyik legérdekesebb kérdés itt a központi C—C kötés körüli forgás potenciálgátja, ami feltehetően nem magas. Megfelelően kiválasztott bifenilszármazékok a kristályos fázisban is jelentősen eltérnek a síkbeli szerkezettől, de a bifenilszármazékok többsége a szilárd fázisban síkbeli vagy közel síkbeli. Az újabb elektrondiffrakciós vizsgálatokat elméleti spektroszkópiai számítások kísérik és ez nagymértékben megnöveli a módszer pontosságát és lehetőségeit a kis szerkezeti eltérések felderítésében. Jelentősnek tartom az elektrondiffrakciós vizsgálatokkal párhuzamosan végzett *ab initio* kvantumkémiai

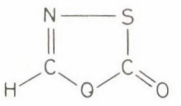
* Részletesebben és a hivatkozásokat lásd [8].

számításokat és molekulamechanikai számításokat is. A bifenil molekula forgási potenciáljának leírásához a $C_6H_5C_6H_5$ és $C_6D_5C_6D_5$ molekula párhuzamos szerkezetanalízisétől várunk újabb eredményeket. Ugyancsak sokat remélünk megfelelő helyeken szubsztituált bifenilszármazékok újabb elektrondiffrakciós vizsgálatától, többek között a torziós és vázrezgések szeparálásában és ezzel is a molekula belső mozgásának részletesebb megismerésében.

Ugyancsak érdekesen alakul az úgynevezett propellermolekulák, 1,3,5-trifenil-benzol és hexafenil-benzol, párhuzamos röntgendiffrakciós és elektrondiffrakciós újravizsgálata. Újra részletesen foglalkozunk a 2,2′-dihalobifenil-molekulákkal, amelyek természetesen nem síkbeliek, de az uralkodó konformer közelebb van a *syn*, mint az *anti* formához a két halogénatom kölcsönös helyzetét tekintve. A halogén . . . -halogén kölcsönhatásnak nyilvánvalóan jelentős szerepe van itt a konformációs viselkedésben.

Közel egyforma kötéshosszak megkülönböztetése

Aromás molekulák szerkezete mindig is érdekes volt mind a kísérletezők, mind pedig az elméleti kémikusok számára. Már több mint húsz évvel ezelőtt is tervezett párhuzamos röntgendiffrakciós krisztallográfiai [9] és gáz-elektrondiffrakciós [10] vizsgálatnak tárgya volt a naftalin és az antracén. Mindkét molekulára az eredmények összhangban voltak. A naftalinmolekulát nemrégiben újra sokmódszeres vizsgálatnak vetették alá, elsősorban elektrondiffrakciót és kvantumkémiai *ab initio* számításokat alkalmazva. Folyamatban van a koronénmolekula szerkezetének újabb elektrondiffrakciós vizsgálata is [11]. Az említett vizsgálatokban a különféle módszereket párhuzamosan alkalmazták. Az adatok kombinált analízisére jó példa az igen kis szimmetriájú 1,3,4-oxatiazol-2-on molekula szerkezetének vizsgálata [12],



amelyben mikrohullámú spektroszkópiai, elektrondiffrakciós és rezgési spektroszkópiai adatokat együttesen használtak fel. Hasonlóan sokmódszeres vizsgálattal dolgozunk most a 4-rotán-1 molekula szerkezetén

és ebben az esetben munkánkat röntgendiffrakciós szerkezetanalízis is kiegészíti.

Összefoglalás

A korszerű fizikai szerkezetvizsgálati módszerek együttes alkalmazása jelentősen kiterjeszti a molekulaszerkezet-meghatározás lehetőségét és növeli megbízhatóságát. A kombinált szerkezetanalízis ma még távolról sem rutinszerűen alkalmazott. Előnyeit az előadás elsősorban konformációs analízisek, nagyamplitudójú mozgást végző molekulák vizsgálata és közel egyforma kötéshosszak megkülönböztetésének példáján mutatja be.

Summary

The combined application of various modern physical techniques for structure determination considerably extends the possibilities and increases the reliability of molecular structure research. This combined approach is yet far from being routinely employed. Its advantages are shown first of all in conformational analyses, investigation of molecules with large-amplitude motion and distinguishing nearly equal bond lengths.

IRODALOM

1. BASTIANSEN, O.: Magyar Tudomány, *27*, 258 (1982).
2. HARGITTAI I.: Kém. Közl. *58*, 103 (1982).
3. HASSEL, O.: Tidsskr. Kjemi, Bergv. Met. *3*, 32 (1943).
4. BASTIANSEN, O., HASSEL, O.: Tidsskr. Kjemi, Bergv. Met. *8*, 96 (1946).
5. BASTIANSEN, O.: Acta Chem. Scand. *3*, 415 (1949).
6. ALMENNINGEN, A., BASTIANSEN, O., FERNHOLT, L., HEDBERG, K.: Acta Chem. Scand. *25*, 1946 (1971); ALMENNINGEN, A., FERNHOLT, L., KVESETH, K.: Acta Chem. Scand. *A31*, 297 (1977).
7. BASTIANSEN, O., ELLEFSEN, Ø., HASSEL, O.: Acta Chem. Scand. *3*, 918 (1949).
8. BASTIANSEN, O.: Kristallografija *26*, 935 (1981).
9. CRUICKSHANK, D. W. J., SPARKS, R. A.: Proc. Roy. Soc. *A258*, 270 (1960).
10. ALMENNINGEN, A., BASTIANSEN, O., DYVIK, F.: Acta Cryst. *14*, 1056 (1961).
11. ALMENNINGEN, A., BASTIANSEN, O., JONVIK, T.: előkészületben.
12. BAK, B., SVANHOLT, H., ALMENNINGEN, A., BASTIANSEN, O., FERNHOLT, L., GUNDERSEN, G., NIELSE, C. J., CYVIN, B. N., CYVIN, S. J.: Acta Chem. Scand. *A32*, 1005 (1978).

Fordította:
HARGITTAI MAGDOLNA

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 117—127

ROZSDAMENTES ACÉL ELEKTROKÉMIAI ÉS HELYI KORRÓZIÓJA KLORIDION-TARTALMÚ OLDATOKBAN. SZTOCHASZTIKUS VIZSGÁLAT

P. L. BONORA,* R. FRATESI,** G. ROVENTI**

* *(Centro Studi C.N.R. di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali Genova, Italia;*

** *Istituto di Scienza dei Materiali — Facoltá di Ingegneria — Universitá Ancona, Italia)*

Érkezett: 1982. február 18-án

Bevezetés

Helyi korrózió fellépésével számolni kell minden olyan fém vagy ötvözet esetében, amelyek passzivitásuk miatt állnak ellen a környezeti hatásoknak. POURBAIX [1] szerint „nincs okunk feltételezni, hogy bármely korrodeáló fém esetében a lyukak belsejében fennálló viszonyok különböznek a rések, törések, szemcsehatárok vagy valamely más okkludált cella belsejében található viszonyoktól". Mindegyik esetben létezik bizonyos aktiválási potenciál amelyen a passzív réteg védőhatása helyileg megszűnik. Az aktiválási potenciál értéke függ az anód okklúziójának mértékétől a fémfelületen rövidre zárt galvánelemhez viszonyítva, valamint bizonyos kinetikai paraméterektől. Az aktiválási potenciált befolyásolhatja a mérési módszer is. Általában az aktiválási potenciál a termodinamikai módszerekkel számított minimum érték (reverzibilis gócképződési potenciál [2]) és egy maximum, a letörési potenciál, között van. A helyi korrózió valamelyik formájának különböző morfológiai jellegét meghatározza a fémfelületen található lokális anódok száma, eloszlása és alakja oldott agresszív ionok jelenlétében (halogenid-ionok, perklorátion stb.). Így például a lyuk- és réskorrózió számos esetben alig különböztethető meg [3, 4], ugyanis mindkettőnek kiindulási góca a szemcsehatáron alakulhat ki és az intergranuláris károsodás jeleit mutatják. Ebből következik, hogy passziválható fémek helyi korróziójának tanulmányozása statisztikai megközelítést igényel [4—7], ugyanis nagyszámú homogén kísérleti eredmény szórásának elemzése alapján eldönthető, hogy a szórást kísérleti hiba indokolja-e vagy magára a jelenségre jellemző. A helyi károsodás jellegét befolyásoló tényezők közül a lehető legtöbbet célszerű ismerni és külön-külön figyelembe venni hatásukat a korrózió sebességére és morfológiájára.

A fenti megfontolások alapján rozsdamentes acél tengervízben fellépő lyukkorrózióját vizsgáltuk elektrokémiai és mikrográfiai módszerekkel. A kísérleti körülményeket különös gondossággal határoztuk meg.

1. Három rozsdamentes acélfajtát használtunk mérőelektródként. A mintalemezek felületét kétféle módon kezeltük: 800-as finomságú csiszolópapírral és 0,25 μm átmérőjű szemcséket tartalmazó polír-pasztával.

2. Az elektródok felületét gondosan elhatároltuk a rés- és lyukkorrózió megkülönböztetése céljából.

3. Tanulmányoztuk a hideg-megmunkálás hatását a lyukkorrózióra.

4. Tanulmányoztuk a rozsdamentes acél szemcseközti korrózióra való hajlamának fokozódását hőkezelések hatására.

5. Kísérletileg ellenőriztük az „élő" tengervíz és 3,5%-os NaCl oldat hatása közti lehetséges különbségeket.

Kísérleti rész

Anyagok és módszerek

Az elektród készítésére alkalmazott rozsdamentes acél átlagos összetétele a következő volt:

1. AISI 316L: C = 0,030; Mn = 1,03; Cr = 17,56; Ni = 10,35; Mo = 3,30.

2. AISI 316L: C = 0,020; Mn = 1,11; Cr = 17,65; Ni = 12,71; Mo = 4,06.

3. AISI 304 : C = 0,045; Mn = 0,87; Cr = 17,52; Ni = 9,66; Mo = 0,42.

Megjegyezzük, hogy a 2. fajta AISI 316L acél összetétele megközelíti a 317L típus jellegzetes összetételét.

Az ötvözeteket 1050 °C-on három óráig homogenizáltuk, majd vízben edzettük. Az 1. és 3. jelű acélok hőkezelését Genova-i laboratóriumunkban végeztük. A 2. jelű acélt a gyártócég hőkezelte. Az AISI 304 ötvözetet néhány esetben 700 °C-on 5, 15, 60 és 180 percig hőkezeltük, hogy szemcseközti korrózióra való érzékenységét fokozzuk a króm-karbidok szemcsehatáron történő kiválása által. Mivel a mintadarabok vékony ($d \simeq 1$ mm) lemezek voltak a kemencébe helyezésük és kivételük közt eltelt időt tekintettük a hőkezelés időtartamának.

Az elektródok 20 mm átmérőjű korongok voltak, felületüket növekvő finomságú csiszolópapírral és gyémántpasztával fényeztük. Az üvegből készült elektrokémiai mérőcellába 1 l friss tengervizet vagy levegővel 20 ± 1 °C-on egyensúlyban levő 3,5%-os NaCl oldatot töltöttünk. A tengervizet naponta, a kísérlet megkezdése előtt 6—8 órával mertük az Adriai tengerből. Az oldat oxigén tartalma 7,7—8,0 ppm között volt minden kísérletnél. A mérőelektródot platinahálóból készült segédelektród vette körül. A referencia elektród Luggin kapillárisa közel volt az anódos felülethez. Az elektrokémiai méréseket AMEL (Milano) Mod. 551 potenciosztáttal és Mod. 567 jelgenerátorral végeztük. 0,1 μA-nél kisebb áramértékeket Honeywell Electronic Mod. 196 regisztrálóval regisztráltuk. A potenciál-változtatás sebessége 6 mV/min volt.

Ismeretes, hogy a réskorrózió jelentősen csökkenti a letörési potenciált ugyanakkor növeli a mérési adatok szórását. Oxigén jelenléte fokozza a réskorróziót. Mivel a réskorróziós károsodás leggyakrabban a fém, az oldat- és a fedőrétegből álló három fázis határán jelentkezik, szükséges volt a passzív réteget megerősíteni ebben a zónában és gyengíteni a középső anódos felületen levő oxidréteget. Ebből a célból a polírozás után a következő felületi kezelést alkalmaztuk:

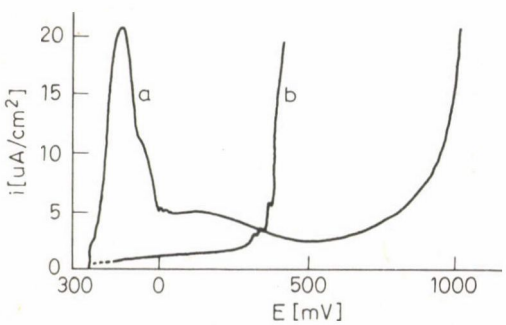
1. A teflongyűrűvel körülvett elektródfelületet 30%-os HNO_3 oldatban 30 percig 50 °C-on passziváltuk.
2. A passzivált felület kerületét lakkal szigeteltük. Ezután az előbbinél valamivel kisebb belső átmérőjű Vyton vagy szilikongumi gyűrűt helyeztünk a felületre. A középső szabad felületet mechanikailag depasszíváltuk.

A kezelés után, majdnem mindegyik mintalemez a középső részen szenvedett lyukkorróziós károsodást.

Hasonló eredményt tapasztaltuk azokban az esetekben amikor szilikonzsír szigetelőanyagot alkalmaztunk a lemez és a gumigyűrű között, de ez esetben csak a lemezek 50%-án tapasztaltunk lyukkorróziót, a többin réskorrózió jelentkezett. A fenti kezelést AISI 304 acél esetében alkalmaztuk, amely nem passziválható salétromsavban. Összehasonlításképpen néhány AISI 316L típusú acél mintát is a fenti módon készítettünk elő a vizsgálathoz.

Eredmények

A rozsdamentes acél elektrokémiai vizsgálatának eredményei semleges kloridion tartalmú oldatokban jelentősen eltértek a savas oldatokban végzett hasonló mérések eredményeitől. Példaképpen az 1. ábrán bemutatjuk az AISI 316L acél jellegzetes potenciodinamikus áram-potenciál görbéjét kénsavban, ill. tengervízben.

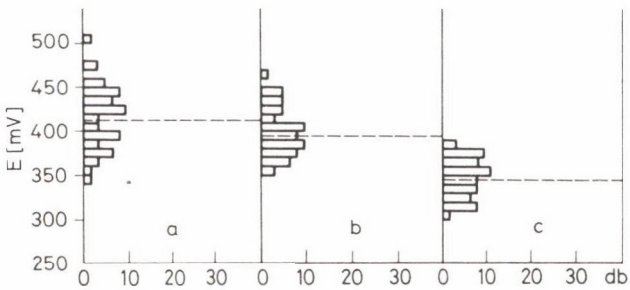


1. ábra. AISI 316L acél potenciodinamikus anódos áram-potenciál görbéi (telített kalomelelektródra vonatkoztatva), a) 1 mol/l H_2SO_4-ban; b) tengervízben

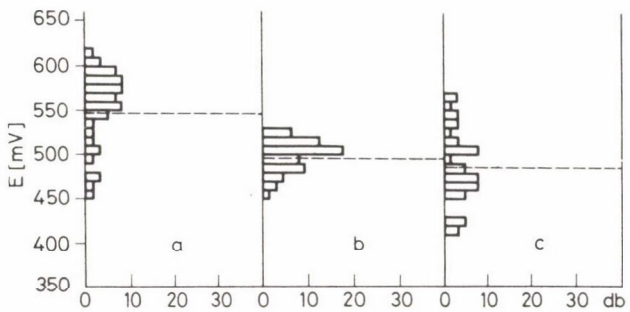
A 2. és 3. ábrán példaképpen az AISI 316L acélból készült minták tengervízben észlelt letörési potenciál értékeit ábrázoltuk a növekvő hideg-megmunkálás függvényében a két különböző felületi kikészítés esetében. A vonatkozó átlagos korróziós potenciál (E_{korr}) és szórás [6] adatokat az 1. táblázat tartalmazza. Az átlagos letörési potenciálokat szaggatott vonal jelzi az ábrákon.

A kísérleti eredményeket az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze. A potenciál adatok 40 meghatározás átlagértékét jelentik. A táblázatokban feltüntettük a szórás-értékeket is és a számított százalékos valószínűség adatokat arra vonatkozóan, hogy az egyes kísérleti adatok ± 10, ± 20, ill. ± 50 mV-nál kisebb mértékben térnek el a feltüntetett átlagértéktől.

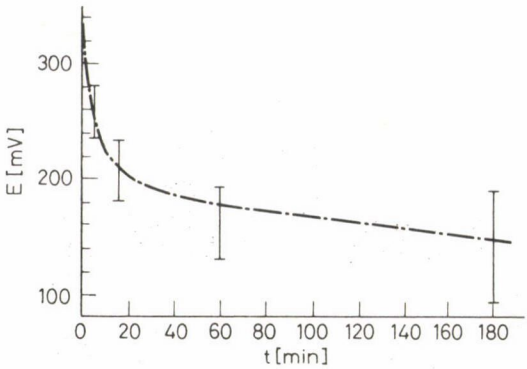
A 4. ábrán a lyukkorrózió letörési potenciál értékeit tüntettük fel a hőkezelés időtartama függvényében (700 °C-on) AISI 304 rozsdamentes acél esetében. A temperált mintákra vonatkozó adatokat szintén feltüntettük viszonyításképpen. 15 mérés átlagértékének szórását függőleges vonalak jelzik.



2. ábra. Az AISI 316L rozsdamentes acél letörési potenciál adatai (telített kalomelektródra vonatkoztatva) tengervízben. A szaggatott vonalak az átlagértékeket jelzik. A felület kikészítése 800-as csiszolópapírral történt



3. ábra. Az AISI 316L rozsdamentes acél letörési potenciál adatai (telített kalomelektródra vonatkoztatva) tengervízben. A szaggatott vonalak az átlagértékeket jelzik. A felület kikészítése 25 μm szemcseméretű gyémántpasztával történt



4. ábra. AISI 304 rozsdamentes acél letörési potenciálja (telített kalomelektródra vonatkoztatva) a hőkezelés (700 °C-on) időtartamának függvényében

1. táblázat

Korróziós potenciál átlagértékek (telített kalomelelektródra vonatkoztatva), az adatok szórása (σ), százalékos valószínűsége annak, hogy az egyes adatok az adott potenciál intervallumban találhatók az átlagértékekhez viszonyítva

Anyag	E_{korr} mV	σ	Valószínűség, %			Megjegyzés*
			±10 mV	±20 mV	±50 mV	
AISI 316L (I)	−188,3	27,28	30,0	50,0	97,5	a, c, d, g
AISI 316L (I)	−189,2	18,97	42,5	75,0	100,0	a, c, d, h
AISI 316L (I)	−188,9	15,90	40,0	80,0	100,0	a, c, d, i
AISI 316L (I)	−215,7	17,47	40,0	90,0	97,5	a, c, e, g
AISI 316L (I)	−206,4	17,79	36,0	71,0	100,0	a, c, e, h
AISI 316L (I)	−206,3	16,73	40,0	72,5	100,0	a, c, e, i
AISI 316L (II)	−231,2	24,86	25,0	77,5	92,5	a, c, e, g
AISI 316L (II)	−224,4	15,15	45,0	80,0	100,0	a, c, e, i
AISI 316L (II)	−203,1	18,49	45,0	70,0	100,0	b, c, e, g
AISI 316L (II)	−206,0	22,60	35,0	65,0	97,5	b, c, e, i
AISI 316L (II)	−175,1	11,01	57,5	97,5	100,0	b, f, e, g
AISI 316L (II)	−178,4	12,14	50,0	90,0	100,0	b, f, e, i
AISI 304	−184,5	13,66	52,5	80,0	100,0	b, f, e, g
AISI 304	−177,8	14,81	62,5	80,0	97,5	b, f, e, j

* a) Tengervíz;
b) 3,5%-os NaCl oldat
c)passzivált elektródok (30 perc 30%-os HNO_3-ban, 50 °C-on);
d) 25 μm szemcseméretű gyémántpasztával történt felületkikészítés;
e) 800-as csiszolópapírral történt felületkezelés;
f) nem passzivált elektród, felületét szilikonzsírral határoltuk körül;
g) temperált minták;
h) hidegen hengerelt minták (40% megnyúlás);
i) hidegen hengerelt minták (75% megnyúlás);
j) hidegen hengerelt minták (87% megnyúlás).

2. táblázat

Letörési potenciál átlagértékek
(Többi adatot illetően lásd az 1. táblázatot)

Anyag	E mV	σ	Valószínűség, %			Megjegyzés
			±10 mV	±20 mV	±50 mV	
AISI 316L (I)	569,9	114,19	22,5	50,0	72,5	a, c, d, g
AISI 316L (I)	496,2	18,06	40,0	75,0	100,0	a, c, d, h
AISI 316L (I)	484,8	39,14	15,0	45,0	75,0	a, c, d, i
AISI 316L (I)	412,0	36,19	15,0	35,0	82,5	a, c, e, g
AISI 316L (I)	397,3	28,83	27,5	47,5	95,0	a, c, e, h
AISI 316L (I)	345,4	22,22	27,5	52,5	100,0	a, c, e, i
AISI 316L (II)	544,9	29,37	22,5	45,0	90,0	a, c, e, g
AISI 316L (II)	552,4	36,08	27,5	45,0	90,0	a, c, e, i
AISI 316L (II)	574,9	108,86	17,5	35,0	75,0	b, c, e, g
AISI 316L (II)	541,8	27,20	32,5	52,5	97,5	b, c, e, i
AISI 316L (II)	539,4	16,29	60,0	75,0	100,0	b, f, e, g
AISI 316L (II)	498,3	22,37	37,5	62,5	100,0	b, f, e, i
AISI 304	326,7	27,42	15,0	45,0	95,0	b, f, e, g
AISI 304	377,4	22,13	40,0	57,5	100,0	b, f, e, j

A kísérleti eredmények értékelése

Az első kérdés a fent ismertetett eredményekkel kapcsolatban, hogy a vizsgált rozsdamentes acélok elektrokémiai viselkedését rés- vagy lyukkorrózionak kell-e tulajdonítani.

A fent ismertetett elektród összeállítási módszer világosan meghatározza a helyi károsodást előidéző kísérleti körülményeket: a passzív film letörését a két fázis: a fém és oldat határfelületén (lyukkorrózió), ill. a három fázis: a fém, oldat és fedőréteg határfelületén (réskorrózió). Az utóbbi esetben a korróziós károsodás veszélye megnövekszik a felületi réteg diszkontinuitásának környezetében a fémfelület többi részéhez viszonyítva. Másrészt azonban a lyukkorrózió is az oxidfilm hibahelyei, karcolásai stb. környezetében jelentkezik. Miután a gócképzés mechanizmusa mindkét jelenség esetében hasonló, természetes, hogy fellépésük körülményei kevéssé különböznek egymástól.

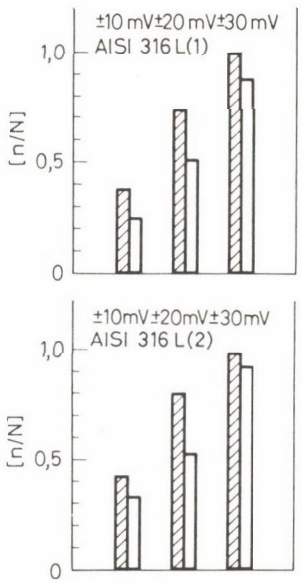
Valamennyi kísérlet, az 1. és 2. táblázat utolsó öt adatát kivéve, azt mutatta, hogy az előzetes passziválás megakadályozta a rés keletkezését. A többi esetben az elektródfelület kevésbé meghatározott és néhány rés-károsodás felismerhető. A rés- és lyukkorrózió közötti „választás" összefügg a feszültség-változás sebességével is [8, 9] a két auto-katalitikus folyamat különböző inkubációs periódusának következtében. A letörési potenciál értékek a feszültség-változás sebességével növekszenek. Hasonló változást mutat a lyuk- és réskorrózió előfordulásának aránya is. Úgy tűnik, hogy a fém-oldat rendszer a réskorróziót „választja", ha erre megfelelő idő áll rendelkezésre.

A fent ismertetett kísérleti körülményeket figyelembe véve feltételezhetjük, hogy a mért adatok egyértelműen lyukkorrózióra vonatkoznak. A jelen tanulmányban alkalmazott statisztikai megközelítés szükségessége világosan kitűnik a 2. és 3. ábrán látható hisztogramok elemzéséből. Az ábrákon bemutatott kísérleti adatok nagymértékben szórnak mégis felismerhető egy logikus tendencia: a letörési potenciál értékek negatív irányba tolódnak el ha a felület keménysége nő. Több mint 100 mV szisztematikusan fellépő különbséget észleltünk a tükörfényesre csiszolt és a csiszolópapírral kezelt mintákon mért adatok közt. A szórás változásával kapcsolatban azonban nem találtunk jellegzetes irányzatot, a vas szabad korróziójára vonatkozó adatoktól eltérően [10]. Ez utóbbi esetben a tükörfényes kikészítés jelentősen fokozza a mérési adatok szórását, a durva felületi mintákon észlelt adatok szórásához viszonyítva. Feltehetően a passzív réteg jelenlétének tudható be az itt közölt mérési adatok véletlen eloszlású szórása. Az 1. és 2. táblázat adatainak értékelése azt mutatja, hogy az adatok szórása teljesen véletlenszerű és független a kísérleti körülményektől, nem ismerhető fel szisztematikus eltérés. Az egyes E_{korr} adatok reprodukálhatósága jobb mint a letörési potenciáloké és az átlagértékek is kevésbé függnek a kísérleti körülményektől. Az átlagos passzivitási áram értékek (a táblázatban rövidség kedvéért nem tüntettük fel) 0,2 és 2,0 μAcm^{-2} között voltak és szintén függetlenek a kísérleti körülményektől. A fentiekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az egyes mérési sorozatok szórása csak kis mértékben függ a passzív réteg növekedésének mechanizmusától. Határozottabb összefüggés ismerhető fel azonban az utóbbi és a lyukkorrózió gócképződési reakciói között, amely számos paramétertől függ. A másik következtetés, hogy az elektrokémiai adatok számított átlagértékei alapján csak nagyszámú kísérleti adat sztochasztikus megközelítésével határozhatunk meg jellemző irányokat. Az 1. és 2. táblázat adatainak elemzése útján ellenőríztük, hogy egy elektrokémiai adat mennyire megbízható a helyi korróziós károsodás bizonyos kísérleti körülmények közötti fellépésének megállapítására. Számítottuk annak valószínűségét, hogy egy kísérleti E_{korr} és letörési potenciál érték megközelíti 40 mérési adat átlagértékét.

Az 5. ábrán bemutatott hisztogramokon feltüntettük egy adott — az átlagértékhez viszonyított — potenciál intervallumban található korróziós és letörési potenciálok százalékos arányát. Megállapíthatjuk, hogy annak valószínűsége, hogy egy mérési adat az átlagértékhez viszonyított ± 10 mV intervallumban legyen (ami közel megegyezik az elektrokémiai mérőrendszerek megbízhatóságával) 40% az E_{korr} és 30%-nál kevesebb a letörési potenciálok esetében. A fenti intervallumot kétszeresére növelve (± 20 mV) kaphatunk bizonyos hasznos információt egy adott fém alkalmazhatóságára vonatkozóan helyi korróziós károsodás veszélye jelenlétében, bár csak a letörési potenciálértékek 50%-a található a fenti határok között. Ha ez utóbbit ± 50 mV-ra terjesztjük ki, a letörési potenciálok 90%-a és gyakorlatilag az összes E_{korr} adatok megtalálhatók ebben az intervallumban.

Az 1. és 2. táblázat utolsó öt adatának szórása látszólag kisebb mint a többi adaté. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az említett méréseket kevésbé szigorú

kísérleti körülmények között hajtottuk végre, amelyek a réskorrózió iránti hajlamot fokozták. Így minden mérés után a mintadarabot mikroszkóppal megvizsgáltuk és amennyiben réskorróziós károsodást észleltünk, a kísérletet nem vettük figyelembe. Ebből következik, hogy a fent említett adatokat legalább kétszeres számú mérés eredményéből választottuk ki.

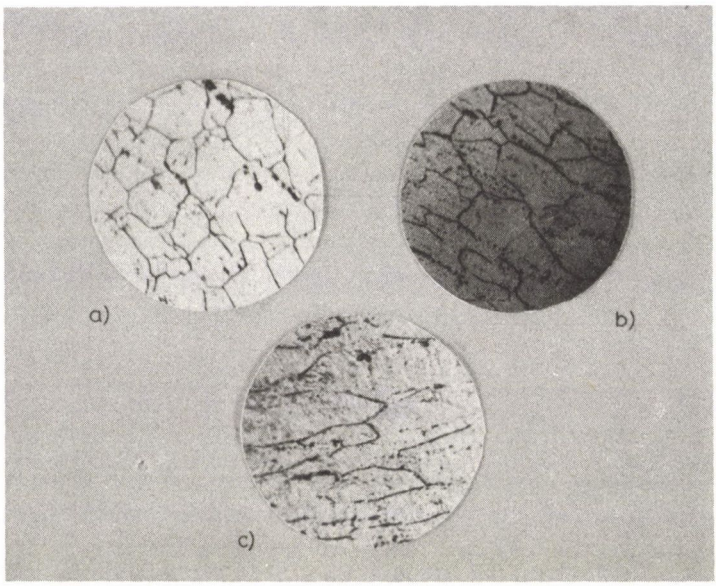


5. ábra. Valószínűségértékek arra vonatkozóan, hogy egy adott korróziós potenciál (vonalkázott), ill. letörési potenciál (fehér) érték az átlagértékhez viszonyított ± 10 mV, ± 20 mV, ill. ± 50 mV intervallumban található. Az adatok az AISI 316L acél 1. és 2. fajtájára vonatkoznak

Mindenesetre egy adott E_{korr} vagy letörési potenciál adat és a minta lyukkoróziós hajlama között csak nagyon kismértékű összefüggés állapítható meg. Az eredmények csak úgy értékelhetők, ha figyelembe vesszük az elektrokémiai átlagértékek változását az előzőekben ismertetett kísérleti körülmények függvényében.

A letörési potenciál nyilvánvalóan függ az elektród anyagának összetételétől. Így például az AISI 316L letörési potenciálja 200 mV-tal pozitívabb mint az AISI 304 ötvözeté. A kétféle 316L ötvözet átlagértékei között talált különbséget nehezebb értelmezni. Feltételezhető, hogy összetételük és szerkezetük különbsége közrejátszik ebben a jelenségben. Az ötvözetek szerkezetében fellépő eltérések a különböző kísérleti körülmények között végrehajtott előkezelés következményei lehetnek. Mindenesetre az eltérések igazolják, hogy a letörési potenciál több, részben a fémre, részben a környezetre jellemző paramértertől függ, amelyek közül néhányat nem ismerünk és nem tudunk figyelembe venni. A felületi kikészítés szintén fontos tényező a lyukkorrózió szempontjából. Az előbb említett eltérésen kívül az átlagos korróziós és letörési potenciál értékek a simább felületen pozitívabb értékek felé tolódnak el.

A hideg-megmunkálás hatásának jelentkezni kellene a letörési potenciál értékeinél a nagy feszültség keletkezése miatt (87%-ig terjedhető megnyúlás). Az irodalmi adatok [11, 12] szerint a hengerlés nem befolyásolja észrevehetően a pitting-potenciált. A jelen vizsgálatok többé-kevésbé alátámasztják ezeket a megállapításokat, annak ellenére, hogy néhány esetben a hőkezelt és a hidegen hengerelt acél-minták



6. ábra. Az AISI 316L acél kristályszerkezete, a) temperált; b) hidegen hengerelt 40% megnyúlással; c) hidegen hengerelt 75% megnyúlással (100 × -os nagyítás)

letörési potenciáljának átlaga különbözik. AISI 304 esetében a 87% megnyúlással, hidegen hengerelt minta letörési potenciálja pozitívabb mint a hőkezelt ötvözeté. (Vö.: 2. táblázat 13, 14. szám.) Nehéz magyarázatot találni arra a tényre, hogy a hideg hengerlés pozitív irányba tolja el a letörési potenciált. Közismert, hogy a lyukak gócai gyakran a szemcsehatárokon keletkeznek. A hideg hengerlés csökkenti a szemcsehatárok felületegységre eső hosszát. A szemcsehatárok felületegységre eső hossza 20%-kal csökken az AISI 316L acél esetében mind 40%-os, mind 75%-os hideg hengerlés hatására (6. ábra). A hideg-megmunkálás és a letörési potenciál között közvetlen kapcsolat van, ha feltételezzük, hogy a letörési potenciál csak a szemcsehatárok hosszától függ. Ellenkező esetben nem értelmezhető a letörési potenciál változása akár pozitív, akár negatív irányba a hideg-megmunkálás után. Azt a következtetést kell tehát levonnunk, hogy a feszültség hatására több más jelenség is fellép, amely a fém korróziós viselkedését befolyásolja. A hideg-megmunkálás rendszerint fokozza a diszlokációt, kiemeli az inklúziókat. A passzív film letörését minden felületi hiba jelentősen befolyásolja. A lyukkorrózió összetett függését a szemcsehatárok

nagyságától a 4. ábra eredményei mutatják, amelyek a kiegyenlített és különböző ideig 700 °C-on hőkezelt AISI 304 acél letörési potenciál értékeit mutatják. A hőkezelés célja az volt, hogy megvizsgáljuk milyen mértékben befolyásolja a helyi korróziót a szemcsehatárok fokozott reaktivitása és inhomogenitása. A rövidebb hőkezelési időtartamok, bár észrevehető karbidkiválást okoznak, fokozzák a rozsdamentes acél szemcseközti korrózióra való hajlamát [9]. Igen rövid idő (egy óránál rövidebb) kezelés jelentősen csökkenti a letörési potenciált és hosszabb időtartamok alatt már kisebb változások észlelhetők. Feltételezhetjük tehát, hogy a 304 rozsdamentes acél szerkezetében és összetételében létrejövő kis változások már jelentősen megnövelhetik a lyukkorrózió gócképződését és terjedését.

Végül megjegyzést kell fűznünk ahhoz a tényhez, hogy gyakorlatilag elhanyagolható különbséget észleltünk a 3,5% NaCl oldatban és a valódi tengervízben mért korróziós, ill. letörési potenciálok között. Az adott kísérleti körülmények között a helyi korróziót csak a kloridion idézi elő, a tengervíz biológiai vagy szerves komponenseinek hatása csak sokkal hosszabb inkubációs idő után jelentkezik.

Következtetések

Ha gondosan ellenőrízzük a kísérleti viszonyokat, amelyek lehetővé teszik a lyukkorrózió és a réskorrózió fellépési körülményeinek megkülönböztetését, a sztochasztikus megközelítés az egyetlen célravezető módszer a rozsdamentes acél korróziós viszonyainak vizsgálatára és a különböző fizikai-kémiai paraméterek hátásának tanulmányozására. A korróziós és letörési potenciálok átlagértékei alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

1. Az ötvözetek korróziós viselkedése csak igen kismértékben jellemezhető egy elektrokémiai mérési adattal.

2. A tükörfényes felületi kikészítésű ötvözet passzív tartománya több mint 150 mV-tal szélesebb, mint a csiszolópapírral fényesített felületű mintáké. A tükörfényes kikészítés azonban nem csökkenti a mérési adatok szórását.

3. A hideg-megmunkálás kismértékben növeli a lyukkorrózióra való hajlamot, de ellentétes hatás is lehetséges.

4. Az ötvözet összetétele és szerkezete jelentősen befolyásolja a korróziós hajlamot, nemcsak különböző acélok (316L és 304) esetében, hanem azonos acélfajta egymástól eltérő mintái esetében is.

5. A hőkezelés, amely hatástalan a szemcseközti korrózió szempontjából, egyértelmű befolyást gyakorol a lyukkorrózió fellépésére.

6. A vizsgált ötvözetek lyukkorrózióra való hajlama tengervízben és 3,5%-os NaCl oldatban nem mutatott észrevehető eltérést.

Végül hangsúlyoznunk kell: a fenti kísérletsorozatok eredményei azt mutatták, hogy sem a leggondosabb elektród előkészítés (felület körülhatárolása, felületi kikészítés, hőkezelés stb.), sem a kísérleti körülmények pontos kiválasztása, sem a

nagyszámú mérés nem volt elegendő a vizsgált rozsdamentes acélminták helyi korrózióra való hajlamának világos és egyértelmű meghatározására. A jelenséget számos tényező befolyásolja amelyeket gyakorlatilag lehetetlen egyidejűleg figyelembe venni. Sajnos jól ismert és gyakori ezen a területen az a jelenség, hogy a laboratóriumi vizsgálatok eredményei a gyakorlati igénybevétel során szerzett tapasztalatokkal egyáltalán nem egyeznek meg.

Összefoglalás

A szerzők AISI 304 és 316L rozsdamentes acél anódos viselkedését vizsgálták kloridion tartalmú oldatokban és természetes tengervízben. Különböző paraméterek (mint pl. az ötvözet összetétele, szerkezete, hideg-megmunkálás, hőkezelés, felületi kikészítés stb.) hatását vizsgálták. A mérési eredmények statisztikai értékelésével felvilágosítást kívántak kapni az elektrokémiai mérések, mint pl. korróziós potenciál, megbízhatóságára vonatkozóan. A kísérleti adatok szórása alapján értékelték mind az elektrokémiai mérések, mind pedig a vizsgált korróziós jelenségek reprodukálhatóságát.

Summary

The anodic behaviour of AISI 304 and 316L stainless steel was studied in chloride ion containing solutions and in living sea water. The effect of various parameters (metal composition, structure, cold working, heat treatments, surface finishing, electrode mounting) was investigated in order to obtain statistical data on the reliability of the electrochemical measurements concerning corrosion potential, pitting and crevice breakdown potential, sensitization towards intergranular corrosion. The scattering of the experimental results is discussed in terms of the reproducibility of both the measured electrochemical data and the phenomena involved.

IRODALOM

1. Pourbaix, M.: Corrosion, *26*, 431 (1970).
2. Vermiliyea, D. A.: J. Electrochem. Soc., *118*, 529 (1971).
3. Greene, N. D., France, W. D., Wilde, B. E.: Corrosion *21*, 275 (1965).
4. Seyes, A. A., Van Hauti, A. A.: Corrosion, *29*, 8 (1973).
5. Evans, U. R., Mears, R. B., Queenan, P. E.: Engineering, *136*, 689 (1933).
6. Evans, U. R.: „Localised Corrosion", Staehle, R. N. ed., NACE, p. 144 (1974).
7. Shibata, T., Yakayama, T.: Corrosion, *33*, 7 (1977).
8. Wild, B. E.: Corrosion, *28*, 283 (1972).
9. Cihal, V., Kasova, I.: Corros. Sci., *10*, 875 (1970).
10. Trabanelli, G., Bonora, P. L., Bolognesi, G. P.: Ann. Univ. Ferrara, N. S. Sez. V, *3*, 29 (1970).
11. Stefer, R., Franz, F.: Corros. Sci., *18*, 161 (1978).
12. Sinigaglia, D., Pedeferri, P., Gallini, A., Lazzari, V.: Metall. Ital., *2*, 77 (1973).

Fordította:
Garai Tibor

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 129—140

ADAMANTÁNSZERKEZETŰ FOSZFORVEGYÜLETEK KÉPZŐDÉSÉNEK ÉS REAKCIÓKÉSZSÉGÉNEK KÉMIAI ÉS SZERKEZETI KÉMIAI VONATKOZÁSAI*

MANFRED MEISEL

(NDK Tudományos Akadémia, Központi Szervetlen Kémiai Kutatóintézete, Berlin)

Érkezett: 1982. február 18-án

Az elmúlt tizenöt évben igen sok ismeret halmozódott fel a szénhidrogén adamantánhoz és a hexametilén tetraminhoz (urotropin) hasonlóan tíz alkoóelemből felépített foszfortartalmú kalitkavegyületek kémiájáról (vö. 1. ábra) [1, 2]. A számos új vegyület képződéséről, és reakciókészségéről összegyűlt új ismeretek érdekessé tették e területet a vegyészek és a szerkezeti kémikusok számára.

Az adamantánszerű foszforvegyületek előállítására különböző lehetőség van. A — kiindulási anyagok szemszögéből tekintve — legegyszerűbb előállítási mód az elemi foszfor és kén vagy oxigén reakciója. Ily módon a kereskedelmileg legfontosabb két kalitkaszerkezetű foszforvegyület — a foszfor(V)-oxid és a foszfor(V)-szulfid — ipari méretekben előállítható. Ezeknek az oxidációs reakcióknak a mechanizmusa azonban csak kevéssé ismert.

Az elemi foszfornak és oxigénnek a szintén adamantánszerkezetű foszfor(III)-oxid, a P_4O_6 képződéséhez vezető gázfázisú reakcióját CORDES és WITSCHEL [3] gyökös mechanizmus szerint tárgyalja (lásd 2. ábra). Első lépésként a P_4-ből és oxigénből P_4O keletkezik, amely során a tetraéderes szerkezet nem változik meg. A P_4O-val egyidőben keletkező oxigénatom a láncvivő atom. A láncreakció során a későbbiekben képződő PO és PO_2 gyökök kombinációja révén keletkezik a P_4O_6. A magasabb oxidációs számú oxidok valószínűleg a P_4O_6 és oxigénmolekulák addíciója révén keletkeznek [4—6].

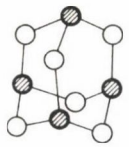
A foszfor-kén rendszert igen sokszor vizsgálták és majdnem minden esetben addig ismeretlen foszfor-szulfidot találtak (pl. [7]). Mégis, a foszfor és a kén erősen exoterm reakciójának mechanizmusa ez ideig gyakorlatilag ismeretlen.

Az adamantánszerkezetű foszforvegyületek célzott szintézise sok esetben akkor lehetséges, ha egy trifunkciós foszforvegyület egy trifunkciós hattagú gyűrűs molekulával reagál. Így pl. STETTER és STEINACKER [8] azt találta, hogy a PCl_3-nak, a $POCl_3$-nak, vagy a $PSCl_3$-nak a háromértékű alkohollal, a floroglucittal történő reakciójakor a két sztereoizomer forma között különbség tehető (vö. 3. ábra). PCl_3-mal csak az α-florolucit reagál 1-foszfa-2,8,9-trioxa-adamantán képződése közben. Ez a

* A Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottsága 1981. december 1-i ülésén elhangzott előadás alapján.

tény magába foglalja, hogy az α formában az OH csoportok a gyűrű síkja felett fekszenek.

Az 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán képződését trisz(hidroximetil)-foszfinból, formaldehidből és ammóniákból FLUCK és társai [9] elsősorban a formaldehidből és ammóniából képződő hattagú gyűrű révén tárgyalják. Az így előállított trimetilén-triamin reagál ezután a foszfinszármazékkal adamantánvegyület képződése közben. Ez utóbbi felépítését röntgen szerkezetvizsgálattal bizonyították (lásd 4. ábra).



1. ábra. Az adamantán (O = CH) és az urotropin (O = N) szerkezete

$$P_4 + O_2 \longrightarrow P_4O + O$$
$$P_4O \longrightarrow PO + P_3$$
$$P_3 + O \longrightarrow PO + P_2$$
$$P_3 \longrightarrow P_2 + P$$
$$P + O_2 \longrightarrow PO + O$$
$$P + O + M \longrightarrow PO + M$$
$$PO + O + M \longrightarrow PO_2 + M$$
$$M + 2PO + 2PO_2 \longrightarrow P_4O_6 + M$$

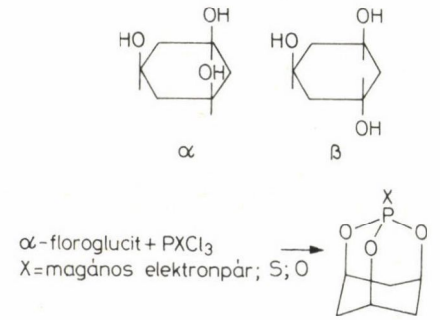
2. ábra. A foszfor oxidációjának mechanizmusa CORDERS és WITSCHEL [3] szerint

Hasonló mechanizmussal magyaráztuk [10] a $PSCl_3$ hidrolízisekor a P_4S_9 képződését (bombacső, $PSCl_3 : H_2O = 1 : 1$). Elfogadtuk, hogy az először keletkező diklór-tiofoszforsav, $H[POSCl_2]$, különböző közti lépéseken keresztül hexatio-trimetafoszforil-kloridot képez, amelyik aztán redoxifolyamatok intermedierjeként képződött orto-tritiofoszforos-savval P_4S_9-é reagál:

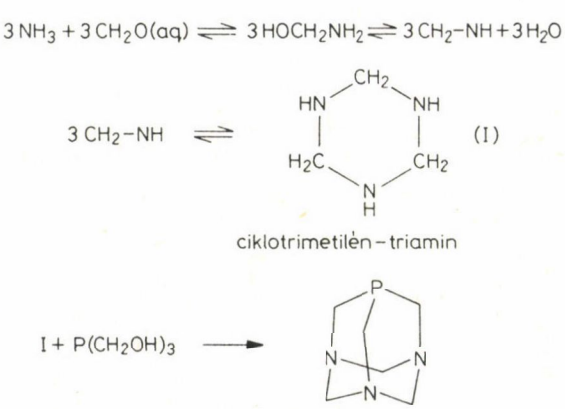
A kalitkavegyületek előállítására további lehetőségként a P_4O_{10} és a P_4S_{10} általunk tüzetesen tanulmányozott átalakulását említem meg, amely során a már eredetileg meglevő kalitkaszerkezet átrendeződik. A P_4O_{10} és P_4S_{10} zárt rendszerben történő hevítésekor polimer és kalitkaszerkezetű foszfor-oxid-szulfidoknak a hőmérséklettől függő egyensúlya áll be. Ha pl. P_4O_{10} és P_4S_{10} 3:2 mólarányú keverékét 400 °C-ra hevítjük, túlnyomóan nagy molekulasúlyú nem desztillálható termék keletkezik [11].

Ha a kísérleti körülményeket oly módon változtatjuk, hogy a kiindulási keverék átrendeződése lehetőleg magas hőmérsékleten, de igen rövid idő alatt játszódjék le, akkor gyakorlatilag csak a $P_4O_{10-n}S_n$ ($n = 1$—9) összetételű, desztillálható foszfor-

oxid-szulfidok képződnek. Az ilyen reakciófeltételeket oly módon lehet megvalósítani, hogy a kiindulási P_4O_{10}/P_4S_{10} keveréket folyamatosan egy 475—525 °C-ra hevített P_4S_{10} és elemi kén olvadékához adagoljuk [12]. Az oxid-szulfidok ekkor gyakorlatilag azonnal ledesztillálhatók. Az ily módon nyert oxid-szulfid keverékből az egyes foszfor-oxid-szulfidok frakcionált desztillációval, ill. CS_2-vel végzett szakaszos extrakcióval izolálhatók.



3. ábra. A floroglucit reakciója foszfor-trihalogenidekkel



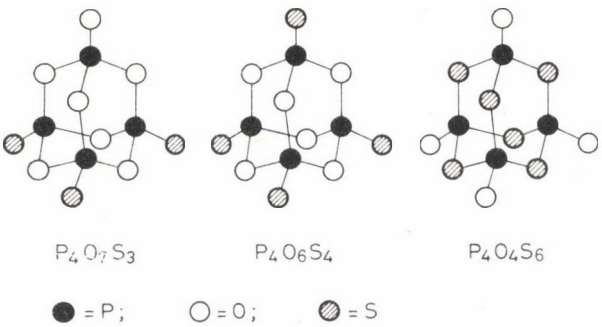
4. ábra. Az 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán képződése [9]

A következőkben a $P_4O_{10-n}S_n$ képletű foszfor-oxid-szulfidok molekulaszerkezetéről lesz szó. Az irodalom a sorozat három tagjáról a $P_4O_7S_3$-ról, a $P_4O_6S_4$-ről és a $P_4O_4S_6$-ról számol be, melyeket az 5. ábrán mutatok be.

A $P_4O_6S_4$-t először 90 évvel ezelőtt THORPE és TUTTON [13] P_4O_6 és elemi kén, majd 1949-ben PERNERT ás BROWN [14] P_4O_{10} és P_4S_{10} reakciójával állította elő viszonylag kis mennyiségben. A molekula szerkezetét elektronszórás, röntgen szerkezetvizsgálat, végül ^{31}P magmágnes rezonancia színképe alapján bizonyították [1]. A molekulában a P_4O_6 alapváz minden foszforatomjához terminális helyzetű kénatom kapcsolódik.

A P_4O_7 és a P_4S_{10} átalakulásakor képződő és magmágneses rezonanciaspektroszkópiával azonosított $P_4O_7S_3$ szerkezete a $P_4O_6S_4$-hez hasonló, csupán egy terminális helyzetű kénatom helyett is oxigénatomot tartalmaz [15].

A $POCl_3$ és hexametil-disziltián reakciójával nyert $P_4O_4S_6$ számára ABEL, BUSH és ARMITAGE [16] a hat P—S—P hídból felépített szimmetrikus szerkezetet fogadta el.



5. ábra. Az irodalom szerint tanulmányozott foszfor-oxid-szulfidok

Saját kísérleteink [17] és más szerzők (vö. a [15] hivatkozás lábjegyzetben közölt 14. idézetét) tapasztalatai alapján — minthogy a [16]-ban közölt módon a szintézis nem volt reprodukálható — a $P_4O_4S_6$ molekula számára javasolt szerkezet is valószínűtlenné vált.

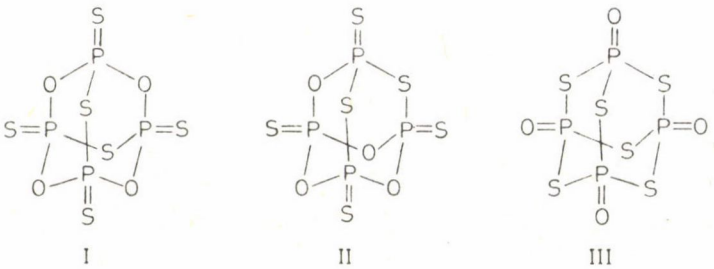
Ha elfogadjuk, hogy a P_4O_{10} és P_4S_{10} reorganizációja során képződő foszfor-oxid-szulfidokban az oxigén- és kénatomok statisztikus módon helyezkednek el az adamantánszerkezetben, akkor a $P_4O_{10-n}S_n$ rendszer tizenegy különböző vegyülete számára 86 különböző izomer adódik (lásd 6. ábra). Így a $P_4O_6S_4$ összegképlettel 17 izomer vegyület képződhet. Mégis, ahogy ez már bebizonyított, ez az oxid-szulfid csak egy formában létezik. A ^{31}P NMR színképben csak egy szingulett található, ami azt jelenti, hogy valamennyi foszforatom kémiailag azonos módon kötött, azaz mind a hat oxigénatomnak hídképzőként kell szerepelni, míg a négy kénatom terminális helyzetű. Ez a tény megegyezik korábbi eredményeinkkel, melyeket tio-oxo-foszforil-kloridokon [18] nyertünk: foszfor-, oxigén- és kéntartalmú rendszerek polimer vegyületekhez vezető reorganizációs reakciójánál az oxigénatomok hidakba épülnek be, míg a kénatomok a foszforatomokon terminális helyzetben kötődnek. Csak egynél nagyobb S/P arány esetén épülnek be kénatomok is a hídba.

Ha azt a kiválasztási szabályt vesszük alapul, hogy az 1-ig terjedő S/P arány esetén a kénatomok a terminális helyzetet részesítik előnyben, a lehetséges izomerek száma 15-re csökken. E föltétellel a $P_4O_4S_6$ molekulánál két, a $P_4O_3S_7$-nél három, a $P_4O_2S_8$-nál szintén kettő, az összes többi vegyületnél csak egy izomer forma lehetséges.

Az általunk izolált új foszfor-oxid-szulfidok ^{31}P NMR spektroszkópiával történő vizsgálata meglepő eredményre vezetett [12, 19]. Ezt a $P_4O_4S_6$ példáján mutatom be (vö. 7. ábra). Az ábrán bemutatom a kiválasztási szabály révén lehetséges

$P_4O_{10-n}S_n$	Az izomérek száma statisztikus kéneloszlás esetén	Az izomérek száma terminális helyzetű kénatomok esetén
$n=0$	1	1
1	2	1
2	5	1
3	10	1
4	17	1
5	16	1
6	17	2
7	10	3
8	5	2
9	2	1
10	1	1
	Σ 86	Σ 15

6. ábra. A $P_4O_{10-n}S_n$-rendszer lehetséges izomerjeinek száma

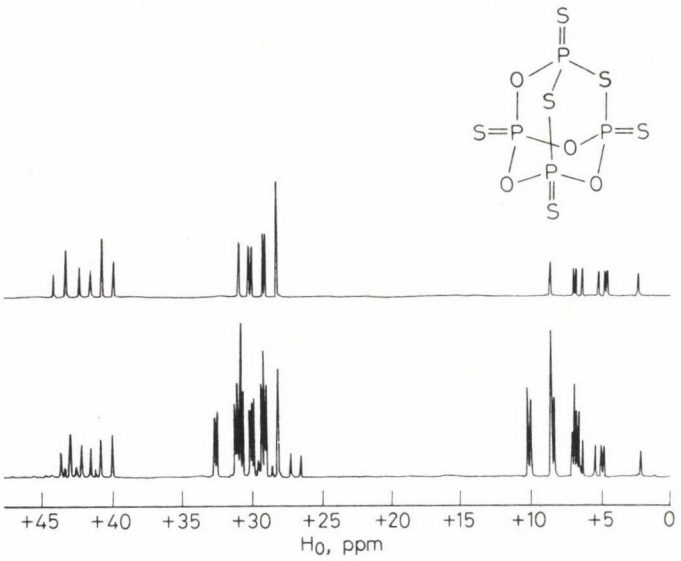


I II III

7. ábra. A $P_4O_4S_6$-szerkezeti izomerjei

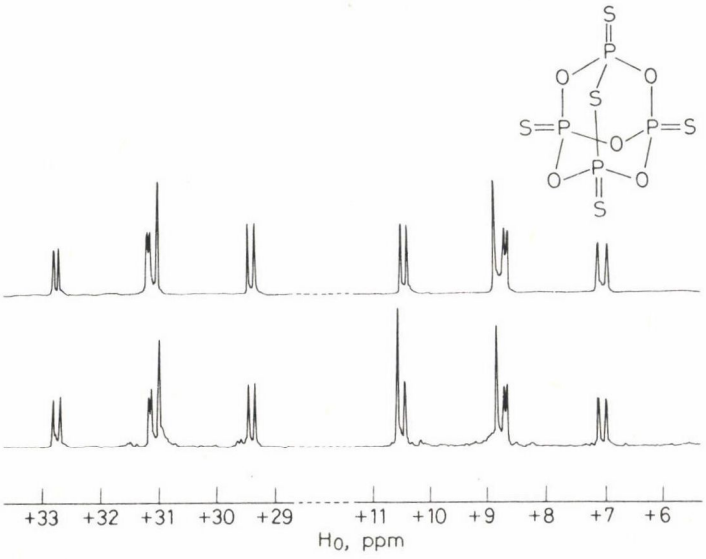
izomereket (I és II), valamint az ABEL és munkatársai által $POCl_3$-ból és hexametildisziltiánból nyert oxid-szulfid javasolt szerkezetét (III). A I és III szerkezet esetén a foszforatom mindig azonos típusú környezete miatt A_4 típusú szingulettnek kellene fellépni; azonban az AB_2C típusú magasabb rendű spektrumot nyertük (lásd 8. ábra). Ez a tény egyértelműen a $P_4O_4S_6$ aszimmetrikus, II formája mellett szól, amelyben szomszédos P—S—P kötések vannak, azaz olyan kötések, amelyek *egy* foszforatomtól indulnak ki. A számított spektrumtól eltérő, járulékosan fellépő vonalakat $P_4O_5S_5$ szennyeződésre vezettük vissza. A $P_4O_5S_5$ (A_2B_2 típusú) NMR spektrumát a 9. ábrán mutatom be. A 10. ábrán a P_4OS_9 ^{31}P NMR színképe látható, amelyik szintén A_2B_2 típusú.

A kénben szegény foszfor-oxid-szulfidok mind AX típusú spektrummal rendelkeznek. A 11. ábrán a 0,81 S/P aránnyal rendelkező oxid-szulfid keverék NMR spektruma látható. A $P_4O_6S_4$ szingulettje (δ ^{31}P 10,6 ppm; a δ pozitív előjele a 85%-os H_3PO_4-el szembeni paramágneses eltolódást jelenti), a $P_4O_7S_3$ dublettje (9,5 ppm) és kvartettje (−46,7 ppm) és a $P_4O_8S_2$ két triplettje (7,2 ppm és −46,3 ppm) egyértelműen felismerhető.

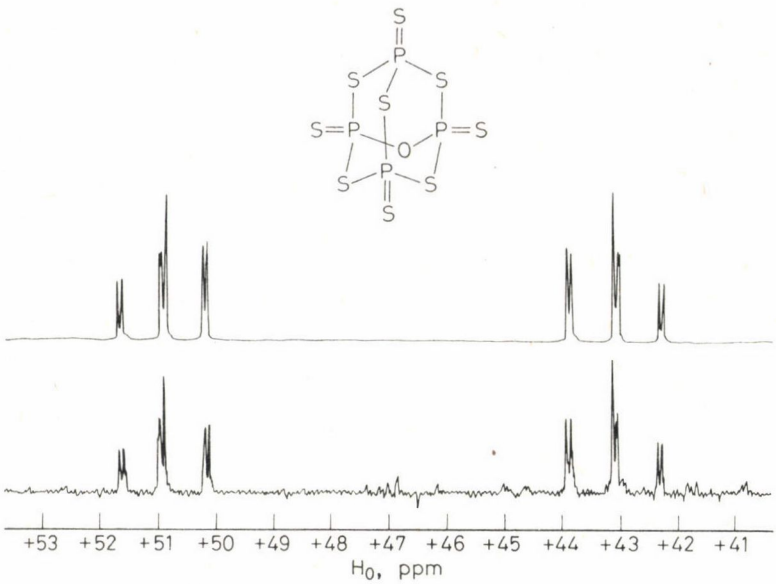


8. ábra. A $P_4O_4S_6$ ^{31}P NMR színképe (felül a számított, alul a mért értékek)

A P_4O_{10} és P_4S_{10} átrendeződésével nyert $P_4O_{10-n}S_n$ összetételű oxid-szulfid keverék feldolgozásakor a kénben szegény ($n<6$) foszfor(V)-oxid-szulfidok szén-diszulfiddal történő extrakciója után a magas kéntartalmú foszfor(V)-oxid-szulfidok mellett egy olyan anyag nyerhető ki, amelyben a foszfor egynegyedének az oxidációs

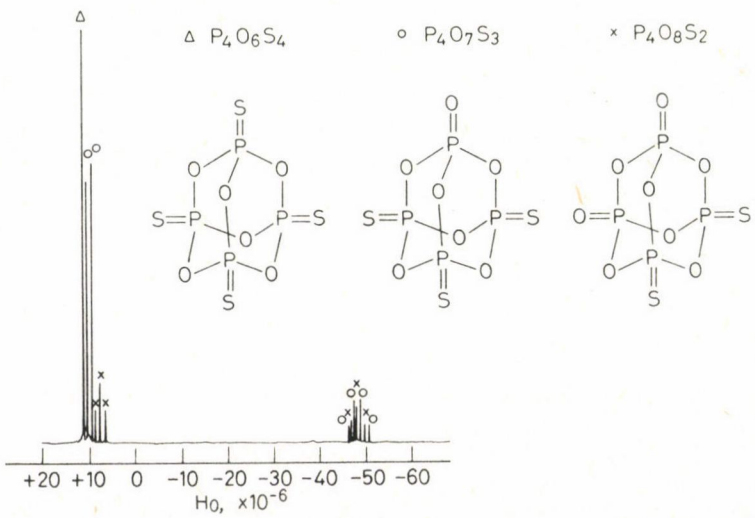


9. ábra. A $P_4O_5S_5$ ^{31}P NMR színképe (felül a számított, alul a mért értékek)



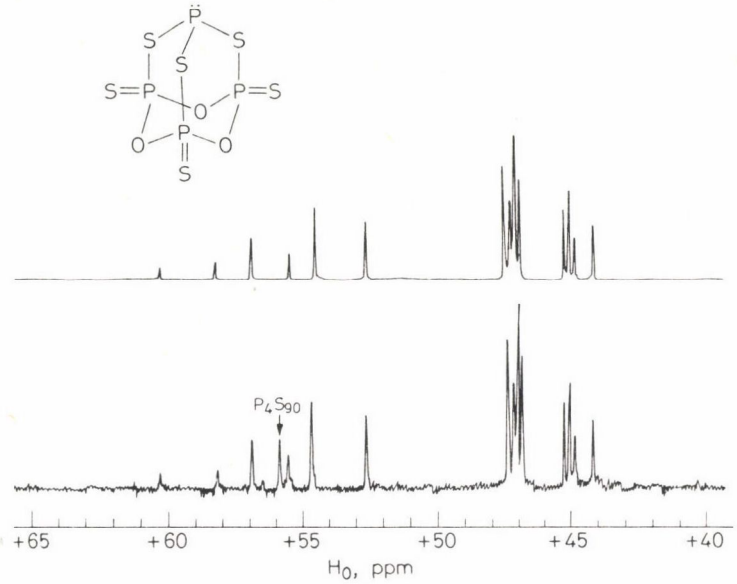
10. ábra. A P_4OS_9 ^{31}P NMR színképe (felül a számított, alul a mért értékek)

száma +3. Kémiai analízis és tömegspektrometriás eredmények alapján ez a foszfor(III/V)-oxid-szulfid a $P_4O_3S_6$ összegképlettel jellemezhető [20]. A kristályszerkezet vizsgálata [21] és az NMR speltrum [19, 20] szerint a $P_4O_3S_6$ molekulaszerkezetében ugyancsak sok szomszédos P—S—P kötés indul ki *egy* foszforatomtól (vö. 12. ábra).



11. ábra. Foszfor-oxid-szulfid keverék (S : P = 0,81) ^{31}P NMR színképe

A 13. ábrán az általunk izolált és NMR spektroszkópiával vizsgált foszfor-oxid-szulfidok NMR adatait foglaltam össze. A $P_4O_3S_6$ oxid-szulfidhoz összehasonlításul a P_4S_9 kémiai eltolódását is megadtam, minthogy ez a vegyület szintén tartalmaz egy P(III)-atomot.



12. ábra. A $P_4O_3S_6$ ^{31}P NMR színképe (felül a számított, alul a mért értékek)

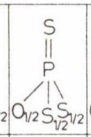
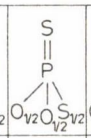
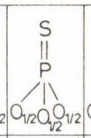
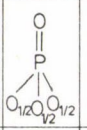
A foszfor-oxid-szulfidok NMR vizsgálatának eredményei alapján a termikus átrendeződéssel keletkező adamantánszerkezetű molekulák képződésére egy másik kiválasztási szabály is felállítható. Ez a szabály kimondja, hogy a kénben gazdag oxid-szulfidokban a kén nem statisztikusan oszlik el a kalitkát alkotó hidas kötésekben, hanem olyan vegyületeket képez, amelyekben egy foszforatomtól lehetőleg sok P—S—P kötés indul ki; vagyis a kalitkában a négy foszforatom közül egy lehetőség szerint sok kénatommal van körülvéve.

Az adamantánszerkezetű foszforvegyületek reakciókészségére szolgáljon példaként a foszfor-szulfid és a foszfor-oxid-szulfid. Azokra a reakciókra gondolok, ahol az adamantánszerkezet részleges nukleofil lebomlás révén ciklusos foszforsavszármazékot képez.

A P_4O_{10} hidrolízisekor cikotetrafoszforsav keletkezik [23], míg a foszfor(V)-szulfid, P_4S_{10} hidrolízise a P—S—P kötések hasadása közben ditio- és tritiofoszfát ekvimoláris keverékéhez vezet [24]:

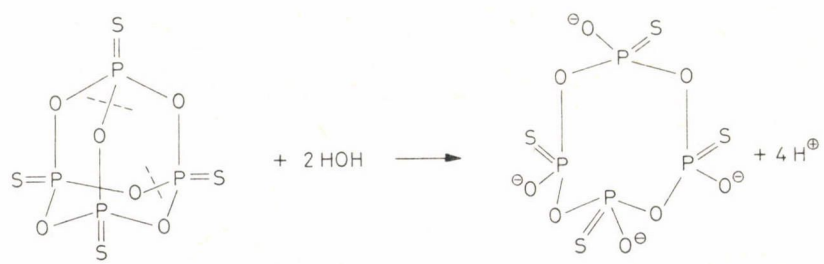
$$P_4O_{10} + 2H_2O \dashrightarrow H_4[P_4O_{10}]$$

$$P_4S_{10} + 12OH^- \dashrightarrow {}^2[PO_2S_2]^{3-} + 2[POS_3]^{3-} + 6H_2O$$

$P_4O_{10-n}S_n$	A spin-rendszer tipusa		A ^{31}P-n.m.r. jel kémiai eltolódása, ppm					Csatolási állandó, J, Hz	Oldószer
									
$P_4O_8S_2$	A_2X_2					+7,44	≠46,32	51,79	CCl_4
$P_4O_7S_3$	AX_3					+9,54	≠46,69	48,09	"
$P_4O_6S_4$	A_4					+10,60		—	"
$P_4O_5S_5$	A_2B_2				+30,99	+8,83		68,60	"
$P_4O_4S_6$	AB_2C			+41,99	+29,61	+6,15		26;64;80	"
$P_4O_3S_7$	A_3B								
$P_4O_2S_8$	AB_2C								
P_4OS_9	A_2B_2		+50,98	+43,22				31,50	CS_2
P_4S_{10}	A_4		+56,10					—	"
$P_4O_3S_6$	A_3B	+55,74			+46,03			108,50	CS_2
P_4S_9	A_3B	+57,30	+62,90					96,00	"

13. ábra. A $P_4O_{10-n}S_n$ összetételű foszfor-oxid-szulfidok NMR adatai

Ha a $P_4O_6S_4$ hidrolízisét vizes $NaHCO_3$ oldattal végezzük, gyakorlatilag kvantitatív tetratio-ciklotetrafoszfát képződik [25]:



Hasonlóképpen reagálnak a $P_4O_7S_3$ és a $P_4O_5S_5$ összetételű foszfor-oxid-szulfidok a megfelelő tritio-, ill. pentatio-ciklotetraszulfáttá [26]:

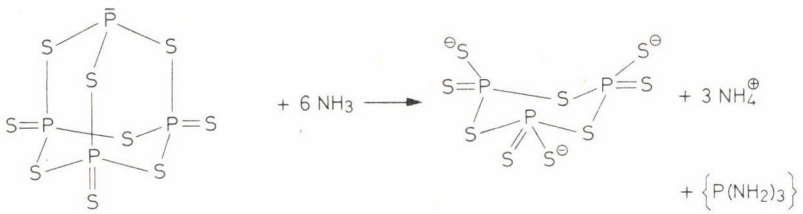
$$P_4O_7S_3 + 2H_2O \dashrightarrow [P_4O_9S_3]^{4-} + 4H^+$$

$$P_4O_5S_5 + 2H_2O \dashrightarrow [P_4O_7S_5]^{4-} + 4H^+$$

A foszfor(III/V)-oxid-szulfid ($P_4O_3S_6$) vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal történő hidrolízisekor a foszfit mellett az eddig még ismeretlen hexatio-ciklotrifoszfát képződik [27]:

$$P_4O_3S_6 + 4NaHCO_3 \dashrightarrow Na_3[P_3O_3S_6] + NaH[PO_3H] + 4CO_2 + H_2O$$

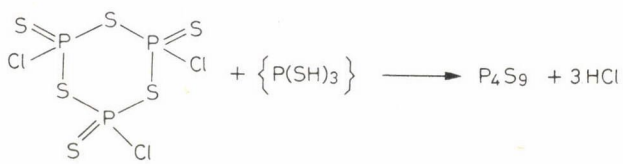
A foszfor(III/V)-szulfid, P_4S_9 ammonolízisénál [28] az előbbivel azonos reakciótípust állapítottunk meg (három szomszédos P—X—P kötés (X = O, S) hasadását ciklotrifoszforsav-származék képződése közben). Ha a P_4S_9-t és cseppfolyós ammóniát −50 °C-on reagáltatjuk, majd utóbb −78 °C-ra lehűtjük a rendszert, ammónium-nonatio-ciklotrifoszfát kristályosodik ki.



Foszfor-triklorid segítségével ebből a vegyületből újból előállítható a P_4S_9.

$$(NH_4)_3[P_3S_9] + PCl_3 \dashrightarrow P_4S_9 + 3NH_4Cl$$

A fentiek ugyancsak példaként szolgálnak az előadás elején említett reakciónak, amely során ciklusos trimer és trifunkciós vegyületek egymásra hatásakor adamantánszerkezet alakul ki.



A P_4S_9 cseppfolyós ammóniával nonatio-ciklotrifoszfáttá történő átalakulása adta számunkra az alapot, hogy a foszfor(V)-szulfid és az ammónia STOCK és HOFFMANN, valamint a BEHRENS és KINZEL [29] által leírt reakcióját még egyszer tanulmányozzuk. Azt találtuk, hogy a P_4S_{10}-nek a reakció-hőmérséklettől függő nukleofil lebomlása két különböző mechanizmus szerint következik be. −33 °C-on monoamido-tritio- és diamido-ditiofoszfáttá bomlik le:

$$P_4S_{10} + 12NH_3 \dashrightarrow 2(NH_4)_2[PS_3NH_2] + 2NH_4[PS_2(NH_2)_2],$$

amely az irodalomból [29] ismert reakcióútnak felel meg. −55 °C-on végezve a reakciót — a P_4S_9 esetéhez hasonlóan — nonatio-ciklotrifoszfát és tiofoszforil-triamid képződik:

$$P_4S_{10} + 6NH_3 \dashrightarrow (NH_4)_3[P_3S_9] + SP(NH_2)_3$$

Meglepő volt az a megfigyelés, hogy ugyanez az ammonolízis mechanizmus magasabb hőmérsékleten (kb. 0 °C) is megtörténik, ha a P_4S_{10}-t telített alkoholos ammóniaoldatba helyezzük [30]; azaz ebben az esetben is nonatio-ciklotrifoszfát képződik. Említésre méltó, hogy ilyen körülmények között az alkohol az ammóniával szemben nyilvánvalóan nem versenyképes nukleofil agens.

Ha a foszfor-oxid-szulfidot, $P_4O_6S_4$ ugyanilyen körülmények között ammóniával reagáltatjuk, hasonlóképp a kalitkamolekula csúcsa hasad le és trimer vegyületként a tritio-ciklotrifoszfátot [30] nyerjük:

$$P_4O_6S_4 + 6NH_3 \xrightarrow{ROH} (NH_4)_3[P_3O_6S_3] + SP(NH_2)_3$$

A 14. ábrán az adamantánszerkezetű foszfor-kénvegyületek lebomlása útján előállított tiociklotri- és tiociklotetrafoszfátok ^{31}P NMR adatait foglaltam össze. A

Vegyület	$\delta\,^{31}P^*$ [ppm]	Oldószer
$(NH_4)_3\,[P_3S_9]$	82,7	H_2O
	83,7	CH_3OH
$(NH_4)_3\,[P_3O_3S_6]$	89,1	H_2O
$(NH_4)_3\,[P_3O_6S_3]$	31,6	H_2O
	33,5	HAc/C_2H_5OH
$H_4[P_4O_8S_4]$	28,6	H_2O
$Na_4[P_4O_8S_4] \cdot 4H_2O$	30,3	CH_3OH
28,4	H_2O	$K_4[P_4O_8S_4]$

* δ pozitív értéke a kisebb térerő felé irányuló eltolódást jelenti; 85%-os H_3PO_4 standardra vonatkoztattunk.

14. ábra. Néhány tiociklotri- és tiociklotetrafoszfát kémiai eltolódása

felsorolt példák azt mutatják, hogy az adamantánszerkezetű foszforvegyületek képződéséhez vezető reakció és az ilyen kalitkavegyületek célzott lebontása meglepetéseket rejteget, melyek a vegyész számára kifizetődővé teszik a vegyületosztály további vizsgálatát.

Összefoglalás

A szerző áttekinti az adamantánszerű foszforvegyületek előállítását, reakcióik mechanizmusát és szerkezetüket. A vegyületek reakcióira példaként hidrolízisüket és ammonolízisüket tárgyalja.

Summary

The author gives a review of adamantane-like phosphorus compounds considering their preparation, reaction mechanism and structure, respectively. Moreover their hydrolysis and ammonolysis are discussed.

IRODALOM

1. ARMITAGE, D. A.: „Inorganic Ring and Cages", Arnold, New York, 1972.
   CORBRIDGE, D. E. C.: „The Structural Chemistry of Phosphorus", Elsevier, London, 1974.
2. WOLFF, A., RIESS, J. G.: Bull. Soc. Chim. France, *1973*, 1587.
   CASABIANCA, F., PINKERTON, A. A., RIESS, J. G.: Inorg. Chem., *16*, 864 (1977).
3. CORDES, H., WITSCHEL, W.: Z. phys. Chemie (Neue Folge), *46*, 35 (1965).
4. HEINZ, D.: Z. anorg. allg. Chem., *336*, 137 (1965).
5. HEINZ, D., RIENITZ, H., RADECK, D.: Z. anorg. allg. Chem., *383*, 12 (1972).
6. WALKER, M. L., MILLS, J. L.: Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., *5*, 29 (1975).
7. HOFFMANN, H., BECKE-GOEHRING, M.: Topics in Phosphorus Chemistry, *8*, 193 (1976).
8. STETTER, H., STEINACKER, K. H.: Chem. Ber., *85*, 451 (1952).
9. FLUCK, E., FORSTER, J.-E., WEIDLEIN, J., HÄDICKE, E.: Z. Naturforsch., *32b*, 499 (1977).
10. MEISEL, M., GRUNZE, H.: Z. anorg. allg. Chem., *366*, 152 (1969).
11. WOLF, G.-U.: publikálatlan eredmény.
12. WOLF, G.-U., MEISEL, M., JANCKE, H.: Előadás, International Conference on Phosphorus Chemistry, Halle, 1979.
13. THORPE, T. E., TUTTON, A. E. H.: J. Chem. Soc., *59*, 1019 (1891).
14. PERNERT, J. C., BROWN, J. H.: US-Patent, 2577 207.
15. WALKER, M. L., PECKENPAUGH, D. E., MILLS, J. L.: Inorg. Chem., *18*, 2792 (1979).
    WALKER, M. L.: Thesis 1976, Texas Techn. University.
16. ABEL, E. W., ARMITAGE, D. A., BUSH, R. P.: J. Chem. Soc., *1964*, 5584.
17. DRESSLER, CH., MEISEL, M.: publikálatlan eredmény.
18. MEISEL, M.: Dissertation 1968, Humbold-Universität, Berlin.
19. WOLF, G.-U., MEISEL, M., JANCKE, H.: előkészületben.
20. WOLF, G.-U., MEISEL, M.: Z. Chem., *20*, 451 (1980).
21. PALKINA, K. K., MAKSIMOVA, S. I., WOLF, G.-U.: Neorg. Materiali, *16*, 1466 (1980).
22. ANDREW, E. R., VENNART, W., BONNARD, G., CROISET, R. M., DEMARCQ, M., MATHIEU, E.: Physics Letters, *43*, 317 (1976).
23. RAISTRICK, B.: Sci. J. Roy. Coll. Sci., XIX, *9* (1949). THILD, E., WIEKER, W.: Z. anorg. allg. Chem. *277*, 27 (1954).
24. KUBIERSCHKY, C.: J. prakt. Chem., *31*, 93 (1885).
25. WOLF, G.-U., MEISEL, M.: Z. Chem., *18*, 377 (1978).
26. WOLF, G.-U., MEISEL, M.: Neorg. Materiali, *15*, 953 (1979).
27. WOLF, G.-U., MEISEL, M.: J. Chem., *20*, 452 (1980).
28. WOLF, G.-U., MEISEL, M.: előkészületben.
29. STOCK, A., HOFFMANN, B.: Chem. Ber., *36*, 314 (1903).
    BEHRENS, H., KINZEL, K.: Z. anorg. allg. Chem., *299*, 241 (1959).
30. MEISEL, M., WOLF, G.-U., NEELS, J.: Előadás, International Conference on Phosphorus Chemistry, Halle, 1979.

Fordította:
VAJDA TAMÁSNÉ

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 141—164

OLEFINEK INICIÁLT REAKCIÓINAK KINETIKAI VIZSGÁLATA*

SERES LÁSZLÓ
a kémiai tudományok kandidátusa

GÖRGÉNYI MIKLÓS, FARKAS JUDIT, NACSA ÁGNES
(József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Tanszéke, Szeged)

Érkezett: 1982. január 3-án

Bevezetés

A paraffin szénhidrogének termikus bomlására vonatkozó vizsgálatok megmutatták, hogy a reakcióban primer termékként képződő olefinek már a reakció kezdeti szakaszán jelentős öninhibíciós hatást fejtenek ki, a rendszerben jelenlevő gyökökkel elreagálva szekunder termékekké alakulnak. Ezen reakciók fellépése előnytelenül befolyásolja az olefinek termelését a paraffinpirolízissel történő előállítás során. A fellépő szekunder folyamatok jelentősen megnehezítik az átalakulásban résztvevő elemi reakciók tanulmányozását. Megnehezíti megbízható kinetikai adatok meghatározását az a körülmény is, hogy a kezdeti termékfelhalmozódási sebességek csak pontatlanul állapíthatók meg az öninhibíció által kiváltott nagymértékű sebességcsökkenés következtében.

Összetett reakciók valószínű mechanizmusának megállapítása nehezen végezhető el az egyes komponensek koncentrációjának időbeli változását leíró differenciálegyenlet-rendszer megoldása, a reakció szimulálása nélkül. (A rendszer viselkedését leíró kinetikai modell a lehetséges elemi reakciókból és ezek sebességi együtthatóiból áll, utóbbiakat lehetőleg az Arrhenius-paraméterekkel jellemezve.)

A paraffinok termikus bomlására felírt lehetséges mechanizmusok modellezéssel történő valószínűsítését a gyökkoncentrációk jelentős időbeni változása megnehezíti, mivel a rendszer kinetikai-matematikai modelljét alkotó differenciálegyenlet-rendszer „stiff" jellegű. A lehetséges mechanizmusokban szereplő specieszek és a közöttük lehetséges reakciók nagy száma, továbbá a rendszer „stiff" jellege következtében az integrálás nagy számítógép-idő felhasználással jár. Az átalakulásokban szerepet játszó elemi lépések vizsgálatához kívánatos viszonylag egyszerűbb reakciórendszerek előállítása a hőmérséklet és a reakcióképes specieszek számának csökkentésével remélhető.

*Az MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottsága 1981. november 26—27-i ülésén elhangzott előadás.

A jelzett problémák következtében a termikus bomlások tanulmányozása alapján elemi reakciókra nyert sebességi állandók általában kevésbé megbízhatóak, mint a kis hőmérsékleteken pl. fotolitikus reakciók vizsgálata alapján meghatározottak. Sajnos az Arrhenius-paraméterek többnyire el nem hanyagolható mértékben változnak a hőmérséklettel, így a kis hőmérsékleten meghatározott adatok beépítése a termikus reakciók kinetikai-matematikai modelljébe szintén hibaforrást képez.

Mivel a vizsgált rendszerekben fellépő, jelentős kinetikai szerepet játszó reakciók száma meglehetősen nagy, a reakciók valószínű mechanizmusának feltárására irányuló törekvésünkben nem mondhatunk le az egyik legfontosabb eszközt jelentő modellezésről. Ezért kritikus fontosságú azon sebességi együtthatók kielégítő pontosságú becslése, amelyekre megbízhatónak tekinthető kísérleti adat nem áll rendelkezésre. A meghatározásokat és a becsléseket egyaránt a vizsgálatok hőmérsékletéhez közeli hőmérsékletekre kell elvégezni; jellemzésük célszerűen az Arrhenius-paraméterekkel történik.

Annak érdekében, hogy az olefinek gyökök által kiváltott átalakulásait a paraffinok termikus bomlása során fellépő — a fentiekben érintett — előnytelen hatásoktól mentesen tanulmányozhassuk, célul tűztük ki olefinek termikus és iniciált termikus bomlásának vizsgálatát. Különböző rendszerekben nyert adatokkal kívántuk bizonyítani, hogy az iniciált reakciók csoportjában az összes jelentős termékek képződése viszonylag egyszerű mechanizmussal leírható reakciókban következik be. Ez lehetővé teszi részletes vizsgálatok alapján elemi reakciók Arrhenius-együtthatóinak meghatározását. Az iniciált reakciók hőmérséklet-tartománya 420—720 K, a termikus bomlások sztatikus rendszerben végzett vizsgálata során alkalmazott hőmérsékletek alatti, de a fotolitikus reakciók jellemző hőmérséklet-tartománya fölötti tartomány. Modellvegyületként az ipari gyakorlatban is jelentős propén (P) és izobutén (B) szolgált, iniciátorként azoetánt (AE), di(terc-butil)-peroxidot (DTBP) és biacetilt (BA) használtunk.

Számítási módszer

Az iniciált reakciók vizsgálata során alkalmazott viszonylag kis reakcióhőmérsékletek következtében fokozott szerepet játszanak a fellépő gyökök addíciós és intramolekuláris izomerizációs reakciói, amelyek reverzibilisek és irodalmi adatok alapján megközelítően egyensúlyi koncentrációarányt hoznak létre a reagens gyökök és a nagyméretű termékgyökök között. Ezen reakciókat a termikus reakciók tanulmányozása során rendszerint figyelmen kívül hagyják és a termékösszetételt vagy a termékfelhalmozódási sebességeket egyszerűsített mechanizmusok alapján értelmezik. Reverzibilis addíciós reakciók felvétele a reakciómechanizmusba nagyszámú ismeretlen sebességi állandó bevitelét jelenti a kinetikai-matematikai modellbe, így érthető, hogy a kutatók kevéssé törekedtek olyan rendszerek vizsgálatára, amelyekben a gyökaddíciós reakciók szerepe biztosan jelentős.

A fellépő reakciók sebességi együtthatói és az egyensúlyi állandó között a

$$K_{c,1} = \frac{k_{c,1}}{k_{c,-1}} \tag{1}$$

egyenlet által meghatározott kapcsolat áll fenn. A $k_{-1,c}$ Arrhenius-paraméterei az

$$E_{c,-1} = E_{c,1} - \Delta H_T^0 + \Delta nRT \tag{2}$$

$$\ln A_{-1,c} = \ln A_{1,c} - \frac{\Delta S_{p,T}^0}{R} + \Delta n(1 + \ln R'T) \tag{3}$$

egyenlettel számíthatók (ahol $R = 1{,}98725$ cal mol^{-1} K^{-1}, $R' = 8{,}2059 \cdot 10^{-2}$ dm^3 atm K^{-1} · mol^{-1}). ΔH_T^0 és $\Delta S_{p,T}^0$ számítása az egyensúlyban részt vevő kémiai komponensek termokémiai adataiból történik.

A hiányzó termokémiai adatok becslése

Munkánk során többször nehézséget okozott, hogy egyes termokémiai adatok (molekulák, gyökök, aktivált komplexek entrópiái) nem álltak rendelkezésre. A hiányzó mennyiségek becslésére különböző módszereket alkalmaztunk annak érdekében, hogy a különböző eljárásokkal — csoportadditivitási és differenciális módszerrel, statisztikus termodinamikai számításokkal, modellezéssel — kapott eredmények összehasonlítása útján megbízható adatokat kapjunk. Munkánk során kiterjedten alkalmaztuk a BENSON [1] által javasolt termokémiai kinetikai módszereket; az utóbbi években megjelent kitűnő összefoglaló dolgozatok (KERR [2], ALLARA és SHOW [3]) alig tartalmaznak közvetlenül hasznosítható adatokat az általunk vizsgált rendszerekre, pl. az izobutén vagy a metilallil-gyök reakcióira.

Előre kívánjuk bocsátani, hogy az alkalmazott módszerek az összes itt ismertetendő számításokban empirikusnak minősülnek, alkalmazásukat az eredmények — sok esetben közvetlenül ellenőrizhető — realitása indokolja. Megjegyzésre érdemes, hogy a számítások végeredményének (pl. $K_{c,T}$, $k_{c,-1}$) abszolút pontossága sok esetben lényegesen nagyobb, mint az egyes primer adatoké.

A reakció-szabadentalpia, ill. az egyensúlyi állandó számításának hibáját elsősorban az alábbi két körülmény csökkenti:

— a gyökök standard képződési entalpiájának nem az abszolút hibája határozza meg ΔH_T^0 hibáját, hanem az egyes gyökökre vonatkozó adatok különbségének hibája;

— a reakció-entrópiában elkövetett hiba, amely elsősorban a rotációs gátak és a gyökcentrum geometriájának bizonytalan ismeretével kapcsolatos, csak annyiban növeli $\Delta S_{c,T}$ hibáját, amennyiben a gyökcentrumok részben eltérő felépítése következtében a pontatlan adatok felhasználása miatt fellépő hibák csak részlegesen kompenzálódnak.

Pl. a *t*-butilgyök és a belőle izobuténre történő addícióval képződő 2,4,4-trimetil-2-pentilgyök képződési entalpiájának és standard entrópiájának értéke a [· C—$(C)_3$] csoport ΔH^0, S^0 és C_p^0 járulékainak pontatlansága következtében ma is vitatható; a reakció egyensúlyi állandója mégis kellő pontossággal számítható, mivel a fellépő hibák a reaktáns és a termék termokémiai adatait csaknem megegyező mértékben befolyásolják, tekintve, hogy mindkét gyökcentrum tercier szerkezetű.

a) Csoportadditivitási módszer

BENSON [1] kimutatta, hogy különböző vegyületek és gyökök termokémiai adatai kielégítő pontossággal becsülhetők az azokat felépítő csoportok járulékaiból, amelyek a csoport centrális atomjára és az azzal közvetlenül szomszédos atomokra jellemzők. A távolabbi csoportok hatását és az esetleges szerkezeti hatásokat — gauche-kölcsönhatás, 1,5-H-taszítás, gyűrűk fellépése — korrekciók alkalmazásával kell figyelembe venni. A módszer részletes leírása és az alkalmazáshoz szükséges — az irodalmi adatok kritikai értékelésével készült — táblázatok rendelkezésre állnak, ezért itt csak az általunk vizsgált rendszerekben fellépő, az irodalomban nem tárgyalt vagy olyan jelenségek diszkussziójára térünk ki, amelyek tekintetében nincs teljes egyetértés. A vizsgált jelenségek mind a szabadgyökök termokémiai adatainak becslésével kapcsolatosak.

Nem tisztázott az alábbi (A)—(C)-vel jelölt szerkezetekben fellépő gauche-korrekció, továbbá a (D) szerkezetben fellépő 1,5-H-taszítás képződési entalpia járuléka.

(A) (B) (C) (D)

Tekintve, hogy az önkényesen kölcsönhatás-mentesként definiált, csak transz-helyzetű csoportokat tartalmazó elrendeződéshez képest biztosan fellép az (A), (B) és (C) szerkezetekben a nem transz-helyzetű csoportok közötti taszítás, amely azonban biztosan kisebb, mint az a taszítás, amely ugyanazon szubsztituenseket térben közelebb tartalmazó molekulák esetén fellép, ezen kölcsönhatásra a molekuláris érték felét [(A) és (B) esetén 0,4 kcal mol^{-1},* (C) esetén 0,25 kcal mol^{-1})] fogadtuk el. Érdemes ezzel kapcsolatban megjegyezni, hogy az olefinek esetén, ahol a centrális szénatom szubsztituensei által bezárt szög az alkilgyökökkel megegyezően $2/3\,\pi$, az alkánokra jellemző gauche-kölcsönhatás (0,8 kcal mol^{-1}) 0,5 kcal mol^{-1} értékre csökken. Mivel a szabadgyökökben a C—C kötéstávolság nagyobb, mint az

* A dolgozatban egyetlen kivétellel az SI rendszerrel összhangban álló egységeket használtunk. Energiaegységként megtartottuk a kalória (1 cal = 4,187 J) használatát, mivel csaknem az összes felhasznált adat ebben az egységben állt rendelkezésre.

alkénekben, a kölcsönhatás további csökkenése várható, így az utóbbiak esetén a 0,4 kcal mol^{-1} becsült érték hibája biztosan kicsi. Az elkövetett hibát részben vagy egészben gyakran kompenzálja a reakcióegyensúly másik oldalán szereplő gyök képződési entalpiájának hasonló hibája. Mivel a (D) szerkezetben az 1,3-helyzetű metilcsoportok térbeli távolsága a molekulában fellépőnél kisebb, itt is a molekuláris érték felével (0,75 kcal mol^{-1}) számoltunk.

A gyökökre vonatkozó csoportértékek nem tartalmazzák a gyökcentrumhoz kapcsolódó csoportok rotációs gátjában a molekuláris értékhez képest fellépő csökkenés által okozott S^0 és C_p^0 változást. Tekintve, hogy az újabb vizsgálatok tekintélyes rotációs gátak fellépését jelzik a különböző szénhidrogéngyökökben, az összes gyökökben fellépő, a gyökcentrumhoz kapcsolódó rotorokra $V=2/3\,V_0$ rotációs gát feltételezéssel történt az S^0 és C_p^0-járulékok számítása.

b) S^0 és C_p^0 becslése statisztikus termodinamikai számítással

Szabadgyökök S^0 és C_p^0 függvényeinek becslésére jó lehetőséget ad a csoportadditivitási módszer alkalmazása mindazon esetekben, amelyekben az összes szükséges csoportjárulékok rendelkezésre állnak. Sajnos nehány gyök, vegyület és az aktivált komplexek esetében nem ez a helyzet, ezért a szükséges adatokat statisztikus termodinamikai módszerekkel nyertük.

Szabadgyökök S^0 és C_p^0 függvényeinek statisztikus mechanikai úton történő meghatározására PURNELL és QUINN [4], valamint FÖRGETEG és BÉRCES [5] végeztek számításokat. A tanulmányozott gyökökben a gátolt rotorok szerepe nem jelentős; nem merev vázhoz kapcsolódó rotorok nem fordulnak elő. Az általunk végzett számítások többségében aszimmetrikus, laza csoportokat tartalmazó rotorokra vonatkoznak, amelyekre S^0 és C_p^0 pontos számításának lehetősége elméletileg nem tisztázott. Számításaink során azt a megoldást választottuk, hogy az összes rotorok járulékait a merev, szimmetrikus rotorokra érvényes formulákkal számítottuk. Kimutattuk, hogy ez az eljárás nagyméretű molekulák esetén is kielégítő pontosságú eredményt ad (l. pl. [6, 7]. A számításokhoz felhasznált formulák és az eszközölt feltételezések többsége hivatkozott közleményeinkben megtalálható, ezért itt csak a szabadgyök-jellegből adódó eltérésekre térünk ki.

Feltételeztük, hogy a gyökcentrum planáris szerkezetű, továbbá a kötéstávolságok és a molekula többi csoportjának geometriája azon molekuláéval megegyező, amelyből az adott gyök H-elvonással képződik. A rezgési szabadsági fokok járulékainak számításához a BENSON [1] által javasolt karakterisztikus hullámszámokat használtuk fel. A karakterisztikus hullámszámok alkalmazásának jogosultságát mintegy 30 molekula S^0 és C_p^0 függvényeinek kielégítő pontosságú reprodukciójával igazoltuk, közöttük olyanokéval, amelyekben vagy nem lép fel gátolt rotáció, vagy annak járuléka pontosan számítható.

ΔH_T^0 és $\Delta S_{p,T}^0$ számítása termokémiai adatokból

A standard képződési entalpiák és a standard entrópiákból ΔH_T^0 és $\Delta S_{p,T}^0$ közvetlenül számítható a reagensek és termékek moláris hőkapacitás-függvényeinek ismeretében. A számítás alapjául az alábbi egyenletek szolgálnak:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p^0 \, dT \tag{4}$$

$$\Delta S_{p,T}^0 = \Delta S_{p,298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p^0}{T} \, dT \tag{5}$$

ΔC_p^0 közelítő értéke az egyes komponensekre táblázatos formában rendelkezésre álló adatokból középérték-képzéssel számítható, azonban az elkövetett hiba gyakran nem elhanyagolható, különösen, ha ΔC_p^0 nagy.

A számítások gyors, pontos és egységes elvégzését

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{6}$$

alakú empirikus moláris hőkapacitás-függvények felhasználásával valósítottuk meg [8, 9]. A (6) egyenlet állandóit az irodalomban — meghatározott hőmérsékletre — megadott értékekből a nem lineáris legkisebb négyzetek módszerével számítottuk 298 – 1000 K hőmérséklet-tartományban. A mintegy 700 vegyületre, ill. gyökre számított állandók és az ismert standard képződési entalpiák és a standard entrópiák képezték azt a termokémiai adatbázist [8], amelynek alapján az adott vegyületek és gyökök közötti reakciók termokémiai adatait egyszerű számítógépi program (KIRCH [10]) segítségével tetszőleges hőmérsékletre nagy pontossággal számíthattuk.

Bár az így nyert termokémiai táblázatok nagymértékben megkönnyítik a számításokat, nehézséget jelent a vázolt módszer alkalmazásában, ha a reakcióegyensúlyban szereplő valamely komponens C_p^0 függvényének paraméterei nem állnak rendelkezésre. Ekkor ugyanis előbb el kell végezni ezek számítását ahhoz, hogy az egyensúlyi rendszerre vonatkozó számításokra sor kerülhessen. Szükségesnek láttuk ezért a módszer alkalmazási lehetőségének bővítését, amit a csoportadditivitási elv alapján valósítottunk meg [9]. Az egyes csoportok különböző hőmérsékletekre megadott moláris hőkapacitásaiból a (6) egyenlet paramétereit számítva a különböző molekulák és gyökök moláris hőkapacitás-függvényei egyszerű összegezéssel

$$C_p^0 = \sum_i a_i + T \sum_i b_i + T^2 \sum_i c_i + T^3 \sum_i d_i \tag{7}$$

számíthatók. Azon esetekben, ha a csoportadditivitási elv alkalmazása korrekciók figyelembevételét kívánja meg, a korrekciók (6) egyenlettel számított paramétereit ugyancsak figyelembe kell venni a (7) egyenlet szerinti összegezésnél. Az 1. táblázatban bemutatott példa a C_p^0 függvény paramétereinek számítását szemlélteti a (7) egyenlettel. A (6) empirikus polinomok felhasználásával különböző termokémiai

1. táblázat

A 2-metil-bután $\Delta H^0_{f,T}$ és S^0_T függvényeinek számítása csoportértékekből a (7) egyenlettel*

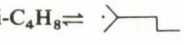
Csoport	$\Delta H^{0\prime}_f$	$S^{0\prime}$	$a' \cdot 10$	$b' \cdot 10^2$	$c' \cdot 10^6$	$d' \cdot 10^9$
[C—(C)(H)$_3$]	−10,08	30,41	−0,12858	2,35480	−10,1390	1,37030
[C—(C)(H)$_3$]	−10,08	30,41	−0,12858	2,35480	−10,1390	1,37030
[C—(C)(H)$_3$]	−10,08	30,41	−0,12858	2,35480	−10,1390	1,37030
[C—(C)$_2$(H)$_2$]	−4,93	9,42	−3,24821	2,32750	−13,9412	3,32920
[C—(C)$_3$(H)]	−1,90	−12,07	−20,2397	2,82589	−23,3852	7,21070
Korrekciók						
1 gauche	0,8					
$\sigma(-R \ln 27)$		−6,54				
Σ	−36,27	82,04	−23,8737	12,2178	−67,7434	14,6508
Kísérleti	−36,92	82,12	−26,9545	12,3338	−68,8008	15,2498

$\Delta H^{0\prime}_{f,1000K}$ (kísérleti) = −1,16; $S^{0\prime}_{1000K}$ (kísérleti) = 139,0
$\Delta H^{0\prime}_{f,1000K}$ (csop. ért.) = −0,64 $S^{0\prime}_{1000K}$ (csop. ért.) = 138,8

* $\Delta H^{0\prime} = \Delta H^0/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^{0\prime} = S^0/\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$; $a' = a/\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$; $b' = b/\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-2}$; $c' = c/\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-3}$; $d' = d/\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-4}$

2. táblázat

Termokémiai mennyiségek hőmérsékletfüggésének számítása*

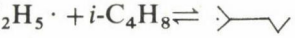
Reakció: $C_2H_5 \cdot + \text{i-}C_4H_8 \rightleftarrows$ 

	a	b	c	d	ΔH^0_f/kcal mol^{-1}	S^0/cal mol^{-1} K^{-1}
C_2H_5	−3,838−3	4,678−2	0,935−5	8,472−9	25,700	59,500
i-C_4H_8	1,501	7,786−2	−4,110−5	8,585−9	−4,040	70,170
2M-Pentil	7,917−1	1,306−1	−7,449−5	1,744−8	−0,600	91,910

T/C°	ΔH^0_T / kcal mol^{-1}	ΔG^0_T / kcal mol^{-1}	ΔS^0_T / cal mol^{-1} K^{-1}	K_p / atm^{-1}	K_c / mol dm^{-3}
25,00	−22,26	−11,00	−37,76	1,1582+8	2,834+9
255,00	−22,01	−2,386	−37,16	9,7058	420,8
280,00	−21,98	−1,457	−37,09	3,7648	170,9
295,00	−21,95	−0,9012	−37,06	2,2214	103,6
326,85	−21,91	0,2777	−36,98	0,7922	39,00
426,85	−21,75	3,963	−36,73	0,0579	3,325
526,85	−21,59	7,625	−36,51	0,0083	0,5419
726,85	−21,25	14,89	−36,14	0,00056	0,0457

* A táblázatban szereplő mennyiségek felírásánál a számítógépek szokásos jelölésmódját alkalmaztuk, pl. $-3{,}838-3 \equiv -3{,}838 \cdot 10^{-3}$.

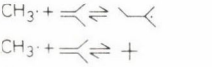
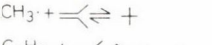
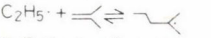
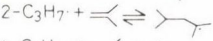
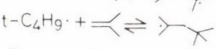
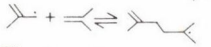
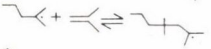
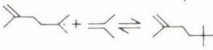
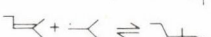
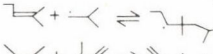
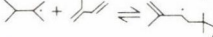
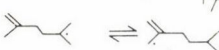
mennyiségek KIRCH programmal történő számítását mutatjuk be a 2. táblázatban különböző hőmérsékletekre a

$$C_2H_5\cdot + i\text{-}C_4H_8 \rightleftharpoons$$ 

reakcióra. Megegyező eljárással történt a 3. táblázatban bemutatott reakciók esetében is a fordított irányú reakció Arrhenius-együtthatóinak számítása.

3. táblázat

Gyökbomlási reakciók Arrhenius-együtthatóinak becslése termokémiai adatokból*

Reakció	$\Delta H^{0\prime}_{553}$	$\Delta S^{0\prime}_{p,553}$	$\lg A'_{1,c}$	$\lg (A_{-1,c}/s^{-1})$	$E'_{1,c}$	$E'_{-1,c}$	$K'_{c,553}$
	−25,71	−34,37	8,15	13,56	6,9	31,51	$2{,}01 \cdot 10^4$
	−22,83	−37,8	7,15	13,3	5,9	29,8	$1{,}99 \cdot 10^3$
	−21,98	−37,1	7,93	13,9	6,7	27,6	171
	−19,3	−37,8	7,48	13,7	6,1	24,3	10,5
	−15,6	−35,1	7,08	12,7	6,3	20,8	1,44
	−8,87	−32,5	8,0	13,0	16	23,77	0,011
	−16,5	−38,0	6,72	12,9	5,63	21,0	0,71
	−15,26	−38,0	7,0	13,2	6,3	20,5	0,24
	−17,6	−35,7	7,1	12,8	6,8	23,3	5,63
	−18,1	−38,7	5,98	12,3	5,1	22,1	2,29
	−26,7	−36,8	8,0	14,0	5,0	30,6	$1{,}50 \cdot 10^4$
	−7,48	−2,47	10,0	10,5	10	17,5	261
	−15,7	−15,2	10	13,3	13	28,7	750
	−7,85	−2,45	9,5	10,0	13	20,8	366
	−11,8	−1,39	10	10,3	10	21,8	$2{,}26 \cdot 10^4$
	−2,18	2,07	11,0	10,5	12	9,8	0,39
	2,14	2,19	11	10,5	18	15,9	0,43

* $\Delta H^0 = \Delta H^0/\text{kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^0 = \Delta S^0/\text{cal mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$; $\lg A'_1 = \lg A_1/\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$; $E = E/\text{kcal mol}^{-1}$; $K'_c = K_c/\text{mol dm}^{-3}$

A vizsgált reakciók modellezése

Az egyes reakciórendszereket leíró kinetikai modell alapján az egyes komponensek felhalmozódására felírt differenciálegyenlet-rendszer numerikus integrálással történő megoldását a GEAR [11] által javasolt algoritmus ZALOTAI, MÁRTA, BÉRCES és HALÁSZ [12] által CDC 3300 – 3400 számítógépre adaptált változatával végeztük. A

differenciálegyenlet-rendszer kevéssé „stiff" jellege következtében az integrálás kedvező számítógépidővel végezhető el.

A kinetikai modell realitásának ellenőrzésére azt vizsgáltuk, hogy az Arrhenius-együtthatókkal jellemzett sebességi együtthatók becsült hibahatárok között történő megváltoztatásával képes-e a számítás a kísérleti úton meghatározott adatok reprodukciójára. Az Arrhenius-együtthatók megállapításához az irodalomban javasolt kritikai adatokat [2, 3], az azoetán bomlására HUHN, ÁCS, PÉTER és HORVÁTH [13] által javasolt, a bomlási reakció szimulálásával nyert, továbbá az általunk termokémiai számításokkal, illetve kísérleti eredményeink alapján meghatározott mennyiségeket vettük figyelembe.

Számítások a kísérleti adatok feldolgozására

Mivel kísérleteink során a kezdeti termékfelhalmozódási sebességek meghatározására törekedtünk, méréseink többségét kis konverziókig végeztük. A termékkoncentráció és a reakcióidő közötti összefüggés lineáris ebben a konverziótartományban (l. később), így a kezdeti sebességek megállapítását a lineáris legkisebb négyzetek módszerével végeztük.

A kezdeti sebességekből a kísérleti adatok korrekt értékelésére vonatkozó ajánlások figyelembevételével történt a különböző származtatott mennyiségek számítása. Így a több termék felhalmozódásának sebességéből számított sebességi együtthatók hibáját a hibaterjedés törvényének figyelembevételével számítottuk, az Arrhenius-egyenlet paramétereinek számítását pedig a nem lineáris legkisebb négyzetek módszerével $W = 1/\sigma^2$ statisztikus súlyok figyelembevételével végeztük az egyenlet exponenciális alakjából.

Kísérleti rész

Anyagok

Az *AE* előállítását a RENAUD és LEITCH [14] által leírt úton végeztük. A szilárd KOH-ról vákuumdesztillációval történő tisztítást követően a termék *AE* tartalma gázkromatográfiás analízissel 99,5%. A propén 99,8%-os tisztaságú Tiszai Vegyikombinát készítmény; legfontosabb szennyezése a propán. Az izobutén J. T. BAKER gyártmányú 99,3%-os tisztaságú volt; szennyezésként $5 \cdot 10^{-2}$ mol % izobutánt, $6 \cdot 10^{-3}$ mol % *n*-butánt és kevés butént tartalmazott.

Az anyagok tisztaságát tovább növeltük azáltal, hogy a kinetikai készülék tárolóedényébe való bevitel során elő- és utópárlatot szedtünk és csak az anyag mintegy 2/3-át kitevő főpárlatot használtuk fel kísérleteinkhez.

Az 1,3-butadién (99,5%) és a biacetil (99,5%) Fluka A.G. termékek.

A DTBP (99,0%) Fluka pract. készítmény; főbb szennyezései: aceton és *t*-butanol. Az allén MATHESON (99,5%) termék. Főbb szennyezésként propilént tartalmazott. A kromatográfiás azonosítás céljára 99,9%-os tisztaságú CHEMSAMP és Fluka A.G. mintákat használtunk.

Kísérleti berendezés és analízis módszer

Kísérleteinket hagyományos felépítésű sztatikus rendszerű gázkinetikai készülékben végeztük. A reakcióedény pirex üvegből (146 cm^3) készült, kivéve a DTBP-izobutén rendszert, amelynek vizsgálatához kvarcüvegből (179 cm^3) készült reakcióedényt használtunk.

Eredmények és értékelésük

Termékhatás vizsgálatok

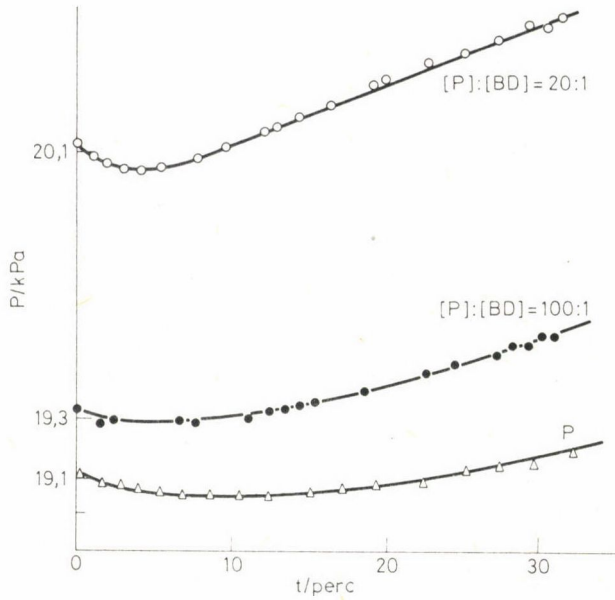
Az olefinek adalékanyagok távollétében végbemenő bomlása során képződő termékek között vannak olyanok, amelyek képződése nem, vagy nehezen értelmezhető a reagens és a rendszerben fellépő gyökök közötti reakciókkal. Észszerűnek látszik az a feltételezés, hogy ezen termékek a primer termékek további átalakulása során képződnek. A jelenség szemléltetésére bemutatjuk néhány kísérleti eredményünket, amelyet a *P* és *B* termikus reakciójának 1,3-butadién (BD), ill. allén (A) jelenlétében történő vizsgálata során kaptunk.

Az 1,3-butadién-propén rendszer vizsgálata

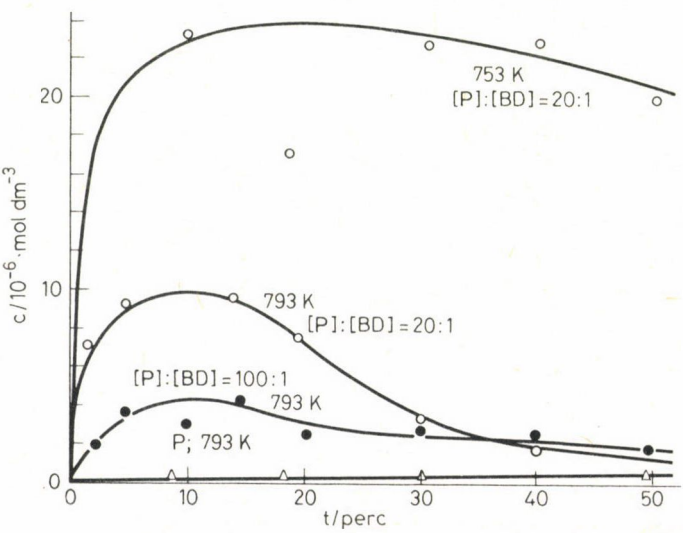
A BD a P egyik fő bomlásterméke [15, 16]. A legnagyobb molekulatömegű termékek felhalmozódására vonatkozó vizsgálatok során megfigyelt, a reakcióidő függvényében maximumot mutató görbék [17, 18] alapján arra következtethetünk, hogy az azonosított, a propén primer bomlási reakciójában képződő kis molekulatömegű termékek ismeretlen hányada az előbbiek szekunder átalakulásából származik.

Már a termékösszetétel vizsgálata nélkül, a rendszer össznyomásának változásából fontos következtetések vonhatók le. A P bomlása során fellépő kismértékű nyomáscsökkenés (1. ábra) 5 mol % BD jelenlétében lényegesen kisebb reakcióidőnél vált át nyomásnövekedésbe. Ennek alapján nyilvánvaló, hogy a BD jelenléte megváltoztatja az átalakulásban szerepet játszó elemi reakciók részesedését és új reakcióutakat nyit meg.

Ezt a megállapítást megerősíti a termékfelhalmozódási görbék vizsgálata. Pl. a 3- és 4-metil-ciklohexén koncentrációjának a reakcióelegy összetételével és a reakcióidővel bekövetkező megváltozása (2. ábra) világosan mutatja, hogy ezen termékek képződésében a BD domináns szerepet játszik, továbbá, hogy az említett vegyületek kevéssé stabilak az adott kísérleti körülmények között.



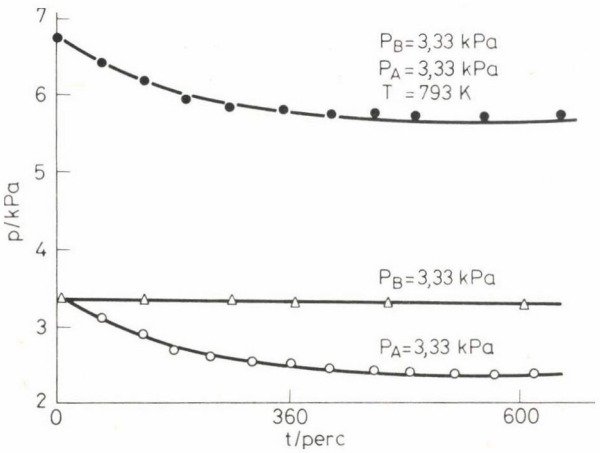
1. ábra. A reakcióelegy nyomásának változása a reakcióidővel a P és a P—BD rendszerben ($T = 793$ K)



2. ábra. A 3- és 4-metil-ciklohexén koncentrációösszegének változása az összetétellel és a reakcióidővel a P—BD rendszerben

Az allén-izobutén rendszer vizsgálata

Az A a B bomlásának terméke nagyobb hőmérsékleten [18]. Annak érdekében, hogy a jelenlétében fellépő szekunder átalakulásokra felvilágosítást kapjunk, azonos feltételek mellett tanulmányoztuk az A, a B és az A – B rendszereket. Az átalakulást kísérő nyomásváltozás már önmagában jelzi, hogy az A bomlása során a különböző asszociációs reakciók szerepe lényegesen nagyobb, mint a B esetében (3. ábra). C_3D_4 és *i*-C_4H_8 reakciójában korábban kimutattuk [19], hogy a reakció során elsősorban az A fogyása következik be, annak ellenére, hogy a könnyű termékek képződésében a két reaktáns szerepe nem tér el lényegesen.



3. ábra. Az A, a B és a B—A rendszerekben fellépő nyomásváltozás a reakcióidő függvényében

Bár gázkromatográfiás analízis módszerünk lehetővé tette 24 termék elválasztását, a vizsgálatok legfeltűnőbb eredménye mégis a szénatomszám alapján számított anyagmérleg nagy hiánya (4. táblázat). Mindezek alapján megállapítható, hogy az A nagysebességű átalakulása oligomerizációs reakciókban következik be.

Nyilvánvaló mind a P—BD, mind a B—A rendszerekre bemutatott kísérleti eredmények alapján, hogy a reakciók mechanizmusa rendkívül összetett, még jelentős elhanyagolások árán sem írható fel a termékösszetétel értelmezésére alkalmas valószínű mechanizmus. A különböző olefinek termikus bomlására vonatkozó irodalmi adatok alapján az utóbbi megállapítás általános érvényűnek tekinthető. Ennek következtében olefinek termikus bomlási reakciói nem alkalmasak az átalakulásokban szerepet játszó elemi reakciók sebességi együtthatóinak számítására; az utóbbi cél elérését a reakcióhőmérséklet jelentős csökkentését lehetővé tevő iniciátorok jelenlétében végzett vizsgálatoktól remélhetjük.

4. táblázat

Anyagmérleg-számítás az allén (A), i-butén (B) és az allén—i-butén (A + B) rendszerekre

Rendszer	A			A – B			A			A – B		
Hőmérséklet/K		793			793			753			753	
Kiindulási nyomás/kPa		3,33		3,33	3,33			3,33		3,33	3,33	
Reakcióidő/perc	1,5	5	10	1,5	5	10	2,5	10	20	2,5	10	20
Kiindulási anyag fogyása p. C-atomszám/kPa	3,64	5,60	8,08	3,20	7,44	10,4	1,20	4,44	6,52	1,01	7,51	15,45
Terméknyomás	1,53	2,12	3,01	1,18	3,62	5,27	0,89	1,10	1,84	0,84	1,92	1,92
Anyagmérleghiány	2,11	3,48	5,07	2,02	3,82	5,13	0,31	3,34	4,68	0,17	5,59	13,53
%-os anyagmérleghiány	58,01	62,1	63,1	62,7	51,3	49,3	25,8	75,2	71,8	16,8	74,4	87,6

Az azoetán-izobutén rendszer vizsgálata; az iniciálási lépés sebességi állandójának meghatározása

Az olefinek kis hőmérsékleten végbemenő iniciált reakcióinak modellezéséhez a legfontosabb reakciók — így az unimolekulás iniciálási lépés — sebességi együtthatójának nagypontosságú ismerete szükséges, ha elfogadható pontosságú adatokat kívánunk meghatározni néhány elemi reakcióra. Az AE iniciátor esetében az irodalmi adatok pontossága vitatható, mivel az alkalmazott meghatározási módszerek nem biztosítják a lánckomponens szerepének teljes kiküszöbölését. A felmerülő nehézségeket részletesen tárgyalja BENSON és O'NEAL [20]. Arra a következtetésre jutnak, hogy az azo-vegyületek bomlása az egyik C—N kötés felszakadásával végbemenő reakció. Az utóbbi időben számos dolgozat foglalkozott a témával és meggyőző érvek szólnak amellett, hogy az aszimmetrikus azoalkánok esetén az egy, a szimmetrikusak esetén a két kötés egyidejű felszakadásával végbemenő bomlás a valószínű [21, 22] az

$$R—NN—R' \xrightarrow{1'} \text{termékek}$$

egyenlettel jellemezhető unimolekulás iniciálási reakcióban.

Az iniciálási lépés sebességi együtthatójának meghatározására irányuló kísérletek rendszerint a reagens fogyásának, vagy a keletkező nitrogén felhalmozódásának meghatározásán alapulnak (l. pl. [13, 23, 24, 25]). SANDHU [25] hívta fel a figyelmet arra, hogy nitrogén szekunder reakciókban is képződik, amit HUHN, ÁCS, PÉTER és HORVÁTH [13] kísérleti adatokkal és modellezéssel egyaránt megerősített. A H-elvonási reakció és a gyökaddíciós reakciók fellépése ugyancsak ismeretlen nagyságú hibát okoz az unimolekulás bomlás sebességi állandójának meghatározásában. A fellépő hibák a kísérleti sebességi együttható növekedését és az Arrhenius-paraméterek csökkenését eredményezik. Az említett hatások következtében k_1 meghatározása akár az AE fogyásának, akár a N_2 felhalmozódásának követése alapján vitathatónak tűnik, ha a vegyület bomlását adalékanyagok távollétében vizsgálják. HUHN és munkatársai [13] etilén jelenlétében végzett kísérletei várhatóan hasonló problémát vetnek fel, mivel az etilgyök addíciója etilénre az etilgyökét megközelítő reaktivitású *n*-butilgyököt eredményez. Természetesen nem ez a helyzet a VLPP módszer [24] alkalmazásánál.

A lánckomponens szerepének visszaszorítása olyan adalék jelenlétében remélhető, amely a letörési lépések szerepét megnöveli, ezáltal az AE molekula és a rendszerben jelenlevő gyökök közötti reakciók sebességét csökkenti. Ilyen adalékként jöhet számításba a nitrogén-monoxid (NO) és az etilénnél nagyobb szénatomszámú olefinek.

FORST és RICE [26] azometán nitrogén-monoxiddal iniciált bomlásának tanulmányozása során az (1') reakcióra számított Arrhenius-együtthatók növekedését és nagyobb [NO] esetén sebességnövekedést figyelt meg, feltehetően a képződő nitrozovegyületek bomlásának eredményeként.

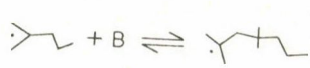
A fentiek figyelembevételével az AE nagy izobutén-felesleg jelenlétében lejátszódó bomlásának vizsgálatát végeztük el, azt remélve, hogy a lánckomponens szerepe az inhibitorhatás következtében visszaszorul, továbbá az eddigieknél pontosabb k_1 határozható meg az etilgyökből képződő termékek lehetőleg teljes analízisével.

Az AE—B rendszer vizsgálatát 528 – 568 K hőmérséklet-tartományban végeztük. A reagensek koncentráció-tartományai: $(0{,}14 - 1{,}50) \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} AE és $(0{,}68 - 2{,}66) \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} B.

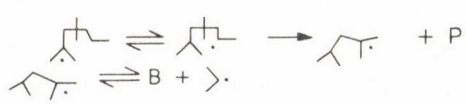
Az (1′) reakcióban képződő etilgyökök az alábbi termékekben jelennek meg: etán, etén, propén, propán, *n*-bután (NBA), 2-metil-bután (2MBA), 2-metil-pentán (2MPA), 2-metil-1-pentén (2MPE1), 2,4-dimetil-1-pentén (24DMPE1), 3,3-dimetil-hexán (33DMHA) és 2-metil-2-pentén (2MP2).

Azon elemi reakciólépéseket, amelyek az etilgyökök termékekké alakulását eredményezik, az 5. táblázat tartalmazza. Mivel nem zárható ki az a lehetőség, hogy egyes, kis mennyiségben keletkező termékek képződési mechanizmusára vonatkozó elképzelésünk téves, fontos annak kihangsúlyozása, hogy k_1 meghatározása szempontjából közömbös a reakció pontos mechanizmusának megadása. Elegendő csupán azt megállapítani, hogy az eredetileg az etilgyökben jelenlevő szénatomokból egy-egy termékmolekula hányat tartalmaz. Mivel a nagy molekulatömegű, figyelembe nem vett termékek mennyisége kicsi, remélhető, hogy nem követünk el eredményeinket el nem hanyagolható mértékben terhelő hibát az értékelés során.

Hangsúlyozni kívánjuk, hogy amíg az etilgyök B-re történő addíciója megközelítően egyensúlyi — és vizsgálataink kísérleti feltételei között az etilgyökével összemérhető — koncentrációban termel 2-metil-pentilgyököket, az oligomerizáció következő lépése



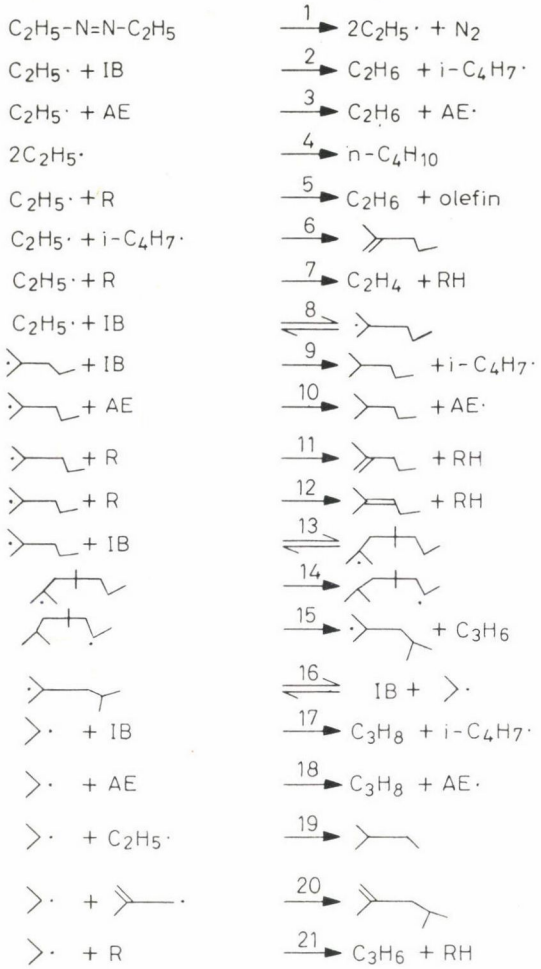
esetén eltérő a helyzet. A képződő gyök ugyanis nagysebességű — bár egyensúlyi helyzetét tekintve a termékre nézve előnytelen — reakcióban új termékek képződését eredményező átalakulásban is résztvesz:



A nagy molekulatömegű termékek kis képződéssebessége tehát nemcsak azzal kapcsolatos, hogy az oligomer gyökök képződése termokémiai szempontból kevéssé előnyös, hanem azzal is, hogy az intramolekuláris izomerizáció következtében utóbbiak stacionárius koncentrációja lényegesen elmarad a termokémiai egyensúly esetén várható értéktől.

5. táblázat

Az etilgyökök átalakulása termékekké



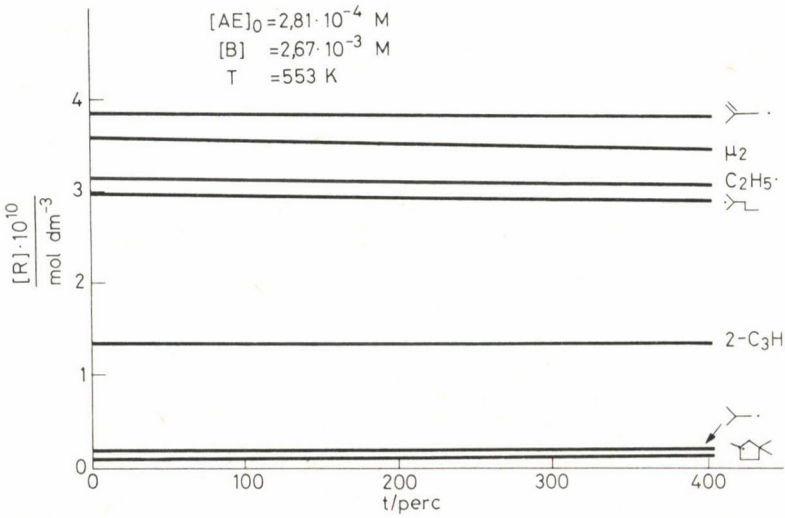
Az 5. táblázatban javasolt elemi lépések alapján az etilgyök fogyásának sebessége:

$$r_0(C_2H_5\cdot) = r_0(C_2H_6) + r_0(C_2H_4) + \frac{1}{2}[r_0(C_3H_6) + r_0(C_3H_8)] +$$

$$+ 2r_0(\mathrm{NBA}) + \frac{3}{2} r_0(2\mathrm{MBA}) + r_0(2\mathrm{MPA}) + r_0(2\mathrm{MPE1}) +$$

$$+ \frac{1}{2} r_0(24\mathrm{DMPE1}) + 2r_0(33\mathrm{DMHA}) + r_0(2\mathrm{MPE2})$$

Az (1′) reakció sebességi állandója az AE bomlására azzal a feltételezéssel számítható, hogy az etilgyökök koncentrációja kvázistacionárius a sebességmeghatározás időintervallumában. E feltétel teljesülését valószínűsítik a reakció szimulálására vonatkozó folyamatban levő számításaink (4. ábra), továbbá a kísérleti termékfelhalmozódási függvények linearitása (5. ábra).



4. ábra. A számított gyökkoncentrációk változása a reakcióidővel a B—AE rendszerben

Az AE (1′) egyenlet szerinti bomlásának sebessége az etilgyök képződésével (ill. a stacionárius állapot következtében annak fogyásával) az alábbi kapcsolatban van:

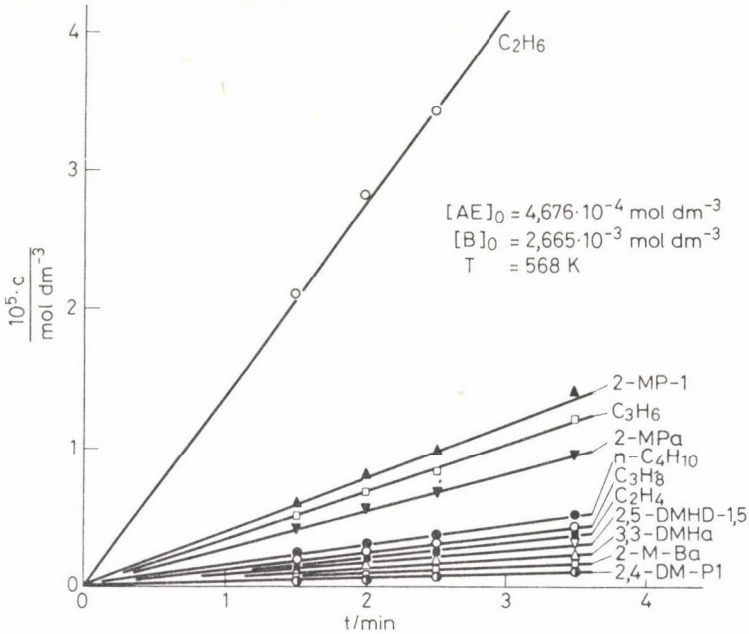
$$r_1 = k_1[\mathrm{AE}]_0 = \frac{r_0(\mathrm{C_2H_5}\cdot)}{2},$$

ahonnan

$$k_1 = \frac{r_0(\mathrm{C_2H_5}\cdot)}{2[\mathrm{AE}]_0}.$$

Az utóbbi egyenlettel számított k_1 sebességi együtthatókat, az ezekből súlyozott számtani közép képzéssel nyert átlagértékeket és az egyes mennyiségek hibáit a 6. táblázatban mutatjuk be.

Az Arrhenius-paramétereket az egyenlet exponenciális alakjából a nem lineáris legkisebb négyzetek módszerével $W = 1/\sigma^2$ statisztikus súlyok figyelembevételével számítva: $k_1 = (1{,}5 \pm 0{,}81) \cdot 10^{16}\ \mathrm{e}^{-[(50{,}5 \pm 0{,}8)\mathrm{kcal\ mol^{-1}}]/RT}\ \mathrm{s}^{-1}$, ahol a hiba a 95%-os konfidencia-tartomány, amit a 4 szabadsági fokra vonatkozó Student t értékkel számítottunk; szisztematikus hibák jelenlétére utaló körülmény nem merült fel.



5. ábra. A főbb termékek koncentrációjának változása a reakcióidővel a B—AE rendszerben

6. táblázat

Az azoetán unimolekulás bomlásának sebességi együtthatói az azoetán-izobutén rendszer vizsgálata alapján

T/K	$10^5 \cdot k_1$/s^{-1}	$10^5 \cdot \sigma_{k_1}$/s^{-1}	$10^5 \cdot \bar{k}$/s^{-1}	$10^5 \cdot (\sigma_{\bar{k}})_{ext}$/s^{-1}	$10^5 \cdot (95\%CI)$/s^{-1}
528	2,020	0,019			
	1,863	0,009	1,893	0,121	0,358
	1,712	0,010			
	2,347	0,015			
533	2,895	0,020			
	3,044	0,012	3,012	0,122	0,525
	3,584	0,031			
543	6,669	0,016			
	7,195	0,028	6,963	0,507	2,183
	9,663	0,054			
553	16,91	0,067			
	15,67	0,203			
	15,90	0,150	16,77	0,281	0,781
	17,82	0,190			
	17,84	0,469			
563	38,29	0,314			
	39,33	0,334	37,95	0,466	1,42
	36,88	0,215			
	38,20	0,189			
568	50,78	0,34			
	54,40	0,90			
	53,96	0,24	54,70	3,64	10,01
	40,93	0,59			
	69,19	0,41			

A $C_2H_5\cdot + AE \rightarrow C_2H_6 + \mu_2$ *reakció sebességi együtthatójának meghatározása*

Az AE termikus bomlása során képződő etán, *n*-bután és etén felhalmozódási sebességéből a molekula egészére számított adaton túlmenően meghatározható az AE —CH_2— csoportjából etilgyökök által történő H-elvonás sebességi állandója különböző hőmérsékleteken, ill. utóbbi Arrhenius-paraméterei. Figyelembe kell azonban vennünk, hogy az etánképződésnek az említett reakció bár domináns, de nem kizárólagos forrása, mivel etán más reakciókban is képződik. A számítások alapjául szolgáló mechanizmus:

$$C_2H_5\cdot + AE \xrightarrow{2} C_2H_6 + \mu_2$$

$$C_2H_5\cdot + AE \rightarrow\!\!\rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + N_2 + C_2H_5\cdot$$

$$2C_2H_5\cdot \xrightarrow{4} n\text{-}C_4H_{10}$$

$$\xrightarrow{5} C_2H_6 + C_2H_4$$

Feltételezzük, hogy k_3 a $(CH_3CD_2)_2CO$ primer H-atomjai elvonásának sebességi állandójával [27] megegyező, $k_5/k_4 = 0{,}135$, továbbá $[\cdot C_2H_5\cdot] = [r_0(\text{N-BA})/k_4]^{1/2}$ és $k_4 = 10^{10}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}. Mivel a (3) és (5) reakcióban megegyező mennyiségű etán és etén képződik, és az etén képződéssebessége az etánéhoz képest kicsi, az utóbbi adatok esetleges pontatlansága csak jelentéktelen mértékben növeli a (2) reakcióban képződő etán számított felhalmozódási sebességének hibáját. Az eténképződés sebességét összevetve a (3) és (4) reakció számított sebességével, az eltérés jelentéktelen, azaz a rendszerben levő további gyökök diszproporcionálódási reakciói

$$R + C_2H_5\cdot \rightarrow RH + C_2H_4$$

csak elhanyagolható mértékben járulnak hozzá az eténképződéshez. Ennek alapján várható, hogy az etánképződésben játszott szerepük ugyancsak jelentéktelen.

Mindezek alapján k_2 Arrhenius-paraméterei az alábbi kifejezéssel számított sebességi állandókból nyerhetők:

$$k_2 = \frac{(k_4)^{1/2}\,(r_0(C_2H_6) - r_3 - r_5)}{[\text{AE}]\,(r_0(C_4H_{10}))^{1/2}},$$

ahol $r_0(C_2H_6)$ az etánfelhalmozódás kezdeti sebessége, r_3 és r_5 pedig a leírt módon számított mennyiségek.

Méréseinket $1{,}40\cdot 10^{-4}$ és $2{,}86\cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} AE-ból kiindulva $3{,}27\cdot 10^{-3}$ és $2{,}66\cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} CO_2 jelenlétében végeztük 523 – 568 K hőmérséklettartományban. A meghatározás pontosságának növelése érdekében adatainkat AUSLOOS és STEACIE [28] fotolitikus mérési eredményeivel együtt értékeltük (a legkisebb hőmérsékletekre vonatkozó, a többi adat által meghatározott függvényhez képest

jelentős eltérést mutató négy adat elhagyásával), ami a szokatlanul nagy hőmérséklettartomány következtében (270 K) kivételesen pontos paraméterek meghatározását tette lehetővé. Érdemes felfigyelni arra, hogy a különböző módszerekkel meghatározott sebességi állandók kitűnően illeszkednek egyazon görbére. A nem-lineáris legkisebb négyzetek módszerével számított paraméterekkel

$$k_2 = (2{,}62 \pm 0{,}15)\, 10^7\, e^{-[(7{,}11 \pm 0{,}05)\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}]/RT}\ \mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1} s^{-1}},$$

ahol a feltüntetett hibahatárok 95%-os konfidencia-szinten számított mennyiségek, amelyeket 14 szabadsági fokra vonatkozó Student t érték alapján számítottunk.

A biacetil-izobutén rendszer vizsgálata

BA jelenlétében sztatikus rendszerben mintegy 640 – 700 K hőmérséklettartományban tanulmányozhatók jól szerves vegyületek homogén gázfázisú iniciált reakciói. A reakciót 673 – 703 K hőmérséklettartományban vizsgáltuk, a B koncentrációját $1{,}57 - 2{,}70 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}, a BA-ét $1{,}40 - 3{,}95 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} tartományban változtattuk.

A termékfelhalmozódási függvények a reakció kezdeti szakaszán lineárisak, ami lehetővé teszi a kezdeti sebességek kielégítő pontosságú meghatározását (6. ábra). A reakció fő terméke a metán. A kisebb mennyiségben jelenlevő termékek többsége a H-elvonási reakcióban

$$CH_3 \cdot + B \rightarrow CH_4 + i\text{-}C_4H_7 \cdot$$

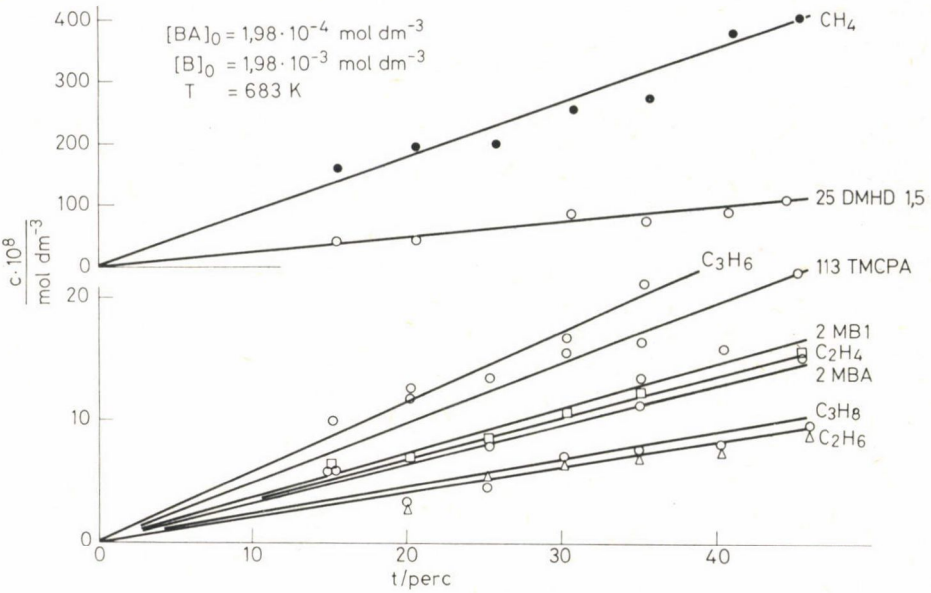
képződő 2-metil-allilgyökök kombinációs és addíciós, továbbá a metilgyökök addíciós reakciójában,

$$CH_3 \cdot + B \rightarrow CH_3\dot{C}(CH_3)CH_2CH_3\,,$$

keletkező 2-metil-2-butilgyökök kombinációs, diszproporcionálódási és H-elvonási reakcióiban képződik.

A rendszer viszonylag könnyen áttekinthető, az adott hőmérséklet-tartományban a H-elvonási reakciók szerepe lényegesen nagyobb, mint az addíciósaké. A fellépő termékek viszonylag kis száma több tényező együttes hatásának eredménye. Szerepet játszik benne az izobuténre történő addíciónak az oligomer gyökökre előnytelen egyensúlyi helyzete, az iniciátorból történő H-elvonás relative kis sebessége, az a tény, hogy a metilgyök diszproporcionálódási reakciókban csak akceptorként szerepelhet stb.

Figyelemre méltó, hogy a metilgyök-addíció szerepe nem jelentős vizsgálataink hőmérséklet- és összetétel-tartományában. Mivel a metilgyök izobuténre történő addíciójának reakció-szabadentalpiája 673 K hőmérsékleten mintegy 5,5 kcal-val exotermebb mint az etilgyök megfelelő reakciójáé, általában az várható, hogy a metilnél nagyobb gyökök szerepe az oligomerizációs reakciókban 700 K felett nem jelentős.



6. ábra. A főbb termékek koncentrációjának változása a reakcióidővel a B—BA rendszerben

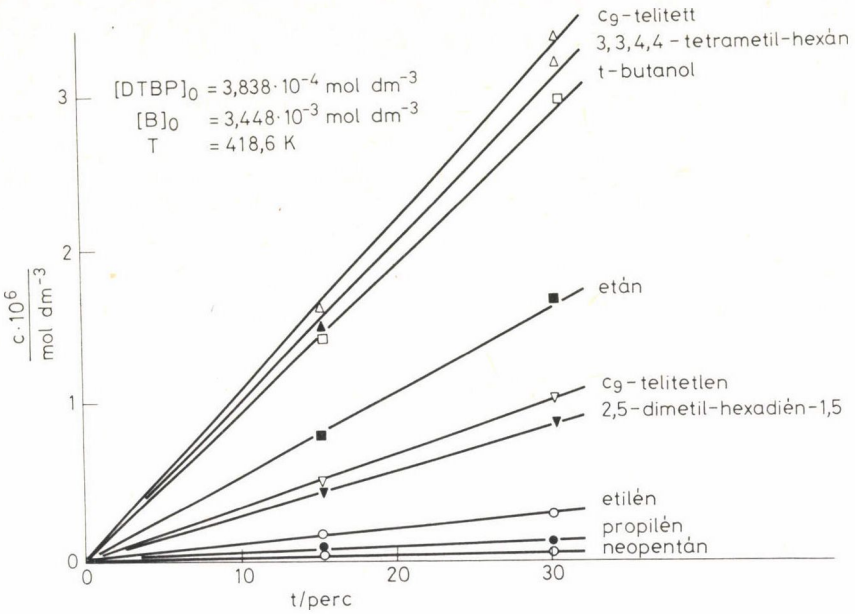
Az izobutén — di(terc-butil)-peroxid rendszer vizsgálata

A di(terc-butil)-peroxid (DTBP) viszonylag kis hőmérsékleteken metilgyökforrásként használt iniciátor. B termikus reakcióját DTBP iniciátor jelenlétében 394,4 −442,7 K hőmérséklet-tartományban vizsgáltuk. A DTBP kezdeti koncentrációja $(3{,}62-6{,}09)\cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}, az olefiné $(3{,}26-4{,}35)\cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}.

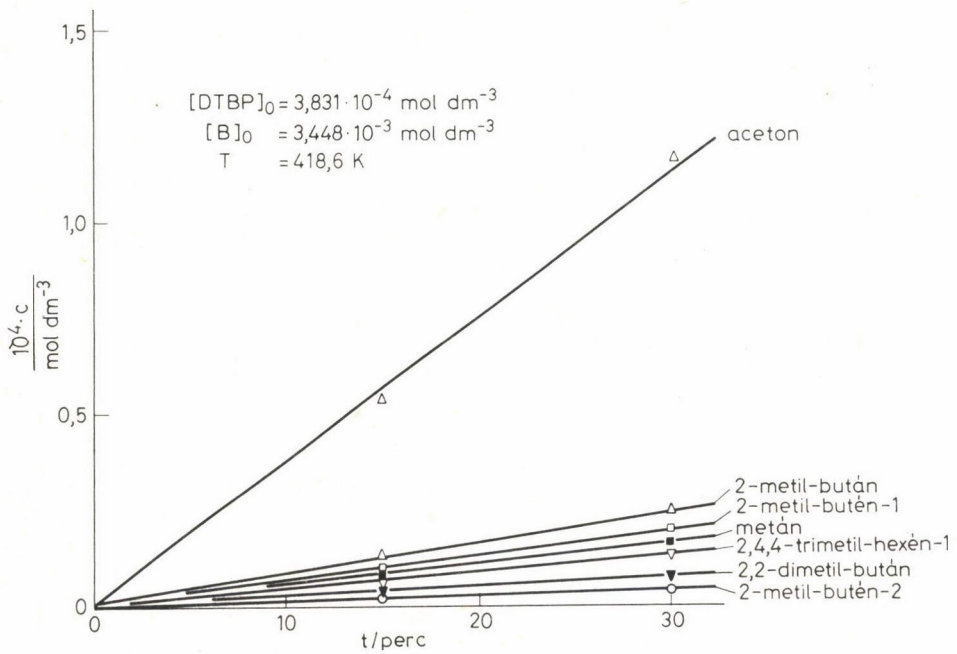
A termékfelhalmozódási sebességek meghatározását és a főbb termékek arányát jól szemlélteti a 7. és 8. ábra. A C_5-termékek domináns jellege jól tükrözi az oligomerizációs reakció legfontosabb jellegzetességét: a metilgyök addíciója nagy sebességgel termeli a további addíciós reakciókban kis reaktivitást mutató — terc-butil szerkezetű — 2-metil-butilgyököket. Nyilvánvalóan kombinációs termék az etán, a 2,2-dimetil-bután és a 2,5-dimetil-hexadién-1,5; a 2-metil-1-butén képződésében a metil — 2-metilallil kombináció szerepe meghatározó fontosságú. Ezek képződési sebessége alapján nyilvánvaló, hogy a rendszerben döntő fontosságúak a kombinációs reakciók; a termékek többsége, illetve a több reakcióúton képződő termékek nagyobb hányada ezekben, továbbá H-elvonási reakciókban képződik.

A 2-metil-allilgyökök által iniciált oligomerizáció jelentősége mind a terméköszszetétel vizsgálata, mind termokémiai számítások alapján elhanyagolható a nagy molekulatömegű termékek képződésében 400 K feletti hőmérsékleten.

A fentiekben vázolt főbb kísérleti eredmények lehetővé tették, hogy a P és B különböző iniciált reakcióinak lehetséges mechanizmusát felírjuk. Az irodalmi adatokkal és a vázolt számítási módszerekkel a mechanizmusokban szereplő elemi



7. ábra. A termékek koncentrációjának változása a reakcióidővel a B—DTBP rendszerben I



8. ábra. A termékek koncentrációjának változása a reakcióidővel a B—DTBP rendszerben II

reakciókra kapott Arrhenius-paraméterek felhasználásával felírt kinetikai modellek szimulációval történő valószínűsítése folyamatban van. Azt reméljük, hogy a szimuláció eredményeként megerősítést nyer azon feltételezésünk, hogy egyes termékek egyetlen, vagy fő tömegükben egyetlen reakcióban képződnek. Az erre vonatkozó ismeretek birtokában az Arrhenius-együttható meghatározását kívánjuk elvégezni néhány elemi reakcióra. Ezekhez — és a valószínű mechanizmus felírásához — kellő alapot szolgáltatnak a kísérleti úton kapott termékfelhalmozódási sebességek, melyeket 6—7 hőmérsékleten és különböző kezdeti reagensarányok esetén végrehajtott reakciók tanulmányozása során nyertünk a reakciók termékeire.

A fentiekben vázlatosan ismertetett számításaink és kísérleti eredményeink alapján az alábbi következtetéseket tesszük:

1. Olefinek termikus iniciálással végbemenő reakciói a primer termékek szekunder átalakulása következtében meglehetősen összetettek; a lánclépések sebességi együtthatóinak meghatározására ezen rendszerek tanulmányozása kevéssé alkalmas.

2. Az IB és P iniciált bomlása során kialakuló reakciórendszerek összetett jellege ellenére lehetséges az átalakulásokat a reakciók kezdeti szakaszán kielégítő pontossággal leíró kinetikai modellek megadása.

3. A különböző primer molekuláris reakciótermékek szekunder átalakulásával kis konverziók esetén nem kell számolni.

4. 700 K alatti reakciókban a gyökaddíciós, izomerizációs és disszociációs reakciók szerepe lényeges, egyes rendszerekben meghatározó.

5. A reakciókban résztvevő gyökök koncentrációja a kezdeti sebességek meghatározásának konverzió-tartományában kvázistacionárius.

6. Az addíció és redisszociáció során kialakuló gyökkoncentráció-arány kis gyökök esetén termokémiailag meghatározott; ha az oligomer gyök mérete lehetővé teszi nagysebességű intramolekuláris izomerizációs reakciók fellépését, ezen gyökök bimolekulás reakcióinak kinetikai szerepe alárendeltté válik, az izomerizációs reakciók eredményeként kis molekulatömegű, esetleg az eredeti láncciklusban nem képződő termékek fellépése következik be.

7. A fenti rendszerek vizsgálatával nyert eredmények lehetővé teszik megbízható kinetikai és termokémiai adatok meghatározását.

Összefoglalás

Több elemi reakció sebességi állandójának meghatározását lehetővé tevő, jól definiált reakciórendszerek létrehozására irányuló törekvésünk kapcsán vizsgálatokat végeztünk a propén és izobutén homogén gázfázisú gyökreakcióinak tanulmányozására. A propén 1,3-butadién és az izobutén allén jelenlétében végbemenő termikus bomlásának tanulmányozása feltárta ezen reakciók bonyolult jellegét. Az azoetánnal, biacetillel és di-(terc-butil)-peroxiddal iniciált reakciók a fenti cél elérésére alkalmas rendszereknek bizonyultak.

Nagyszámú reakciótermék felhalmozódási sebességének meghatározása és a reakciórendszer szimulálása útján kimutattuk, hogy a gyökök addíciós és disszociációs reakcióinak szerepe jelentős ezen rendszerekben. Egyes termékek képződésében fontosak a gyökök intramolekuláris izomerizációs reakciói is.

Számítógépes szimulálással kimutattuk, hogy a gyökök többségének koncentrációja kvázistacionárius a kezdeti sebességek meghatározási tartományában.

Az addíciós reakciókban képződő gyökök csaknem egyensúlyi koncentrációban vannak jelen, kivéve, ha a nagyméretű gyökben nagy sebességű belső izomerizációs reakciók fellépése lehetséges.

Summary

In an attempt to find well defined systems for the determination of some elementary reaction rate constants, the homogeneous gas-phase radical reactions of propene and isobutene have been studied in a static system. The thermal decomposition of propene and isobutene in the presence of 1,3-butadiene and allene, respectively, revealed the very complex nature of this reactions. The reactions initiated by azoethane, biacetyl or di-tert-butyl peroxide were found to be suitable systems for such studies.

The determination of the initial rates of a great number of products as well as the simulation of the reaction systems reveals the importance of radical addition and dissociation reactions in these systems. Intramolecular radical isomerizations are of considerable importance in the formation of some products.

Computer simulation revealed the quasi-stationary nature of the major radicals in the conversion range of initial rate determination.

The adduct radicals are present in near equilibrium concentrations, exept when a fast internal izomerization reaction of the larger radical is possible.

IRODALOM

1. S. W. Benson: „Thermochemical Kinetics", Wiley, New York, N.Y., (1976).
2. J. A. Kerr: Selected elementary reactions, Comprehensive chemical kinetics, Vol. *18*, Ch. 2.
3. D. L. Allara, R. Shaw: J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. *9*, No. 3, p. 523 (1980).
4. J. H. Purnell, C. P. Quinn: J. Chem. Soc., 4049 (1964).
5. S. Förgeteg, T. Bérces: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *51*, 205 (1967).
6. Seres L.: Magyar Kém. Folyóirat, *87*, 385 (1981).
7. L. Seres: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *110*, 39 (1982).
8. L. Seres, L. Zalotai, F. Márta: Acta Phys. et Chem. *23*, 434 (1977).
9. L. Seres: Acta Phys. et Chem. *27*, 19 (1981).
10. Zalotai L., Seres L., Fejes P.: FORTRAN programok fizikai kémiai feladatok megoldására. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1978.
11. G. W. Gear: Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1971.
12. L. Zalotai, F. Márta, T. Bérces, D. Halász: Oxid. Comm., *1*, 85 (1979).
13. Huhn P., Ács G., Péter A., Horváth I.: Magyar Kém. Folyóirat, *85*, 446 (1979).
14. R. Renaud, L. C. Leitch: Canad. J. Chem., *32*, 545 (1954).
15. R. V. Wheeler, W. L. Wood: J. Chem. Soc., 1819 (1930).
16. A. S. Kallend, J. H. Purnell, B. C. Shurlock: Proc. Roy. Soc., *A300*, 120 (1967).
17. M. Simon, M. H. Back: Canad. J. Chem., *48*, 317 (1970).
18. M. Szwarc: J. Chem. Phys., *17*, 292 (1949).
19. Seres L., Görgényi M., Márta F.: Kém. Közl., *41*, 267 (1974).
20. S. W. Benson, H. E. O'Neal: „Kinetic Data on Gas-Phase Unimolecular Reactions", NSRDS—NBS *21*, (1970).
21. P. S. Engel, D. J. Bishop: J. Amer. Chem. Soc., *97*, 6754 (1975).
22. P. S. Engel: Chem. Rev., *80*, 99 (1980).
23. J. Hinz, A. Oberlinner, C. Rüchardt: Tetrahedron Letters 1973, (1975).
24. M. J. Perona, P. C. Beadle, D. M. Golden: Int. J. Chem. Kinet., *5*, 495 (1973).
25. H. S. Sandhu: J. Phys. Chem., *72*, 1857 (1968).
26. W. Forst, O. K. Rice: Canad. J. Chem., *41*, 562 (1968).
27. A. F. Trotman-Dickenson, G. S. Milne: „Tables of Bimolecular Gas Reactions", NSRDS—NBS *9*, 1967.
28. P. Ausloos, E. W. R. Steacie: Bull. Soc. Chim. Belg., *63*, 87 (1954).

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 165—180

AZ IZOPROPIL GYÖK HIDROGÉNLEHASÍTÁSI ÉS BOMLÁSI REAKCIÓINAK KINETIKÁJA*

SZIROVICZA LAJOS
a kémiai tudományok kandidátusa
(József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Tanszéke, Szeged)

Érkezett: 1982. január 4-én

Bevezetés

A szénhidrogénkémiai kutatásokhoz kapcsolódóan kinetikai vizsgálatokat végeztünk. Itt azokkal az eredményekkel foglalkozunk, melyeket a szénhidrogének gázfázisú pirolízisében szerepet játszó elemi folyamatok tanulmányozása során értük el. Munkánkban kvantitatív kinetikai adatok meghatározására törekedtünk.

A szénhidrogének hőbomlásában a szabad gyökök sokféle reakciója megtalálható, melyek közül jó néhánynak ismerjük a kinetikai paramétereit [1, 2]. Azonban a korábbi vizsgálatok zömében csak a primer szénhidrogén gyökök reakcióit vizsgálták (közülük is legtöbbet a metil gyökét). A szekunder szénhidrogén gyökök reakcióira vonatkozó mérések már kisebb számban találhatók. (Primer szénhidrogén gyökben primer szénatomon, szekunder szénhidrogén gyökben szekunder szénatomon van a kötetlen elektron.)

Vizsgálatainkhoz a legegyszerűbb szekunder szénhidrogén gyököt, az izopropilt választottuk és megvizsgáltuk az izopropil gyök elemi hidrogénnel való reakciójának, valamint az izopropil gyök metil gyökre és etilénre történő bomlásának kinetikáját.

Az izopropil gyök elemi hidrogénnel való reakciójának kinetikája

Ez a reakció a szénhidrogének hidropirolízisében játszhat szerepet. (A hidropirolízis olyan ipari módszer, melyben szénhidrogéneket molekuláris hidrogén jelenlétében pirolizálnak. Ezt a módszert abból a célból alkalmazzák, hogy módosítsák a pirolízis termékeinek összetételét.)

A molekuláris hidrogén hatásának az alapja két elemi folyamat versengése [3], melyek a következők: *a)* Alkilgyökök hidrogénlehasítási reakciója szénhidrogénről. *b)* Alkilgyökök hidrogénlehasítása molekuláris hidrogénről.

* A Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság 1981. november 26-i ülésén elhangzott előadás nyomán.

Kinetikai paraméterek nyerése céljából megvizsgáltuk a

(4) $$H_2 + izo\text{-}C_3H_7^{\cdot} \rightarrow H^{\cdot} + C_3H_8$$

reakciót. Erre a reakcióra kísérleti és számított kinetikai adatok állnak rendelkezésünkre. (A továbbiakban k sebességi állandót, E aktiválási energiát jelent, az index a megfelelő reakcióra utal.) Kísérleti adatok:

$E_4 = 52.3$ kJ/mol [4] és

$\lg(k_4/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}) = 9{,}5 - 66{,}5\ \mathrm{kJmol^{-1}}/2{,}303\ RT$; [5]

Számított adat:

$\lg(k_4/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}) = 9{,}5 - 73{,}2\ \mathrm{kJmol^{-1}}/2{,}303\ RT$

Az utóbbi sebességi állandót termokémiai számítással kaptuk az 1. táblázatban levő termokémiai adatok és a

$\lg(k_{-4}/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}) = 10{,}8 \pm 0{,}4 - (32{,}6 \pm 3{,}3)\ \mathrm{kJmol^{-1}}/2{,}303\ RT$; [6]

sebességi állandó segítségével. Itt a (-4) reakció a (4) reakció fordítottját jelenti.

1. táblázat

Termokémiai adatok [7, 8]

	$2\text{-}C_3H_7$	H_2	C_3H_8	H
$\frac{\Delta H^0}{\mathrm{kJ\ mol^{-1}}}$	73,6	0	−103,8	218
$\frac{S^0}{\mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}}}$	279	130,5	269,9	114,6

Az A_4 preexponenciális tényező és az E_4 aktiválási energia kiszámításához az alábbi összefüggéseket használtuk fel [8]:

$$\ln \frac{A_4}{A_{-4}} = \frac{\Delta S^0}{R}; \qquad E_4 - E_{-4} = \Delta H^0$$

Mivel a számított és a kísérleti adatok között némi különbség adódott, ezért indokoltnak láttuk a k_4 ismételt meghatározását.

Kísérleti körülmények

Az izopropil gyököket a 2,2-azobiszpropán (rövidítve AIP) hidrogén fölöslegben végrehajtott hőbontásával állítottuk elő. A hidrogén-2,2-azobiszpropán arányt 50 – 200, a hőmérsékletet 473 – 559 K között változtattuk. Sztatikus vákuumkészüléket használtunk és a reakció termékeit gázkromatográffal analizáltuk. A 2,2-azobiszpropán és a termékek koncentrációját alacsony értéken tartottuk azért, hogy az izopropil gyök a molekuláris hidrogénnel lépjen reakcióba. Ez a körülmény megnehezítette a gázkromatográfiás analízist. Az analízis pontosságának növelése céljából belső standardot használtunk, amit már eredetileg a reakcióelegyhez adtunk. Perfluoro-metil-ciklohexánt alkalmaztunk belső standardnak, mivel az analízist nem zavarta és a kísérleti körülmények között stabilnak bizonyult.

Eredmények és diszkusszió

Korábbi vizsgálatainkban a 2,2-azobiszpropán hőbomlását részletesen tanulmányoztuk [9, 10]. A régebbi tapasztalatok alapján H_2 jelenlétében a következő reakciókat kell figyelembe venni:

(1) $AIP \rightarrow N_2 + 2\,izo\text{-}C_3H_7^{\cdot}$

(2) $2\,izo\text{-}C_3H_7^{\cdot} \rightarrow$ 2,3-dimetil-bután

(3) $2\,izo\text{-}C_3H_7^{\cdot} \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6$

(4) $izo\text{-}C_3H_7^{\cdot} + H_2 \rightarrow C_3H_8 + H^{\cdot}$

(5) $izo\text{-}C_3H_7^{\cdot} + AIP \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6{\cdots}N{\cdots}N{-}(izo\text{-}C_3H_7)$

Ebben a rövidített reakciómechanizmusban az (1) reakció az izopropil gyök képződését jelenti. Az izopropil gyök kombinációs és diszproporcionálódási reakcióját (2)-vel és (3)-mal jelöltük.

A (4)-es reakció jelenti vizsgálódásunk célját, az (5)-ös reakció pedig a rendszerben jelenlevő másik hidrogénlehasítási reakciót. A (4) és (5) reakció mellett a (3) reakcióban képződik még propán. Ha a (4) reakció végbemegy várható, hogy hidrogén feleslegében a propán kezdeti képződési sebessége növekszik. Ezt a várakozást kísérleti megfigyeléseink igazolták.

Kinetikai adatok a propán kezdeti képződési sebessége segítségével kaphatók, ha tekintetbe vesszük a (3) és az (5) reakció szerepét. [A (4) reakció sebességi állandójának meghatározásához szükség van még a 2-propil gyök koncentrációjára is, melyet a 2,3-dimetil-bután — rövidítve DMB — kezdeti képződési sebességéből számíthatunk ki az izopropil gyök kombinálódási reakciójának irodalomból vett sebességi állandója segítségével [11].].

Az alkalmazott statikus körülmények között rendszerünk egy zárt rendszert képez. Zárt rendszerben, melyben több reakció játszódik le, a komponens $W \equiv \equiv \frac{dc}{dt}$ átalakulási sebessége, az egyes reakciók R sebessége és a v sztöchiometriai szám között, az atommegmaradás törvényének megfelelően a következő vektoregyenlet áll fenn:

$$\mathbf{W} = [v] \cdot \mathbf{R}$$

Ezen egyenlet alapján bármely komponens W_i átalakulási sebessége a következőképpen adható meg:

$$W_i = \sum_j v_{i,j} R_j$$

ahol $v_{i,j}$ az i-edik komponens sztöchiometriai száma a j-edik reakcióban [28].

A reakciómechanizmusban szereplő összesen $i = 1 \ldots 9$ anyagra és $j = 1 \ldots 5$ egyirányú reakcióra vonatkozó $[v_{i,j}]$ mátrix elemei a 2. táblázatban láthatók.

2. táblázat

Az $i = 1 \ldots 9$ anyagra és $j = 1 \ldots 5$ reakcióra vonatkozó $[v_{i,j}]$ mátrix transzponáltjának elemei

j \ i	1 (AIP)	2 (N_2)	3 ($\dot{C}_3H_7$)*	4 (DMB)	5 (C_3H_8)	6 (C_3H_6)	7 ($H^{\cdot}$)	8 ($R^{\cdot}$)**	9 (H_2)
1	−1	1	2	0	0	0	0	0	0
2	0	0	−2	1	0	0	0	0	0
3	0	0	−2	0	1	1	0	0	0
4	0	0	−1	0	1	0	1	0	−1
5	−1	0	−1	0	1	0	0	1	0

* izo-$C_3H_7^{\cdot}$;
** C_3H_6···N···N-(izo-C_3H_7

Kísérleteinkben meghatároztuk a W_4 és W_5 kezdeti képződési sebességeket (W_4 a DMB, W_5 a C_3H_8 kezdeti képződési sebessége), melyeket a következőképpen adhatunk meg, felhasználva a 2. táblázatban levő megfelelő sztöchiometriai számokat:

$$W_4 = \frac{d[DMB]}{dt} = \sum_{j=1}^{5} v_{4,j} R_j = v_{4,2} R_2 = 1 \cdot k_2 [izo\text{-}C_3H_7]^2$$

$$W_5 = \frac{d[C_3H_8]}{dt} = \sum_{j=1}^{5} v_{5,j} R_j = v_{5,3} R_3 + v_{5,4} R_4 + v_{5,5} R_5 =$$

$$= 1 \cdot R_3 + 1 \cdot R_4 + 1 \cdot R_5 =$$

$$= k_3 [izo\text{-}C_3H_7]^2 + [k_4 [izo\text{-}C_3H_7]\,[H_2] + k_5 [izo\text{-}C_3H_7]\,[AIP]$$

Az R_3/R_2 hányadosból az R_3 a következőképpen adható meg:

$$R_3 = \frac{k_3}{k_2} R_2 = \frac{k_3}{k_2} W_4 = \frac{k_3}{k_2} \frac{\mathrm{d[DMB]}}{\mathrm{d}t}$$

Az így kapott R_3, valamint a (2) reakció sebességi egyenletből kifejezett $[izo\text{-}C_3H_7] = (W_4/k_2)^{1/2}$ értékét felhasználva a W_5 kifejezésében, átalakítás után a következő kifejezést kapjuk:

$$\left(W_5 - \frac{k_3}{k_2} W_4\right) (W_4)^{-1/2} = \frac{k_5}{k_2^{1/2}} [\mathrm{AIP}] + \frac{k_4}{k_2^{1/2}} [\mathrm{H_2}]$$

Ebben az egyenletben a mért adatok, valamint az irodalomból vett k_2, k_3 és k_5 sebességi állandók mellett k_4 az egyedüli ismeretlen. A kísérleti hibák csökkentése érdekében az egyenlet baloldalán levő mérési eredményeket a $[H_2]$ függvényében ábrázoltuk és a kapott egyenes meredekségéből meghatároztuk a $k_4/k_2^{1/2}$ értéket.

A $k_4/k_2^{1/2}$ hányadost ilyen módon hét különböző hőmérsékleten meghatároztuk. Mérési adataink a 3. táblázatban láthatók. Felhasználva a $k_c = 10^{9,5}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} értéket [11], az (4) reakció sebességi állandóit különböző hőmérsékleten a $k_4/k_2^{1/2}$ értékeiből kiszámoltuk.

3. táblázat

Kísérleti adatok az (4) reakció Arrhenius paramétereinek meghatározásához

T/K	$10^2(k_4/k_2^{1/2})$**	$10^{-2}\, k_4$*	$\lg k_4$*	$10^3\, K/T$
473	0,398	5,05	2,70	2,11
493	0,972	5,46	2,74	2,03
523	4,75	26.7	3,43	1,91
543	10,5	59,0	3,77	1,84
559	10,1	56,8	3,75	1,79
563	11,0	62,0	3,79	1,78
573	13,9	78,1	3,89	1,75

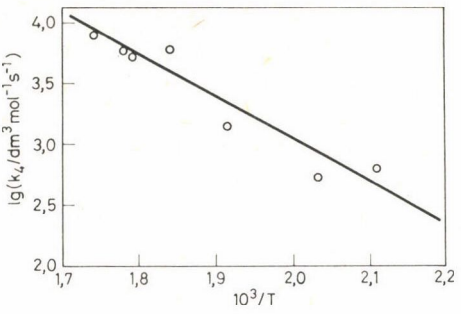
* k_4/dm^3 mol^{-1} s^{-1}
** $k_4/k_2^{1/2}$ · dm$^{3/2}$ mol$^{-1/2}$ s$^{-1/2}$

A sebességi állandó hőmérséklet függéséből az Arrhenius paramétereket a szokásos módon határoztuk meg. A $\lg k_4$-nek az $1/T$ szerinti függése az 1. ábrán látható. Az 1. ábrán látható egyenes tengelymetszete és meredeksége segítségével a következő kifejezést kaptuk, ahol a megadott hibahatárok standard deviációt jelentenek:

$$\lg (k_4/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}) = (10{,}3 \pm 0{,}7) - (69{,}4 \pm 6{,}7)\ \mathrm{kJmol^{-1}}/2{,}303\, RT$$

Ha ezeket az adatokat a (-4) reakció Arrhenius paramétereinek kiszámítására használjuk fel, a kötelező értéket kapjuk:

$$\lg (k_{-4}/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}) = (11{,}6 \pm 0{,}7) - (28{,}8 \pm 6{,}7)\ \mathrm{kJmol^{-1}}/2{,}303\, RT$$



1. ábra. A k_4 sebességi állandó hőmérsékletfüggése

ami a kísérletileg talált

$$\lg(k_{-4}/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}) = (10{,}8 \pm 0{,}4) - (32{,}6 \pm 3{,}3)\ \mathrm{kJmol^{-1}}/2{,}303\ RT$$

értékkel nincs ellentmondásban [6].

A (4) reakcióra kapott eredményt összehasonlítottuk hasonló reakciók Arrhenius paramétereivel. Az összehasonlítás a 4. táblázatban található. A táblázat tartalmazza még a sebességi állandókat a hidropirolízis szokásos hőmérsékletén.

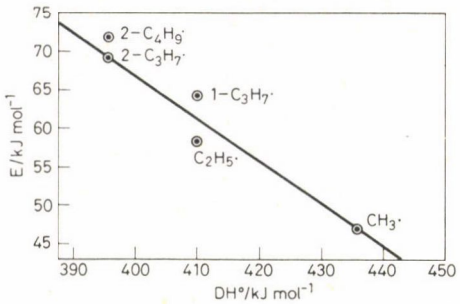
4. táblázat

Az $R^{\cdot} + H_2 \rightarrow RH + H^{\cdot}$ reakciói Arrhenius paraméterei [25]

Reakció	lg A*	E**	lg k***	
			T= 700 K	T= 1000 K
$CH_3^{\cdot} + H_2 \rightarrow CH_4 + H^{\cdot}$	9,2	47,3	5,7	6,7
$C_2H_5^{\cdot} + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H^{\cdot}$	9,6	58,6	5,2	6,5
$1\text{-}C_3H_7^{\cdot} + H_2 \rightarrow C_3H_8 + H^{\cdot}$	9,2	64,4	4,4	5,8
$2\text{-}C_3H_7^{\cdot} + H_2 \rightarrow C_3H_8 + H^{\cdot}$	10,3 ± 0,7	69,4 ± 6,7	5,1	6,7
$2\text{-}C_4H_9^{\cdot} + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H^{\cdot}$	9,7	71,9	4,3	5,9

* $\lg(A/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}})$;
** $E/\mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
*** $\lg(k/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}})$

A 4. táblázat tanúsága szerint az aktiválási energia monoton növekedést mutat a gyökök szénatomszámának a növekedésével, ill. azonos szénatom esetén a gyökök primer, szekunder jellege szerint. Az aktiválási energia ilyen mértékű változása összhangban van a Polányi-összefüggéssel, melyet a 2. ábrán mutatunk be ahol az aktiválási energia és a kialakuló R—H kötés kötésdisszociációs energiája közötti összefüggés látható.



2. ábra. Az $R+H_2 \rightarrow RH+H$ reakció E aktiválási energiája és az R—H kötés DH^0 kötésdisszociációs energiája közötti összefüggés

A 2,2-propán-d_2 hőbomlása

A CH_3CDCH_3 *gyök izomerizációja*

A 2,2-propán-d_2 hőbomlására vonatkozó vizsgálatokat abból a célból végeztük, hogy kinetikai adatokat kapjunk a 2-propil gyök 1-propil gyökre történő izomerizációjára. Ez a rendszer lehetőséget nyújtott a metil és dideutero-etil gyök hidrogén- és deutérium-lehasítási reakcióinak jellemzésére is.

A 2-propil gyök izomerizációját érintő vitának terjedelmes irodalma van [12—18, 2, 9]. A kérdést érintő vitában vannak akik az izomerizáció létezését elfogadják és vannak akik úgy gondolják, hogy az előfordulására vonatkozó bizonyítékok nem meggyőzőek. A bizonytalanságot a reakció észlelésének körülményei okozzák. A reakciót ugyanis a legtöbb esetben az etilén koncentrációjának mérésével követték és nem kizárt, hogy etilén esetleg más folyamatban is képződik.

A szabad gyökök 1—2 izomerizációs reakciója gyakorlati és elméleti szempontból is jelentős. Gyakorlati szempontból ez a reakció a szénhidrogének magas hőmérsékletű pirolízisénél az etilén képződésben játszhat fontos szerepet.

Vizsgálataink elvégzéséhez a kettes szénatomon két deutérium atommal jelölt propánt alkalmas modellnek véltük az 1—2 gyökizomerizáció kérdésének eldöntéséhez. Ez a modell alkalmat adott a metil és a deuterált etil gyök hidrogén és deutérium lehasítási reakcióinak vizsgálatára is. A metil gyök absztrakciós reakcióira vannak korábbi adatok [19, 20], míg a deutero-etil gyökre ezek a vizsgálatok számítanak az elsőnek.

Kísérleti körülmények

A 2,2-propán-d_2-t homogén körülmények között sztatikus vákuumkészülékben pirolizáltuk és a reakció termékeit Perkin Elmer F 11-es gázkromatográffal és Finnigan 1015 S/L típusú tömegspektrométerrel analizáltuk.

A kinetikai eredményeket a metán, etán és etilén izotóp-összetételéből, valamint a termékek koncentrációiból számoltuk.

A kinetikai értékeléshez szükséges izotópösszetételt az alábbi összefüggésekkel számoltuk ki.

A $[CH_4]/[CH_3D]$ koncentrációviszonyt kétféleképpen határoztuk meg a $[CH_4]/[CH_3D]=(I_{16}-0{,}75I_{17})/I_{17}$ és a $[CH_4]/[CH_3D]=(1/0{,}81)(I_{15}-0{,}22\cdot I_{17})/I_{17}$ kifejezés segítségével. I-vel a tömegspektrum megfelelő *m/e*-nél tapasztalt intenzitását jelöljük. Az itt felhasznált konstansok a következők: $0{,}75=I_{16}/I_{17}$ és $0{,}22=I_{15}/I_{17}$ a CH_3D tömegspektrumában [21], valamint $0{,}81=I_{15}/I_{16}$ a CH_4 tömegspektrumában.

A $[CH_3CD_2H]/[CH_3CD_3]$ viszonyt a következő képlettel számoltuk ki: $[CH_3CD_2H]/[CH_3CD_3]=(I_{32}-0{,}82I_{33})/I_{33}$, ahol a $0{,}82=I_{32}/I_{33}$ viszonyt jelenti, a CH_3CD_3 tömegspektrumában [22].

A $[CHDCH_2]/[CH_2CD_2]$ hányadost a következőképpen határoztuk meg: $[CHDCH_2]/[CH_2CD_2]=(I_{29}-0{,}42I_{30})/I_{30}$, ahol $0{,}42=I_{29}/I_{30}$ a CD_2CH_2 táblázatban közölt spektrumában [23].

A 2,2-propán-d_2-t 718–853 K között pirolizáltuk 2,5–62 kNm^{-2} kiindulási nyomás között. A reakciókat kb. 5%-os konverzióig folytattuk.

A bomlási reakció mechanizmusa

A propán termikus bomlását korábban már sokoldalúan megvizsgálták és a folyamat reakciómechanizmusa eléggé jól ismert [24, 25]. A reakciómechanizmus felvételénél támaszkodtunk a korábbi vizsgálatok eredményeire.

A vizsgálatok célját képező elemi folyamatok kinetikájának vizsgálata az alábbi egyszerűsített reakciómechanizmuson alapszik:

(i) $CH_3CD_2CH_3 \rightarrow CH_3^{\cdot} + {}^{\cdot}CD_2CH_3$

(1) $CH_3^{\cdot} + CH_3CD_2CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CD_2CH_2^{\cdot}$

(11) $CH_3CD_2CH_2^{\cdot} \rightarrow CH_3^{\cdot} + CD_2CH_2$

(12) $CH_3CD_2CH_2^{\cdot} \rightarrow D^{\cdot} + CH_3CDCH_2$

(2) $CH_3^{\cdot} + CH_3CD_2CH_3 \rightarrow CH_3D + CH_3\dot{C}DCH_3$

(21) $CH_3\dot{C}DCH_3 \rightarrow [CH_3CDHCH_2^{\cdot}] \rightarrow CH_3^{\cdot} + CHDCH_2$

(22) $CH_3\dot{C}DCH_3 \rightarrow H^{\cdot} + CH_3CDCH_2$

(3) ${}^{\cdot}CD_2CH_3 + CH_3CD_2CH_3 \rightarrow CD_2HCH_3 + CH_3CD_2CH_2^{\cdot}$

(4) ${}^{\cdot}CD_2CH_3 + CH_3CD_2CH_3 \rightarrow CD_3CH_3 + CH_3\dot{C}DCH_3$

(31) $H^{\cdot} + CH_2CD_2 \rightarrow CH_3CD_2^{\cdot}$

(32) $H^{\cdot} + CH_2CD_2 \rightarrow {}^{\cdot}CH_2CD_2H$

A mechanizmusban levő (i) reakció az iniciálási lépést jelenti. Az (1) és (2) reakció az 1- és 2-probil gyök legfontosabb forrását jelöli. Az 1- és 2-propil gyökök bomlási reakcióit a (11), (12) és a (21) és (22)-es reakciók mutatják be.

A (21) reakció a 2-propil gyök 1-propil gyökké történő izomerizációjával jár, melyet a keletkező 1-propil gyök gyors bomlása követ. Az 1-propil gyök ugyanis a kísérleti körülményeink között közel két nagyságrenddel gyorsabban bomlik, mint az izopropil gyök, amit a (21)-es reakcióban az 1-propil gyök zárójelbe tételével érzékeltettünk. Az etil gyök absztrakciós reakcióit (3) és (4)-gyel jelöltük. A rendszerben levő etil gyökök túlnyomó többsége a (31) és (32) reakcióból ered. Az egyszerűség kedvéért a H és a D absztrakciós reakciói nem szerepelnek a mechanizmusban, mivel ezek a reakciók kinetikai megfontolásainkat nem érintik.

Ha egy rendszerben szabad gyökök vannak, azok általában bomlási, kombinálódási, diszproporcionálódási és absztrakciós reakciókra képesek. Rendszerünkben a gyökreakciók versengése olyan, hogy a kombinálódási és diszproporcionálódási reakciók elhanyagolhatók a többihez képest. Ennek bizonyítéka az, hogy a kombinálódási és diszproporcionálódási reakciók termékei hiányoznak a termékekből.

Ez az oka annak, hogy a jelenlevő gyökök kombinálódási és diszproporcionálódási reakcióit nem szerepeltettük a reakciómechanizmusban.

Absztrakciós reakciók kinetikája

A mechanizmus alapján a k_1/k_2 valamint a k_3/k_4 a $[CH_4]/[CH_3D]$ és a $[CD_2HCH_3]/[CD_3CH_3]$ viszonyból határozható meg. A reakciók körülményei és az analízis adatai az 5. táblázatban találhatók.

Mindkét sebességi állandó viszonyt függetlennek találtuk a hőmérséklettől, melyek a következőképpen adhatók meg:

$$k_1/k_2 = [CH_4]/[CH_3D] = 2{,}08 \pm 0{,}05 \text{ és}$$

$$k_3/k_4 = [CD_2HCH_3]/[CD_3CH_3] = 2{,}04 \pm 0{,}66$$

Az itt kapott k_1/k_2 10%-kal nagyobb, mint amit az aceton-d_6 $CH_3CD_2CH_3$ jelenlétében végzett fotolízisével JAKSON és MCNESBY kapott [19]. A k_3/k_4 gyakorlatilag ugyanakkora mint a k_1/k_2. (A kísérleti hibák ebben az esetben nagyok voltak a viszonylag kicsi $I_{32} - 0{,}82I_{33}$ különbségek miatt.) Ha tisztán statisztikai alapon az $A_1/A_2 = 3$ értéket vesszük, az $E_1 - E_2$ különbség 5,5 kJ/mólnak adódik.

A korábbi eredményeinket felhasználhatjuk a (3) és (4) reakciók Arrhenius paramétereinek becslésére is. Korábbi vizsgálataink szerint [9] a (4') reakció

(4') $C_2H_5 + C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + izo\text{-}C_3H_7$

a következő sebességi állandóval jellemezhető:

$$\lg(k_{4'}/\mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}) = 7{,}8 - 39{,}2\ \mathrm{kJmol^{-1}}/2{,}303\,RT.$$

5. táblázat

A $CH_3CD_2CH_3$ pirolízisének körülményei és az analízis adatai

No.	T / K	$10^{-2}t$ / s	p_0	CH_4^+	$C_2H_4^+$	$C_2H_6^+$	C_3H_5D	H_2^+	$\frac{[CH_4]}{[CH_3D]}$	$\frac{[CHDCH_2]}{[CD_2CH_2]}$	$\frac{[C_2D_2H_4}{[C_2D_3H_3]}$
			Torr*								
1	713	288	100	2,2	2,6	0,6	0,9	0,9	2,07	0,072	1,7
2	733	288	100	4,2	4,3	0,7	1,7		2,08	0,126	3,3
3	743	252	98	2,7	2,7	0,5	1,0		2,19	0,123	1,4
4	763	151	104	2,6	2,7	0,4	1,2	1,1	2,04	0,159	
5	768	24	102	2,5	3,5	0,6	1,4		2,09	0,100	1,9
6	793	12	100	4,3	4,7	0,5	2,0	2,0	2,09	0,127	1,2
7	813	6	119	8,3	8,9	1,2	3,7		2,09	0,164	2,3
8	813	1,5	199	4,6	5,1	0,5	2,4		2,03	0,120	1,7
9	813	1,5	309	6,8	6,5	0,7	2,9	2,8	2,07	0,128	1,7
10	813	1,5	466	20	16	2,0	7,4		2,04	0,138	
11	833	2,4	108	6,3	6,9	0,7	2,5		2,15	0,172	
12	841	0,3	131	5,9	6,5	0,9	2,7	2,7	2,01	0,139	2,3
13	853	1,2	111	10	11	1,3	3,9		2,14	0,219	2,9

p_0 = a $CH_3CD_2CH_3$ kezdeti nyomása. $CH_4^+ = CH_4 + CH_3D$; $C_2H_4^+ = CHDCH_2 + CD_2CH_2$
$C_2H_6^+ = CD_2HCH_3 + CD_3CH_3$; $H_2^+ = H_2 + HD + D_2$
* 0,133 kNm^{-2}

Ennél a (4) reakció aktiválási energiája az izotóphatás miatt magasabb kell, hogy legyen. Ha feltételezzük, hogy az izotóphatás 6,3 kJ/mol értékű növekedést (1,5 kcal/mol) okoz, a k_4 a következőképpen adható meg:

$$\lg(k_4/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}) = 7{,}8 - 45{,}5\ \mathrm{kJmol^{-1}}/2{,}303\ RT$$

Figyelembe véve a $k_3/k_4 = 2{,}04 \pm 0{,}66$ viszonyt, valamint az $E_3 - E_4 = 5{,}5\ \mathrm{kJmol^{-1}}$ aktiválási energia különbséget, a (3) reakció sebességére a

$$\lg(k_3/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}) = 8{,}1 - 51\ \mathrm{kJmol^{-1}}/2{,}303\ RT$$

értékét lehet ajánlani.

Izopropil gyök izomerizációjának kinetikája

Ha $CHDCH_2$ és CH_3CDCH_2 csak a (21) és (22) reakcióban képződne, koncentrációik viszonya közvetlenül a k_{21}/k_{22} hányadost adná meg. A 2,2-propán-d_2 hőbomlás során azonban három másik elemi reakció is ezekhez a termékekhez vezet. Ezen zavaró reakciók szerepe azonban kiszámítható. Előrebocsátható, hogy a zavaró hatások egymást kompenzálják.

A következőkben sorravesszük a zavaró reakciókat és a szerepük kiszámításának lehetőségeit.

$CHDCH_2$ képződése $CH_3CD=CH_2$-re történő hidrogén addícióval

Rendszerünkben monodeutero-etilén a következő kiszorításos reakcióban is képződhet:

$$(k)\quad H^{\cdot} + CH_3CDCH_2 \rightarrow [CH_3CHDCH_2^{\cdot}] \rightarrow CH_3^{\cdot} + CHDCH_2$$

Ahhoz, hogy a (k) reakció szerepét megbecsüljük, összehasonlítottuk a hidrogén atomnak a rendszerben lehetséges addíciós és absztrakciós reakcióit. Ezek közül a következők jöhetnek itt szóba:

$$(5)\quad H^{\cdot} + C_3H_6 \rightarrow 2\text{-}C_3H_7^{\cdot}$$

$$(6)\quad H^{\cdot} + C_3H_6 \rightarrow 1\text{-}C_3H_7^{\cdot}$$

$$(7)\quad H^{\cdot} + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^{\cdot}$$

$$(8)\quad H^{\cdot} + C_3H_6 \rightarrow H_2 + C_3H_5^{\cdot}$$

$$(9)\quad H^{\cdot} + C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_7^{\cdot}$$

A hidrogén addíciós (R_{ad}) és absztrakciós reakcióinak (R_{ab}) sebessége az (5)–(9) reakciókat figyelembe véve a következőképpen viszonyul egymáshoz: ($R_{ad}=R_5+R_6+R_7$; $R_{ab}=R_8+R_9=W_{H_2}$)

$$\frac{R_{ad}}{W_{H_2}} = \frac{(k_5+k_6)[C_3H_6]+k_7[C_2H_4]}{k_8[C_3H_6]+k_9[C_3H_8]}$$

A hidrogénabsztrakciós reakciók sebessége közvetlenül meghatározható a hidrogén analízis segítségével. Az előző képletből az addíciós reakció sebessége így közvetlenül kifejezhető. Ha tekintetbe vesszük azt, hogy az addíciós reakcióknak csak $R_6/(R_5+R_6+R_7)$ hányada eredményez $1\text{-}C_3H_7$ gyököt, a (k) reakcióban képződött monodeutero-etilén koncentrációja a következő kifejezéssel adható meg:

$$[CHDCH_2] = \frac{k_6[C_3H_5D][H_2]}{k_8[C_3H_5D]+k_9[C_3H_6D_2]}$$

A számításokhoz szükséges k_6, k_8 és k_9 értékét az irodalomból, az egyéb adatokat méréseinkből vettük. A megfelelő reakciók Arrhenius paramétereit a 6. táblázatban mutatjuk be.

Eredményül azt kaptuk, hogy kísérleteinkben a monodeutero-etilén 5—14%-a képződött ezen az úton. Az egyes kísérletekben ezen az úton képződött monodutero-etilént az összmennyiség százalékában x_1-gyel jelöljük és a 8. táblázatban közöljük.

6. táblázat

Arrhenius paraméterek a H fontosabb reakcióira a $C_3H_6D_2$ rendszerben [1, 27]

Reakció	log A*	E**
(5) $H^{\cdot}+C_3H_6\rightarrow 2\text{-}C_3H_7^{\cdot}$	9,86	5,0
(6) $H^{\cdot}+C_3H_6\rightarrow 1\text{-}C_3H_7^{\cdot}$	9,86	12,1
(7) $H^{\cdot}+C_2H_4\rightarrow C_2H_5^{\cdot}$	10,97	11,7
(8) $H^{\cdot}+C_3H_6\rightarrow H_2+C_3H_5^{\cdot}$	99,44	4,6
(9) $H^{\cdot}+C_3H_8\rightarrow H_2+C_3H_7^{\cdot}$	11,16	34,8

* $\lg(A/\mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}})$
** $E/\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

II. $CHDCH_2$ képződése CH_2CD_2-re történő hidrogén addícióval

Ha hidrogén addíció következik be a dideutero-etilénen, a keletkező gyök bomlása monodeutero-etilénhez vezet. Ezen folyamatokat a (32) és (33) reakció szemlélteti:

(32) $H^{\cdot}+CH_2CD_2\rightarrow \dot{C}H_2CD_2H$

(33) $\dot{C}H_2CD_2H\rightarrow CH_2CDH+D^{\cdot}$

A (32) reakcióban képződő dideutero-etil gyök egy része hidrogén-, ill. deuterium-absztrakciós reakcióban vesz részt, melyet a (3'), (4'), ill. a (10) reakcióval illusztráltunk. Az etil gyökök visszamaradó hányada a (33)-as reakció szerint bomlik monodeutero-etilénre.

(3') $\dot{C}H_2CD_2H+CH_3CD_2CH_3\rightarrow CH_3CD_2H+\dot{C}H_2CD_2CH_3$

(4') $\dot{C}H_2CD_2H+CH_3CD_2CH_3\rightarrow CH_2DCD_2H+CH_3\dot{C}DCH_3$

(10) $\dot{C}H_2CD_2H+CH_3CDCH_2\rightarrow CH_3CD_2H+\dot{C}H_2CDCH_2$

Vizsgáljuk meg azt, hogy az etil gyökök hidrogénabsztrakciós reakciója (R_{ab}) hogyan aránylik a bomlási reakciójához. Ez az arány a következő kifejezéssel adható meg: ($R_{ab}=R_{3'}+R_{4'}+R_{10}=W_{C_2H_6}$)

$$\frac{W_{C_2H_6}}{R_{33}}=\frac{(k_{3'}+k_{4'})[CH_3CD_2CH_3]+k_{10}[CH_3CDCH_2]}{k_{33}}$$

Az etil gyök absztrakciójának sebessége közvetlenül meghatározható az etán koncentrációjából. Ezért a (33)-as reakcióból eredő monodeutero-etilén koncentrációja a következő kifejezéssel adható meg:

$$[CHDCH_2]=\frac{k_{33}[C_2H_6]}{(k_{3'}+k_{4'})[CH_3CD_2CH_3]+k_{10}[CH_3CDCH_2]}$$

A számítások elvégzéséhez a mérési eredmények mellett szükség van a képletben szereplő sebességi állandókra is, melyeket a 7. táblázatban mutatunk be. Azt találtuk, hogy a monodeutero-etilén 2–23%-a ilyen módon képződött.

A különböző kísérletekben az itt tárgyalt módon képződött monodeutero-etilént az összmennyiség százalékában x_2-vel jelöljük és a 8. táblázatban közöljük.

7. táblázat

Arrhenius paraméterek a CH_2CD_2H gyök fontosabb reakcióira a $C_3H_6D_2$ pirolízisében [1, 2]

Reakció	lg A*	E**
(3′) $\dot{C}H_2CD_2H + CH_3CD_2CH_3 \rightarrow CH_3CD_2H + \dot{C}H_2CD_2CH_3$	8,1	51[a]
(4′) $\dot{C}H_2CD_2H + CH_3CD_2CH_3 \rightarrow CH_2DCD_2H + CH_3\dot{C}DCH_3$	7,8	45,5[a]
(10) $\dot{C}H_2CD_2H + CH_3CDCH_2 \rightarrow CH_3CD_2H + \dot{C}H_2CDCH_2$	7,8	32,5[b]
(33) $\dot{C}H_2CD_2H \rightarrow CH_2CDH + D^{\cdot}$	13,5	175,9[c]

* $\lg(A/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}})$
** E/kJ mol^{-1}
[a] lásd a 2.2. fejezetet
[b] A CH_3 gyök analóg reakciója alapján
[c] Izotóphatás miatt az aktiválási energiát növeltük 6,3 kJ/mol-al.

8. táblázat

A k_{21}/k_{22} meghatározásához szükséges adatok*

No.	$\frac{[C_2H_3D]}{[C_2H_4^+]}$	$\frac{[C_2H_4^+]}{[C_3H_5D]}$	$\frac{[C_2H_3D]}{[C_3H_5D]}$	x_1 %	x_2 %	x_3 %	f	$\frac{k_{21}}{k_{22}}$
1	0,067	2,9	0,20	11	3	14	1,00	0,20
2	0,112	2,5	0,29	12	2	12	0,98	0,28
3	0,110	2,7	0,29	7	7	13	1,00	0,29
4	0,137	2,2	0,31	6	8	12	0,99	0,30
5	0,091	2,5	0,23	11	8	14	0,95	0,22
6	0,113	2,3	0,26	12	8	15	0,95	0,25
7	0,141	2,4	0,33	14	11	15	0,90	0,29
8	0,107	2,1	0,22	8	9	14	0,97	0,22
9	0,113	2,2	0,25	5	4	15	1,07	0,27
10	0,121	2,1	0,26	9	3	14	1,03	0,26
11	0,147	2,7	0,40	8	14	19	0,98	0,39
12	0,122	2,4	0,29	9	23	17	0,84	0,25
13	0,180	2,8	0,50	9	21	20	0,90	0,45

* $C_2H_4^+ = CD_2CH_2 + CHDCH_2$
x_1 = a (k) reakcióban képződő $CHDCH_2$
x_2 = a (33) reakcióban képződő $CHDCH_2$
x_3 = a (12) reakcióban képződő CH_3CDCH_2
$f = (100 - x_2)/100(100 - x_3)$

CH_3CDCH_2 képződése a (12)-es reakcióban

Deutero-propilén a (22)-es reakció mellett a (12)-es reakcióban is képződhet, ami az izopropil gyök bomlására vonatkozó meggondolásainkat zavarhatja. A (12)-es reakcióban képződő propilén koncentrációja a következő képlettel számítható ki a dideutero-etilén koncentrációjának ismeretében:

$$[CH_3CDCH_2] = \frac{k_{12}}{k_{11}}[CD_2CH_2]$$

Számításaink szerint a propilén 12—20%-a képződött a (12)-es reakcióban, melyet x_3-mal jelölünk és a 8. táblázatban mutatunk be. Felhasznált állandók [2]:

$$\lg(k_{11}/s^{-1}) = 13{,}6 - 138{,}5 \text{ kJmol}^{-1}/2{,}303\ RT$$

$$\lg(k_{12}/s^{-1}) = 13{,}8 - 159 \text{ kJmol}^{-1}/2{,}303\ RT$$

Az izopropil gyök izomerizációjának sebességi állandója

Az izopropil gyök izomerizációs reakciójának sebességét az izopropil gyök hidrogénre és propilénre történő bomlásának sebességéhez viszonyítottuk.

(21) $CH_3\dot{C}DCH_3 \rightarrow [CH_3CDHCH_2^{\cdot}] \rightarrow CH_3^{\cdot} + CHDCH_2$

(22) $CH_3\dot{C}DCH_3 \rightarrow H^{\cdot} + CH_3CDCH_2$

A két folyamat sebességi állandójának viszonya a következő kifejezéssel adható meg:

$$\frac{k_{21}}{k_{22}} = \frac{[CHDCH_2]}{[CH_3CDCH_2]} \cdot f$$

A fenti kifejezésben szereplő f faktor a mellékreakciókban képződő monodeutero-etilén és monodeutero-propilén szerepét veszi figyelembe. Értékét a következőképpen lehet kiszámítani:

$$f = \frac{(100 - x_1)(100 - x_2)}{100(100 - x_3)}$$

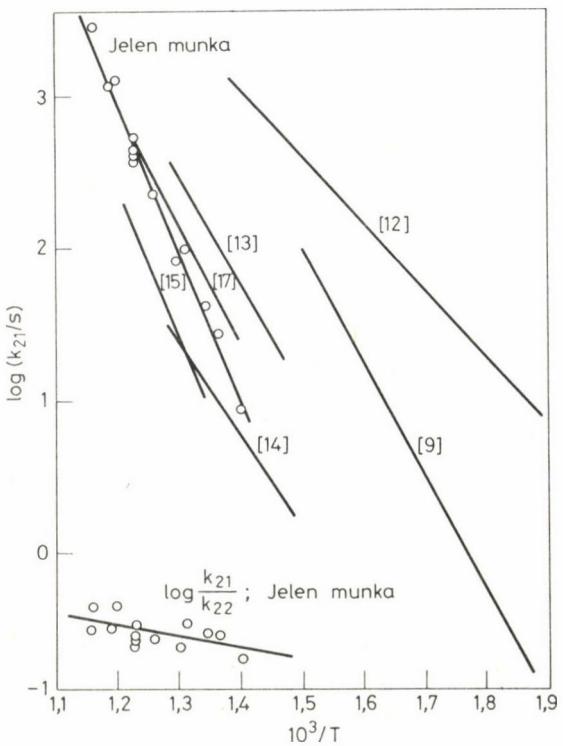
A 8. táblázatban található kísérleti adatok, valamint az f korrekciós tényezők segítségével kiszámítottuk a k_{21}/k_{22} sebességi állandó viszonyokat. A k_{21}/k_{22} hányados hőmérsékletfüggését, valamint a k_{21} hőmérsékletfüggését a 3. ábrán mutatjuk be. A k_{21}/k_{22} viszony hőmérsékletfüggése a következő kifejezéssel adható meg:

$$\lg(k_{21}/k_{22}) = 0{,}3 \pm 0{,}5 - (11 + 7 \text{ kJmol}^{-1})/2{,}303\ RT$$

Az irodalomban található [2] $\lg(k_{22}/s^{-1}) = 14{,}3 - (173\ \text{kJmol})/2{,}303\ RT$ segítségével az izopropil gyök izomerizációját a következő sebességi állandóval jellemezhetjük:

$$\lg(k_{21}/s^{-1}) = 14{,}6 \pm 0{,}5 - (184 \pm 7\ \text{kJmol}^{-1})/\ln 10\ RT$$

Ezt a sebességi állandót a 3. ábrán hasonlítjuk össze irodalmi adatokkal.



3. ábra. A $\lg(k_{21}/s^{-1})$ függése az $1/T$-től

Vizsgálatainkból levonható az a következtetés, hogy az izopropil gyök izomerizációja valóban lejátszódik. A javasolt Arrhenius paraméterek elfogadhatónak tűnnek, ha összehasonlítjuk a 3 tagú gyűrűs átmeneti komplex képződéssel járó 1 – 2 gyökizomerizációra megjósolt adatokkal [8].

Összefoglalás

Tanulmányoztuk a 2-propil gyöknek a szénhidrogének pirolízisében szerepet játszó elemi reakcióit kvantitatív kinetikai adatok nyerése céljából. Vizsgáltuk a metil,dideutero-etil és 2-propil gyök hidrogén- és deuteriumlehasítási reakcióinak kinetikáját. Valószínűsítettük és kinetikai paraméterekkel jellemeztük az izopropil gyök gázfázisú izomerizációját jelzett 2-deutero-2-propil gyök segítségével.

Summary

Elementary reactions having role in the hydrocarbon pyrolysis were studied for the purpose of gaining quantitative kinetic parameters. Kinetics of hydrogen and deuterium abstraction reactions of methyl, dideutero-ethyl and 2-propyl radicals were studied. The isomerisation of isopropyl radicals in the gas phase seemes to be probable and is characterized by kinetic parameters by the help of 2-deutero-2-propyl radicals.

IRODALOM

1. TROTMAN-DICKENSON, A. F., MILNE, G. S.: Table of Bimolecular Gas Reactions. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1967)
2. BENSON, S. W., O'NEAL, H. E.: Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1970)
3. TANIEWSKI, M., LACHOWICZ, A., SKUTIL, K., MACIEJKO, D.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., *20*, 746 (1981)
4. LE ROY, D. J.: Can. J. Chem., *33*, 580 (1955)
5. BALDWIN, R. R., CLEUGH, C. J., WALKER, W.: J.C.S. Faraday I. *72*, 1715 (1976)
6. BALDWIN, R. R.: Trans. Faraday Soc., *60*, 527 (1964)
7. SERES, L., ZALOTAI, L., MÁRTA, F.: Acta Phys. Chem., Szeged, *23*, 365 (1977)
8. BENSON, S. W.: Thermochemical Kinetics, 2nd Ed. John Wiley and Sons, (1976)
9. SZIROVICZA, L., MÁRTA, F.: Int. J. Chem. Kinet., *8*, 897 (1976)
10. SZIROVICZA, L.: Acta Phys. Chem., Szeged, *25*, 147 (1979)
11. GOLDEN, D. M., PISZKIEWICZ, L. W., PERONA, M. J., BEADLE, P. C.: J. Am. Chem. Soc., *96*, 1645 (1974)
12. BYWATER, S. W., STEACIE, W. R.: J. Chem. Phys., *19*, 319 (1951)
13. HELLER, C. A., GORDON, A. S.: J. Phys. Chem., *62*, 709 (1958)
14. KERR, J. A., TROTMAN-DICKENSON, A. F.: Trans. Faraday Soc., *55*, 921 (1959)
15. JACKSON, W. M., MCNESBY, J. R.: J. Chem. Phys., *36*, 2272 (1962)
16. BILLINGE, B. H. M., GOWENLOCK, B. G.: J. Chem. Soc., 3253 (1962)
17. KONAR, R. S., MARSHALL, R. M., PURNELL, J. H.: Trans. Faraday Soc., *63*, 405 (1968)
18. FREY, H. M., WALSH, R.: Chem. Rev., *69*, 103 (1969)
19. JACKSON, W. M., MCNESBY, J. R.: J. Am. Chem. Soc., *83*, 4891 (1961)
20. RICE, F. O., VANDERSLICE, T. A.: J. Am. Chem. Soc., *80*, 291 (1958)
21. BÁRDI, I., BÉRCES, T., SZILÁGYI, I.: Int. J. Chem. Kinet., *8*, 285 (1976)
22. QUINN, E. I., MOHLER, F. L.: J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A, *65*, 93 (1961)
23. CORNU, A., MASSOT, R.: Compilation of Mass Spectral Data. Heyden and Son, London 1966, Suppl. 1. 1967. Suppl. 2. 1971.
24. ZALOTAI, L. BÉRCES, T., MÁRTA, F.: Magy. Kém. Folyóirat, *78*, 341 (1972)
25. JEZEQUEL, J. Y., BARONNET, F., NICLAUSE, M.: J. Chim. Phys., *75*, 773 (1978); *75*, 991 (1978)
26. ALLARA, D. L., SHAW, R.: J. Phys. Chem. Ref. Data, *9*, 523 (1980)
27. KERR, J. A., PARSONAGE, M. J.: Evaluated Kinetic Data on Gas Phare Addition Reactions. Butterworths, London
28. NAGY, F.: Reakciókinetika, Tankönyvkiadó Budapest (1975)

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 181—205

A HÚSFEHÉRJE KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI ÉS FEJLŐDÉSI IRÁNYAI*

LÁSZTITY RADOMIR
a kémiai tudományok doktora
(Budapesti Műszaki Egyetem Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék, Budapest)

Érkezett: 1982. január 28-án

A hús kiemelkedő szerepe az emberi szervezet fehérjeellátásában, a hústermelés és feldolgozás nagy gazdasági jelentősége, a húsipari termékekkel szemben támasztott fokozódó minőségi igények, a feldolgozási technológiák fejlődése magával vonja a húsfehérjékkel kapcsolatos kutatások fejlődését is. Utóbbit elősegítette azon kutatási eredmények megismerése és felhasználása, amelyek az izomműködés biokémiájával kapcsolatban születtek és lehetővé tették egyes technológiai változások molekuláris szinten történő magyarázatát.

A szűkebb értelemben vett hús alatt a vágóállatok izomszövetét értjük. Az izomszöveteket azonban egyéb szövetek is (kötőszövet, zsírszövet) kísérik, húsipari nyersanyagok a vér, belsőségek, bőr, csont is, amelyek tágabb értelemben ugyancsak a hús fogalmába sorolhatók. Végül a vágóállatok mellett a baromfi és kisebb mértékben a hal húsa is szerepet játszik a hazai élelmezésben. Ezen tanulmány keretében elsősorban a vágóállatok izomszöveteiben, továbbá a vérben található fehérjékkel kívánok foglalkozni, míg a többi fehérjékkel csak olyan mértékben, amilyent technológiai jelentőségük vagy bizonyos speciális sajátságaik indokolnak. A kifejlett vágóállatok izomszövetének összetételére LAWRIE [1] az 1. táblázatban összesített adatokat adja meg. Különböző vágóállatok húsának összetételét a 2. táblázat hasonlítja össze.

Jól látható az adatokból, hogy sovány húsokban a fehérje a szárazanyag mennyiségileg is legnagyobb komponense, táplálkozástani szempontból pedig mindegyik húsféleségnél a legfontosabb. Ugyancsak fontos megemlíteni, hogy a hús fizikai sajátságait, a hús technológiai tulajdonságait, a késztermékek minőségét alapvetően a fehérjék szabják meg.

Az izomfehérjékkel kapcsolatban széleskörű interdisciplináris kutatás folyik, amelynek fontosabb irányai a következőkben összegezhetők:

a) biológiai, biokémiai kutatások az izomműködés mechanizmusával kapcsolatban;

* Az MTA Élelmiszerfehérjekémiai Munkabizottságának 1981. november 18-i tudományos ülésén elhangzott előadás alapján készült közlemény.

1. táblázat

Vágóállatok izomszövetének összetétele [1] (százalékban)

Víz			75,50
Fehérje			18,00
Miofibrillumok	Miozin, tropomiozin, troponin, α- és β-aktinin, M-fehérje	7,5	
	aktin	2,5	
Szarkoplazma	miogén, globulinok	5,6	
	mioglobin	0,36	
	hemoglobin	0,04	
Szarkolemma	citokrim C	0,002	
Kötőszövet és egyéb	elasztin, kollagén és egyéb nem oldódó	2,0	
Zsír			3,00
Nem fehérje nitrogén tartalmú vegyületek			1,57
Kreatin		0,55	
Inozin monofoszfát		0,30	
Di- és trifoszfát		0,07	
Szabad aminosav		0,35	
Karnozin és anszerin		0,30	
Szénhidrát			0,28
Glikogén		0,10	
Glükóz-6-foszfát		0,17	
Glükóz		0,01	
Vitaminok, szerves savak, egyéb szerves vegyület			1,00
Tejsav		0,90	
Vitaminok, egyéb intermedierek		0,10	
Szervetlen alkotórészek			0,65
Foszfor		0,20	
Kálium		0,35	
Nátrium		0,05	
Magnézium		0,02	
Egyéb szervetlen		0,03	

b) állatfizológiai, biokémiai kutatások az izomfehérje bioszintézist befolyásoló tényezőkkel kapcsolatban;

c) a húsfehérjék technológiai szerepével és változásaival összefüggő kutatások;

d) a húsfehérjék biológiai, táplálkozástani értékének vizsgálata;

e) a húsfehérjék analitikájával kapcsolatos kutatások.

Az izomszövet fehérjéi

Az izomszövetek legnagyobb részét képező harántcsíkolt izmok izomkötegekből állnak. Ezeket a kötőszöveti hártya (epimizium) határolja el egymástól. Az izomkötegeken belül vannak az izomnyalábok. Utóbbiakat szintén kötőszöveti

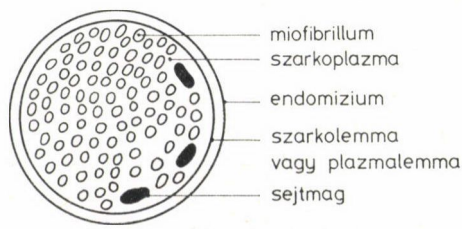
2. táblázat

A vágóállatok húsának makroösszetétele (százalékban)

Húsféleség	Fehérje	Zsír	Szénhidrát	Víz
Marhahús				
sovány	20,6	3,5	0,6	74,2
kövér	18,9	24,5	0,3	55,3
nagyon kövér (hízlalt ökör)	20,5	36,4	0,3	47,8
Borjúhús				
sovány	21,7	3,1	0,5	78,7
zsíros	19,5	10,6	0,4	67,8
Sertéshús				
sovány	20,1	6,3	0,4	72,3
zsíros	15,1	35,0	0,3	49,0
nagyon zsíros	9,2	56,5	0,1	34,4
sonka	20,1	13,7	0,2	62,9
Birkahús				
sovány	19,0	6,4	0,4	72,1
kövér	17,6	26,4	0,5	53,5
bárányhús	17,8	22,6	0,2	58,6
Kecskehús	20,7	4,3	0,5	73,4
Házinyúl				
sovány	21,4	1,3	0,7	75,4
kövér	20,8	14,3	0,4	63,4
Lóhús	21,5	2,5	0,9	74,2

elemek (perimizium) választják el egymástól. Az izomnyalábok izomrostokból állnak, amelyek felszínén *szarkolemma*, vagy *plazmolemma* foglal helyet. Az izomrost belsejében találhatók a *miofibrillumok*. Az izomrostban a miofibrillumok közötti teret *a szarkoplazma*, az izomrost protoplazmája tölti ki. Egy izomrost keresztmetszetének vázlatos képét az 1. ábra mutatja be.

Az izomrost ultrastruktúráját a 2. ábra szemlélteti. Az izomrost *szarkomereknek* nevezett ismétlődő egységekből áll. A miofibrillumon belül szabályos elrendezésben vékony (I) és vastag (A) filamentumok helyezkednek el nyugalmi állapotban,

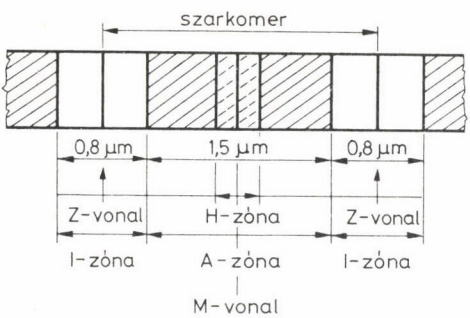


1. ábra. Izomrost keresztmetszetének vázlatos képe

hosszúságban egymáshoz képest eltolva. Ennek következtében a miofibrillum egyes keresztmetszeteinél csak vékony filamentumok találhatók. Ez az I-zóna, amelyet a Z-membránok (Z-vonal) határol.

A középen elhelyezkedő H-zónában csak vastag filamentumok vannak (középvonala az M-vonal), míg az A-zóna többi részén mind a vékony, mind a vastag filamentumok megtalálhatók. Izomösszehúzódáskor a vékony és vastag filamentumok egymásba csúszása folytán az egyes zónák nagysága megváltozik.

A miofibrillum száraztömegének mintegy 90%-át a különböző struktúrfehérjék teszik ki. Utóbbiakról több összefoglaló jellegű irodalom ad jó áttekintést [2, 3, 4]. Az



2. ábra. A harántcsíkolt izom miofibrillumának ultrastrktúrája

ultrastrukturális eredményeket a kiterjedt biokémiai vizsgálatokkal összevetve, ma pontosan számot tudunk adni a struktúra egyes elemeit felépítő fehérjék mivoltáról. Az erre vonatkozó adatokat a 3. táblázatban foglaljuk össze.

A miozin és az aktin lokalizációjának felderítését elsősorban HANSON és HUXLEY interferencia-mikroszkóppal végzett vizsgálatainak köszönhetjük. Az interferencia-mikroszkóppal kapott kép feketedése arányos az objektumban megtett fényutak és az objektum törésmutatójának a szorzatával. Minthogy a fehérjék törésmutatója általában nem mutat egyedi különbségeket, az interferencia-mikroszkópi felvételek denzitometrálásából kiszámítható, hogy az objektum egyes pontjain mennyi fehérjén hatol keresztül a fény. Az így nyert adatok jól összevethetők voltak az izom fehérjeösszetételére vonatkozó egyéb preparatív analitikai adatokkal is. Ilyenkor a miofibrillum egyes fehérjekomponenseit külön-külön izolálják a miofibrillumból és mennyiségüket ily módon határozzák meg.

Végeredményben ezekből a vizsgálatokból az a kép alakult ki, hogy az I-zónában első közelítésben csak aktin, az A-zónában aktin és miozin van.

Ezeket az úttörő vizsgálatokat később egyre finomabb, egyebek között immunfluoreszcenciás és elektronmikroszkópos immunfestési eljárásokkal tökéletesítették. A morfológiai-lokalizációs vizsgálatokkal párhuzamosan az analitikai adatok (újabb fehérjék felismerése, a mennyiségi viszonyok vizsgálata) is tovább gazdagodtak.

Ilyenfajta vizsgálatok során kiderült, hogy az I-filamentumok tartalmazzák az aktinon kívül a tropomiozin és troponin komplex teljes mennyiségét is.

3. táblázat

A miofibrillum struktúrfehérjéinek mennyisége és a szarkomeren belüli helye nyúlizom esetén

Fehérje	g/100 g élő izom	Súly % (miofibrillum szárazsúlyra)	Lokalizáció
Miozin	5,5 – 6,0	54%	vastag (A) filamentum
Aktin	2,0	20 – 25%	vékony (I) filamentum
Tropomiozin	0,5 – 0,7	1%	vékony filamentum
Troponin-komplex (T.C.I.)	0,2 – 0,3	4%	vékony filamentum
α-aktinin	0,8 – 1,0		Z-membrán
β-aktinin	0,2	5 – 10%	?
M-vonal-fehérjék	–		M-vonal
Dezmin	–	–	Z-membrán

Ma valóságos „sztöchiometriai" képünk van a miofibrillum fehérje komponenseiről. Izolált, teljes miofibrillumok SDS-ben (Na-dodecilszulfátban) való feloldásával kapott elektroforetogramok kvantitatív elemzésével megállapítható, hogy a miofibrillum fő fehérjekomponenseinek mólaránya a következő:

$$\text{aktin} : \text{miozin} : \text{tropomiozin} : \text{troponin} = 7 : 1 : 1 : 1.$$

Miozin

A miozin a miofibrillum legnagyobb mennyiségben (50 – 60%) jelenlevő fehérjekomponense. Miozint nemcsak az izomsejtekben, hanem kis mennyiségben számos eukarióta sejtben is kimutattak. Feltehetőleg minden eukarióta sejtben megtalálható.

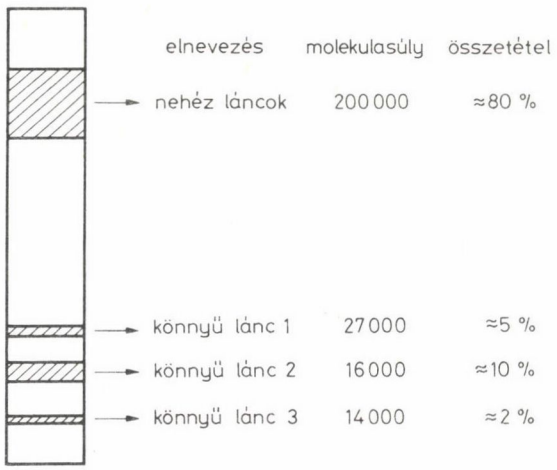
Az izommiozint tiszta állapotban először SZENT-GYÖRGYI ALBERT állította elő. Izolálása azon alapul, hogy csak viszonylag nagy ionerősségen (pl. 0,6M KCl-ben) oldódik. Ebből az oldatból kis ionerősségre való hígítással kicsapható, s így elválasztható a többi izomfehérjétől.

Viszonylag korai előállítása ellenére pontos molekuláris jellemzése csak a 60-as években sikerült. A ma elfogadott nézet szerint a miozin molekulatömege 460 000. A molekula hosszú „farok"-szerű fibrózus részből és az ehhez csatlakozó „fejek"-ből áll. Speciális elektronmikroszkópos technikákkal kimutatható, hogy a fejek valójában két egyenlő méretű globuláris egységből állnak, amelyek többé-kevésbé szabadon mozoghatnak. Az elektronmikroszkópos képeken ugyanis ezek a fejek egymáshoz képest igen különböző helyzetben találhatók. A molekula hossza kb. 160 nm, a fejek pedig mintegy 9 nm átmérőjűek.

A miozin alegységszerkezete két azonos nehéz (200 000 molekulatömegű) és három különböző könnyű alegységből (27 000, 16 000, 14 000 molekulatömegű) áll. Az alegységek denaturáló oldószerekben (pl. karbamid vagy guanidin) disszociálnak és

izolálhatók. Rekonstrukciójuk natív miozinmolekulává azonban még eddig nem sikerült. A 3. ábra mutatja a miozin SDS-gélelektroforézissel nyert képét az alegységek molekulatömegének feltüntetésével.

Részletesebb vizsgálatok alapján kiderült, hogy a nehéz láncok alkotják a molekula fibrózus részét és megfelelő felgombolyodása révén kialakítják a globuláris feji részeket is. A két nehéz lánc a farki részben α-helix szerkezetű és a két α-helix



3. ábra. Izolált miozin SDS-gélelektroforetikus képe (2)

szuperhelix-szé sodródik össze, mint ahogy az általában a fibrózus fehérjék esetében megfigyelhető. A nehéz láncoknak a globuláris részbe nyúló szakasza viszont olyan felgombolyodott konformációjú, mint általában a globuláris fehérjék peptidlánca. A miozinmolekula tehát a globuláris és a fibrózus fehérjék általános szerkezeti vonásait egyesíti.

A miozin könnyű láncai a feji részben foglalnak helyet. Az elektroforetikus vizsgálatok kvantitatív értékelése révén kiderült, hogy pl. a nyúl ún. fehér, vagy gyors vázizmában egy molekula miozinban két molekula 2. számú könnyű lánc van és összesen két molekula az 1. és a 3. számú könnyű láncok mennyisége is. Ezen belül azonban az 1. könnyű láncból több mint egy molekula, míg a 3. könnyű láncból kevesebb mint egy molekula jut egy miozin molekulára.

Ma az az általánosan elfogadott, hogy a 2. számú könnyű láncból egy-egy molekula van a miozin mindkét fejében. Arra vonatkozólag viszont még csak elképzelések vannak, hogy az 1. és a 3. könnyű lánc hogyan oszlik meg a miozin két feje között.

Legújabban sikerült szétválasztani egymástól olyan miozin feji részeket, amelyek közül az egyikben csak az I., míg a másikban csak a 3. számú könnyű lánc volt jelen. (A 2. számú könnyű lánc mindkét fajta feji részből hiányzik ilyenkor, mivel a

miozinfejek izolálására használt proteolitikus enzim ezt nagyon könnyen elemészti.) A könnyű láncok funkcionális szerepe tekintetében is teljesen bizonytalan a helyzet. Csak annyit lehet állítani, hogy valamilyen módon szerepük lehet a miozin enzim aktív centrumának kialakításában és aktinkötő képességében.

Megjegyzendő, hogy a fenti alegységszerkezet jellemző minden fajta (szív, sima-, sőt nem izomsejtekből származó) miozinra, amennyiben mindezekben két 200 000 molekulatömegű nehéz láncot és könnyű láncokat találunk, a könnyű láncok molekulatömegében és számában azonban különbségek mutatkoznak.

A könnyű láncok készlete még ugyanazon állat fiziológiailag különböző izmaiban (gyors vagy lassú vázizom, szívizom, simaizom) is különböző.

A miozin egyik legfontosabb tulajdonsága az ATP-áz-aktivitás. Mint általában az ATP-t bontó enzimek, optimális működéséhez kétértékű kationok jelenlétét igényli, de meglehetősen egyedülálló sajátsága, hogy a Ca^{++} nagymértékben, a Mg^{++} csak igen kis mértékben aktiválja a miozin-ATP-áz-t.

Más ATP-áz-okkal szemben különös sajátsága az is, hogy egy vegyértékű kationok kizárólagos jelenlétében is jelentős aktivitással rendelkezik, amely aktivitás jelentősen függ a Me^{+} természetétől. (Teljesen különbözik a transzport ATP-áz-októl is, amelyek Mg^{++} mellett igénylik Na^{+} és/vagy K^{+} jelenlétét is.)

A miozin-ATP-áz aktív centruma a két globuláris fejben található, mindkettőben egy-egy. A molekula 40—45 SH-csoportja közül kettő részt vesz az aktív centrum kiépítésében. Ezek a nehéz lánc részei, de kétségtelen, hogy az aktív centrum felépítésében, valószínűleg az aktív konformáció biztosításában, a könnyű láncok is szerepet játszanak.

A miozin másik fontos sajátsága, hogy komplexet képez az aktinnal. Az így létrejövő komplex, az aktomiozin, a miozinhoz hasonló oldékonyságú. ATP hatására a komplex disszociál, ami oldott aktomiozin esetében jelentős viszkozitás csökkenésben mutatkozik meg.

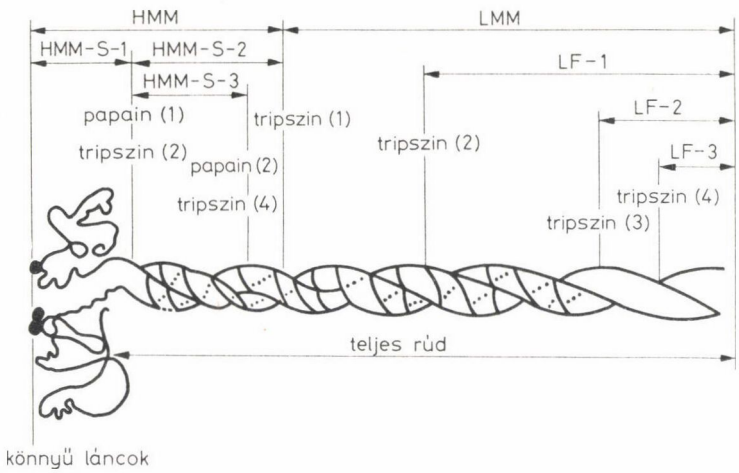
A miozin aktinkötő centrumai is a fejekben vannak, mindegyik fejben egy, s mindegyik aktinkötő centrum egy aktinmonomert képes megkötni. Lehetséges azonban, hogy az aktomiozinban egy miozinnak egyszerre csak az egyik feje van aktuálisan aktinmonomerhez kötve.

Az aktinnal való komplexképzés a miozin fent vázolt ATP-áz sajátságait megváltoztatja. Az aktomiozin-ATP-ázt a Mg^{++} is erősen aktiválja.

A miozinmolekula szerkezetének megismerésében igen nagy szerephez jutott a parciális proteolízis módszere. A keletkezett fragmentumok fizikokémiai-enzimológiai vizsgálata révén elegendő információt kapunk arra nézve, hogy megállapítsuk a fragmentum pontos helyét az eredeti, ép molekulában. Kilenc különféle fragmentumot sikerült a miozin proteolitikus hasítása révén izolálni és azok pontos helyzetét meghatározni a molekulában. Ezek közül a legfontosabbnak a „H-meromiozin" (HMM-heavy meromiozin „nehéz-rész-miozin") és az „L-meromiozin" (LMM = L angol light), továbbá a HMM-S-I, a HMM szubfragmentjei bizonyultak. Az LMM a helikás „farok" egy határozott, disztális része, míg a HMM az ennek levágása utá

keletkező másik fele a molekulának, amelyik a „farok" egy részét és a két globuláris részletét tartalmazza. A HMM-S-I különálló globuláris egység.

A miozin különböző proteolites fragmentjeinek a molekulán belüli elhelyezkedését mutatja a 4. ábra. Az izolált fragmentumok vizsgálata révén nyílt lehetőség a miozin biológiai funkcióinak jobb megértéséhez is. Ilyen vizsgálatokból tudjuk, hogy

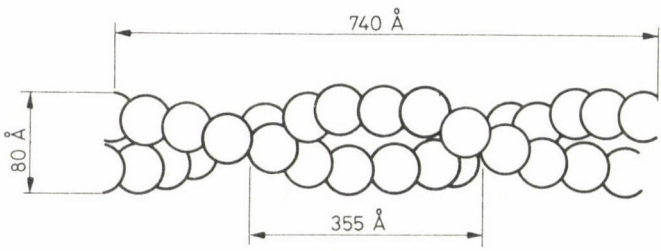


4. ábra. A miozin molekula vázlatos ábrája (2)

pl. a HMM-S-I részlet (illetőleg az ezt magába foglaló HMM) tartalmazza a miozinmolekula teljes enzimaktivitását (ATP-áz) és aktinkötő képességét. Ugyanakkor az LMM molekularészlet felelős a miozin oldékonysági sajátságaiért. Az LMM ugyanis, a miozinhoz hasonlóan, csak 0,5M KCl-ben oldódik, míg a HMM és HMM-S-1 kis ionerősségnél is oldható. Ezen a különös oldékonysági viselkedésen, amelyet az LMM fragment is megőrzött, alapul az A-filamentum képződéshez vezető aggregáció. A miozin molekulák ugyanis „önszervező" képességgel rendelkeznek. In vitro, megfelelő ionerősségi és pH-viszonyok mellett (amely az élő izom ionerősségi és pH-viszonyainak felel meg), a miozinmolekulák önként olyan struktúrákká aggregálódnak (szintetikus A-filamentumok), amelyeknek szerkezete nagyon hasonló a miofibrillumból közvetlenül izolált (ún. natív) A-filamentumok szerkezetéhez, amelyek kb. 1,5 mikro m hosszúak és 12 nm átmérőjűek. Ebben az aggregációban az ATP-ázaktivitással és az aktinkötéssel ellentétben a miozin helikás „farka" játszik szerepet. A miozin teljes helikális részét magába foglaló „teljes rúd" fragment és bizonyos mértékig az LMM is, kis ionerősségen kicsapva szabályos aggregátumokat képez, amelyek tükrözik az in vivo A-filementumok felépítését.

Aktin

Az aktint STRAUB fedezte fel 1942-ben. Előállítható a miozin kivonása után visszamaradt izommaradék acetonos kezeléssel megszárított porából, vizes kivonással. Az így kivont aktin az ún. G-aktin (globuláris). A monomer G-aktin 42 000 molekulatömegű globuláris fehérje (kb. 5,5 nm átmérőjű), viszkozitása a globuláris fehérjékével megegyezik. ($\eta = 0{,}035$ dl/g). Egy polipeptidláncból áll, helixtartalma csekély, 29%. Sók (pl. 0,1M KCl) jelenlétében a G-aktin polimerizál és F-aktin („fibrózus") képződik. A polimer gyakorlatilag „végtelen" hosszú, kettős, összecsavart gyöngysorra emlékeztető szerkezetű. Ebben a helikális szerkezetben minden monomer négy szomszédis monomerrel áll kapcsolatban — egyrészt a szálon belül axiálisan, másrészt a szálak között ferde irányban (5. ábra).



5. ábra. F-aktin szerkezet

A miofibrillumból izolált natív I-filamentum is ugyanilyen szerkezetet mutat, vagyis az aktinmonomerek a miozinmolekulákhoz hasonlóan önszervező tulajdonságúak, a magasabban strukturált aggregátum spontán alakul ki. A tisztított, homogén G-aktinból előállított F-aktin-filamentumok két szempontból mégis különböznek a natív I-filamentumoktól. Az egyik az, hogy az I-filamentumok még további fehérjéket is tartalmaznak, a másik az, hogy a mesterséges F-aktin szálak 8 nm átmérő mellett „végtelen" hosszúságúra nőhetnek. A natív I-filamentumok ezzel szemben kb. 1,0 mikrométer hosszúak és 8 nm átmérőjűek.

Aktint nemcsak izomszövetben, hanem igen sokféle eukariota sejtben is kimutattak. A nem izomaktinok igen közel állnak az izomaktinokhoz, aminosav összetételük is igen hasonló.

A polimerizáció során a G-aktin monomerek négy különböző kontakt felszínen kapcsolódnak szomszédos monomerekhez, specifikusan kapcsolódnak a miozin aktinkötő centrumához és a tropomionizhoz, amely két különböző felületen kapcsolódik a G-aktinhoz.

Tropomiozin

Az I-filamentumban található tropomiozint BAILEY izolálta először 1946-ban. *A tropomiozin két azonos, 33 000 molekulatömegű alegységből kialakult, 100%-ig helikális fehérje.* Szuperhelix struktúrájú és így nagymértékben hasonlít szerkezetileg a miozin molekula farki részéhez. Hossza kb. 40 nm. A szuperhelikális struktúrát a két láncban levő apoláros aminosavak közötti hidrofób erők stabilizálják.

Meghatározták a tropomiozin teljes aminosav-szekvenciáját is és kiderült, hogy az apoláros oldalláncok bizonyos szabályossággal helyezkednek eL. Váltakozva minden harmadik-negyedik-harmadik aminosav apoláros. Ha egy ilyen lánc α-hélixet alkot (melynek periódusa 3,6 aminosavgyök), a hélixet befoglaló henger palástján ezek az apoláros oldalláncok egy-egy egyenes mentén helyezkednek el. Két ilyen hélix összefonható úgy, hogy a két hélix apoláros „vonalait" alkotó apoláros gyökök egymás közé tolódnak és így apoláros „varrat" alakul ki. A szuperhelikális struktúra kialakításában természetesen az apoláros aminosavak között előforduló savas és bázikus aminosavak közötti ionos kölcsönhatások is szerepet játszanak.

A tropomiozin jellegzetes tulajdonsága, hogy oldata kis sókoncentráció „vég a vég"-hez kapcsolódással hosszú fonalakká polimerizál. Viszkozimetriával, folyási kettőstöréssel és analitikai ultracentrifugálás révén jól kimutathatóan kötődik mind az F-aktinhoz, mind a troponinkomplexhez.

Troponinkomplex

A troponinkomplexet EBASHI és munkatársai fedezték fel 1969-ben, a kontrakció szabályozásának mechanizmusát vizsgálva. Az izom aktív, munkát végző állapotát Ca-ionoknak a szarkoplazmatikus retikulumból való felszabadulása kapcsolja be. A troponinkomplex a miofibrillumnak az a fehérje komponense, amely a Ca^{++}-nal közvetlenül reagál. A troponinklomplex három polipepdit alegységből áll, amelyek 1 : 1 : 1 mólarányban építik fel. Bár az alegységek külön-külön is rendelkeznek különböző biológiai aktivitásokkal, a három alegység komplexe szükséges a regulációhoz.

A troponin-C (TN-C) 17 800 molekulatömegű, globulárIs fehérje. Aminosav szekvenciáját ismerjük. A három troponin alegység közül ez reagál a Ca-ionnal. Nagy affinitással (és specifitással) köt Ca-iont. Az asszociációs konstansa néhány M, mM nagyságrendű Mg^{++} jelenlétében is, vagyis a Ca^{++}-kötőhelyek specifikusak a Ca-ionra nézve, kereken 1000-szer jobban kötik, mint a Mg^{++}-t.

A Ca-ion kötésével egyidejűleg jelentős ORD-val (optikai rotáció diszperzió), CD-vel (cirkuláris dikroizmus) és más módszerekkel kimutatható konformáció változás lép fel. A troponin-C szekvenciális homológiát mutat a halak izmából izolálható Ca^{++}-kötő fehérjével, az ún. parvalbuminnal.

A troponin-T (TN-T) 37 000 molekulatömegű, globuláris fehérje. Jellegzetes tulajdonsága, hogy kötődik a tropomiozinhoz és az aktinhoz is.

A troponin-I (TN-I) 24 000 molekulatömegű, globuláris fehérje. Gátolja az aktomiozin ATP-áz aktivitását mind a Ca^{++} jelenlétében, mind pedig anélkül. Jellegzetes kölcsönhatásban van a TN-C-vel. A TN-C-vel való komplexképzés hatására a TN-I- ATP-áz aktivitást gátló hatása megszűnik. Ugyanakkor a TN-C—Ca^{++} affinitása megnő, vagyis a kölcsönhatás mindkét komponens viselkedését befolyásolja.

Egyéb strukturális fehérjék

Az α-aktinin kis mennyiségben fordul elő az izomrostban. In vitro kísérletek szerint az F-aktin filamentumokat oldhatatlan aggregátumokká köti össze. A kötés bármely aktin molekulánál létrejöhet. A rendezett izomrostban azonban α-aktinin csak az aktin filamentumok Z-membrán felé eső részén található. A β-aktinin szerepe nem tisztázott, feltételezhetően a troponinhoz kötődik.

Újabban felfedezett, a membránokhoz kapcsolódó fehérje, a dezmin és connectin [5, 6, 15]. A kb. 50-ezres móltömegű dezmin, feltételezések szerint, fontos szerephez jut a hús reológiai sajátságainak az alakításában. A connectin érés alatti fokozódó oldhatósága szintén összefüggésben lehet a hús konzisztenciájával [15].

A szarkoplazma fehérjéi

A szarkoplazma fehérjéi az élő szervezetben sokoldalú funkciót töltenek be és ennek megfelelően nagyszámú fehérje mutatható ki. A hagyományos fehérjerendszertan a klasszikus oldhatóság szerinti felosztás alapján az alábbi fehérjéket különbözteti meg:

—mioalbumin
—miogen
—globulin-X
—mioglobin
—nukleoproteinek

A korszerűbb felfogás az osztályozásnál az egyes fehérjék biokémiai funcióját veszi figyelembe. Ebből a szempontból az energiatermelő folyamatok enzimjei és az izom táplálásához szükséges metabolitokat szállító fehérjék a legfontosabbak. Az enzimek között a glükózlebontást és energiatermelést végzők szerepe emelhető ki, míg a szállító fehérjék közül az oxigént szállító mioglobiné a főszerep, amely egyben mint a hús alapvető színanyaga is igen fontos technológiai szerephez jut. Kiegészítik végül a fehérjék sorát a különböző membránok fehérjéi, valamint kevésbé ismert szabályozó funkciót betöltő fehérjék.

Mioglobin

A mioglobin jellegzetes fémtartalmú színes fehérje amelynek teljes szerkezetét az elsők között határozták meg. Molekulatömege 16 900 és egy hemet (egyben egy vasatomot) tartalmaz. A mioglobin 96%-át a fehérje komponens, a globin, 4%-át pedig a prosztetikus csoport, a hem alkotja, amely az egész vegyület színét meghatározza. A mioglobin eredeti színe bíborvörös. A mioglobin színváltozásának az az oka, hogy a hem különböző ioncsoportokat képes megkötni. A porfiringyűrű központjában levő vas hat koordinációs kötés közül négyet a porfiringyűrű köt meg. A maradék két kötésből, melyek az előbbiekre merőlegesek, az egyik imid kötéssel kapcsolja össze a globin legfontosabb alkotórészét, a hisztidint a hem-mel, míg a másikhoz valószínűleg víz kapcsolódik. Ez az utolsó kötés azonban nem stabil és a részecske könnyen kicserélhető más ion-csoportra, vagy ionra.

Élő szervezetben — az oxigén nagy parciális nyomása esetén — a második koordinációs kötés oxigénhez kapcsolódik és — a világos piros színű oximioglobin keletkezik. Hasonló módon a kétvegyértékű vas más csoportokat is köthet, pl. CO-t, amikor karboximioglobin, vagy NO-t, amikor nitrozomioglobin áll elő. A technológiai folyamatok során (füstölés, pácolás) mindkét vegyület keletkezik. Hőkezeléskor a fehérjerész denaturálódik és a szóbanforgó vegyületek átalakulnak miokromogénné.

Minden hem származékra, amely vasat tartalmaz, jellemző a piros szín. Levegőben, alacsony oxigén parciális nyomás mellett, a mioglobin és hem származékai különösen hajlamosak az oxidációra. Ilyenkor az Fe^{++} átalakul Fe^{+++}-á és a hemből hematin lesz. A mioglobinból így kialakult vegyület a metmioglobin, amelynek színe szürkés-vörös és ilyenkor a hatodik koordinációs kötés Cl^--iont köt.

A metmioglobin denaturációja folyamán keletkező vegyület a metmiokromogén. A metmioglobin keletkezését elősegíti a hőhatás, az UV sugárzás, vagy pH csökkenés. A mioglobin eloszlása a húsban nem egyenletes, többnyire szét van szórva a szarkoplazmában. A mioglobin koncentráció és ezzel a piros szín intenzitása ingadozik és nemcsak az állatok fajától, hanem korától, nemétől, az izom fajtájától, tápláltságától is függ.

A mioglobin mennyisége milligrammban 1 g izomszövetben a különböző állatfajoknál (a hús különböző származása szerint) a következő:

— lóhús	kb. 7,4
— marhahús	kb. 3,8
— sertéshús	kb. 0,79 – 1,49

Minél öregebb az állat, annál nagyobb az izomszövet mioglobin tartalma, ezért a borjúhús színe mindig világosabb, mint az idősebb állatok húsáé. A hím állatok húsa szintén több mioglobint tartalmaz, mint a nőstényeké. Az egyes izmok mioglobin tartalmában nagy különbségek vannak, ami a izmok mozgási aktivitásával szoros kapcsolatban van. Azok az izmok, amelyek több munkát végeznek, több mioglobint

tartalmaznak és ezért sötétebb a színük. A mioglobin koncentrációja még az állatok életmódjától függ, ezért sötétebb a vadon élő állatok húsa, mint a háziállatoké. A hús mioglobin koncentrációja függ a táplálék vastartalmától is, mivel a vas a mioglobin szintézisének az alapanyaga. Ezért van az, hogy azoknak az állatoknak a húsa, amelyeknek a tápláléka vasban szegény, világosabb (pl. a borjúé, melynek a tej a fő tápláléka).

A fentiekből kitűnik, hogy a hús színe sok tényező függvénye és többé-kevésbé jellemző az egyes állatfajokra:

— sertéshús:	világos rózsaszínű — piros
— marhahús:	világos piros — piros (növendékmarha, tehén)
	sötétpiros — barna — vöröses (bika, ökör)
— borjúhús:	rózsaszín (fiatal)
	piros — sötét piros (idős)
— lóhús:	vöröses-barna, sötét vörös

A mioglobin mellett, amely a hús összes pigmentjének kb. 90%-a, kb. 10% hemoglobin van még. A húsban a hemoglobin főként a kapillárisokban fordul elő.

A friss húsra általában jellemző piros szín az oximioglobin jelenlétével kapcsolatos. A mioglobin további átalakulásokon megy keresztül, amikor az oxigén parciális nyomása — az élő szervezetben uralkodóhoz képest — csökken.

A belső rétegekben bekövetkezik az oximioglobin lassú átalakulása mioglobinná és ezzel párhuzamosan a világos piros szín sötétebb lesz. A lényeges átalakulások azonban a felületen mennek végbe, ahol az oximioglobin oxidálódik és átalakul metmioglobinná.

Ezek a változások leggyorsabban ott mennek végbe, ahol a mioglobin oxigén telítettsége kb. 50%, azaz néhány milliméterrel a felszín alatt. Idővel a mioglobin oxidációja egyre mélyebb rétegekben megy végbe. Ezt a folyamatot a fény és a hőmérséklet gyorsítja, a hús redukáló enzimjei pedig gátolják. A hús mindaddig megtartja színét, amíg ezek az enzimek el nem fogynak. A barna szín akkor válik láthatóvá, amikor a mioglobinnak legalább 60%-a metmioglobinná alakul át. 0 °C hőmérsékleten tárolva a húst, 3—4 hét múlva a színe szürkés-barna lesz, 6—8 hét elteltével pedig az összes mioglobin oxidálódik és átalakul metmioglobinná.

A mioglobin lehetséges kémiai átalakulásairól egyrészt a 6. ábra ad áttekintést, másrészt a 4. táblázat.

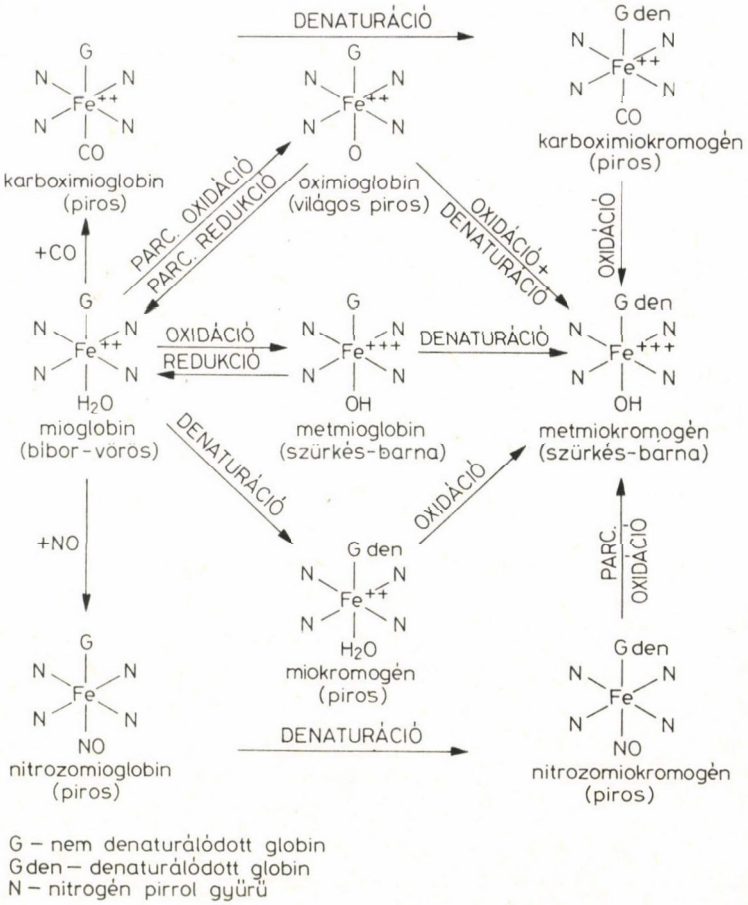
Enzimek

A szakoplazma biológiai funkcióinál fogva nagyszámú enzimet tartalmaz. Tekintve, hogy az izomműködés ATP szükségletét elsősorban a glükóz aerob lebontása biztosítja, a szarkoplazma megtalálható a glikolízis és a további szénhidrát

4. táblázat

A friss-, pácolt- és főtt húsban található színanyagok

Pigment megnevezése	Keletkezés módja	A vas állapota	A hematin-mag állapota	A globin állapota	Szín
1. Mioglobin	A metmioglobin redukciója, oxihemoglobin dezoxigénezése	Fe-II	Intakt	Natív	Piros
2. Oximioglobin	A mioglobin oxidációja	Fe-II	Intakt	Natív	Élénkpiros
3. Metmioglobin	A mioglobin v. oximioglobin oxidációja	Fe-III	Intakt	Natív	Barna
4. Nitrozaminoglobin	Nitrites pácolás	Fe-II	Intakt	Natív	Élénkpiros
5. Nitrozomet mioglobin	Metmioglobin reakciója nitrittel	Fe-III	Intakt	Natív	Pirosas
6. Metmioglobin-nitrit	Metmioglobin reakciója nitrit felesleggel	Fe-III	Intakt	Natív	Barnáspiros
7. Globinmiohemokromogén	Mioglobin hőkezelése, besugárzása	Fe-II	Intakt	Denaturált	Piros
8. Globinmetmiohemokromogén	Hőhatás metmioglobinra	Fe-III	Intakt	Denaturált	Barna
9. Nitrozomiohemokromogén	Hőhatás nitrozomioglobinra	Fe-II	Intakt	Denaturált	Piros
10. Szulfomioglobin	Kénhidrogén hatása mioglobinra	Fe-III	Egy kettős kötés telítve	Natív	Zöld
11. Metszulfomioglobin	Szulfomioglobin oxidációja	Fe-III	Egy kettős kötés telítve	Natív	Vörös
12. Koleglobin	Hidrogén-peroxid hatása a mioglobinra	Fe-II vagy Fe-III	Egy kettős kötés telítve	Natív	Piros
13. Nitrithemin	Nagy nitritfelesleg és hő hatása a nitrozomioglobinra	Fe-II	Redukált	Nincsen	Zöld
14. Verdohem	Hő és denaturáló ágensek igen intenzív hatása mioglobinra vagy oximioglobinra	Fe-III	Pirfirin gyűrű kinyílik	Nincsen	Zöld
15. Epeszínezék	Hő és denaturáló ágensek extrém hatása	Nincsen	Pirol-lánc	Nincsen	Zöld



6. ábra. A mioglobin kémiai átalakulásainak vázlata

bontás enzimrendszere részben szabad, részben membránokhoz kötött struktúrált formáiban is. Az egyéb enzimek közül jelentős a kreatin foszfokináz és az adenilát kináz, amelyek az izomműködés közvetlen energia biztosításában játszanak szerepet.

Az élelmiszertudomány figyelme ezen enzimek iránt az utóbbi időszakban jelentősen megnőtt. Az érdeklődés fokozódásának oka a rendellenes biokémiai állapotú és technológiai minőségű sertéshúsok megjelenése. Ezek a sápadt színű, lágy konzisztenciájú, erősen léeresztő, ún. „exszudatív húsok" sok technológiai problémát okoznak. A rendellenes sajátságok előrejelzése és felismerése az eddigi kutatások szerint nagy valószínűséggel megoldható egyes enzimek aktivitásának a követésével [7, 8, 9]. Több kutató szerint [10, 11, 12, 13, 14] a kreatin-foszfo-kináz aktivitás szintje kapcsolatba hozható a sertések stressz-érzékenységével és az exszudatív húsok előfordulásával. Az eddigi hazai kutatások (Országos Húsipari Kutató Intézet,

Budapesti Műszaki Egyetem Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszéke) alátámasztani látszanak az előbbiekben leírt feltételezéseket [17]. A kreatin-foszfokináz enzim több izoenzime ismert, amelyek általában dimer formában fordulnak elő (MM, MB, BB izoenzimek) [22].

Az izomszövet fehérjebontó enzimeit elsősorban a hús érésével és technológiai sajátosságainak változásával kapcsolatban tanulmányozták [18, 19].

A hús autolízisében szerepet játszó *katepszineket* már viszonylag régen leírták. Azonban csak jóval később, az elválasztási és vizsgálati technikák fejlődése tette lehetővé a proteolites aktivitás jellegének, valamint a résztvevő enzimek sajátságainak a tisztázását. Először is sikerült bizonyítani, hogy izomhomogenátumokban olyan enzimek vannak jelen, amelyek az izomfehérjéket bontani képesek. Többféle izomból sikerült izolálni a katepszin-B és D jelzésű enzimeket. Az izmokban a becslések szerint kilógrammonként 2 – 3 mg katepszin-D és 1 mg katepszin-B fordul elő. A katepszin-B (molekulatömege 27 000) jellegzetes tiol-proteáz, amelyet redukálóanyagok aktiválnak és egyes nehézfémek, jódecetsav gátolnak. A katepszin-D (móltömege 42 000) nem igényel aktivátorokat.

Mind a katepszin-B, mind a katepszin-D bontja a natív miozint és aktint. Előbbi nagy fragmentumokat állít elő, míg utóbbi lebontó hatása jelentősebb. A fellépő változások jól követhetők gélelektroforézissel. A katepszinek hatásuk kifejtéséhez ki kell jussanak a lizoszómákból. Bizonyított tény, hogy a rigor mortist követően a lizoszóma membránok lebontódása lép fel. Ezt követően kimutatható a katepszin-C, a β-galaktozidáz, a β-glukuronidáz, a savas ribonukleáz működése.

Az újabb időben elég jelentős kutatást folytatnak a lizoszomális enzimekkel kapcsolatban [28, 29, 30]. Többek között a katepszin B_1, a katepszin C, béta glukuronidáz, kollagenolitikus katepszin, β-galaktozidáz eloszlását, hatását tanulmányozták. Feltételezések szerint ezen enzimek a proteoglykán védőréteg elbontása révén elősegítik a kollagén lebontását kollagenáz típusú enzimek révén.

A semleges proteázokat először nyúlizomból extrahálták, később más izomszövetekben is megtalálták. Az e csoportba tartozó enzimekről újabban LAWRIE [5] ad áttekintást. A marhaizom semleges proteázainak tisztításáról és jellemzéséről legújabban KANG és munkatársai [31] számolnak be.

A semleges proteázok közül a legjobban ismert a kalcium aktiválta enzim (calcium activated factor = CAF). A különböző izomokból (sertés, nyúl, csirke stb.) izolált enzim molekulatömegére 80 – 100 ezer közötti értékeket adnak meg a különböző szerzők. Ami a hatásukat illeti különböző izomszövet fehérjékre, a következő főbb megállapítások emelhetők ki. A CAF bontja a Z-membránokat. A troponin-T-ből először egy 30 ezres peptidet hasít le, majd kisebb egységekre bontja. Lassabban ugyan, de bontja a troponin-I-t is. Nincs hatással a miozinra, aktinra, troponin-C-re és az α-aktininre. Bontja viszont a semleges kalciummal aktiválható proteáz a dezmint, tropomiozint, C- és M-fehérjéket. Maga az enzim az oldható izomkivonatban található meg, a lizoszómák, illetve egyes organellumok nem tartalmaznak CAF-t.

Az egyéb, ide kapcsolódó kutatások közül megemlítem még BARBAGLI és munkatársai [27] citokrómoxidázzal kapcsolatos, továbbá IKEUCHI és munkatársai [32], az ATP-áz aktivitás post mortem változásával összefüggő munkáit.

A vér fehérjéi

A vér fehérjéiről nagyszámú szakkönyv ad áttekintést. A vér különlegesen fontos biológiai szerepe folytán elsősorban a biológiai, állatfiziológiai, biokémiai kutatások nyomán igen gazdag ismeretanyaggal rendelkezünk. Ezen tanulmány keretében nincsen lehetőség akár vázlatos összefoglalás nyújtására se. Ezért mindössze néhány olyan fehérjével foglalkozom, amelyek élelmiszeripari szempontból is érdeklődésre tarthatnak számot, annál is inkább mivel a vérfehérjék fokozottabb mértékű élelmiszeripari felhasználása a közvetlen jövő feladata.

Hemoglobin

A hemoglobin a vörös vértestecskék legfontosabb fehérjéje. Kémiai felépítését tekintve összetett fehérje, amely hemből és globin elnevezésű fehérjéből áll. Míg a hemrész valamennyi állatnál azonos, addig a fehérjerész eltérő lehet még egy fajon belül is. Az eltérések a globinrész négyféle polipeptidláncánál mutatkoznak. Ezen aminosavösszetétele és szekvenciája, illetve a hem részhez történő kapcsolódás kombinációi eltérőek lehetnek. A különböző hemoglobinokat legtöbbször az ábécé nagybetűivel szokták jelölni. Így pl. a szarvasmarhavér két hemoglobinját HbA, illetve HbF jelzéssel rövidítik. A hemoglobin kémiai átalakulásai — beleértve azokat is, amelyek a technológiai feldolgozás során mehetnek végbe — azonos jellegűek, mint a mioglobiné.

Plazmafehérjék

A plazmafehérjék a vér biológiai funkciójának megfelelően (pl. elektroforézissel) igen sok fehérjeféleségre bonthatók. A legfontosabb fehérjetípusokról az 5. táblázat ad áttekintést.

Az albuminok molekulatömeg szerint a legkisebb, mennyiségileg a legnagyobb frakciót képezik a plazmafehérjén belül. Sok poláris oldalláncot tartalmaznak, sokféle anyaggal léphetnek kölcsönhatásba, megkötve és így szállítva azokat. Jelentős a szerepük a vízháztartásban is. Hődenaturálódásuk 65 °C-on következik be. Ez a hőmérséklet sók jelenlétében valamivel magasabb. Izoelektromos pontjuk pH = 4,6-nál van. Jó oldhatósága és felületi aktivitása folytán az albumin frakció jó habképző is.

A globulin frakció rendkívül heterogén. A lipoproteinek szállító funkciójuk révén sok zsíroldható anyagot, pl. A- és E-vitamint kötnek meg. A transzferin

5. táblázat

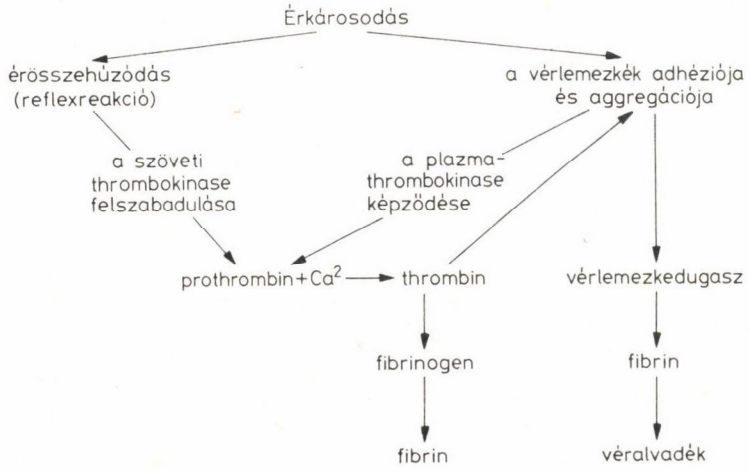
A vérplazma fontosabb fehérjéi

Fehérjeféleség	Mennyisége különböző vágóállatok vérében, %		
	Marha	Juh	Sertés
Albuminok	3,61	3,83	4,42
Globulinok	2,90	3,00	2,20
Lipoproteinek	1,05	1,18	0,84
Glikoproteinek	0,60	0,68	0,52
Transzferrin	0,30	0,30	0,30
Immunoglobulinok és egyéb	0,95	0,84	0,58
Fibrinogén	0,60	0,46	0,65

vasszállító fehérje. A védőfunkciókat betöltő immunglobulinok elsősorban orvosi szempontból tarthatnak érdeklődésre számot.

A véralvadási mechanizmusban (lásd 7. ábra) nagy szerepet játszó fibrinogén szerkezetét igen behatóan vizsgálták. Magyar nyelven BAGDY [16] kitűnő monográfiája ad áttekintést e problémakörről. Az idegen nyelvű munkák közül DOOLITTLE [20] tanulmányát említem meg. Az emberi és marha vérplazmából tiszta állapotban előállított fibrinogén molekulatömegét egyaránt 330 000 – 340 000-nak találták.

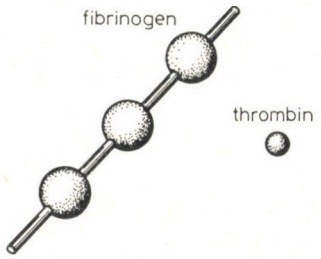
A molekula 3 – 4 nm vastag és 50 – 70 nm hosszú rotációs ellipszoid. Elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján a fibrinogen molekula három, egyenként 5 – 7 nm átmérőjű, csaknem golyó alakú alegységből áll, amelyek kb. 1,5 nm vastag tengelyszálakon keresztül kapcsolódnak össze (8. ábra).



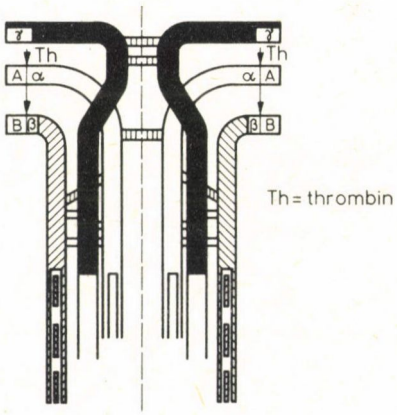
7. ábra. A véralvadás vázlatos mechanizmusa

A fibrinogen-molekula két azonos szerkezetű részből épül fel, amelyet egymáshoz legalább 3 diszulfidhíd köt. Mindkét molekularész három láncból, Aα, Bβ és Cγ-láncból áll. A láncok molekula tömege 64 000, 57 000 és 48 000 (9. ábra).

A fibrinogen molekula nem tartalmaz szabad SH-csoportokat [16]. Másfelől molekulánként kb. 29 diszulfidkötés mutatható ki: ezek tömény karbamidban 50–60 °C-on történő denaturáció után redukálhatók. A diszulfidkötések bontásával kapott peptidek N-terminális aminosavai megegyeztek az ép fibrinogen-molekulákéival. A fibrinogen molekula az aminosavakon kívül 2–4% mennyiségben — galaktózból, mannózból, glukózaminból és sziálsavból álló — poliszacharidot tartalmaz [24].



8. ábra. Fibrinogén molekula vázlatos ábrázolása



9. ábra. A dimer fibrinogén molekula modellje BLOMBÄCK-szerint

Kötőszöveti fehérjék

A kötőszöveteket jellemző fehérjék oldhatatlanok, jellegzetes rostos szerkezetűek, mechanikailag ellenállók, natív állapotban emészthetetlenek. Ezen sajátságaik biológiai funkciójukkal (mechanikai védőhatás, szerkezetkialakítás stb.) függnek össze. Molekuláris szerkezetüket tekintve fibrilláris fehérjék, legtöbbször sok molekula

szerkezet rögzítő kovalens, ill. másodlagos kötéssel. A legfontosabb, ebbe a csoportba tartozó fehérjetípusok az alábbiak:

kollagén (prekollagen, tropokollagen)
elasztin
retikulin
keratin

A *kollagén* a bőr, a kötőszövetek, a porcok és a csontok egyik fontos összetevője, a legfontosabb kötőszöveti fehérje. Elektronmikroszkópos felvételek alapján a lineáris jellegű makromolekulák fibrillákat, majd rostokat és rostkötegeket alkotnak. A fibrillákon belül periódikusan ismétlődő szerkezeti részek észlelhetők. A kollagén rostok hideg vízben, sóoldatban és szerves oldószerekben oldhatatlanok, mechanikai ellenálló-képességük is nagy. Forró vízben a kollagénrostok eredeti hosszúak 1/3-ára zsugorodnak össze. Ez az irreverzibilis zsugorodás kezdete a kollagénből előállítható, vízben oldható zselatin (enyv) kialakulásának. A vizes forraláskor (vagy más eljárással) keletkező zselatin jellegzetes viszkózus oldatokat képez, amelyek lehűléskor géllé (kocsonya) dermednek.

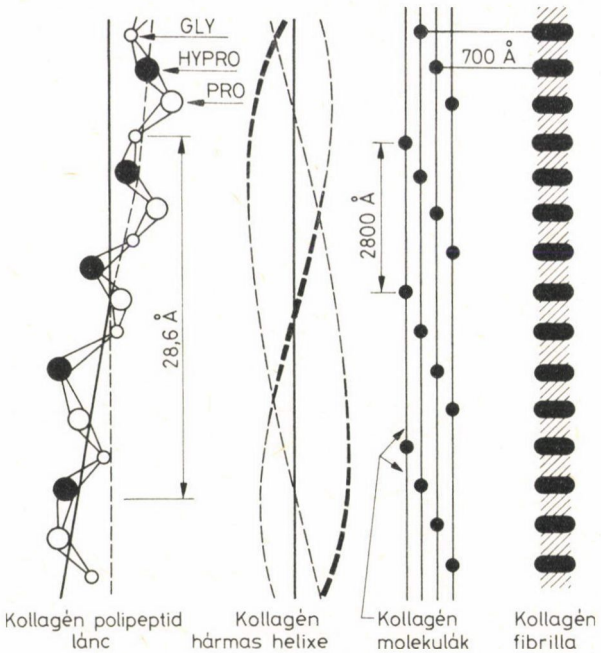
A natív kollagén ellenáll az emésztő enzimek hatásának. Lebontható a baktériumokból előállítható kollagenáz enzimmel. Forróvizes denaturálás után az emésztőcsatorna fehérjebontó enzimjei már megtámadják és peptidekre, aminosavakra bonthatják. A kollagén preparátumokban mindig kimutathatók szénhidrát alkotórészek (elsősorban mukopoliszacharidok) is.

Az utóbbi évtizedben igen jelentős munka folyt a kollagén szerkezetének felderítésére. Ennek eredményeként meglehetősen jól kialakult képünk van a fehérjetípus molekuláris szerkezetéről is. A kollagén molekulákra jellemző a glikokoll, a prolin, ill. hidroxiprolin nagy részaránya és a triptofán hiánya.

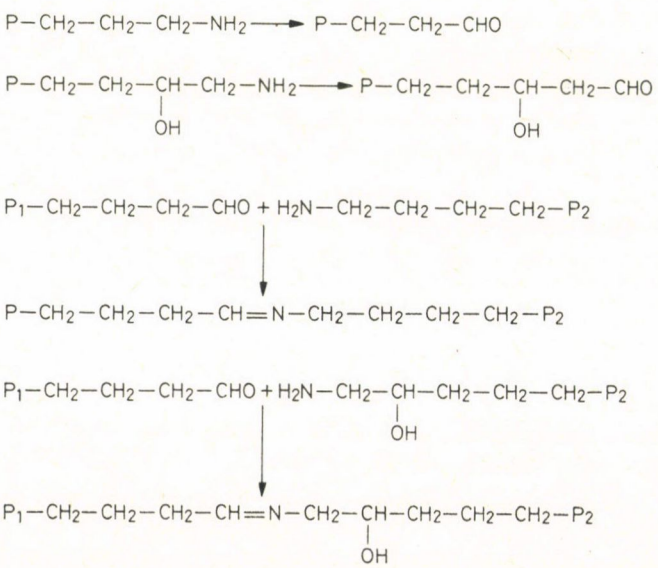
A molekula aminosav szekvenciájának számos részlete ismeretes. Jól feltérképezett a kollagén jellegzetes másodlagos, ill. harmadlagos szerkezete is (hármas helix), amelyet a 10. ábra szemléltet. Jellegzetessége a kollagénnek a polipiptidláncok közötti speciális kovalens kötések létrejötte. Ezek egy része Schiff-bázis jellegű. Kialakulását úgy magyarázzák, hogy az egyik oldalláncon aldehid csoport alakul ki, amely más oldalláncok aminocsoportjával lép reakcióba. Egyes esetekben a reagáló oldalláncokból jellegzetes gyűrűs rendszer (dezmozin) alakul ki, amely többszörös keresztkötések létrehozásában játszhat szerepet. A keresztkötések kialakulásának vázlatát a 11. ábra szemlélteti.

A kollagén néven összefoglalt fehérjék szerkezete az állat növekedése során állandóan változik, ami befolyásolja azok fizikai tulajdonságait is. Kísérleti adatok bizonyítják, hogy az idősebb állatok kollagénjében nagyobb a keresztkötések száma. A fiatal állatok szöveteiben található, könnyen oldható kollagént *prekollagén*-nek is nevezik. Használatos még a semleges sóoldatban oldható frakció megjelölésére a *tropokollagén* elnevezés is.

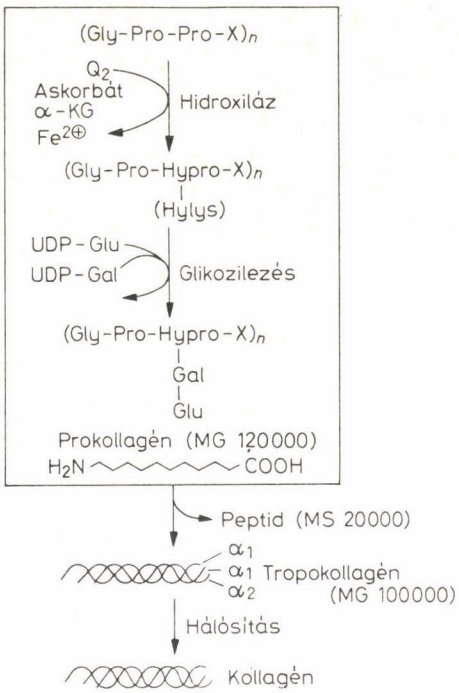
A kollagénnel kapcsolatos élelmiszerkémiai kutatások elsősorban a hús minőségével, táplálkozástani értékével vannak összefüggésben. Ilyen kérdések például



10. ábra. A kollagén szerkezetének vázlata



11. ábra. A kollagén keresztkötések keletkezésének vázlata



12. ábra. A kollagén bioszintézis vázlata

— a kollagén (és más kötőszöveti fehérjék) mennyiségi meghatározása;
— a kollagén hőstabilitása;
— a kollagén lebontása enzimes úton;
— a kötőszövet és az érzékszervi sajátságok közötti összefüggések.

Az analitikai jellegű kutatásokat a hús minőségével kapcsolatban támasztott új követelmények (az összfehérjén belül a különböző fehérjetípusok meghatározása) teszi szükségessé. Úgy tűnik, hogy automatizálhatósága folytán a hidroxiprolin meghatározáson alapuló eljárás fog elsősorban elterjedni.

A kollagén enzimes bontásával kapcsolatban érdekesek azok, a már korábban említett megfigyelések, hogy a proteoglikán védőréteg enzimes elbontása a lizoszomális enzimek révén megkönnyíti a kollagén bontását. Ennek következtében a lizoszomáliás enzimek előfordulása és eloszlása a hőmérséklet és idő, esetleg más kezelések függvényében gyakorlati szempontból is érdeklődésre tarthat számot.

A kollagén előfordulása és minősége — esetleg ezek szabályozása — szempontjából ugyancsak érdekesek lehetnek a kollagén bioszintézisével kapcsolatos kutatások. A bioszintézis vázlatát a 12. ábra szemlélteti.

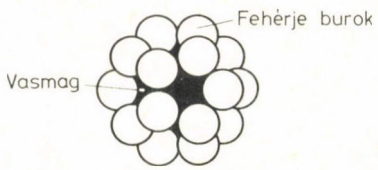
Jól látható, hogy a kollagén fizikai sajátságait igen nagy mértékben befolyásoló térháló kialakulás (keresztkötések képződése) a posztszintetikus átalakulások közé tartozik, amelyeket többféle biokémiai mechanizmus szerint is befolyásolni lehet [24].

A *keratin*ból felépülő gyapjú textilipari fontossága folytán a textilkémikusok igen behatóan tanulmányozták ezen fehérjetípus sajátságait. Élelmiszeripari szempontból a melléktermékek hasznosításának előtérbe kerülésével a keratin tartalmú melléktermékek, ill. hulladékok hasznosítása a fő kutatási terület. Elsősorban a toll feltárása (hidrolízis, puffasztás) látszik jelentősnek, mivel a különböző készítmények kis mennyiségben (legfeljebb 5%) bekeverhetők a keveréktakarmányokba fehérjeforrás kiegészítőként. A keratin kémiájáról, szerkezetéről BRADBUBY [21] és BALÁZS [24] összefoglaló művei adnak áttekintést.

Egyéb fehérjék

A különböző belsőségek, így elsősorban a máj és a szív, biológiai funkciójuknál fogva igen nagyszámú enzim- és strukturális, ill. egyéb funkciójú fehérjét tartalmaznak. Ezeknek akár vázlatos áttekintése is meghaladja ezen tanulmány kereteit. A továbbiakban néhány érdekes fémtartalmú fehérjét ismertetek röviden.

Ezek közül biológiai jelentőségét és szerkezetét tekitnve is az egyik legérdekesebb a ferritin, a máj vastároló fehérjéje. A 17–23% vasat tartalmazó fehérje szerkezete rendkívül érdekes (lásd 13. ábra). A kb. 12 nm átmérőjű, közel gömb alakú alapegységekből felépülő fehérjeburok (apoferritin) kb. 6–7 nm átmérőjű „vasmagot" tartalmaz.



13. ábra. A ferritin molekula felépítése

A nikeloplasmin [25] a makroglobulin néven ismeretes vérfehérje komplexum tagja. Kétértékű nikkelt tartalmaz. Pontos biológiai szerepe még nem ismert.

A metallothionein [26] az állati szervezetek májában található. Közel egyharmad tömegarányban ciszteint tartalmaz. Elsősorban cink atomok megkötésére képes.

Az izom szelenoprotein kb. 10 ezres molekulatömegű és hem-et is tartalmaz.

Várható kutatási irányok, megoldásra váró problémák

A jövőben is az várható, hogy a húsféleségekkel kapcsolatos kutatások többféle aspektusból fognak folytatódni. Az orvosbiológiai és állatfiziológiai kutatások eredményeképpen várhatóan viszonylag rövid időn belül valamennyi strukturális

izomfehérje teljes szerkezete ismertté fog válni, pontosítani fogják az izomműködés biokémiai mechanizmusával kapcsolatos ismereteinket.

Élelmiszertudományi szempontból az izomszövet post mortem biokémiai változásainak részletesebb megismerése látszik a legfontosabb feladatnak. E változások mechanizmusának teljes felderítése a szabályozásban kulcsszerepet játszó enzimek (regulátorok) megismerése, nagyban hozzájárulhat a húsok technológiai minősítésének fejlesztéséhez és a technológiai folyamatok tudományos alapokon történő irányításához.

Az exszudatív és más rendellenes biokémiai viselkedésű húsok kérdése, valamint néhány egyéb, nem kívánatos biológiai változás előrejelzése a vér egyes enzimaktivitásainak vágás előtti vizsgálatát fogja nagy valószínűséggel szükségessé tenni. A megfelelő összefüggések pontosítása, a meghatározási metodikák kialakítása még sok kutatómunkát igényel.

A fehérjékkel összefüggő reológiai kolloidkémiai kutatások fő területe lesz várhatóan a húsipari termékekhez adagolt kiegészítő fehérjék és a húsfehérjék kölcsönhatásainak tanulmányozása, az optimális reológiai sajátságok kialakítása.

Analitikai vonatkozásban a technológiai folyamatok során alkalmazott kezelések ellenőrzése, az idegen fehérjék mennyiségi kimutatása, a gyors, fehérjetípus szerinti frakcionálás megválasztása és a frakciók mennyiségének mérése látszik a legfontosabb kutatási feladatnak.

Bár ez előadásban a kérdést nem érintettem, kiemelem e helyen, hogy sok húsipari alapanyagra nagyon hiányosak az aminosavösszetételi adatok. Márpedig ezek nélkül a biológiai értékek számítása, a biológiai érték szempontjából — adott gazdaságossági határfeltételek mellett — optimális összetételű termékek kialakítása nem lehetséges.

Összefoglalás

Szerző áttekintést ad a húsfehérjekémia újabb eredményeiről és fejlődési irányairól. Az izombiokémiával, valamint a véralvadás biokémiájával kapcsolatos eredményes kutatások lehetővé tették számos húsbiokémiai folyamat mélyrehatóbb felderítését. Ugyanakkor az izom post mortem állapotában bekövetkező változások, a rendellenesen viselkedő húsok technológiájával kapcsolatos problémák még további intenzív kutatást igényelnek. A nem hús eredetű fehérjék fokozódó felhasználása egyre több, a fehérje-fehérje kölcsönhatással és a kialakuló kolloid rendszerek vizsgálatával összefüggő kérdést vet fel, amelyek megoldása szintén a hús-biokémiával foglalkozó kutatókra vár.

Summary

A review of the recent results in meat protein research and the trends of development are given by author. The succesful research work in connection with biochemistry of muscle and blood coagulation gave a possibility of better knowledge of many biochemical processes in meat technology. Newertheless the post mortem changes of muscle and the biochemical change of soft, pale, exudative pork meats need a further investigation. The growing use of non meat proteins in production of meat products is connected with different new problems (protein-protein interactions, colloidal changes) which must more deeper elucidated.

IRODALOM

1. LAWRIE, R.: Meat Science Pergamon Press, Oxford—New York—Toronto—Sidney, Braunschweig, 1974.
2. BÁLINT, M.: Az izomműködés molekuláris alapjai. Medicina Kiadó, Budapest, 1978.
3. LÁSZTITY, R.: A hús fizikája és kémiája. Szakmérnöki jegyzet. (Keszthelyi Agrártudományi Egyetem Mosonmagyaróvári Kara és a BME Vegyészmérnöki Kara) Mosonmagyaróvár, 1980.
4. FENNEMA, O. R.: Principles of food science I. Marcel Dekker Inc., New York—Basel, 1976.
5. LAWRIE, R.: Developments in Meat Science, 1., Applied Science Publ. Ltd. London, 1980.
6. GRANGER, B. L., LAZARIDES, E.: Cell., *15*, 1258, 1978.
7. BRISKEY, E. J.: Advances in Food Research, *13*, 90, 1964.
8. KÖRMENDY, L.: Húsipar, *20*, 145, 1971.
9. VADA, M.: A sertéshúsminősítés laboratóriumi módszerei OHKI füzetei, *4*, Budapest, 1975.
10. LAMPO, PH.: Revue d'Agriculture, *2*, 383, 1977.
11. HWANG, P. T. et al.: J. Anim. Science, *48* (3) 630, 1978.
12. WATANABE, S. et al.: Jap. J. Zootechn. Sci., *49* (4) 283, 1978.
13. SCHWÖRER, D. et al.: Livestock Prod. Sci., *7*, 337, 1980.
14. VON LENGERKEN, G.—HENNENBACH, H. et al.: Untersuchungen zur Aktivität der Kreatinphosphokinase in Blutplasma und Muskelbiopsieproben zur Voraussage der Fleischqualität am lebendem Schwein. Wiss. Z. Math. Nat. Wiss. Reihe, *28* (3) 279–286, 1979.
15. YOUNG, O. A.—GRAAFHUIS, A. E. et al.: Post mortem changes in cytosceletal proteins of muscle. Meat. Sci., *5* (1) 41–55, 1980.
16. BAGDY, D.: A véralvadás orvosi biokémiája. Medicina, Budapest, 1977.
17. BME Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék: A nyersanyag hatása a húskészítmények minőségére. Kutatási jelentés. Bp., 1981.
18. SZOLOVJOV, C. I.: Szozrevanyije mjasza Izd. Piscsevaja prom., Moszkva, 1966.
19. KRÜLOVA, N. N.—LJASZKOVSZKAJA, JU. N.: Biochimija mjasza izd. „Piscsevaja prom", Moszkva, 1968.
20. DOOLITTLE, R. F.: Structural Aspects of the Fibrinogen to Fibrin Conversion. In. „Advances in protein chemistry", Vol. 27. p. 2–110. Ed. by C. B. Anfinsen et al., Academic Press, New York, 1973.
21. BRADBURY, J. H.: The Structure and Chemistry of Keratin Fibers In „Advances in protein chemistry" Vol. 27. p. 111–212. Ed. by Anfinsen et al., Academic Press, New York, 1973.
22. WALKER, J. B.: Creatine: Biosynthesis, Regulation and Function In „Advances in enzymology", Vol. 50. p. 177–242. Ed. by A. Meister John Wiley and Son, New York, 1979.
23. EICHHORN, G. B.: Neorganicseszkaja Biochimija, Vol. 2, Izd. „MIR", Moszkva, 1978.
24. BALÁZS, E.: Chemistry and Molecular Biology of the Intercellular Matrix), Academic Press, London—New York, 1970.
25. NOMOTO, S.—MCNEELY, M. D.—SUNDERMANN: Biochemistry, *10*, 1647–1651, 1971.
26. KÄGI, J. H. R.—HIMMELHOCH, S. R.—WHANGER, P. D.—BETHUNA, T. I.—VALLEE, B. L.: J. Biol. Chem., *249*, 3537–3542, 1974.
27. BARBAGLI, C.—SHERLUPI CRESCENZ, G.: Influence of freezing and thawing on the release of cytochrom oxydase from chicken liver and from beef and trout muscle. J. Food. Sci., *46*, 491–493, 1981.
28. DUTSON, T. R.—SMITH, G. C.—CARPENTER, Z. L.: Lyzosomal enzyme distribution in electrically stimulated ovine muscle. J. Food. Sci., *45*, 1097–1098, 1980.
29. WU, J. J.—DUTSON, T. R.—CARPENTER, Z. L.: Effect of Postmortem Time and Temperature on the Release of Lysosomal Enzymes and Teri Possitble Effect on Borine Connective Tissue Components of Muscle. J. of Food. Sci., *46*, 1132–1135, 1981.
30. ETHERINGTON, D. J.: The dissolution of insoluble bovine collagen by catepsin B_1, collogenolytic catepsin and pepsin. The influence of collagen type, age and chemical purity on susceptibility. Conn. Tissue. Res., *5*, 135, 1977.
31. KANG, C. K.—DONELLY, T. H.—JODLOWSKY, R. F.—WERNER, W. D.: Parcial purification and characterisation of a neutral protease from bovine selected muslce. J. Food. Sci., *46*, 702–704, 1981.
32. IKEUCHI, Y.—ITO, T.—FUKUZAWA, T.: Change of regulatory activity of tropomyosin and troponin in acto-heavy-meromiozin ATP-ase during postmortem storage of muscle. J. Food. Sci., *45*, 13–16, 1980.

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 207—216

ZEOLITOKON LEJÁTSZÓDÓ KATALITIKUS REAKCIÓK*

KALLÓ DÉNES
a kémiai tudományok doktora
(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.)
Érkezett: 1982. január 28-án

A zeolitkatalízis a heterogén katalízis legdinamikusabban fejlődő ága: e területen az elmúlt 25 évben mintegy 16 ezer cikk, közel 12 ezer szabadalom látott napvilágot; jelenleg a tiszta zeolitkatalizátor-termelés évi 50 ezer t-ra tehető, ami árban közel évi 500 millió $; a rajta előállított termékek értéke kb. 10 milliárd $ évente. Az utóbbi 10 évben a zeolitkatalízissel dolgozó eljárások termelési volumene megötszöröződött. Ezek az eljárások: krakkolás, hidrokrakkolás, aromás alkilezés, alifás-izomerizálás, metanizálás, alak-szelektív reformálás, dehidratálás, metil-tercier-butiléter-előállítás, metanol átalakítása nagy oktánszámú könnyű benzinné.

Mintegy 15 évvel ezelőtt kapcsolódtunk be ebbe a kutatási programba, miután már jelentékeny tapasztalataink voltak a zeolitokhoz hasonlóan savas karakterű aluminoszilikátok és ioncserélő műgyanták katalitikus hatékonyságával kapcsolatosan [1—8]. Éppen ezért ismerhettük fel idejekorán azokat a kedvező lehetőségeket, melyeket a zeolitkatalizátorok nyújtanak. Kristályszerkezetüket ui. $SiO_{4/2}$- és az őket izomorfan helyettesítő $AlO^-_{4/2}$-tetraéderek építik fel oly módon, hogy molekuláris méretű üregek és ezeket összekötő csatornák szabályos térbeli rendszere áll elő igen nagy hozzáférhető „felületet" hozva létre e kristályok belsejében (a pórusrendszer hossza $\sim 2 \cdot 10^{11}$ m/g). A kristályos szerkezetből adódóan a negatív töltésű rácspontok révén diszkrét kationpozíciók, protonos formában pedig diszkrét savas alakulatok jönnek létre, s így — első közelítésben — a homogén aktivitású centrumoknak csupán egy-két fajtájával számolhatunk. E homogén centrumok saverőssége esetenként igen nagy, ami által jóval nagyobb aktivitást és lényegesen jobb szelektivitást érhetünk el, s ez egyrészt a reakciók lejátszódásának nyomonkövetését biztosabbá teszi, másrészt gyakorlati megvalósításuk szempontjából rendkívül előnyös.

A zeolitkatalizátorokban az aktív együttesek felépítése, aktivitása erősen függ környezetüktől. Így magának a zeolit-kristályszerkezetnek és benne a Si/Al-aránynak a szerepét is nagyon jelentősnek ítéltük. Zeolitként éppen ezért nemcsak a 70-es évek elejéig kizárólagosan vizsgált X- és Y,FAU-t választottuk (azonos kristályszerkezetben az előbbinél 1, az utóbbinál $\sim 2{,}5$ a Si/Al-arány), hanem olyan zeolitokat is, mint az A-

* Előadás a Kémiai Tudományok Osztálya és a Föld- és Bányászati Tudományok Osztálya együttes ülésén, 1982. február 16-án.

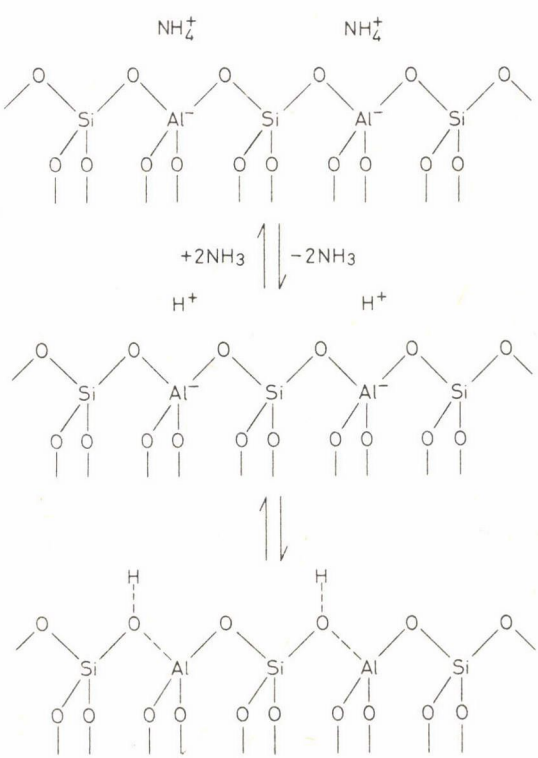
molekulaszita (Si/Al = 1), a klinoptilolit és a mordenit (e két utóbbinál, eltérő kristályszerkezet mellett a Si/Al-arány ~5).

Először — s részben még most is — szénhidrogén-reakciókat tanulmányoztunk, amint ez általánosan még ma is a leginkább elterjedt.

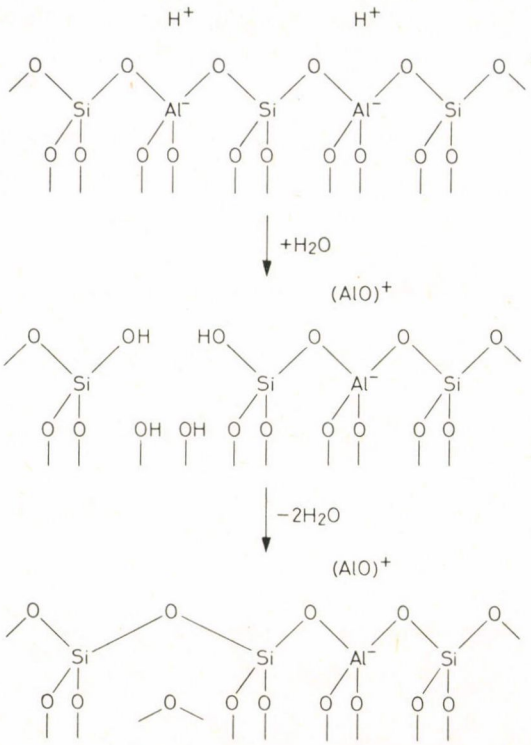
Már első vizsgálatainknál választásunk a nagy Si-tartalmú klinoptilolitra esett. Ennek alkálifémmel, alkáliföldfémmel és földfémmel (lantánnal) dúsított formáin sikerült a toluol-hidrodemetilezést egyértelműen, fáradás nélkül lejátszatnunk [9, 10]. Így az átalakulás kinetikáját részletesebben felderíthettük, és ennek alapján megállapíthattuk, hogy e magas hőmérsékletű zeolitformákon a többértékű kationok hatékonysága egyenértékű.

Ezután különböző szénhidrogén-reakciókat vettünk szemügyre, az előző munka folytatásaképp a xilolizomerizációt, továbbá az *n*-buténizomerizációt, az *i*-buténoligomerizációt. A széles körű tapasztalattal egyezésben kitűnt, hogy ezek az átalakulások Brönsted savas centrumokon játszódnak le.

E centrumok kialakításának legelterjedtebb módja az NH_4-formák termikus deammonizálása (1. ábra), amit a H-forma dehidroxileződése követ (2. ábra). Emiatt vizsgáltuk ezután behatóbban a $H(NH_4)$-formák stabilitását.



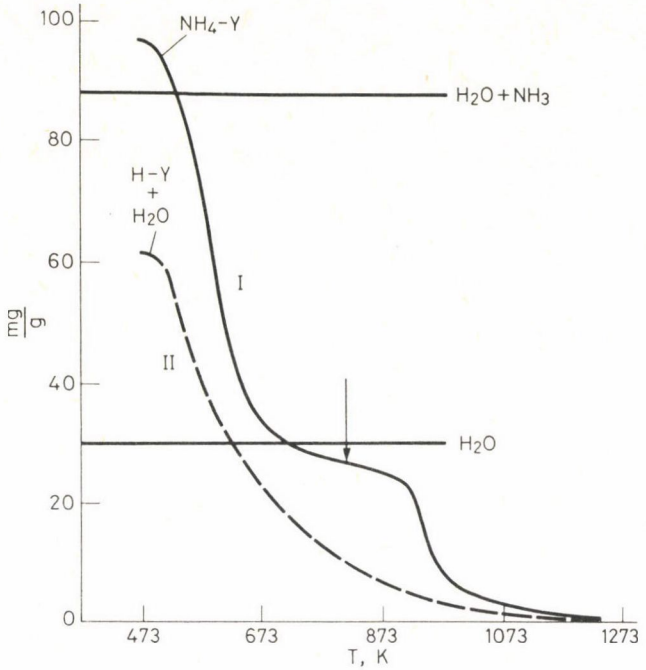
1. ábra. A Brönsted savas H-zeolit kialakulása az NH_4-zeolit deammonizálásakor [11]



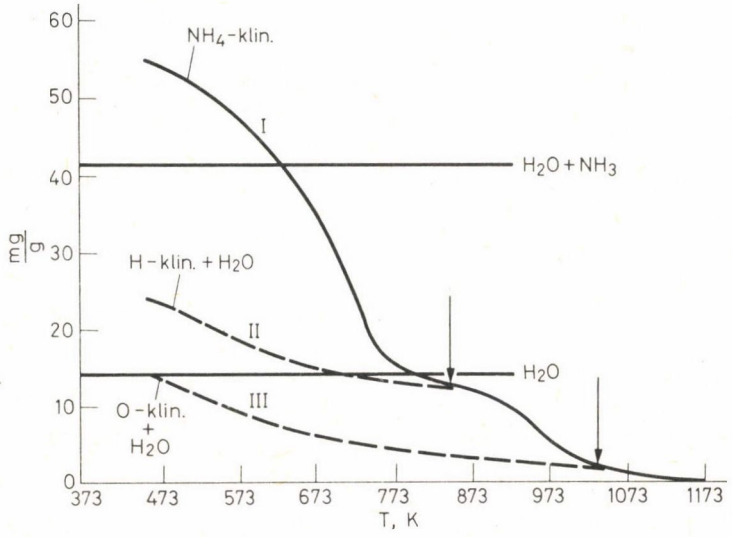
2. ábra. A Lewis-savas forma kialakulása a H-zeolit dehidroxileződéses vízvesztésével [12—14]

Az NH_4-Y,FAU termogravimetrikus görbéjén (3. ábrán az I. görbe) láthatjuk, hogy a deammonizálás után a H-forma 890 K-től kezdődően dehidroxileződik. A 793 K-ig előmelegített mintán, azaz a H-formán 293 K-en vizet adszorbeáltatva, a dehidroxileződéses lépcső elmarad (3. ábrán a II. görbe). Ilyen és ehhez hasonló mérésekből megállapítottuk [15], hogy a katalitikusan aktív, viszonylag kevés Si-ot tartalmazó H-zeolitokban a savas centrumok jelenlétében a Si—O—Al-kötéseket a ~370 K alatt adszorbeált víz hidrolizálja. Ilyen hidrolitikus autodestrukció a magasabb Si-tartalmú H-mordenit, ill. H-klinoptilolit esetén nem következik be (vö. 4. ábrán az I. és II. görbét). A 4. ábrán a III. görbéből kitűnik, hogy vízadszorpcióval a zeolit nem rehidroxilezhető, amire már korábbi katalitikus méréseink is utaltak [16].

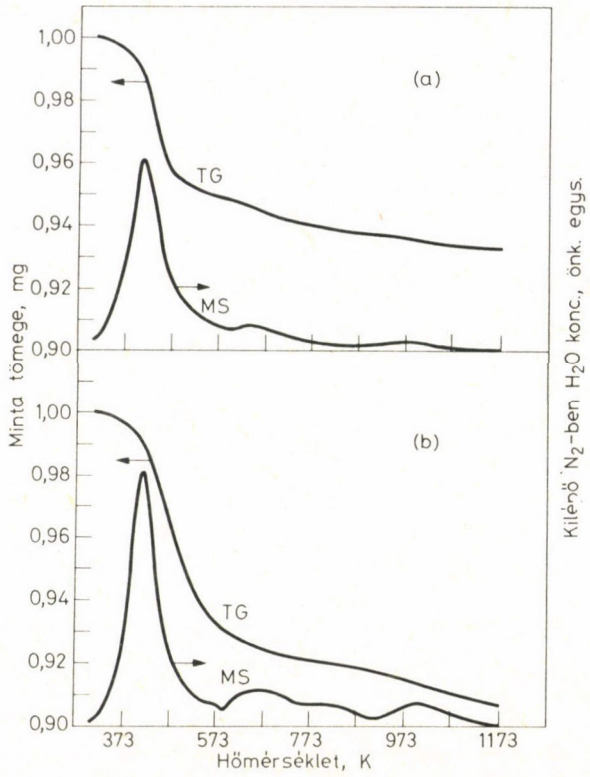
Megállapítottuk továbbá, hogy a különbözőképpen (az ammóniumos ioncserét követő deammonizálással, a sósavas kezeléssel, az ezüst-forma hidrogénes redukciójával) előállított H-formák [$H(NH_4)$-, H(HCl)-, H(Ag)-forma] dehidroxileződése eltérő, vagyis e formák nem tekinthetők egyszerűen azonosnak [17]; látható ez pl. a H(HCl)- és a H(Ag)-mordenit TG-görbéiből (5. ábra), de még kifejezettebben a termomérleget elhagyó öblítő gáz víztartalmának alakulásából, amit tömegspektrometriásan határoztunk meg (5. ábrán az MS-görbék).



3. *ábra.* NH_4-Y, FAU (Si/Al = 2,15) TG-görbéje (I); 793 K-ig történő melegítéssel kapott H-Y, FAU TG-görbéje 293 K-en végbement vízadszorpció után (II). Mintaelőkezelés levegőáramban 453 K-en 90 percig



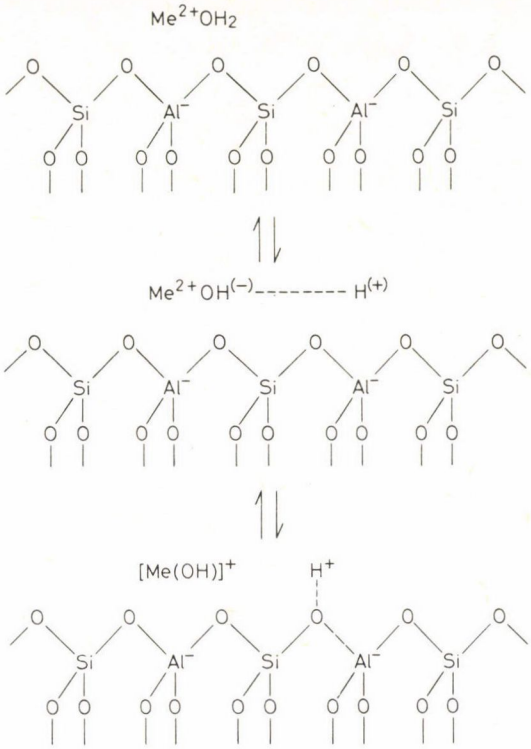
4. ábra. NH_4-klinoptilolit (Si/Al ≈ 5) TG-görbéje (I); 843 K-ig történő melegítéssel kapott H-klinoptilolit TG-görbéje 293 K-en végbement vízadszorpció után (II); 1033 K-ig történő melegítéssel kapott dehidroxilezett minta (0-klin.) TG-görbéje 293 K-en végbement vízadszorpció után (III). Mintaelőkezelés levegőáramban 453 K-en 90 percig



5. ábra. A H(HCl)-mordenit (a) és a H(Ag)-mordenit (b) TG- és MS-görbéi

A xilolizomerizációt az azonos Si/Al-összetételű klinoptilolitnak, szintetikus és természetes mordenitnek e háromféleképpen készített H-formáján vizsgáltuk [17]. Kitűnt, hogy mind az aktivitás, a szelektivitás, mind pedig a katalizátor-stabilitás különböző azonos zeolitiknál eltérő készítési mód esetén és különböző zeolitoknál azonos készítési mód esetén: legjobb, a kívánalmaknak tökéletesen megfelelő, a természetes H(Ag)-mordenit. Ezen a xilolizomerizáció átalakulási sémáját meghatároztuk és kinetikáját pontosan kimértük. Szükség is volt erre, hiszen ez a reakció a Dunai Kőolajipari Vállalatnál az aromás-gyártás fejlesztésének egyik változatában kap helyet [l. az MTA Kém. Tud. Osztálya, Műszaki Kémiai Bizottsága, Kőolaj- és Petrolkémiai Munkabizottsága által 1977-ben közösen megrendezett „Aromás-ankét" anyagát]. Hasonló okokból most egy jobban előtérbe kerülő reakcióval, az alkilaromások átalkilezésével foglalkozunk. Eredményeink bíztatóak: 2 t toluol és trimetilbenzol elegyéből, aminek ára mintegy 600 $, 2 t xilolelegy állítható elő 1200 $ értékben; a termelés évi volumene 20–30 ezer t.

Az *n*-buténizomerizációban nemcsak a H-, hanem a különböző kétértékű fémformák is aktívak [16]. Ismeretes ui., hogy a zeolitrács negatív töltésű helyeihez kötött kétértékű kationok elektrosztatikus terében a hidrátvíz heterolitikus disszociációja

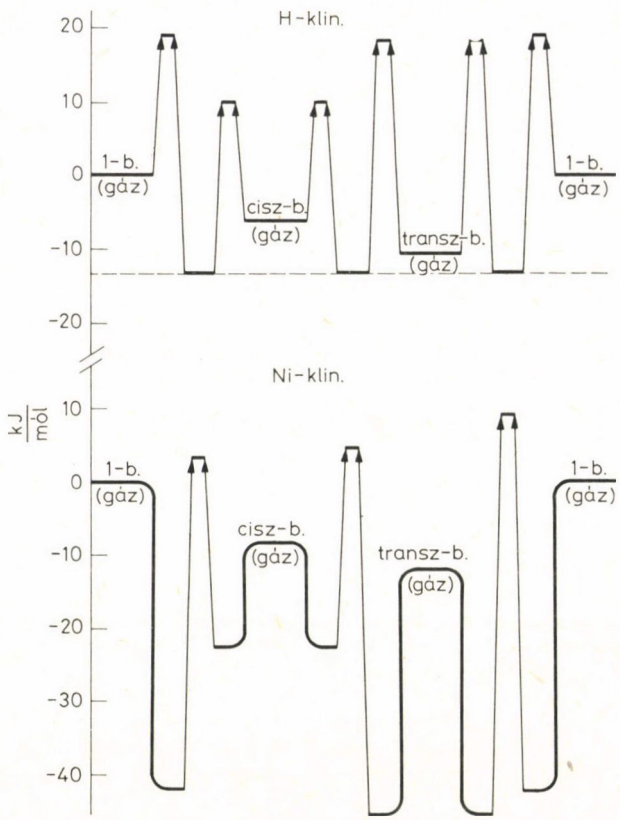


6. ábra. Me^{2+}-zeolitokon a Brönsted savas centrumok kialakulása

révén Brönsted savas hidroxilcsoportok jönnek létre (6. ábra) [18—20]. Föltételeztük azonban, hogy a kationok valamilyen más hatásának is kell érvényesülnie.

A klinoptilolitnak H-, Mg- és Ni-formáin a reakciósebességek, a szelektivitások között nem találtunk lényeges különbséget (1. táblázat). Nem érve be azzal, hogy e tesztreakciónak csupán ilyen fenomenologikus jellemzőit vegyük tekintetbe, amint ez általánosan elterjedt, behatóbb kinetikai vizsgálatokat végeztünk. Ezek alapján megállapítottuk [21], hogy a szóban forgó formákon az izomerizáció mechanizmusa teljesen eltérő, ahogy a 7. ábrán feltüntetett energiasémából is kitűnik: H-klinoptiloliton egy közös felületi köztiterméken (minden valószínűség szerint az adszorbeált sec-butil-karbéniumionon) át megy végbe az átalakulás, míg Ni-klinoptiloliton az adszorpciós egyensúlyban levő izomerek között sebességmeghatározó felületi reakción keresztül.

A szokásostól eltérően nemcsak a *n*-buténizomerizációnak, hanem más reakcióknak kinetikai tanulmányozásakor is úgy jártunk el, hogy nemcsak az izoterm kinetika alkalmassága alapján igyekeztünk meggyőződni egy mechanizmus helyességéről, hanem azt is megvizsgáltuk, hogy a kapott mechanizmus alapján a hőmérséklet-változás hatása is helyesen tükröződik-e.



7. ábra. Az *n*-buténizomerizáció energiasémája H- és Ni-klinoptiloliton

1. táblázat

Az 1-buténizomerizáció kezdeti sebességeinek aránya és szelektivitása 373 K-en, 26,7 kPa-on, különböző klinoptilolit formákon

Katalizátor	Rel. kezd. sebesség	cisz-2-butén / transz-2-butén
H-klinoptilolit	1	0,67
Mg-klinoptilolit	0,23	1,00
Ni-klinoptilolit	0,75	0,82

A klinoptilolit-katalizátorokon a *n*-buténizomerizációra kapott eltérő mechanizmusok alapján arra következtethetünk, hogy (1) a különböző formák aktív alakulatai — a várakozással ellentétben (l. a 6. ábrát) — alapvetően mások, és (2) e különbség azért észlelhető, mivel a generált savas centrumok száma elhanyagolhatóan kicsi. Ilyeneket a klinoptilolit kétértékű fém-formáin infravörös spektroszkópiai úton

sem tudtunk kimutatni, de még ennél jóval érzékenyebb katalitikus teszttel sem. Olyan reakcióban vizsgáltuk ui. a katalitikus aktivitást, ami specifikusan csak Brönsted centrumokon megy végbe. Ilyen a metanol dehidratálása dimetiléterré. Az eredmények várakozásainkat teljes mértékben igazolták (2. táblázat) [22]:a H-formák aktivitása 2 nagyságrenddel nagyobb, mint a Mg- vagy Ca-formáé; kis számú Brönsted savcentrum generálódását csupán az igen kis ionsugarú, azaz igen erős elektrosztatikus terű Be^{2+}-nél figyelhetjük meg. Mindez a klinoptilolitnak egy unikális sajátságára mutat.

2. táblázat

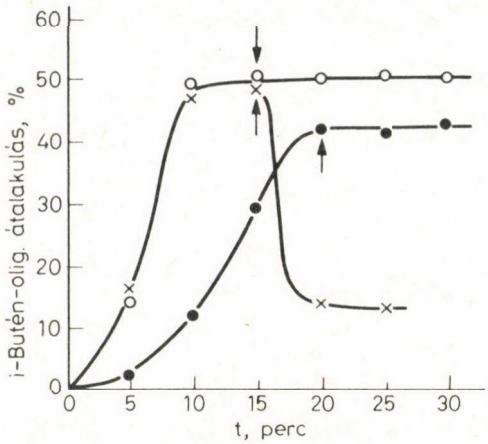
A metanol dehidratálási aktivitása és a látszólagos aktiválási energia különböző klinoptilolit-származékokon ($p_A = 6{,}7$ kPa)

Katalizátor	Dehidratálási seb. 473 K-en, mól $g_{kat}^{-1}\ s^{-1}$	$E^{\ddagger}$ kJ/mól
H-klinoptilolit (deammonizálással)*	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	67
H-klinoptilolit (savas kezeléssel)**	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$	67
Be-klinoptilolit**	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$	80
Mg-klinoptilolit**	$8{,}0 \cdot 10^{-8}$	84
Ca-klinoptilolit**	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	84

* Előkezelés 723 K-en, 10^{-1} Pa-on 1 órán át.
** Előkezelés 573 K-en, 10^{-1} Pa-on 1 órán át.

Zeolitokban az átmeneti fémionok katalitikus hatására így már a Ni-klinoptilolitnál felfigyeltünk az *n*-butén-izomerizációval kapcsolatban. Az *i*-buténoligomerizáció — ami a Tiszai Vegyi Kombinát benzinpirolízis üzemében kapott C_4-frakció hasznosításakor lenne egy fontos lépés — H-zeolitokon a klasszikus karbéniumionos mechanizmussal megy végbe. Érthető módon ugyanezt tapasztaltuk Ca—A-molekulaszitán is [23], aminek csupán az volt az újszerűsége, hogy az A-molekulaszita katalitikus hatékonyságát alig tanulmányozták. A Co,K — A aktivitása is az előzőével lényegében megegyezik, de vele ellentétben piridin nem mérgezi (8. ábra) és az oligomer képződése, termékösszetétele is egészen más [23]: a zeolitrácsban levő Co^{2+}-nak tehát új, a savas centrumokétól eltérő hatásmódjával találkoztunk.

Nemcsak azt tapasztaltuk, hogy valamely reakció — még ha más mechanizmussal is — de végbemegy mind a savas katalizátorokon, mind az átmenetifém-formákon, hanem azt is, hogy bizonyos reakciók csak magukon az átmenetifémionokon játszódnak le. Előnyös ilyenkor, ha az átmenetifémionok a zeolitok kationpozícióiban foglalnak helyet, hiszen így elkülönülve a reakcióelegytől heterogénfázisban vannak rögzítve, továbbá nincsenek egy cseppfolyós elektrolitban „leárnyékolva", hanem közvetlenül a gázfázisban levő reaktánssal lépnek kölcsönhatásba, ami mind aktivitásuk, mind szelektivitásuk tekintetében igen előnyös.



8. ábra. i-Buténoligomerizáció konverziójának alakulása az idő függvényében $2{,}5 \cdot 10^3$ $g_{kat}\, s\, g^{-1}_{i\text{-bután}}$ kontakt idő mellett Co, K – A – n (előkezelés 10^{-1} Pa-on 1 órán át: ● 493 K-en, ○ 873 K-en), Ca – A – n (előkezelés 10^{-1} Pa-on 1 órán át: × 573 K-en); a nyilak a piridin-beadagolást jelölik

Az acetilén hidratálására a Cd-X,FAU-ot igen aktív és szelektív katalizátornak találtuk [24]. A termék acetaldehidnek azonban végbemegy az aldolkondenzációja a Cd^{2+}-ionok által generált savcentrumokon. A képződött másodlagos termék a katalizátoron marad és az aktív Cd^{2+} hozzáférhetőségét fokozatosan nehezíti, a katalizátor rohamosan fárad. NH_3-at preadszorbeáltatva a fáradás messzemenően visszaszorítható. Infravörös spektroszkópiai úton kimutattuk, hogy ilyenkor a hidratálási reakció kezdeti szakaszában az adszorbeált ammónia reagál a bevezetett acetilénnel és adszorbeált pikolin keletkezik, voltaképpen ez blokkolja a savas helyek túlnyomó többségét, így akadályozva meg a káros aldolkondenzációt. E felismerés tárta fel annak lehetőségét, hogy acetilénből és ammóniából pikolint, ill. piridint állítsunk elő — egy lépésben [25].

A Me^{2+}-klinoptilolittal kapcsolatos korábbi megállapításunk, hogy ti., azon nem generálódnak Brönsted centrumok, kézenfekvővé tette a Cd-klinoptilolit választását az acetilén hidratálására. Valóban, a Cd-klinoptilolit aktivitása még közel 100 órás használat után sem változott semmit, amit Cd-X,FAU-nál az NH_3-as előkezeléssel nem sikerült elérni (hiszen a savas centrumok maradéktalanul nem blokkolhatók) [24].

Eljutottunk tehát a zeolitkatalízisnek egy olyan területére, ahol már a savkatalitikus hatás teljesen háttérbe szorul. A katalitikus átalakulásoknak pedig egy olyan széles tere nyílt, ami távolról sem csupán a szénhidrogén-reakciókat öleli fel, hanem heteroatomot tartalmazó szerves vegyületek előállításának új lehetőségeit is feltárja.

E téren folyó legújabb vizsgálataink során foglalkozunk az átmenetifém-zeolitokkal katalizált kénhidrogén-addícióval C = C-kettőskötésre, aminek terméke a megfelelő tiolszármazék, ill. az ebből képződő szulfid (így állítottunk elő pl.

vinilkloridból α,α′-diklór-dietil-szulfidot). Etilénből kénhidrogénnel már atmoszferikus nyomáson nagy szelektivitással kaptunk etilmerkaptánt. Feladatunk az, hogy erre az előállításra hazai nagyipari eljárás kifejlesztéséhez alkalmas katalitikus rendszert dolgozzunk ki, ami évi 6000 t etilmerkaptán termelését biztosítja.

Összefoglalás

Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében az elmúlt 15 év folyamán a zeolitkatalízis kutatások kiterjedtek az X-, Y,FAU, A-molekulaszita, klinoptilolit és mordenit savas formáin lejátszódó toluol-hidrodemetilezésre, xilol- és *n*-butén-izomerizációra, alkilaromások átalkilezésére, *i*-butén-oligomerizációra, metanol-dehidratálásra. A H-zeolitok létrejöttének és átalakulásainak néhány alapvető jellegzetességét is tisztáztuk. A kétértékű kation-formák nem-savas aktivitására lehetett következtetni a *n*-butén-izomerizációban, az *i*-butén-oligomerizációban, az acetilén-hidratálásban, olefinek hidroszulfurizálásában. Kitűnt így, hogy a Me^{2+}-klinoptilolitban Brönsted savas centrumok nem generálódnak.

Summary

Research works on zeolite catalysis carried out during the last fifteen years in the Central Research Inst. f. Chem. of the Hung. Acad. Sci. are reviewed, X-, Y,FAU, A, clinoptilolite and mordenite zeolites were chosen as catalysts. Toluene hydrodemethylation, xylene and *n*-butene isomerization, transalkylation of alkyl aromatics, *i*-butene oligomerization, methanol dehydration were investigated on acidic forms. Some fundamental features of formation and of transformation of H-zeolites were recognized. The non-acidic activity of bivalent cationic forms was found for *n*-butene isomerization, *i*-butene oligomerization, acetylene hydration, olefin hydrosulfurization. Me^{2+}-forms of clinoptilolite proved to have no generated Brönsted acid sites.

IRODALOM

1. KALLÓ D.: *n*-Butén reakciók tanulmányozása aluminoszilikát katalizátoron. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1961
2. KALLÓ D., ENGELHARDT J., PRESZLER I.: Magyar Kémiai Folyóirat, *68*, 359 (1962)
3. KALLÓ D., SCHAY G., NAGY F., HORÁNYI GY.: Magyar Kém. Folyóirat, *68*, 381 (1962)
4. KALLÓ D., SCHAY G.: Magyar Kém. Folyóirat, *68*, 389 (1962)
5. KALLÓ D., SCHAY G.: Acta Chim. (Budapest) *39*, 183 (1963)
6. KALLÓ D.: Acta Chim. (Budapest) *57*, 313 (1968)
7. KALLÓ D., PRESZLER I.: J. Catalysis, *12*, 1 (1968)
8. KALLÓ D., PRESZLER I., SCHAY G.: Acta Chim. (Budapest) *64*, 211 (1970)
9. PAPP J., KALLÓ D.: Magyar Kém. Folyóirat, *75*, 99 (1969); ibid. *76*, 617 (1970); ibid. *77*, 104 (1971)
10. PAPP, J., KALLÓ, D., SCHAY, G.: J. Catalysis, *23*, 168 (1971)
11. UYTTERHOEVEN, J. B., CHRISTNER, L. G., HALL, W. K.: J. Phys. Chem., *69*, 2117 (1965)
12. KERR, G. T.: J. Phys. Chem., *71*, 4155 (1967)
13. KÜHL, G. H.: Molecular Sieves (J. B. Uytterhoeven). Leuven Univ. Press 1973. 277. o.
14. KERR, G. T.: Adv. Chem. Ser., *121*, 219 (1973)
15. BEYER, H., PAPP, J., KALLÓ, D.: Acta Chim. (Budapest) *84*, 7 (1975)
16. DETREKŐY, E., KALLÓ, D.: Com. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci., *6*, 331 (1973)
17. MIKLÓSY, É., PAPP, J., KALLÓ, D.: Zeolites *3*, 139 (1983)
18. WARD, J. W.: J. Catalysis, *10*, 34 (1968); ibid. *11*, 238 (1968)
19. WARD, J. W.: J. Phys. Chem., *72*, 4211 (1968)
20. ANGELL, C. L., SCHAFFER, P. C.: J. Phys. Chem., *69*, 111 (1965)
21. KALLÓ, D., DETREKŐY, E., SCHAY, G.: Acta Chim. (Budapest) *94*, 19 (1977)
22. DETREKŐY, E., KALLÓ, D.: Acta Chim. (Budapest) *95*, 201 (1977)
23. DETREKŐY, E., KALLÓ, D.: Molecular Sieves-II. (Ed.: J. R. Katzer). Am. Chem. Soc., Washington, D.C. 1977, 549–558. o.
24. DETREKŐY, E., ONYESTYÁK, GY., KALLÓ, D.: React. Kin. Cat. Letters, *15*, 443 (1980)
25. Külső megbízásos kutatás a Nehézipari Minisztérium részére, 1979

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 217—234

A MOLEKULAGEOMETRIA JELENTŐSÉGE, II. RÉSZ*, **

HARGITTAI ISTVÁN
a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriuma, Szerkezetkutató Osztály, Budapest)

Érkezett: 1982. március 30-án

A molekulageometria jelentőségéről tartott előző előadásom óta [1] majdnem nyolc év telt el. Akkori előadásomban a következő kérdéseket érintettem:

— molekulaszerkezet gázban és kristályban,

— intramolekuláris mozgás és geometria; a geometriai paraméterek fizikai tartalma,

— szubsztituens-hatás,

— a vegyértékhéj elektronpár taszítási (VSEPR) modell néhány alkalmazása és alkalmazási határai,

— atom-atom (nem-kötés) távolságok,

— donor-akceptor komplexek szerkezete,

— átmenetifém-komplexek szerkezete.

Bár a fentiek még a molekulageometriával kapcsolatban is csupán válogatott fejezetek, az elmúlt évek fejlődését figyelembe véve azt mondhatjuk, hogy jól képviselték a szóban forgó tudományterületet. Jól képviselték, mert azóta is mindegyik részterület komoly fejlődésen ment keresztül és jelentőségük ma még nyilvánvalóbb, mint nyolc évvel ezelőtt volt.

A fejlődés következménye, hogy a mai előadásban az érdeklődésre számot tartó kérdések közül viszonylag még kevesebbet érinthetünk. Egy-egy terület távolmaradása nem jelent kisebb fontosságot vagy érdektelenséget. Külön kiemelem közülük az átmenetifémek komplexeinek szerkezeti problémáit, amelyekkel ROALD HOFFMANN 1981 decembereben tartott Nobel-előadásában foglalkozott [2].

Az előző előadáshoz hasonlóan ma is, és ma még jobban, szeretném hangsúlyozni a kis szerkezeti különbségek jelentőségét. Ennek felismerése még ma sem általános, de a kísérleti fizikai módszerek és az elméleti számítások fejlődésével egyre általánosabbá válik. Időszerűnek és előremutatónak tartom, hogy foglalkozzunk a kis szerkezeti különbségekkel, bemutatandó példáim is ezt szolgálják, bár valószínűleg inkább csak érzékeltetik, mint bizonyítják jelentőségüket.

*I. Rész: [1].

**A Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen, Fizikai Kémiai Tanszékén 1982. március 18-án elhangzott előadás nyomán.

A molekulageometriára vonatkozó ismeretek, a geometriai méretek, ma sokkal közelebb vannak ahhoz, hogy általános kémiai jelentőségüket elismerjék, mint korábban. Ebben természetesen az új alkalmazási lehetőségek felismerése visz döntően előre.

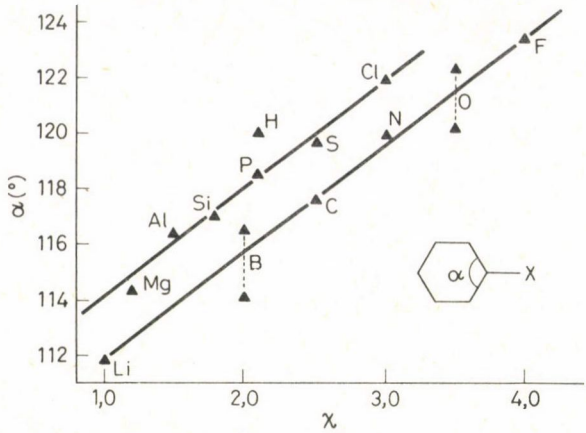
A természet és a természettudományok még olyan alapvető koncepciójának is, mint amilyen a szimmetria, csak a fejlődés adott szakaszában ismerték fel a teljes(?) kémiai jelentőségét. A szimmetria bizonyos kémiai jelentőségét természetesen már régen észrevették és tanulmányozták a kémia és a fizika határán levő krisztallográfiában. Ez inkább fizika volt, ami a kristályok morfológiáját illeti és kémia a kristálybeli molekulaszerkezetet és intermolekuláris kölcsönhatásokat illetően. A molekulageometria és molekularezgések tárgyalásában, a kiválasztási szabályokban azután a szimmetria-koncepció a kémia újabb területén jutott különleges jelentőséghez, de itt is inkább a szerkezeti kémikus, a spektroszkópus volt az, aki azt elsősorban használta és nem a klasszikus értelemben vett vegyész, akinek a tevékenysége elsősorban új vegyületek előállítására irányul. Még két évtizede sincs, hogy a szimmetria kémiai jelentőségének tárgyalásában szinte bocsánatkérőleg, főleg esztétikai okokra hivatkoztak, de úgy gondolták, hogy ez az alapvető koncepció elveszíti jelentőségét, amikor a molekula, ez a legkémiaibb részecske, a legkémiaibb történésbe kerül: reakcióba lép. A pályaszimmetria megmaradásának felfedezése a szimmetria kémiai jelentőségének felismerésében ezt az utolsó határt is ledöntötte, aminek jelentőségét ROALD HOFFMANN 1981. évi kémiai Nobel-díja is jelezte.

Nyolc évvel ezelőtt részletesen tárgyaltam az intramolekuláris mozgás hatását a molekulageometriára. Ezeknek a hatásoknak a felismerése és pontos kezelése lehetővé tette a molekulageometria fizikai tartalmának meghatározását és elvezetett ahhoz a lehetőséghez is, hogy az átlagos és egyensúlyi geometria eltéréséből az intramolekuláris mozgás fontos jellemzőit határozzuk meg. Köztük olyan jellemzőket, amelyek a hagyományosan ezt a célt szolgáló spektroszkópiai módszerekkel is nehezen hozzáférhetők. Elsősorban a kisfrekvenciás, nagy amplitúdójú mozgások tanulmányozásában van ennek jelentősége (lásd pl. [3, 4]).

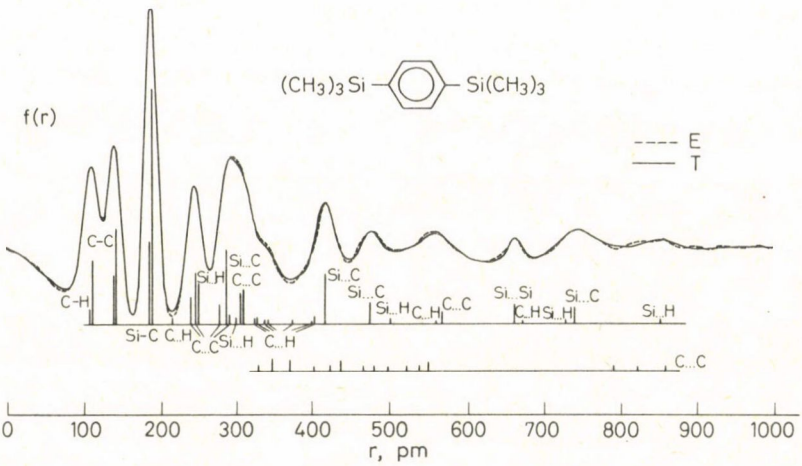
A szubsztituens-hatást régóta tanulmányozzák a kémiában, hogy megállapítsák, hogyan változnak a vegyületek tulajdonságai, amikor egy szubsztituenst egy másikra cserélnek ki. A molekulaszerkezeti és más kémiai tulajdonságbeli változásokat azután érdekes összefüggésbe hozni egymással. A korszerű szerkezeti adatok lehetővé teszik korábban felállított empirikus összefüggések pontosítását és újabbak kialakítását.

A molekulageometriai paraméterek és a szubsztituensek elektronegativitása közötti összefüggésre sok példa ismeretes (lásd pl. [5]). Szubsztituált benzolszármazékok adatain azt is megfigyelték, hogy a periódusos rendszer második és harmadik sorába tartozó elemek, mint szubsztituensek, elektronegativitása és a gyűrűdeformáció között külön-külön összefüggés érvényes [6], amint ezt az 1. ábra illusztrálja. Várható, hogy ezeket az összefüggéseket a közeljövőben tovább pontosítják.

A benzolszármazékok szerkezetkutatása jól példázza a kísérleti módszerek lehetőségeit és fejlődését. A 2. ábra ROZSONDAI et al. nyomán [7] bemutatja a para-



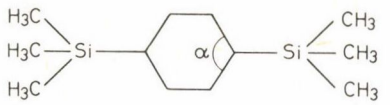
1. ábra. Empirikus összefüggések a gyűrűdeformációt jellemző α szög és a szubsztituens elektronegativitása (χ) között monoszubsztituált benzolszármazékokban DOMENICANO et al. nyomán [6]



2. ábra. A para-bisz(trimetilszilil)benzol kísérleti (E) és C_2 modellre számított elméleti (T) radiális eloszlása ROZSONDAI et al. nyomán [7]. Látható az atompárok hozzájárulása, köztük külön a forgás-függő C...C kölcsönhatásoké

bisz(trimetilszilil)benzol elektrondiffrakciós radiális eloszlását, amely jól érzékelteti a szerkezeti információ gazdagságát. A 3. ábrán elektrondiffrakciós gázfázisú és röntgendiffrakciós kristálybeli [8] szerkezeti adatokat hasonlítok össze. Szembetűnő a benzolgyűrű deformációjának egyezése a kétféle adatsorban. Ugyanakkor a benzolgyűrű a kristályos fázisban kisebbnek tűnik, mint gázfázisban. Ez az eltérés jól egyezik az általános megfigyeléssel. Felvetődik a kérdés, hogy valóságos szerkezeti különbségről van-e szó, vagy csupán látszólagosról. Csak a legfontosabb négy molekulageometria-meghatározó fizikai módszert tekintve is jelentős különbségek

vannak a geometriai paraméterek fizikai tartalmában. A röntgendiffrakciós mérésekből származó atomtávolság az elektronsűrűség-eloszlás súlypontjainak helyzetét jellemzi, míg a neutrondiffrakció, az elektrondiffrakció és a mikrohullámú (és általában forgási) spektroszkópia által szolgáltatott atomtávolság az maga az atommagtávolság. Két atom közötti kémiai kötés kialakulása például a röntgendiffrakciós adatokban olyan hatású, hogy az atomtávolság kisebbnek adódik, mint a valóságos maghelyzetek közötti távolság. A benzolgyűrű „méretcsökkenése" tehát,



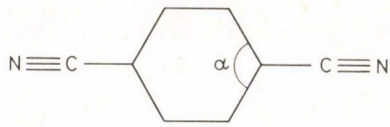
gáz (ED)		kristály (RD)
115,7(6)°	α	115,8(5)°
140,8(3) pm	<CC>	138,8 pm
3,3(7) pm	ΔSiC(m–b)	–2,1 pm
ROZSONDAI et al. [7]		MENCZEL et al. [8]

3. ábra. A para-bisz(trimetilszilil)benzol elektrondiffrakcióval (ED) meghatározott gázfázisú [7] és röntgendiffrakcióval (RD) meghatározott kristályos fázisú [8] molekulageometriáját jellemző néhány adat: α a szubsztituens helyénél a gyűrűbeli kötésszög, <CC> a benzolgyűrű átlagos kötéshossza, ΔSiC(m – b) a C(metil)—Si és Si—C(benzol) kötéstávolság különbsége

legalábbis részben, látszólagos és ezzel összhangban van az a megfigyelés, amely szerint a gyűrű és a szubsztituens közötti kötés a röntgendiffrakciós adatok szerint rendszerint hosszabb, mint a többi módszer szerint. A para-bisz(trimetilszilil)benzol-molekulában a Si-metil ás Si-fenil kötések hossza között megfigyelt különbség iránya is megfordult (3. ábra).

Mivel a kémiai kötés elektronsűrűség-eloszlást deformáló hatása a diffrakciós adatokban elsősorban a kis szórásszögek tartományában jelentkezik, az idetartozó adatokat kizáró röntgendiffrakciós szerkezetfinomítás eredményei közelebb várhatók a többi módszer eredményeihez. Jól illusztrálják ezt a para-dicianobenzol párhuzamos elektrondiffrakciós és röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményei a 4. ábrán COLAPIETRO et al. nyomán [9].

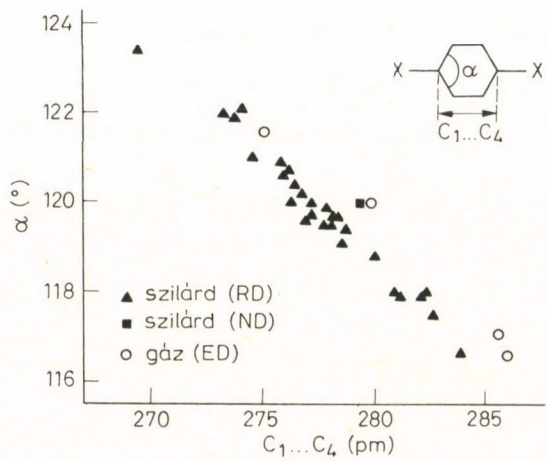
Jellegzetes példája látható még a röntgendiffrakciós atomtávolságok és a magtávolságok eltérésének a gyűrűn belüli szögdeformáció és a $C_1 \ldots C_4$ távolság közötti összefüggéseken az 5. ábrán, éppen abban, hogy egyrészt a röntgendiffrakciós, másrészt pedig az elektrondiffrakciós és neutrondiffrakciós adatok egymástól elválnak. A 6. ábrán már csak a gőzfázisú elektrondiffrakciós adatok szerepelnek ROZSONDAI et al. nyomán [7]. A valóságos effektusok kicsik, de egyértelműen mutatják, hogy az elektronegatív szubsztituensek a benzolgyűrű méretét valamelyest csökkentik, az elektropozitív szubsztituensek pedig növelik.



gáz (ED)		kristály (RD)	
		"nagy Θ"	"teljes Θ"
122,1 (2)°	α	121,4°	121,1°
139,7 (3) pm	$\langle CC \rangle_b$	139,4 pm	138,9 pm
116,7 (2) pm	C≡N	115,1 pm	114,6 pm

COLAPIETRO et al. [9]

4. ábra. A para-dicianobenzol átlagos gyűrűbeli kötéshossza és C≡N kötésének hossza gázfázisú elektrondiffrakciós és kristálybeli röntgendiffrakciós vizsgálat nyomán [9]. A röntgendiffrakciós „nagy Θ" adatok közelebb vannak az elektrondiffrakciós adatokhoz, vagyis fizikai tartalmukban a magtávolsághoz, mint a „teljes Θ" adatok

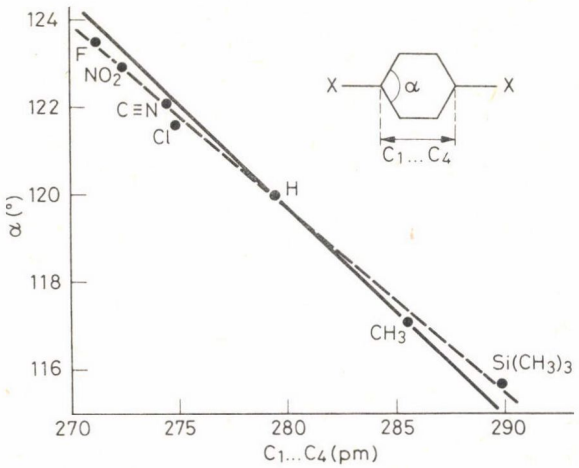


5. ábra. A gyűrűbeli szögdeformáció és a $C_1 \ldots C_4$ távolság összefüggése para-diszubsztituált benzolszármazékokban DOMENICANO et al. [6] nyomán

A gázfázisú és kristályos fázisú szerkezetekre vonatkozó adatok eltérésének fontos forrása lehet az intramolekuláris mozgás hatásának különböző jelentkezése és a kristályos fázisban ehhez járuló gyakran ugyancsak jelentős rácsmozgások hatása. A para-bisz(trimetilszilil)benzol kristályos fázisú vizsgálata szobahőmérsékletű kísérleten alapult. A korszerű törekvés az alacsony hőmérsékletű röntgendiffrakciós kristályszerkezet-kutatás, amely a lehető legkisebbre csökkenti a rácsmozgások hatását. A para-bisz(trimetilszilil)benzol bemutatott szerkezeti adatainak eltérésében a harmadik forrás természetesen a valóságos gáz/szilárd molekulaszerkezeti eltérés lehet a kristályos fázisban fellépő intermolekuláris kölcsönhatások következményeként.

Nem valószínű, hogy ez jelentős, de teljes biztonsággal kisebb mértékű ilyen hatások nem zárhatók ki.

A gázfázisú és kristályos fázisú molekulaszerkezet összehasonlítása elsősorban azért érdekes, mert fényt deríthet a kristályban ható erők természetére és mértékére. A továbbiakban is tárgyalásunk elsősorban molekulakristályokra vonatkozik, és nem foglalkozunk azokkal a drasztikus különbségekkel, amelyek az ionos rácsbeli szerkezet és az ilyen kristály elpárologtatásával képződő molekulák szerkezete között tapasztalhatók.



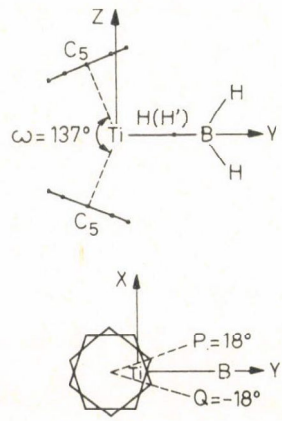
6. ábra. Az 5. ábrának megfelelő összefüggés csak gőzfázisú elektrondiffrakciós adatokra ROZSONDAI et al. [7] nyomán. A szaggatott vonal a legkisebb négyzetes illesztéssel kapott összefüggést, a folytonos vonal pedig a két paraméter közötti geometriai összefüggést reprezentálja. A két egyenes relatív helyzete azt mutatja, hogy elektronegatív szubsztituensek a gyűrűméret csökkenését, elektropozitív szubsztituensek pedig növekedését okozzák

A molekulaszerkezet gáz/kristály összehasonlítása iránt korábban főleg a gázfázis kutatói érdeklődtek, már csak azért is, mert a gázfázisú szerkezetkutatás területe mindig sokkal szűkebb volt, mint a kristályos fázisúé, és a röntgendiffrakciós krisztallográfia lehetőséget adott a kitekintésre. A kísérleti pontosság növekedése és a meghatározott paraméterek fizikai jelentésének tisztázása nyomán a gáz/kristály összehasonlítás a kristálybeli erők, intermolekuláris kölcsönhatások felderítésének fontos eszközévé válik. Ugyanakkor ez csak egyike azoknak a megközelítési módoknak, amelyek a rácserők felderítésében rendelkezésre állnak (vö. [10]). Hasonló céllal folynak a konformációs polimorfia (BERNSTEIN et al. [12]) és a kontakt forgási izoméria (ZORKII et al. [11]) tisztán krisztallográfiai vizsgálatai.

A konformációs polimorfia ugyanannak a molekulának a különböző kristálymódosulatokban előforduló különböző formáit, a kontakt forgási izoméria pedig adott kristályban egymással szomszédos (egymással „érintkező") azonos összetételű molekulák konformációbeli eltéréseit jelenti. Természetesen ezeknek a

krisztallográfiai konformációs vizsgálatoknak a számára is a szabad molekula konformációs viszonyai jelentenék a legkézenfekvőbb vonatkoztatási rendszert [13].

Ugyancsak érdekes összehasonlítani a szabad molekula és a kristálybeli molekula szimmetriaviszonyait. Bár kivételek is ismeretesek [12], rendszerint a szabad molekula a nagyobb szimmetriájú. Így például a $Ti(C_5H_5)_2BH_4$-molekula két ciklopentadienil gyűrűjének kölcsönös orientációja és a Ti...B tengelyhez viszonyított helyzete a gőzben nagyobb szimmetriájú (7. ábra), mint a kristályban.

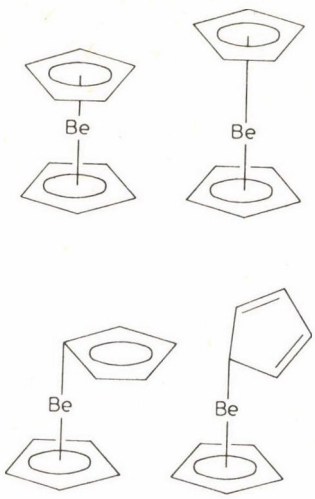


7. ábra. A gőzfázisú bisz(ciklopentadienil)titán-borohidrid-molekula modellje vetületben kétféle síkban MAMAEVA et al. nyomán [14]. A *P* és *Q* szög akkor 0°, amikor az ötös gyűrű egyik csúcsa vetületben a Ti...B tengellyel esik egybe

Szólnom kell itt ismét a berillocén szerkezetéről. Az előző előadás idején [1] ez egyértelmű példának tűnt a gáz/kristály szerkezeti eltérésre: „Gőzfázisban a molekulát két szabályos, párhuzamos és egymáshoz képest nyitott állású C_5H_5 gyűrű építi fel. A berilliumatom a két gyűrű közös ötös szimmetriatengelyén helyezkedik el a két gyűrűtől különböző távolságra, az így lehetséges kétféle helyzet között oszcillálva. Mivel a berilliumatom és a távolabbi C_5H_5 gyűrű közötti kötés igen gyenge, a gyűrű feltehetően az intermolekuláris erők hatására a kristályban elcsúszik. A csúszás mértéke mintegy 1,2 Å."* A gőzfázisú szerkezetre vonatkozó modell azonban nem állta ki a korszerűbb vizsgálatok próbáját. Kvantumkémiai számítások szerint [15a] a szabad berillocén molekula valószínűleg kis szimmetriájú, és az egyik gyűrű pentahapto (π-kötésű), a másik pedig monohapto (σ-kötésű). A különböző munkákban szereplő modellek közül néhányat a 8. ábra mutat be. Még a ferrocénszerű D_{5h} (vagy D_{5d}) pontcsoportú modellt is stabilisabbnak találták a C_{5v} pontcsoportúnál. A különböző szerzők ismételten hangsúlyozzák a szerkezet dinamikus, fluxionális jellegét. A számításokat követő újabb elektrondiffrakciós vizsgálat [15b] a C_{5v} modellt

* A forrásokat lásd [1]-ben.

továbbra is összhangban találta a kísérleti adatokkal, de egy olyan modellt is, amelyben a fématomtól távolabb levő gyűrű a fématomon is keresztülhaladó szimmetriatengelytől mintegy 80 pm-re oldalra csúszik. A kísérleti adatok ugyancsak összhangban voltak a feltételezett nagyamplitúdójú mozgással. Várható, hogy a berillocén szerkezete további kutatások tárgya marad.



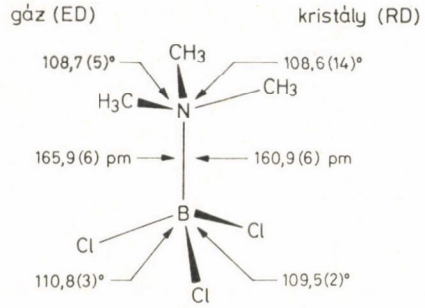
8. ábra. Berillocén-modellek

Az utóbbi időben úgy tűnik, hogy a krisztallográfusok is egyre inkább felismerik a gáz/szilárd összehasonlítás jelentőségét [16]. Ugyanakkor továbbra is erősen tartja magát az a nézet, amely szerint lényegében csak konformációs különbségek léphetnek fel a gázfázisú és kristályos fázisú molekulaszerkezetben, míg a molekulageometriának csak kötéshosszakkal és kötésszögekkel jellemzett része változatlan marad.

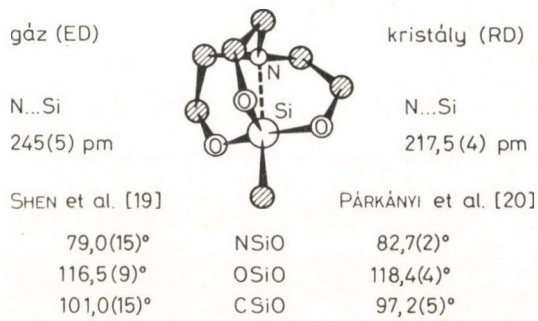
Természetesen ezek a változások az intermolekuláris és intramolekuláris erők *relatív* nagyságától függnek. Viszonylag gyenge intramolekuláris kölcsönhatások, például koordinációs kötések esetében nagyobb változások várhatók a kristálytér hatására, mint erősebb kötések esetében.

A trimetilamin-bórtriklorid donor-akceptor komplex

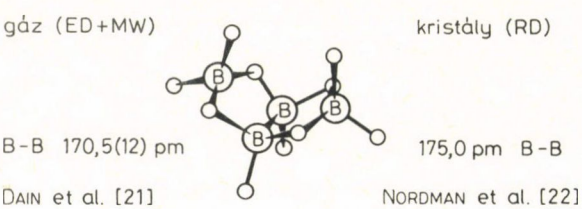
N—B kötése jóval hosszabb a gázfázisban, mint a kristályban (9. ábra). Az 1-metilszilatrán N—Si datív kötése kristályban jóval rövidebb mint gázban, ahol lényegében már alig beszélhetünk ilyen kötésről (10. ábra). A tetraborán(10) közvetlen bór—bór kötése a gázban rövidebb, mint kristályban (11. ábra). Az előbbi két esetben azt tételezhetjük fel, hogy az intermolekuláris erők a koordinációs kötés irányában hatnak, és mintegy összenyomják a molekulát. A 9. és 10. ábrán a koordinációs kötés



9. ábra. A trimetilamin-bórtriklorid gázfázisú és kristályos fázisú szerkezetének néhány geometriai paramétere HARGITTAI et al. [17], ill. CLIPPARD et al. [18] nyomán



10. ábra. Az 1-metilszilatrán gázfázisú és kristályos fázisú szerkezetének néhány geometriai paramétere SHEN et al. [19], illetve PÁRKÁNYI et al. [20] nyomán



11. ábra. A tetraborán(10) konfigurációja és közvetlen B—B kötésének hossza gázban és kristályban DAIN et al. [21], illetve NORDMAN et al. [22] nyomán

hosszában látható eltérés egyrésze nyilvánvalóan az elektrondiffrakciós és röntgendiffrakciós atomtávolság fizikai tartalmának eltéréséből származik, hiszen ezek a kötések a két szóban forgó atom közötti töltésátvitellel alakulnak ki. Ugyanakkor mindkét molekula további geometriai jellemzőinek, nevezetesen a kötésszögeknek az alakulása teljes összhangban van valóságos szerkezeti változások feltételezésével.

A trimetilamin-bórtriklorid donor-részében a kötés-szögek gázban és kristályban a hibahatáron belül azonosak (9. ábra). A donor rész geometriája különben is már eleve nagyon kevéssé érzékeny a komplexképződésre (vö. [23]). Ez az érzéketlenség összhangban van a VSEPR modell egyik alszabályával, amely szerint a telített vegyértékhéjban különösen erősek a taszítások. Ennek megfelelően a rendszer igen stabilis külső változásokkal szemben, legyen az szubsztituens-csere, koordinációs kötés kialakulása, vagy éppen intermolekuláris kölcsönhatások. Ezzel szemben a komplexképződés erősen befolyásolja az akceptor rész konfigurációját [23]. A 9. ábrán látható adatok szerint a Cl—B—Cl kötésszög valamivel kevésbé tér el a gázban a szabad BCl_3-molekula eredetileg 120°-os kötésszögétől, mint a kristályban. A kristálybeli nagyobb szögdeformáció összhangban van azzal a feltételezéssel, amely szerint az intermolekuláris kölcsönhatások nyomán itt erősebb a koordinációs kötés, mint a gázban.*

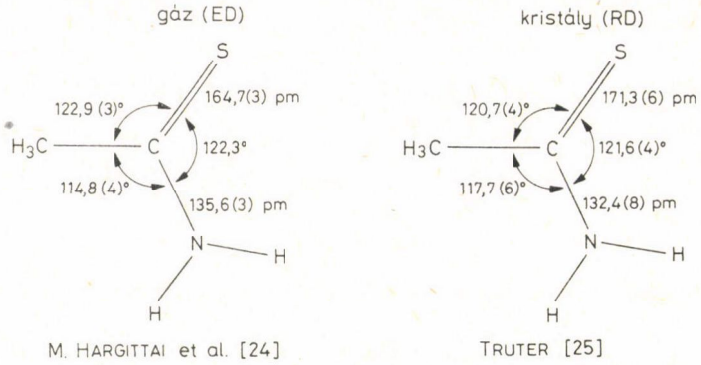
A 10. ábrán láthatók az 1-metilszilatrán kötésszögei. Pentakoordinációs szilícium-konfigurációt feltételezve, a kristálybeli szögek közelebb vannak az ideális trigonális bipiramis konfigurációéhoz, mint a gázbeliek. Ha viszont eltekintünk az N—Si kötéstől és a szilíciumatom körül négyes koordinációt tételezünk fel, akkor az ideális tetraédereshez a gázbeli szerkezet van közelebb, mint a kristálybeli. A kötésszögek alakulása tehát összhangban van azzal — az atomtávolságok alapján tett — feltételezéssel, hogy az N—Si kötés a kristályban erősebb, mint a gázban. A különbség egy része azonban itt is az elektrondiffrakciós atommagtávolság és a röntgendiffrakciós atomtávolság eltérő jelentéséből származik.

A tetraborán(10)-molekulában a B—B kötés hosszán kívül nincsenek olyan egyéb paraméterek, amelyek támpontot adhatnának a változások tartalmának megítéléséhez.

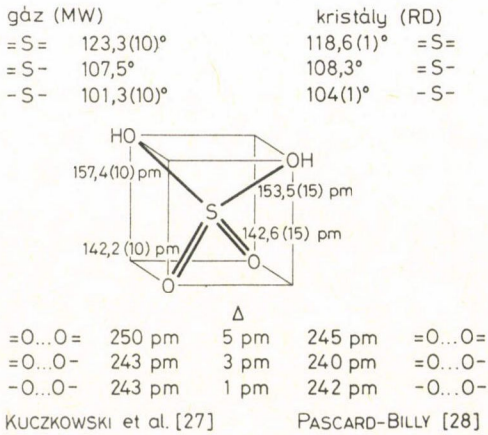
Jelentős eltérések lehetnek a gázfázisú és kristályos molekulageometriában erősnek tekintett intramolekuláris kölcsönhatások esetében is. Így például a tioacetamid C=S kötése a gázban jóval rövidebb mint kristályban (12. ábra). A szabad molekulában a rövidebb C=S kötés részvételével alkotott kötésszögek nagyobbak, mint a megfelelő kötésszögek a kristályban. Figyelembe véve a rövidebb (erősebb) kötés nagyobb térigényét, ez a szerkezeti változás összhangban van a VSEPR modellel. Ezekben a rendszerekben és hasonlókban, mint például az acetamid, karbamid, tiokarbamid, intermolekuláris hidrogénhidak kialakulása változtatja meg a kondenzált fázisú molekulaszerkezetet a szabad molekuláéhoz képest. A jelentkező különbségeknek azonban ez csupán az egyik forrása, jelentős a mozgás [26a] és az elektronsűrűség-eloszlás deformációjának [26b] hatása is.

A kénsavmolekula gázfázisú [27] és kristályos [28] molekulaszerkezete közötti eltéréseket is hidrogénkötések kialakulásával értelmezték. A geometriai paraméterek a

* Általános tapasztalat, hogy két atom közötti kötés rövidülése a kötéserősség növekedését jelenti. Valójában azonban a kötéshossz a kötést leíró potenciális energiafüggvény minimumának helyzetétől, a kötéserősség pedig ugyanennek a függvénynek a mélységétől (a disszociációs energiától) függ, a függvény második deriváltja pedig a kötés nyújtási erőállandó, amely a kötés merevségét, ill. lazaságát jellemzi.



12. ábra. A tioacetamid geometriai paraméterei gázban és kristályban HARGITTAI et al. [24], ill. TRUTER [25] nyomán

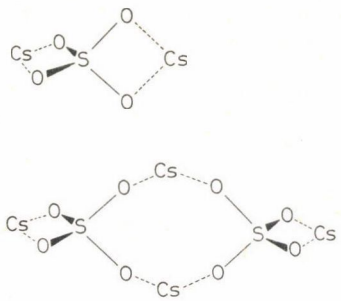


13. ábra. A kénsav molekulageometriája gázfázisú mikrohullámú spektroszkópiai [27] és kristályos röntgendiffrakciós [28] vizsgálat nyomán

13. ábrán láthatók. A kristályos fázisban a kétféle kén-oxigén kötéshossz kevésbé tér el egymástól, mint gázfázisban, és a háromféle OSO kötésszög is közelebb van egymáshoz és egyúttal az ideális tetraédereshez a kristályban. Ugyanakkor a különböző O...O atomtávolságok a kétféle fázisban viszonylag kevéssé térnek el egymástól. A négy oxigénatom által kifeszített konfigurációk sokkal közelebb vannak a szabályos tetraédereshez, mint ahogyan azt a kötéshosszak és kötésszögek változatossága alapján várnánk!

A gőzfázisú alkálifém-szulfát-molekulákban a rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján nem is lehet a kén-oxigén kötéseket egymástól megkülönböztetni (14. ábra). A molekulák D_{2d} pontcsoportú biciklikus szerkezetűek [29]. A meglehetősen merev

egységet alkotó SO_4 tetraéder körül a két fématom nagyamplitúdójú mozgást végez, az SO_4-csoport és a fématomok közötti kapcsolat jelentékeny mértékben ionos jellegű lehet. Nemrégiben a dimermolekulák szerkezetére vonatkozó elképzeléseket is közöltek mátrix-izolációs spektroszkópiai vizsgálat nyomán [30]. A molekulamodellt a 14. ábra mutatja be.



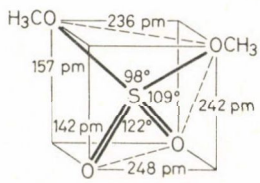
14. ábra. A céziumszulfát monomer [29] és dimer [30] molekulájának modellje

Az oxigén...oxigén atomtávolság feltűnő állandóságát figyeltük meg XSO_2Y szulfonmolekulák viszonylag nagy sorozatában [29]. Metoxi-szulfonok, XSO_2OCH_3, kisebb sorozatában az =O...O— távolság is állandónak mutatkozik. A dimetil-szulfátmolekula mindháromféle O...O távolságát bemutatja a 15. ábra. A távolság fokozatos csökkenése az =O...O=, =O...O—, —O...O— sorban jól érzékelteti az elektronpár taszítások csökkenését, illetve az atom-atom kölcsönhatások jelentőségének feltételezhető növekedését. A tapasztalat szerint egy harmadik atom által elválasztott két oxigénatom minimális távolsága a molekulán belül 226 pm körül van, tehát még a dimetilszulfát két egyes S—O kötése között is jelentősek az elektronpár taszítások.

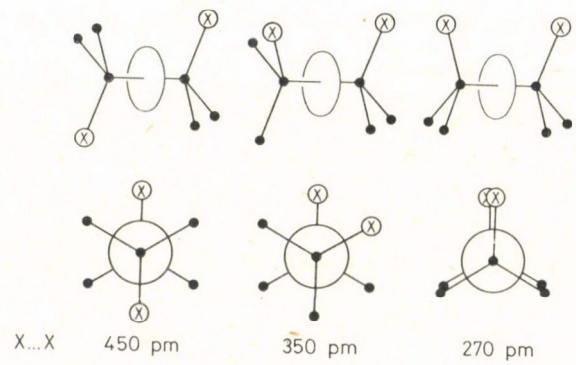
Az atom-atom (nem kötés jellegű) kölcsönhatások relatív jelentősége a ligandum/központi atom méretarány növekedésével együtt növekszik. Ezzel összhangban van például az F...F távolságok feltűnő állandósága (216 pm körül) különböző molekulák CF_3-csoportjában [32]. Az F...F távolság sokkal állandóbb, mint a C—F kötés hossza, vagy az F—C—F kötésszög. A jelenség értelmezésében eddig csupán félempirikus számításokra támaszkodtak [33, 34], amelyek reprodukálják az állandó F...F távolságokat de ellentmondásosak abban a tekintetben, hogy a kötő vagy az atom-atom kölcsönhatásokat találják meghatározónak. A molekulageometria tárgyalásában mindenesetre fontos szemponttá vált a kötésben nem levő atomok közötti távolságok vizsgálata (lásd pl. [29]).

A konformációs változások is a molekulán belüli, egymással kémiai kötésben nem levő atomok közötti távolságok megváltozásával járnak együtt (16. ábra). Ebben az esetben a két szóban forgó atom között legalább két másiknak is kell lennie, hiszen a legegyszerűbb konformációs probléma a négytagú láncban jelentkezik. Mekkora változásokról van itt szó? Atomtávolságban kifejezve óriásiakról, különösen ha az

eddigi tárgyalásban szereplő szerkezeti különbségekkel hasonlítjuk azokat össze. A konformációs viselkedésnek tehát jelentős méretbeli következményei is vannak és ez érzékelteti a molekulaméretek jelentőségét olyan fontos jelenségekben, mint amilyenek például a biológiai aktivitással kapcsolatosak. A konformációs viselkedés értelmezésével régóta foglalkoznak, és itt csupán egyetlen részletkérdésre térek ki. A legutóbbi



15. ábra. A dimetilszulfát molekula SO_4-részének geometriája BRUNVOLL et al. nyomán [31]



16. ábra. Példa a konformációs változásokat kísérő atomtávolság-változásokra

időkig elég általánosan alkalmazott feltételezés volt a különböző vizsgálatokban, hogy adott molekula két konformere csak a forgási szögben különbözik egymástól, míg molekulageometriájuk egyéb jellemzői (kötéshosszak, kötésszögek) azonosak. A feltételezés ésszerűsége abból ered, hogy a konformációs változáshoz általában kisebb energiára van szükség, mint a kötésszögek megváltoztatásához, a legnagyobb energiák pedig a kötéshosszváltozásokhoz tartoznak. A korszerű kísérleti és elméleti vizsgálatokban azonban már felvetődik az a lehetőség, hogy meghatározzuk a belső forgás során bekövetkező kötésszög és kötéshosszváltozásokat is, ami idővel természetesen el fog vezetni az értelmezés igényéhez is.

Félempirikus kvantumkémiai számítások szerint az XCH_2CH_2X (X = F, Cl, Br, I) 1,2-dihaloetánokban a belső forgásra legérzékenyebb paraméter, a C—C—X kötésszög, *gauche* és *anti* konformerbeli eltérése 1 és 4° között mozog [35].

A kvantumkémiai számítások egyre inkább betöltik egy korszerű fizikai molekulaszerkezet-meghatározó módszer szerepét és ezen túlmenően segítenek a szerkezeti információk értelmezésében, a szerkezet és kötés közötti összefüggések feltárásában. Ugyanakkor nem csökken, hanem nő azoknak a kvalitatív modelleknek az alkalmazási köre, amelyek a kísérletileg vagy éppen a számításokkal közvetlenül meghatározott szerkezeti adatok és a kémikus által régóta nagy haszonnal alkalmazott fogalmak és elképzelések között összhangot, hidat teremtenek.

Az egyik legsikeresebb ilyen eszköz a vegyértékhéj-elektronpár taszítási (VSEPR) modell [36, 37], amely éppen egyszerűsége, szépsége és szemléletessége és nem utolsósorban széles körű alkalmazhatósága révén már az általános és középiskolai és az egyetemi oktatásba is bevonult. Éppen a megbízhatóbb alkalmazás érdekében fontos, hogy minél pontosabban meghatározzuk ennek a modellnek az alkalmazási határait. Az általános tapasztalat szerint a VSEPR modell érvényessége a relatív ligandum-méretek növekedésével csökken, tehát éppen abban az irányban, amelyben az atom-atom kölcsönhatások jelentősége növekszik.

Néhány évvel ezelőtt úgy tűnt, hogy a VSEPR modell posztulátumai bizonyos tetraéderes szerkezetek egyes szerkezeti változásainak értelmezésére nem alkalmasak. A probléma egy tudományos népszerűsítő dolgozat [38] összeállításában éppen a legegyszerűbb szerkezetek változásainak értelmezésében merült fel, és egyébként szerepelt az előző előadásban is [1].

A VSEPR modell eredeti leírása (lásd pl. [36]) szerint a CH_4, NH_3, H_2O sorban a kötésszögek a központi atom vegyértékhéjában levő magános elektronpárok számának növekedése nyomán csökkennek. Hasonló egyszerű vegyületsorokkal azonban nem pontosan ugyanez volt a tapasztalat [38]. Míg az mindig teljesült, hogy az AX_4 molekulától a BX_3E felé (E a magános elektronpár) a kötésszög csökkent, még egy kötésnek egy további magános elektronpárral történő kicserélése már nem járt a kötésszög csökkenésével a CX_2E_2 molekulában, a hidridmolekulákat kivéve.

A VSEPR modell látszólagos alkalmatlansága ezeknek a szerkezeti változásoknak az értelmezésében abból eredt, hogy csupán a kötésszögek alakulását tekintettük, nem pedig az összes, kötő és nem kötő elektronpár részvételével kialakított szögekét. Ennek a nyilvánvaló oka természetesen az volt, hogy csupán a kötésszögek álltak rendelkezésre mint közvetlen kísérleti eredmények.

A VSEPR modell alapvető posztulátuma szerint [36, 37] azonban, a központi atom kötéskonfigurációját a vegyértékhéj *összes* elektronpárjának kölcsönös taszítása határozza meg. Ebben nyilvánvalóan bennfoglaltatnak a magános elektronpárok is. Ennek megfelelően egy szerkezet, a szerkezeti változások összeegyeztethetőségét a VSEPR modellel *a központi atom vegyértékhéjának elektronpár-konfigurációját jellemző összes szög vizsgálatával kell megállapítani.*

Minthogy a szóban forgó tetraéderes rendszerekben a magános elektronpárok által alkotott „kötésszögek" kísérleti módszerekkel nem mindig meghatározhatók,* egyszerű tetraéderes molekulák viszonylag nagy sorozatára *ab initio* számításokat végeztünk [39]. Figyelembe véve azután az összes szög alakulását,** így például az SiF_4, PF_3, SF_2 sorban a következőkét:

SiF_4		PF_3		SF_2	
F—Si—F	109,5°	F—P—F	96,9°	F—S—F	98,1°
		E—P—F	120,2°	E—S—F	104,3°
				E—S—E	135,8°,

a szerkezeti változások összhangban vannak a VSEPR modellel. Igaz ugyan, hogy az F—P—F szög kisebb, mint az F—S—F szög, de az E—P—F szög jóval nagyobb, mint az E—S—F szög, és nyilván ez a különbség a meghatározó, hiszen a kölcsönhatások relatív erőssége a következőképpen alakul:

$$E/E > E/k > k/k\,,$$

ahol k a kötőelektronpárt, a kötést jelenti.

Az egyes szögek összehasonlításánál még hasznosabbnak bizonyult az ún. hármas átlagszögek alkalmazása. A hármas átlagszög a tetraéderes szerkezetben a kötés vagy magános elektronpár által alkotott három szög számtani közepe és ily módon a kötés vagy magános elektronpár általános térigényét jellemzi.

Hasonlóan, YAX_4 trigonális bipiramisos molekulák A—Y egyes vagy kettős kötése, magános elektronpárja általános térigényének jellemzésére vezettem be az ún. négyes átlagszöget, $\tilde{\alpha}_Y$ [40]. A magános elektronpár és a kettős kötés térigényének állandóságát felismerve, a négyes átlagszögek alapján ki lehetett választani az $O{=}SF_4$ molekulára közölt négyféle modell közül a legvalószínűbbet [40]. Ezt a választást azután *ab inito* számítások és további kísérleti eredmények is igazolták (vö. [39]).

A négyes átlagszögek is alátámasztották a kötésszögeikben igen különböző SF_4, OSF_4 és $H_2C{=}SF_4$ molekula szerkezeti rokonságát.

A trigonális bipiramisos szerkezetekben a négyes átlagszögek felhasználása azért is különösen előnyös, mert a kötésszögekből a molekula pontcsoportja alapján egyszerűen kiszámíthatók.

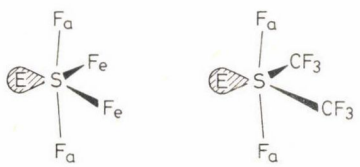
Mind a mai napig előfordul, hogy csupán a kísérletileg közvetlenül meghatározott kötésszögek alakulását figyelembe véve félreértik a VSEPR modell alkalmazhatóságát, ill. alkalmatlanságát. Így például a nemrégiben tanulmányozott $(CF_3)_2SF_2$ molekula C—S—C kötésszögét, 97,3(8)°, az SF_4 101,5(5)°-os F_e—S—F_e kötésszögével

* A PF_3 azaz EPF_3 molekula E—P—F szöge a C_{3v} pontcsoport alapján az F—P—F szögből kiszámítható, az SF_2 azaz SF_2E_2 molekula E—S—F és E—S—E szöge viszont nem számítható ki a csupán a kísérletből rendelkezésre álló információ, vagyis a C_{2v} pontcsoport és az F—S—F szög alapján.

** A magános elektronpár helyzetének jellemzésére töltésének súlypontja szolgál.

összehasonlítva, a változást a VSEPR modellel összeegyeztethetetlennek nyilvánították [41]. Valójában a szóban forgó szerkezeti változás nagyszerű példa a VSEPR modell alkalmazhatóságára [43].

Az SF_4 és a $(CF_3)_2SF_2$ molekulában egyaránt kétféle kölcsönhatást kell figyelembe venni: E/k és k/k kölcsönhatást. A két molekula eltérése a modell alkalmazasa szempontjából abban áll, hogy a $(CF_3)_2SF_2$ molekula két ekvatoriális helyzetű liganduma kevésbé elektronegatív, mint az SF_4 két megfelelő helyzetű liganduma. A molekulák konfigurációját és magános elektronpárjuk négyes átlagszögét ($\tilde{\alpha}_E$) a 17. ábra mutatja be. A két négyes átlagszög eltérése kicsi, iránya a VSEPR modell előrejelzésével teljes összhangban van, nevezetesen azzal a posztulátummal, amely szerint kétféle E/k taszítás közül az lesz nagyobb, amely a kevésbé elektronegatív ligandumot tartalmazó kötéshez tartozik. Esetünkben az S—CF_3 kötés nagyobb taszítást gyakorol a szomszédos kötésekre és a magános elektronpárra, mint az S—F_e kötés, mivel a kevésbé elektronegatív CF_3 ligandum [5] kisebb mértékben von el elektronsűrűséget a központi atom környezetéből. A két molekulában egyaránt fellépő E/S—F_a taszításokat egyenlő nagyságúnak tételeztük fel. Vizsgáljuk meg most a kötésszögek alakulását.



17. ábra. Az SF_4 [42] és $(CF_3)_2SF_2$ [41] molekula konfigurációja és magános elektronpárjának négyes átlagszöge

ESF_4		$E(CF_3)_2SF_2$		Megjegyzés
E—S—F_a	93,4₅°	E—S—F_a	93,0₅°	A két szög a kísérleti hibán belül egyenlő.
E—S—F_e	129,2₅°	E—S—C	131,3₅°	$\Delta_1 = -2{,}1°$. A változás iránya a VSEPR modell szerinti. Két ilyen kölcsönhatás van.
F_e—S—F_e	101,5°	C—S—C	97,3°	$\Delta_2 = 4{,}2°$. A változás iránya ellentétes a VSEPR modellel. Egy ilyen kölcsönhatás van.
F_a—S—F_e	87,8°	F_a—S—C	88,0°	A két szög a kísérleti hibán belül egyenlő.

Nyilvánvaló, hogy $2 \times |\Delta_1|$ és $|\Delta_2|$ egymással egyenlő. Az is nyilvánvaló, hogy a $(CF_3)_2SF_2$ molekula ekvatoriális síkjában az SF_4 molekuláéhoz képest két egymással versengő effektus lép fel. Az egyik effektus onnan származik, hogy az E/S—CF_3 taszítás nagyobb, mint az E/S—F_e taszítás és így az E—S—C szög növelésének irányában hat. A másik effektus eredete az, hogy az S—CF_3/S—CF_3 taszítás nagyobb, mint az S—F_e/S—F_e taszítás és így a C—S—C szög növelésének irányában hat.

Mivel a szóban forgó mindkét szög az ekvatoriális síkban van, csak egyikük növekedhet és csak a másik rovására. Hogy melyik, azt a két versengő effektus relatív nagysága határozza meg. A $(CF_3)_2SF_2$ molekula C—S—C kötésszögének kísérletileg megfigyelt csökkenése az SF_4 molekula F_e—S—F_e kötésszögéhez képest egyértelműen azt jelzi, hogy a két versengő effektus közül az E/S—CF_3 nagyobb taszításából származó az uralkodó, teljes összhangban a VSEPR modellel.

Összefoglalás

Egyre jobban felismerjük a molekulageometria különböző vonatkozásaiban jelentkező kis szerkezeti különbségek jelentőségét. A szubsztituens-hatások vizsgálata korrelációs összefüggések felállításához vezet szerkezeti és más kémiai jellemzők között. A kis effektusok tárgyalásához tisztázni kell a röntgendiffrakciós és más fizikai módszerekkel kapott szerkezeti paraméterek fizikai tartalmának eltérését. Ugyancsak figyelembe kell venni az intramolekuláris mozgás és a rácsrezgések hatását. A gázfázisú és kristályos molekulaszerkezet összehasonlítása nemcsak konformációs és pontcsoportbeli különbségeket mutat, hanem gyakran szignifikáns változásokat a kötéshosszakban és kötésszögekben is. A molekulaszerkezetek tárgyalásában érdekes megfigyeléseket lehet tenni a kötésben nem levő atomok közötti távolságok alakulásában. Míg a forgási izomériát rendszerint csak a forgási szögek megváltozásával hozzák kapcsolatba, valamelyest a kötéskonfigurációk is megváltozhatnak a forgás során. A jelenség további vizsgálódást igényel. Az egyre növekvő teljesítőképességű kvantumkémiai számítások és kísérleti munka mellett továbbra is hasznosak a molekulaszerkezetre kialakított megbízható kvalitatív modellek. Tárgyaljuk a VSEPR modell alkalmazhatóságának határait újabb elméleti és kísérleti eredmények fényében. A modell alkalmazhatósági lehetőségei kiterjeszthetők, ha a központi atom vegyértékhéjában levő összes elektronpár konfigurációját jellemző összes szög alakulását figyelembe vesszük.

Summary

The growing importance of small structural differences is noted. They may be considered in various aspects of the molecular geometry. Investigation of substituent effects leads to establishing correlation relationships between structural and other chemical characteristics. Considering subtle structural differences, the differing physical meaning of the parameters from x-ray diffraction and the other physical techniques have to be accounted for. The effects of intramolecular motion and lattice vibrations have to be taken also into account. The gas/crystal comparison of molecular geometries shows differences not only in conformational behaviour and symmetry properties but also in that part of the molecular geometry that is characterized by bond lengths and bond angles only. In discussing geometrical variations, interesting observations on the non-bonded distances may be made in various series of molecules. Although rotational isomerism is usually related to changing the angles of internal rotation only, subtle variations of the bond configurations may also occur and need further study. The growing importance and sophistication of quantum chemical calculations and experimental work is paralleled by growing usefulness of reliable qualitative models of molecular structure. The limitations of applicability of the VSEPR model are discussed in the light of recent theoretical and experimental results. The applicability of this model is extended by considering all angles characterizing the configuration of all electron pairs in the valence shell of the central atom.

IRODALOM

1. HARGITTAI, I.: Kém. Közlem., *44*, 283 (1975)
2. HOFFMANN, R.: Nobel Lecture, 1981, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., *21*, 711 (1982)
3. HARGITTAI, M., VAJDA, T., TREMMEL, J., HARGITTAI, I.: Kém. Közlem., *54*, 260 (1980); HARGITTAI, M., HARGITTAI, I., TREMMEL, J.: Chem. Phys. Lett., *83*, 207 (1981)
4. SPIRIDONOV, V. P., GERSHIKOV, A. G., ZASORIN, E. Z., BUTAYEV, B. S.: Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances, Eds.: HARGITTAI, I., ORVILLE-THOMAS, W. J., Akadémiai Kiadó, Budapest, Elsevier, Amsterdam, 1981

5. HARGITTAI, I.: Z. Naturforsch., *34a*,755 (1979); HARGITTAI, I., BLIEFERT, C.: Z. Naturforsch., *35b*, 1053 (1980)
6. DOMENICANO, A., HARGITTAI, I., SCHULTZ, GY.: Eighth Austin Symposium on Molecular Structure, Austin, Texas, 1980. Abstracts pp. 17—21; DOMENICANO, A., VACIAGO, A., COULSON, C. A.: Acta Cryst., *B31*, 1630 (1975)
7. ROZSONDAI, B., ZELEI, B., HARGITTAI, I.: J. Mol. Struct., *95*, 187 (1982); Magy. Kém. Foly., *88*, 560 (1982)
8. MENCZEL, GY., KISS, J.: Acta Cryst., *B31*, 1787 (1975)
9. COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A., HARGITTAI, I., PORTALONE, G., SCHULTZ, GY.: Ninth Austin Symposium on Molecular Structure, Austin, Texas, 1982
10. KITAIGORODSKII, A. I.: Molekulyarnye kristally. Nauka, Moskva, 1971
11. ZORKII, P. M., RAZUMAEVA, A. E.: Zh. Strukt. Khim., *20*, 463 (1979); CHERNIKOVA, N. YU., LAVUT, E. E., ZORKII, P. M.: Koord. Khim., *5*, 1265 (1979)
12. BERNSTEIN, J., HAGLER, A. T.: J. Am. Chem. Soc., *100*, 673 (1978)
13. BASTIANSEN, O.: Kristallografiya, *26*, 935 (1981)
14. MAMAEVA, G. I., HARGITTAI, I., SPIRIDONOV, V. P.: Inorg. Chim. Acta, *25*, L123 (1977)
15. (a) MARYNICK, D. S.: J. Am. Chem. Soc., *99*, 1436 (1977); CHIU, N. S., SCHÄFER, L.: J. Am. Chem. Soc., *100*, 2604 (1978); JEMMIS, E. D., ALEXANDRATOS, S., SCHLEYER, P. V. R., STREITWEISER, A., SCHAEFER, H. F.: J. Am. Chem. Soc., *100*, 5695 (1978); DEMUYNCK, J., ROHMER, M. M.: Chem. Phys. Lett., *54*, 567 (1978); GLEITER, R., BÖHM, M. C., HAALAND, A., LUSZTYK, J.: J. Organometal. Chem., *170*, 285 (1979); BOLDYREV, A. I., CHARKIN, O. P.: Zh. Strukt. Khim., *18*, 783 (1977), ez utóbbi dolgozatnak az addenduma tartalmaz a berillocén szerkezetéről információt
(b) ALMENNINGEN, A., HAALAND, A., LUSZTYK, J.: J. Organometal. Chem., *170*, 271 (1979)
16. HARGITTAI, I.: Seventh European Crystallographic Meeting, Jerusalem, 1982
17. HARGITTAI, M., HARGITTAI, I.: J. Mol. Struct., *39*, 79 (1977)
18. CLIPPARD, P. H., HANSON, J. C., TAYLOR, R. C.: J. Cryst. Mol. Struct., *1*, 363 (1971)
19. SHEN, Q., HILDERBRANDT, R. L.: J. Mol. Struct., *64*, 257 (1980)
20. PÁRKÁNYI, L., BIHÁTSI, L., HENCSEI, P.: Cryst. Struct. Comm., *7*, 435 (1978)
21. DAIN, C. J., DOWNS, A. J., LAURENSON, G. S., RANKIN, D. W. H.: J. C. S. Dalton, 472 (1981)
22. NORDMAN, C. E., LIPSCOMB, W. N.: J. Chem. Phys., *21*, 1856 (1953)
23. HARGITTAI, M., HARGITTAI, I.: The Molecular Geometries of Coordination Compounds in the Vapour Phase, Elsevier, Amsterdam, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977
24. HARGITTAI, M., SAMDAL, S., SEIP, R.: J. Mol. Struct., *71*, 147 (1981)
25. TRUTER, M.: J. Chem. Soc., 997 (1960)
26. (a) SCHERINGER, C.: Acta Cryst., *A36*, 814 (1980)
(b) KUTOGLU, A., SCHERINGER, C., MEYER, H., SCHWEIG, A.: Acta Cryst., *B38*, 2626 (1982)
27. KUCZKOWSKI, R. L., SUENRAM, R. D., LOVAS, F. J.: J. Am. Chem. Soc., *103*, 2561 (1981)
28. PASCARD-BILLY, C.: Acta Cryst., *18*, 827 (1965)
29. HARGITTAI, I.: Illékony kénvegyületek szerkezete, A kémia újabb eredményei 50. kötet (szerkesztő: CSÁKVÁRI, B.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981
30. ATKINS, R. M., GINGERICH, K. A.: High Temp. Sci., *14*, 103 (1981)
31. BRUNVOLL, J., EXNER, O., HARGITTAI, I.: J. Mol. Struct., *73*, 99 (1981)
32. HARGITTAI, I.: J. Mol. Struct., *54*, 287 (1979)
33. GLIDEWELL, C., MEYER, A. Y.: J. Mol. Struct., *72*, 209 (1981)
34. KISS, Á. I., HARGITTAI, I.: Z. Naturforsch., *37a*, 134 (1982)
35. SCHARFENBERG, P., HARGITTAI, I.: Ninth Austin Symposium on Molecular Structure, Austin, Texas, 1982
36. GILLESPIE, R. J.: Molecular Geometry, Van Nostrand, Reinhold, London, 1972
37. CSÁKVÁRI, B.: Szervetlen vegyületek molekulageometriája a vegyértékelektronpár-taszítási elmélet alapján. A kémia újabb eredményei 30. kötet (szerkesztő: CSÁKVÁRI, B.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976
38. HARGITTAI, I.: Természet Világa, *104*, 78 (1973)
39. SCHMIEDEKAMP, A., CRUICKSHANK, D. W. J., SKAARUP, S., PULAY, P., HARGITTAI, I., BOGGS, J. E.: J. Am. Chem. Soc., *101*, 2002 (1979)
40. HARGITTAI, I.: J. Mol. Struct., *56*, 301 (1979)
41. OBERHAMMER, H., KUMAR, R. C., KNERR, G. D., SHREEVE, J. M.: Inorg. Chem., *20*, 3871 (1981)
42. TOLLES, M. W., GWINN, W. D.: J. Chem. Phys., *36*, 1119 (1962)
43. HARGITTAI, I.: Inorg. Chem., *21*, 4334 (1982)

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 235—250

A BrO_2-GYÖK ÉS $[Fe(CN)_6^{4-}]$, Mn(II), FENOXIDION, ILLETVE FENOL KÖZÖTTI REAKCIÓ VIZSGÁLATA IMPULZUS-RADIOLÍZISSEL*

R. J. FIELD, N. N. RAGHAVAN, J. G. BRUNIMER

*(Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556, and Department of Chemistry, University of Montana, Missoula, Montana 59812)***

Érkezett: 1982. május 8-án

Bevezetés

A bróm-dioxid gyök ($BrO_2^{\cdot}$) kulcsfontosságú szerepet játszik abban az autokatalitikus reakcióban [5], amely erősen savas közegben bizonyos fémionok [6], ill. fémkomplexek [7, 8] és a bromátion között megy végbe. A mechanizmus néhány lépését az (1)—(4) reakciók szemléltetik:

$$HBrO_2 + BrO_3^- + H^+ \rightarrow Br_2O_4 + H_2O \qquad (1)$$

$$Br_2O_4 \rightleftharpoons 2\,BrO_2^{\cdot} \qquad (2, -2)$$

$$2\,BrO_2 + 2X^{n+} + 2H^+ \rightarrow 2\,HBrO_2 + 2X^{(n+1)+} \qquad (3)$$

$$HBrO_2 + HBrO_2 \rightarrow HOBr + H^+ + BrO_3^- \qquad (4)$$

X^{n+} a redukálószer és $X^{(n+1)+}$ az oxidált termék. Ebben a mechanizmusban fontos redukálószerek a következők: Ce(III), Mn(II), Np(V), $Fe(phen)_3^{2+}$ és $Ru(dipy)_3^{2+}$. Ezek viszonylag gyenge, egy-elektronos redukálószerek, redoxipotenciáljuk 1 V fölötti. A bromát lényegesen gyengébb egy-elektronos oxidálószer, mint a BrO_2. NOYES [9] számítása szerint a BrO_2 egy-elektronos redoxipotenciálja kb. 1,33 V. Ennek következtében az (1)—(4) reakciók esetében szigorúan az egy-elektronos mechanizmussal kell számolni, és nem kell figyelembe venni oxigénátviteli reakciót [10]. Ez utóbbi erősebb egy-elektronos redukálószerek [pl. $Fe(CN)_6^{4-}$] esetében megy végbe. Az (1)—(4) reakciókon alapuló mechanizmust használták fel a Ce(III) és BrO_3^- közötti reakció kvantitatív értelmezésére [11]. Továbbá ez a reakciósor fontos részét képezi a Belousov—Zhabotinsky oszcilláló reakció mechanizmusának [12—14]. A mechanizmus alapján ugyan a kísérleti tények legnagyobb része értelmezhető, a részreakciók sebességi állandói azonban összetett rendszerek kinetikai vizsgálatából származnak

* A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1981. szeptember 16-i ülésén elhangzott előadás.
** Lásd [1—4] irodalmi hivatkozást.

[5, 11, 12, 13]. Ezért végeztük el a BrO_2-nak különböző redukálószerekkel [$Fe(CN)_6^{4-}$, Mn(II), ΦO^- és ΦOH] való vizsgálatát impulzus radiolízissel. A $BrO_2^{\cdot}$-gyököt radiolitikusan a hidratált elektron (e_{aq}^-) és BrO_3^- reakciójában állítottuk elő. A Ce(III) és BrO_3^- közötti reakció [11], valamint a cérium-katalizálta Belousov—Zhabotinsky reakció [12, 14] a legalaposabban tanulmányozott rendszerek, amelvekben az (1)—(4) reakcióknak nagy jelentőséget tulajdonítanak. Így célszerű lett volna a Ce(III)-iont is belevenni a vizsgált redukálószerek közé. A $BrO_2^{\cdot}$-gyök csak savas közegben (>1M H_2SO_4) oxidálja a Ce(III)-at Ce(IV)-gyé [9, 12], ilyen körülmények között azonban egyrészt a Ce(III) és BrO_3^- közötti reakció gyors [6], másrészt az elsődlegesen képződött radiolízis termékek a H^+ és HSO_4^- ionokkal reakcióba lépnek. A Mn(II) és BrO_3^- közötti reakció lényegében azonos a Ce(III)—BrO_3^- reakció mechanizmusával [5, 6] és a Mn(II) is katalizálja a Belousov—Zhabotinsky reakciót [14]. Véleményünk szerint semleges oldatban Mn(II) katalizátorral kapott eredményeink kvalitatíve átvihetők a Ce(III) katalizálta savas rendszerre. A $BrO_2^{\cdot}$ gyök reakciókat ΦOH-val azért vizsgáltuk, mert a közelmúltban felfedezett [17] nem-katalizált bromát oszcillátorokra javasolt mechanizmus ezt a lépést tartalmazza. A ferrocianidiont azért tanulmányoztuk, mert a $Fe(CN)_6^{4-}$ és $Fe(CN)_6^{3-}$ sugárkémiája jól ismert [18], a ΦO^--ionnal való kísérleteink pedig a ΦOH-val kapcsolatos vizsgálataink egy részét képezték.

Kísérleti rész

A $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_5 \cdot 4H_2O$, fenol, KOH és $KBrO_3$ analitikai tisztaságú Baker reagensek voltak, amelyeket — a $KBrO_3$-ot kivéve — további tisztítás nélkül használtuk kísérleteinkhez. A $KBrO_3$ kb. 0,1% Br^--ot tartalmazott, ezért a szilárd $KBrO_3$-ot addig rázogattuk metanollal [19], míg $4 \cdot 10^{-3}$ mólos N_2O-val átbuborékoltatott oldatát impulzus radiolízisnek alávetve a Br_2^- spektruma már nem jelent meg [20]. Ilyen koncentrációjú $KBrO_3$ oldatot használtunk kísérleteink legnagyobb részében. A Br_2^- spektrumának meg nem jelenése azt jelentette, hogy az oldat Br_2^--koncentrációja kisebb volt mint 10^{-8} mól/l.

Az impulzus radiolízis kísérleteket Millipo-Milli Q rendszerrel tisztított vízből készült oldatokkal végeztük el. A szövegben jelzett eseteket kivéve valamennyi kísérlethez N_2-el telített semleges oldatot használtunk. A dozimetrálást SCN^--el végeztük. Az általunk vizsgált valamennyi redukálószer reagál a BrO_3^--tal és a savkoncentráció növelése meggyorsítja a reakciót. A radiolízis kísérletekben a bromát- és a redukálószer-koncentrációt, valamint az oldat pH-ját úgy választottuk meg, hogy az előbbi reakciót ne kelljen figyelembe venni. Ez a követelmény határt szabott a kísérletek során alkalmazott redukálószer-koncentrációnak és pH-nak. Valamennyi kísérletünket pH 6 és 12 között végeztük.

A 20°-on végzett impulzus radiolízis kísérletekhez ARCO LP-7 típusú lineáris gyorsító 9 MeV energiájú elektronjait használtuk. Az impulzus időtartama 5—10 ns, a termelődött gyökök koncentrációja általában 2—4 μmól volt. Az optikai észlelést és a

jelátlagolást a korábban már leírt számítógépes módszerrel végeztük [21]. A $BrO_2^{\cdot}$ extinkciós koefficiense elég kicsi ($\varepsilon_{max} \cong 1000\ M^{-1}\ cm^{-1}$) és ezért legalább 30 impulzus volt szükséges, hogy a kísérleteket ki tudjuk értékelni.

Numerikus szimuláció. A kísérleti adatokat, azok összetett volta miatt hagyományos módon nem lehetett kiértékelni. Az összetettség elsősorban abból adódott, hogy a radiolízis során termelődött $HO^{\cdot}$ is reagál a redukálószerekkel, úgy ahogy a $BrO_2^{\cdot}$ a (3) reakcióban. Továbbá a hosszabb ideig tartó reakciók során számolni kellett azzal is, hogy a *t*-butanol befogja a $HO^{\cdot}$ gyököket. Ezért az adatok feldolgozását numerikus szimulációval végeztük [22] úgy, hogy numerikuson integráltuk azokat a közönséges differenciál egyenleteket, amelyeket — alkalmazva a tömeghatás törvényét [23] — a bruttó kémiai átalakulásért feltehetőleg felelős elemi reakciók alapján írtuk fel. A *Hindmarsh*-féle numerikus integrátort [24] használtuk a munkánk során. A numerikus szimulációs módszerek különösen jól alkalmazhatók a sugárkémiában, mivel a $HO^{\cdot}$ és e_{aq}^- reakcióinak nagy részére kritikailag értékelt sebességi állandók állnak rendelkezésünkre [25]. Így lehetséges volt olyan kísérleteket tervezni, hogy csak egy sebességi állandó értékének megváltoztatásával jó egyezést kaptunk a kísérlet és a szimuláció között. Az így meghatározott sebességi állandókat azután minden további szimulációban felhasználtuk.

Eredmények és értékelésük

A BrO_3^- sugárkémiája és a $BrO_2^{\cdot}$ tulajdonsága

BUXTON és DAINTON (BD) lúgos oldatban vizsgálták a BrO_3^- sugárkémiáját [26]. Semleges oldatban kapott eredményeink megegyeznek az övéikkel. A sugárzás hatására végbemenő reakciókat az (5)—(8) egyenletek mutatják be. Az (5) egyenletben szereplő számok a primér radiolízis termékek *G* értékei [31].

$$H_2O \rightarrow HO^{\cdot}\ (2{,}65),\ e_{aq}^-\ (2{,}6),\ H^{\cdot}\ (0{,}6) \tag{5}$$

$$H_2O + BrO_3^- + e_{aq}^- \rightarrow \{BrO_3^{2-}\} \rightarrow BrO_2^{\cdot} + 2\,OH^- \tag{6}$$

$$BrO_2^{\cdot} + BrO_2^{\cdot} \rightleftharpoons Br_2O_4 \qquad (-2, 2)$$

$$HO^- + Br_2O_4 \rightarrow H^+ + BrO_3^- + BrO_2^- \tag{7}$$

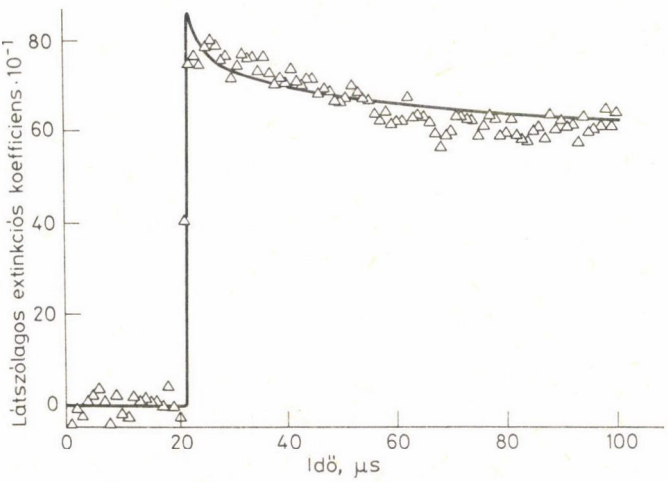
$$HO^{\cdot} + BrO_2^{\cdot} \rightarrow H^+ + BrO_3^- \tag{8}$$

A BrO_3^- oldat impulzus radiolízise során egy jelleg nélküli abszorpciós spektrumot mutató átmeneti termék keletkezett [20, 26]; 480 nm-nél az extinkciós koefficiens értéke $1000 \pm 100\ M^{-1}\ s^{-1}$ volt. BUXTON és DAINTON [26] megállapították, hogy ez az átmeneti termék a $BrO_2^{\cdot}$. FÖRSTERLING és munkatársai nagyon hasonló spektrumot regisztráltak egyrészt a Ce(III) és bromát között lejátszódás során [27], másrészt az (1), (2) és (4) reakció közvetlen vizsgálatánál [28] és a spektrumot a $BrO_2^{\cdot}$-höz rendelték. BARAT és munkatársai [29] azonos spektrumot figyeltek meg ($\varepsilon_{max} = 990 \pm 50\ M^{-1}\ cm^{-1}$) a bromát villanófény fotolízise során és ők is a $BrO_2^{\cdot}$-höz rendelték a

spektrumot. Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy a BrO_2 spektruma jól ismert. Az 1. ábra a 480 nm-nél mért látszólagos extinkciós koefficiens változását mutatja be az idő függvényében, amelyet bromátoldat impulzus radiolízise során mértünk. A látszólagos extinkciós koefficienst úgy kaptuk, hogy feltételeztük, hogy a termelődött prekurzor teljes mennyisége $BrO_2^{\cdot}$-vé alakul át. Azt tapasztaltuk, hogy nincs mérhető késés az e_{aq}^- eltűnése és a $BrO_2^{\cdot}$ megjelenése között; így tehát a BrO_3^{2-} [l. (6) egyenlet] részecske élettartama ns nagyságrendű. A (9) reakciót

$$BrO_3^- + HO^{\cdot} \rightarrow BrO_3^{\cdot} + HO^- \qquad (9)$$

amely viszonylag lassú [25b] sem mi, sem BD nem látjuk bizonyítottnak. A $BrO_2^{\cdot}$ és Br_2O_4 közötti dimerizációs egyensúlyi reakciót (2, −2) azért javasolták [26], hogy megmagyarázzák, miért tűnik el két lépésben a rendszerből a $BrO_2^{\cdot}$ redukálószer távollétében. Az első gyors lépésben a $BrO_2^{\cdot}$ közel fele tűnt el a (2, −2) egyenlet szerinti egyensúly szerint, majd ezt követte egy sokkal lassabb reakció. A közölt [26] egyensúlyi állandó $K_2 = k_2/k_{-2} \approx 19\ M^{-1}$. BUXTON és DAINTON adataiból számítva K_2 értékére 19 000 M^{-1}-et kaptunk. Az utóbbi értékkel eredményeik pontosan visszakaphatók, az általuk közölt adattal azonban nem. FÖRSTERLING és munkatársai szintén említést tesznek erről az eltérésről [28]. Ők egy elég közvetett módszerrel K_2 értékét savas közegben $7 \cdot 10^5\ M^{-1}$-nek mérték. A BUXTON és DAINTON adataikból számított K_2 érték a mi kísérleti körülményeink között helyesebb, mint FÖRSTERLING és munkatársainak az adata [28]. Kísérleteinkben szereplő $BrO_2^{\cdot}$ koncentrációnál ($\sim 3 \cdot 10^{-6}$ M) $K_2 = 1{,}9 \cdot 10^4\ M^{-1}$ értékkel számolva a $BrO_2^{\cdot}$ kb. 5%-a van jelen dimérként. Ilyen kis effektus az 1. ábrán közölt eredményekben nem volt észlelhető. Az 1. ábrán látható egyenes szimulációját az 1. táblázat (a) reakcióira és a megfelelő



1. ábra. A $BrO_2^{\cdot}$ látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változása 480 nm-nél. A $BrO_2^{\cdot}$-ot $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l $KBrO_3$ N_2 gázzal telített semleges oldatának impulzus radiolízise során nyertük. A kísérleti adatokat Δ-val jelöltük; a folytonos vonal az 1. táblázat a) reakcióira alapozott szimuláció eredménye

1. táblázat
A szimulációhoz használt reakciók és sebességi állandók

A reakció sorszáma*	Reakció		Sebességi állandó $M^{-1}\,sec^{-1}$	Hivatkozás	Szimulációban felhasznált reakció**
	$e_{aq}^- + e_{aq}^- + 2H_2O$	$\rightarrow H_2 + 2HO^-$	6×10^9	1	a, b, c, d, e
	$e_{aq}^- + H_2O$	$\rightarrow H^\cdot + HO^-$	16	1	a, b, c, d, e
	$e_{aq}^- + HO^\cdot$	$\rightarrow HO^-$	3×10^{10}	1	a, b, c, d, e
	$e_{aq}^- + N_2O + H_2O$	$\rightarrow HO^\cdot + HO^- + N_2$	8.7×10^9	1	a, b, c, d, e
	$e_{aq}^- + Mn(II)$	$\rightarrow Mn(I)$	8×10^7	1	d
	$e_{aq}^- + \varphi O^-$	$\rightarrow \varphi O^{-\,-}$	4×10^6	1	c
	$e_{aq}^- + \varphi OH$	$\rightarrow \varphi OH^-$	2×10^7	1	e
(6)	$e_{aq}^- + BrO_3^- + H_2O$	$\rightarrow BrO_2^\cdot + 2HO^-$	3×10^9	1	a, b, c, d, e
	$HO^\cdot + HO^\cdot$	$\rightarrow H_2O_2$	6×10^9	2	a, b, c, d, e
(11)	$HO^\cdot + Fe(CN)_6^{-4}$	$\rightarrow HO^- + Fe(CN)_6^{-3}$	1×10^{10}	2	b
(17)	$HO^\cdot + Mn(II)$	$\rightarrow HO^- + Mn(III)$	2×10^8	2	d
(13)	$HO^\cdot + \varphi O^-$	$\rightarrow HO^- + \varphi O^\cdot$	4.5×10^9		c
(20)	$HO^\cdot + \varphi OH$	$\rightarrow H_2O + \varphi O^\cdot$	2.1×10^9		e
(18)	$HO^\cdot + \varphi OH$	$\rightarrow \varphi(OH)_2^\cdot$	4.5×10^9		e
(19)	$\varphi(OH)_2^\cdot$	$\rightarrow \varphi O^\cdot + H_2O$	$8.0 \times 10^4\,(sec^{-1})$		e
(14)	$\varphi O^\cdot + \varphi O^\cdot$	$\rightarrow (\varphi O)_2$	3.0×10^8		e
(8)	$HO^\cdot + BrO_2^\cdot$	$\rightarrow BrO_3^- + H^+$	2.0×10^9		a, b, c, d, e
(9)	$HO^\cdot + BrO_3^-$	$\rightarrow HO^- + BrO_3^\cdot$	4×10^6		a, b, c, d, e
(2)	Br_2O_4	$\rightarrow BrO_2^\cdot + BrO_2^\cdot$	$3.1 \times 10^5\,(sec^{-1})$		a, b, c, d, e
(−2)	$BrO_2^\cdot + BrO_2^\cdot$	$\rightarrow Br_2O_4$	6.0×10^9		a, b, c, d, e
(10)	$BrO_2^\cdot + Fe(CN)_6^{-4}$	$\rightarrow BrO_2^- + Fe(CN)_6^{-3}$	1.9×10^9		b
(12)	$BrO_2^\cdot + \varphi O^-$	$\rightarrow BrO_2^- + \varphi O^\cdot$	2.6×10^9		c, e
(15)	$BrO_2^\cdot + Mn(II)$	$\rightarrow BrO_2^- + Mn(III)$	1.5×10^6		d
(16)	$BrO_2^\cdot + \varphi OH$	$\rightarrow BrO_2^- + \varphi O^\cdot$	$\sim 3.0 \times 10^5$		e
(22)	$Br_2O_4 + Mn(II)$	$\rightarrow BrO_2^\cdot + BrO_2^- + Mn(III)$	$\sim 1.0 \times 10^8$		d
(23)	$Br_2O_4 + \varphi OH$	$\rightarrow BrO_2^\cdot + BrO_2^- + \varphi O^\cdot$	$\geq 5.0 \times 10^8$		e

1. Anbar, M., Bambenek, M., Ross, A. B., "Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution I. Hydrated Electron", NSRDS-NBS 43, 1973.

2. Farhataziz, Ross, A. B., "Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions", NSRDS-NBS 59, 1977.

* A reakció sorszáma megegyezik a szövegben levő számmal.

** A szimulációban felhasznált reakció a) redukálószer nem volt jelen; b) a redukálószer $Fe(CN)_6^{4-}$; c) a redukálószer φO^-; d) a redukálószer Mn(II); e) a redukálószer φOH.

sebességi állandókra alapoztuk. K_2 értéket 19 000 M^{-1}-nek vettük. Ha K_2 értéke az alkalmazott kísérleti körülmények mellett akkora lett volna, mint FÖRSTERLING és munkatársaié [28], akkor a $BrO_2^\cdot$ igen nagy hányada Br_2O_4-gyé alakult volna át.

Mivel nem tudtuk kimutatni, hogy a (2) reakció alapján a $BrO_2^\cdot$ koncentrációja megváltozna, úgy véljük, hogy a $BrO_2^\cdot$ dimerizációja nem befolyásolja a $BrO_2^\cdot$ és Mn(II), valamint ΦOH közötti reakcióval kapcsolatos kísérleteinket. A (3) reakció,

$Fe(CN)_6^{4-}$-ot, ill. ΦO^--ot használva redukálószerként, igen gyors és minden komplikáció nélküli. A (3) reakció azonban Mn(II)-vel és fenollal sokkal lassabb és olyan problémák jelentkeztek, amelyek a $BrO_2^\cdot$ dimerizációjából eredhetnek.

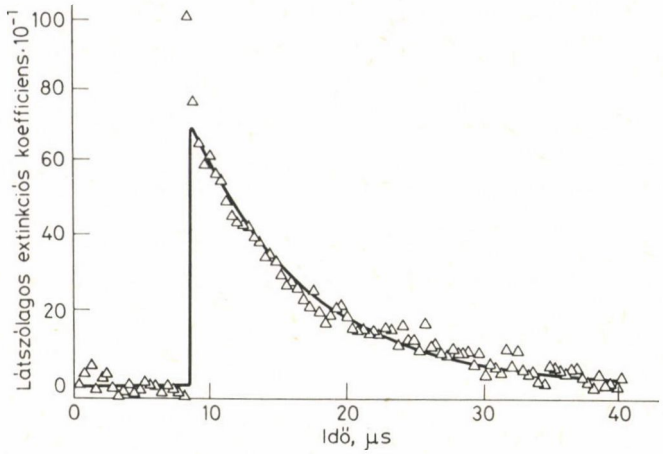
BUXTON és DAINTON [26] a (8) reakciót nem vették figyelembe, mert kísérleteik legnagyobb részét lúgos közegben végezték, ahol elsősorban a (7) reakcióban tűnik el a $BrO_2^\cdot$. Semleges vagy gyengén savas közegben — a mi kísérleti körülményeink között — döntően a (8) reakció szerint fogy el a $BrO_2^\cdot$; Ce(III), amely ilyen körülmények között gyorsan reagál a $HO^\cdot$-val [25b], de a $BrO_2^\cdot$-vel nem, az oldathoz adva kiküszöböli a $BrO_2^\cdot$ 1. ábrán látható lassú bomlását. A szimulációt az 1. ábrán úgy végeztük el, hogy k_8 értékét $2 \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$-nek vettük.

A $BrO_2^\cdot$ gyors redukciója $Fe(CN)_6^{4-}$-tal és ΦO^--dal

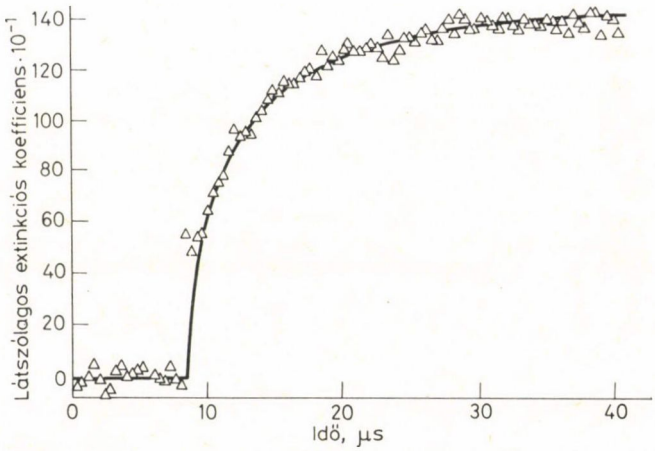
Mindkét ion gyorsan és egyértelműen reagál $BrO_2^\cdot$-dal és a várt terméket adja: a $Fe(CN)_6^{3-}$-ot illetve a fenoxil gyököt ($\Phi O^\cdot$). Először a (10) reakciót tanulmányoztuk [6], mivel az egyenletben szereplő részecskék adszorpciós spektruma jól ismert, a spektrumok egymástól jól elkülönülnek, továbbá a $Fe(CN)_6^{4-}$ és $Fe(CN)_6^{3-}$ sugárkémiája alaposan tanulmányozott [18]. A ferrocianidion nem adszorbeál 400 nm fölött. A $Fe(CN)_6^{3-}$-nak és a $BrO_2^\cdot$-nak jellegtelen elnyelési görbéje 420 nm-nél, illetve 480 nm-nél mutat maximumot és a spektrumok csak kis mértékben fedik át egymást. FÖRSTERLING és munkatársaival [28] megegyezően mi is azt tapasztaltuk, hogy 400 és 500 nm között a BrO_3^--től származó abszorpció nem jelenik meg. A legtöbb impulzus radiolízis kísérletben a bromátkoncentráció $4 \cdot 10^{-3}$ mól/l, a $Fe(CN)_6^{4-}$ koncentráció pedig 10^{-4} mól/l körüli volt. A kísérleteket N_2 gázzal átáramoltatott semleges oldatban végeztük. A $Fe(CN)_6^{4-}$ és a BrO_3^- koncentrációjának a termikus reakció szabott korlátot. Tizenhat kísérletet végeztünk, miközben a $Fe(CN)_6^{4-}$ koncentrációját $6{,}3 \cdot 10^{-5}$ és $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ M között változtattuk. A 2. és 3. ábrán látható, hogy $Fe(CN)_6^{4-}$-ot és BrO_3^--ot tartalmazó rendszerben tipikus impulzus radiolízis kísérlet során hogyan változik időben a 480 nm-nél, ill. 420 nm-nél mért látszólagos extinkciós koefficiens. A $BrO_2^\cdot$ abszorpciója 480 nm-nél csökken, a $Fe(CN)_6^{4-}$ adszorpciója pedig 420 nm-nél növekszik. A 3. ábrán látható extinkciónövekedésért részben a (11) reakció felelős.

$$HO^\cdot + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow HO^- + Fe(CN)_6^{3-} \qquad (11)$$

A 2. és 3. ábra folytonos vonalának szimulációja a k_{10} értékén ($1{,}9 \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$), az 1. táblázat (b) reakcióin az abszorbeáló részecskék valódi extinkciós koefficiensén és az (5) egyenletben feltüntetett radiolízis hozamértékeken alapul. A szimuláció során csak a k_{10} értékét változtattuk és a kapott értékkel reprodukálni lehetett, mind az extinkció növekedést, mind a csökkenést. A vizsgált koncentrációtartományban nem tapasztaltuk az adatok egyirányú változását. A szimulációt ugyanazokra a paraméterekre alapoztuk, amelyek kvantitative reprodukálták a N_2O-dal átáramoltatott oldatban



2. ábra. A $BrO_2^{\cdot}$ látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változása 480 nm-nél. Az impulzus radiolízisnek alávetett semleges, N_2 gázzal telített oldat összetétele: $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $6{,}29 \cdot 10^{-5}$ mól/l $Fe(CN)_6^{4-}$. A kísérleti adatokat Δ-val jelöltük; a folytonos vonal az 1. táblázat b) reakcióira alapozott szimuláció eredménye



3. ábra. A $Fe(CN)_6^{4-}$ látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változása 420 nm-nél. Az impulzus radiolízisnek alávetett semleges, N_2 gázzal telített ioldat összetétele: $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $6{,}29 \cdot 10^{-5}$ mól/l $Fe(CN)_6^{4-}$. A kísérleti adatokat Δ-val jelöltük, a folytonos vonal az 1. táblázat b) reakcióira alapozott szimuláció eredménye

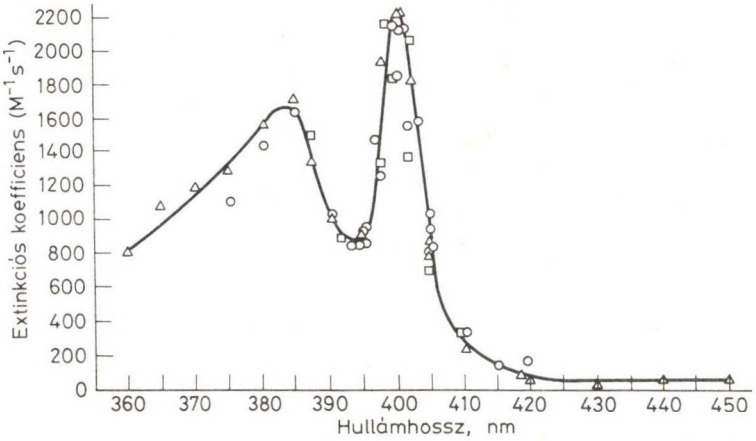
végzett kísérleteket, amelyek során az e_{aq}^--t $^{\cdot}OH$-vá alakítottuk át és így a (10) reakciót teljesen ki lehetett küszöbölni. Ezen kísérletek során több reakció egyidejű végbemenetelét nem tapasztaltuk. A $BrO_2^{\cdot}$ a (10) reakcióban fogyott el. A (12) reakciót is gyorsnak és egyszerűnek találtuk.

$$BrO_2^{\cdot} + \Phi O^- \rightarrow BrO_2^- + \Phi O^{\cdot} \qquad (12)$$

A $\Phi O^{\cdot}$ spektrumát úgy határoztuk meg, hogy a N_2O-dal átáramoltatott pH = 12-es ΦO^--ionokat tartalmazó oldatok impulzus radiolízisnek vetettük alá. Ilyen körülmények között az e_{aq}^- teljes mennyisége $^{\cdot}OH$-vá alakul át és a (13) reakció szerint $\Phi O^{\cdot}$ képződik.

$$^{\cdot}OH + \Phi O^- \rightarrow OH^- + \Phi O^{\cdot} \qquad (13)$$

A $\Phi O^{\cdot}$ spektrumát, amely jól egyezik a LAND és EBERT [32] által közölt spektrummal, a 4. ábrán mutatjuk be. A $BrO_2^{\cdot}$ és a $\Phi O \cdot$ spektruma kissé átfedi egymást. A (12)

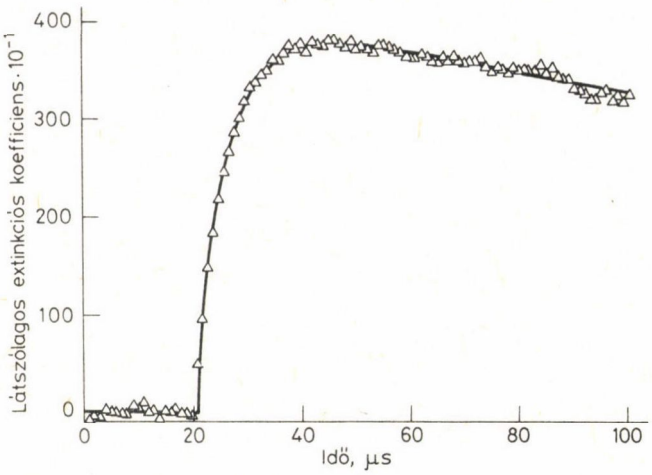


4. ábra. A $\Phi O^{\cdot}$ spektruma. A ○-rel jelölt mérési pontokat $2{,}66 \cdot 10^{-4}$ mól/l ΦOH N_2O-dal telített pH = 12-es oldatának impulzus radiolízise során kaptuk. Ezt tekintettük a $\Phi O^{\cdot}$ valódi spektrumának. A △-gel jelölt mérési pontokat $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ mól/l ΦO^- N_2 gázzal telített pH = 12-es oldatának impulzus radiolízise során kaptuk. Lásd 12. reakció. A □-gel jelölt mérési pontokat $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $5{,}46 \cdot 10^{-3}$ mól/l ΦOH N_2 gázzal telített semleges oldatának impulzus radiolízise során kaptuk. Lásd 16. reakció

reakcióval kapcsolatos kísérleteket N_2-vel átáramoltatott oldatban végeztük, a pH-t KOH-dal 12-re állítottuk be és a BrO_3^- koncentrációja $4 \cdot 10^{-3}$ M volt. Tizennyolc kísérletet végeztünk és a ΦO^- koncentrációját $4{,}7 \cdot 10^{-5}$ és $1{,}78 \cdot 10^{-4}$ mól/l között változtattuk. A 4. ábrán látható, hogy a képződött termék spektruma jól egyezik a $\Phi O^{\cdot}$ spektrumával; az 5. ábrán pedig a $\Phi O^{\cdot}$ gyök 402 nm-nél mért elnyelésének időbeli növekedését tüntettük fel. Az 5. ábrán hosszabb idő után látható csökkenés valószínűleg a (14) reakciónak tulajdonítható.

$$\Phi O^{\cdot} + \Phi O^{\cdot} \rightarrow (\Phi O)_2 \qquad (14)$$

Az 5. ábra folytonos vonalának szimulációját a $k_{14} = 3 \cdot 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$ és $k_{12} = 2{,}6 \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ állandókra, az 1. táblázat (c) reakcióira, valamennyi jelenlevő



5. ábra. A $\Phi O^{\cdot}$ látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változása 402 nm-nél. Az impulzus radiolízisnek alávetett, N_2 gázzal telített, pH = 12-es oldat összetétele: $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $4{,}70 \cdot 10^{-5}$ mól/l ΦO^-. A kísérleti adatokat Δ-val jelöltük, a folytonos vonal az 1. táblázat c) reakcióira alapozott szimuláció eredménye

részecske valódi extinkciós koefficiensére és az (5) reakcióban feltüntetett radioanalízis hozamértékekre alapoztuk. Bár ezekben a szimulációkban két változtatható paraméter volt, a k_{12} és k_{14}, a két reakció különböző idő eltelte után vált fontossá és ezért hatásukat jól szét lehetett választani. A fenti sebességi állandó értékek jól visszaadják valamennyi görbe növekedését és csökkenését és a tanulmányozott koncentrációtartományban egyik sebességi állandó értékében sem tapasztaltunk egyirányú változást. Hasonlóan a $Fe(CN)_6^{4-}$-dal végzett kísérletekhez itt sem tapasztaltuk egyéb reakciók végbemenetelét.

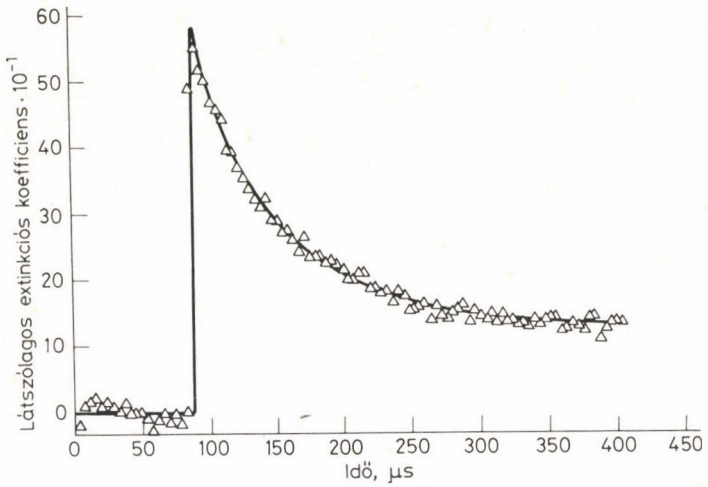
A $BrO_2^{\cdot}$ lassú redukciója Mn(II)-vel és ΦOH-val

A (15) és (16) reakciók lényegesen kisebb sebességgel játszódnak le és bonyolultabbak, mint a (10) és (12) reakciók:

$$BrO_2^{\cdot} + Mn(II) \rightarrow BrO_2^- + Mn(II) \qquad (15)$$

$$BrO_2^{\cdot} + \Phi OH \rightarrow BrO_2^- + \Phi O^{\cdot} \qquad (16)$$

Először a (15) reakciót ismertetjük. A $BrO_2^{\cdot}$ és a Mn(III) abszorpciós spektrumának maximuma 480 nm körül van, a $BrO_2^{\cdot}$ extinkciós koefficiense azonban kb. tízszerese Mn(III)-énak [30]. A 6. ábrán olyan kísérletet mutatunk be, amelyben a Mn(II) volt a redukálószer. A $BrO_2^{\cdot}$ 480 nm-nél mért elnyelése csökken a Mn(III)-nak tulajdonítható értékig. A 6. ábra eredményeit az egyik legnagyobb Mn(II)-koncentrációnál kaptuk, mégis ezen ábra időtengelye 5 — 10-szer hosszabb, mint a 2., 3. és 5. ábráké. A kísérlet viszonylag hosszú időtartama miatt azt vártuk, hogy egyértelműbb eredményt

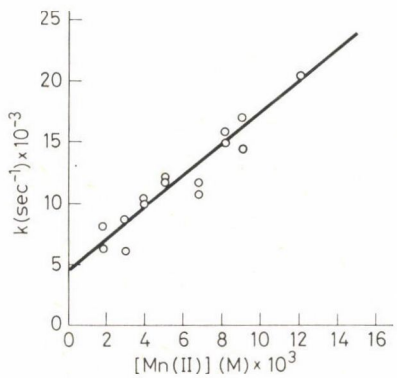


6. ábra. A $BrO_2^{\cdot}$ látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változása 480 nm-nél. Az impulzus radiolízisnek alávetett, N_2 gázzal telített semleges oldat összetétele: $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $8{,}13 \cdot 10^{-3}$ mól/l Mn(II). A kísérleti adatokat Δ-val jelöltük; a folytonos vonal az 1. táblázat d) reakcióira alapozott szimuláció eredménye

kapunk, mint a $Fe(CN)_6^{4-}$ $^{\cdot s}\Phi O^-$ esetében, mivel a (17) reakcióban a radiolízis során termelődött $^{\cdot}OH$ szinte teljes mennyisége elfogy, mielőtt a (15) reakció számottevő mértékben végbemenne.

$$^{\cdot}OH + Mn(II) \rightarrow OH^- + Mn(III) \qquad (17)$$

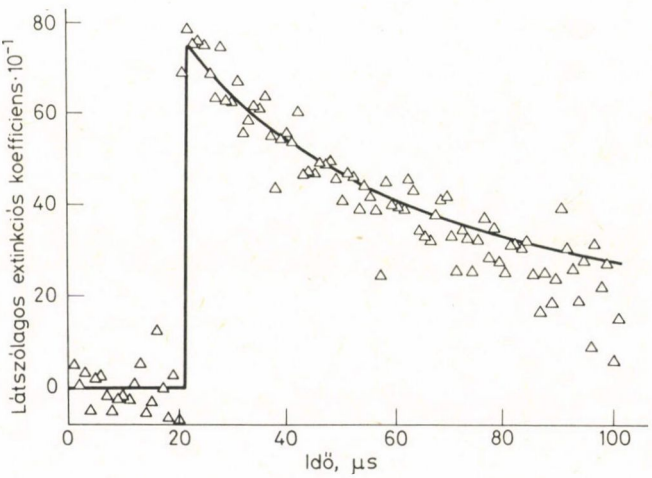
Ennek következtében csak $BrO_2^{\cdot}$ és Mn(II) kell hogy jelen legyen a kísérletek során. Ez az elképzelés azonban nem valósult meg. Tizenöt kísérletet végeztünk Mn(II)-vel $1{,}86 \cdot 10^{-3} - 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ mól/l koncentrációtartományban. A 7. ábrán a $BrO^{\cdot}$ kon-



7. ábra. A $BrO_2^{\cdot}$, Mn(II) jelenlétében 480 nm-nél mért, látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változásából számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandó függése a Mn(II) koncentrációtól

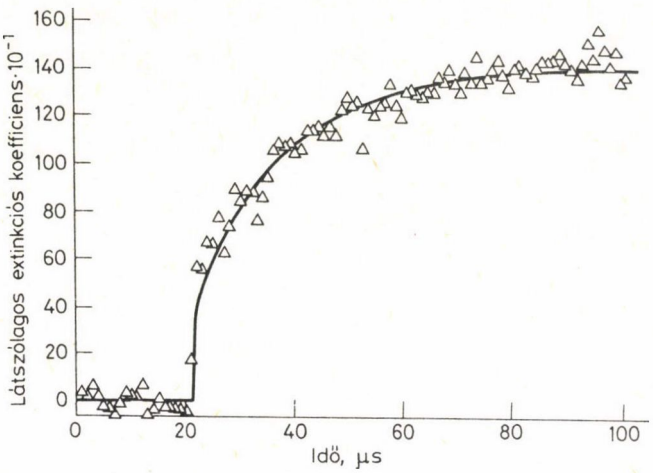
centrációjának csökkenéséből számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandót tüntettük fel a Mn(II)-koncentráció függvényében. A pszeudo-elsőrendű sebességi állandó a Mn(II) koncentrációval lineárisan változik, az egyenesnek azonban tengelymetszete van, ami arra utal, hogy a $BrO_2^{\cdot}$ két elemi lépésben tűnik el: részben a (15) reakció fogyasztja a $BrO_2^{\cdot}$-ot, részben egy másik folyamat, amely Mn(II)-re nézve kisebb, mint elsőrendű. A reakció során keletkezett Mn(III) mennyisége alapján arra következtethetünk, hogy mindkét folyamat a (15) reakció sztöchiometriája szerint játszódik le. Valamennyi Mn(II)-vel végzett kísérlet numerikusan szimulálható a (15) reakció alapján, mivel ez az egyetlen reakció, amelyben a Mn(II) redukálja a $BrO_2^{\cdot}$-ot. A szimulációban kapott k_{15} értékek azonban a Mn(II) koncentrációjának növekedésével lineárisan csökkentek.

A Mn(II) esetében tapasztalt és a 7. ábrán bemutatott jelenséget a ΦOH-val való kísérletek elvégzése után meg tudtuk magyarázni. Ezen kísérletek során azt tapasztaltuk, hogy a $BrO_2^{\cdot}$ koncentrációjának csökkenése nem függ a ΦOH koncentrációjától, bár a folyamat sztöchiometriája a (16) szerinti. Egy, a ΦO· spektrumát mutató részecske ugyanolyan sebességgel keletkezett, mint amilyen sebességgel a $BrO_2^{\cdot}$ eltűnt az oldatból. A 8. és 9. ábrán a legkisebb ($5{,}69 \cdot 10^{-3}$ mól/l) és a

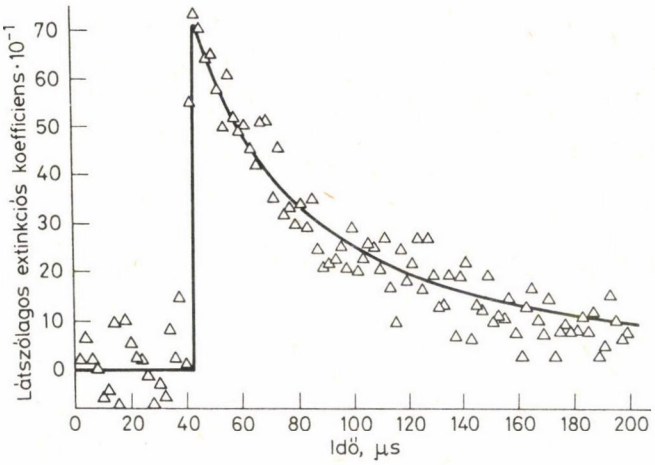


8. ábra. A $BrO_2^{\cdot}$ látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változása 480 nm-nél. Az impulzus radiolízisnek alávetett, N_2 gázzal telített semleges oldat összetétele: $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $5{,}69 \cdot 10^{-3}$ mól/l ΦOH. A kísérleti adatokat Δ-val jelöltük; a folytonos vonal az 1. táblázat e) reakcióira alapozott szimuláció eredménye

10. és 11. ábrán a legnagyobb ($1{,}88 \cdot 10^{-2}$ mól/l) ΦOH koncentráció esetében kapott eredményeket tüntettük fel. A 8. és 10. ábra a $BrO_2^{\cdot}$ abszorpciójának 480 nm-nél bekövetkező csökkenését, míg a 9. és 11. a ΦO· adszorpciójának 402 nm-nél fellépő növekedését mutatja be. Bár a ΦOH koncentrációja a két kísérletben jelentősen



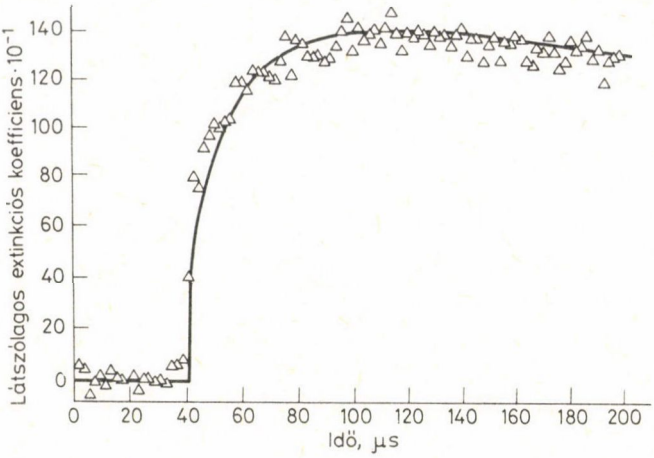
9. ábra. A $\Phi O^{\cdot}$ látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változása 402 nm-nél. Az impulzus radiolízisnek alávetett, N_2 gázzal telített semleges oldat összetétele: $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $5{,}69 \cdot 10^{-3}$ mól/l ΦOH. A kísérleti adatokat Δ-val jelöltük; a folytonos vonal az 1. táblázat e) reakcióira alapozott szimuláció eredménye



10. ábra. A $BrO_2^{\cdot}$ látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változása 480 nm-nél. Az impulzus radiolízisnek alávetett, N_2 gázzal telített semleges oldat összetétele: $8{,}12 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $1{,}88 \cdot 10^{-2}$ mól/l ΦOH. A kísérleti adatokat Δ-val jelöltük; a folytonos vonal az 1. táblázat e) reakcióira alapozott szimuláció eredménye

különböző a pszeudo-elsőrendű sebességi állando gyakorlatilag nem változik, $\sim 1{,}65 \cdot 10^4\ s^{-1}$.

A ΦOH-val végzett kísérletek eredményeit sokkal nehezebb megmagyarázni, mint a Mn(II)-vel végzetteket, mivel a radiolízis során termelődött $^{\cdot}OH$ és a ΦOH



11. ábra. A $\Phi O^{\cdot}$ látszólagos extinkciós koefficiensének időbeli változása 402 nm-nél. Az impulzus radiolizisnek alávetett, N_2 gázzal telített semleges oldat összetétele: $8{,}12 \cdot 10^{-3}$ mól/l BrO_3^- és $1{,}88 \cdot 10^{-2}$ mól/l ΦOH. A kísérleti adatokat Δ-val jelöltük; a folytonos vonal az 1. táblázat e) reakcióira alapozott szimuláció eredménye

közötti reakció meglehetősen összetett. Ebből egyben az is következik, hogy a $\Phi O^{\cdot}$ képződési görbéje (9. és 11. ábra) nehezebben értelmezhető, mint a $BrO_2^{\cdot}$ eltünési görbéje (8. és 10. ábra). Megvizsgáltuk a radiolitikusan termelődött $^{\cdot}OH$ és ΦOH reakcióját azon a pH-n, dózisnál és ΦOH-koncentrációnál, amelyet a $BrO_2^{\cdot}$ redukciós kísérletek során alkalmaztunk. Eredményeink nagy része megegyezik a LAND és EBERT [32] eredményeivel. A képződött $^{\cdot}OH$ több, mint a fele a (18) reakció szerint reagál a ΦOH-val és dihidroxi-ciklohexadienil-gyök [$\Phi(OH)_2^{\cdot}$] keletkezik, amely (19) szerint dehidratálódva $\Phi O^{\cdot}$-gyököt ad.

$$\Phi OH + HO^{\cdot} \rightarrow \Phi(HO)_2^{\cdot} \tag{18}$$

$$\Phi(HO)_2^{\cdot} \rightarrow \Phi O^{\cdot} + H_2O \tag{19}$$

A $\Phi(HO)_2^{\cdot}$ spektrumának maximuma 330 nm-nél jelenik meg és nem fedi át a $\Phi O^{\cdot}$ és a $BrO_2^{\cdot}$ spektrumát. LAND és EBERT eredményeivel ellentétben azt találtuk, hogy a ΦOH jelentős mennyisége közvetlen H-atom-elvonással alakul át a $\Phi O^{\cdot}$ gyökké a (20) reakció szerint.

$$HO^{\cdot}\Phi OH \rightarrow \Phi O^{\cdot} + H_2O \tag{20}$$

A (18)—(20) reakciók sebességi állandóit (lásd 1. táblázat) csak ΦOH-t tartalmazó N_2O-vel telített oldatban határoztuk meg és ezek elég jól egyeznek LAND és EBERT [32] adataival. Ezeket a sebességi állandókat használtuk fel a BrO_3^--ot és ΦOH-t tartalmazó kísérletek szimulációjánál.

A $BrO_2^{\cdot}$ Mn(II)-vel és ΦOH-val való redukciója a (15) és (16) reakció sztöchiometriája szerint játszódik le és a sebességmeghatározó lépésben nem szerepel a

redukálószer. Mivel ez nem a redukálószerre jellemző, feltételeztük, hogy ebben a $BrO_2^{\cdot}$-nek van szerepe.

Kézenfekvő magyarázatnak látszik, hogy a (21) reakció megy végbe:

$$BrO_2^{\cdot} + BrO_3^- \rightarrow BrO_3^{\cdot} + BrO_2^- \qquad (21)$$

és a keletkező $BrO_3^{\cdot}$-gyök a redukálószer hatására gyorsan átalakul BrO_3^--tá. A $BrO_3^{\cdot}$ elektronaffinitása azonban lényegesen nagyobb, mint a $BrO_2^{\cdot}$-gyöké, továbbá a $BrO_2^{\cdot}$ eltűnésének sebessége a ΦOH-t és Mn(II)-t tartalmazó kísérletekben nem függ a BrO_3^--koncentrációtól. Pl. a 8. és 9. ábrán a BrO_3^--koncentráció $4{,}19 \cdot 10^{-3}$ mól/l, a 10. és 11. ábrán bemutatott kísérletekben $8{,}12 \cdot 10^{-3}$ mól/l, az elsőrendű sebességi állandó, amit a $BrO_2^{\cdot}$ eltűnés sebességéből számítottunk, lényegében változatlan. Az eredményeket csak úgy tudjuk megmagyarázni, ha feltételezzük, hogy a (−2) reakcióban keletkező Br_2O_4 reagál a redukálószerrel [(22) és (23) reakció].

$$Br_2O_4 + Mn(II) \rightarrow BrO_2^- + BrO_2^{\cdot} + Mn(III) \qquad (22)$$

$$Br_2O_4 + \Phi OH \rightarrow HBrO_2 + BrO_2^{\cdot} + \Phi O^{\cdot} \qquad (23)$$

Ha a (23) reakció gyorsabb, mint a (−2) reakció, akkor a $BrO_2^{\cdot}$ dimerizációja a sebességmeghatározó lépés, tehát a $BrO_2^{\cdot}$ redukciójának sebessége független a ΦOH koncentrációjától. A Mn(II)-vel való reakció egy közbenső esetnek tekintendő. A (22) és (23) reakció numerikus szimulációjával a $BrO_2^{\cdot}$ és ΦOH illetve Mn(II) között lejátszódó valamennyi kísérletünket reprodukálni tudtuk. A 7., 8., 9., 10. és 11. ábrán a folytonos vonalak ilyen szimulációk eredményei. A szimulációkból kapott sebességi állandók a redukálószer koncentrációjának változásával nem mutattak egyirányú változást. A sebességi állandók a következők: $k_2 = 6{,}5 \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$, $k_{15} = 1{,}5 \cdot 10^6\ M^{-1}\ s^{-1}$, $k_{22} = 1 \cdot 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$, $k_{16} = 3 \cdot 10^5\ M^{-1}\ s^{-1}$ és $k_{23} = 5 \cdot 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$. Valamennyi sebességi állandó értéke függ k_2-től. A k_{-2} szimuláció útján kapott értéke kb. négyszerese a BUXTON és DAINTON [26] által közölt értéknek. Nem magától értetődő, hogy a Mn(II) és a ΦOH miért tudja gyorsabban redukálni a Br_2O_4-et, mint a $BrO_2^{\cdot}$-t. A javasolt mechanizmus végleges tisztázásához meg kell határozni, hogy a $BrO_2^{\cdot}$ eltűnésének sebessége a ΦOH-os reakcióban hányad rendű $BrO_2^{\cdot}$-ra nézve. Ha a (−2) reakció a sebességmeghatározó, $BrO_2^{\cdot}$-re nézve másodrendet kell kapnunk. Mivel a mérési adatok pontatlansága elég nagy, különösen a reakció vége felé, amikor már nagyon kicsi a $BrO_2^{\cdot}$ koncentráció, a $BrO_2^{\cdot}$ reakciórendjét nem tudjuk egyértelműen meghatározni. Mind az első-, mind a másodrend szerinti ábrázolás egyenest ad. A $BrO_2^{\cdot}$ koncentrációját tágabb határok között, kísérleti okok miatt, nem tudtuk változtatni.

Következtetések

Bár a (15) és (16) reakció pontos mechanizmusát nem sikerült tisztázni, munkánk eredeti célkitűzését sikerült megvalósítanunk. Közvetlen mérésekkel igazoltuk, hogy a Mn(II) és ΦOH redukálja a $BrO_2^{\cdot}$-t és ennek során Mn(III), illetve ΦO· keletkezik. Ezen reakciók sebessége kb. megegyezik azzal az értékkel, amelyet a katalizált Belousov—Zhabotinsky [13] valamint a ΦOH-t tartalmazó nem-katalizált bromátoszcillátorok [16] esetében a szimuláció során felvettünk. Szükségesnek tartjuk megjegyezni, hogy az itt közölt eredmények semleges közegre vonatkoznak, ugyanakkor a bromátoszcillátorok savas közegben működnek.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A jelen közleményben leírt kutatást az „Office of Basic Energy Sciences of the Department of Energy" és a „National Science Foundation" támogatta. Köszönetet mondunk a Montana-i Egyetem Számítóközpontjának a gépidőért és J. BARR professzornak a technikai segítségért.

Összefoglalás

A $BrO_2^{\cdot}$-gyök $Fe(CN)_6^{4-}$-dal, fenoxidionnal és Mn(II)-ionnal való egyelektronos redukcióját tanulmányoztuk. A $BrO_2^{\cdot}$-gyököt BrO_3^- vizes oldatának impulzus radiolízisével állítottuk elő. Valamennyi kísérletünket pH 6 és 12 között végeztük. A $BrO_2^{\cdot}$ $Fe(CN)_6^{4-}$-dal, illetve fenoxidionnal való redukciója során $Fe(CN)_6^{3-}$, illetve fenoxilgyök keletkezik. A sebességi állandók: $(1{,}9 \pm 0{,}1) \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$, illetve $(2{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$. A $BrO_2^{\cdot}$ Mn(II)-vel, illetve fenollal való redukciója összetett folyamat és az eredmények alapján fel kell tételezni, hogy a reakcióban a $BrO_2^{\cdot}$ dimérje, a Br_2O_4 is szerepet játszik. A reakció pontos mechanizmusát nem ismerjük, de azt megállapítottuk, hogy a reakcióban Mn(III), illetve fenoxilgyök keletkezik.

Summary

The one-electron reduction of the $BrO_2^{\cdot}$-radical by means of $Fe(CN)_6^{4-}$, by phenoxide ions and Mn(II) ions was studied. The $BrO_2^{\cdot}$-radical was produced by the impulse radiolysis of an aqueous solution of BrO_3^-. All experiments were carried out at pH values between 6 and 12. In the course of the reduction of $BrO_2^{\cdot}$ with $Fe(CN)_6^{4-}$ and phenoxide ion, respectively, $Fe(CN)_6^{3-}$ and phenoxyl radical, respectively. The rate constants are: $(1{,}9 \pm 0{,}1) \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ and $(2{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$, respectively. The reduction of $BrO_2^{\cdot}$ by Mn(II) and phenol, respectively, is a complex process, and on the basis of the results it must be assumed that the dimer of $BrO_2^{\cdot}$ the Br_2O_4 is playing also a role in this reaction. Though the precise mechanism of the reaction is not known, it could be stated that Mn(III) and phenoxyl radical, respectively is formed in the reaction.

IRODALOM

1. Radiation Laboratory, University of Notre Dame
2. Department of Chemistry, University of Montana
3. Jelenlegi cím: Travenol Co., Chicago, Illinois
4. Jelenlegi cím: Department of Chemistry, Washington State University, Pullman, Washington 99164
5. NOYES, R. M., FIELD, R. J., THOMPSON, R. C., J. Am. Chem. Soc., *93*, 7315 (1971)
6. 6. THOMPSON, R. C., J. Am. Chem. Soc., *93*, 7315 (1971)

7. KŐRÖS, E., BURGER, M., KIS, A., React. Kin. Catal. Lett., *1*, 475 (1974)
8. DEMAS, J. N., DIEMENTE, D., J. Chem. Ed., *50*, 357 (1973)
9. NOYES, R. M., J. Am. Chem. Soc., *102*, 4644 (1980)
10. BIRK, J. P., KOZUB, S. G., Inorg. Chem., *12*, 2450 (1973)
11. BARKIN, S., BIXON, M., NOYES, R. M., BAR-ELI, K., Intl. J. Chem. Kin., *11*, 841 (1977)
12. FIELD, R. J., KŐRÖS, E., NOYES, R. M., J. Am. Chem. Soc., *94*, 8649 (1972)
13. EDELSON, D., NOYES, R. M., FIELD, R. J., Intl. J. Chem. Kin. *11*, 155 (1979)
14. FIELD, R. J., „Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives", Vol. 4, Eds. H. Eyring and D. Henderson, Academic Press, New York, 1978, Chapter 2
15. ORBÁN, M., KŐRÖS, E., NOYES, R. M., J. Phys. Chem., *83*, 212 (1979)
16. HERBINE, P., FIELD, R. J., J. Phys. Chem., *84*, 1330 (1980)
17. ORBÁN, M., KŐRÖS, E., J. Phys. Chem., *83*, 212 (1979)
18. WALTZ, W. L., AKHTAR, S. S., EAGER, R. L., Can. J. Chem., *51*, 2525 (1973)
19. GRAZIANI, K. R., HUDSON, J. L., SCHMITZ, R. A., The Chem. Eng. J., *12*, 9 (1976)
20. HUG, G., „Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transients in Aqueous Solution", NSRDS—NBS, 1981
21. (a) PATTERSON, L. K., LILLIE, J., Int. J. Radiat. Phys. Chem., *6*, 129 (1974), (b) SCHULER, R. H., NETA, P., ZEMEL, H., FESSENDEN, R. W., J. Am. Chem. Soc., *98*, 3825 (1976)
22. „Symposium on Reaction Mechanisms, Models and Computers", J. Phys. Chem., *25* (1977)
23. MOORE, W. J., „Physical Chemistry", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1972, p. 281
24. HINDMARSH, A. C., „Gear: Ordinary Differential Equation Solver", Technical Report No. UCID-3001, Rev. 2, Lawrence Livermore Laboratory, 1972, based upon Gear, C. W., Comm. ACM., *14*, 185 (1971)
25. (a) ANBAR, M., BAMBENEK, M., ROSS, A. G., „Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution I. Hydrated Electron", NSRDS—NBS 43, 1973, (b) FARHATAZIZ, ROSS, A. B., „Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions" NSRDS—NBS 59, 1977
26. BUXTON, G. V., DAINTON, F. S., Proc. Roy. Soc., *A304*, 427 (1968)
27. FÖRSTERLING, H. D., LAMBREZ, H., SCHREIBER, H., Z. Naturforsch. *35a*, 329 (1980)
28. FÖRSTERLING, H. D., LAMBREZ, H., SCHREIBER, H., Z. Naturforsch. *35a*, 1354 (1980)
29. BARAT, F., GILLES, L., HICKEL, B., J. Phys. Chem., *76*, 302 (1972)
30. DAVIES, G., KIRSCHENBAUM, L., KUSTIN, K., Inorg. Chem., *7*, 146 (1968)
31. DRAGONIC, I. G., DRAGONIC, Z. D., „The Radiation Chemistry of Water", Academic Press, New York, 1971
32. LAND, E. J., EBERT, M., Trans. Far. Soc., *63*, (1967)

Fordította:
KŐRÖS ENDRE

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 251—264

SZINTÉZIS-STRATÉGIA A FOTOKEMOTERÁPIÁBAN*

Prof. Dr. Heinrich Wamhoff

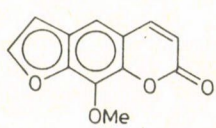
(Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich Wilhelms Universität, Bonn, Bundesrepublik Deutschland).

Érkezett: 1982. május 11-én

A fotokemoterápia története, fejlődése és alapjai

Az utóbbi száz év folyamán vegyészek, molekulabiológusok és dermatológusok intenzív kutatómunkája nyomán az epidermis számos, különféle megbetegedésének gyógyítására egy újfajta gyógymód fejlődött ki: a *fotokemoterápia* [1—3].

Abdel Monem El Mofty egyiptomi bőrgyógyász 1974-ben megfigyelte, hogy egy, a Nílus mentén vadon termő növény (Ammis majus Linn.) magjainak leve napfény segítségével bizonyos kozmetikai pigmentáció-zavarokat, amilyen például a vitiligo, képes meggyógyítani [4]. 1974-ben jelent meg Parrish első munkája [5], amely arról számol be, hogy a 8-metoxipsoralen nevű drog (**1**),** ha beadását UV-besugárzásos kezelés követi a psoriasis egy újfajta gyógyítását teszi lehetővé.



1

A növénymagokból származó **1** fényszenzibilizáció hatását az élő emberi sejtekre az egyiptomiak már 2000 éve ismerték.

Eme új gyógyítási mód előfeltételei tehát: 1. a fény, 2. valamilyen fotokémiailag aktív anyag (fotoszenzibilizátor) és 3. az emberi sejtek. A „klasszikus" növényi eredetű **1** modellvegyület tulajdonképpen két terminális π-elektronrendszert magába foglaló bikromofor, amely elektrongerjesztés hatására fotoindukált (2+2)-cikloaddíciókra hajlamos.

*Az MTA Szerves Kémiai Bizottsága és Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottsága rendezésében, 1981. október 12-én tartott, „Erwartete und überraschende Resultate mit bekannten und neuartigen heterocyklischen Cyklophilen" című előadás anyagából összeállítva.

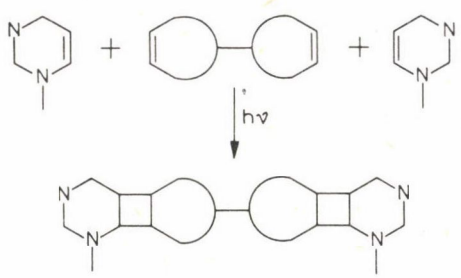
**Gyógyászati elnevezése „Methoxsalen", „Trioxasalen", kereskedelmi nevei: Meloxin^R, Oxsoralen^R, Meladin^R.

És valóban, ezek a furo[3,2 g]kumarinok $\lambda = 365$ nm-es UV-fénnyel besugározva nemcsak dimerizálnak egymással [6], hanem pirimidin-bázisokkal bifunkciós reagensekként reakcióba lépnek, oly módon, hogy a psoralen két reaktív kettőskötésrendszerének (2 + 2)-fotocikoaddíciójával a hélixen belül két DNA-láncot összekapcsolnak [7—9]. Bár e fotokapcsolás molekulabiológia folyamatát minden részletében még nem tisztázták, az mégis nagyon valószínű, hogy ezzel a fotokémiai beavatkozással az epidermisbeli DNA-szintézis, s ezzel a sejtmegoszlás az emberi bőrszövetben befolyásolható, sőt a szintézis folyamata gátolható is [10].

Közelebbről megvizsgálva ezt a DNA/RNA hélixen belül lezajló összekapcsolódást legalább két „fotoreagens" partner azonosítható:

1. nukleinbázis ... pirimidin
2. valamilyen bikromofor molekula.

Annak a feltétele, hogy valamilyen fotoreakció egyáltalán végbemehessen, legalább egy gerjeszthető π-elektronrendszer jelenléte a pirimidinben és két további π-centrum előfordulása a bikromofor molekulában. Ekként valamely (π^2 s + π^2 s)-cikloaddíció [11] esetére a következő, erősen leegyszerűsített reakcióút tételezhető fel:



A bifunkciós psoralenek és a DNA közötti fotoreakcióra vonatkozó részletesebb ismeretek — ezen túl — kulcsfontosságú bepillantást engedhetnek a nukleinsavak szekunder szerkezetébe [12].

A psoralen és DNA fotoreakciójának mechanizmusára a következő lehetőségek mérlegelendők [13]:

1. A fotoreagens befogása a DNA/RNA heléxbe: $P + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} PS$
2. Kovalens addukt-képződés: $PS + h\nu \xrightarrow{k_2} A$
3. A szabad psoralen fotobomlási reakciója: $P + h\nu \xrightarrow{k_3} B$

ahol P: psoralen, S: kapcsolódási hely a DNA/RNA-ban, PS a psoralen és a DNA/RNA nem kovalens zárványkomplexe, A: a nukleinsav adduktja: B: fotobomlás terméke (pl. dimer).

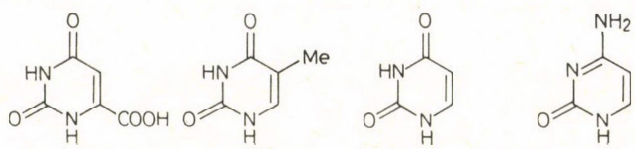
Az 1. esetben a kötőhelyek száma a bázispárok koncentrációjával arányos. A 2. mechanizmus esetén a fotóreakció hullámhossz-függő és a k_2 sebességi állandó nagysága az elektrongerjesztés függvénye. A 3. út k_3 állandója a besugárzó fény hullámhosszától és a reakcióban részt vevő psoralen kémiai szerkezetétől függ. Feltételezik — bár ez nincs bizonyítva — hogy a DNA hélix által már megkötött (befogott) psoralen-molekulák nem lépnek fotoreakcióba.

A proteinek és nukleinsavak más fotokémiai összekapcsolódásai is ismeretesek [14, 15], azonban ezek a nuklein—protein-komplexek természetesen sokkal bonyolultabb szerkezetűek és így a fotoreakciók tanulmányozásához modellként nemigen alkalmasak.

A pirimidinek fotokémiája

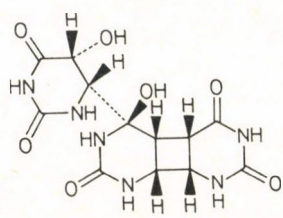
Az alkalmasan szubsztituált pirimidinek (amelyek, módosított formában a nukleinsavak építőelemei) fotoreaktivitásáról számos munka, összefoglaló, áttekintő dolgozat és monográfia jelent meg [16—21].

Megkülönböztetendők egyrészt a pirimidin-magok közötti reakciók pl. (dimerizációk, dinukleotid-reakciók), másrészt a pirimidinek és a ciklofil molekulák között lejátszódó reakciók.



2 3 4 5

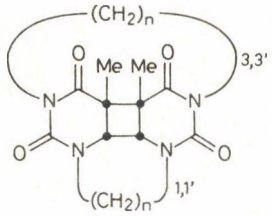
Alapvető és intenzíven tanulmányozott reakció természetesen a dimerizáció, oldatban és szilárd mátrixban (pl. jégmátrixban) [22—24]. Mind a négy, elvileg lehetséges izomer ciklobután-fotodimer *(cisz-szin*, **2**: *transz-szin*, **3**, *cisz-anti*, **4** és *transz-anti*, **5**) képződése lehetséges és a timin esetében ezeket izolálták is. Emellett, egy további timin addíciójával (oxetánon át) trimer (**6**) is keletkezik [25, 26].



6

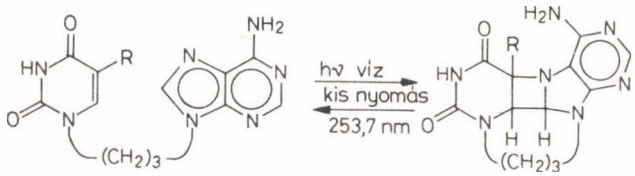
Ha a két pirimidin gyűrű dinukleotid-szerűen, egy elegendően hosszú szénlánccal kapcsolódik egymáshoz (pl. 1,1′-, ill. 3,3′-bisz-timin), akkor (2+2)-cikloaddíció is bekövetkezik (**7**). Sztereokémiai okokból — ti. az így keletkező félkalickaszerű

termékben esetleg fellépő gyűrűfeszülés miatt — a termék térszerkezete (a gyűrűanellálás) eleve adott [27, 28].



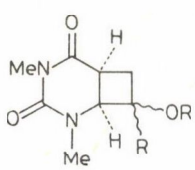
7

Egy hullámhossz-függő, reverzibilis pirimidin-purin-dinukleotid fotociklizációt, amely még egy C=N kettőskötésen végbemenő addíciót is magába foglal, a 2. képletábra szemléltet [29]:



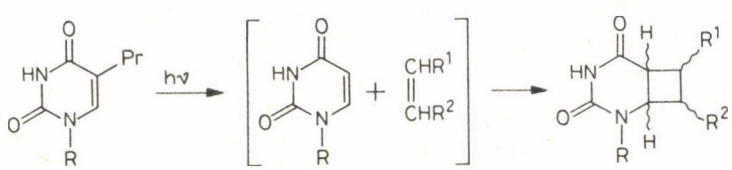
A „lerövidített" (T. Y. SHEN) dinukleotidok fotokémiájáról vizes oldatban ugyancsak olvashatunk az irodalomban [30].

Amíg a fenti reakciók a nukleinsavak heteroaromás magjának alapvető hajlamát tükrözik a fotocikloaddíciókra, az alábbi, más ciklofil molekulákkal végbemenő fotoreakciók a jelen dolgozat témája szempontjából központi jelentőségűek. Viniléterek aceton-szenzibilizált addíciója a dimetil-uracilra és at 5-fluor-uracilra *regio* specifikus (2+2)-cikloadduktokhoz (**8**) vezet [31, 32]

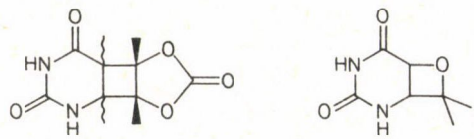


8

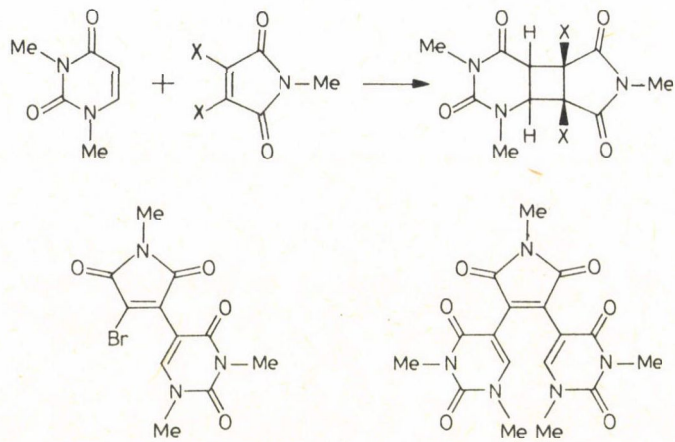
Ezt a cikloaddíciót sikerült továbbá 5-alkil-szubsztituált pirimidinekkel és nukleozidokkal is megvalósítani *Norrish*-II-típusú hasadással („dezalkiláló cikloaddíció") vagy az etilacetát *Norrish*-II-típusú hasadásával (etilénre és ecetsavra) képződő intermediereken át (3. képletábra) [33—35]:



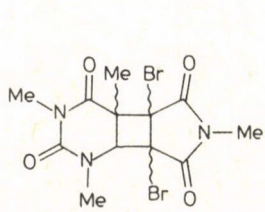
Ide tartozik továbbá a vinilkarbonátok [36, 37], ill. a ketonok [38] cikloaddíciója, mely utóbbi *Paterno—Büchi* reakciónak tekinthető (4. képletábra):



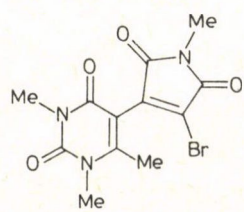
A dihalogén-maleinimidek (DXMI) a fotociklofilek egy különösen hasznos csoportját képviselik. Ahogyan a dimetiluracil példáján megfigyeltük [39], az UV-besugárzás — cikloaddíció mellett — 1 : 1 és 2 : 1 fotoszubsztitúciós termékekhez vezet (5. képletábra):



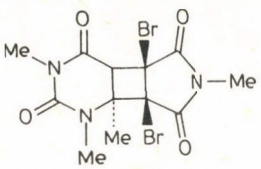
Ebben az összefüggésben érdekes a timinanalógok, mint pl. az 1,3,5-, az 1,3,6-tri- és az 1,3,5,6-tetrametiluracil viselkedése. Az elsőből *cisz-anti-cisz* és *cisz-szin-cisz* (2 + 2)-cikloadduktok (**9**) képződnek, mintegy 10 : 1 arányban. A második vegyületből túlnyomórészt (30%) 5-monoalkilezett terméket (**10**) nyertünk kevés (1%) cikloaddukt (**11**) mellett. A tetrametil-származék esetében csak egy *cisz-anti-cisz* kapcsolódású cikloaddukt (**12**) keletkezik [40].



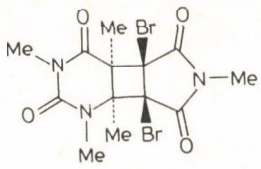
9



10



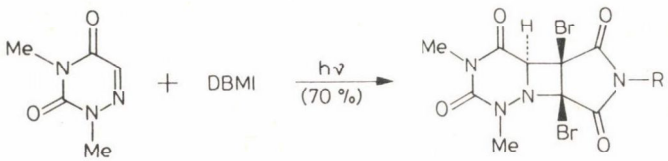
11



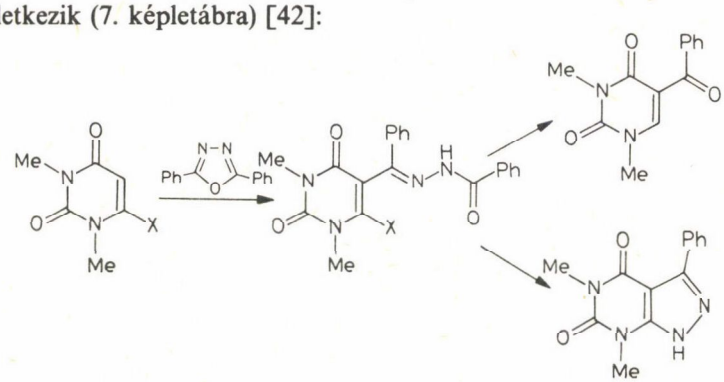
12

Az 5-nitro-, 5-bróm-, 5,6-diklór- és 6-bróm-1,3-dimetiluracil vagy nem adnak fotoproduktot vagy mellékreakciók mennek végbe, mint pl. fotoindukált gyűrűszűkülés [40].

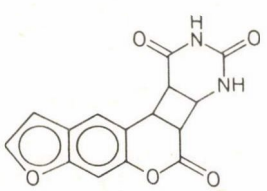
A DXMI cikloaddíciós hajlama oly erős, hogy az 1,3-dimetil-6-azauracil is sikeresen, kitűnő termeléssel reakcióba vihető [41] (a termék sztereoszerkezete *cisz-anti-cisz*: 6. képletábra):



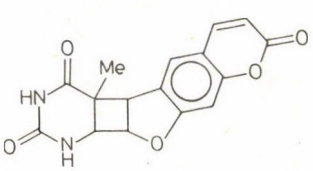
A 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol esetében — a várakozással ellentétben — nem történik fotocikloaddíció, hanem a gyűrű felhasadása közben 5-szubsztitúció megy végbe; s elszappanosítással egyszerűen és simán 5-aroil-uracilekhez jutunk. A 6-klór-uracilból benzilklorid-elimináció és gyűrűzárás révén pirazolo[3,4-d]pirimidin-típusú purinanalóg keletkezik (7. képletábra) [42]:



Nemrég a psoralenből [43—45], ill. a kumarinból [46] és uracilekből keletkező 1 : 1-adduktokat (**13, 14**) is leírtak, ami alátámasztja a DNA(RNA)—psoralen kölcsönhatásra feltételezett mechanizmust.



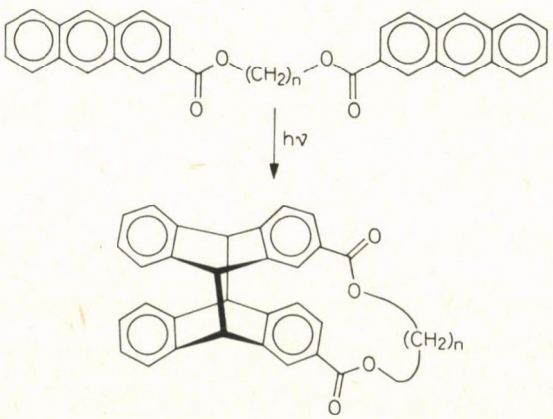
13



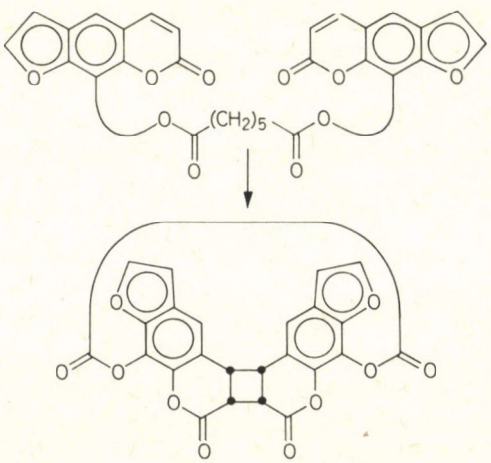
14

Bikromoforok fotokémiája

Újabb, nem-konjugált bikrimofórokat is előállítottak és tanulmányozták fotokémiai tulajdonságaikat [47]. Elegendően hosszú és mozgékony lánccal („elválasztó egységgel", Spacergruppe) összekapcsolt bikromofórok UV-fény hatására intramolekulárisan makrociklusokká, félkalitka típusú vegyületekké stb. reagálhatnak. Ezt a 2,2'-helyzetben összekapcsolt bisz-antracén [48] példájával (8. képletábra) szemléltetjük:

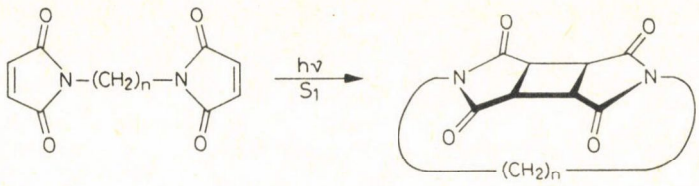


Hasonlóan viselkedik a bisz-naftalin, bisz-kumarin és bisz-furokumarin is [49], pl.:

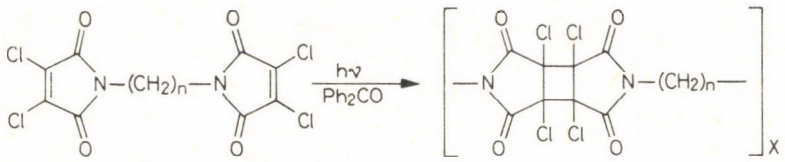


E csoportba tartozik a már említett bisz-timin is.

Amint az egyszerű maleinimidek (MI) és dihalomaleinimidek (DXMI) viselkedése alapján várható, az N,N'-alkilén-bisz-maleinimidek közvetlen besugárzás hatására kvantitative tetraciklomerekké ciklizálnak, ha $n = 3$—7 (10. képletábra) [50, 51].



Triplett-szenzibilizált besugárzással — elsősorban nagyobb *n*-ek esetén — nem intramolekuláris adduktok, hanem polimer termékek keletkeznek, amint azt az *N,N'*-alkilén-bisz-klórmaleinimid példája is szemlélteti (11. képletábra) [52—54]:



Az effajta fotopolimerizáció mindig megfigyelhető, ha az intramolekuláris reakció alkalmas elválasztó egységgel kizárható és nincs jelen más, ciklofil molekula. Fotopolimerizációt megfigyeltek már bisz-antracének, bisz-(klór)-maleinimidek, bisz-kumarinok, bisz-furo-kumarinok, bisz-benzofenonok és más bikromofor-rendszerek esetén is [47].

Modellvegyületek és modellreakciók

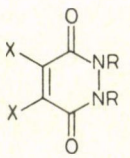
Az eddigiekből kitűnik, hogy a további, új típusú bikromofórok szintézise és első lépésben a pirimidinbázisokkal, ill. nukleozidokkal, majd később a DNA/RNA-val szembeni fotoreaktivitásuk tanulmányozása tudományosan vonzó, eredeti és a várható alkalmazási lehetőségeket és következményeket illetően ígéretes célkitűzés, különösen, mivel a pirimidinek és bikromofór molekulák ilyen fotokémiai reakcióit — tudomásunk szerint — eddig nem vizsgálták szisztematikusan.

Az 1,3,4-oxadiazolok és DXMI-származékok fent érintett fotoindukált (2+2)-cikloaddíciója az 1,3-dimetiluracilra, ill. a 6-azauracilra egy kitűnő és egyben sikeres fotokémiai modellreakciót képvisel e cél eléréséhez. A kitűzött feladat megoldását célszerű több lépésre bontva végrehajtani:

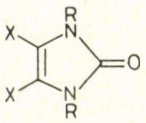
1. Új fotociklofil molekulák tervezése és szintézise.
2. Variálható összekötő részt (elválasztó egységet) tartalmazó bikromoforok keresése és előállítása az 1. pont alapján.

3. Fotoreakciók alkalmas pirimidin bázisokkal (uracil, timin, citozin, stb.) és e ciklofilekkel, 1:1 és 2:1 adduktok előállítása céljából.
4. E fotocikloaddíciók adaptálása a megfelelő nukleozidokra.
5. A modellreakcióban nyert ismeretek alkalmazás DNA/RNA rendszerekre *in vitro* vizsgálatokban.
6. Fotokemoterápiás célú *in vivo* kísérletek (állatkísérleteket is beleértve) a legigéretesebb modellvegyületekkel.

Természetesen döntő jelentőségű minden későbbi lépés szempontjából a fotociklofil helyes kiválasztása. Ahogy megmutattuk, pl. a DXMI sokoldalú reakciópartnernek bizonyult számos olefinnel, aromással, heteroaromással, ill. más heterociklusokkal szemben (vö. a [39]—[42] idézetekkel, ill. az ezekben idézett további közleményekkel). Ezért váratlan, hogy a dihalogénmaleinsav-anhidridek (DXMA) nem képeznek fotocikloadduktokat, hanem csupán 1,2-fotoszubsztitució megy végbe [39]. Hasonlóképpen a DClMA nem lép reakcióba az 1,3-dimetil-6-azauracillal UV-besugárzás hatására. A DXMI gyűrűjének kibővítése egy további nitrogénnel, azaz dihalogén-piridazin-dionok (**15**) esetén a fotokémiai reaktivitás teljesen megszűnik [55]. Az 5,6-diklór-1,3-dimetiluracil esetén analóg módon nem figyelhető meg gyűrűzárási tendencia, a korábban végrehajtott fotóreakciók egész sorát végigvizsgálva [56].



15



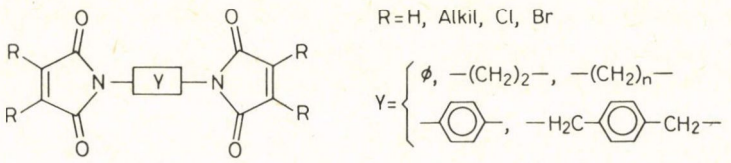
16

Az általunk korábban előállított [57] 1,3-dialkil-4,5-dihalogén-2(3H)-imidazolon (**16**) fotoaktivitása gyenge. A diklórvinilén-karbonát [58] ciklofil-aktivitása nagy, a képződő fototermékek azonban instabilak, ami a továbbalakíthatóság szempontjából előnyös ugyan, de célunk, ti. kemoterápiás szerek előállítása tekintetében hátrányos.

Az új, potenciális fotociklofilek szisztematikus keresése túlnyomórészt csak empirikus alapon képzelhető el, minden eddigi információ és a már rendelkezésre álló, s összehasonlítható fotociklofilek ismeretében, valamint az elektronspektroszkópiai értékeket és emissziós adatokat figyelembe véve is. Az analógia-következtetések viszont sokszor csalódást okoznak, új rendszerekre áttérve a várt fotoaktivitás gyakran elmarad.

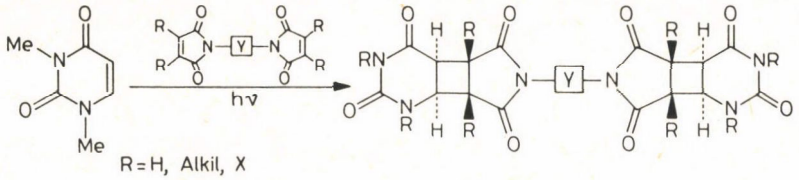
A DXMI-vel szerzett kedvező tapasztalatokból [39—41] kiindulva, sokat ígérő ebben a vonatkozásban ilyen típusú, psoralen-szerű DXMI-vázakat magukba foglaló bikromofor modell-molekulák* szintézise (pl. **17**):

* Vö. a már említett ilyen vegyületekkel és az (59)—(62) idézetekkel.



17

Ezek fotocikloaddíciója pirimidinekkel várhatóan az alábbi séma (12. képletábra) szerint megy végbe.

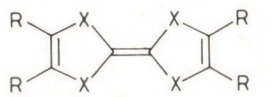


Az, hogy a kívánt 2:1-addukt képződik-e, vagy fotociklo-, ill. fotopolimerek, fentiekből következően az Y elválasztó csoporttól függ.

További psoralen típusú bikromofórok (**18, 19**) is elképzelhetők, mint pl. bisz-furánok, bisz-tiofének, bisz-kumarinok és bisz-kinolinok, amelyek szintézise könnyen realizálhatónak tűnik [63—65].

18 19

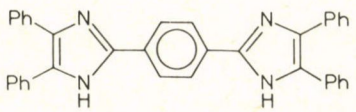
A fulvalének, pl. **20** is, szóba jöhetnek, melynek egyszerű és jó hozamot biztosító szintézisei ismeretesek [66—68] (pl. 1,3-ditiol-2-tion-ból kiindulva trietil-foszfittal):



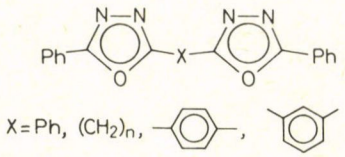
20

Ilyen vegyületek fotokémiáját eddig nem vizsgálták. A tetraaza-analóg (**20,X=NR**) előállítása azonos elv alapján imidazolin-2-tionból kiindulva, trivalens foszforvegyüle-

tek alkalmazásával, ugyancsak megvalósithatónak látszik. Egy további imidazolvázas modell lehet a könnyen hozzáférhető [69—72] **21** vegyület, bár a nagy térgátlást kifejtő fenilszubsztituenseket kívánatosnak látszik kisebb alkilcsoportokra, vagy halogénre cserélni. Hasonlóképpen szóba jöhet a **22** bisz-oxadizolszármazék is [42], elválasztó csoporttal, vagy anélkül:



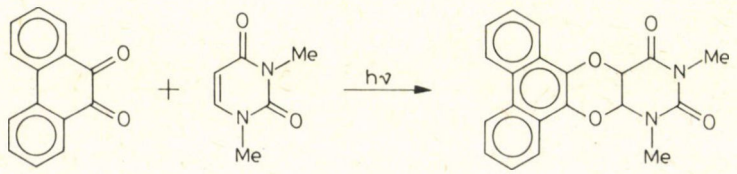
21



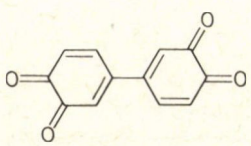
22

A többnyire egylépéses szintézis pl. dikarbonsavhidrazidból és aromás karbonsavakból indulhat ki, foszforoxid-triklorid jelenlétében [73—75].

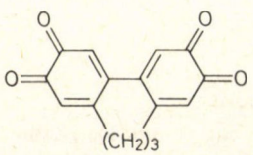
Végül igen érdekesnek és sokat ígérőnek látszik az 1,2-kinonok és 1,2-dikarbonil-vegyületek fotoindukált *Diels—Alder*-reakciója, az ún. *Schönberg—Mustafa* reakció [76, 77]. Az 1,2-kinonok, mint ismeretes, sok heterociklussal és más kettős kötéses rendszerrel, főként fény hatására 4+2→6 cikloaddíció közben reagálnak [78—80]. Ezt a viselkedést az 1,3-dimetil-uracilra „átvíve", kondenzált dioxángyűrűs vegyület képződése várható az alábbiak (13. képletábra) értelmében:



Ebben a vonatkozásban a kinonok széles palettája kínálkozik, kezdve az 1,2-benzokinonon és perklór-származékán és folytatva a megfelelő bifenil-típusú (**23**) bikromofórokkal, vagy áthidalt változataikkal (**24**), amelyek ismét csak könnyen hozzáférhető vegyületek [81—83].

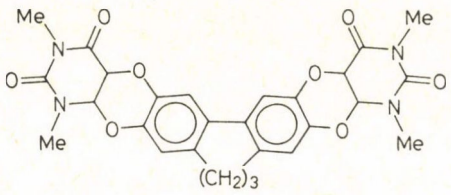


23



24

Ezek fotokémiai reakciója alkalmas pirimidinbázisokkal szintén psoralen-típusú 2 : 1-adduktokhoz (**25**) vezet.



25

E vegyületek nemcsak mint potenciális kemoterapeutikumok, de új típusú heterociklusokként is érdeklődésre tarthatnak számot.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerző hálás köszönetet mond SOHÁR PÁL professzor úrnak gondolatébresztő észrevételeiért, javaslataiért és hasznos tanácsaiért, valamint a szöveg magyar fordításáért.

Összefoglalás

Növényi eredetű fényszenzibilizáló vegyületek fotokemoterapeutikumokként alkalmazhatók, különböző bőrbetegségek gyógyítására. A kommersz készítményként hozzáférhető 8-metoxi-psoralen drognak UV-besugárzással kombinálva pl. psoriasis-ellenes kemoterápiás aktivitása van. E bikromofór típusú vegyület a DNA/RNA helixeket (2 + 2)-fotocikloaddíciós reakciókban áthidalva fejti ki hatását. Ezért ígéretes alkalmas bikromofór analógok mint potenciális kemoterapeutikumok szintézise és fotokémiai viselkedésének tanulmányozása. A dolgozat — e kutatási terv (ti. új modellvegyületek és modellreakciók kutatása) keretében — fotociklofil pirimidinvázas bikromoforok előállításáról és fotoreakcióiról számol be.

Summary

Light sensitizing compounds of natural occurence can be used as photochemoterapeutica for treating various diseases of the skin. The drug 8 methoxy-psosalene commercially available shows chemotherapentic-activity against psoriasis upon simultaneous UV-irradiation („blacklight therapy"). This bichromophoric compounds act by intercalation into the DNA/RNA helices via (2 + 2)-photocycloaddition reaction. Consequently, the synthesis and study of the photochemical properties of suitable bichromophoric analogs as model compounds for the chemotherapy, is very promising. This report with the object of finding new model compounds and model reactions in this regard, deals with syntheses and photoreactions of photocyclophilic bichromophors with suitable pyrimidine molecules.

IRODALOM

1. M. A. PATHAK, D. M. KRÄMER, T. B. FITZPATRICK: Sunlight and Men c. könyvben (Szerk.: M. A. Pathak, L. C. Harber, M. Seiji, A. Kukita). 335. o.-tól, University of Tokyo Press, Tokyo (1974).
2. G. WEBER: Photochemotherapie. Thieme Stuttgart (1978).
3. D. VELLA BRIFFA, A. P. WARIN: J. Rov. Soc. Med., *72*, 440 (1979).
4. A. M. EL MOFTY: Vitiligo and Psoralens. Pergamon Press, Oxford (1968).

5. J. A. PARRISH, T. B. FITZPATRICK, L. TANENBAUM, M. A. PATHAK: New England J. of Med., *291*, 1207 (1974).
6. Vö. J. GERVAIS, N. BOENS, F. C. DE SCHRYVER: Nouveau J. Chem. *3*, 163 (1979) és az idézett irodalommal.
7. R. S. COLE: Biochim. Biophys. Acta *217*, 30 (1970).
8. F. DALL'ACQUA, S. MARCIANI, L. CIAVATTA, G. RODIGHERO: Z. Natf. *26b*, 561 (1971).
9. B. R. SCOTT, M. A. PATHAK, G. R. MOHN: Mutation Research, *39*, 29 (1976).
10. J. F. WALTER, J. J. VOORHEES: Acta Dermatovenerologica (Stockholm) *53*, 469 (1973).
11. Az effajta fotocikloaddíciók — feltéve, hogy koncentrikusan mennek végbe — a Woodward—Hoffmann-szabályt követik. Vö. R. B. WOODWARD, R. HOFFMANN: The conservation of Orbital Symmetry, Verlag Chemie/Academic Press, London (1970).
12. C. V. HANSON, CHE-KUN, J. CHEN, J. E. HEARST: Science *193*, 62 (1976).
13. S. T. ISAACS, CHE-KUN, J. CHEN, J. E. HEARST, H. RAPOPORT: Biochemistry *16*, 1058 (1977).
14. Vö. A. HAVRON, J. SPERLING: Biochemistry *16*, 5631 (1977) és az ott idézett irodalommal.
15. A. KORNHAUSER: Photochem. Photobiol., *23*, 457 (1976).
16. A. D. MCLAREN, D. SHUGAR: Photochemistry of Proteins and Nucleic Acids, Pergamon Oxford (1964), 184. o.-tól.
17. J. G. BURR: az Advances in Photochemistry c. könyvben (Szerk.: Noyes—Hammond—Pitts) *6*, 193 (1968)
18. SHIH Y. WANG: Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids, I, Chemistry, Academic Press, New York (1976).
19. P. A. CERUTTI a Houben—Weyl—Müller, Methoden der Organischen Chemie, sorozat IV. kötetében (4. kiadás) 5b rész. Thieme Stuttgart (1975).
20. T. NAKATA, M. TASUMI: DNA-Photochemistry, J. Synth. Chem. Japan *32*, 419 (1974).
21. I. SAITO, S. ITO: Photochemistry of Nucleic Acid Bases, Kuki Gosei Kagaku Kyokaishi *36*, 1009 (1978), Chem. Abstr., *90*, 98 595d (1979).
22. R. BEUKERS, J. IJLSTRA, W. BERENDS: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas *77*, 729 (1958); *78*, 879, 883 (1959).
23. R. BEUKERS, W. BERENDS: Biochim. Biophys. Acta, *38*, 573 (1960); *41*, 550 (1960); *49*, 181 (1961).
24. S. Y. WANG: Nature (London) *188*, 844 (1960); *190*, 690 (1961).
25. A. J. VARGHESE, S. Y. WANG: Science *160*, 186 (1968).
26. S. Y. WANG: J. Amer. Chem. Soc., *93*, 2768 (1971).
27. N. J. LEONARD és mtsai: J. Amer. Chem. Soc., *95*, 2320 (1973); *96*, 5904 (1974).
28. K. GOLANKIEWICZ és mtsai: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chem., *22*, 393, 945 (1974).
29. S. PASZYC, B. SKALSKY, G. WENSKA: Tetrahedron Lett., *1976*, 449.
30. M. W. LOGUE, N. J. LEONARD: J. Amer. Chem. Soc., *94*, 2842 (1972).
31. J. A. HYATT, J. S. SWENTON: J. Amer. Chem. Soc., *94*, 7605 (1972).
32. J. S. SWENTON és mtsai: ibid. *98*, 1602 (1976); *100*, 512 (1978); J. Chem. Soc., Chem. Commun., *1975*, 601.
33. E. KRAJEWSKA, D. SHUGAR: Science, *173*, 435 (1971).
34. S. SASSON, D. ELAD: J. Org. Chem., *37*, 3164 (1972).
35. R. MALESKI, M. MORRISON: Mol. Photochem., *4*, 507 (1972).
36. R. BEUGELMANS és mtsai: C. R. Acad. Sci. Ser. C, *274*, 882 (1972).
37. D. E. BERGSTROM, W. C. AGOSTA: Tetrahedron Lett., *1974*, 1087.
38. A. J. VARGHESE: Photochem. Photobiol., *21*, 147 (1975).
39. G. SZILÁGYI, H. WAMHOFF, P. SOHÁR: Chem. Ber. *107*, 1265 (1974).
40. G. SZILÁGYI, H. WAMHOFF: Angew. Chem. *95*, 156 (1983); Angew. Chem. Suppl. *1983*, 120; Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.) *20*, 157 (1981)
41. G. SZILÁGYI, H. WAMHOFF: Angew. Chem. *92*, 1066 (1980); Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.) *19*, 1026 (1980)
42. L. FARKAS, J. KEULER, H. WAMHOFF: Chem. Ber. *113*, 2566 (1980)
43. M. A. PATHAK, D. M. KRÄMER: Biochim. Biophys. Acta, *195*, 197 (1969).
44. R. BEVILACQUA, F. BORDIN: Photochem. Photobiol., *17*, 191 (1973).
45. L. MUSAJO, G. RODIGHIERO: ibid., *11*, 27 (1970).
46. P. S. SONG, M. HARTER, T. A. MOORE, W. HERNDON: Photochem. Photobiol., *14*, 521 (1971).
47. F. C. DE SCHRYVER, N. BOENS, J. PUT: Adv. in Photochem., *10*, 359 (1977).
48. F. C. DE SCHRYVER, M. DE BRACKELEIRE, S. TOPPET, M. VAN SCHOOR: Tetrahedron Lett., *1973*, 1253.
49. J. GERVAIS, F. C. DE SCHRYVER: Photochem. Photobiol., *21*, 71 (1975).
50. F. C. DE SCHRYVER, I. BHARDWAJ, J. PUT: Angew. Chem., *81*, 224 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., *8*, 213 (1969).

51. J. PUT, F. C. DE SCHRYVER: J. Amer. Chem. Soc., *95*, 137 (1973).
52. G. O. SCHENCK, R. STEINMETZ: Bull. Soc. Chim. Belg., *71*, 781 (1962).
53. R. STEINMETZ: Fortschr. Chem. Forsch., *3*, 445 (1967).
54. F. C. DE SCHRYVER, W. J. FEAST, G. SMETS: J. Polym. Sci. A-1, *8*, 1939 (1970).
55. V. MÜLLER VON BACZKO: Diplomamunka, Bonni egyetem (1979).
56. W. PFLEIDERER, H. DEISS: Isr. J. Chem., *6*, 603 (1968).
57. H. WAMHOFF, W. KLEIMANN, G. KUNZ, C. H. THEIS: Angew. Chem., *93*, 601 (1981); (Int. Ed. Engl.) *20*, 612 (1981)
58. H. D. SCHARF: Angew. Chem., *86*, 567 (1974).
59. E. R. HEDAYA, R. L. HINMAN, S. THEODOROPOULOS: J. Amer. Chem. Soc., *85*, 2727 (1963).
60. E. R. HEDAYA, R. L. HINMAN, S. THEODOROPOULOS: J. Amer. Chem. Soc., *85*, 3053 (1963).
61. E. R. HEDAVA, R. L. HINMAN, S. THEODOKOPOULOS: J. Org. Chem., *31*, 1311 (1966).
62. E. HEDAYA és mtsai: J. Amer. Chem. Soc., *89*, 4875 (1967).
63. F. DALLACKER, W. KORB: Liebigs Ann. Chem., *694*, 123 (1966).
64. L. WORDEN és mtsai: J. Heterocycl. Chem., *6*, 191 (1969).
65. H. P. S. CHAWLA, P. K. GROVER, N. ANAND: J. Med. Chem., *13*, 54 (1970).
66. C. H. PITTMAN JR., M. NARITA, Y. F. LIANG: J. Org. Chem., *41*, 2855 (1976).
67. S. YONEDA és mtsai: J. Org. Chem., *44*, 1728 (1979).
68. D. J. SANDMAN, T. J. HOLMES, D. E. WARNER: ibid., *44*, 880 (1979).
69. G. DREFAHL, W. SCHMERMER: J. Prakt. Chem. (4), *23*, 225 (1964).
70. U. MAYER, H. BAUMGÄRTEL, H. ZIMMERMAN: Angew. Chem., *78*, 303 (1966).
71. Y. SAKAINO és mtsai: Nippon Kagaku Kaishi, *1972*, 100.
72. Y. SAKAINO és mtsai: J. Org. Chem., *44*, 1241 (1979).
73. Szovjet-Pat. 265 637 25.2.1970 (N. P. OKROMCHEDLIZE, M. N. BOGDAVOV).
74. H. WEIDINGER, J. KRANZ: Chem. Ber., 96, 1049 (1963).
75. J. PRESTON: J. Heterocycl. Chem., *2*, 441 (1965).
76. Vö. A. SCHÖNBERG: Preparative Organic Photochemistry, (2. kiadás) 118. o. Springer Berlin (1968).
77. H. J. HAGEMAN a Houben—Weyl—Müller, Methoden der Organischen Chemie sorozatban, 4. kiadás, *4*, 5b rész, 941. o. Thieme Stuttgart (1975).
78. W. M. HORSPOOL: Quart. Rev., *23*, 204 (1969).
79. W. RUSKIN: Fortschr. Chem. Forsch., *13*, 251 (1969).
80. S. PATAI: The Chemistry of the Quinoid Compounds, Wiley Interscience (1974).
81. L. HORNER, W. DÜRKHEIMER: Z. Natf., *14b*, 741 (1959).
82. L. HORNER, K. H. WEBER: Chem. Ber., *96*, 1568 (1963).
83. L. HORNER, K. H. WEBER: Chem. Ber., *100*, 2482 (1967).

Fordította:
SOHÁR PÁL

Kémiai Közlemények 59. kötet 1983 p. 265—270

INTRAMOLEKULÁRIS SZUBSZTITUENS KÖLCSÖNHATÁSOK VIZSGÁLATA ^{13}C—NMR SPEKTROSZKÓPIÁVAL*

HELMUT DUDDECK

(Abteilung für Chemie, Ruhr-Universität Bochum, BRD)

Érkezett: 1982. május 11-én

A hetvenes években a ^{13}C—NMR spektroszkópia a szerves vegyületek és természetes anyagok szerkezetfelderítésének egyik igen fontos eszközévé vált. Különösen a ^{13}C kémiai eltolódások tükrözik nagyon érzékenyen a molekulaváz szubsztitúciójában, konformációjában, konfigurációjában stb. fellépő változásokat. A potenciálisan nagy lehetőségek ellenére még mindig sokszor nagyon nehéz a kémiai eltolódásokból a fenti molekuláris változásokra kvantitatív következtetéseket levonni. Így pl. a különböző szubsztituens hatások mechanizmusa mind a mai napig nincs egyértelműen felderítve.

Munkánk célja, hogy hozzájáruljunk a ^{13}C—NMR paraméterek és a molekula szerkezeti sajátságai közti összefüggések jobb megértéséhez.

Régóta ismert, hogy többszörösen szubsztituált alifás vegyületekben a ^{13}C kémiai eltolódásokat meghatározó szubsztituens effektusok ($\Delta\delta$) messzemenően additívek, ha a fokozatos szubsztitúció hatására a molekulaváz geometriája nem változik meg lényegesen, ha a szubsztituensek közt nem lép fel intramolekuláris kölcsönhatás [1].

Amennyiben ún. „nem additív effektusokat" (NA-Effekte, Δ) találunk, akkor azok a szubsztituensek közti kölcsönhatásokra vezethetők vissza. A fent említett első feltétel teljesítésének biztosítására, vizsgálatainkhoz konformatíve merev molekulákat választottunk modellként.

Az NA-effektust a következőképpen definiálhatjuk:

$$\Delta = \delta^{\text{kís.}} - \delta^{\text{szám.}}$$

ahol $\delta^{\text{kís.}}$ a kísérletileg mért, $\delta^{\text{szám.}}$ pedig az egyes szubsztituens effektusok additivitásának feltételezése mellett számított ^{13}C kémiai eltolódást jelenti.

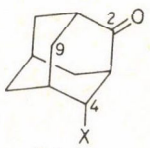
*Az MTA Spektroszkópiai Albizottság NMR Munkabizottságának 1982. március 19-i ülésén elhangzott előadás.

A β-szubsztituált ciklohexanon származékok példáján mutatjuk be, hogy hogyan lehet a Δ értékekből, amelyek a szubsztituensek természetétől és a molekulaváz geometriájától függnek, az alapvető szubsztituens kölcsönhatásokra következtetni:

(a) (b)

(a) *Ekvatoriális helyzetű X szubsztituens*

A fentiekhez használt modell molekula a következő:

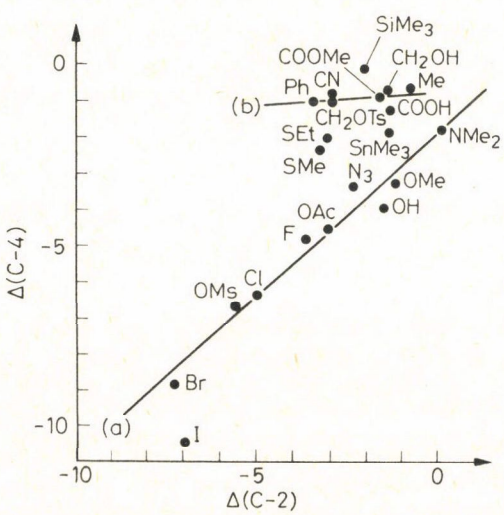


(c)

NA-effektusok kizárólagosan a szubsztituált C – 2 és C – 4, valamint az ezekhez képest γ_{anti} helyzetű C – 9 atomokon figyelhetők meg. Ezek esetenként tekintélyes értéket érhetnek el, továbbá előjelük gyakorlatilag mindig negatív, azaz

$$\delta_{kis.} < \delta_{szám.}$$

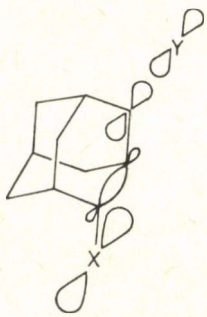
Az X szubsztituensek két csoportba sorolhatók (1. ábra):



1. ábra

1. A szubsztituens központi atomján nincs szabad elektronpár: ide tartozik az összes szubsztituens, melynek központi atomja szénatom, de ide soroljuk a $Si(CH_3)_3$ és $Sn(CH_3)_3$ csoportokat is. Lényegében X egyoldalúan fejti ki csak hatását a karbonilcsoportra. Minél nagyobb X anizotrópiája, annál erősebb a téreffektus.

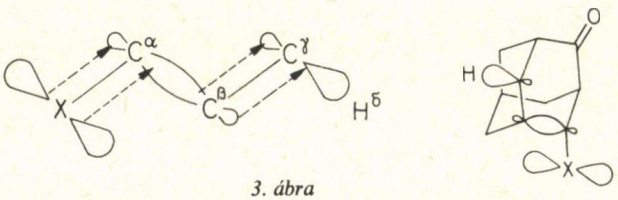
2. A szubsztituens központi atomjának szabad elektronpárja van: itt valódi kölcsönhatás alakul ki X és a karbonilcsoport közt. A kölcsönhatás természete nyilvánvalóan minden szubsztituensnél azonos, s így néhány kivételtől (I és S-alkil) eltekintve az adatpontok szigorúan egy egyenesre esnek. A vizsgálatok során a karbonilcsoport oxigénatomjának cseréjére, sőt más modellek vizsgálatára is sor került [1]. Mindezek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy n, δ^* típusú kölcsönhatással állunk szemben (2. ábra).



2. ábra

Az effajta kölcsönhatások más típusai is (pl. „anomer-effektus") ismertek.

A szubsztituensek fenti két különböző csoportja a C—9 atomnál fellépő NA-effektusban is jellegzetesen eltér, nevezetesen csak a szabad elektronpárt hordozó heteroszubsztituensek esetén lép fel jelentős effektus, mivel ilyenkor fenti szénatomon az X szubsztituensnek a kölcsönhatás folytán megváltozott γ_{anti}-effektusa érvényesül (3. ábra).

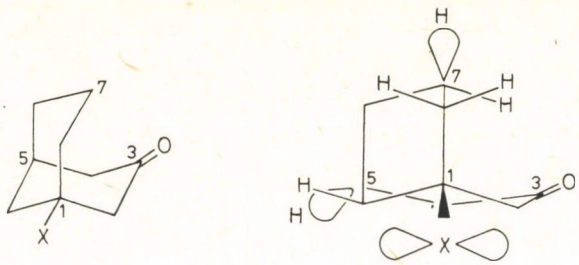


3. ábra

A 4. ábrán jól látható, hogy az NA-effektusnál valóban a szabad elektronpár és annak oriemtációja játszik alapvető szerepet.

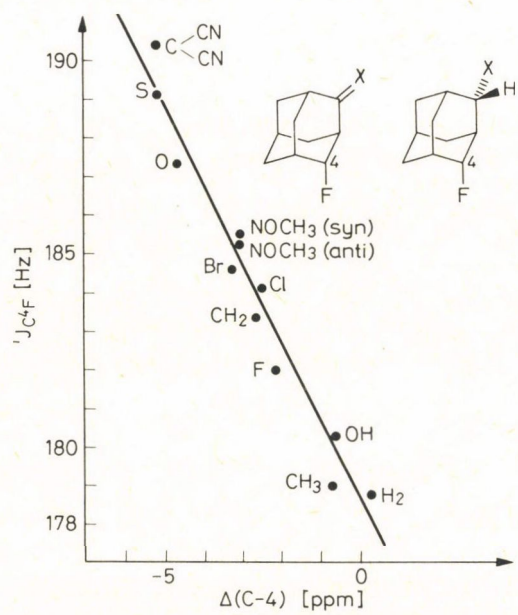
Az 1-szubsztituált biciklo [3.3.1]nonan-3-on származékok molekula geometriája az adamantanonhoz hasonló. Itt azonban két, az X szubsztituenshez képest antiperiplanáris szénatom (C—5 és C—7) található. Mint az a 4. ábrából kitünik, a kölcsönhatás a karbonilcsoporttal akkor lép fel, ha az ábrán a szabad elektronpár

vízszintes elhelyezkedésű. Ekkor viszont C – 5 is közel koplanáris, s az itt fellépő NA-effektus teljesen analóg az adamantanon C – 9 atomján tapasztalttal. A C – 7 atomnál ezzel szemben a C—C és C—H kötések merőlegesek a szabad elektronpárra, s így erre az atomra az effektus nem hat. Ennek megfelelően a C – 7 atonál nem lép fel érdemleges NA-effektus.



X	F	OH	Cl	Br	I
Δ(C-5)	-5,1	-3,8	-3,5	-3,5	-2,9
Δ(C-7)	+1,4	+1,7	+1,3	+1,0	+0,5

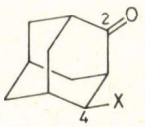
4. ábra



5. ábra

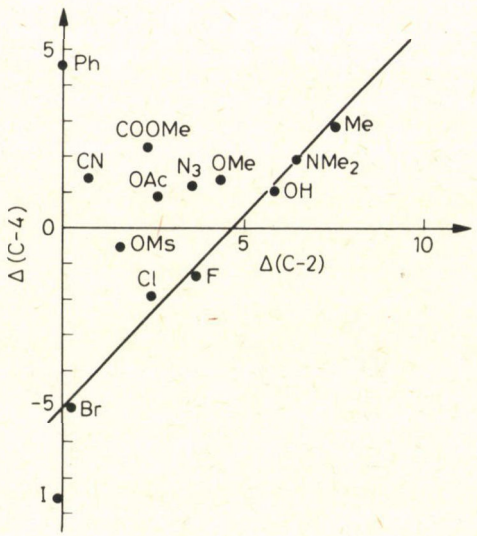
Az NA-effektussal kapcsolatos kölcsönhatások általában igen gyengék és más spektroszkópiai paramétereket, pl. az IR-rezgéseket, UV-hullámhosszat stb. legtöbbször nem befolyásolják észrevehetően. Mind ez ideig csak az $^1J(C, F)$ csatolási állandókon sikerült szignifikáns hatást kimutatni [2] (5. ábra)

(b). *Axiális helyzetű X szubsztituens*



(d)

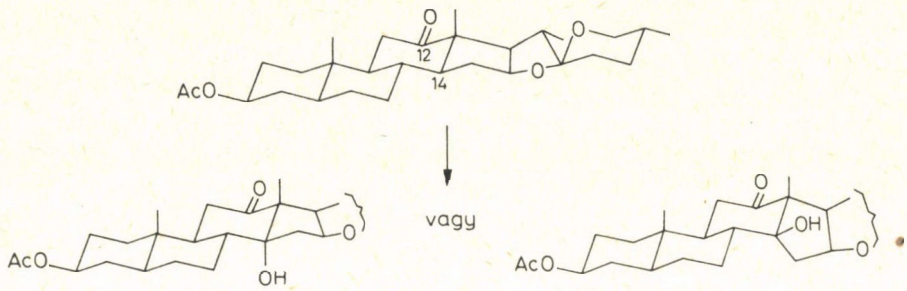
NA-effektus kizárólag a C – 2 és C – 4 atomoknál lép fel és nagysága lényegesen eltér az ekvatoriális X esetén mértektől (6. ábra). Ha X gömb alakú, akkor az adatpontok egy egyenesre esnek, azaz ezúttal egy ez ideig még egyértelműen fel nem derített kölcsönhatási mechanizmus érvényesül. Minél inkább anizotróp X, annál jobban eltávolodnak az adatpontok az egyenestől. Fentieket úgy értelmezzük, hogy



6. ábra

feltételezünk egy járulékos anizotróp-effektust, ami a karbonilcsoportot diamágnesesen árnyékolja.

A szubsztituens effektusoknak az additivitástól való eltérésének vizsgálata nem csupán elméleti szempontból hanem a spektroszkópiai gyakorlat számára is hasznos. Fentiek alkalmazásával pl. sikerült egy hecogenin-származék konfigurációját meghatároznunk [3]. Egy hidroxilezési lépés után az a kérdés merült fel, hogy a C/D gyűrűkapcsolat *cisz* vagy *transz* (7. ábra).



7. ábra

Az első alternatíva az ekvatoriális, a második az axiális hidroxi-adamantanon analógja. A hecogenin ^{13}C—NMR adatait a megfelelő tigogeninével (C – 12-karbonil csoport CH_2-vé redukálva) összevetve, lehetséges volt a karbonil- és hidroxi-csoportok kölcsönhatásából származó NA-effektus meghatározása. Az itt kapott érték teljes mértékben megegyezik azzal, ami az ekvatoriális 4-hidroxi-adamantanonnál fellép. Mindezekből egyértelműen következik, hogy a kérdéses vegyületben a C/D gyűrűkapcsolat *cisz*, amit később egyéb módszerekkel is igazoltak.

Összefoglalás

Az intramolekuláris szubsztituens kölcsönhatásokkal kapcsolatos vizsgálatok többféle célt szolgálnak: *a)* segítségükkel lehetővé válik a ^{13}C kémiai eltolódást befolyásoló szubsztituens effektusok mechanizmusának jobb megértése és nagyságának előrebecslése (pl. γ_{anti}-effektus); *b)* az NA-effektusok figyelembevételével az irodalomban időnként előforduló ún. „szokatlan szubsztituens effektusok" értelmezhetők, s így elkerülhetők a hibás sztereokémiai következtetések; *c)* az ilyenfajta kölcsönhatások jelentős hatással lehetnek a molekula reakciókészségére. Így ezek vizsgálatára is kínálkozik egy kézenfekvő módszer; *d)* esetenként a fenti vizsgálatok a szerkezetfelderítésben is alkalmazhatók.

Summary

The aims of the investigation of intramolecular substituent interactions are as follows: *(a)* to allow a deeped insight into the mechanism of ^{13}C substituent effects and predict them; *(b)* by considering the NA-effects in many cases can avoid misinterpretation of „unusual" substitutent effect which resulted in incorrect stereostructure assignment; *(c)* since interactions of this kind may have influence on the reactivity of the molecules, it could be monitored; *(d)* it may be applicable to elucidation of stereochemistry.

IRODALOM

1. DUDDECK, H., FEURHELM, H. T.: Tetrahedron *36*, 3009 (1980)
2. DUDDECK, H., ISLAM, MD. R.: Tetrahedron *37*, 1193 (1981)
3. WELZEL, P., JANSSEN, B., DUDDECK, H.: Liebigs. Ann. Chem. 546 (1981)

Fordította:
TÓTH GÁBOR

A MAGYAR KÉMIAI ELNEVEZÉS ÉS HELYESÍRÁS SZABÁLYAI

II. A SZERVES VEGYÜLETEK ELNEVEZÉSI SZABÁLYAI

A KAROTINOIDOK ELNEVEZÉSÉNEK SZABÁLYAI

ELŐSZÓ

A karotinoidkémia általános fejlődése és a természetben megismert karotinoidok számának megnégyszereződése maga után vonta a korábbi szabályzat elavulását és szükségessé tette, hogy a IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry és a IUPAC—IUB Commission on Biochemical Nomenclature átdolgozza a karotinoidok nevezéktanát. A magyar szabályzat ezen átdolgozás alapján készült*, amelyet a **Magyar Tudományos Akadémia** Szteroidkémiai Munkabizottsága hagyott jóvá. Ezzel az 1972-ben megjelent Karotinoidok szabályzat** érvényét vesztette.

A szabályzat SZABOLCS JÓZSEF munkája. Szakmai lektor: DEÁK GYULA. Magyar nyelvi lektor: FÁBIÁN PÁL. Kémiai elnevezési és helyesírási lektor: FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA.

* A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai. Szerkesztette Erdey-Grúz Tibor és Fodorné Csányi Piroska (Akadémiai Kiadó, Budapest 1972). II. A szerves vegyületek elnevezési szabályai. K. Karotinoidok. A továbbiakban a II-vel kezdődő hivatkozási számok a szerves vegyületek elnevezési szabályaira vonatkoznak.

** Nomenclature of Carotenoids. Pure and Appl. Chem., **41**, 406—431, 1975.

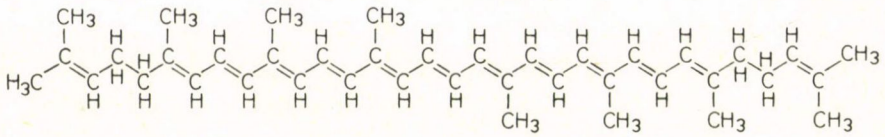
TARTALOMJEGYZÉK

A vegyületcsoport definíciója (K-1.) 273
Alapnév (K-2.) 274
A származékok neve és a végcsoportok elnevezése (K-3.) 274
A karotinoid-szénhidrogének számozása (K-4.) 276
A norkarotinoidok és a szekokarotinoidok (K-5.) 276
Eltérések a telítettség mértékében (K-6.) 277
Oxigéntartalmú származékok (K-7.) 278
Az oxigéntartalmú származékok számozása (K-8.) 280
A *retro*-nómenklatúra (K-9.) 282
Az aponómenklatúra (K-10.) 282
Nagyobb szénatomszámú karotinoidok (K-11.) 283
Sztereokémia (K-12.) 284
Triviális nevek (K-13.) 286
Függelék 287

A VEGYÜLETCSOPORT DEFINÍCIÓJA

K-1. szabály

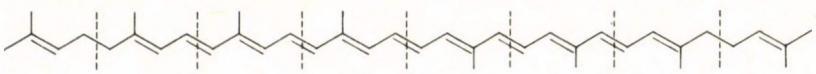
1.1. A karotinoidok a szénhidrogének* és a szénhidrogének oxigéntartalmú* származékainak egyik csoportját alkotják; **nyolc izoprénegységből** oly módon épülnek fel, hogy az izoprénegységek **kapcsolódási sorrendje** a molekula közepén **megfordul,** s ezáltal a két centrális metilcsoport 1,6-, a többi pedig 1,5-helyzetbe kerül. Formailag az összes karotinoid egy hosszú, konjugált kettős kötésekből álló, középen elhelyezkedő láncot tartalmazó, aciklusos $C_{40}H_{56}$ alapvegyületből (1. ábra) származtatható: *a)* hidrogénezéssel, *b)* dehidrogénezéssel, *c)* ciklizálással, *d)* oxidációval, *e)* az előbbiek kombinálásával.



1.

Ugyancsak ide tartoznak azok a vegyületek, amelyek az 1. képlet szénvázának átrendeződésével, vagy valamely szerkezeti részének formális eltávolításával vezethetők le.

A karotinoidok képletét kényelemből gyakran kötésvonalképlettel ábrázoljuk. Pl.:



1a.

(A szaggatott vonalak az egyes izoprénegységeket jelölik.)

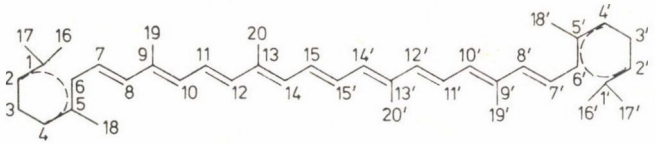
*A szénhidrogénekből levezethető karotinoid-szénhidrogéneket **karotinoknak,** oxigéntartalmú származékaikat pedig **xantofilloknak** is nevezzük.

ALAPNÉV

K-2. szabály

2.1. Az összes egyedi név a **karotin alapnévre** épül. A karotinnak megfelelő szerkezet és a szénváz számozása a 2. képleten látható, amelyen a végcsoportokba berajzolt szaggatott vonal két kettős kötéssel egyenértékű kötésrendszert jelöl.

Az egyes vegyületekben vagy C_9-es, az 1,2- és 5,6-helyzetben két kettős kötést tartalmazó aciklusos (3. ábra) vagy ciklusos végcsoport (4., 5., 6., 7., 8., 9. ábra) van.



2.

A SZÁRMAZÉKOK NEVE ÉS A VÉGCSOPORTOK ELNEVEZÉSE

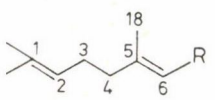
K-3. szabály

3.1. Az egyes karotinoid-szénhidrogének nevét úgy képezzük, hogy a karotin alapnév (K-2. szabály) elé két görög betűt, azaz két, **végcsoportot jelölő előtagot** teszünk.

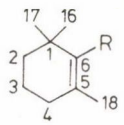
3.2. Előtagok:

Típus	Előtag	Képlet	Szerkezet
aciklusos	ψ	C_9H_{15}	3
ciklohexén	β, ε	C_9H_{15}	4, 5
metilén-ciklohexán	γ	C_9H_{15}	6
ciklopentán	κ	C_9H_{17}	7
aromás	φ, χ	C_9H_{11}	8, 9

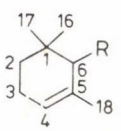
Az előtagok az alábbi végcsoportokat (szerkezeteket) jelölik:



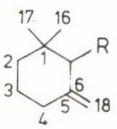
3: ψ



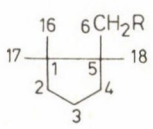
4: β



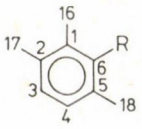
5: ε



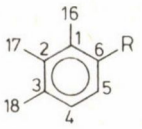
6: γ



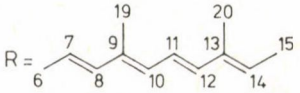
7: κ



8: φ

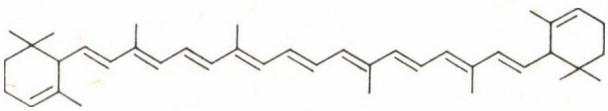


9: χ

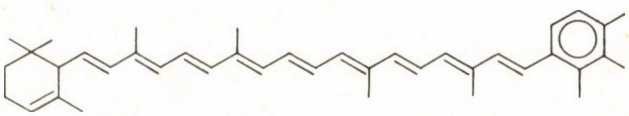


Megjegyzés: A C-1 szénatomon levő két metilcsoport (C-16 és C-17) számozását a sztereokémiával kapcsolatos K-12.4. szabály rögzíti.

3.3. A görög betűs előtagokat **ábécérendben** soroljuk fel, az elsőt vesszővel választjuk el a másodiktól és a második előtagot kötőjellel kapcsoljuk az alapnévhez.
Megjegyzés: A görög betűk rendje: β (béta), γ (gamma), ε (epszilon), κ (kappa), φ (fi), χ (khi), ψ (pszi).
Pl.:



ε,ε-karotin



ε,χ-karotin

Megjegyzések: *a)* A görög betűs előtagok a következő módon jönnek létre: β és ε a szimmetrikus β-karotinból és ε-karotinból, κ a szimmetrikus kapszorubinból, γ és ψ a γ- és ψ-jononból, φ a fenilből és végül χ a φ után következő betű a görög ábécében. *b)* A triviális α- és δ-karotin névből származó α- és δ- előtag nem használható.

3.4. Ha egy átalakított vagy lebontott karotinoid végcsoportja **egynél több végcsoporttípusból is levezethető,** akkor a névalkotásban azt választjuk, amelynek a neve a görög ábécében előbb áll.
Pl.:

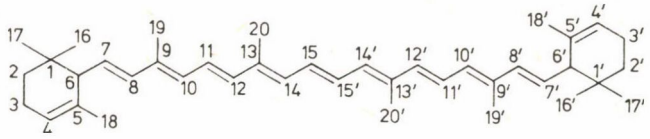
amelyet a β- és nem az ε-végcsoportból vezetünk le.

A KAROTINOID-SZÉNHIDROGÉNEK SZÁMOZÁSA

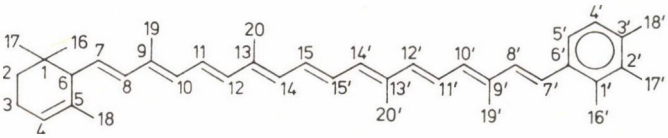
K-4. szabály

4.1. A számozási rendszer alapja a K-2. szabályban megadott 2. képlet számozása és a K-3. szabályban rögzített végcsoportszámozás. Ha a két végcsoport különböző, a **kisebb, vessző nélküli számokat** a molekulának az a végcsoportja kapja, amelynek görög betűs előtagja az ábécérendben előbb áll. (Az összes vessző nélküli helyszám megelőzi a vesszőseket.*)

Pl.:



ε, ε-karotin



ε,χ-karotin

Megjegyzés: Ajánlatos a képletet úgy felrajzolni, hogy a vessző nélküli számozás a bal oldalra kerüljön.

A NORKAROTINOIDOK ÉS A SZEKOKAROTINOIDOK

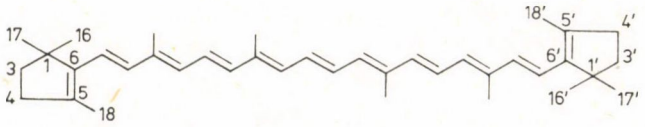
K-5. szabály

5.1. **A norkarotinoidok.** A karotinoidmolekula egy CH_3-, CH_2- vagy **CH-csoportjának elvételét** a nor- szerkezetre utaló előtaggal jelöljük, amelyet minden esetben megelőz az eltávolított szénatom helyszáma. Az előtag nem választható el az alapnévtől. Ha az előtag számozására alternatíva lehetséges, akkor a nor- előtaghoz a legkisebb számot

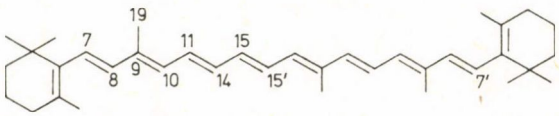
* A szerves vegyületek elnevezési szabályai (l. az 1. lábjegyzet hivatkozását) szerint a helyszámok sorrendbe állításakor a vesszős helyszámok közvetlenül követik a vessző nélkülieket. Az általános szerves kémiai nómenklatúrában ennélfogva az x, x', $(x+n)$, $(x+n)'$ sorrendet használjuk a helyszámok felsorolásakor. A karotinoidkémiában azonban elterjedt sorrend az, hogy először az összes vessző nélküli helyszámot adjuk meg, és csak azután következnek a vesszősek. — A karotinoidnómenklatúrában ezt a gyakorlatot követjük!

rendeljük.* A karotinoidok alapvető számozási rendszere a norkarotinoidokra érvényben marad.

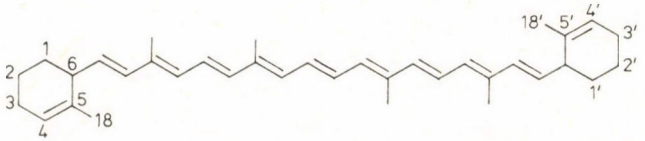
Pl.:



2,2'-dinor-β,β-karotin



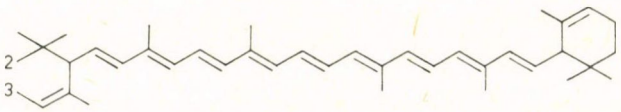
(A 12-es, 13-as és 20-as szénatomot formailag eltávolítjuk)
12,13,20-trinor-β,β-karotin



16,17,16',17'-tetranor-ε,ε-karotin

5.2. A szekokarotinoidok. Ha a ciklusos végcsoportokban **felszakítunk két szomszédos szénatom közötti kötést** (C-1 és C-6 kivételével), majd az így létrejövő terminális csoportokhoz hidrogénatomot kapcsolunk, új típushoz jutunk, amit a szeko- szerkezetre utaló előtaggal jelölünk. A karotinoidok alapvető számozási rendszere a szekokarotinoidokra érvényben marad.

Pl.:



2,3-szeko-ε,ε-karotin

ELTÉRÉSEK A TELÍTETTSÉG MÉRTÉKÉBEN

K-6. szabály

Azokat a karotinoid-szénhidrogéneket, beleértve a **karotinoidacetiléneket** és a **karotinoidallléneket** is, amelyek egy megfelelő, a K-3. szabály szerint elnevezett karotinoid-szénhidrogéntől csak a telítettség mértékében különböznek, a megfelelő

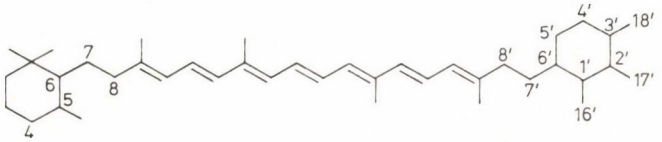
* Megjegyzendő, hogy ez ellentétben áll a nor- előtag szteroidkémiai használatával. (Kémiai Közlemények, **44**, 543, 1975.), ahol a nor- előtaghoz a legnagyobb lehetséges számot rendeljük (l. a 2S-6. szabályt).

karotinoid-szénhidrogén nevéből kiindulva hidro és dehidro- előtaggal nevezzük el. A hidro- és a dehidro- előtagokkal jelöljük a telítettség (hidrogénezettség) mértékében bekövetkezett változást, megadván azoknak a szénatomoknak a helyszámát, ahova a hidrogénatomokat formailag hozzáadjuk, ill. ahonnét elvonjuk.

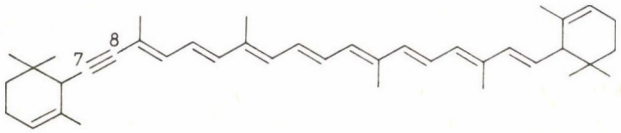
Ezeket az alapnévtől el nem választható, **rögzített előtagokat** közvetlenül a végcsoportokat jelölő görög betűs előtagok elé írjuk. Ha a hidro- és a dehidro- előtag egyazon névben szerepel, akkor a dehidro- megelőzi a hidro előtagot, s a sokszorozó tagok sem változtatják meg ezt a sorrendet, pl. tetradehidro-dihidro-.

Megjegyzés: Minthogy a formális hidrogénelvonás és a hidrogénaddíció a vegyérték--követelményeknek megfelelően párosával történik, a hidro- és a dehidro- előtag mindig páros számú sokszorozó taggal használatos, pl. tetrahidro-, didehidro-.

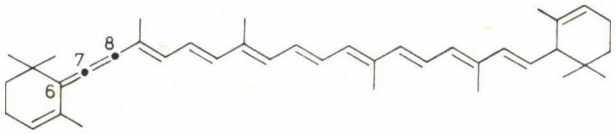
Pl.:



5,6,7,8,1',2',3',4',5',6',7',8'-dodekahidro-β,χ-karotin



7,8-didehidro-ε,ε-karotin



6,7-didehidro-ε,ε-karotin

OXIGÉNTARTALMÚ SZÁRMAZÉKOK

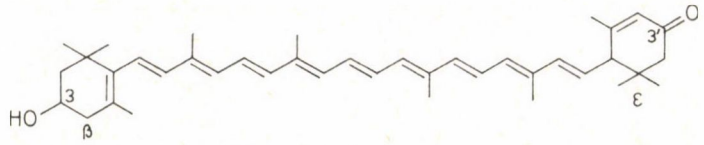
K-7. szabály

7.1. A karotinoid-szénhidrogének oxigénszármazékait a szerves kémiában szokásos módon,* előtagok és utótagok segítségével nevezzük el.

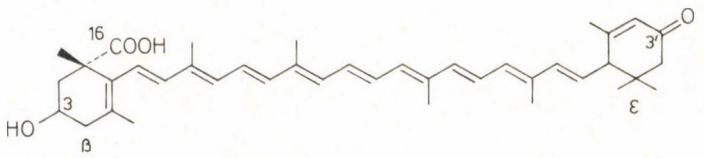
Ha **oxigéntartalmú funkciós csoport** van a molekulában, akkor a karbonsav, karotinoidkarbonsav észtere, aldehid, keton, alkohol és karotinoid-alkohol észtere

* L. a II.C-2.—C-4. szabályt.

sorrendben az előbbre állót választjuk ki főcsoportnak (l. a II.C-10.3. szabályt). A főcsoportot utótaggal jelöljük, az összes többit pedig előtaggal.
Pl.:

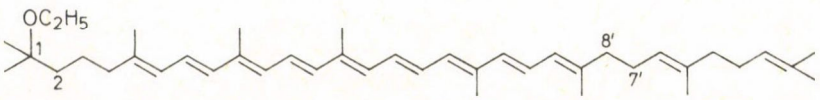


3-hidroxi-β,ε-karotin-3'-on



3-hidroxi-3'-oxo-β,ε-karotin-16-sav

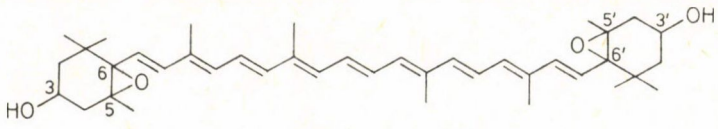
7.2. A **hidat nem alkotó** étercsoportokat a megfelelő alkoxi- vagy aril-oxi- előtaggal jelöljük.



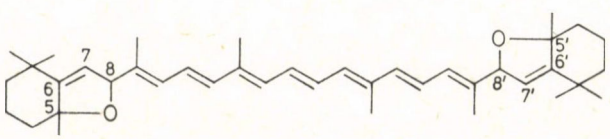
1-etoxi-1,2,7',8'-tetrahidro-ψ,ψ-karotin

7.3. Az **oxigénhidakat** az epoxi- előtaggal juttatjuk kifejezésre, amit közvetlenül megelőz az oxigénhíddal összekötött két szénatom helyszáma.

Megjegyzés: Az epoxi- előtag azt jelzi, hogy a hídfőt alkotó két szénatom egy-egy hidrogénjét oxigénhíddal helyettesítjük. Bár az epoxidok az oxigénatomnak a kettős kötésre történő addícionálásával keletkeznek, formailag epoxi-dihidroszármazékoknak tekinthetők.
Pl.:

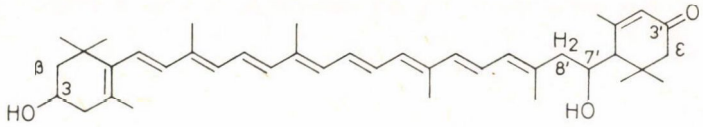


5,6:5',6'-diepoxi-5,6,5',6'-tetrahidro-β,β-karotin-3,3'-diol

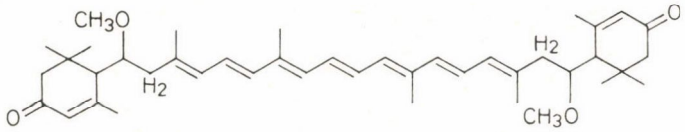


5,8:5', 8'-diepoxi-5,8,5',8'-tetrahidro-β,β-karotin

7.4. Ha a karotinoid-szénhidrogének egy kettős kötésére a **víz** (H, OH) vagy a **metanol** (H, OCH_3) **alkotóelemei** formálisan **addicionálódnak,** akkor hidroxi-dihidro-, ill. metoxi--dihidroszármazékokhoz jutunk.
Pl.:



3,7′-dihidroxi-7′,8′-dihidro-β,ε-karotin-3′-on

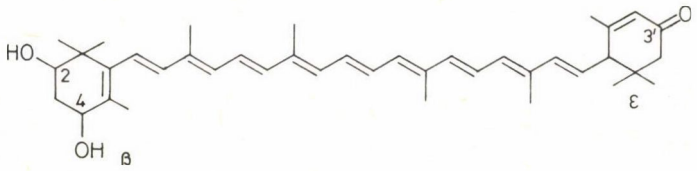


7,7′-dimetoxi-7,8,7′,8′-tetrahidro-ε,ε-karotin-3,3′-dion

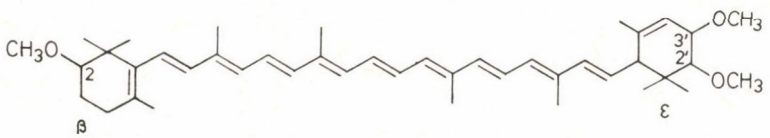
AZ OXIGÉNTARTALMÚ SZÁRMAZÉKOK SZÁMOZÁSA

K-8. szabály

8.1. Ha az alapvegyületnek számító karotinoid-szénhidrogén (1. ábra) két C_9-végcsoportja különböző, akkor az oxigéntartalmú származék számozása a K-4. szabály szerint történik, és a görög ábécében előbb álló végcsoport kapja a vessző nélküli számozást.
Pl.:



2,4-dihidroxi-β,ε-karotin-3′-on



2,2′,3′-trimetoxi-β,ε-karotin

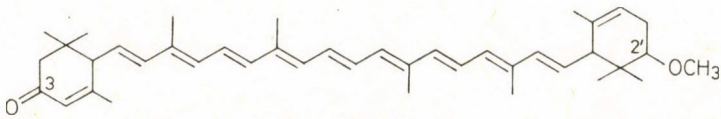
8.2. *a)* Ha az alap karotinoid-szénhidrogén két C_9-végcsoportja azonos, akkor a lehetséges **legkisebb helyszámot*** az utótaggal jelölt főcsoport kapja.

b) Ha egynél több azonos utótaggal jelzett főcsoport van a molekulában, akkor a főcsoportokra alkalmazzuk a legkisebb helyszámon** alapuló rangsorolást.

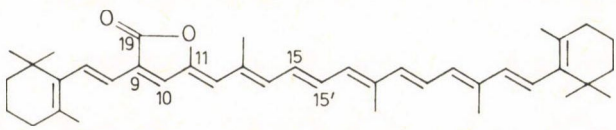
c) Ha nincs olyan csoport a molekulában, amelyet utótaggal jelölünk, akkor az előtagokra alkalmazzuk a legkisebb helyszámon* alapuló rangsorolást.

Pl.:

a)



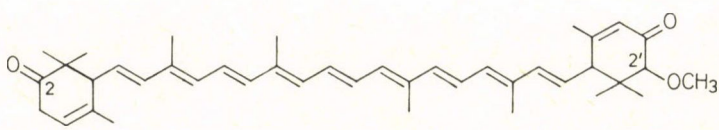
2'-metoxi-ε,ε-karotin-3-on
(nem 2-metoxi-ε,ε-karotin-3'-on)



β,β-karotin-19,11-olid

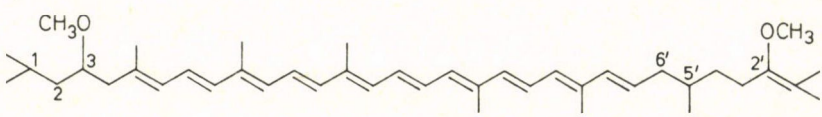
(A laktoncsoportot a II.C-472.2. szabály szerint jelezzük.)

b)



2'-metoxi-ε,ε-karotin-2,3'-dion
(nem 2-metoxi-ε,ε-karotin-3,2'-dion)

c)



3,2'-dimetoxi-1,2,5',6'-tetrahidro-ψ,ψ-karotin
(nem 2,3'-dimetoxi-1',2',5,6-tetrahidro-ψ,ψ-karotin; az 1,2,3,2',5',6' megelőzi a 2,5,6,1',2'3' sorozatot)

Megjegyzések: * A karotinoidok körében az összes vessző nélküli szám megelőzi a vesszőseket, s ebből adódóan a vessző nélküli számokat kisebbnek tekintjük, pl. 2,6,6,1',2',6' stb.

**Ha a helyszámok sorozatainak egyes tagjait tagról tagra haladva, rendre összehasonlítjuk, akkor az a sorozat lesz a legkisebb, amelyikben az első adódó különbségnél a kérdéses tag a legkisebb (l. a II.C-13.11. *e)* szabályt).

A *retro*-NÓMENKLATÚRA

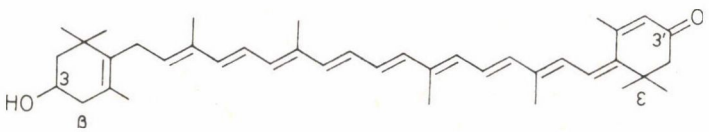
K-9. szabály

9.1. A kurzívan szedett *retro*- szerkezetre utaló előtaggal és két helyszámmal azt jelöljük, hogy a **konjugált poliénrendszer** mindegyik **egyszeres és kettős kötése** — a megadott helyszámok között — egy hellyel eltolódva **tovább vándorol.**

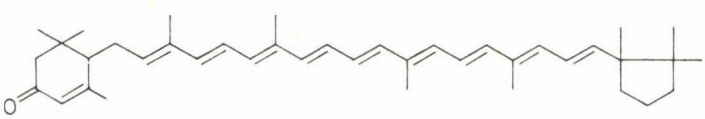
9.2. A két helyszám megelőzi a *retro*- előtagot. Az első számot az a szénatom kapja, amelyik protont vesztett, a másodikat, amelyik protont nyert.

9.3. A *retro*- előtag és a hozzá tartozó két helyszám közvetlenül megelőzi a végcsoportokat jelző görög betűs előtagokat (l. a K-3. szabályt).

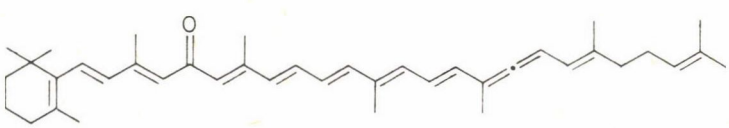
9.4. A *retro*- előtag és a hozzá tartozó két helyszám nem választható el a K-3. szabály szerint alkotott névtől.
Pl.:



3-hidroxi-6',7-*retro*-β,ε-karotin-3'-on



6',7-*retro*-ε,κ-karotin-3-on



8',11-*retro*-β,ψ-karotin-11-on

AZ APONÓMENKLATÚRA

K-10. szabály

Gyakran szükséges az olyan **rövidebb szénvázú karotinoidok** elnevezése, amelyek úgy vezethetők le, hogy a C_{40}-es szénváz egyik vagy mindkét végéről egy töredéket formálisan eltávolítunk.

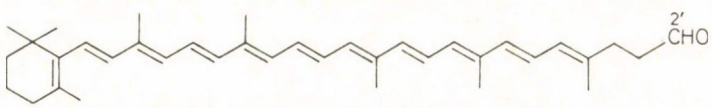
10.1. Az álló betűvel szedett apo- előtag és az előtte álló helyszám azt jelzi, hogy melyik szénatomon helyettesítjük az eltávolított szénváztöredéket hidrogénatommal. A poliénlánc metilcsoportjainak formális eltávolítására nem alkalmazható az aponómenklatúra.

10.2. Az apo- előtag a hozzá tartozó helyszámával együtt közvetlenül megelőzi az eredeti származéknevet (l. a K-3. szabályt). Ha azonban az apo- előtaghoz tartozó helyszám nagyobb mint 5, akkor elmarad a kérdéses végcsoport görög betűs jelölése.

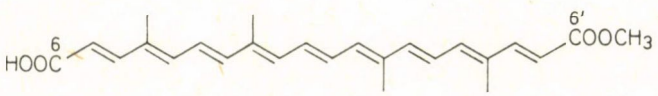
10.3. Az 5 vagy ennél kevesebb szénatomból álló töredékkel megrövidített végcsoportot ψ-(aciklusos) végcsoportnak tekintjük.

10.4. A diapo- előtaggal és a hozzá tartozó két helyszámmal a molekula mindkét végének megrövidítését jelezzük..

10.5. Ha egy diapovegyületben a molekula két vége nem egyenlő mértékben rövidül meg, akkor a kisebb helyszám a vessző nélküli.
Pl.:



2'-apo-β,ψ-karotin-2'-al



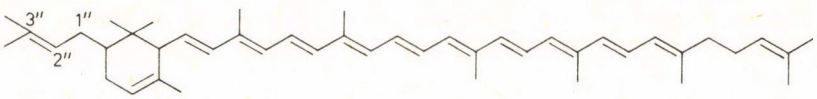
metil-hidrogén-6,6'-diapokarotin-6,6'-dioát
(*transz*-bixin)

NAGYOBB SZÉNATOMSZÁMÚ KAROTINOIDOK

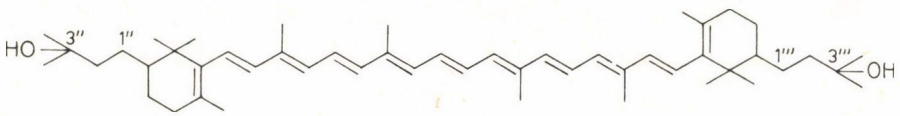
K-11. szabály

A nagyobb szénatomszámú karotinoidoknak azokat a karotinoid-szénhidrogéneket és oxigéntartalmú származékaikat nevezzük, amelyek **több mint 8 izoprénegység** összekapcsolásával vezethetők le. Az izoprénegységek kapcsolódási sorrendje hasonló a C_{40}-karotinoidokéhoz. Ezeket a karotinoidokat a szubsztitúciós nómenklatúra szerint, mint a C_{40}-karotinoidok egyszeresen, ill. kétszeresen szubsztituált származékait nevezzük el.

Pl.:



2-(3-metil-2-butenil)-ε,ψ-karotin



2,2′-bisz(3-hidroxi-3-metil-butil)-β,β-karotin
vagy
2,2′-bisz(3-metil-butil)-β,β-karotin-3″,3‴-diol

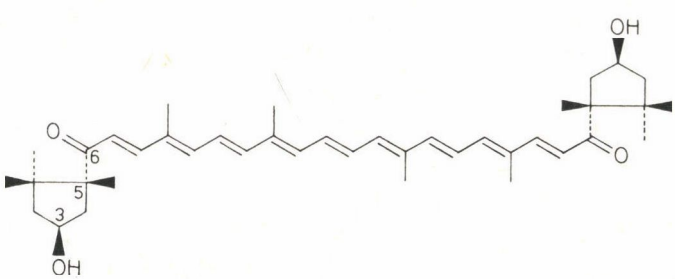
Megjegyzések: *a)* Az alapnévül szolgáló C_{40}-es karotinoid-szénhidrogén vessző nélkül számozott végéhez kapcsolódó újabb izoprénegységet kétvesszős, az egyvesszős számozású végéhez kapcsolódó újabb izoprénegységet háromvesszős számozással jelöljük.

b) A bisz- sokszorozó tagot a szerves kémiában szokásos módon használjuk.

SZTEREOKÉMIA

K-12. szabály

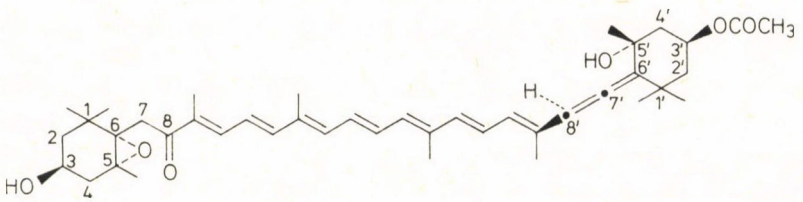
12.1. A királis centrumok abszolút konfigurációja. A királis centrumok abszolút konfigurációját az *RS*-konvenció szerint* jelöljük. Az *R* és az *S* jeleket a hozzájuk tartozó helyszámokkal együtt zárójelben, a karotinoid neve elé kötőjellel írjuk.
Pl.:



(3*S*,5*R*,3′*S*,5′*R*)-3,3′-dihidroxi-κ,κ-karotin-6,6′-dion
(kapszorubin)

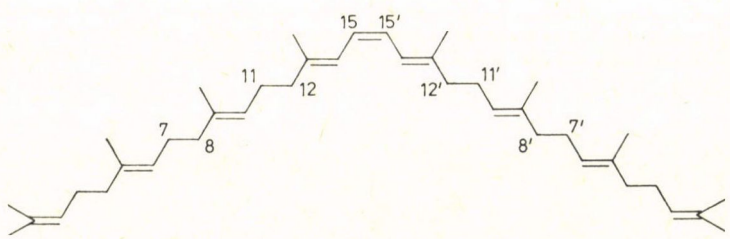
* Az *RS*-konvenciót, valamint a vastagított, tört, ék alakú és hullámos vegyértékvonalak használatát a Sztereokémia (Kémiai Közlemények, **58.** 257—307, 1982.) tárgyalja.

12.2. A karotinoidallének abszolút konfigurációja. Az alléncsoportok abszolút konfigurációját, ha ismert, az *RS*-nómenklatúrával jelöljük.
Pl.:



(3'*S*,5'*R*,6'*R*)-3'-acetoxi-5,6-epoxi-3,5'-dihidroxi-6',7'-didehidro-5,6,7,8,5',6'-hexahidro-β,β-karotin-8-on
(fukoxantin)

12.3. A kettős kötések geometriai konfigurációja. A karotin alapnév mindig az összes kettős kötés *transz*-konfigurációját jelenti. Az abszolút konfiguráció jelölése után (ha egyáltalán ismert) a kettős kötések geometriai konfigurációját adjuk meg a *cisz*-helyzetű kettős kötés vagy kettős kötések helyszámának feltüntetésével.
Pl.:



15-*cisz*-7,8,11,12,7',8',11',12'-oktahidro-ψ,ψ-karotin
(természetes fitoin)

Triszubsztituált kettős kötés esetében a *cisz*-megjelölés arra utal, hogy a kettős kötésű szénatomokhoz a két főláncot alkotó helyettesítő *cisz*-helyzetben kapcsolódik.
Pl.:

természetes bixin = metil-hidrogén-9'-*cisz*-6,6'-diapokarotin-6,6'-dioát

Az ismeretlen konfigurációjú *cisz*-izomereket a neo-A, neo-U stb. előtaggal különböztetjük meg.*

Az *E*- és *Z*- előtagok a geometriai konfiguráció jelölésére ugyancsak használhatók (l. a K-12.1. szabály lábjegyzetét**). Használatuk olyan esetben ajánlatos, amikor a *cisz*- és *transz*- előtagok használata kétértelműséghez vezethet.

* Zechmeister: *Cis-Trans* Isomeric Carotenoids, Vitamins A and Arylpolyenes. Springer-Verlag, Vienna, 1962.

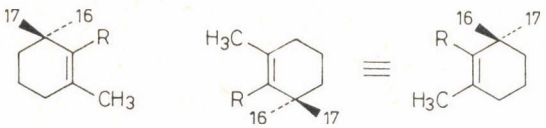
** J. Amer. Chem. Soc., **90**, 509, 1968.

12.4. A C-1 szénatom geminális metilcsoportjainak számozása. A *β*-, *γ*-, *κ*- és *ε*-végcsoportokban a C-1 szénatom két geminális metilcsoportjának megkülönböztetése az alábbiak szerint történik:

a) ha a lehetséges **kiralitást** A térszerkezet jelöli, amelyben a poliénlánc (R) a C-1-hez viszonyítva jobbra van, akkor a papír síkja alatti metilcsoport kapja a 16-os és a papír síkja feletti a 17-es számot;

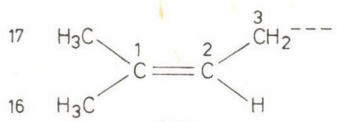
b) ha a végcsoport kiralitását a B^1 térszerkezet ábrázolja, amelyben a poliénlánc (R) a C-1-hez viszonyítva balra van, a papír síkja alatti metilcsoport kapja a 16-os és a papír síkja feletti a 17-es számot;

c) B^2 térszerkezet esetében a számozás megfordul.



(A) (B¹) (B²)

Aciklusos végcsoportban a *transz*-helyzetű metilcsoport kapja a 16-os számot és a *cisz*- a 17-est (C).



(C)

TRIVIÁLIS NEVEK

K-13. szabály

13.1. A tárgyalt szabályok megalkotásakor az volt a cél, hogy a név pontosan adja meg a vegyület szerkezetét. Az így nyert **félszisztematikus nevek** megkönnyítik a tudományos érintkezést mind élőszóban, mind az irodalomban.

Még ma is használunk azonban a természetes anyagok kémiája és a biokémia szempontjából fontos vegyületek esetében triviális neveket. Ezeket, a félszisztematikus nevekkel és szerkezeti képletekkel kiegészítve, a függelék tartalmazza.

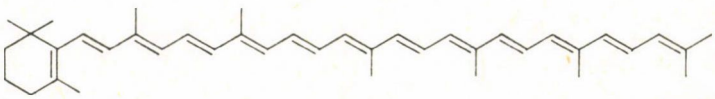
A triviális nevek használatát kerüljük. Ha erre mégis szükség van, akkor egyidejűleg a félszisztematikus nevet is adjuk meg. Új triviális nevek alkotása néha még ma is szükséges (pl. ismeretlen szerkezetű, a természetben előforduló karotinoidok elnevezésére), de ezeknek a neveknek a számát lehetőleg ne növeljük. Ismert karotinoidok egyszerű származékainak elnevezését az alapnév továbbképzésével, ne pedig újonnan bevezetett triviális név alkalmazásával oldjuk meg (l. A szteroidok elnevezésének szabályai 2S-4.2. szabályát*). A név említésekor ez esetben is írjuk mellé a teljes félszisztematikus nevet.

* Kémiai Közlemények, **44,** 543, 1975.

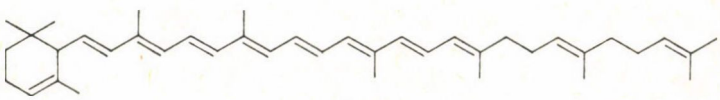
FÜGGELÉK

Számos, a természetben előforduló karotinoidnak triviális neve van. A függelék tartalmaz néhány vegyületet is, amelynek szerkezete vagy természetes előfordulása ugyan kétséges, de különösen tanulságosak a nevezéktan gyakorlására.

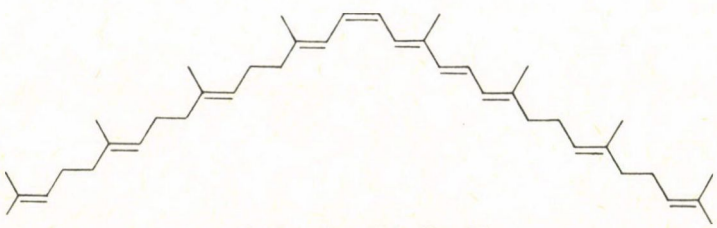
Szénhidrogének



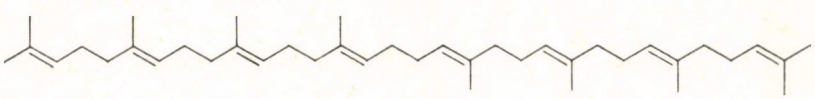
torulin
3′,4′-didehidro-β,ψ-karotin



α-zeakarotin
7′,8′-dihidro-ε,ψ-karotin

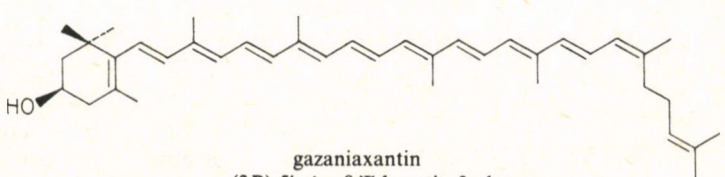


fitofluin (hexahidrolikopin)
15-*cisz*-7,8,11,12,7′,8′-hexahidro-ψ,ψ-karotin

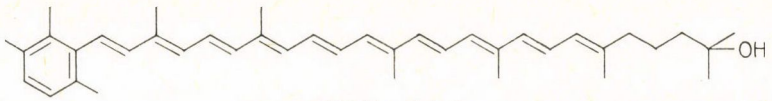


likoperzin
7,8,11,12,15,7′,8′,11′,12′,15′-dekahidro-ψ,ψ-karotin

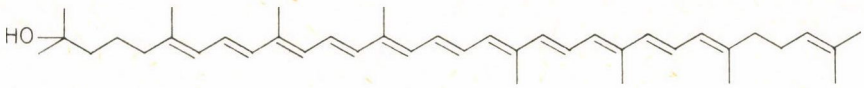
Alkoholok



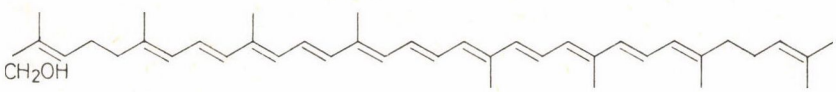
gazaniaxantin
(3*R*)-5′-*cisz*-β,Ψ-karotin-3-ol



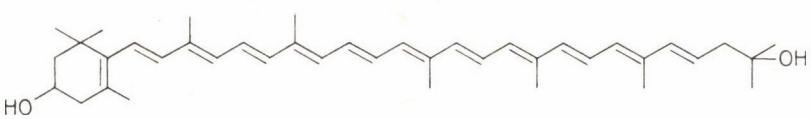
OH-klorobaktin
1′,2′-dihidro-φ,ψ-karotin-1′-ol



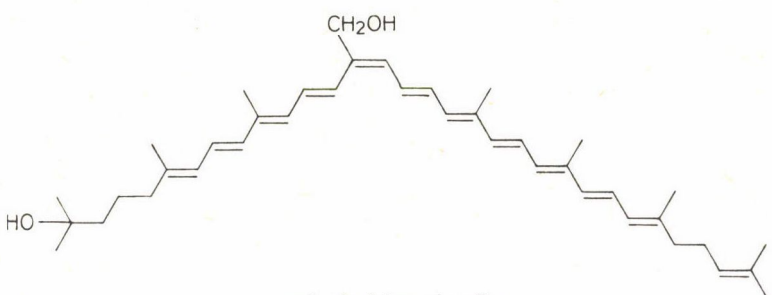
rodopin
1,2-dihidro-ψ,ψ-karotin-1-ol



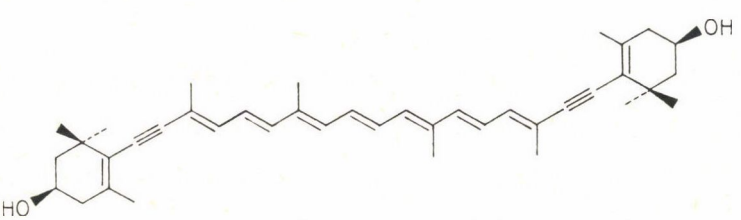
likoxantin
ψ,ψ-karotin-16-ol



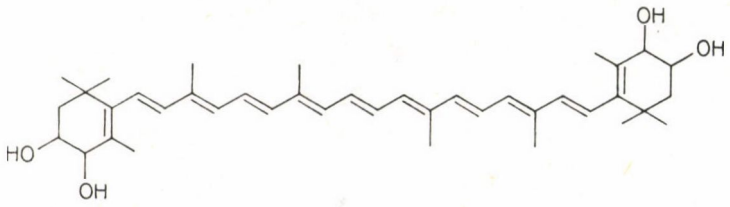
szaproxantin
3′,4′-didehidro-1′,2′-dihidro-β,ψ-karotin-3,1′-diol



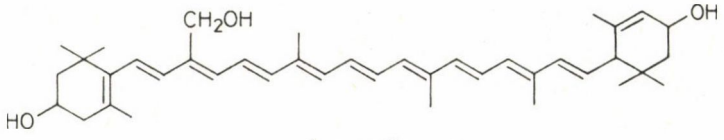
rodopinol (varmingol)
13-*cisz*-1,2-dihidro-ψ,ψ-karotin-1,20-diol



alloxantin (cintiaxantin, pektenoxantin, kriptomonaxantin)
(3*R*,3′*R*)-7,8,7′,8′-tetradehidro-β,β-karotin-3,3′-diol

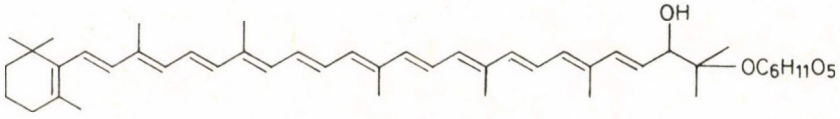


krusztaxantin
β,β-karotin-3,4,3′,4′-tetraol

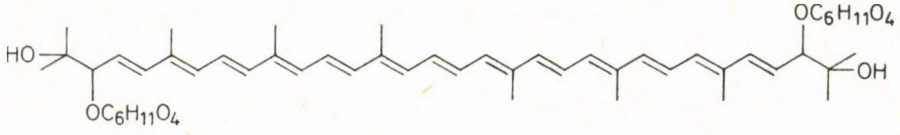


loroxantin
β,ε-karotin-3,19,3′-triol

Glikozidok

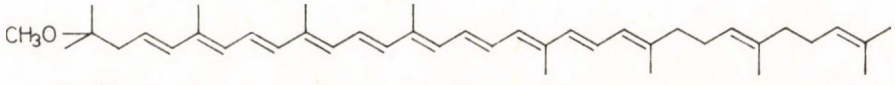


fleixantofill
1′-(*β*-D-glükopiranozil-oxi)-3′,4′-didehidro-1′,2′-dihidro-*β,ψ*-karotin-2′-ol

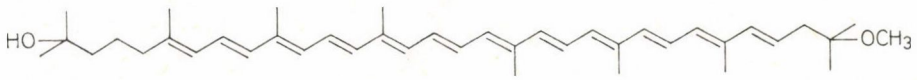


oszcillaxantin
2,2′-bisz(*β*-L-ramnopiranozil-oxi)-3,4,3′,4′-tetradehidro-1,2,1′,2′-tetrahidro-*ψ,ψ*-karotin-1,1′-diol

Éterek

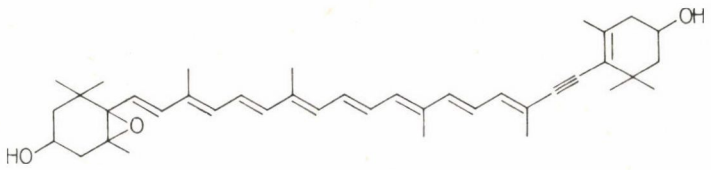


szferoidin
1-metoxi-3,4-didehidro-1,2,7′,8′-tetrahidro-*ψ,ψ*-karotin

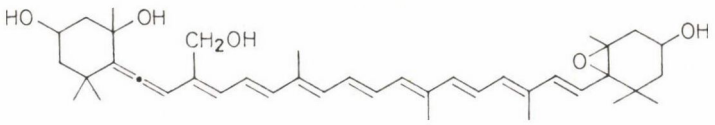


rodovibrin
1′-metoxi-3′,4′-didehidro-1,2,1′,2′-tetrahidro-ψ,ψ-karotin-1-ol

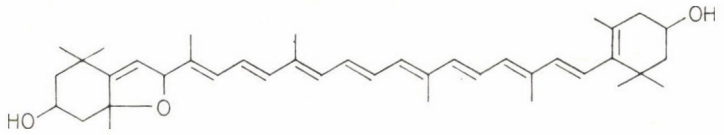
Epoxidok



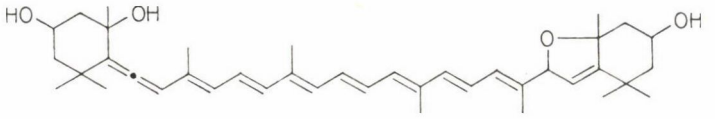
diadinoxantin
5,6-epoxi-7′,8′-didehidro-5,6-dihidro-β,β-karotin-3,3′-diol



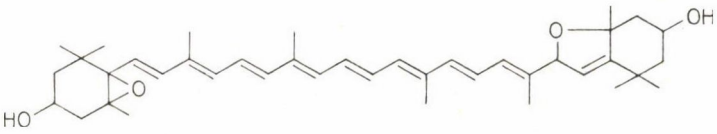
vaucheriaxantin
5′,6′-epoxi-6,7-didehidro-5,6,5′,6′-tetrahidro-β,β-karotin-3,5,19,3′-tetraol



mutatoxantin (citroxantin, zeaxantin-furán-oxid)
5,8-epoxi-5,8-dihidro-β,β-karotin-3,3′-diol

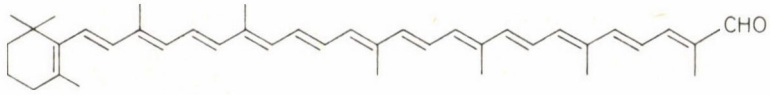


neokrom (foliakrom, trollikrom)
5′,8′-epoxi-6,7-didehidro-5,6,5′,8′-tetrahidro-β,β-karotin-3,5,3′-triol

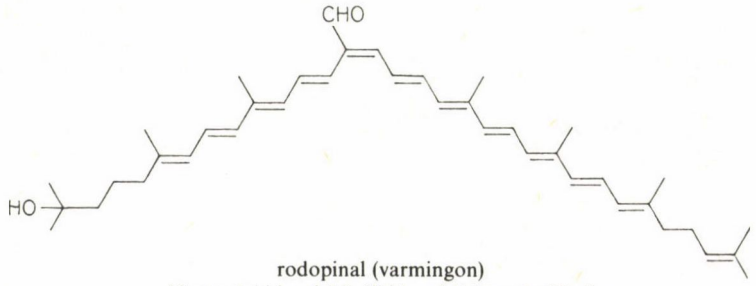


luteoxantin
5,6:5′,8′-diepoxi-5,6,5′,8′-tetrahidro-β,β-karotin-3,3′-diol

Aldehidek

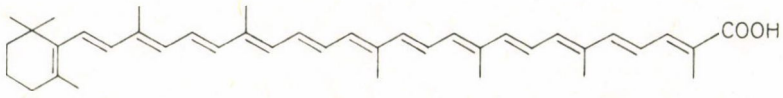


torularodinaldehid
3′,4′-didehidro-β,ψ-karotin-16′-al

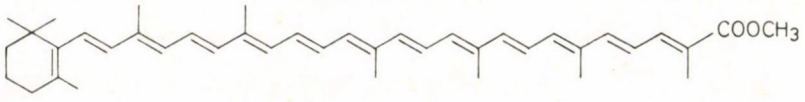


rodopinal (varmingon)
13-*cisz*-1-hidroxi-1,2-dihidro-ψ,ψ-karotin-20-al

Savak és észtereik

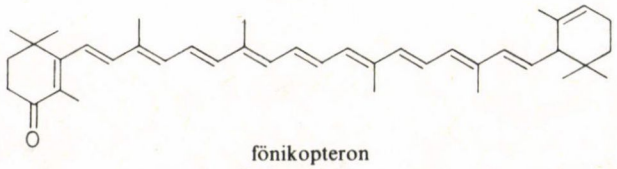


torularodin
3′,4′-didehidro-β,ψ-karotin-16′-karbonsav

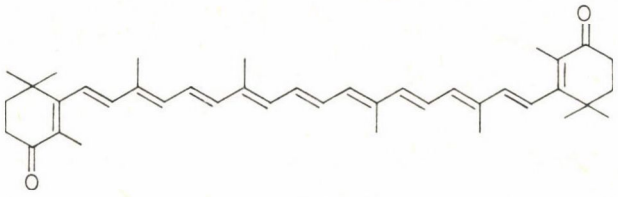


torularodin-metil-észter
metil-3′,4′-didehidro-β,ψ-karotin-16′-karboxilát

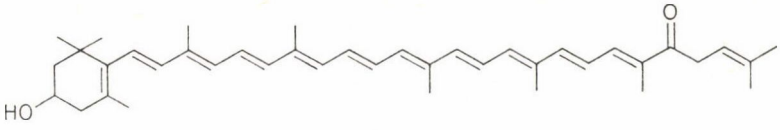
Ketonok



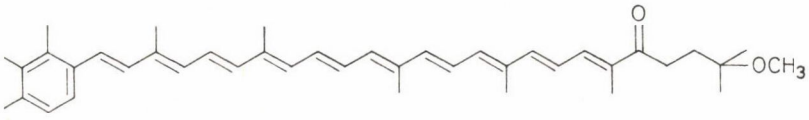
fönikopteron
β,ε-karotin-4-on



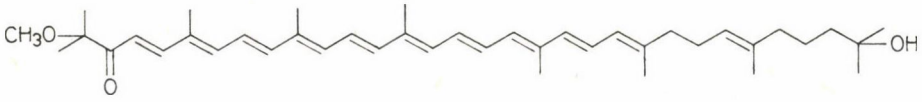
kantaxantin (afanicin, klorellaxantin)
β,β-karotin-4,4′-dion



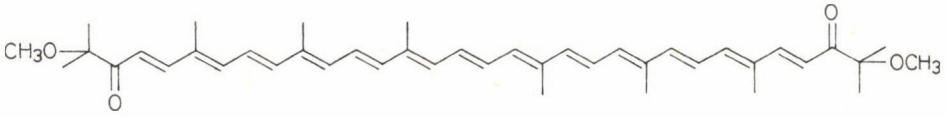
rubixanton
3-hidroxi-β,ψ-karotin-4′-on



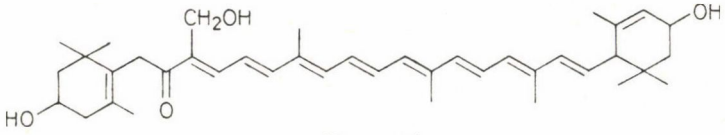
okenon
1′-metoxi-1′,2′-dihidro-χ,ψ-karotin-4′-on



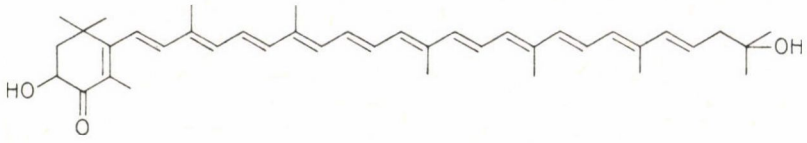
hidroxi-szferoidinon
1′-hidroxi-1-metoxi-3,4-didehidro-1,2,1′,2′,7′,8′-hexahidro-ψ,ψ-karotin-2-on



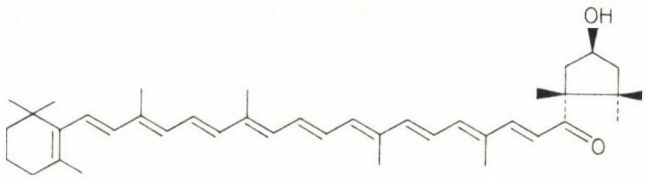
2,2′-diketospirilloxantin
1,1′-dimetoxi-3,4,3′,4′-tetradehidro-1,2,1′,2′-tetrahidro-ψ,ψ-karotin-2,2′-dion



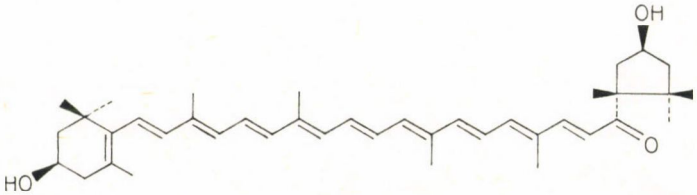
szifonaxantin
3,19,3′-trihidroxi-7,8-dihidro-β,ε-karotin-8-on



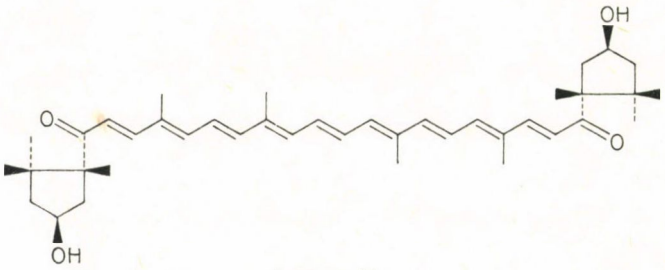
flexixantin
3,1′-dihidroxi-3′,4′-didehidro-1′,2′-dihidro-β,ψ-karotin-4-on



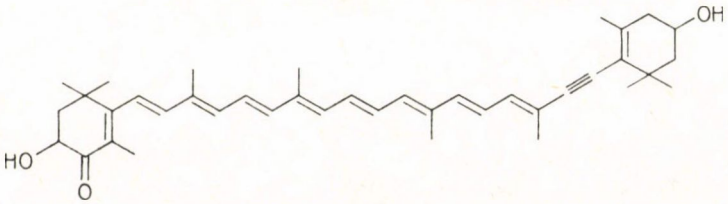
kriptokapszin
(3′*S*,5′*R*)-3′-hidroxi-β,κ-karotin-6′-on



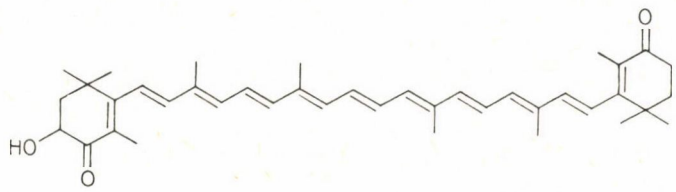
kapszantin
(3*R*,3′*S*,5′*R*)-3,3′-dihidroxi-β,κ-karotin-6′-on



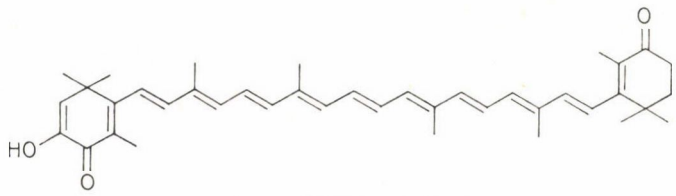
kapszorubin
(3*S*,5*R*,3′*S*,5′*R*)-3,3′-dihidroxi-κ,κ-karotin-6,6′-dion



pektenolon
3,3′-dihidroxi-7′,8′-didehidro-β,β-karotin-4-on

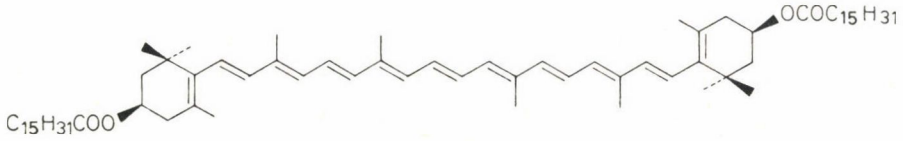


fönikoxantin (adonirubin, 3-OH-kantaxantin)
3-hidroxi-β,β-karotin-4,4′-dion

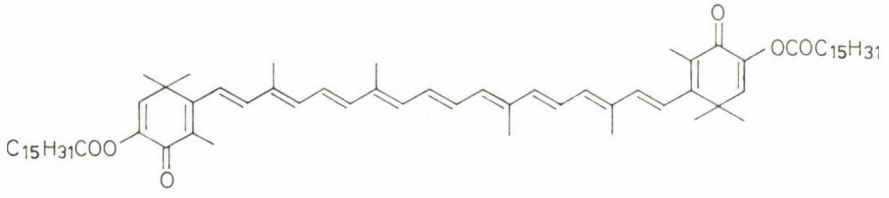


fönikonon (dehidroadonirubin)
3-hidroxi-2,3-didehidro-β,β-karotin-4,4′-dion

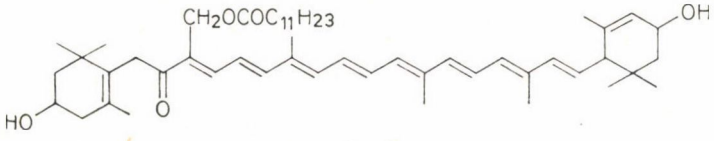
Karotinoid-alkoholok észterei



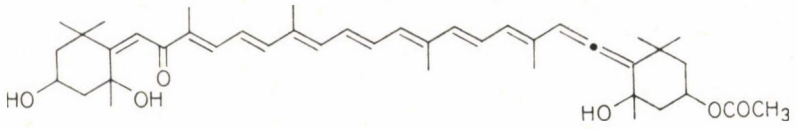
zeaxantin-dipalmitát (fizalien)
(3*R*,3′*R*)-3,3′-bisz(palmitoil-oxi)-β,β-karotin



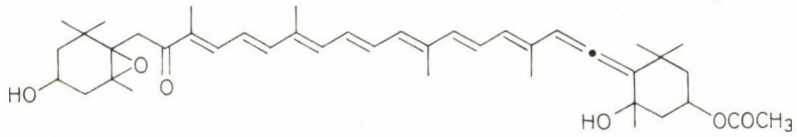
asztacein
3,3′-bisz(palmitoil-oxi)-2,3,2′,3′-tetradehidro-β,β-karotin-4,4′-dion



szifonein
3,3′-dihidroxi-19-lauroil-oxi-7,8-dihidro-β,ε-karotin-8-on

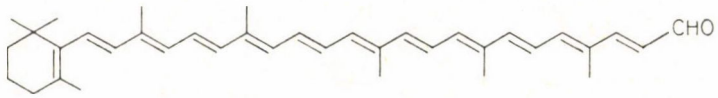


izofukoxantin
3′-acetoxi-3,5,5′-trihidroxi-6′,7′-didehidro-5,8,5′,6′-tetrahidro-β,β-karotin-8-on

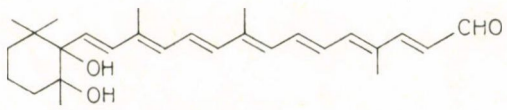


fukoxantin
3′-acetoxi-5,6-epoxi-3,5′-dihidroxi-6′,7′-didehidro-5,6,7,8,5′,6′-hexahidro-β,β-karotin-8-on

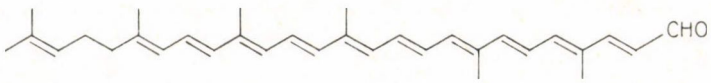
Apokarotinoidok



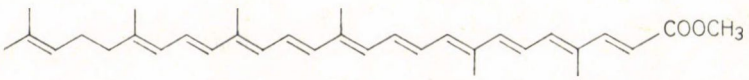
β-apo-2′-karotinal
3′,4′-didehidro-2′-apo-β-karotin-2′-al



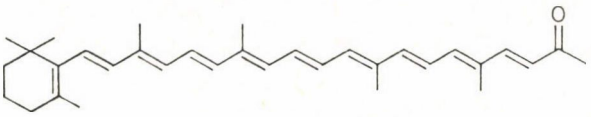
azafrinaldehid
5,6-dihidroxi-5,6-dihidro-10′-apo-β-karotin-10′-al



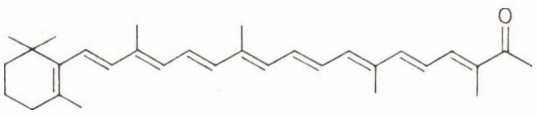
apo-2-likopinal (apo-6′-likopinal)
6′-apo-ψ-karotin-6′-al



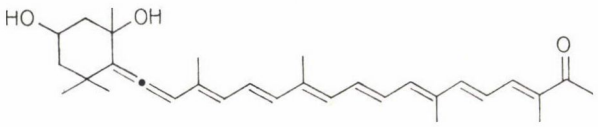
metil-apo-6′-likopinoát
metil-6′-apo-ψ-karotin-6′-oát



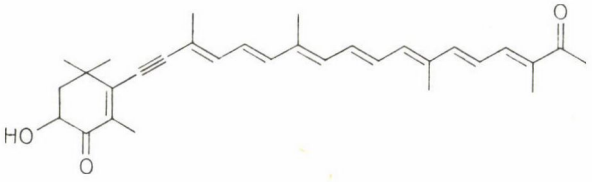
citranaxantin
5′,6′-dihidro-5′-apo-18′-nor-β-karotin-6′-on
vagy
6′-metil-6′-apo-β-karotin-6′-on



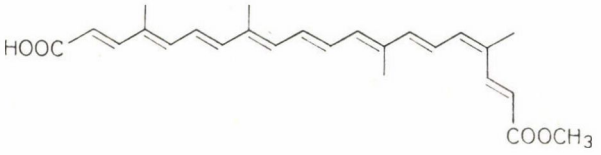
szintaxantin
7′,8′-dihidro-7′-apo-β-karotin-8′-on
vagy
8′-metil-8′-apo-β-karotin-8′-on



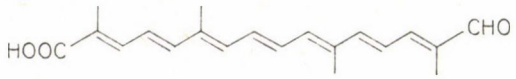
paracentron
3,5-dihidroxi-6,7-didehidro-5,6,7′,8′-tetrahidro-7′-apo-β-karotin-8′-on
vagy
3,5-dihidroxi-8′-metil-6,7-didehidro-5,6-dihidro-8′-apo-β-karotin-8′-on



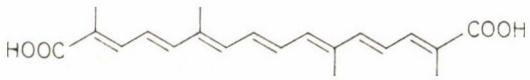
hopkinsziaxantin
3-hidroxi-7,8-didehidro-7′,8′-dihidro-7′-apo-β-karotin-4,8′-dion
vagy
3-hidroxi-8′-metil-7,8-didehidro-8′-apo-β-karotin-4,8′-dion



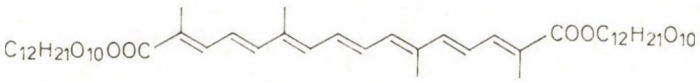
bixin
6′-metil-hidrogén-9′-*cisz*-6,6′-diapokarotin-6,6′-dioát



krocetinfélaldehid
8′-oxo-8,8′-diapokarotin-8-sav

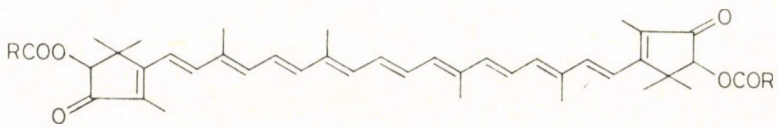


krocetin
8,8′-diapokarotin-8,8′-disav

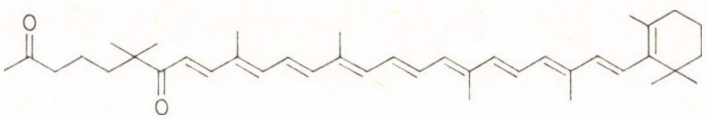


krocin
digenciobiozil-8,8′-diapokarotin-8,8′-dioát

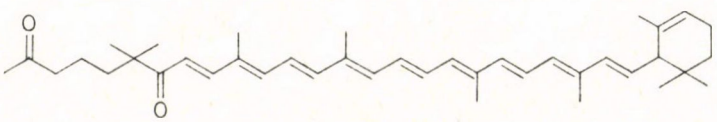
Nor- és szekokarotinoidok



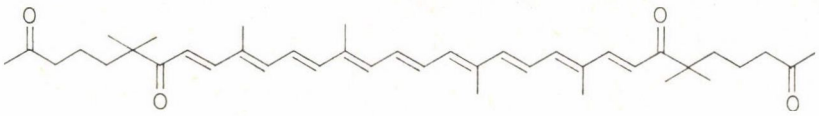
aktinioeritrin
3,3′-bisz(acil-oxi)-2,2′-dinor-β,β-karotin-4,4′-dion



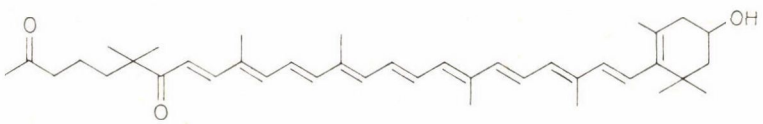
szemi-β-karotinon
5,6-szeko-β,β-karotin-5,6-dion



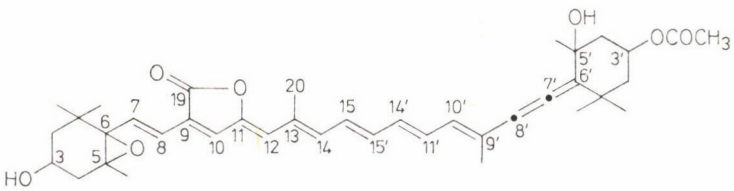
szemi-α-karotinon
5,6-szeko-β,ε-karotin-5,6-dion



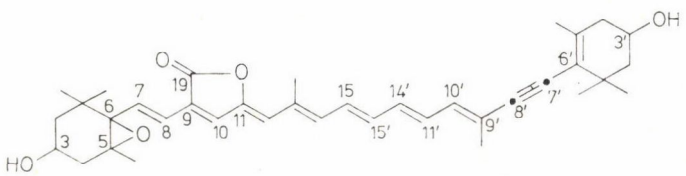
β-karotinon
5,6:5′,6′-diszeko-β,β-karotin,5,6,5′,6′-tetraon



trifaziaxantin (3-hidroxi-szemi-β-karotinon)
3′-hidroxi-5,6-szeko-β,β-karotin-5,6-dion

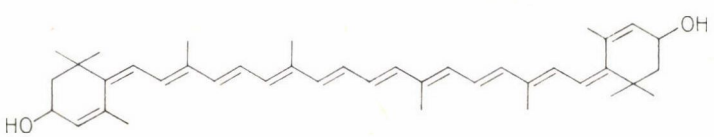


peridinin
3′-acetoxi-5,6-epoxi-3,5′-dihidroxi-6′,7′-didehidro-5,6,5′,6′-tetrahidro-12′,13′,20′-trinor-β,β-karotin--19,11-olid

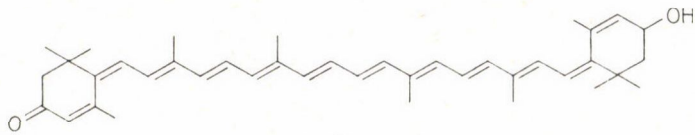


pirroxantininol
5,6-epoxi-3,3′-dihidroxi-7′,8′-didehidro-5,6-dihidro-12′,13′,20′-trinor-β,β-karotin-19,11-olid

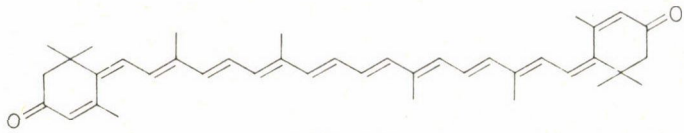
retro-Karotinoidok és *retro*-apokarotinoidok



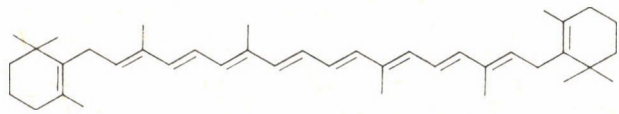
esoltcxantin
4′,5′-didehidro-4,5′-*retro*-β,β-karotin-3,3′-diol



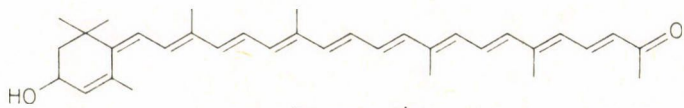
esoltexanton
3′-hidroxi-4′,5′-didehidro-4,5′-*retro*-β,β-karotin-3-on



rodoxantin
4′,5′-didehidro-4,5′-*retro*-β,β-karotin-3,3′-dion

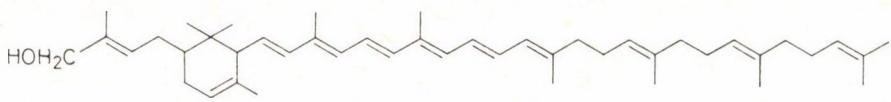


7,8-dihidro-8,7′-*retro*-β,β-karotin
vagy
7,7′-dihidro-β,β-karotin
(nincs triviális neve)

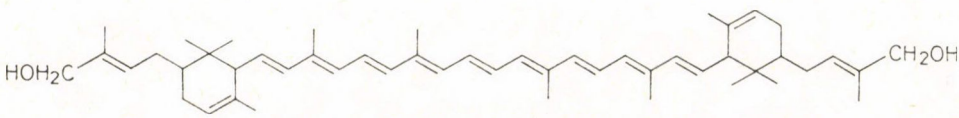


tangeraxantin
3-hidroxi-5′-metil-4,5′-*retro*-5′-apo-β-karotin-5′-on
vagy
3-hidroxi-4,5′-*retro*-5′-apo-β-karotin-5′-on

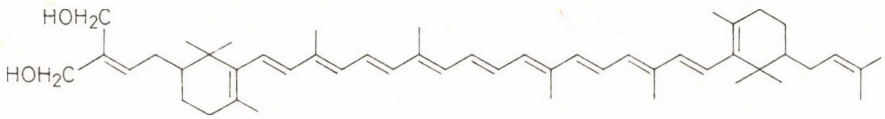
Nagyobb szénatomszámú karotinoidok



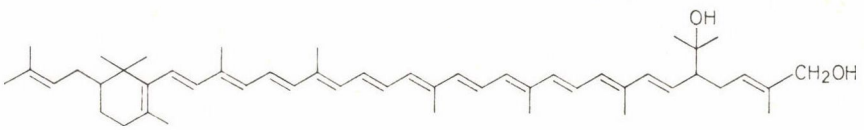
nonaprenoxantin
2-(4-hidroxi-3-metil-2-butenil)-7′,8′,11′,12′-tetrahidro-ε,ψ-karotin



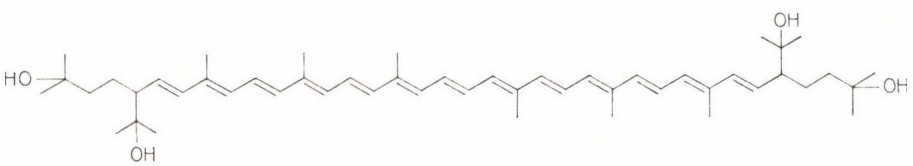
dekaprenoxantin
2,2′-bisz(4-hidroxi-3-metil-2-butenil)-ε,ε-karotin



2-[4-hidroxi-3-(hidroxi-metil)-2-butenil]-2′-(3-metil-2-butenil)-β,β-karotin



2′-(4-hidroxi-3-metil-2-butenil)-2-(3-metil-2-butenil)-3′,4′-didehidro-1′,2′-dihidro-β,ψ-karotin-1′-ol



bakterioruberin

2,2′-bisz(3-hidroxi-3-metil-butil)-3,4,3′,4′-tetradehidro-1,2,1′,2′-tetrahidro-ψ,ψ-karotin-1,1′-diol

CONTENTS

Beck, M.: Academician Zoltán Szabó 75 years old 1

Lectures

Gehrke, K.: Elementary reactions of anionic polymerization: the chain-transfer reaction 5

Hengge, E.: Novel results of the production and investigation of compounds containing a Si—Si bond 21

Weis, J. Chr: Saving energy and costs with the use of silicones 37

Tamaru, K.: Mechanism of the reaction CO—H_2 on ruthenium catalyst 65

Martin, G. A.: Application of magnetic methods for the study of the adsorption of hydrocarbons, for the interpretation of hydrogenolysis and deuterium exchange on a nickel catalyst ... 85

Modelli, A.: Electron transmission spectroscopy. Theoretical fundamentals, experimental equipment and some results 95

Bastiansen, O.: Combined application of several methods in the investigation of molecular structure and molecular dynamics 109

Bonora, P. L., Fratesi, R., Roventi, G.: Electrochemical corrosion and local corrosion of stainless steel in solutions containing chloride ions. Stochastic investigation 117

Meisel, M.: Chemical and structural-chemical aspects of the formation and reactivity of adamantane-like phosphorus compounds 129

Seres, L., Görgényi, M., Farkas, J., Nacsa, Á.: Kinetical investigation of initiated reactions of olefins 141

Szirovicza, L.: Kinetics of the hydrogen cleavage and decomposition reactios of the isopropyl radical 165

Lásztity, R.: Novel results and development trends of meat proteins 181

Kalló, D.: Catalytic reactions occurring on zeolites 207

Hargittai, I.: Significance of molecular geometry, Part II 217

Field, R. J., Raghavan, N. N., Brunimer, J. G.: Investigation by impulse-radiolysis of the reaction between the BrO_2-radical and $[Fe(CN)_6]^{-4}$, Mn(II), phenoxide ion and phenol, respectively 235

Wamhoff, H.: Synthesis-strategy in photochemotherapy 251

Duddeck, H.: Investigation by ^{13}C—NMR spectroscopy of the intramolecular substituent-interactions 265

Rules of the Hungarian chemical nomenclature and orthography, II. Rules of the nomenclature of the organic compounds. Rules of the nomenclature of the carotenoids 271

AGROKÉMIA ÉS TALAJTAN

A Magyar Tudományos Akadémia
Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete
és a Magyar Talajtani Társaság folyóirata

Főszerkesztő: Szabolcs István

A talajtan, agrokémia, talajmikrobiológia, talaj- és növénybiokémia szakterületéről közöl előzetesen nem publikált, eredeti munkákat, összefoglalókat, továbbá könyvismertetéseket, kongresszusokról és szimpoziumokról szóló beszámolókat magyar és külföldi szerzők tollából.

Alapítva: 1952
Magyar nyelven, angol, orosz és egy harmadik világnyelven (francia, német, olasz vagy spanyol) készített összefoglalókkal
Megjelenik évente 1 kötet, 4 füzetben
Évi előfizetési díja: 84,– Ft
Előfizethető a Posta Központi Hírlap Irodánál
Budapest, József nádor tér 1. 1051
Pénzforgalmi jelzőszám: 215-96162

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda főigazgatója
Műszaki szerkesztő: Sándor István
A kézirat a nyomdába érkezett: 82. VII. 20. — Terjedelem: 26,60 (A/5) ív
84.11925 Akadémiai Kiadó és Nyomda, Budapest. — Felelős vezető: Hazai György

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT

A Magyar Tudományos Akadémia
III. Osztályának fizikai közleményei

Szerkeszti: Pál Lénárd

A Magyarországon folyó fizikai kutatások legújabb eredményeit ismerteti, tájékoztat a fizikai kutatások jelenlegi irányairól. Kandidátusi értekezéseket és doktori disszertációkat tesz közzé, közli magyar kutatók idegen nyelvű külföldi folyóiratokban megjelent publikációinak adatait, valamint a IUPAP híreit. „A klasszikus irodalomból" című rovatában a fizika témák szerint csoportosított mesterművei találhatók.

Alapítva: 1953
Magyar nyelven
Megjelenik évente 1 kötet, 3 füzetben
Évi előfizetési díja: 90,– Ft
Előfizethető az Akadémiai Kiadónál
Budapest, Alkotmány utca 21. 1054
Pénzforgalmi jelzőszám: 215-11488

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

SZIGMA

Matematikai közgazdasági folyóirat

Szerkeszti: Martos Béla

Tájékoztat a matematikai módszerekre támaszkodó közgazdasági vizsgálatok legújabb hazai eredményeiről, ismerteti a közgazdaságban alkalmazható bel- és külföldi matematikai módszereket. Elemzi a matematika felhasználásának legidőszerűbb kérdéseit a vállalati alkalmazástól a népgazdasági szintig, s az elméleti közgazdaságtantól a gyakorlati operációkutatási feladatokig. A lapot könyvszemle és a tudományos élettel foglalkozó rovat egészíti ki.

Alapítva: 1968
Magyar nyelven, angol és orosz nyelvű összefoglalókkal és tartalomjegyzékkel
Megjelenik évente 1 kötet, 4 füzetben
Évi előfizetési díja: 80,– Ft
Előfizethető a Posta Központi Hírlap Irodánál
Budapest, József nádor tér 1. 1051
Pénzforgalmi jelzőszám: 215-96162

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

СОДЕРЖАНИЕ

Михай Бек: 75 лет академику Золтану Сабо 1

Доклады

Герке К.: Элементарные реакции анионной полимеризации: реакция переноса цепи 5

Хенгге Е.: Новые результаты в получении и исследовании соединений, содержащих Si—Si связи 21

Вейс Ж.: Экономия энергии и расходов применением силиконов 37

Тамару К.: Механизм реакции CO—H_2 на катализаторе из рутения 65

Мартин Г. А.: Применение магнитных методов для изучения адсорбции углеводородов и для толкования реакций гидрогенолиза и обмена дейтерия на катализаторе из никеля 85

Моделли А.: Электронтрансмиссионная спектроскопия. Теоретические основы, экспериментальная установка и некоторые результаты 95

Бастиансен О.: Совместное применение нескольких методов в исследовании структуры и динамики молекул 109

Бонора П. Л., Фратези Р., Ровенти Г.: Электрохимическая и местная коррозия нержавеющей стали в растворах, содержащих ионов хлорида. Стохастическое исследование 117

Мейсел М.: Химические и структурнохимические аспекты образования и реакционной способности соединений фосфора типа адамантана 129

Шереш Л., Гергени М., Фаркаш Й., Нача А.: Изучение кинетики инициированных реакций олефинов 141

Сировица Л.: Кинетика реакций расщепления водорода и разложения изопропилового радикала 165

Ластить Р.: Новые результаты и направления развития химии мясного белка 181

Калло Д.: Каталитические реакции, происходящие на зеолитах 207

Харгиттаи И.: Значение геометрии молекул. II. 217

Фильд Р. Й., Рагхаван Н. Н., Брунимер Й. Г.: Изучение реакции радикала BrO_2 и $[Fe(CN)_6]^{-4}$, Mn(II), иона феноксида и фенола применением импульсного радиолиза 235

Вамгофф Х.: Стратегия синтеза в фотокемотерапии 251

Дуддек Х.: Изучение внутримолекулярных взаимодействий субституентов применением ^{13}C—ЯМР спектроскопии 265

Правила венгерского названия и правойисания, II. Правила названия органических соединений. Правало названиа карошиноидов 271

70 Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Beck Mihály: Szabó Zoltán akadémikus 75 éves 1

Előadások

Gehrke, K.: Az anionos polimerizáció elemi reakciói: a láncátviteli reakció 5

Hengge, E.: Si—Si kötést tartalmazó vegyületek előállításának és vizsgálatának újabb eredményei 21

Weis, J. Chr.: Energia- és költség-megtakarítás szilikonok alkalmazásával 37

Tamaru, K.: A CO—H_2 reakció mechanizmusa ruténium katalizátoron 65

Martin, G. A.: Mágneses módszerek alkalmazása szénhidrogének adszorpciójának tanulmányozására, hidrogenolízis és deutériumcsere reakciók értelmezésére nikkel katalizátoron 85

Modelli, A.: Elektron-transzmissziós spektroszkópia. Elméleti alapok, kísérleti berendezés és néhány eredmény 95

Bastiansen, O.: Több módszer együttes alkalmazása a molekulaszerkezet és a molekuladinamika vizsgálatában 109

Bonora, P. L., Fratesi, R., Roventi, G.: Rozsdamentes acél elektrokémiai és helyi korróziója kloridion-tartalmú oldatokban. Sztochasztikus vizsgálat 117

Meisel, M.: Adamantánszerkezetű foszforvegyületek képződésének és reakciókészségének kémiai és szerkezeti kémiai vonatkozásai 129

Seres L., Görgényi M., Farkas J., Nacsa Á.: Olefinek iniciált reakcióinak kinetikai vizsgálata 141

Szirovicza L.: Az izopropil gyök hidrogénlehasítási és bomlási reakcióinak kinetikája . . . 165

Lásztity R.: A húsfehérje kémia újabb eredményei és fejlődési irányai 181

Kalló D.: Zeolitokon lejátszódó katalitikus reakciók 207

Hargittai I.: A molekulageometria jelentősége, II. rész. 217

Field, R. J., Raghavan, N. N., Brunimer, J. G.: A BrO_2-gyök és $[Fe(CN)_6]^{-4}$, Mn(II), fenoxidion, illetve fenol közötti reakció vizsgálata impulzus-radiolízissel 235

Wamhoff, H.: Szintézis-stratégia a fotokemoterápiában 251

Duddeck, H.: Intramolekuláris szubsztituens kölcsönhatások vizsgálata ^{13}C—NMR spektroszkópiával 265

A magyar kémiai elnevezés és helyesírási szabálya II. A szerves vegyületek elnevezési szabályai. A karotinoidok elnevezésének szabályai 271

Megjelent 1984.

Index: 26.406

ISSN 0022—9814