



Kémiai Közlemények

67

kötet

1-2

Főszerkesztő
Hardy Gyula

Akadémiai Kiadó, Budapest 1987

KEKOAS 67 (1-2) 1-290 (1987-88)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

67. KÖTET 1-2. SZÁM

Főszerkesztő:
HARDY GYULA

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BECK MIHÁLY, HOLLÓ JÁNOS, MARKÓ LÁSZLÓ
POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA,
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 90 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.

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK AZ 1985. ÉVI KÖZGYŰLÉS
KERETÉBEN TARTOTT NYILVÁNOS ÜLÉSE

1985. május 8.

BESZÁMOLÓ A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK TEVÉKENYSÉGÉRŐL
(1981—1985)

BECK MIHÁLY
az MTA rendes tagja, osztályelnök

A feladat, hogy az elmúlt öt év eseményeiről, ezen belül az osztály tevékenységéről beszámoljak, túlságosan nagy — hiszen ez olyan sokrétű volt, hogy még a legszigorúbb kritikussaink sem gondolják, hogy róla röviden be lehet számolni. Feladatomat megkönnyíti, hogy mindenkinek rendelkezésére áll az írásos beszámoló, amely a "Fehér Könyvben" jelent meg, s amelyet külön mintegy 300 példányban eljuttattunk az osztály területén működő szakembereknek, továbbá, hogy négy kiváló szakértő fog nagyon fontos kérdésekről beszámolni, így az általuk elemzendő témákat nekem legfeljebb csak érintenem kell.

Természetesen számot kellene adnom arról, hogy az elmúlt öt év során milyen tudományos eredmények születtek. Amikor azonban azt mondom, hogy a legszigorúbb kritikussaink sem várhatják el, hogy a tevékenységünkről röviden szóljak, akkor még kevésbé lehetne elvárni azt, hogy az elmúlt öt év jelentős tudományos eredményeiről akár csak felsorolásszerűen is beszámoljak.

Pedig erről határozott, kialakult képem van. Ugyanis a közelmúltban Hardy Gyulával együtt elkészítettük egy magyar—amerikai közös kiadvány számára azt a körülbelül egy ívnyi beszámolót, amely az elért legfontosabb eredményekről szól. Erre támaszkodva mondhatom: az elmúlt öt év a magyar kémiai kutatásnak egyik legsikeresebb öt éve volt. Nem hiszem, hogy a következő öt évben ilyen jelentős és ilyen nagy számú eredményről lehet majd beszámolni. Ez a siker annak is köszönhető, hogy tulajdonképpen fáziskésés van az eredmények elérése és az eredmények megjelenése között. Az elmúlt öt évben megjelent eredmények jelentős részét ugyanis nem az elmúlt öt esztendőben érték el, vagy legalábbis azoknak az alapjait nem ebben az időszakban vetették meg. Viszont attól tartok, hogy a következő öt év publikációs termésében már érződni fognak a tudományos kutatómunkát megnehezítő, olykor szinte teljesen megbénító hatások.

Kérem tehát, szíveskedjenek fölmenteni az alól, hogy akár csak felsorolásszerűen is ismertessem ezeket az eredményeket. Remélem, ez az említett értékelés rövidesen rendelkezésre fog állni, s abból majd áttekintést kaphatnak. Szeretnék azonban egy tapasztalatomról — amely úgy gondolom, hogy Önöknek is tapasztalata — mindenképpen megemlékezni. Arról nevezetesen, hogy amikor átlapoztam a Magyar Kémiai Folyóirat elmúlt öt évben megjelent számaint és más folyóiratokét is, azt tapasztaltam, hogy nagyon nehéz a kivonatokból megítélni azt, hogy valaki milyen eredményt ért el. S ezt nem azért említem, mert nehézséget okozott az összeállítás elkészítésekor, hanem azért, mert sajnálatos tünetnek tartom, hogy még tapasztalt kutatók is, amikor eredményeiket röviden összefoglalják, nem az eredményeket mutatják be, hanem azt mondják el, hogy mivel foglalkoztak. A dolgozatok jelentős hányadának a címe még ma is úgy kezdődik, hogy "vizsgálatok" vagy "tanulmányok" valamiről. A tárgy tehát meg van jelölve, de nemcsak a címből, hanem a kivonatból sem, sőt egyes esetekben a dolgozathoz sem derül ki, hogy mit értek el a vizsgálat során.

Ezzel a kritikai megjegyzéssel együtt szeretném, ha elhinnék nekem, hogy ez az öt év az analitikai kémia, a fizikai kémia, a szerves kémia, a makromolekuláris kémia területén tényleg rendkívül sok érdekes, a nemzetközi kutatási irányokba illő eredményeket hozott. A felsorolás nem teljes, így elnézést kérek az egyes területeknek a kihagyása miatt. Az, hogy ezeket az eredményeket elérték, természetesen sok tényezőnek tudható be. Természetesen elsősorban a különböző kutatástámogatásoknak, bármily csekélyek és csökkenők voltak is ezek az elmúlt öt évben. Jelentős része volt ezeknek az eredményeknek az elérésében a Kémiai Tudományok Osztályának, s elsősorban nem az Osztály mint testület, hanem bizottságai és munkabizottságai révén. Ugyanis a munkabizottságok és a bizottságok nyújtottak ebben az öt éves periódusban is — csakúgy, mint korábban — fórumot az események bemutatására, megvitatására. A legtöbb publikált eredmény ezeknek a vitáknak a nyomán csiszoltabb formában látott napvilágot. Meggyőződésem, hogy ezeknek a bizottsági vitáknak a serkentő légköre nélkül nem lenne ilyen bőséges a hazai tudományos eredmény. Ezzel egyben már arra is utaltam, hogy a mi bizottságainknak, munkabizottságainknak rendkívül fontos tudományos szerepe van. Itt szeretném kifejezni köszönetemet valamennyi bizottsági, munkabizottsági elnöknek és titkárnak, valamennyi bizottsági, munkabizottsági tagnak is.

Azok az eredmények, amelyeket említettem, különböző magyar és külföldi folyóiratokban jelentek meg. Az idegen nyelvű publikációk garmadája, a jelentős eredmények túlnyomó része a nagy nemzetközi folyóiratokban látott

napvilágot, de itt is beszélnünk kell természetesen a mi folyóiratainkról, így az Acta Chimica Hungarica-ról, továbbá az Osztályhoz nem szorosan tartozó, de mégis úgy érzem, hogy áttételesen az Osztálynak a támogatását élvező — ha ez a leghelyesebb szó erre — folyóiratokról, mint az Acta Alimentaria, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, továbbá a J. Radioanalytical Chemistry, a J. Thermal Analysis és az Oxidation Communications. Végül még két további folyóiratot is szeretnék megemlíteni, amelyek azonban semmiképpen sem tartoznak az Osztályhoz.

A hazai folyóiratokban — ide értve a Magyar Kémikusok Lapját és a Kémiai Közleményeket is — tulajdonképpen három folyóirat áll rendelkezésre a magyar nyelvű kémiai közlésekhez, de az eredeti tudományos eredmények számára tulajdonképpen csak a Magyar Kémiai Folyóirat.

Hogyan lehet egy folyóirat színvonalát megítélni. Mindenki megítéli, minden gyakorló kémikusnak van véleménye a különböző folyóiratok színvonaláról. Beszélünk jó folyóiratokról, rossz folyóiratokról, vagy éppenséggel kiváló folyóiratokról. Egyes folyóiratokhoz csak reszketve merjük elküldeni a közleményeinket, másoknál pedig biztosra vesszük, hogy nem lehet baj, elfogadó levél fog érkezni minden lektori kifogás nélkül.

A folyóiratok rangját tehát mindenki tudja, de van erre többé-kevésbé objektív mérőszám is: a folyóiratoknak a hatástényezője, amiről az öt évvel ezelőtti Közgyűlés alkalmával is beszéltem. Most csak összehasonlításképpen szeretném megemlíteni, hogy mi a változás az említett folyóiratok tekintetében, ha egybevetjük az 1978. évi, illetve az 1983. évi — mert ez a legutolsó, amiről adatok rendelkezésre állnak — hatástényezőket.

Az Acta Chimica Hungarica hatástényezője 1978-ban 0,343 volt, most 0,364 — ez éppenhogy csak a szignifikánsnak tekinthető változás. A J. Radioanal. Chemistry-é lényegében maradt változatlanul: 0,685 volt, most 0,650. A J. Thermal Analysis hatástényezője valamelyest csökkent, 0,436-ről 0,383-ra. A Magyar Kémiai Folyóiraté sajnos elég lényegesen csökkent: 0,402-ről 0,304-re. Örvendetesen emelkedett a Reaction Kinetics and Catalysis Letters hatástényezője: 0,326-ről 0,402-re. Lényegesen csökkent viszont a Radiochem. Radioanal. Letters hatástényezője, 0,639-ről 0,364-re, de ez itt elég nehezen megállapítható, kétséges adat, mert újabban már egyesítve jelenik meg az utóbbi említett két kiadvány. Reményt keltő, hogy az említett folyóiratok legfiatalabbikának, az Oxidation Communicationsnak a hatástényezője az 1984-es, még nem publikált adatok alapján 1,25. Az említett változások talán bizonyos figyelmetztetést adhatnak a szerkesztő bizottságoknak.

Az Acta Chimica Hungarica-val egy kissé részletesebben kell foglalkoznom. Az volt a célunk öt évvel ezelőtt, hogy az Acta Chimica Hungarica-nak a színvonalát — amennyire azt a hatástényezővel mérni lehet — a Collectionnak megfelelő szintre, tehát körülbelül 0,600-ra emeljük. Az Acta Chemica Scandinavicanak a hatástényezője 1978-ban 0,650 volt, 1983-ban pedig 1,2-re nőtt. Tehát néhány év alatt is lehet jelentős fejlődést elérni. Kétségtelen viszont, hogy mi nem célozhatjuk meg ennek a folyóiratnak a fejlődési ütemét. Oda egyébként sokkal kevesebb indiai és egyiptomi szerző próbálkozik közléssel; de hiába is próbálkoznának, mint ahogy hiába próbálkoznék amerikai szerző is, mert az csak skandináv szerzők munkáit vagy skandináv államokban készült dolgozatokat közöl. Javaslom, hogy ezt a gyakorlatot kövesse az Acta Chimica Hungarica is, hogy tehát kizárólag magyar szerzők által írt, illetve Magyarországon készült közlemények jelenhessenek meg benne. Kivételt képeznének a fölkérésre írt cikkek. Jelenleg a folyóirat terjedelmének közel a felét indiai, illetve egyiptomi szerzők cikkei töltik ki. Ez igen nagy munkát, többletterhet ró a szerkesztőségre, a szerzőkkel való hosszadalmas levelezésnek pedig jelentős költsége is van. Az Acta Chimica Hungarica színvonalának emelésére azonban csak akkor kerülhet sor, ha a javasolt intézkedéssel párhuzamosan a hazai kutatók — és itt elsősorban a vezető kutatókra gondolok — valamivel többször keresik fel jó cikkeikkel ezt a folyóiratot. Megtehetik ezt jól felfogott érdekeik veszélyeztetése nélkül is, mert úgy vélem, hogy az egész magyar kémiai "termésnek" csak mintegy 5 százaléka jelenik meg az Acta Chimica Hungarica-ban. Tehát mindössze duplájára kell növelni ezt a hányadot, ami senkinek sem jelent veszteséget, s a közlési stratégiájában sem fog gondot okozni. Különösen azokra gondolok, akik évente nem egy vagy két cikket közölnek, hanem 5, 6 vagy még több dolgozatot is. Így közzétehetnek egy-egy jó közleményt az Acta Chimica Hungarica-ban is, pontosabban ezt elvárhatja tőlük a magyar tudomány, mert csak így lehet a folyóirat színvonalát emelni.

A következő lehetőség a színvonal növelésére az, hogy azokat a folyóiratokat, amelyeknek semmiféle komoly szerepe nincsen, nem adjuk, illetve nem adják ki. Még ma is megjelennek a különböző egyetemeknek és főiskoláknak az Acta-i, köztük sajnos kémiai tárgyúak is, amelyeknek érzésem szerint ma semmiféle hatása és szerepe nincs, viszont elviszik az amúgy is kis mértékben rendelkezésre álló pénzt és néhány nagyobb publicitást érdemlő dolgozatot is tőlünk.

Megemlítek még két folyóiratot. Az egyik a Hungarian Journal of Industrial Chemistry, amit Veszprémben adnak ki. 1980-ban javasoltam, hogy ez ne veszprémi folyóirat legyen, hanem magyar folyóirat. Most annyi történt, hogy

— bár nincs nemzetközi szerkesztő bizottsága — a terjesztésében külföldi partnerek is részt vesznek. Még egyszer megfontolásra javaslom, hogy ennek a folyóiratnak a kereteit terjesszék ki. A másik a Periodica Polytechnica — ez az egyetlen egyetemi acta, amely egyáltalán bekerült abba a folyóirat-listába, ahol mérőszámok állnak rendelkezésre; az erre vonatkozó adatok: 1978-ban 0,145 volt, ma 0,063.

Azokról is kell beszélnem, akik publikálnak, akik a dolgozatokat írják, illetve a dolgozatok alapjául szolgáló eredményeket elérik. A káderhelyzetről szeretnék néhány szót mondani. Ezzel részletesen foglalkoztunk 1980-ban. Végeztünk egy vizsgálatot a minősítettek koreloszlására vonatkozóan. Nagy öröm számunkra, hogy 1983-ban azután néhai Szalai Sándor akadémikus javaslatára végeztek egy ilyen jellegű, persze sokkal igényesebb és sokkal szakszerűbb vizsgálatot az egész Akadémiára vonatkozóan — bár tudomást nem véve a mi kezdetleges kezdeményezésünkről.

Jelenleg a következő adatokkal jellemezhetem a szakemberhelyzetet. Az Akadémiának 14 rendes, 9 levelező, 12 tiszteleti és 8 tanácskozó tagja van. 144 a tudományok doktora és több mint 700 a kandidátusok száma. Ami az Osztályt illeti; sajnos az a helyzet, hogy 1985-ben, és minden bizonnyal 1987-ig, az osztálynak ugyanaz a legfiatalabb tagja, aki volt 1970-ben. Ez önmagában jelzi, hogy milyen mérvű előregedéssel kell számolni az Osztályon belül.

Az előregedés bizonyos mértékben természetes dolog, csak az nem természetes, hogy nincs fiatal akadémiai tag, és hogy a doktorok között is csak kevesen szerzik meg a megfelelő időben a fokozatot. Ezzel kapcsolatban persze nem szeretnék kertetelni: az Osztályt, és természetesen az Osztály elnökét és helyettesét terheli az elsőrendű felelősség azért, hogy 1985-ben egyel sem gyarapodik az Osztály tagjainak létszáma. A jelenlévők bizonyára tudják, hogy hat jelöltet is megszavazott az Osztály, de oly kicsiny többséggel, hogy végül is a korlátozott létszám miatt úgy alakult a helyzet, hogy ezen a közgyűlésen az elnökség egy kémikust sem javasol megválasztásra.

Mi a teendő? Azt hiszem, hogy még az eddiginél is hangsúlyozottabban kell törekedni arra, hogy az egyéneknek a nemzetközi összehasonlításban is megítélhető tudományos eredményét vegyük döntően számításba. De természetesen a problémát — egyebek között — az okozza, hogy a kémia területe sem homogén, és nehéz összehasonlítani a különböző részterületeken működők munkásságának visszhangját. Mégis erre kell törekedni. S az egyéb szempontoknak, tehát például annak, hogy valaki földrajzilag milyen régióban él, vagy pedig milyen szakterületet művel, vagy pedig, hogy ez a szakterület mennyire kí-

vánja a fejlesztést, csak kisebb mértékben vagy egyáltalán nem szabad érvényt szerezni.

Nem szabad azt gondolni, hogy egy tudományterületnek vagy egy intézménynek a rangját azzal lehet növelni, hogy leszállítjuk a színvonalat az ott működő kandidátusok, doktorok vagy akadémikusok részére, mondván, hogy ezen a területen ilyen teljesítménnyel lehet valaki kandidátus, doktor vagy akadémikus. Ez természetesen önbecsapás volna és kontraszelekcióra vezetne.

Ha felmerül egy szakterület fejlesztésének igénye, akkor ezen a területen nagyobb támogatást kell adni, gondosabban kell foglalkozni a személyek kiválasztásával, hogy azok megfelelő színvonalú eredményt érjenek el, s ilyen módon azután elérhessék a kandidátusi, doktori vagy akadémikusi szintet. De semmiképpen sem lehet a mércét lejjebb vinni a személyek vonatkozásában.

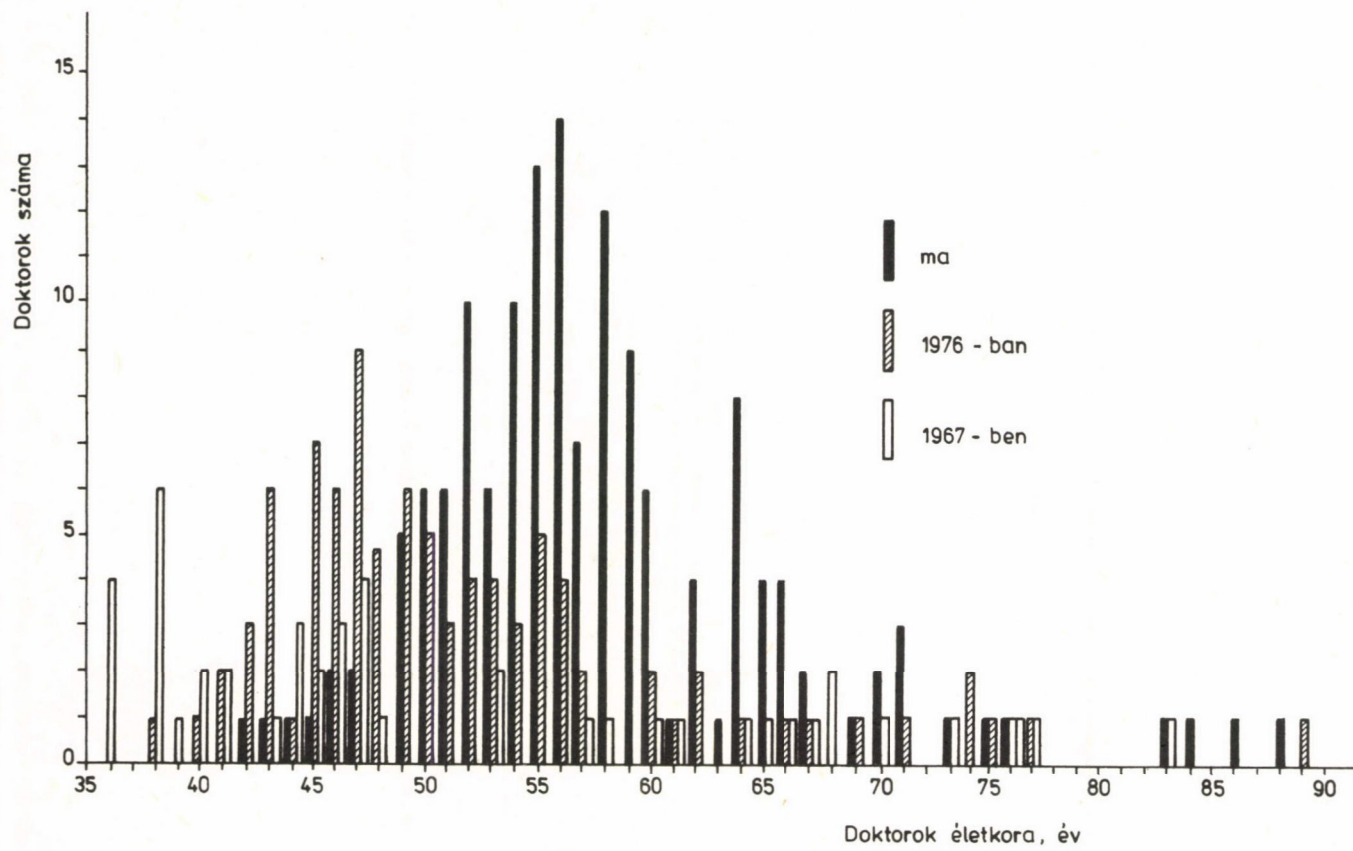
Engedjék meg, hogy most bemutassak néhány ábrát a kandidátusok, illetve a doktorok koreloszlására vonatkozóan.

Világosan megfigyelhető, milyen rendkívüli mértékű az eltolódás 1967-től máig: közel 20 év alatt mintegy 20 évvel tolódott el az életkor (1. ábra). Ez nem normális állapot, s ezen mindenképpen változtatnunk kell. Az okaira majd még pár szóval visszatérek.

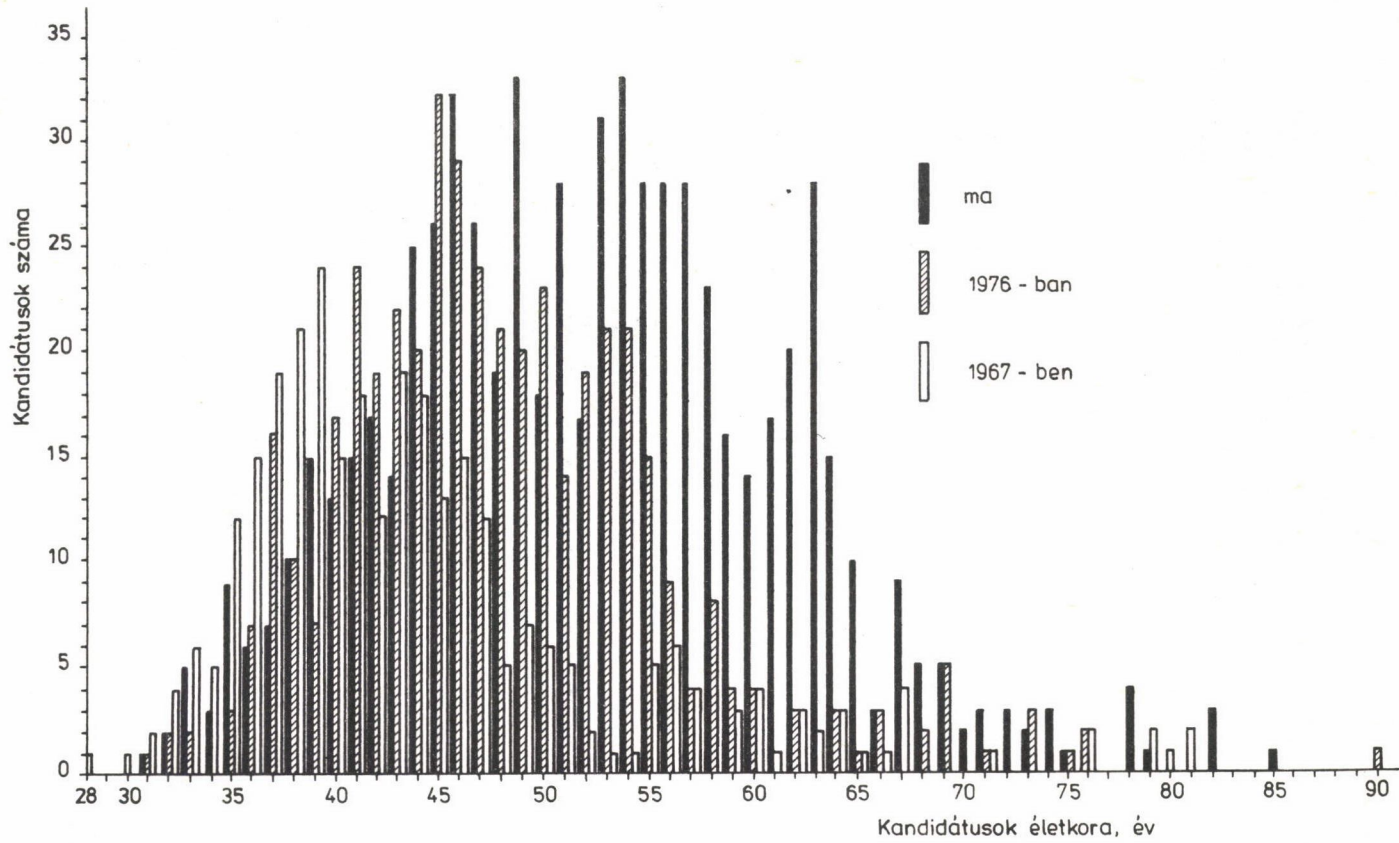
A 2. ábrán a doktorok életkorát látjuk ugyanebben az említett három évben. Ugyanezt az eltolódást figyelhetjük meg itt is. 1967-ben 40 év körül volt az átlagos életkor, aztán 45-re alakult, most pedig 55 év. Még szomorúbb képet mutat a 3. ábra. Ezen a doktorok életkora a fokozat megszerzésének évében van feltüntetve, s lényegében ugyanaz az eltolódás látható, mint az abszolút életkornál. Ez semmiképpen sem tekinthető normálisnak. Ha ez a folyamat tovább tart, akkor semmi reményünk sem lehet a tudomány jelentős fejlesztésére, az iskolák kialakulására, és minden ezzel kapcsolatos következménnyel számolnunk kell.

Az 1. táblázatban számszerű adatokkal kifejezhetően látható, hogy különböző években a doktori fokozatot szerzőknek mi volt a száma, illetve az átlagéletkora. 1976-ban 44 év volt, azután lényegében 50-ben stabilizálódott mostanára. Nem lehet elfogadni azt, hogy átlagosan 50 éves korban szerezzenek tudományok doktora fokozatot az arra érdemesek. Mert aki arra érdemes, az minden bizonnyal érdemes rá 35 éves korában is, de legkésőbb 40 éves korában.

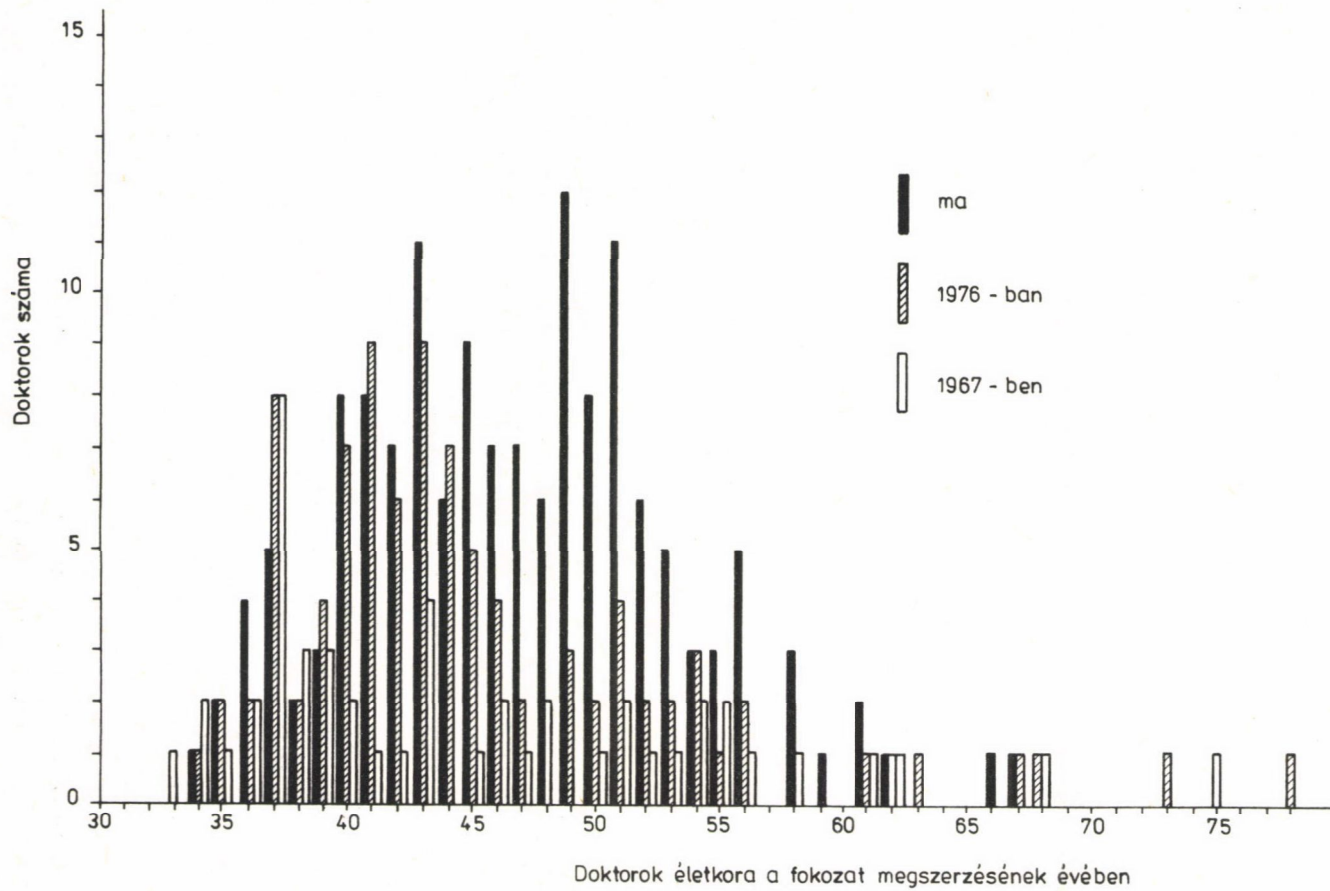
Miért van ez így? Ennek egy örömdetes oka és egy sereg sajnálatos oka van. Örömdetes az, hogy az elmúlt 30 évben nem volt Európában, Magyarországon társadalmi "földmozgás"; mert hiszen ilyenek nyomán mindig számolni kell lényeges fiatalítással. A kevésbé örömdetes okok: az életmód megváltozása,



1. ábra



2. ábra



3. ábra

1. táblázat

Év	Fokozatszerzők	
	száma	átlagéletkora
1976	5	44,0
1977	8	45,4
1978	7	48,9
1979	10	49,0
1980	9	51,9
1981	6	49,3
1982	16	52,2
1983	5	51,0
1984 első fele	5	49,2

a fiatal kutatókat sokkal jobban lekötő családi gondok, a családfenntartás gondja is. Ezek ma lényegesen nyomasztóbbak rájuk nézve, mint voltak azoknak a "szerencséseknek" az esetében, akik a háborús nyomorúság után kezdték el működésüket. Nagyon furcsa, de nagyon valós ellentmondás van itt. Nem ismerem minden egyetem ablakait, különösen a késő esti órákban, de azt hiszem, hogy kevés ablak fényeskedik 10 óra körül az egyetemeken. Azelőtt pedig ez eléggé természetes volt. Ez az egyik ok. A másik ok az, hogy nem kedvezőek a kutatási körülmények az olyan jellegű munkák művelésére, amelyekből lényeges tudományos eredményeket lehet elérni, amelyek révén tudományos fokozatot lehet szerezni, nemzetközi ismertségre és elismertségre lehet szert tenni.

Mindenki előtt ismereteseek ezek a körülmények. Nem akarok ezekkel foglalkozni, már csak azért sem, mert az előző három alkalommal, amikor kötelességem volt ezekről a kérdésekről az elmúlt kilenc év során szólni, mindig hangsúlyoztuk, milyen lényeges, hogy az alap kutatások megkapják azt az elismerést és támogatást, mely elengedhetetlenül szükséges.

A legelső beszámolómban — ezelőtt nyolc évvel — azt mondtam, hogy most éppen optimális a fundamentális és a gyakorlati kérdésekkel foglalkozó kutatásnak az aránya, s nem szabad ezen túlmenni, az alap kutatások súlyát csökkenteni. Sajnos további nyolc évre volt szükség ahhoz, hogy ezt fölismerjék az illetékesek is. De felismerték. Úgyhogy teljesen értelmetlen lenne most gyözködni arról, hogy az alap kutatásokat kell erősíteni. Ezt mindenki, aki az Akadémia közgyűlésének megnyitó ülésén részt vett, a legilletékesebb szá-

jából hallotta. Most már arra van szükség, hogy ezt a megállapítást a megfelelő tettek kövessék, és akkor talán remélhetjük, hogy a helyzet ilyen vonatkozásban javulni fog.

A tudományos eredmények gyakorlati alkalmazásáról nem kívánok beszélni, erről több hozzászólás során is fogunk megfelelő tájékoztatást kapni. Egyre azonban rá szeretnék mutatni, annál is inkább, mert az Akadémia elnöke is utalt erre megnyitó beszédében, nevezetesen arra, hogy a valós értékek mellett hamis "értékek" is jelentkeznek a társadalomban és sajnos ezek egyesek részéről sokkal nagyobb támogatást kapnak, mint a tudományos kutatók eredményei. Idézek Szentágothai János akadémikus elnöki megnyitó beszédéből: "Gondoljunk rá, hogy minden hamis vagy tudománytalan tájékoztatásban nem kevesebbről van szó, mint az emberekben hamis tudat kialakításáról. Eszerint nem az eljárások technológiai fegyelmének és a minőség követelményeinek betartása lenne a fontos, hanem valami zseniális új találmányon való merengés. Zseniális új találmányokra persze nagyon is szükség lenne, csak hogy nem olyanokra, amelyek a tudomány közismert elveivel és törvényszerűségeivel szemben, hanem azok alkotó felhasználásával, vagy akár ismereteink — elsősorban alap kutatásokkal való — további elmélyítése alapján jöttek létre."

Sajnos a mi területünk sem volt ment' attól, hogy álértékek bukkanjanak fel és kapjanak nagy támogatást.

Úgy érzem, hogy sem nemes hivatásuknak, az újságírásnak, sem a társadalomnak nem tesz jót egyes felelőtlen, tudományosan teljesen tájékozatlan és műveletlen, a tudományos megközelítés elveit nem ismerő újságíróknak illetően való működése, és nagyon sajnálatos, hogy egy-két kollégánkat pedig etikailag kell bizonyos ilyen természetű vitákban elmarasztalni.

Annak, hogy ilyen jelenségekkel ne, vagy csak sokkal kisebb mértékben kelljen a jövőben számolni, továbbá, hogy a kutató pályára megfelelő, arra alkalmas fiatalok kerüljenek (a tudományos eredmények erkölcsi és anyagi megbecsülése mellett) az egyik legfontosabb feltétele természetesen az oktatás és az ismeretterjesztés színvonalának emelése. Sajnos nem lehetünk megelegedve a középiskolai és az egyetemi kémiaoktatás színvonalával. Több gátló tényezővel is számolnunk kell. A középiskolai oktatásban elsősorban a tantervek és a tankönyvek modernkedő voltával. Az egyetemi kémiaoktatás problémáival most nem kívánok foglalkozni, mert öt évvel ezelőtt egy oszályülésen összehasonlítónan foglalkoztunk ezekkel a kérdésekkel. Ezzel kapcsolatban hadd emlékeztessenek arra, hogy az 1980. június 18-i ülésen jó néhány javaslatot tettünk, amelyet nyomban az ülést követően eljuttattunk a Művelődésügyi Minisztériumnak. Bár erre reflexiót még a mai napig sem kaptunk, az az érzé-

sem, hogy némelyik intézkedésben volt valami szerepe javaslatainknak, de sajnos számos intézkedésben nem látom érvényesülni ezeket, pedig talán hasznára válnának az egyetemi oktatásnak is.

Az ismeretterjesztés terén szerencsés fordulatról számolhatok be, mert azt hiszem, nemhogy az elmúlt öt évben, de az elmúlt 50 évben sem jelent meg magyar nyelven olyan magas színvonalú, ragyogó kémiai ismeretterjesztő könyv, mint Kajtár Márton "Változatok négy elemre" című munkája. Én nagyon remélem, hogy ennek érezhető lesz a hatása a kémia iránti érdeklődés fokozódásában.

Néhány szót engedjenek meg, hogy a jövő feladatairól beszéljek. A legfontosabb feladat a munkabizottsági hálózat felújítása. Úgy tűnik, hogy lényeges változtatásokat magán a bizottsági, munkabizottsági hálózaton eszközölni nem kell. Talán egy-két munkabizottságra a jövőben nem lesz szükség, és talán célszerű lenne egy-két újabb bizottságot szervezni. Például, az Orvosi Osztállyal közösen jó lenne létrehozni egy gyógyszerészeti bizottságot, mert ennek a fontos területnek jelenleg nincs gazdája. Munkabizottsági hálózatunk felújításában érvényt kell szerezni a cserélődésnek. A munkabizottságok szintjén is a legnagyobb baj a bizonyos mértékű előregedés. A tagok egy része számára teljesen rutinszerű a munka. Márpedig nem jó, ha az ilyen jellegű tevékenység rutinná válik. Én nagyon jól emlékszem, milyen lelkesítő volt számomra és sokunk számára, amikor huszonevesként munkabizottságokhoz kerülünk és ott munkát végeztünk; vagy opponensi tevékenységet folytathattunk. Sajnos ez a mai harmincasoknak is csak a legritkább esetben jut osztályrészszerű. Pedig ez a jellegű munka a legfejlesztőbb azoknak, akik képesek a fejlődésre. Nagyon-nagyon ritka az a mégoly lelkiismeretes szakember, aki a tizedik opponensi véleményét ugyanazzal a gonddal csinálja, mint az elsőt. Természetesen van olyan, aki az elsőt is kevesebb gonddal csinálja, mint más a tizediket. De nagyon remélem, hogy az ilyen nem jut el a tizedik opponálásig. Mindenesetre nagyon lényeges, hogy sokkal merészebben kérjük fel fiatal, viszonylag fiatal, kollégáinkat a munkabizottságokban való részvételre, mint ezt korábban tettük.

Úgy hiszem, a munkabizottságoknak az eddiginél sokkal fontosabb szerepet kell játszaniuk a tudományos minősítés kérdésében. Az Osztály tagjainak meglehetősen eltérő a véleménye arról, hogy a tudományos minősítés tekintetében hozott legújabb intézkedések milyen értékűek, javítanak-e a helyzeten vagy éppenséggel rontanak rajta. Nincs is még elég tapasztalat arra, hogy megítéljük ezeknek az intézkedéseknek a hatását. De azt hiszem, hogy a munkabizott-

ságoknak sokkal kezdeményezőbbben kell, kellene, föllépni az arra érdemesek fokozatával kapcsolatban.

Persze nagy felelősség terheli ezeket a bizottságokat, mivel ha olyanokat javasolnak tudományos fokozatokra, akik azt nem érdemlik meg, ez végzetes következményekkel jár. Egy-egy ilyen eset nagyobb kárt csinál, mint ha öt esetben nem kerül sor egyébként érdemes módon a kezdeményezésre. Ezzel nem azt akarom mondani, hogy a fokozat odaítélését ne kezdeményezzük érdemesek számára, de azt igen, hogy igen körültekintően járjanak el.

Jó lenne, ha az Osztály és különböző bizottságai megpróbálnának érvényt szerezni annak, hogy a felsőoktatásban a kémia oktatásának a színvonala növekedjen. Hadd hívom fel ezzel kapcsolatban a figyelmet az imént már említett javaslatoknak a 6. és 7. pontjára:

"6. Az osztály aggodalommal érzékeli, hogy egyes felsőoktatási intézményekben a vezető oktatók kinevezésénél nem kap kellő súlyt a kinevezendő személy szakmai felkészültsége és nemzetközi tudományos súlya. Ugyanakkor a vegyészmérnök- és vegyészképzéssel foglalkozó intézményeinkben jelentős számban vannak kimagasló szintű szakemberek. Ezért kívánatos lenne az egyetemi tanári, esetleg docensi kinevezések esetében az elbírálást — ezen belül a pályázati rendszert — megváltoztatni és a bírálók közé más egyetemek kiváló professzorait, esetleg tekintélyes külföldi egyetemi tanárait bevonni.

7. Jelenleg nagy a különbség a különböző egyetemek között a kvalifikált oktatók hányada tekintetében. Ezt a különbséget a minisztériumok és az egyetemek tervszerű, következetes káderpolitikájával lehet és kell csökkenteni. Figyelembe véve a két műszaki egyetemen és a három tudományegyetemen működő, magas kvalifikációjú oktatók, továbbá egyes kutatási intézményekben dolgozó és oktatási tapasztalattal is bíró kutatók nagy számát, erre kell alapozni a más felsőoktatási intézmények vezető oktatóinak kiválasztását."

A jövőben még nagyobb lesz a szerepe és ennek következtében felelőssége munkabizottságainknak, bizottságainknak a különböző pályázatok elbírálásánál. Valószínű, hogy még sokkal nagyobb mértékben a pályázati csatornákon keresztül lesz lehetőség kutatási célokra a megfelelő anyagi eszközökhöz jutni.

S abban, hogy a támogatás jó helyre jusson, reméljük, döntő szerepe lesz a bizottságainknak.

A kémiai kutatások jelentősége mindenki előtt nyilvánvaló. Ehelyütt teljesen fölösleges volna ennek a hangsúlyozása. Tegnap részt vettem a Biológiai Tudományok Osztályának ülésén, ahol Tigyi akadémikus a biológiával kapcsolatban hivatkozott "Az ember tragédiája" két sorára: "Az ember ezt ha

egyszer ellesi, vegykonyhájában szintén megteszi". Ebből az is kitűnik, hogy a biológiai kutatásoknak eredményes vitele elképzelhetetlen a kémiai megalapozottság, a kémiai kutatások egyidejű magas szintű művelése nélkül. Egyébként a molekuláris biológia elnevezésből is egyértelműen következik ez, mint hogy az is természetes, hogy anyagtudományt, biotechnológiát nem lehet alapos, kiterjedt és igényes kémiai kutatás nélkül végezni, művelni. Én azt hiszem, hogy éppen a biotechnológiával kapcsolatban különös felelőssége van három osztálynak is és a bizottságoknak, hogy megszerezzék a megfelelő támogatást az élelmiszertudományi, mezőgazdasági kutatásokhoz, és ezt a támogatást jól használják fel, hogy ez azután részben fontos alaptudományi eredményekben és — természetesen a terület jellegéből következik, hogy itt ez a döntő cél — az anyagi termelésben jelentkezzenek.

Nem kétséges számomra, hogy a magyar kémikus társadalom minden erejével kész részt venni a következő időszakban is a munkában. Lelkesítő számunkra, hogy az illetékesek részéről megtörtént az elismerése annak, hogy ez a munka jelentős. Reméljük, nem fog késni a megfelelő támogatás sem.

Szeretném e helyen is megköszönni az elmúlt időszakban kapott segítséget nemcsak a bizottságokban működőknek, de mindenkinek, akitől kértünk és kaptunk segítséget, és természetesen nagyon köszönöm az Osztály munkatársainak. Elmondhatom, hogy az Osztály munkáját segítő dolgozóknak a létszáma most már mintegy 20 éve változatlan, miközben a feladatok nőttek. Jó lenne, ha ezt a hatékonyságot a jövőben is meg tudnánk őrizni, és tapasztalatainkat szélesebb körben is át tudnánk adni.

FELKÉRT HOZZÁSZÓLÓK

M á r t a Ferenc, az MTA rendes tagja: A kémia társadalmi megítélése

Egy olyan problémával kapcsolatban kaptam felkérést, amelyben nem tartom magamat teljesen szakértőnek, és ezért, valamint az idővel való gazdálkodás céljából is leírtam e mindnyájunkat izgató és érintő kérdéssel összefüggő néhány gondolatomat.

Azzal kezdeném, hogy egy idő óta a kémikusok körében — nemcsak nálunk, hanem más országokban is — érthetően felvetődő kérdés: milyen a kémia és az ezzel szervesen összefüggő vegyipar megítélése, presztízse. Általános vonás tulajdonképpen az, hogy amikor a presztízsz szó valamilyen tudományággal vagy iparággal kapcsolatban felmerül, akkor ott rendszerint valami nincsen

teljes mértékben rendjén. Az is természetes, hogy bármilyen tudományág presztízse, társadalmi megítélése számos tényezőnek a függvénye, és ezek országonként mások és mások; vannak bizonyos általános vonások, de természetesen az egyedi, objektív specifikumokat is figyelembe kell venni.

Azzal kezdeném tehát, amit az e teremben ülők tudnak, mindnyájunk számára nyilvánvaló, hogy a kémia az anyagok átalakulásának, átalakíthatóságának és sokoldalú felhasználásának kérdéseivel foglalkozik; hiszen az empirikus tapasztalatokra épülő kísérletezés célja a régmúltban is az új anyagok létrehozása volt, tehát a szintézis, de tulajdonképpen a szétbontás, az analízis elsődleges célja is ugyanez volt, a bonyolultabb anyagokból egyszerűbbek előállítására. Ugyanez jellemzi — lényegét illetően — a vegyipart is általánosan értelemben véve, sőt még ideértve a kémiai folyamatokon alapuló más iparágakat is, például a kohászatot. Mert minden más iparág tulajdonképpen feldolgozást végez, a vegyipar új anyagokat állít elő nagyrészt, és ebben különbözik az összes többi iparágtól.

Vegyészkedés — hogy ezzel a szóval mondjam — már a történelem előtti időkben elkezdődött. Vegyész ősünk, őseink már jó néhány anyagot tudtak előállítani, és ezek sorában talán a legfontosabb az volt, amikor rájöttek, hogyan lehet az ércből fémet előállítani és ezek segítségével szerszámokat, eszközöket, fegyvereket készíteni. Ezzel tulajdonképpen kezdetét vette a civilizáció és egyúttal a természeti környezet rombolása is.

A kémia tudománya és az eredményeit hasznosító vegyipar a múlt század második felében és még századunk első felében is annak következtében, hogy egy sereg új anyag előállítását és megfelelő eljárások kidolgozásával ezek gyakorlati hasznosítását valósította meg — domináló szerepet töltött be. Az azóta eltelt időben más tudományágak fejlődésében bekövetkezett előrehaladást tekintve azonban úgy tűnik, hogy a kémia napjainkban bizonyos mértékig háttérbe szorul, mert a közvéleményben és a tudományos közvélemény egy részében — még a tudományos irányítással foglalkozók részéről is — sokkal inkább például a fizika, biológia eredményei vannak homloktérben, és nemigen veszik figyelembe azt a tényt, hogy ezeket az eredményeket nem lehetett volna elérni a kémia közreműködése nélkül — amint erre már utalás történt.

A fizika és a biológia területein megszületett eredmények gyakorlati hasznosítását ugyanis csak különböző anyagok révén lehetett és lehet megvalósítani, ehhez pedig a kémia segítségével kellett és kell. Mindezek ellenére az tapasztalható, hogy az elismerés, ami a kémiát övezte a múlt században és századunk első felében, a második világháború időszakától a nukleáris energia, valamint az elektronika területén — és a hozzá kapcsolódó területeken

— elért eredmények miatt, egyre inkább a fizikának vagy pedig a génebézszet és a bio-tudományok számos más eredménye következtében a biológiának jut osztályrésül. A nemzetközi irodalomban ezzel kapcsolatban olvasható vélemények olyan vigasztaló szavakat mondanak, hogy a kémia korábbi uralkodó szerepe tulajdonképpen napjainkban a többi tudományágat segítő szereppé alakult át, és egy jó ideig ez a funkciója lesz is maradandó. Tehát segíti a fejlődését mind a fizikának, mind a biológiának és más tudományágaknak.

E megváltozott helyzet reális vagy nem reális indítókainak (melyekre a későbbiekben még röviden visszatérnék) jelei nálunk is több tekintetben megtalálhatók. Az egyik, hogy csak a legfrissebbet említsem, például az, hogy a következő ötéves tervi időszak tervezett kiemelt programjaiban a biológia és a fizika mellett a kémia tulajdonképpen alig kap szerepet. Az anyagtudomány elnevezésű programban például a fizika szerepe domináló, pedig — már a legelőször mondott definíció értelmében is — nyilvánvaló, hogy a különböző szuperkemény, szuperkönnyű vagy szuper ilyen-olyan anyagok előállításában, szintézisében a kémiára, a kémikusokra hárul a tennivalók nagy része; talán bér-munkában ők is végzik valójában.

A kémia helyzetében bekövetkezett változás — a fentiekén túlmenően — nagyrészt annak a sokszor megalapozatlan hírverésnek tulajdonítható, amely a kemikáliák veszélyességét illetően, a hírközlő szervek felületessége miatt is, a közvéleményben kialakult.

Az emberiség környezet-érzékenysége, környezet-féltése világszerte nőtt, és ez teljes mértékben indokolt is, mert lehetetlen nem észrevenni a környezet szemmel látható rombolását és az ebből fakadó veszélyeket. A tudatos és tervszerű környezetvédelem társadalmi mozgalommá alakulván azonban — mint sok társadalmi mozgalom — nem mentes az indulatoktól, túlzásoktól, a szubjektív érzésektől.

A tudomány, az ipar a közvélemény szemében egyre inkább vádlottá válik, annak ellenére, hogy nekik köszönhető: mindenkinek van mit ennie és élvezheti a civilizáció számos előnyét, amiről a legradikálisabb "zöldek" közül sem tudna senki lemondani. Nem tagadható ugyanakkor, hogy a tudományos eredményei alapján létrejött ipart felelősség terheli az emberi környezetben bekövetkezett romlásért, de azt is látni kell, hogy a környezet védelmét nem lehet a történelmi fejlődésben visszalépve megoldani. A már okozott károkat ugyanakkor csak a tudomány segítségével lehet kiküszöbölni és a további károsodásokat elkerülni.

Mindebben a kérdéskörben azonban a közvélemény szemében az elsőrendű vádlott helyét úgy tűnik a kémia és a vegyipar foglalja el. El kell ismerni,

hogy a vegyipar elég gondatlanul járt el hosszú ideig a hulladékok elhelyezésével és egyéb ténykedésével, s ilyen módon a környezetnek jelentős károsodást okozott. De az is igaz, hogy ezeknek a veszélyes voltát a kémikusok derítették fel és dolgozták ki a megelőzésüket szolgáló védőintézkedések jó részét.

A helyzet persze nagyon ellentmondásos, mert ha az emberekkel el lehet hitetni, hogy a vegyipari műtrágya nitráttartalma jóval veszélyesebb, mint a szervestrágyáé, akkor végeredményben mindent el lehet hitetni. Ugyanez vonatkozik a kémiai termékek nagy részével kapcsolatos hírverésre és a legkülönbözőbb veszélyeket előidéző hatásukat illetően is.

Furcsa paradoxon az is, hogy mennyire segítette a kémia fejlődését az analitikai technika fejlődése — ma már lehetséges igen kis mennyiségek kimutatása, mint bizonyos anyagok esetében 10^{-15} , 10^{-18} gramm —, ez ellenkező hatást is kiváltott. Mindannyian tudjuk, hogy egy gmól-nyi anyagban $6 \cdot 10^{23}$ molekula lévén, s a víz reciklációját tekintjük a természetben, tehát elpárolgását és kondenzálását eső vagy hó formájában, akkor minden pohár víz tartalmaz egy-két olyan vízmolekulát, ami Krisztus vagy bárki más testén — aki valaha is élt — keresztülment, és ezt is ki lehet mutatni.

Ilyenformán aztán ugye izgalmakat okoz, hogy mi a toxikus és mi a nem toxikus, mi árt és mi nem árt. S ennek megállapítására vonatkozóan teljes összevisszaság tapasztalható. Az erre vonatkozóan végzett teszt-vizsgálatok is ellentmondásosak. Bár a vizsgálatokból egyértelműen kiderül, hogy egy sereg kémiai vegyület esetében a feltételezett veszély lényegében véve alaptalan. Természetes, ha valaki egész élete során nagy mennyiséget fogyaszt valamilyen kémiai vegyületből, csupán a mennyiség figyelembevétel alapján mondható, hogy ez esetleg hozzájárulhat a rák előidézéséhez. De ennek körülbelül ugyanakkora valószínűsége van, mint annak, hogy valakit egy meteorit találjon el.

A tény azonban tény marad, és pedig sajnálatosan az, hogy a közvélemény a kémiára, a vegyipar tevékenységére a gyanakvás és félelem keverékével tekint. Ezt jelzi és egyben előidézi az a körülmény, hogy a "vegyszer", "vegyszeranyag" főnév ritkán jelenik meg úgy a sajtóban, hogy valamilyen veszélyt jelentő jelző ne lenne előtte, ilyen mint: halálos, végzetes, toxikus, rákkeltő, robbanó, veszélyes, mérgező, szennyező, korrozív és így tovább. Ez alól érdekes módon kivételt csak a kozmetikumok képeznek, isten tudja, miért.

A tömegkommunikáció nemcsak nálunk, hanem más országokban is a szenzáció, a rendkívüli hírek közlésének ingerétől vezetve elszakad a realitástól, és

így az "élelmiszer-adalék", "növényvédőszer", "rovarirtó", "műtrágya" stb. mind valamilyen negatív értelemben kerül említésre.

Az a paradox helyzet állt elő tulajdonképpen, hogy a társadalom, amely megfogalmazta és megteremtette az igényt a vegyi anyagok széles körű alkalmazására, amelyek nélkül az életszínvonal, az életkörülmények nem lennének olyanok, mint jelenleg, és amelynek felhasználásából jelentős hasznot is húz a társadalom — a vegyipar nálunk is az egyik legnagyobb haszonnal működő iparág! —, ugyanakkor rendkívüli idegességgel reagál a társadalom a vegyi anyagokkal kapcsolatos minden hírközlésre. S történik mindez annak ellenére, hogy például az előbb említett kemikáliák (élelmiszer-adalék, növényvédőszer, rovarirtó és így tovább) nagyon fontos szerepet játszanak abban, hogy a városi lakosság részére minden nap biztosítani lehessen kielégítő mennyiségben a fogyasztható és romlatlan élelmiszert.

Társadalmunk közvéleményében meglévő előítéletek a kémiával, a vegyipari termékekkel szemben egy-egy szerencsétlen esemény alkalmával felerősödnek és olykor pánikká fokozódnak. Természetesen ezzel a helyzettel számolni kell, és tenni is kell megváltoztatása érdekében. Ez annál is inkább szükséges, mert e közvélemény nyomására a környezetvédelmi szempontokból bevezetett biztonsági intézkedések között — a nagyon sok indokolt mellett — akadnak olyanok is, amelyek feleslegesek és olykor értelmetlenek is. Például a fluor és vegyületei toxikusnak minősítettén bármilyen gyártási eljárásnál történő előfordulásuknál az egy köbméter levegőben vagy egy köbméter vízben megengedett mennyiségük lényegesen kisebb, mint amennyit más formákban (só-adalékként vagy például a fogkrémekben) engedélyeznek.

Mint hogy a vegyipari technológiák termékei mindennapi életünk szerves részévé váltak és ez várhatóan még inkább fokozódik, szükséges, hogy a közvélemény gyanakvással és félelemmel párosult, olykor ellenséges magatartása átalakuljon hozzáértő figyelemmé, a lehetőségek higgadt számbavételévé és a lehetőségek közötti választani tudássá. Ennek érdekében nekünk is van tennivalónk, de elsősorban azok segítségére számítunk, akik a közvélemény formálásában jelentős szerepet töltenek be és a megfelelő intézkedéseket is meg tudják tenni.

Felmerül a kérdés — és ez az utolsó, amit szeretnék megemlíteni —, hogy a kémikusok számára miként várható el ennek a kedvezőtlen helyzetnek a megváltozása, s a kémia szerepe, jövője hogyan alakul egyáltalán. Én úgy hiszem, hogy nincs indok különös aggodalomra, és engedjék meg, hogy ezt csak nagyon röviden alátámasszam egy-két ténnyel.

Az egyik tény, hogy természeti erőforrásaink az egyre nagyobb mértékű és ütemű felhasználásuk következtében mind kevésbé tudják biztosítani a növekvő igényeket. Ebből következően egyre nagyobb mértékben lesz szükség olyan anyagokra, amelyek ezeket a természetes anyagokat helyettesíteni tudják, mégpedig nyilvánvalóan annak az igénynek a szem előtt tartásával, hogy az új anyagok megtartsák a természetes anyagok előnyeit, hátrányos tulajdonságaikat viszont nem. Úgy gondolom, nyilvánvaló, hogy ennek a már ma is jelentkező, de várhatóan rohamosan növekvő igénynek a kielégítésében a kémiának óriási szerepe és feladata lesz.

A vasgyártás megvalósítása rendkívül fontos fordulópontra volt a civilizáció fejlődésében. Abból a szempontból is fontos volt, hogy az emberiség mindaddig amit felhasznált, visszakerült a természet körforgásába. A kőszén eltüzelésével azonban megkezdődött a föld természeti kincseinek irreverzibilis felhasználása és a szén-dioxid ennek következtében egyre nagyobb mértékben dúsult fel a levegőben.

Ha egyáltalán van rá remény, akkor ismét a tudománytól várható, hogy az energiaszükséglet kielégítése megoldható, és remélhető, hogy ebben talán a kémiának is van tennivalója. S talán az sem elképzelhetetlen, hogy a levegő szén-dioxidját, amely annyira feldúsult az atmoszférában, valamilyen módon a társadalom számára hasznossá tudja tenni, hiszen ezt a levegő nitrogénjével már közel száz évvel ezelőtt meg tudta tenni.

Az életfolyamatok működésének részletesebb megismerése, mechanizmusuk alapvető fontosságú elemi történéseinek felderítése, az egyes részfolyamatok kapcsolatát meghatározó törvényszerűségek megállapítása a biológia és a kémia közös feladata, amelynek megoldásához a kémia szolgáltatja a nélkülözhetetlen alapismereteket, hiszen végül is minden életfolyamat — a növekedés, szaporodás, mutáció keletkezése és így tovább — tulajdonképpen nem más, mint nagyszámú kémiai reakció bonyolult együttese.

A kémiai kutatások eredményeként felhalmozódott tapasztalatok, továbbá a kísérleti módszerek területén az utóbbi években bekövetkezett fejlődés alapján a kutatások homlokterében egyre inkább az elemi történések részleteinek felderítése került, mert csak ezek ismeretében lehet megvalósítani a folyamatok — közöttük az életfolyamatok — céljainak megfelelő irányítását, új reakcióutak megvalósítását, új anyagok előállítását.

Néhány önkényesen kiválasztott példa segítségével kívántam érzékeltetni, hogy míg a kémia kezdetben az anyagok előállítását, átalakítását főleg empirikus tapasztalatokra építve valósította meg, addig a felhalmozódott tapasztalatok elméleti értékelése, ezek alapján megállapított törvényszerűségek és

az egyre fejlettebb kísérleti technika segítségével az elemi történésekre vonatkozóan szerzett és szerezhető információk felhasználásával napjainkban mindezt egyre inkább tudatos és tervszerű tevékenységgel valósítja meg.

A kémiának — és ideértve az ipart is — ilyen tudatos és tervszerű tevékenységére az új anyagok létrehozásában, átalakításában minden bizonnyal egyre nagyobb szükség lesz. Ezért talán nem alaptalan optimizmus azt mondani, hogy a jelenleg tapasztalható ellenszenvet feltehetően ismét majd a megbecsülés váltja fel. Lehet, hogy ezt a mi korosztályunk nem éri meg, de utódaink biztosan megérik.

P u n g o r Ernő, az MTA rendes tagja: Az innováció kérdése Magyarországon

Az innováció kérdésével szándékozom röviden foglalkozni, egy olyan kérdéssel, amely igen sok embert izgatott és izgat. Az imént hallottuk, hogy a kémia társadalmi megbecsülése hogyan áll általában a világban és Magyarországon is. A tudomány megbecsülése kapcsán elsősorban az vetődik fel, hogy a tudomány mennyiben járul hozzá ahhoz, hogy a társadalom megfelelőképpen, megfelelő ütemben fejlődjék. Az innováció — a megújulás — alapvető kérdése tehát a tudomány megítélésének is. Nem kívánok az innovációval szélesebb értelemben foglalkozni, csupán a műszaki innovációval, mely hozzánk közelebb áll.

A műszaki innováció, azaz egy alapkutatási eredményből termék képződéséig való eljutás igen bonyolult folyamat. A komplikációt igen sok tényező eredményezi és befolyásolja az innováció egész folyamatát. Kezdődik azzal, hogy nyilvánvalóan kell a jó alapkutatási bázis, amelyik hoz 2–5%-ban olyan eredményt, hogy azt érdemes továbbfejleszteni, érdemes termékké alakítani. Szükséges az is, hogy legyen olyan bázis, amely nem csupán a saját alapkutatási eredményeinket vizsgálja, hanem azt is, hogy máshol milyen alapkutatási eredményekhez jutottak, s abból érdemes-e továbblépnünk. Az egész világon problémás ez utóbbi terület. Nálunk ezek a problémák hatványozottabban állnak fenn. Az alapkutatásból a fejlesztési kutatásba való átmenetnek — tehát annak eldöntésére, hogy mit érdemes és milyen módon lehet valamit továbbfejleszteni, miből érdemes terméket előállítani — Magyarországon nincs bevezetett mechanizmusa. Márpedig a hiányosságot ki kell küszöbölni, ha tényleg komolyan gondoljuk, hogy tovább akarunk fejlődni.

A külföldi eredmények és az alapkutatási eredmények felhasználása területén tulajdonképpen csak arra számíthatunk, hogy az egyes ipari vezetők,

kutatási innovációs vezetők bizonyos eredményekre felfigyelnek, de az korántsem biztos, hogy a fontosabbakra. Tehát ezen a területen szintén fennáll az úgynevezett eredmény-transzfer problémája. Érdemes ezt a kérdést szintén megoldani.

A következő lépés azonban a nehezebbik: ha kiválasztunk egy olyan témát, amelyből érdemes terméket csinálni, akkor az első alapvető kérdés, hogy a kiválasztás után milyen eszközökkel tudunk hatni, hogy eljussunk a know how-hoz, amivel az adott terméket elő tudjuk állítani. Elfelejtjük, sokan elfelejtik azt, hogy az alapkutatási eredményhez képest ennek a feladatnak a megoldásához néha 20-30-40-szeres mennyiségű anyagi eszköz, pénz szükséges. Márpedig, ha ez nincs meg, akkor hiába van a jó alapkutatási eredmény — ez az eredmény lehet, hogy nem minket fog szolgálni, hanem más országoknak az iparfejlesztését biztosítja.

A következő kérdés az, hogy ez a műszaki innováció egyáltalán hogyan vihető végbe? Néhány évtizednyi tapasztalatot gyűjthettem ezzel kapcsolatban. A tapasztalatok alapján azt lehet mondani, hogy a nagyipari konstrukció a know how megteremtésében általában nehézkesen mozog. Ennek következtében valahogy nekünk is olyan irányt kellene választanunk, amely sok országban megtalálható, hogy az alapkutatási eredményből a műszaki innováció a kis szervezetekben történik. Azok mozgékonyabbak, könnyebben lehet a fejlesztésnél előforduló változásokra reagálni. Ez hozta többek között nálunk is — a Műszaki Egyetem általam vezetett tanszékén — azt a gondolatot, hogy érdemes az új alapkutatási eredményeinket, ha lehet, akkor helyben odáig fejleszteni, hogy az ismeretanyag a gyártáshoz is elegendő legyen. Ez a módszer hatásos és hasznos volt.

Eredményeinket néhány példával tudom illusztrálni. Ilyen például az, amit a Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszékkel közösen végzünk már évek óta: mezőgazdasági ipari termelő gépek kikísérletezése és a prototípus előállítás.

Lehetne azonban nagyon jó példát hozni arra is, hogy egy kutatási eredmény milyen mértékben szolgálhatna minket és milyen mértékben szolgál másokat. Erre, azt hiszem, a legjobb példák egyike az ionszelektív-elektrod téma kutatása. Midőn mi az 1960-as évek elején ezt a kérdést felvetettük — világviszonylatban először — az üvegelektrod kérdésén kívül, akkor nagyon erős értetlenség és bizalmatlanság fogadta ezt, s nemhogy a fejlesztési kutatásokra nem volt elegendő lehetőség, hanem az alapkutatás is igen erősen korlátozott mértékben folyt. S aztán akkor figyelt fel a magyar gazdaság erre, midőn Amerikában — az 1967-es évben — megteremtettek egy bázist, mely ku-

tat, fejleszt és gyárt, 160—180 fővel, szemben a mi akkori három kutató létszámunkkal. Azonban utána is csak akkor tudtunk lépni, midőn nagyon szerencsésen az egyik munkatársam egy, a gyártás profiljába eső szövetkezethez ment át fejlesztő mérnöknek.

A közbülső időben milliókat dobtunk ki, de nem forintban, hanem dollárban! Lehet-e kérdés, hogy ez nagyon káros volt? Az ilyen károkért a magyar tudományra hárítani a felelősséget nem reális és nem erkölcsös. A magyar tudománynak az alapkutatási eredményei területén, azt hiszem, nyugodtan mondhatjuk, nem kell szégyenkeznie ma sem. A kémiai tudományokat illetően biztosan állítom, hogy nem.

Nem szeretnék itt a műszaki innovációnak azon kérdéseivel részleteiben foglalkozni, melyek az ipart érintik. A kutatás-fejlesztés azon kérdéseire térnék inkább ki, ami minket mint Akadémiát, mint felsőoktatási intézményt közvetlenül érint.

Az első és alapvető kérdés a szakemberbázis. Erről már az imént itt szó volt. Osztályelnökünk bemutatott egy nagyon deprimaló ábrát. Én azt szeretném még tovább folytatni, ha szabad így mondani, "az ígét nemcsak hirdetni, hanem ragozni is tudni kell". Az a véleményem tudniillik, hogy egy alapvető kérdést sürgősen meg kell oldanunk. Érthető, hogy az ország társadalmában nem kívánunk létrehozni munkanélkülieket. Ez az ország vezetésének döntése, de ez makrostruktúra. Nem célszerű ezt a makrostruktúrát átvétíteni minden területre, így például a K+F területére sem. Jelenleg ott állóvíz van. És ezt az állóvíz-rendszert fel kell számolni! Az állóvíz-rendszer követelménye az is, amit itt láttunk a diagramon. Tudniillik a kiválasztási rendszer, a kutatókiválasztási-rendszer nincsen rendben, sőt nincs is meg. Azt a mozgást kell itt behoznunk a kutatás és a fejlesztés területén, amely mozgást társadalmilag letiltunk, mert hiszen nem akarunk munkanélküliséget a társadalomban. De akkor, midőn — s ezt nyugodtan merem mondani a tapasztalataim alapján — az országban mérnökhány van, szakemberhiány van, ezt az állóvizet megteremtteni a kutatáshoz, fejlesztéshez: káros!

Egy sereg fiatal, tényleg tehetséges embert kizárunk a kutatás lehetőségeiből, ugyanakkor számosan, akik valamilyen szerencse folytán bekerültek kutató, oktató helyre, ott maradnak és általában onnan mennek nyugdíjba. Itt tehát egy alapvető kérdést kell megoldanunk. Egyébként ez az állóvíz-rendszer helyrehozhatatlan zavarokat okoz a képzésben. Nyilvánvalóan, ha valaki nem ért el megfelelő színvonalat a tudományban, akkor nem tudja azt a tudományt magasabb színvonalon oktatni, csak alacsonyabb szinten. Tehát az egyik megoldandó probléma a kutatási és fejlesztési hálózat szakember-bázisának

valamilyen új szabályozása, melyben ez a jelenlegi állóvíz-rendszer meg tud szűnni.

A másik probléma, amit meg kell oldanunk az, ami szintén már hosszú idő óta felmerül, hogy nevezetesen az alapkutató és a fejlesztési kutatás alapjaiban más szabályok szerint dolgozik, tehát nem lehet ennél a kettőnél ugyanazon szervezési elveket alkalmazni. A kutatás szabadságát kell biztosítani az alapkutatóban. Ezt a párt és kormány különböző határozatai világosan leírják. Tehát az alapkutatóban arra kell hagyatkozni, hogy minél több tehetséges ember vessen fel új és új gondolatokat, és adjunk rá lehetőséget a kereteinken belül, hogy ezt meg is valósíthassa. De a fejlesztési kutatásban nem lehet szabadság, ott meg kell szabni a célt, s a célt el kell érni!

Alapjaiban meg kell tehát változtatni az "egyenruha" szerinti szervezést a kutatásban, és külön kell választani a fejlesztési kutatást meg a célkutatást, amely célkutatásnak — szeretném itt is hangsúlyozni — van alapkutatósi vonzata, mert mindaz a "fehér terület", amelyet nem ismerünk a célkutatás megoldása során, megoldandó alapkutatóban. Természetesen meghatározott időre kell biztosítani ezt az alapkutatót, hogy tovább tudjon folyni a célkutatás többi része.

Szeretném aláhúzni, hogy az elvi alapkutatót, mely tehát új gondolatokat igyekszik megvalósítani, alapjaiban másképpen kell megszervezni, mint a célkutatást és e célkutatás alapkutatói részét és a célkutatásnál pedig a számonkérést be kell vezetni. Az nem számonkérés, hogy valaki bejelenti, el tudta költeni a pénzét — láttam ilyen számonkérési rendszert —, hanem azt kell igazolni, hogy mit teremtett meg ezzel a pénzzel.

Még egy kényesnek tűnő kérdéssel kívánok röviden foglalkozni. Magyarországon jelenleg a statisztika szerint a felosztható nemzeti jövedelemnek 3,2 százalékát használjuk fel K+F-re. Ha ez igaz, akkor a magyar tudományt "be kell zárni"! Magyarországon ma évente kb. 40 milliárd Ft körüli az új termék értéke. Ha ehhez 23 milliárd forint fejlesztési költség szükséges, akkor nem szabad fenntartani ezt a tudományt. A kérdés azonban valójában nem ilyen. A K+F-alap valamilyen elszámolási formula, amit a Statisztikai Hivatal összegyűjt. Én azt javaslom a Magyar Tudományos Akadémiának is — egyébként a közgyűlésen ez elő fog kerülni valószínűleg —, hogy vizsgáljuk meg: a K+F ráfordítás milyen része szolgálja az alapkutatót és célkutatást, és melyik az a rész, amelyik nem szolgálja. Mert ha igaz az, amit a Prohászka-bizottságban felmértünk, akkor a magyar tudomány komolyan teljesít, mert ott 7 milliárd forintba becsültük a K+F támogatást, és a 7 milliárd forinthez képest a 40 milliárd forint már olyan arány, amely azt mutatja, hogy jól dolgozik a

tudomány még ilyen nehéz feltételek között is. Meg kell azonban nézni, hogy miután az országnak nem 40 milliárd forint új termék kell évente, hogy előre haladjunk, hanem inkább 80—100—120 milliárd forint értékű új termék, hogyan lehet ehhez a kutatás-fejlesztéshez szükséges részarányt biztosítani.

K i s f a l u d y Lajos, az MTA levelező tagja: Az Akadémia és a gyógyszeripar kapcsolatának néhány kérdéséről

Az Akadémia és a gyógyszeripar kapcsolatainak mennyiségi és minőségi tényezőit minden időszakban a két fél műszaki fejlettségi foka, műszer- és anyagi ellátottsága, a nemzetközi irányzatok és a hazai gazdasági helyzet határozta meg. A két világháború közti korszakban, az akkori igényeknek megfelelően, ez a kapcsolat nem volt széles körű. Szakmai körökben közismert és a mai napig emlegetett Z e m p l é n Géza, illetve I s s e k u t z Béla akadémikus intézete és a Chinoin között kialakult kapcsolat. Ennek gyümölcsei nemcsak néhány készítmény realizálásában jelentkeztek, hanem — és ez talán még fontosabb — a tehetséges fiatal kutatók iparba történő irányításában is. A gyógyszeripar már akkor is érdekes, izgalmas feladatok sorát tudta felvonultatni, amit bizonyít, hogy oly kiváló kémikusok dolgoztak ott, mint F ö l d i Zoltán, G e r e c s Árpád, V a r g h a László — és még sokan mások.

A felszabadulás után döntő változás következett be mindkét oldalon. Egyrészt megindult a gyógyszeripar soha nem látott mértékű fejlődése a központi támogatású rekonstrukcióval, a másik oldalon pedig új akadémiai intézetek alapításával, tanszéki kutató csoportok létrehozásával új, kedvező helyzet alakult ki a kapcsolatok kiszélesítésére. Ez az időszak, mely a 60-as évek végével, 70-es évek elejével zárult, sem tekinthető azonban ideálisnak. Ennek több oka volt. A gyógyszeriparban ebben az időben a hangsúly a reprodukciós kutatáson volt — ami kétségtelenül komoly eredményeket hozott mind népgazdasági, mind közegészségügyi szempontból —, mely azonban javarészt iparágon belül megoldható volt. A másik oldalon az akadémiai és egyetemi intézetek központi támogatása akkor nem tette szükségessé szélesebb körű kapcsolatok kiépítését az iparral. Emellett, az MTA egyes intézeteit ez időben teljesen az elméleti kutatás szemlélete hatotta át.

Úgy tűnik, a két fél igazi találkozási pontja a 70-es évek elején következett be. Ez idő tájt ismerték fel a gyógyszeriparban általánosan is a rendkívül idő- és munkai igényes eredeti kutatás fontosságát, ami még nyitottabbá tette az ipart mind a hazai, mind a külföldi kooperációs kapcsolatok kialakításá-

ban. További meghatározó jellegű felismerés volt a biológiai, valamint a kliniko-farmakológiai kutatások megerősítésének, illetve jobb megszervezésének szükségessége. Ugyanerre az időre tehető az akadémiai intézeteknél bekövetkező kedvező szemléletváltozás az ipari problémák iránt, amiben a központi finanszírozás megváltozásának is lehetett szerepe.

Mi a helyzet jelenleg? A világgazdaságban bekövetkezett változások a rendkívül importigényes magyar gyógyszeripart igen érzékenyen érintették. Ennek ellenére — lényegesen magasabb áron importált nyersanyagok és lényegében azonos késztermék-árak mellett — a gyógyszeripar az elmúlt években is tartani tudta kiemelkedő fejlődési ütemét mind az export, mind a hatékonyság területén.

Központi célprogram készült az eredeti gyógyszerkutatás célkitűzéseinek meghatározására, mely többek közt tartalmazza a forgalomba hozásra tervezett eredeti készítmények számát és árbevételét is. Úgy tűnik, hogy az ipar a VI. ötéves tervben a célprogramban rögzített feladatokat teljesíteni, illetve túlteljesíteni tudja. Néhány eredeti készítmény komoly nemzetközi sikere még jobban megerősítette az iparág vezetőinek hitét abban, hogy a jövő járható útja az eredeti készítmények kutatása. Ez a közismerten multidiszciplináris munka egyre szélesebb körű hazai és külföldi kooperációt követel meg. Az ipar e téren teljesen nyitottá vált.

Az 1972-es osztálybeszámolót követő vitában még jelentős hangsúlyt kapott az a tény, hogy az elhúzódó biológiai vizsgálatok veszélyeztetik a kémiai prioritás megőrzését. A biológiai kutatások már említett folyamatos és tudatos fejlesztésének köszönhetően az a veszély a minimumra csökkent, ahogy ezt külső kooperáló partnerek is igazolni tudják. Az 1–1,5 éves publikációs idejű átfutások mellett a szabadalmi bejelentés okozta késedelem nem jelentős. Ennek ellenére őszintén meg kell mondani, hogy egyes publikációcentrikus kutatók még ma is húzódoznak a népgazdasági szempontból oly fontos iparjogvédelmi eljárások adta feltételektől.

Közismert tény, hogy míg a tőkés vállalatok többsége árbevétele 12–18%-át fordítja kutatásra és fejlesztésre — és ez a hányad állandóan nő —, addig mi ennek fél-egyharmadát, legfeljebb stagnáló jelleggel. Az anyagi források tehát az iparban is erősen korlátozottak, így nyilvánvalóan azokat a problémákat, amikkel ma egy-egy akadémiai intézet szembenéz, az ipar megoldani nem tudja. Közös érdek viszont, hogy a jelenlegi helyzetben sem hanyagolhatjuk el az alapkutatást, ami a jövő záloga és meg tudjuk találni a kutatás helyes arányait. Komoly nemzetközi sikerre csak újszerű felismeréseken alapuló kutatási eredmények birtokában számíthatunk. Alapkutatással, első-

sorban cél-orientált alapkutatással ma már szükségszerűen az ipari kutatóhelyeken is foglalkoznak, még inkább elvárható ez az akadémiai intézetektől. Egészséges kölcsönhatás kialakulása indokolt tehát a jövőben az Akadémia és az ipar között, mikor is az ipar problémáinak ismeretében az Akadémia is jelentős kezdeményező szerepet vállalhat.

A hazai és nemzetközi kihívás parancsolóan írja elő, hogy az akadémiai, egyetemi intézetek és a gyógyszeripar kapcsolatai a jövő időszakban a kölcsönös érdekek alapján tovább mélyüljenek közös népgazdasági céljaink megvalósítása érdekében.

Tóth József: Problémák a tudományos munka minősítésében

Hozzászólásom címében jelzett problémák két területen különös időszerűséggel jelentkeznek.

Mind sürgetőbb gazdaság- és tudománypolitikai követelmény, hogy a kutatóhelyeken — ezen belül kiemelten az akadémiai intézetekben — eredménycentrikus bér- és jutalmazási rendszert vezessenek be, és azt következetesen alkalmazzák. A VII. ötéves tervidőszakra szóló középtávú kutatási-fejlesztési terv koncepciója ezt az igényt a következőképpen fogalmazza meg: "...a kutatóhelyek között is, és a kutatóhelyeken belül is a tudományos teljesítményeknek megfelelő differenciáltság érvényesüljön, ez tükröződjön az intézmények anyagi ellátottságában, a kutatók kereseti arányaiban".

Ennek a következménynek gyakorlati végrehajtása — különösen a műszaki és természettudományokat művelő akadémiai kutatóhelyeken — szükségszerűen találkozik a kutatási eredmények minősítésének, értékelésének elvi és gyakorlati problémáival. Példaképpen milyen elv(ek) alapján értékeljük, minősítsünk, s ennek alapján pénzben is kifejezve differenciáljunk egy nemzetközi színvonalú, de gazdasági eredményt még nem jelentő alapkutatási eredmény, egy jelentős árbevételt biztosító, de lényegesen kisebb tudományos potenciált igénylő eredmény, valamint egy hatékony és fontos tudományos szervezési eredmény között?

Ez és ehhez hasonló kérdések megválaszolása felelős kötelességünk, mert a példánkban is felsorolt eredmények elérése vagy létérdeket, vagy funkcionális kötelezettséget jelent egy akadémiai kutatóhely számára.

Úgy vélem, hogy e probléma megközelítése az egyenértékűség elve alapján lehetséges. Ezzel az egyenértékűség elnevezéssel arra kívánok utalni, hogy a

létérdéket és a funkcionális kötelezettséget szolgáló eredmények között nincs elvi, vagyis preferálandó különbség.

Az egyenértékűségnek ezt a fentebb említett elvét az OKKFT tervkoncepciója így fogalmazza meg: "Olyan intézményi és személyi érdekelttség kialakítására kell törekedni, amely feloldja az értékrendi konfliktusokat az aktuális, a gazdasági célra irányuló vállalati megbízások, valamint alapkutatások között."

Az egyenértékűség tehát mint elv általánosítható, sőt főhatósági szinten is megkövetelhető, azonban gyakorlati alkalmazásához elengedhetetlen az egyenértékűség szintjének meghatározása, amely csak kutatóhelyi feladat lehet. Az egyenértékűség szintje gyakorlati fogalom, amely a jutalmak és bérek szám-szerű differenciálását teheti lehetővé. Nevezetesen, a kutatóhelyen kell megállapítani, hogy milyen nagyságú árbevétellel (vagy ehhez kapcsolható intézeti haszonnal), milyen színvonalú alapkutatási eredmény (milyen jellegű tudománymetriai mutató vagy mutatórendszer) egyenértékű.

E szint meghatározása kiinduló alapul szolgálhat a kutatóhely bér- vagy jutalmazási rendszerének kidolgozásához. Összefoglalva: úgy vélem, hogy az egyenértékűségnek mint általános elvi követelménynek, minden akadémiai intézetben érvényesülnie kell. Az egyenértékűség szintjét azonban az intézetben folyó alapkutatási eredmények színvonala, nemzetközi elismertsége, a kutatóhelyhez tartozó ipari háttér K+F szerkezete, műszaki-fejlesztési lehetőségei alapján a kutatóhelynek magának kell meghatároznia, és rugalmasan változtatnia kell rajta, ha a felsorolt körülmények is változnak. Nagyon remélem, hogy a következő tervidőszakban ezek a körülmények az alapkutatások felé tolnak el.

A tudományos eredmények minősítésének problémái természetesen az intézményes minősítés, a TMB munkájában is felmerülnek. Az egyik ilyen nem megnyugtatóan rendezett kérdés az ún. "doktori habitus" vizsgálat, amely — többek között — arra is hivatott, hogy a jelölt tudományos eredményeinek nemzetközi és hazai elismertségét megítélje. E megítélés módja tudományterületenként különböző, s ezért eltérő habitusú doktorok kapnak minősítést.

Ennek egyik okát abban látom, hogy a megítélés fontos elemének számító folyóirat-publikációk mögött eltérő folyóirat-szerkezet húzódik meg. Ez utóbbi alatt azt értem, hogy tudományterületenként különböző a magyar kutatók számára hozzáférhető, impakt faktorral rendelkező és nem rendelkező folyóiratok aránya. Így pl. a kémiai tudomány területén a könnyen hozzáférhető folyóiratoknak is jelentős impakt faktora van, s alig akad faktor nélküli folyóirat. Ugyanakkor pl. a föld- és bányászati tudományok területén csaknem

fordított a helyzet, a tárolómérnöki tudományt művelők számára pedig (az SPE Society of Petroleum Engineers) jelentős impakt faktorú folyóiratok csak keményvaluta ellenében hozzáférhetők.

E tényből is következik, hogy tudományterületenként változhat a nemzetközi elismertség "sebessége" is. Mindez azt sugallja, hogy a különböző tudományterületek publikációs szerkezetéhez és lehetőségeihez igazodva határozzuk meg a doktori szintnek megfelelő tudományos elismertség mértékét. Ennek a mértéknek -- éppen a fentebb említett okok miatt -- döntően nem az értékes hivatkozások számán, hanem azok minőségén kellene alapulnia.

Ezért javasolom, hogy a doktorjelöltektől ne csak tudományos munkáikra történő hivatkozások bibliográfiáját kérjük, hanem azt is, hogy doktori kérelmükhöz csatolják az általuk legjelentősebbnek ítélt néhány hivatkozás szövegét. Ez olyan mérték lehet, amely a különböző tudományterületek között is nivellálhatja az elismertséghez kapcsolódó doktori habitus megítélését.

Amíg az eredmények tudományos elismertségéhez figyelembe lehet és kell is venni a tudományterületi sajátosságokat, nem szabadna eltérni az egyéb doktori adottságok különböző megítélését. Gondolok itt olyan vonásokra is, amelyeket a TMB szakbizottságai, sőt plénuma is gyakran nem mérlegel kellő súllyal. A doktorjelöltek tudományetikai magatartására gondolok, amelyhez nagyon sok, köztük egész tudományos közéletünkre kiható tulajdonság kapcsolható. Ezért nemcsak a jelölt tudományos közéleti tevékenységének mértékét, hanem annak etikai értékét is mérlegelni kellene olyan szempontok alapján, mint: tudományos iskolák önzetlen, monopolisztikus tendenciáktól mentes kialakítása, a tehetségek el- és felismerőképessége, ezek támogatása, a tudományos teljesítmények és eredmények szerzőinek valódi érdemek szerinti rangsorlási képessége, vitakulturáltság, és így tovább lehetne sorolni azokat az etikai normákat, amelyekkel doktorainknak kivétel nélkül rendelkezniük kellene ahhoz, hogy tudományos közéletünk etikai jövője is biztosíva legyen.

Megítélésem szerint nem teljes mértékben ezt a célt szolgálja az a "mini" reform, amely a TMB tevékenységét megújította. (A "mini" jelzöt Akadémiánk jelenlegi elnöke az 1984. évi közgyűlésen használta először.)

Vitathatatlan, hogy az új TMB rendelet lehetővé teszi a minősített kutatók korösszetételének jelentős javítását. Véleményem szerint azonban a rendeletnek van egy elhibázott, nem lényegtelen része. Nevezetesen az új intézkedés a minősítés nyilvános vitájában a jogi és tudományos vita kategóriáit összekeveri, s jogi (bírószági) vitaformát ír elő a tudományos vitára: az opponensek nem vitapartnerek, hanem ügyészi (ügyvédi?) szerepet töltenek be korlátozott válaszadási lehetőséggel. Ehhez járul, hogy a vita után a bíráló

bizottság titkosan szavaz, opponensek nélkül, tehát kizárva azokat, akik a témához funkciójukból adódóan is a legjobban értenek. Tudományetikai szempontból sem tartom szerencsésnek, hogy ugyanarról a tudományos kérdésről, tehát a tézis elfogadhatóságáról vagy elfogadhatatlanságáról az opponensek nyíltan (igennel, nemmel), a bíráló bizottság pedig titkosan, pontozással szavaz. Ezért a minősítési eljárásnak van egy matematikailag is megkérdőjelezhető oldala: a pontozásos szavazás miatt igennel 3-as és 2-es ponttal lehet szavazni, s egyszerű számítással ki lehet mutatni, milyen torz eredmények születhetnek, ha a bíráló bizottság titkosan adott pontszámaiban nem tükröződnek az opponensek nyíltan kimondott 2-es vagy 3-as igenjei.

Mindezt azért említem, mert sajnos a nyilvános védések egyre inkább elvesztik vitajellegüket, formális aktussá válnak, vagy rosszabb esetben támadási felületül szolgálnak a monopolista tendenciáknak, a "másodlagos tényezők" érvényesülésének.

Úgy látom, hogy a nyilvános vita ezen új formája a kedvezőtlen tendenciáknak nyújthat tágabb teret. Lehetséges, hogy e megítélésem tévesen értelmezett tapasztalatokon alapszik, s ezért csak a legszélesebb tudományos közvélemény alakíthat ki e kérdésben is, s a többi említett problémában is jövőt formáló álláspontot.

ELŐADÁSOK

MODELL KÉTFÉMES KATALIZÁTOROK: KÉSZÍTÉSÜK, JELLEMZÉSÜK, VALAMINT
A RAJTUK LEJÁTSZÓDÓ SZÉN-MONOXID- ÉS HIDROGÉN-ADSORPCIÓ*

K. CHRISTMANN

(Institut für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin,
D-1000 Berlin 33, Nyugat-Berlin)

Érkezett: 1985. június 17.

BEVEZETÉS

Sinfelt [1, 2] úttörő munkái óta számos vizsgálatot végeztek az ún. "kétfémes klaszter" katalizátorok területén. Ezek között különös figyelmet érdemel egy csoport, amelynek alkotóelemei tömbi fázisban nem elegendnek: jellegzetes példák a Cu-Ru vagy a Cu-Os fémpárok. Ezeknél az egyik komponens a másik felületén két dimenzióban hajlamos elhelyezkedni, nagy ("tutajszerrű") aggregátumokat képezve [3]. Ezen kétfémes anyagoknak egyedülálló sajátága az, hogy felületi összetételüket és szerkezetüket kísérletileg jól lehet definiálni: felületi feldúsulás vagy elszegényedés nem befolyásolja a felületi összetétel és a katalitikus aktivitás összefüggését, amely utóbbit gyakran nehéz meghatározni olyan kétalkotós ötvözeteknél, mint a Cu-Ni vagy az Ag-Pd.

Általánosságban kétféle vizsgálati módszert különböztethetünk meg. Az egyik a "reálisabb", nagyfelületű katalizátorokkal foglalkozik, amelyek általában kémiai úton SiO_2 vagy Al_2O_3 hordozó felületére lecsapott nagydiszperzitású kétfémes részecskékből állnak. Ezek a katalizátorokon a néhány Torr (1 Torr = 133,3 Pa) nagyságrendű nyomástartományban végeznek kémiai reakciókat; jellemzésükre elektronmikroszkópia, röntgensugaras fotoelektron-spektroszkópia (ESCA), szekunder ion tömegspektrometria (SIMS) vagy Mössbauer-spektroszkópia használható [4]. A másik út kisfelületű egykristályokat hasz-

*Az MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottságában, Szegeden 1985. június 13-án elhangzott előadás alapján.

nál, amelyeknek jól definiált felületi összetételük és geometriájuk van; a kétfémes rendszert úgy készítik, hogy az adalékot ultranagy vákuumban viszik fel monorétegnyi vagy ez alatti koncentrációban az egykristály felületére. Ezért a standard technikák (LEED, Auger-elektron spektroszkópia, AES, hőmérsékletprogramozott deszorpciós tömegspektrometria, TDS, valamint röntgen-sugárral vagy UV fénnel indukált fotoemisszió) használhatók ezen anyagok jellemzésére. Itt az a hátrány, hogy a reagáló anyagok nyomását $10^{-5} \dots 10^{-4}$ Torr alatt kell tartani. Ezért első pillantásra az ilyen típusú kísérleteket távolosónak lehetne gondolnunk a "valódi" katalizátoroktól. Sok bizonyíték szól azonban emellett, hogy az ilyen tanulmányokból kapott információk igen tanulságosak és nagymértékben használhatók a gyakorlati katalitikus eredmények értelmezésénél.

Ezért ez utóbbi megközelítést választottuk a Cu-Ru és az Au-Ru kétfémes modellkatalizátor-rendszerek szerkezetének és katalitikus aktivitásának vizsgálatára. Mindkét rendszer jelentős érdeklődést keltett, mint a Fischer-Tropsch-reakció ígéretes katalizátorai [5]. Sinfelt és mtsai kimutatták, hogy a Cu nagymértékben javította a szelektivitást a hidrogenolízis és a dehidrogénezés versengő reakciói között, amelyek közül a Ru mindkettőnek jó katalizátora [6]. Előzőleg azt találtuk, hogy e hatásnak az lehet az oka, hogy a Cu elnyomja a hidrogén erős kemiszorpcióját [7].

Ha egy bizonyos adszorbatum felvezető mennyisége vagy kötési energiája megváltozik, ezt ligandum-, ill. ensemble-hatással lehet magyarázni. E tekintetben a (viszonylag inert) nemesfémadalék mintegy "hígítja" az aktív átmenetifém felületi helyeit. Egyfajta sztérikus szelektivitást azonban egyszerűen azáltal is létrehozhat, hogy a felületen kétdimenziós hálót hoz létre, így igen sajátos geometriai, ill. elektronszerkezetű helyeket teremt. Ez, többek között befolyásolhatja a kétatomos molekulák, mint pl. a H_2 diszociációjának mechanizmusát. Bizonyos "vegyes" helyek is előállhatnak, amelyeknek sajátos kötési tulajdonságaik vannak.

Ezen a téren számos vizsgálatot közöltek, pl. J. M. White és mtsai (O_2 , NO, CO, H_2 , Ag-Rh-on [8]) vagy D. W. Goodman (Cu-Ru + CO, H_2 [9]). Mindezen kísérleteknek az volt a célja, hogy összefüggést találjanak a kétfémes felületek elektron- és geometriai szerkezete, valamint katalitikus aktivitása között. Ezek az információk aztán segíthetnének egy adott termékeloszlásra vezető többfémes katalizátorok "mértékre szabásához".

KÍSÉRLETI RÉSZ

A méréseket több, rozsdamentes acélból készült ultravákuumkamrában végeztük, amelyek mind fel voltak szerelve az Ar-ion bombázásos mintatisztítás és a felületanalízis szokványos berendezéseivel. Négyrácscos LEED optika (Varian) szolgált a felület hosszútávú periodicitásának mérésére. Auger-elektron spektroszkópiával (AES) szereztünk információt a felület kémiai összetételére, valamint a lerakódott anyag növekedésének módjára vonatkozóan. Ezt egy "glancing incidence" elektronágyúval (3 keV, Varian) összekapcsolt hengertükranalizátor (Varian) szolgált. A termikus deszorpciós spektroszkópiát (TDS) kvadrupol tömegspektrométer (VG, SX 200) segítségével végeztük, amelyet a Cu, Au, CO, ill. H₂ tömegszámára állítottunk be. A lineáris hőmérsékletprogramot egy speciális hőfokszabályozó biztosította [10]. A fűtési sebesség mindig kb. 10 K s⁻¹ volt.

A Ru mintát egy mesterségesen növesztett, öt kilences tisztaságú egykristályból (Materials Research) vágtuk le, Laue-technikájú röntgendiffrakcióval (0001) irányba állítottuk be és mechanikailag políroztuk. A végső felületi finomságot 1 N NaOCl oldatban végzett elektrokémiai pácolással értük el. Két párhuzamos tantáldrót rögzítette a mintegy 8 mm átmérőjű és 1 mm vastag kristályszeletkét a mintamanipulátorhoz és ezen keresztül történt annak ellenállásfűtése 100 és 1400 K között. Az alacsony hőmérsékleteket folytonos folyékony nitrogénes hűtőberendezéssel állítottuk elő; a hőmérsékleteket kromel-alumel hőelemmel mértük és regisztráltuk.

A minta tisztítását korábban [11, 12] elég részletesen leírtuk. Itt elég annyit mondani, hogy az eljárás lényege számos oxidációs—redukációs ciklus volt, oxigénben, ill. hidrogénben, amit enyhe Ar-ion bombázás és 1300 K-en történő kihevítés követett. A tiszta Ru(0001) felület fényes LEED mintát mutatott, amit igen éles hatszög-szimmetriájú fényfoltok és nagyon kis háttér-intenzitás jellemzett. Csak az ilyen felületeket használtuk a fedőréteg felvitelére.

Ezt a felvitelt egy kifűthető párologtató segítségével végeztük, amit másutt részletesen leírtunk [13]. Állandó fémgőz-fluxust a fűthető tégely elektronemissziós áramának beállításával érhattünk el. Abból a célból, hogy olyan kettősrétegeket nyerhessünk, amelyekben a fedőréteg diszperzitása különböző volt, a nemesfémet két különböző hőmérsékleten kondenzáltattuk a Ru-ra. Egy sorozatban a Ru hőmérsékletét 540 K-en tartottuk és felvitel után a rendszert lassan hűtöttük le. Ezt "alacsony hőmérsékletű" sorozatnak nevezzük. A "magashőmérsékletű sorozat" pedig úgy készült, hogy a Ru hőmérsékle-

tét 1100 K-en tartottuk és felvitel után gyorsan hűtöttük le. Amint azt az eredmények értékelésénél kimutatjuk, számos bizonyítékunk van arra, hogy a "magashőmérsékletű sorozatban" a nemesfémréteg atomi diszperzitása jóval nagyobb.

Az adszorpcióra használt gázokat, vagyis a CO-t, a H₂-t és a D₂-t ultranagy tisztaságú üvegpalackokból (Linde) vettük és a vákuumrendszerbe precíziós kifűthető szelepeken (Varian) át engedték be. A nyomásokat és az exposíciókat e munkában a Bayard—Alpert gáznyomásmérő ionizációs műszerre vonatkozó korrekciós tényezők figyelembevételével adjuk meg.

A kísérleti berendezésre vonatkozó további részletek az eredeti munkákban találhatóak [7, 12—14].

EREDMÉNYEK

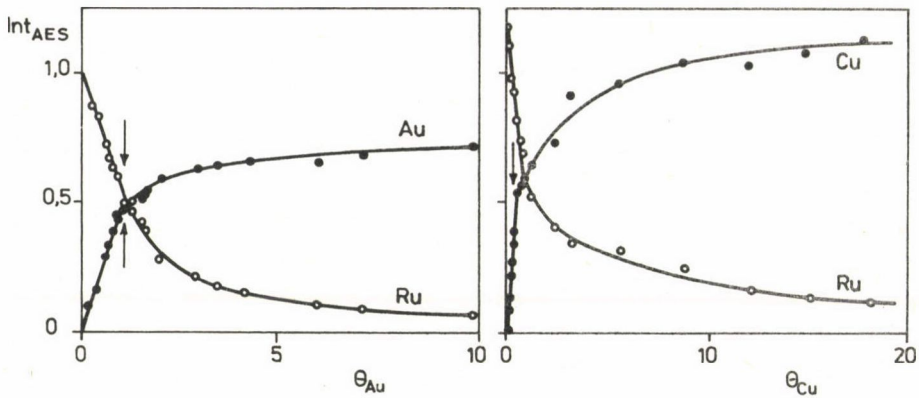
Az eredményeket két részre oszthatjuk. Először leírjuk a Cu-Ru és az Au-Ru kettősrétegek szerkezetét és morfológiáját a LEED, AES és a TDS kísérletek alapján. Ezután a H₂ és a CO adszorpcióját részletezzük, ami közvetlen összehasonlítást tesz lehetővé a Cu-Ru és az Au-Ru kétfémes rendszer katalitikus tulajdonságai között.

1. Felületi összetétel és a növekedés mikéntje

Az Auger-elektron spektroszkópia igen hasznos módszer fémre felvitt fém rendszerek felületi összetételének és növekedési mechanizmusának meghatározására. Különösképpen Ponec és mtsai [15], valamint Somorjai és mtsai használták ki az AES módszert ötvetek felületi összetételének, illetve fémrétegek egykristályfelületen végbemenő növekedésének tisztázására.

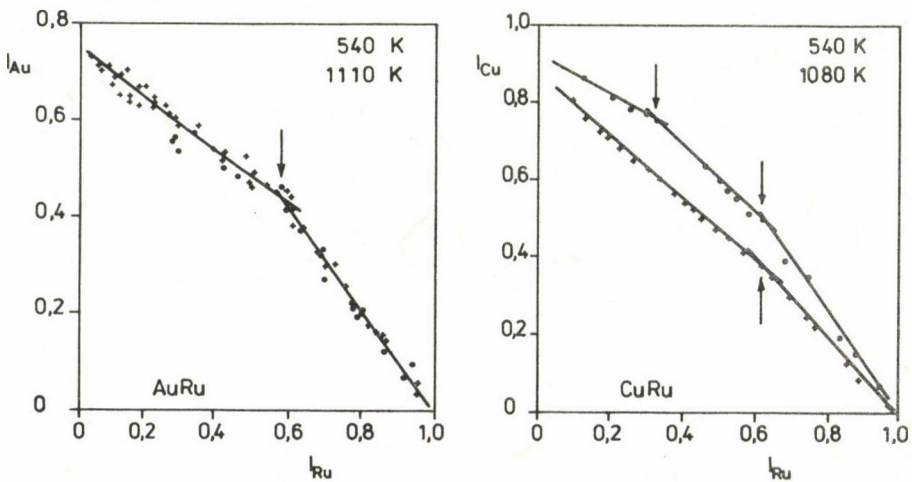
Lényegileg három különböző növekedési út lehetséges. Hasonló felületi szabad energiájú (σ) komponensek rétegszerű (Frank—van der Merwe) növekedési mechanizmust mutatnak. Kis különbségek a σ értékében Stranski—Krastanov növekedést eredményeznek, ami nem más, mint szigetszerű növekedés az első teljes egyatomos réteg tetején. Nagy σ különbségek Volmer—Weber növekedési mechanizmushoz vezetnek. E tárgykört nemrég Bauer [17] tekintette át részletesen.

Amint azt Biberian és Somorjai kimutatták [16], a fedőréteg AES intenzitása a szubsztrátum intenzitásának függvényében elég közvetlen információt szolgáltat a növekedés mikéntjére, anélkül, hogy a kondenzációs koefficiensnek állandónak kellene lennie. A vonatkozó görbe iránytangensének



1. ábra. A Ru szubsztrátum Auger-vonal intenzitáscsökkenése és a depozitum vonal intenzitásnövekedése a depozitum koncentrációjának (θ_{Au} , ill. θ_{Cu}) függvényében. A nyilak a fedőréteg első monoatomos borítottságát jelzik.

Felvitel: 540 K szubsztrátum-hőmérsékleten



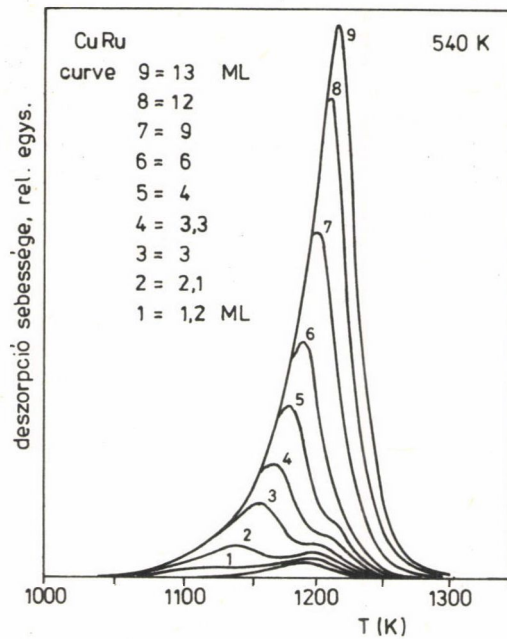
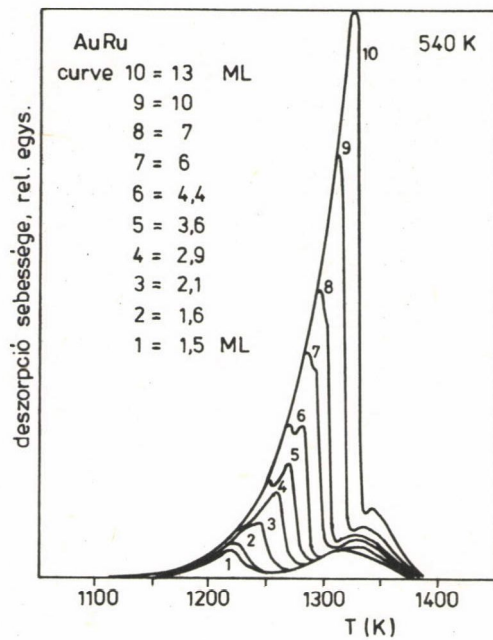
2. ábra. Az Au, ill. Cu Auger-intenzitása a Ru Auger-intenzitásának függvényében ($x = 540$ K, $o = 1100$ K szubsztrátum-hőmérséklet felvitel alatt). A nyilak ismét a monorétegek befejeződését jelzik

változása mindegyik esetben egy-egy monoréteg kialakulását jelzi, mivel a szubsztrátum Auger-jele nem folytonosan változik, ha a fedőréteg egy-egy monorétegének kialakulása befejeződik.

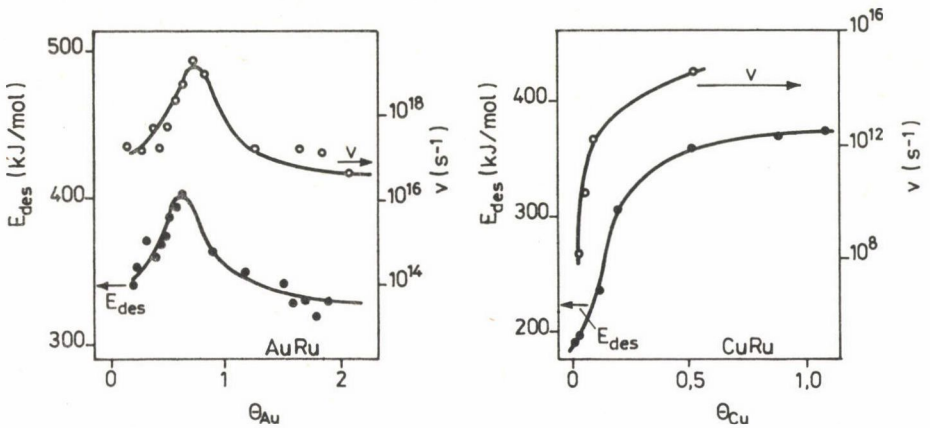
Az 1. ábrán összehasonlítjuk egy Cu-Ru kettősréteg AES intenzitását az Au-Ru rétegével, a fedőréteg borítottságának függvényében, amit viszont a megfelelő TDS görbék integrálásával kaptunk meg. Mindkét esetben határozott törést észlelünk egy monoréteg kialakulása körül. A 2. ábrán még nyilvánvalóbb ez az effektus; ez a fedőréteg intenzitását — I — a ruténium intenzitásának — I(Ru) — függvényében mutatja a két fém-fém rendszer esetében, két különböző, 540 és 1100 K-es szubsztrátum-hőmérsékletnél. Az első törés mind Cu-nál, mind Au-nál jelentkezik, függetlenül a minta hőmérsékletétől. Második törésre azonban csak a Cu 1080 K-es esetben lehet következtetni, ami egy második Cu réteg kialakulását jelzi. Ezekből az adatokból megállapíthatjuk, hogy a Stranski—Krastanov növekedési mechanizmus valószínű mindkét rendszernél 540 K-es párologtatásnál. A magashőmérsékletű sorozatban a rétegszerű növekedés látszik érvényesülni, különösen a Cu-nál. Amint az az adszorpciós mérésekből ki fog tűnni, határozott bizonyítékaink vannak, hogy magas hőmérsékleten felvitt fedőrétegnél jóval nagyobb annak oldalirányú diszperzitása; a LEED mérések is erre mutatnak.

2. A fémdepozitumok kötési energiája és deszorpciós mechanizmusa

Nemcsak a tényleges fémborítottságot, hanem a deszorpció aktiválási energiáját is meg lehet határozni a TDS kísérletekből (ez utóbbi érték esetünkben, ahol az adszorpció nem aktivált, egyenlő a felülethez történő kötődés energiájával!), és a TD spektrumok felvilágosítással szolgálnak a deszorpciós reakció mechanizmusára vonatkozóan is. A 3. ábra tipikus deszorpciós görbesereget mutat, amit Ru(0001)-ről történő Cu és Au deszorpciójánál vettünk fel, miután a fedőréteget 540, ill. 1100 K-en vittük fel. 540 K-en az Au Ru-on esetben három TD állapot jelentkezik, a Cu Ru-on esetében viszont csak kettő. Mindkét esetben a magas hőmérsékletű eset azt mutatja, hogy a nemesfémek közvetlen érintkezésben vannak a Ru felületével; ez közel egy monoréteg borítottságnál telítődik. A többi állapot többréteges borítottságtól ered; a második Au rétegnek a kötési energiája magasabbnak tűnik, mint a harmadik és az összes rákövetkező rétegé. 1100 K felviteli hőmérsékleten legfeljebb 2...3 atomréteg vihető fel a versengő újradeszorpció miatt; valószínűleg ezért nem jelenik meg a harmadik energiaállapot az Au Ru-on rendszerben.



3. ábra. Növekvő Au, ill. Cu borítottság után kapott termikus deszorpciós spektrumok sorozata Ru(0001)-ről.
 A felvitel hőmérséklete minden esetben 540 K volt; a fűtés sebessége 10 K s^{-1}



4. ábra. A Cu, ill. Au kötési energiájának, valamint a ν preexponenciális tényezőnek a függése a nemesfém (Cu, ill. Au) monorétegben kifejezett borítottságtól

A 4. ábra a kötési energia—borítottsági ($E(\theta)$), valamint a preexponenciális tényező—borítottsági ($\nu(\theta)$) összefüggéseket mutatja a két rendszerre. Tisz-
tán látható, hogy mindkét esetben közös, hogy a kötési energia nő a borít-
ottsággal, egészen 0,5 monorétegig. A frekvenciafaktor ugyanazt a trendet
mutatja: nyilvánvaló, hogy érvényesül a jól ismert kompenzációs effektus.

A deszorpciós reakció rendűsége drámai változást mutat, amint a monoré-
teges borítottságtól a többréteges felé megyünk. Először törtrendet (Cu-Ru),
sőt első rendet (Au-Ru) észlelünk, ezután, a második és az összes többi ré-
tegre nézve a deszorpció rendűsége zérusra változik, ahogyan azt kondenzált
rétegek deszorpciójánál várni is lehet.

3. Hosszútávú rend és a kettősrétegek oldalirányú disz- perziója

A Ru(0001)-re felvitt nemesfémrétegek hosszú távú rendjének meghatározá-
sára LEED-et használtunk. Az adszorbeált gázok (O_2 , CO) esetében általános-
nak tűnő jelenséggel ellentétben nincs rendezett szuperszerkezet Cu vagy Au
adszorpciójakor, ami arra utal, hogy ezeknél a fémre felvitt fémeknél a köl-
csönös oldalirányú kölcsönhatások gyengék. Ahogyan azonban a fedőréteg felü-
leti koncentrációja megközelíti, vagy meghaladja a monoréteges borítottságot,
hatszögletű rendezettség fordulhat elő, feltéve, hogy a szubsztrátum hőmér-

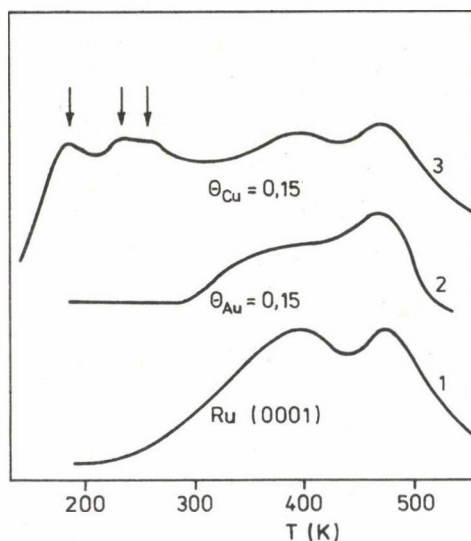
séklete elég magas, és hogy az adszorbeált anyag, ill. a szubsztrátum atomát-mérője között nem túl nagy a különbség. E különbségtől függően csak egy vagy egynél több atomnyi vastagságú fedőréteg szükségeltetik ahhoz, hogy a tökéletlen illeszkedés kiegyenlítődjék, és hogy valódi epitaxiális növekedés induljon meg. A Cu-Ru rendszerre nézve adataink azt mutatják, hogy egy monoréteg is elégséges a Cu(111) film epitaxiális növekedéséhez; elég éles kettős diffrakciós maximumok lépnek fel a LEED képen mintegy monorétegni Cu felvitele után. Nagyon hasonló (bár bonyolultabb) diffrakciós minta észlelhető 2...3 monoréteg Au felvitele után. Az Au atomok kb. 7%-kal nagyobbak, mint a Ru atomok, a Cu atomjai viszont 5%-kal kisebbek. Magas szubsztrátum-hőmérséklet mindenestre jelentősen megkönnyíti az epitaxiális növekedést.

Van még egy megfigyelés, ami ugyanebbe az irányba mutat, azaz azt igazolja, hogy magasabb hőmérsékleten a nemesfématomok mozgékonyasága nagyobb, ami ilyen körülmények között nagyobb atomi diszperzióhoz vezet. Egy adott Ru LEED fénysugár intenzitása a nemesfémborítottság függvényében ábrázolható az 540 K-es és az 1100 K-es felületi hőmérsékletek esetében. Alacsony hőmérsékletű esetben a szubsztrátum LEED intenzitása kb. 0,2...0,3 monoréteggig változatlan marad, magashőmérsékletű esetben viszont már kezdettől fogva csökken. Az 540 K-en készített film kihevítése végső soron (irreverzibilisen) ugyanahhoz az eredményhez vezet, mint amit 1100 K párologtatási hőmérséklet esetén már eleve kaptunk. Ez a megfigyelés úgy értelmezhető, hogy alacsony hőmérsékleten a fedőréteg kevésbé borítja a Ru-ot (ugyanannyi depozitum kevesebb Ru szórócentrumot árnyékol), magas hőmérsékleten viszont nagyobb az oldalirányú diszperzió (ugyanannyi Cu vagy Au több Ru-ot fed be).

A diffúziós úthossz hőmérsékletfüggésén kívül egy másik hatás is nagy szerepet játszhat: magasabb hőmérsékleteken a szubsztrátumfém felülete termodinamikai okoknál fogva durvábbá válik, amit a rárakódó nemesfématomok stabilizálhatnak egy olyan hőmérséklettartományban is (300 K), amelyben ez a durvább felület már nem felel meg a termodinamikai egyensúlyi állapotnak. Következésképpen nagydiszperzitású fémréteget kapunk.

4. Szén-monoxid adszorpciója

A következőkben ismertetendő gázadszorpciós vizsgálatokat olyan kétfémes felületeken végeztük, amelyek monorétegnél kisebb mennyiségű depozitumot tartalmaztak, mivel ez az a rendszer, ahol hihetőleg a legérdekesebb katalitikus folyamatok lejátszódnak. Ismét alacsony és magas hőmérsékletű sorozatot készítettünk és jellemzés után CO-t (ill. H₂-t) adszorbeáltattunk a min-



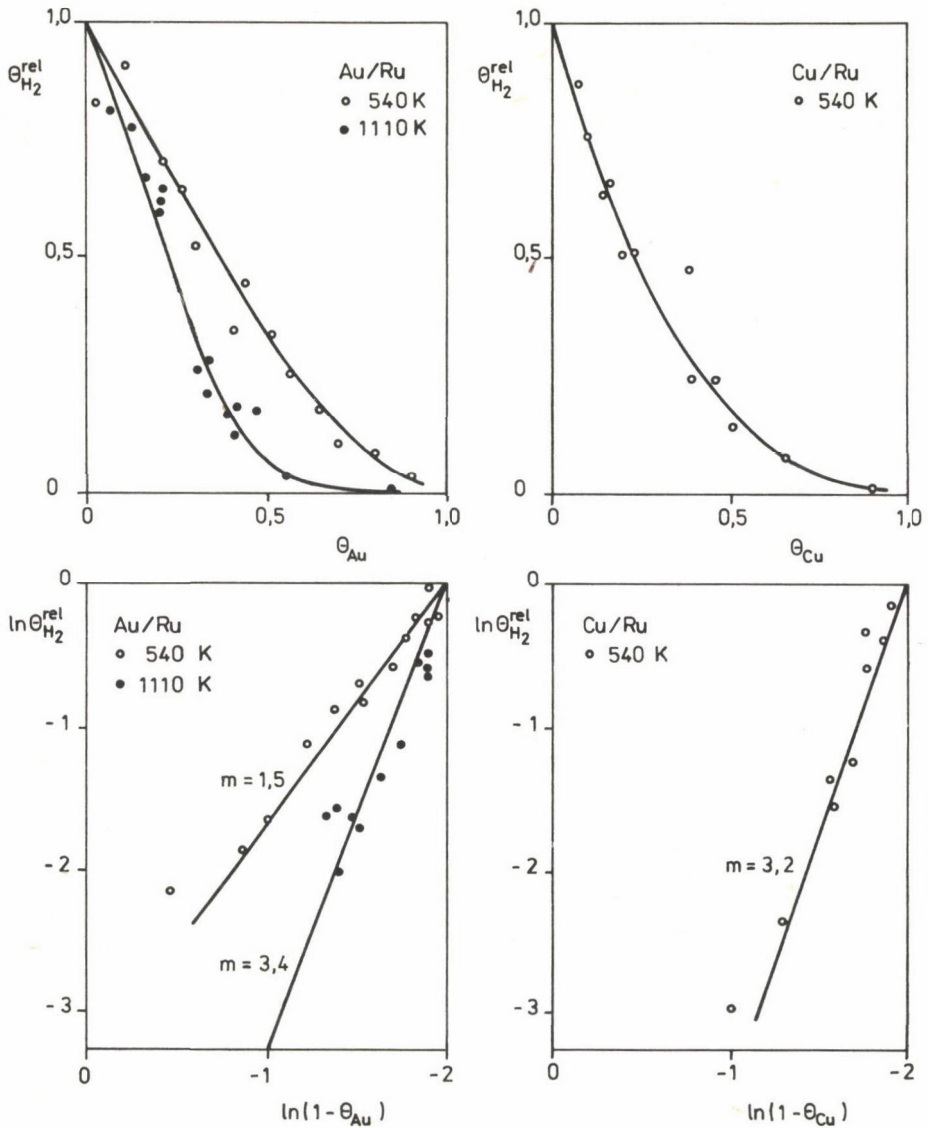
5. ábra. A 0,15 monoréteges Cu filmről, telítés után kapott CO termikus deszorpciós spektruma (felső görbe) és ugyanolyan körülmények között 0,15 borítottságú Au filmről kapott CO TD spektrum (középső görbe). Szubsztrátum: Ru(0001). Ugyancsak bemutatjuk a tiszta Ru(0001)-ről telítési adszorpció után kapott CO TD spektrumot is (alsó görbe). Figyeljük meg, hogy vegyes CO állapotok csak a CuRu kettősrétegnél figyelhetők meg

tákon 300 K hőmérsékleten azért, hogy megvizsgáljuk az erősen kemisorbeált féleségeket, ill. 120 K-en azért, hogy a gyengén kötött adszorbátumról is információt nyerjünk. Egyszerűség kedvéért csak a TDS eredményeket fogjuk itt ismertetni, mert ezek mutatják legmeggyőzőbben mind az adszorpciós kötési energiát, mind a kétfémes rendszer szorpciós kapacitását. Ezenkívül a TDS alkalmas vegyes adszorpciós helyek kimutatására is, amint azt korábban kimutattuk [18]. A Cu-Ru rendszeren kapott nagyszámú adatból [18] itt azokat a termodeszorpciós görbéket választottuk ki, amelyek a "Cu" jellegű (alacsony hőmérsékletű állapotok), ill. a "Ru" jellegű (magashőmérsékletű állapotok) vegyes adszorpciós helyek létezését bizonyítják. Az 5. ábrán ezt a görbét szembeállítjuk egy olyan Au-Ru/CO rendszerben kapott TD spektrummal, amiben érdekes módon semmi nem mutat "vegyes" Au-Ru kötőhelyek létére. Összehasonlításképpen a tiszta Ru(0001)-re jellemző CO TD spektrumot is [19] bemutatjuk az ábrán.

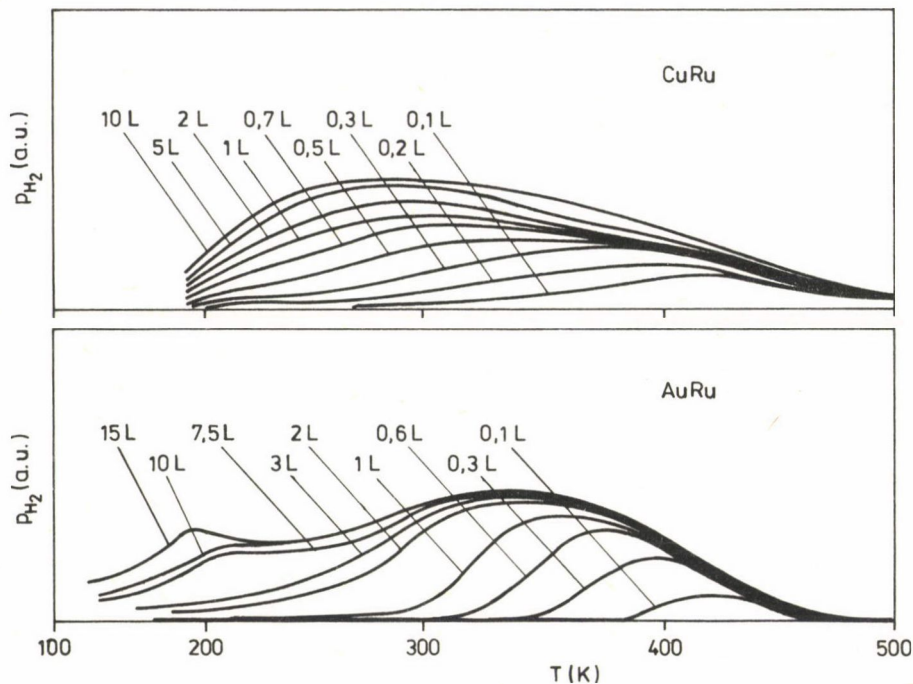
Ami azt a kérdést illeti, hogy a nemesfématomok hogyan befolyásolják a CO adszorpciós kapacitást, tisztán látható az a trend, hogy a magashőmérsékletű sorozatban (mind Cu-Ru, mind Au-Ru esetében) jóval nagyobb mértékben csökken az adszorbeált CO mennyisége, mint az alacsony hőmérsékletűben — ez ismét arra céloz, hogy itt nagyobb a fedőréteg oldallirányú diszperziója. A telítésben (kb. 10...20 Langmuir expozíció után) felvett CO mennyiségét a nemesfémborítottság függvényében ábrázolva 540 K-en csaknem lineáris összefüggést tapasztalunk, azaz egy Cu vagy Au atom a csupasz Ru(0001) felület 1-2 közötti CO adszorpciós helyét blokkolja. A magas hőmérsékletű sorozatban egy-egy nemesfématom hatása kifejezettebb: kb. két CO adszorpciós hely blokkolódik, ezenkívül a nagy borítottságoknál fellépő kompressziós CO szerkezetek kialakulását (ami tiszta Ru(0001) felületen észlelhető) igen hatékonyan megakadályozza.

5. Hidrogén adszorpciója

A CO-ra az imént leírt kísérletekhez hasonlókat hidrogénnel is elvégeztünk. A legtöbb Cu-Ru/H₂ adatot korábban közöltük [12], ezek közül néhány jellemző eredményt ismertetünk. A korábbi munka egyik látványos eredménye az volt, hogy egy H₂ molekula disszociációjához és megkötéséhez 3-4 felületi Ru atom szükséges. Ezt az információt abból a kísérleti tényből nyertük, hogy már csekély mennyiségű felvitt Cu is drasztikusan csökkentette a kemisorbeált hidrogén felvett mennyiségét. A 6. ábrán ezt az információt összehoztuk a legutóbbi időben hasonló körülmények között az Au-Ru rendszeren kapott adatokkal. Amint az az ábrából látható, a magashőmérsékletű Au-Ru sorozat nagyon hasonlóan viselkedik: itt is 3-4 Ru atom kell ahhoz, hogy a hidrogén adszorbeált állapotba kerüljön. Amint az várható, az alacsony hőmérsékletű (540 K) sorozat másképp viselkedik: itt névlegesen 1,5 Ru atom képes egy H₂ molekulát kemisorbeálni. Azonban, ahogyan az a CO adatokból kitűnik, az Au atomok nem statisztikusan oszlanak el a felületen, ami az egyik fontos követelmény lenne ahhoz, hogy a J. Burton és E. Hyman [21] által először kifejlesztett eljárást alkalmazzuk az adszorpcióhoz szükséges egymás mellett fekvő aktív atomok számának meghatározására egyszerűen a maximális adszorbeált mennyiségnek a maradék aktív hely móltörtje függvényében történő, log-log léptékű ábrázolásából. (Ez utóbbi érték nem más, mint az $1 - \theta_{\text{Au(Cu)}}$ különbség.) Emiatt tekintjük a magas hőmérsékletű sorozatot megbízhatóbbnak a valódi ensemblenagyság meghatározására, ami a H₂ esetében valószínűleg 4-hez közel álló érték.



6. ábra. a) Tiszta Ru(0001)-re normalizált hidrogénfelvétel 120 K-en (θ_{H_2}), az Au, ill. Cu borítottság (θ_{Au} , ill. θ_{Cu}) függvényében
 b) A relatív hidrogénfelvétel log-log függvénye a Ru-atomok móltörtjének függvényében ($\theta_{Ru} = 1 - \theta_{Au/Cu}$), az 540 K-es sorozatra (o) és az 1100 K-es sorozatra (Δ)



7. ábra. H_2 TD spektrumsorozata 120 K-en végzett különböző expozíciókra Cu-Ru és Au-Ru filmekre, amelyeken a Cu, ill. Au borítottság kb. 0,2 monoréteg

Az a kérdés, hogy vajon képződnek-e vegyes hidrogén-adszorpciós helyek nemesfématomok hozzáadásával, valamivel nehezebben válaszolható meg. Amint azt a 7. ábra mutatja, nincs bizonyíték ilyen helyek létezésére a Cu-Ru rendszerben, legalábbis a 200...500 K közötti hőmérséklettartományban. Ez érdekes, mivel az előzetesen aktivált hidrogén képes Cu felületén disszociatívén adszorbeálódni [22] és igen könnyen elképzelhető, hogy a H_2 molekuláknak az aktív Ru-on történő disszociációja során képződő H-atomok spillover folyamatban átkerülhetnek a szomszédos Cu helyekre (a Cu-H adszorpciós kötés energiája 42 kJ/mól körül van [23]!). Azonban nem figyelhető meg ilyen spillover hatás. Az Au-Ru rendszeren, 0,1...0,2 monoréteg aranyborítottságnál kétségtelenül új típusú alacsony hőmérsékletű állapot figyelhető meg (7. ábra) és azt a kérdést, hogy ezt milyen adszorpciós állapotnak tulajdonítsuk, most vizsgáljuk [24].

AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Két olyan főbb szempont van, ami indokolja kétfémes modellkatalizátor-rendszerek vizsgálatát: ezeket használjuk jelen értékelés vezérfonalául.

Az egyik, alapvetőbb szempont azzal a problémával foglalkozik, hogy megértsük egy adott fématom (vagy atomegyüttes) kemisorpcióját egy kémiailag különböző fém-szubsztrátumon. Ez a kérdés a göcképződés és a kristálynövekedés elméletével kapcsolatos kvantummechanikai tárgyalásmódot követel meg. A másik (inkább alkalmazottnak vagy gyakorlatinak tekinthető) szempont az olyan kémiai tulajdonságokat tárgyalja, mint az aktivitás, szelektivitás, szerkezetérzékenység és szerkezeti stabilitás a modellkatalizátoron. Itt, többek között, szükséges a kettősréteg morfológiájának ismerete.

E cikkben inkább a fent említett második szempontra koncentrálnak. A katalizátorfelület egyik legfontosabb tulajdonsága (kémiai jellegén túl) az aktív komponens diszperziófoka. Ez a fedőréteg és a szubsztrátum fajlagos felületi szabadenergiájától függ, valamint a határfelületi energiától, amennyiben az élek különleges energiáitól eltekintünk. Amint említettük, ezen tényezők összessége határozza meg a fedőréteg növekedésének mikéntjét, ezen keresztül annak diszperzióját. Ezenkívül a termikusan aktivált felületi durvulási jelenségek esetlegesen szintén figyelembe veendőek, ami azt jelenti, hogy a nemesfématomok többé-kevésbé beépülnek a Ru(0001) felületébe. Kísérleteink alapján azonban nem tudunk egyértelműen állást foglalni e kérdésben: nyilvánvalóan a LEED-en kívül más szerkezetvizsgálatokat is el kellene végezni.

Mindenesetre úgy tűnik, hogy kísérleti eredményeinket, miszerint a magas-hőmérsékletű sorozatban a nemesfématomok jobban szétterülnek a Ru(0001) felületén, termodinamikai és kinetikai érvek is alátámasztják. Eddig nem foglalkoztunk a Cu-Ru és az Au-Ru kölcsönhatás energiájának abszolút értékével és ennek függésével a borítottságtól. A kezdeti Au-Ru kötési energiaérték pl. 330...340 kJ/mól-nak adódik TDS kísérleteink alapján, ezért ugyanabba a nagyságrendbe esik, mint a 350 kJ/mól nagyságú Cu-Ru kötési energia. Bauer [25] hasonló értéket közölt W(110) felületén lévő Au-ra, de sokkal nagyobb értékeket talált "nyitottabb" felületeken: Au W(100)-on: $E_{\text{Au-W}} = 550 \text{ kJ/mól}$. Úgy látszik, hogy a fém-fém kötési energia értékét legalább két tényező határozza meg: az egyik a szubsztrátum krisztallográfiai durvasága, a másik valamilyen módon a felvitt anyag rácsenergiájával (ill. az olvadáspontjával) függ össze, amennyiben alacsony olvadáspontú fémek sokkal kisebb adszorpciós energiát mutatnak, mint magas olvadáspontú fémek. Kevesebbet tudunk a fém-

fém kölcsönhatási energia borítottságfüggéséről, ld. a 4. ábrát. Bauer és kutatócsoportja különböző $E(\theta)$ görbéket közölt W felületen adszorbeált nemesfémeket illetően, és kimutatta, hogy $E(\theta)$ általában bonyolult függvény, ami emelkedhet vagy süllyedhet a borítottságtól és a szóban forgó felületről függően. Van azonban egy világos összefüggés, amennyiben $E(\theta)$ mindig nő θ -val a kis borítottságú tartományban, ha szoros illeszkedésű felületekről van szó, és csökken "nyitott" felületeknél. Amint azt a monorétegnél kisebb borítottságú tartományban a rendezett szuperszerkezetek hiánya mutatja, a kemisorbeált fématomok közti oldalirányú kölcsönhatások nem játszanak jelentős szerepet. Úgy hisszük, hogy a felületi durvaság a fő tényező, amely nő a θ -val, ha a felvitt atom sima felületre érkezik, de csökken θ -val, ha durva felületet idegen atomokkal borítunk.

A gázadszorpciós eredmények tárgyalására, ezen belül is elsősorban a CO kemisorpciós adatokéra áttérve, érdekes különbségek mutatkoznak a Cu-Ru és az Au-Ru között. Az 5. ábrán bemutatott adataink azt igazolják, hogy a CO számára vegyes adszorpciós helyek képződnek Cu-Ru-n, de Au-Ru-n nem. Ez biztosan a Cu és az Au atom eltérő elektronszerkezetének (jobban mondva a fémes fedőrétegben keletkezett Cu, ill. Au elektronsáv különbségének) a következménye. Előző szögfelbontású fotoemissziós vizsgálataink azt mutatták, hogy (legalábbis a Cu-Ru rendszerben) a Cu és a Ru elektronállapotok a felületen is szuperponálódnak és a bruttó elektrontulajdonságok additív úton állnak elő. Helyileg természetesen a helyzetet nyilvánvalóan a közvetlen szomszédságban levő fématom elektronszerkezete szabja meg. A korai hatvanas évek óta tudjuk [27], amit azóta sokszor sikerült megerősíteni, hogy a fémeken adszorbeálódott CO-ban visszadonálásos mechanizmus érvényesül, amennyiben a fém d-elektronjai a CO molekula üres orbitáljába gerjesztődnek. Ha a fém d-sávja közvetlenül a Fermi-él mellett fekszik, ez megkönnyíti a visszadonálásos mechanizmust azzal a következménnyel, hogy az átmeneti fémek (amelyek d-állapotsűrűsége közvetlenül E_f -nél helyezkedik el), nagy CO adszorpciós energiát és kapacitást mutatnak. A nemesfémek viszont nem rendelkeznek E_f -nél d-sávval, ennél fogva a CO ezeken a fémeken csak gyengén kötődik meg. Azonban a visszadonálásos mechanizmus egyedül nem lehet felelős a kísérletileg megfigyelt CO kötési energiáért, hiszen a Cu és az Au d-sávja kb. ugyanott található (2,5 eV-tal az E_f alatt), mégis nagy különbségeket mutatnak a CO adszorpciós energiáját ($E_{ad, CO}$), illetőleg: $E_{ad, CO} \approx 54$ kJ/mól Cu-en [28], aranyon viszont ez az érték biztosan kisebb 34 kJ/mól-nál. Így tehát a Cu és az Au hullámfüggvényeinek különböző polarizálhatósága is szerepet játszhat e tekintetben. Mindenesetre a CO kötési energiájában az Au és a Cu között mu-

tatkozó előbb említett különbségek megnyilvánulnak a Ru felületén "vegyes" adszorpciós helyek képzésére való hajlamukban is: ilyen helyek nyilvánvalóan nincsenek az Au-Ru-n. A vegyes adszorpciós helyek hiánya fontossá válhat nagyobb reaktáns-nyomásoknál, amikor is még a kisebb kötési energiájú helyek is benépesülnek, így részt vehetnek a hidrogénezési, ill. a karbonilezési reakciókban. Itt a Cu-Ru rendszer ezért aktívabbnak várható a Fischer—Tropsch szintézisben, mint az Au-Ru rendszer. Jelentős ensemble-hatás hiánya mind a Cu-Ru, mind az Au-Ru rendszerben, legalábbis a CO vonatkozásában továbbá arra engednek következtetni, hogy az említett adalékok valószínűleg nem befolyásolják a heterogén reakciót lényegesen, legalábbis a CO oldaláról nem. A reakció érdekesebbnek ígérkezik a hidrogén oldaláról, amire a következő bekezdésben térünk ki.

A CO-val ellentétben a hidrogénadszorpciós adatok határozott ensemble-hatást mutatnak: mintegy 4 szomszédos Ru-atom együttese szükséges ahhoz, hogy egy H-atomot kössön meg, a tiszta Ru felülethez hasonló kötési energiával. Ez az eredmény összhangban van Yu, Ling és Spicer adataival [29], akik $n = 4$ értéket találtak CuNi ötvözet felületén végbemenő hidrogénadszorpciónál. Probléma annak eldöntése, hogy vajon a H_2 disszociációs lépése vagy egyetlen H-atom megkötése kívánja-e meg az "aktív" atomok együttesét. A hidrogén spillover hatás már említett hiánya a Cu-Ru rendszerben erősen azt támasztja alá, hogy nem a (kinetikus) disszociációs folyamat, hanem inkább a H-atom kemisorpciója számára fontos a 4 atom, vagyis a H kemisorpció kötése meglehetősen delokalizált, legalább négy szomszédos fématom vesz részt benne, és az energia drasztikusan csökken, ha akár csak egy atomot is eltávolítunk az együttesből. CO-val a helyzet más: itt a kötési erők sokkal lokalizáltabbak és a CO—fém felületi komplex jelző mindenképpen indokolt. Rögön belátható, hogy aránylag kis mennyiségű inaktív nemesfématom hozzáadása a felülethez (atomosan diszpergálva) egy olyan igen aktív anyag esetében, mint a Ru, drámai módon csökkentheti és csökkenti is a lehetséges együttesek számát. Heterogén katalitikus szempontból ez azt jelenti, hogy bármely reakció, ami hidrogén és egy másik molekula koadsorpcióját követeli meg (Langmuir—Hinshelwood-mechanizmus) hatékonyan gátolható olyan adalékkal, ami visszaszorítja a hidrogén adszorpcióját. Ez a következtetés megegyezik Sinfelt eredményeivel [2], mivel a Cu visszaszorítja a hidrogenolízist a Ru katalizátor felületén. A Cu-Ru rendszerhez képest egy különbség észlelhető az Au-Ru-n, mégpedig az, hogy egy új, alacsony hőmérsékletű adszorpciós állapot jelenik meg (7. ábra). Ez az állapot nagyobb reaktánsnyomáson benépesülhet és részt vehet a felületi reakcióban. Ennek következményei a reakció

sebességére és a szelektivitásra ma még nem becsülhetők fel, mert túl keveset tudunk erről az állapotról. Alacsonyabb hőmérsékleteken és nagyobb H_2 nyomásoknál végzett kísérletek jelenleg folynak, és remélhetően felderítik a hidrogén kötési állapot jellegét.

Azt, hogy az arany valóban képes egy aktív átmeneti fém katalitikus sajátosságait befolyásolni, elegánsan mutatta ki J. W. A. Sachtler és Somorjai [30]; kísérleteikben Au jelenlétében a Pt(111) felület aktivitása jelentős mértékben megnőtt a ciklohexán dehidrogénezésben, amikor az arany borítottsága elérte a 0,5 monoréteget. Az arany jótékony hatását annak tulajdonították, hogy csökkenti a termékmérgezés hatását, amit a benzol fejt ki a Pt aktív helyeire.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetet mond a Deutsche Forschungsgemeinschaftnak az SFB 6 szerződés keretében nyújtott anyagi támogatásért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Megvizsgáltuk Ru(0001) egykristályfelületre felvitt Cu és Au filmek növekedését és szerkezetét LEED, AES és TDS mérésekkel. A depozitum koncentrációja egy monoréteg törtrészétől számos monoréteggig változott, miközben a Ru szubsztrátumot 540 K-en ("alacsony hőmérsékletű sorozat"), ill. 1100 K-en ("magashőmérsékletű sorozat") tartottuk. A Cu, ill. Au és a Ru Auger-jeleinek magassága között észlelt korreláció a termikus deszorpciós csúcs alatti területtel összevetve azt mutatta, hogy a magashőmérsékletű sorozatban rétegszerű növekedés uralkodik, az alacsony hőmérsékletű sorozatban viszont — különösen Cu esetében — Stranski—Krastanov, sőt Volmer—Weber növekedést észleltünk, azaz már kezdetben halmazok képződtek. Kétféle (Au-nál háromféle) kötési állapotot figyeltünk meg, ezeket a Ru-mal közvetlen kapcsolatban levő, ill. a rákövetkező rétegekben található fématomoknak tulajdonítottuk. Egy bizonyos fedőréteg-koncentrációnál, ami 1 és 2 monoréteg közé esett, kettes LEED diffrakciós foltokat láttunk a magashőmérsékletű sorozatnál, ami ilyen körülmények között epitaxiális rétegszerű növekedésre utal.

A CO adszorpciója megerősítette a fedőréteg anyagának oldalirányú diszperziójáról levont következtetéseket, mivel az alacsony hőmérsékletű sorozatban a CO (és a H_2) termodeszorpciós állapotai kevésbé változnak, mint a magashőmérsékletű sorozatban. Az erősen kötött CO (Ru-szerű helyek) mennyisége csökken, ahogy a felvitt fém mennyisége nő; ez a csökkenés kifejezettebb a magashőmérsékletű sorozatnál az ensemble-hatás miatt. Kb. 2 Ru atom szükséges egy molekula CO megkötéséhez; több mint 3 Ru-atom köt meg egy H_2 -molekulát. A CO alacsony hőmérsékletű adszorpciója legalább kétféle vegyes² (Cu-Ru) rendszerben; ilyen helyek az Au-Ru rendszerben nincsenek.

SUMMARY

We have investigated the growth and structure of Cu and Au films on a Ru(0001) single crystal surface using LEED, AES and TDS measurements. The deposit concentrations were varied from fractions of a monolayer up to several monolayers (ML) with the Ru substrate held at 540 K ("low temperature series") or at 1100 K ("high temperature series"). A correlation between the Auger signal heights of Cu, Au and Ru, respectively, in conjunction with thermal desorption peak areas revealed for the high T series a layer-by-layer growth, whereas, particularly for Cu as a deposit, the low T series exhibited a Stranski—Krastanov or even Volmer—Weber growth mode in that clusters were formed from the beginning. Two (with Au three!) metal binding states were observed and attributed to the deposit metal in direct contact with the Ru and to the subsequent multilayers. For a specific overlayer concentration between 1 and 2 monolayers, double LEED diffraction spots were found with the high T series which point to epitaxial layer-by-layer growth under these conditions.

The adsorption of CO supported the conclusions about the lateral dispersion of the overlayer material since in the low T series the CO (and the H₂) TD states are less affected than in the high T series. The strongly held CO² (Ru-like sites) decreases with increasing metal deposit concentration; generally, this decrease is more pronounced for the high T series, owing to the operation of an ensemble effect. About 2 Ru atoms are required to bind one CO molecule, more than 3 Ru atoms to bind one H₂ molecule. Low T adsorption of CO reveals at least two mixed (Cu-Ru) sites² for the Cu-Ru system; no such sites could be found with the Au-Ru system.

I R O D A L O M

1. J. H. Sinfelt, *Accounts Chem. Res.*, 10, 15 (1977).
2. J. H. Sinfelt, Y. L. Lam, J. A. Cusumano, A. E. Barnett, *J. Catalysis*, 42, 227 (1976).
3. E. B. Prestridge, G. H. Via, J. H. Sinfelt, *J. Catalysis*, 50, 115 (1977).
4. L. Guzzi, *J. Molec. Catalysis*, 25, 13 (1984) és e cikkben található hivatkozások.
5. Pl.: G. C. Bond, B. D. Turnham, *J. Catalysis*, 45, 128 (1976); I. W. Bassi, F. Garbassi, G. Vlaic, A. Marzi, G. R. Tauszik, G. Cocco, S. Galvagno, G. Parravano, *J. Catalysis*, 64, 405 (1980).
6. J. H. Sinfelt, in: "Bimetallic Catalysts", J. Wiley and Sons, New York, 1983.
7. H. Shimizu, K. Christmann, G. Ertl, *J. Catalysis*, 61, 412 (1980).
8. S. K. Shi, H. I. Lee, J. M. White, *Surface Sci.*, 102, 56 (1981); B. E. Koel, D. E. Peebles and J. M. White, *Surface Sci.*, 125, 709 (1983) és a cikkek hivatkozásai.
9. D. W. Goodman, C. H. F. Peden, at the 1984 annual meeting of the American Chemical Society, Philadelphia, közlés alatt.
10. H. Conrad, H. Herz, J. Küppers, *J. Phys.*, E12, 369 (1979).

11. T. E. Madey, H. A. Engelhardt, D. Menzel, *Surface Sci.*, 48, 304 (1975).
12. K. Christmann, G. Ertl, H. Shimizu, *J. Catalysis*, 61, 397 (1980).
13. J. C. Vickerman, K. Christmann, *Surface Sci.*, 120, 1 (1982).
14. K. Christmann, G. Ertl, H. Shimizu, *Thin Solid Films*, 57, 247 (1979).
15. see, for example: F. J. Kuijers, V. Ponec, *Surface Sci.*, 68, 294 (1977);
F. J. Kuijers and V. Ponec, *J. Catalysis*, 60, 100 (1979); F. J. Kuijers,
B. M. Tieman, V. Ponec, *Surface Sci.*, 75, 657 (1978).
16. J. P. Biberian, G. A. Somorjai, *Appl. Surface Sci.*, 2, 352 (1979).
17. E. Bauer, *Appl. Surface Sci.*, 11/12, 479 (1982).
18. J. C. Vickerman, K. Christmann, G. Ertl, *J. Catalysis*, 71, 175 (1981).
19. H. Pfnür, P. Feulner, H. A. Engelhardt, D. Menzel, *Chem. Phys. Lett.*,
59, 481 (1978).
20. J. T. Grant, T. W. Haas, *Surface Sci.*, 21, 76 (1971).
21. J. J. Burton, E. Hyman, *J. Catalysis*, 37, 114 (1975).
22. C. S. Alexander, J. Prichard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 68, 202
(1972).
23. G. Ertl, in: "The Nature of the Surface Chemical Bond", (T. N. Rhodin,
G. Ertl eds), North Holland, Amsterdam, 1979, p. 324.
24. C. Harendt, K. Christmann, W. Hirschwold, J. C. Vicherma, *Surface Sci.*,
165, 413 (1986).
25. E. Bauer, F. Bonczek, H. Poppa, G. Todd, *Surface Sci.*, 53, 87 (1975).
26. J. C. Vickerman, K. Christmann, G. Ertl, P. Heimann, F. J. Himpsel, D.
E. Eastman, *Surface Sci.*, 134, 367 (1983).
27. G. Blyholder, *J. Chem. Phys.*, 68, 2772 (1964).
28. J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.*, 56, 2748 (1972).
29. K. Y. Yu, D. T. Ling, W. E. Spicer, *J. Catalysis*, 44, 373 (1976).
30. J. W. A. Sachtler, G. A. Somorjai, *J. Catalysis*, 89, 35 (1984).

Fordította: Paál Zoltán

Si \leftarrow O INTRAMOLEKULÁRIS KOORDINÁCIÓS KÖTÉSEK TERMÉSZETÉNEK
SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA SZERVES FLUOROSZILÁNOKBAN*

Ju. L. FROLOV, G. A. GAVRILOVA, N. N. CSIPANYINA,
L. I. GUBANOVA, M. G. VORONKOV

Érkezett: 1986. március 20-án

A bór és a szilícium elektron donor atomjai közötti koordinációs kötések kialakulását a Si egész vegyértékhéja térbeli elrendeződésének változása kíséri. Pentakovalens állapotban a Si-atom kötése egy trigonális bipiramis csúcsai felé irányulnak. A pentakovalens Si származékainak, különösképpen a Si \leftarrow D koordinációs kötések főbb sajátosságai közvetlen magyarázatot kapnak Mascher hipervegyérték-elmélete alapján, mely elméletet Voronkov, Pesztunovics és Szidorkin alkalmazta Si-organikus molekulákra [1].

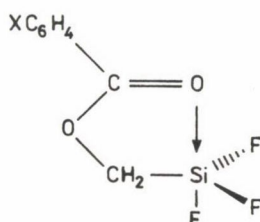
A Si \leftarrow D koordinációs kötés kialakulásával egyidejűleg a Si- X_{eq} , és különösképpen a Si- X_{ax} kötések kompenzálják egymást. Mindez azt jelenti, hogy viszonylag kis energiabefektetések hatására az X_4 Si \leftarrow D rendszerben lényegesen megváltozhat a töltéseloszlás, a geometria, az egyes kötések erőállandói és a molekulaszervezet egyéb jellemzői. A változások mértéke természetesen a vegyület típusától függ, ugyanakkor e változások általában önmaguk tanúskodnak a koordináció jelenlétéről. Ilyen típusú hatást elsőként az 1-hidroszilatrán és 1-hidro-3,7,10-trimetil-szilatrán $\nu(\text{SiH})$ vegyértékrezgési frekvenciának az oldószer dielektromos sajátosságaitól való erős függés példáján figyeltünk meg és tanulmányoztunk. A sáveltolódások mértéke az oldószerrek változtatásakor mintegy 60 cm^{-1} [2]. Az ilyen típusú kölcsönhatásokhoz

*Az MTA Szervetlen Kovalens Vegyületek Munkabizottsága ülésén tartott előadás nyomán.

sorolható minden valószínűség szerint a szilatránok dipólusmomentumának jelentős megváltozása ($\sim 1,5$ D) akkor, ha a benzolos oldatokat polárisabb közegekre cseréljük fel [3]. Ismeretes továbbá az is, hogy az 1-metil-szilatránban a gáz-elektrondiffrakcióval [4] és röntgenszerkezet-vizsgálattal [3] meghatározott Si...N kötéstávolság ~ 25 pm-rel különbözik egymástól.

Az $X_4\text{Si} \leftarrow \text{O}$ csoportnak a közeggel szemben tanúsított nagy érzékenysége lehetővé teszi, hogy ennek a modellnek az alapján a pentakovalens szilícium szerves származékainak szerkezetvizsgálatára módszereket fejlesszenek ki.

Voronkov és mtsai 1972-ben olyan új Si-organikus vegyületcsaládot állított elő, amelyekben a Si-atom intramolekuláris koordinációs kötésben van — ezek az aroil-oximetil-trifluoroszilán származékok.



A kristályos anyagokban lévő Si-atom ötös koordinációját röntgenszerkezetvizsgálati módszerrel bizonyították. A $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_2\text{SiF}_3$ molekulában az alábbi kötéstávolságokat mérték: $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ 202,9 (2) pm, Si-F_{ax} 160,6 (2) pm, Si-F_{eq} 158,2 (2) pm, $\text{Si-F}'_{\text{eq}}$ 158,5 (2) pm. A szilícium-atom torzult trigonális bipiramisos környezetben foglal helyet, az R-faktor 0,029 [6]. A kristályos aroil-oximetil-trifluoro-szilánokban lévő Si-atom ötös koordinációja miatt az IR-spektrumokban a $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{Si-F}_{\text{ax}})$ vegyértékrezgések kisebb cm^{-1} felé, a $\nu_{\text{a}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ rezgések nagyobb cm^{-1} felé tolnak el a referenciaként választott, tetraéderes Si-atomot tartalmazó benzoil-oximetil-trietoxiszilán és 3-benzoil-oxipropil-trifluoroszilán színképeihez képest [7] (1. táblázat).

Az IR-színképek sávhelyeinek vizsgálata azt mutatta, hogy a Si-atom intramolekuláris pentakordinációja megmarad mind oldat-, mind gőzfázisban [6].

Megállapítottuk, hogy a $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{Si-F}_{\text{ax}})$, $\nu_{\text{a}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ rezgési frekvenciák ezekben a vegyületekben, akár csak a szilatránok spektrumában lévő $\nu(\text{Si}-\text{H})$ rezgési frekvenciák különösen érzékenyek a közeg dielektromos tulajdonságaira. Az aroil-oximetil-trifluoroszilánok IR-színképét néztük $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ tartományban, $450\text{--}520 \text{ K}$ közötti hőmérsékleteken gőzfázisban és különböző

1. táblázat

Az IR-színképek $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ és $\nu(\text{Si}-\text{F}_{ax})$ vegyértékrezgési sávjai

Vegyület	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiF}_3$		
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{Si}-\text{F})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{Si}-\text{F})$
Gáz	1688	1349	987 887 836	1740	1303 1314	1745	1266	960 881
CCl_4	1660	1359	966 871 812	1724	1301 1313	1727	1268	949 875
CH_3CN	1626	1375	944 863 785	1719	1304	1719	1274	941 875
Szilárd	1626	1375	938 861 784	1723 [*]	1302 [*] 1314	1722 [*]	1272 [*]	940 [*] 875

* — folyadék

polaritású szerves oldószerekben ($p\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $p\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $p\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, CCl_4 , CS_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , $\text{ClH}_2\text{C-CH}_2\text{Cl}$, CH_3CN) [7, 8].

Az IR-sávok közeg hatására történő eltolódásának leírására a Buckingham-egyenletet használtuk, amely összefüggést állapít meg a rezgési frekvenciák és az oldószer polárossága $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, ill. a polarizálhatósága $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ között.

$$\nu = A + B(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) + C(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$$

A különböző aroil-oximetil-trifluoroszilánokra az egyenletben szereplő B állandó értéke sokkal nagyobb, mint a C állandóé, ami arról tanúskodik, hogy a dipól-dipól kölcsönhatás dominál az aroil-oximetil-trifluoroszilán molekulák és az oldószer univerzális kölcsönhatásban (2. táblázat). Ennek oka az utóbbi molekulák nagy dipólusmomentuma ($\mu = 3,0 \div 7,1 \text{ D}$). A B állandó lényegesen nagyobb a koordinált C=O csoportra ($-90 \div -109$), mint a szabad C=O esetében kapott B érték ($B \approx -40$). A $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ intramolekuláris koordinációnak ez az egyik színeképi jellemzője. A dipól-dipól kölcsönhatás B állandóságának értéke emelkedik a benzol-gyűrű para-helyzetű szubsztituense elektronküldő képességének növekedésével, ezzel mutatva a $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ koordináció stabilitásának növekedését [9].

Amikor az aroil-oximetil-trifluoroszilánok gőzfázisáról kondenzált fázisba megyünk át és növeljük a közeg polárosságát és polarizálhatóságát, akkor ennek következtében a Si-F axiális kötések vegyértékrezgéseinek sávjai $\nu(\text{Si-F}_{\text{ax}})$ szintén a kisebb cm^{-1} tartomány felé tolódnak el B és C paraméterek negatívak (3. táblázat).

A benzolgyűrű elektrononor szubsztituenseire a B paraméter abszolút értéke nagyobb, mint az elektronakceptor szubsztituensek esetében. A Buckingham-egyenlet B állandója a $\nu_a(\text{C-O-C})$ rezgésre pozitív, aminek következtében a közeg polárosságának növelésével a $\nu_a(\text{C-O-C})$ nagyobb cm^{-1} felé eltolódik (3. táblázat).

Az aroil-oximetil-trifluoroszilán molekulákban lévő SiF_3 csoport térbeli hozzáférhetősége növeli a sajátos intermolekuláris kölcsönhatások szerepét. Valószínűleg ezzel magyarázható a $\nu(\text{C=O}) = f(\epsilon, n)$ korrelációs összefüggés néhány pontjának nagy szórása, amelyeket benzol, dioxán, alkoholok, kloroform és erős bázisok: dimetil-szulfoxid, trimetil-amin, piridin oldatokban mérünk.

Részletesebben tanulmányoztuk a piridinnel való komplexképződést [10]. Az aroil-oximetil-trifluoroszilánok apoláris oldószeres oldatához piridint adagolva csapadékok válnak ki, amelyek az elemanalízis és az infravörös

2. táblázat

A Buckingham-egyenlet paramétereit ($\nu = A + B\gamma + Cz$) a
 $4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$ (I), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO(CH}_2)_3\text{SiF}_3$ (II) és a
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ (III) vegyületek IR-színképében
 (T = 298 K észlelt $\nu(\text{C}=\text{O})$ vegyértékrezgések esetében, valamint a
 dipólusmomentumok (μ) benzolban, T = 298 K)*

X (N ⁰)	δ_p	$\mu(\text{D})$	A	B	C	R
OCH ₃ (I)	- 0,268	7,07	1677	- 109	- 23	0,997
CH ₃ (I)	- 0,150	6,56	1684	- 100	- 26	0,999
H (I)	0	6,26	1688	- 99	- 25	0,998
F (I)	0,062	5,05	1692	- 91	- 38	0,995
Cl (I)	0,227	4,96	—	—	—	—
Br (I)	0,232	5,00	—	—	—	—
NO ₂ (I)	0,778	3,02	1704	- 90	- 10	0,992
H (II)	0	2,52	1745	- 43	- 33	0,974
H (III)	0	—	1740	- 39	- 32	0,982

* $y = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, $z = (n^2 - 1)/(2n + 1)$; $r_{yz} = 0,5 \div 0,6$, $S_B = 3 \text{ cm}^{-1}$,
 $S_C = 8 \text{ cm}^{-1}$
 $r_{yy} = 0,70 \div 0,99$ $S_O = 1,1 \div 1,9$
 $r_{yz} = 0,68 \div 0,97$

színképük alapján 1:1 összetételűek és hexakoordinált Si-atomot tartalmaznak. Az oldatok infravörös színképében a $\nu(\text{Si-F})$ sávok a 680–710, ill. 750 cm^{-1} tolódnak el az általunk vizsgált aroil-oximetil-trifluoroszilánokban lévő pentakoordinált Si-atom megfelelő $\nu(\text{Si-F})$ vegyértékrezgésekhez ké-

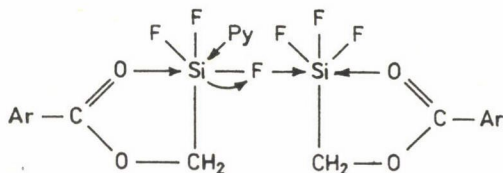
3. táblázat

A $C_6H_5-COOCH_2SiF_3$ (I), $C_6H_5COO(CH_2)_3SiF_3$ (II) és $C_6H_5COOCH_2Si(OC_2H_5)_3$ (III) oldatok $\nu(Si-F_{ax})$ és $\nu_a(C-O-C)$ vegyértékrezgési sávjaira vonatkozó Buckingham-egyenlet $\nu = A + B\gamma + Cz$ paramétereit, $T = 298 K^*$

Vegyület sorszáma	A	B	C	R	S_0	$r_{\gamma\gamma}$	$r_{\nu z}$
I	836	- 109	- 13	0,999	0,6	0,996	0,630
I	1349	35	- 10	0,910	2,3	0,900	0,690
II	1266	19	- 17	0,939	0,8	0,874	0,584
III	1299	9	- 5	0,970	0,3	0,960	0,870

* $y = (\epsilon - I)/(2\epsilon + I)$, $z = (n^2 - I)/(2n^2 + I)$; $r_{\nu z} = 0,55$

pest (~ 950 , ~ 860 , $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$). A $\nu(C=O)$ vegyértékrezgések gyakorlatilag változatlanok, igazolva a $Si \leftarrow O$ intramolekuláris koordinációs kötés megmaradását. A CH_2Cl_2 és CH_3CN oldatokhoz piridint adva 2:1L és 1:2L összetételű komplexek képződnek. A 2:1L összetételű és feltételezett szerkezetű komplex szilíciumvegyületekre nem jellemző, a $Si \leftarrow N$ intermolekuláris koordináció mellett még a korábban kialakult piridin-komplex és egy másik aroil-oximetil-trifluoroszilán molekula közötti $Si \leftarrow F$ intermolekuláris kölcsönhatás is feltételezhető.



A 2:1L összetételű komplexek oldatainak IR-színképeiben egyetlen $\nu(C=O)$ sáv figyelhető meg, mely sáv maximumának helye ($\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$) a $Si \leftarrow O$ intramolekuláris koordinációs kötés jelenlétére utal. A szabad aroil-oximetil-trifluoroszilán molekula pentakovalens Si-atomjához tartozó $\nu(Si-F)$ sávok mellett megtalálhatók a komplex kötésben lévő hexakordinált szilícium $Si-F$

4. táblázat

A $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$ molekulák CCl_4 oldószerben, 298 K hőmérsékleten meghatározott $\nu = \nu_0 + \rho\delta_e$ korrelációs egyenlet paraméterei

Egyenlet sorszáma	Rezgési forma	ν_0	$\rho \mp \delta_e$	R	S_0
1.	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1658	$31 \mp 1,8$	0,988	1,5
2.	$\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1358	$-12 \mp 1,7$	0,944	0,8
3.	$\nu_a(\text{Si}-\text{F}_{\text{eq}})$	967	$12 \mp 0,6$	0,991	0,5
4.	$\nu_s(\text{Si}-\text{F}_{\text{eq}})$	868	$5 \mp 0,9$	0,908	0,7
5.	$\nu(\text{Si}-\text{F}_{\text{ax}})$	813	$20 \mp 2,1$	0,967	1,7

kötéseire jellemző $\nu(\text{Si}-\text{F})$ sávok is. A CH_2Cl_2 és CH_3CN oldatokban tovább növelve a piridin koncentrációját, ennek következtében a $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ sáv jelenik meg, amely az 1:2L összetételű komplexekben a szabad karbonilcsoportokra jellemző. Ezt a megállapítást erősíti meg az a tény, hogy az oldatspektrumokban a hexakoordinált Si-ra jellemző $\nu(\text{Si}-\text{F})$ sávok észlelhetők.

A $4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_2\text{SiF}_3$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$) vegyületekben a benzolgyűrű parahelyzetű szubsztituensének elektron-effektusa a $\nu(\text{C}=\text{O})$ és $\nu(\text{Si}-\text{F}_{\text{ax}})$ frekvenciák csökkenésében, ill. a $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ növekedésében mutatkozik meg annak következtében, hogy növeljük a szubsztituens elektron-donor sajátosságait, amely jól leírható a Hammett-féle korrelációs egyenlet segítségével (4. táblázat) [7]. A $\nu(\text{C}=\text{O})$ sávra kapott ρ koefficiens (~ 30) kétszer nagyobb, mint a benzoészav-származékok analógegyenletéből származó $\rho = 13 \div 14$ értékek. Így tehát az intramolekuláris koordináció jelenléte növeli a szubsztituens elektronhatásának delokalizációját. Az egyenletekben lévő $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, $\nu(\text{Si}-\text{F}_{\text{ax}})$ frekvenciákra vonatkozó koefficiens előjeleinek váltakozása megfelel a $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ koordinációs kötéssel zárt gyűrűben lévő szomszédos kötések sorrendje ellentétes irányban történő változásának.

Az aroil-oximetil-trifluoroszilánok IR-színképeiben várhatóak a $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ kötés részvételével jellemezhető normálrezgési sávok. Amennyiben e rezgés kellően lokalizált, akkor e rezgési frekvencia az alábbi hipotetikus korrelációs egyenlettel jellemezhető: $\nu = A - B\delta_e$, azaz a koordinációs kötés rez-

gési frekvenciájának, következésképpen stabilitásának növekedni kell az X szubsztituens elektrondonor tulajdonságainak növekedtével. A különböző közegekben a $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ és a $\nu(\text{Si}-\text{F}_{\text{ax}})$ vegyértékrezgésekre kapott Hammett-egyenletek analízise megmutatta, hogy az X szubsztituensnek a $\nu(\text{C}=\text{O})$ és $\nu(\text{Si}-\text{F}_{\text{ax}})$ sávok helyzetére gyakorolt hatása annál erősebb, minél nagyobb az oldószer polárossága. Ugyanakkor a $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ezzel a hatással szemben érzékenyebb akkor, ha a közeg apoláris.

Az aroil-oximetil-trifluoroszilánokkal szemben a metil-aroil-oximetil-fluorszilán molekulák $4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{F}_n$ ($n = 1, 2$) nemcsak gázfázisban, hanem oldatfázisban is kétféle egyensúlyi elegy formájában vannak jelen: $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ kötéssel, ill. anélkül [7]. Ezen vegyületek színképében a $\nu(\text{C}=\text{O})$ vegyértékrezgési sávok dublettek, maximumaik $1650-1715$, ill. $1720-1740 \text{ cm}^{-1}$ tartományokban észlelhetők, melyek a koordinált, ill. a szabad $\text{C}=\text{O}$ csoportokhoz tartoznak. Az $1300-1315 \text{ cm}^{-1}$ színkép-intervallumban jelentkező $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ antiszimmetrikus vegyértékrezgési sávok a nem koordinált molekulákra jellemzőek, az $1320-1354 \text{ cm}^{-1}$ tartományban észlelt sávok pedig a $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ intramolekuláris koordinációs kötéssel rendelkező molekulákhoz rendelhetők.

A Buckingham-egyenlet B állandója a $\nu(\text{C}=\text{O})$ kisfrekvenciás komponenseire sokkal nagyobb, mint a szabad karbonil-csoport sávjaira (5. táblázat). A szilícium-atomhoz kapcsolódó fluor-atomok számának 1-ről 3-ra való növekedése a $|B|$ növekedését eredményezi -48 -tól -62 -ig, ill. -99 -ig. Ez arról tanúskodik, hogy a monofluoroszármazéktól a di-, ill. trifluoroszármazékhoz való átmenetnél növekszik a pentakoordináció stabilitása. A különböző közegekben vizsgált vegyületekben a Si-atom intramolekuláris pentakoordinációjának termodinamikai paramétereit (6. táblázat) határoztuk meg.

A koordináció entalpiájának maximális értéke az aroil-oximetil-trifluoroszilánál észlelhető [7]. Valamennyi vegyület esetében a ΔH értékek gyakorlatilag függetlenek a közeg polaritásától. Ez viszont, minden valószínűség szerint, nem jelenti azt, hogy a $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ kötés hossza és stabilitása változatlan marad. Az öttagú gvűrűkben a szomszédos fragmensek frekvenciái a közeg polaritásának növekedésével ellenkező irányban változnak, azaz a $\nu(\text{C}=\text{O})$ és a $\nu(\text{Si}-\text{F}_{\text{ax}})$ csökken és a $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ növekszik, ami arra mutat, hogy a korábban említett kompenzáció lehetséges. A koordinációs kötés stabilitásának növekedését az entalpia csupán kismérvű növekedése kíséri. A K egyensúlyi állandó nő a közeg ϵ -jének növelésével, ami a ΔS entrópiafaktor változásával kapcsolatos. Így tehát a vizsgált pentakoordinált szilíciumot tartalmazó intramolekuláris komplexek stabilitása csökken a közeg polaritásának növelésével.

5. táblázat

A $C_6H_5COOCH_2X$ vegyületek $\nu(C=O) = A + By + Cz$ korrelációs egyenletének paramétereit^{*}

X	A	B	C	R	So
SiF ₃	1688	- 99	- 25	0,990	1,1
Si(CH ₃)F ₂	1700	- 62	- 2	0,984	1,4
	1746	- 35	- 33	0,972	3,0
Si(CH ₃) ₂ F	1715	- 48	- 19	0,986	1,3
	1743	- 39	- 31	0,970	1,8
Si(OC ₂ H ₅) ₃	1740	- 39	- 32	0,982	1,5

$$* y = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1), \quad z = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1); \quad S_B = 4 \text{ cm}^{-1},$$

$$S_C = 8 \text{ cm}^{-1}, \quad r_{yz} = 0,600$$

A $C_6H_5COO(CH_2)_mSiF_3$ vegyületcsoportban a metiléncsoportok számának egyről háromra való változtatása lehetővé tette, hogy megítéljük a szilíciumatomnak a pentakoordinációra való hajlamát 5-, 6- és 7-tagú gyűrűképzés folyamán. A benzoil-oximetil-trifluoroszilán $m = 1$ értéknél ($\Delta H = 24,9$ kJ/mól, $\Delta S = 60$ J/mól fok) intramolekuláris koordinációjának termodinamikai paramétereit gázhalmazállapotban azt igazolják, hogy a molekulák 100%-a öttagú gyűrűket képez 298 K-en. Ugyanazon a hőmérsékleten a 2-benzoil-oxietil-trifluoroszilán ($m = 2$) dekán oldataiban a molekuláknak csupán 9%-a alkot intramolekuláris koordinációs kötést, a 91%-a pedig aciklikus, ami megfelel a $\Delta H = 3$ kJ/mól és a $\Delta S = 28$ J/mól fok értékeknek. E vegyület dekános oldatának színképében a szabad karbonil-csoportoknak megfelelő $\nu(C=O)$ 1732 cm^{-1} sávja mellett gyenge sávok is megjelennek $\sim 1695 \text{ cm}^{-1}$ -nél, amelyek a koordinált C=O csoportokat tartalmazó gyűrűs molekulák jelenlétére utalnak.

A 3-benzoil-oxipropil-trifluoroszilán ($m = 3$) molekulák nem képesek Si \leftarrow O koordinációs kötés létesítésére a molekulák héttagú gyűrűbe való záródásával. E vegyület folyadékfilm-spektrumában a $\nu(C=O)$ vegyértékrezgések az $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ -nél egyetlen sáv formájában jelentkeznek. Ha a hőmérsékletet

6. táblázat

A $C_6H_5COOCH_2X$ molekulák ΔH (KJ/mól), ΔS (J/mól fok) termodinamikai paramétereit és K_{298} egyensúlyi állandóit*

Közeg	X = SiF ₃			X = Si(CH ₃)F ₂			X = Si(CH ₃) ₂ F		
	ΔH	ΔS	K_{298}	ΔH	ΔS	K_{298}	ΔH	ΔS	K_{298}
gáz	24,9	60	0,0	11,7	25	0,18	5,4	16	0,72
H-C ₁₀ H ₂₂	—	—	—	12,6	27	0,16	5,4	19	1,07
(C ₄ H ₉) ₂ O	—	—	—	12,6	30	0,24	3,8	16	1,41
CCI ₄	—	—	—	12,6	26	0,14	—	—	—
ClH ₂ C-CH ₂ Cl	—	—	—	10,5	25	0,30	—	—	—
CH ₃ CN	—	—	—	12,6	33	0,32	3,8	27	5,76

* $\Delta(\Delta H) = 0,4$ KJ/mól, $\Delta(\Delta S) = 3$ J/mól fok.

szobahőmérsékletről 123 K-ig csökkentjük, az infravörös színekben nem tapasztalunk változást.

Véleményünk szerint az $m = 1, 2, 3$ vegyületek Si ← O koordinációs kötés létesítésére való hajlam különbözőségének a legvalószínűbb oka az intramolekuláris koordináció entrópiakontrollja. Az aciklikus forma statisztikus súlya nő az m növelésével a belsőforgás szabadsági fokainak növekedése miatt. A 2-benzoil-oxietil-trifluoroszilán ciklikus molekulák stabilitása, hasonlóan a metil-aróil-oximetil-fluoroszilánokhoz, csökken a közeg polárosságának növelésével. A CH₂Cl₂-es és CH₃CN-es oldatok szobahőmérsékleten gyakorlatilag csak aciklikus formát tartalmaznak.

A Si ← O koordinációs kötés kialakításában részt vevő C=O csoport vegyértékrezgésének az oldószertől függő nagyfokú érzékenységét, amelyet aróil-oximetil-trifluoroszilánoknál és metil-aróil-oximetil-fluoroszilánoknál tapasztaltunk, az acil-tiometil-trifluoroszilán (II) molekulákban lévő szilíciumatom koordinációs számának meghatározására használtuk fel. Vizsgáltuk különböző közegekben a CH₃COSCH₂SiF₃ (a) és C₆H₅COSCH₂SiF₃ (b), valamint a CH₃COSCH₂Si(OCH₃)₃ és C₆H₅COSCH₂Si(OCH₃)₃ modellvegyületek infravörös színekét. Az acil-triometil-trifluoroszilánok abban különböznek a

7. táblázat

Az $X\text{-COSCH}_2\text{SiF}_3$ szerves oldataira vonatkozó
 $\nu(\text{C}=\text{O}) = A - B(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) + C(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ korrelációs
 egyenletek paraméterei

Nr.		$c = 0,01 \text{ mól/dm}^3$					$c = 0,1 \text{ mól/dm}^3$				
X	egyenlet	A	B	C	R	So	A	B	C	R	So
C_6H_5	(1)	1693	- 44	- 11	0,972	1,5	1693	- 44	- 12	0,954	2,2
	(2)	1674	- 60	- 35	0,953	3,1	1675	- 46	- 78	0,988	1,7
	(3)	1625	- 173	- 95	0,981	3,9	1626	- 136	- 34	0,966	4,8
CH_3	(4)	1723	- 50	- 13	0,980	1,5	1723	- 47	- 16	0,984	1,4
	(5)	1685	- 49	4	0,994	0,8	1685	- 50	8	0,988	1,2
	(6)	1673	- 145	- 14	0,988	1,3	1673	- 138	- 31	0,996	2,0

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$ oxigénanalógjaitól, hogy IR-spektrumukban három $\text{C}=\text{O}$ vegyérték-rezgési sáv jelenik meg $1709, 1675, 1637 \text{ cm}^{-1}$, ill. $1679, 1653, 1601 \text{ cm}^{-1}$ -nél CCl_4 -es oldatokban ($0,01 \text{ mól/dm}^3$ koncentrációknál) az (a), ill. a (b) vegyület esetében. A $\nu(\text{C}=\text{O})$ triplett-sávok paraméterei erős koncentrációfüggést mutatnak. A különböző koncentrációjú oldatokban mindhárom komponens $\nu(\text{C}=\text{O})$ frekvenciájára vonatkozó Buckingham-egyenlet paramétereit a 7. táblázat tartalmazza. A $|B|$ paraméter az (1), (2), (4) és (5) egyenletekben ($|B| \sim 50$) lényegesen kisebb, mint a (3) és (6) egyenletekben ($|B| \sim 140, 170$). Ez tette lehetővé, hogy a $\nu(\text{C}=\text{O})$ legnagyobb cm^{-1} -nél észlelt sávokat a szabad $\text{C}=\text{O}$ csoportokhoz rendeljük, ezek a $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ csoportot tartalmazó modellvegyületek spektrumában lévő $\nu(\text{C}=\text{O})$ értékeket közelítik meg. A $\nu(\text{C}=\text{O})$ harmadik sávjának kisebb cm^{-1} -nél való jelentkezése, valamint a (3) és (6) egyenletek $|B|$ paraméterének nagy értékei arról tanúskodnak, hogy koordinált $\text{C}=\text{O}$ csoporttal van dolgunk.

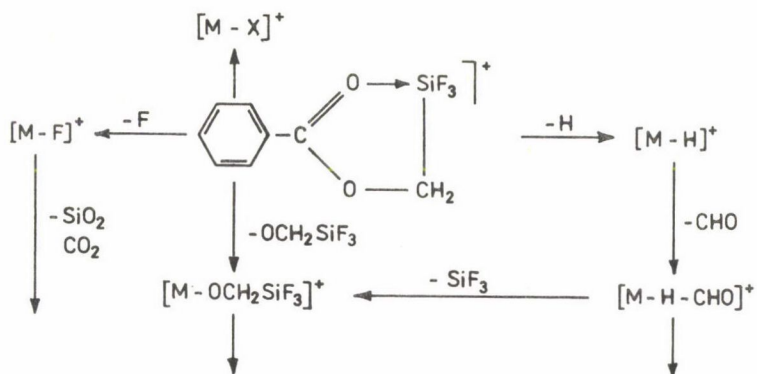
Az acil-tiometil-trifluoroszilánokra kapott $\nu(\text{C}=\text{O})$ sáv koncentrációfüggése a $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ intermolekuláris kötések keletkezésének bizonyítéka. A $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{SiF}_3$ oldatok koncentrációjának növelésével a kishullámszámú sávok növekednek a nagyhullámszámú sávokhoz képest, ami arról tanúskodik, hogy elsősorban intermolekuláris $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ kötések keletkeznek. A $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSCH}_2\text{SiF}_3$ koncentrációfüggése más jellegű, itt az oldat koncentrációjának növelésével a kishullámszámú komponensek intenzitása csökken a nagyhullámszámúakéhoz ké-

pest, ami lehetővé teszi az alábbi következtetés levonását, mely szerint a molekulák a Si-atom intramolekuláris koordinációja formájában is léteznek. Mivel kis oldatkonzentrációk esetén az intramolekuláris koordinációs formának kell dominálnia, amivel összhangban van a dipól-dipól kölcsönhatás paraméterének nagyobb értéke ($B = -173$) összehasonlítva a nagyobb koncentrációjú oldatokban kapott $B = -136$ értékkel.

Az (a) és a (b) gázhalmazállapotú vegyületek IR-spektrumaiban 420 K feletti hőmérsékleten a szabad C=O csoportnak megfelelő $\nu(\text{C=O})$ rezgésnek csak a nagyobb cm^{-1} -nél jelentkező sávjai maradnak meg. A négyes koordinációjú Si-atomot tartalmazó molekulák $\nu(\text{C=O})$ sávjainak dublettje, minden valószínűség szerint, a vegyületek konformációs inhomogenitásával kapcsolatos, amely a $\text{C}_{\text{sp}^2} \leftarrow \text{S}$ kötés körüli gátolt belső forgásnál jelentkezik.

Az (a) és (b) vegyületek gőzfázisban felvett spektrumaiban jelentkező $\nu(\text{C=O})$ sávpárok (1685, 1723, ill. 1674, 1695 cm^{-1}) hőmérsékletfüggéséből kiszámítottuk a forgási izomerek termodinamikai paramétereit, amelyek a következők: $\Delta H = 13,4 \pm 0,4 \text{ kJ/mól}$, $\Delta S = 46 \mp 8 \text{ J/mól.fok}$ az (a) vegyületre, ill. $\Delta H = 20 \text{ kJ/mól}$, $\Delta S = 35 \mp 6 \text{ J/mól.fok}$ a (b) vegyületre.

A Si \leftarrow O koordinációs kötés jelenléte világosan tükröződik az aroil-oximetil-trifluoroszilánok elektronütközésekor tapasztalt sajátosságaiban. Ezen vegyületek tömegspektrumai az elektronütköztetéssel szembeni stabilitásukat tükrözik, a molekulaion csúcshintenzitása a teljes ionáram 6–17%-a. A molekulaion fragmentációja négy fő, egymással párhuzamos irányban megy végbe.



A teljes ionáram domináló komponensét azok az ionok adják, amelyek aromás fragmenst és annak további bomlásából származó termékeket tartalmaznak.

A metil-aroil-oximetil-difluoroszilán és a dimetil-aroil-oximetil-fluoroszilán tömegspektrumaiban megjelenik a $[M-CH_3]^+$ -ionra jellemző csúcs, amely később $[C_2H_5SiF]^+$ -ion keletkezése közben disszociál. Megtalálhatók a spektrumban a $[M-CH_3O]^+$ -csúcsok is, amelyek keletkezése, valószínűleg az intramolekuláris koordinációs kötés nélküli molekulaionok jelenlétével magyarázható. Az ilyen jellegű bomlás dominál a dimetil-aroil-oximetil-fluoroszilán tömegspektrumában.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerzők aroil-oximetil-trifluoroszilánok röntgen-, valamint szilárd, oldat- és gőzfázisú IR-vizsgálatok alapján kimutatták, hogy a szilíciumatom ezekben a vegyületekben intramolekuláris pentakoordinációjú, továbbá azt, hogy a $\nu(C=O)$, $\nu(Si-F_{ax})$ és $\nu_a(C-O-C)$ rezgési frekvenciák különösen érzékenyek a közeg dielektronos tulajdonságaira. Az oldószerhatást leíró Buckingham-egyenletben a B állandó értéke lényegesen nagyobb a koordinált (C=O)-ra, mint a szabad (C=O)-ra, ez a $Si \leftarrow O$ intramolekuláris koordináció egyik színeképi bizonyítékának tekinthető. Az aroil-oximetil-trifluoroszilánok, a metil-aroil-oximetil-fluoroszilánok esetén tapasztalt oldószerhatás figyelembevételével meghatározható az acil-tiometil-trifluoroszilánokbanlévő szilíciumatom koordinációs száma. Ezekben a vegyületekben a $\nu(C=O)$ frekvencia erős koncentrációfüggése a $Si \leftarrow O$ intermolekuláris kötések jelenlétére utal. A $\nu(C=O)$ dublettek hőmérsékletfüggéséből a forgási izomérek termodinamikai paramétereit számoltuk. Az aroil-oximetil-trifluoroszilánok tömegspektrumai ugyancsak intramolekuláris $Si \leftarrow O$ koordinációra utalnak.

SUMMARY

X-ray as well as solid-, liquid- and gas-phase IR studies of aroyl-oxymethyl-trifluorosilanes show that pentacoordinated silicon atom is present in these compounds. The $\nu(C=O)$, $\nu(Si-F_{ax})$ and $\nu_a(C-O-C)$ vibrational frequencies show strong dependence on dielectric properties of the solvent. The value of constant B in the Buckingham equation, describing the solvent effect, is considerably higher in the case of coordinated (C=O) than for free (C=O). This finding can be considered as a spectral evidence of $Si \leftarrow O$ intramolecular coordination. The solvent effect experienced in the case of aroyl-oxymethyl-trifluoro- as well as methyl-aroil-oxymethyl-fluorosilanes can be used for the determination of coordination number around silicon atom in acyl-thiomethyl-trifluorosilanes. In these compounds the strong concentration dependence of $\nu(C=O)$ refers to the presence of $Si \leftarrow O$ intramolecular bonds. Thermodynamic parameters of rotational isomers have been calculated on the basis of the temperature dependence of $\nu(C=O)$ doublets. Mass spectra of aroil-oxymethyl-trifluorosilanes also indicate intramolecular $Si \leftarrow O$ coordination.

IRODALOM

1. Szidorkin, V. F., Pesztunovics, V. A., Voronkov, M. G., *Uszp. Khimii*, 1980, 49, N^o 5, p. 789—812.
2. Voronkov, M. G., Brodskaya, E. I., Reich P., Shevehenko, S. G., Baryshok, V. P., Frolov, Ju., L., *J. Organomet. Chem.*, 1979, v. 164, p. 35—40.
3. Voronkov, M. G., D'yakov, V. M., Kirpichenko, S. V., *J. Organomet. Chem.*, 1982, v. 233. p. I—147.
4. Shen, Q., Hildebrandt, R. L., *J. Molec. Struct.*, 1980, v. 64, p. 257—262.
5. Párkányi, L., Bihátsi, L., Hencsei, P., *Cryst. Struct. Commun.*, 1978, v. 7. p. 435—440.
6. Zelbszt, E. A., Sklover, V. E., Sztrucskov, Ju., T., Frolov, Ju., L., Kasajev, A. A., Gubanova, L. I., D'yakov, V. M., Voronkov, M. G., *Zs. sztrukt. khimii*, 1981. 22. N^o 3, p. 82—88.
7. Voronkov, M. G., Frolov, Ju. L., D'yakov, V. M., Chipanina, N. N., Gubanova, L. I., Gavrilova, G. A., Klyba, L. V., Aksamentova, T. N., *J. Organomet. Chem.*, 1980, v. 201. p. 165—177.
8. Frolov, Ju. L., Voronkov, M. G., Gavrilova, G.A., Chipanina, N. N., Gubanova, L. I., D'yakov, V. M., *J. Organomet. Chem.*, 1983, v. 244, p. 107—114.
9. Gavrilova, G. A., Csipanyina, N. N., Frolov, Ju. L., Gubanova, L. I., D'yakov, V. M., Voronkov, M. G., *Izv. AN SZSZSZR, szer. Khim.*, 1984. N^o 7 p. 1530—1533.
10. Frolov, Ju. L., Akszamentova, T. N., Gavrilova, G. A., Csipanyina, N. N., Modonoy, V. B., Gubanova, L. I., Voronkov, M. G., *Dokl. An SZSZSZR*, 1982. 267, N^o 3 p. 646—649.
11. Voronkov, M. G., Gavrilova, G. A., Csipanyina, N. N., Sulunova, A. M., Gubanova, G. A., Szorokin, M. Sz., D'yakov, V. M., Frolov, Ju. L., *Izv. AN SZSZSZR Szer. Khim.*, 1984. N^o 7 p. 791—797.

Fordította: Szakács László

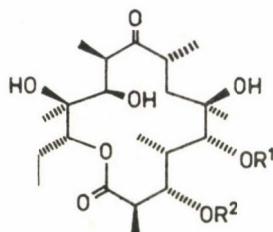
A SZTEREOKÉMIA ELLENŐRZÉSE VICINÁLIS SZÉNATOMOKON;
SZINTETIKUS MAKROLIDOK ÉPÍTŐKÖVEINEK ELŐÁLLÍTÁSA*

FRÁTER GYÖRGY

(Givaudan Forschungsgesellschaft A. G. CH-8600 Dübendorf, Svájc)

Érkezett: 1986. március 26-án

Brockman és Henkel [1] 1950-ben különítette el a Pikromycint, az úgynevezett makrolidok első képviselőjét. Ennek a vegyületcsaládnak ma már több száz képviselője ismeretes. Az Erythromycin (1. vázlat), e fontos anti-



Erythromycin A

1. vázlat

biotikum is ebbe a csoportba tartozik. Az Erythromycin szerkezetében is felismerhetők a legtöbb makrolidra jellemző sajátságok.

a) az aszimmetriacentrumok nagy száma, itt 10, melyek gyakran váltakozva metil- és hidroxihelyettesítések,

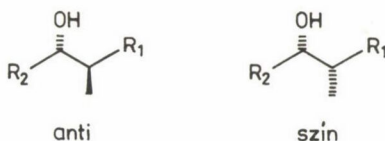
b) közepes vagy nagy tagszámú gyűrűs lakton szerkezet — itt 14 atomos.

E jellemzők a makrolidok totálszintézisét félelmetes feladattá avatják. Nem csoda, hogy az első szerkezetfelderítés (1955) után vagy két évtizedet vett igénybe, míg az első makrolidot sikerült előállítani [2].

*Elhangzott az MTA VEAB-ban az MKE Dunántúli területi Szervezete előadóülésén, 1985. jún. 11-én és a BME Szerves Kémia Tanszékén, 1985. jún. 12-én.

Teljesen új szintetikus módszereket kellett kialakítani, mind a vicinális szénatomok sztereokémiájának ellenőrzése, mind a laktonképzési lépés megvalósítása céljából. Mint a címből is kitűnik, a jelen összefoglaló tárgya az előbbi kérdés.

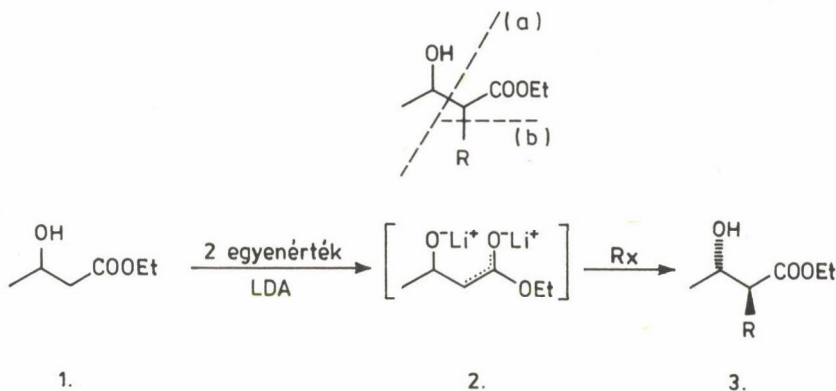
A szintetikus feladat lényege anti és szin (2. vázlat) szerkezetek kialakítása nagyfokú diasztereo- és (célszerűen) enantioszelektivitást mutató reakciók révén.



2. vázlat

A szükséges vegyülettípus előállítására jól alkalmazható az aldol reakció [3a]. A klasszikus aldol reakció nagymértékben sztereoszelektív változata Heathcock [3b], Evans [3c] és Masamune [3d] és mások ötletes munkájának eredménye.

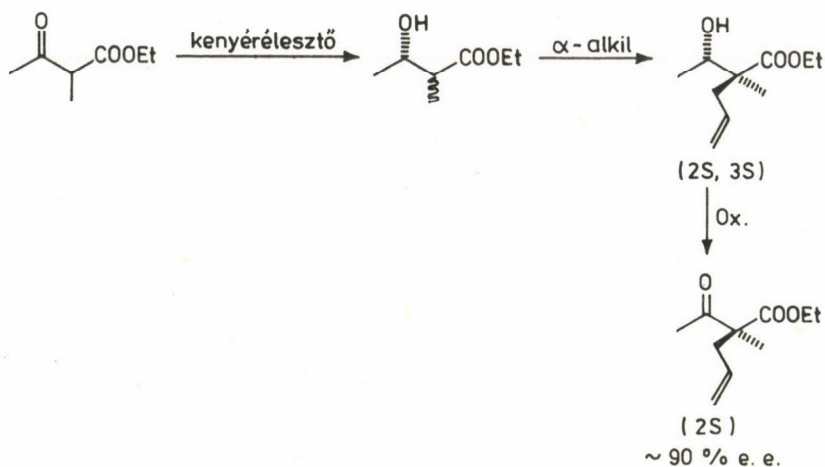
A mi hozzájárulásunk [4, 5] e probléma megoldásához a 3. vázlaton látható. Mi az aldol reakció helyett (ami az (a)-val jelölt szén-szén kapcsolás-



3. vázlat

nak felel meg), alkilezési reakciót valósítottunk meg ((b) helyen történő szén-szén kapcsolás). A kiindulási β -hidroxi-észter (2) dianionja 95%-os sztereoszelektivitással alkilezhető, mikor is a (3) treo(anti) termék keletkezik. E reakció értékét növeli az a körülmény, hogy nagyszámú β -hidroxi-észter királis formában könnyen hozzáférhető a megfelelő β -keto-észter ke-

nyérélesztővel (*Saccharomyces cerevisiae*) való redukciójával [4–6]. E két tényező kombinációja, azaz a királis β -hidroxi-észter felhasználása az α -alkilezéshez, számos különböző vegyülettípus enantioszelektív szintézisét tette lehetővé: királis kvaterner szénatomokat tartalmazó vegyületek [4, 5] (4. vázlat) a kis szilszijácsszú (*scalytus multistratus*) feromonja [7], királis ciklohexanonok 8, 9 és királis ciklobutanon [5] előállítását.



A sztereoszelektív alkilezés szén-szén kettőskötés sztereoszelektív kialakítását is lehetővé teszi: cisz-formához lehet jutni dekarboxilezés-dehidratáció útján [4, 5, 10, 11], illetve transz-konfigurációhoz β -laktón pirolízissel [4, 5, 11]. E módszerek jól egészítik ki a szén-szén kettőskötés sztereoszelektív előállítására szolgáló egyéb eljárásokat.

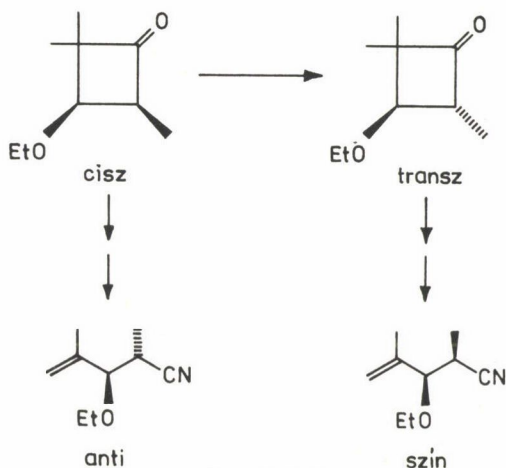
E módszerek természetes szerves anyagok előállításánál való alkalmazásáról ismételtelen tudósít az irodalom, például a Thienamycin [12], egyes C-45 karotenoidok [13], valamint az Aplysistatin rákellenes szer [14] előállításánál.

A vicinális szénatomok sztereokémiájának az előzőekben ismertetett "aciklusos" ellenőrzése bizonyos korlátokkal rendelkezik. Mindenekelőtt ilyen körülménynek tekinthető, hogy csak az anti-származék előállítására alkalmas.* Így munkánk következő szakaszában a ciklusos intermedierek használatának

*A szín-izomerré való áttrendeződés Mitsunobu-reakció révén lehetséges, többször meg is valósították.

"klasszikusabb" lehetőségével foglalkoztunk. E módszereknél a sztérikus hatásokat jobban felderített konformációs és mechanisztikus elvek szabályozzák.

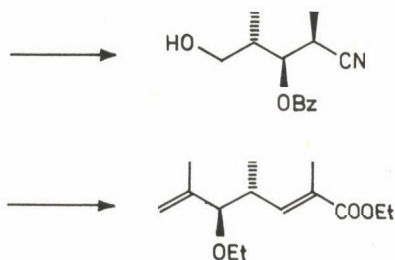
Ebben az irányban első próbálkozásunk az volt, hogy dimetil ketén és etil-propeniléter (2 + 2) cikloaddícióját használtuk [15]. A kinetikailag ellenőrzött elsődleges termék a cisz-izomer, majd ezt a termodinamikailag stabilisabb transz-izomerre izomerizáltuk (5. vázlat). A vázlaton látható két cik-



5. vázlat

lobutanon külön-külön átalakítható az anti, illetve az eritro(szín) konfigurációjú bifunkciós makrolid építőkövekké. Ez úgy oldható meg, hogy elkészítjük a megfelelő oximokat, majd egy "abnormális Beckmann-átrendeződés" segítségével felnyitjuk a négytagú gyűrűt. E lépések 98, illetve 92% sztereoszerelektivitással valósíthatók meg.

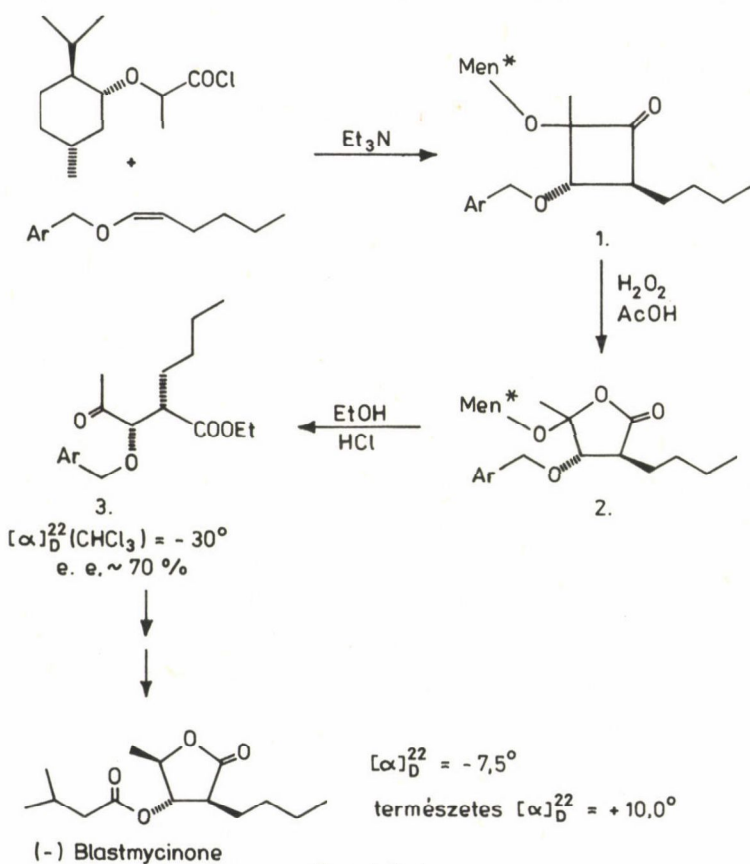
Ez a megközelítés egyenértékű az etil-propenil-éter kettőskötésének vicinális alkilezésével [16]. A két végcsoportot sikerrel használhatjuk arra, hogy a szénláncot meghosszabbítsuk és (sztereoszerelektíven) egy újabb aszimmetria centrumot alakítsunk ki (6. vázlat).



6. vázlat

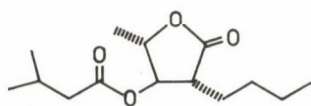
Bár az ismertetett ketén-cikloaddukt reakcióút egyszerű és hatékony, de van egy fontos hátránya: a termékek racemátok. Ekkor, mintegy négy éve, juttunk arra a felismerésre, hogy királis ketének (2 + 2) addíciója remélhetően királis ciklobutanonok előállítására lehet alkalmas. Publikált adatok, mint kiderült, e területen teljesen hiányoztak. Ez annál is meglepőbb, mivel királis indukcióról a Diels–Alder reakcióban korai és sikeres híradások [17, 18] lelhetők fel.

A vázolt irányba tett erőfeszítésünket a 7. vázlaton mutatjuk be.

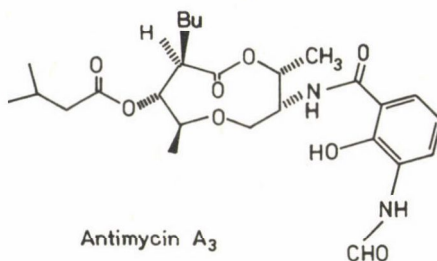


7. vázlat

Az α -mentiloxi-propionil-kloridból előállított mentiloxi-metil-ketén és az etil-propeniléter (2 + 2) cikloaddíciója előbb a kinetikailag ellenőrzött cisz-addukthoz vezet (2), ezt a termodinamikailag stabilisabb transz-addukttá (1) izomerizáltuk. E termékből Bayer–Villiger-oxidációval, majd ezt köve-



Blastomycinone

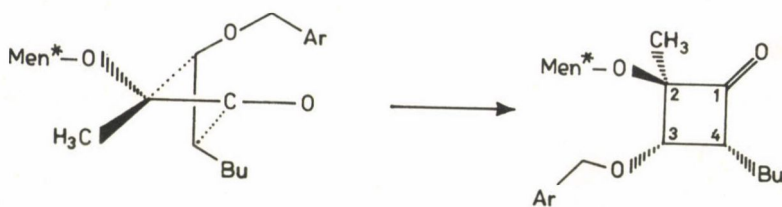


Antimycin A₃

9. vázlat

ná alakítható. Ennek alapján a (2 + 2) addíció kedvezményezett átmeneti állapotának szerkezete kikövetkeztethető.

A (3) vegyületet három lépésben alakítottuk (-)-Blastomycinonná. Ennek megfelelően az elsődleges, kinetikailag ellenőrzött, addíció-termék abszolút konfigurációja meghatározottá válik (85 : 15 arány). A jelenséget értelmezni lehet a 10. vázlaton bemutatott átmeneti állapottal, amely e megfigyelésen és a ketének cikloaddíciója ismert (és bizonyított) szabályain alapszik.



2R, 3S, 4R

10. vázlat

Mindazonáltal igen nehéz a 85 : 15 arányú preferenciát ($\Delta\Delta G' \sim 1,2$ kcal/mól) megmagyarázni. Más királisán induláló csoportok viselkedéséből kiinduló feltevések — szerintünk — nemcsak veszélyesek, hanem lehetetlenek is [23].

ÖSSZEFOGLALÁS

Királis β -hidroxieszterek sztereoselektív α -alkilezéséből előnyös preparatív módszer volt kialakítható, melyek királis vegyülete, illetve természetes szerves anyagok előállítására lehetett használni. Dimetilketén és etil-propeniléter [2 + 2] cikloaddíciója, majd a képződött ciklobutanon oxim-jának "abnormális" Beckmann-átrendeződése a megfelelő C-5-ös makrolid építőelemeknek (szintonok) mind anti, mind szin izomerjét hozzáférhetővé teszi. Mentiloxi-metilketén viniléterre való (2 + 2) addíciójában optikai indukció következik be, ami végül is a (-)-Blastomycin 75%-os optikai hozamú (e.e.) szintézisét tette lehetővé.

SUMMARY

The stereoselective α -alkylation of (chiral) β -hydroxyester to anti products became a useful method for the syntheses of chiral compounds and natural products. (2 + 2)-cycloaddition of dimethylketene to ethyl-propenylether and "abnormal" Beckmann rearrangement of the oxime of the resulting cyclobutanone furnished both the anti and syn bifunctional C-5 macrolide synthons. [2 + 2] addition of the chiral menthyl-oxymethylketen to vinyl ether showed optical induction and led finally to the synthesis of (-)-Blastomycinone (e.e. 75%).

IRODALOM

1. H. Brockmann, W. Henkel, *Naturwissenschaften* 37, 138 (1950).
2. Összefoglaló közlemény: S. Masamune, G. S. Bates, J. W. Corcoran, *Angew. Chem.* 89, 602 (1977). Methymicin előállítás: S. Masamune, C. U. Kim, K. E. Wilson, G. O. Spessard, P. E. Georghin, G. S. Bates, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3512 (1975); S. Masamune, H. Yamamoto, S. Kamata, A. Fukuzawa, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3513 (1975).
3. a) D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, "Topics in Stereochemistry", Vol. 13, Allinger, N. L., Eliel, E. L., Witen, Sh., Ed. J. Wiley and Sons, N. Y. 1982.
b) C. H. Heathcock, *Science* 214, 395 (1981).
c) P. D. A. Evans, J. Bartröli, *Tetrahedron Lett.* 23, 807 (1982).
d) P. S. Masamune, J. W. Ellingboe, W. Choy, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5526 (1982).
4. G. Fráter, *Helv. Chim. Acta* 62, 2825 (1979); ld. még: D. Seebach, D. Wasmuth, *Helv. Chim. Acta* 63, 197 (1980).
5. G. Fráter, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron* 40, 1269 (1984).
6. C. I. Sih, C. S. Chen, *Angew. Chem.* 96, 556 (1984).
7. G. Fráter, *Helv. Chim. Acta* 62, 2829 (1979).
8. G. Fráter, *Helv. Chim. Acta* 63, 1383 (1980).
9. G. Fráter, *Tetrahedron Lett.* 22, 425 (1981).
10. A. Rüttimann, A. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 58, 1450 (1975), E. Vogel Diss. ETH (Zürich) Nr. 6123 (1978).
11. J. Mulzer, A. Pointner, A. Chucholowsky, G. Brüntrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 52 (1979).
12. G. I. Gunda, *Tetrahedron Lett.* 25, 3779 (1984).
13. A. Kramer, H. Pfander, *Helv. Chim. Acta* 65, 293 (1982); 67, 21 (1984).
14. H.-M. Shieh, G. D. Prestwich, *Tetrahedron Lett.*, 23, 4643 (1982).
15. G. Fráter, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron Lett.* 25, 1133 (1984).
16. L. Ghosez et al., *Tetrahedron Lett.* 21, 2577 (1980) és e dolgozat hivatkozásai.
17. H. M. Walborsky, L. Barash, T. C. Davis, *Tetrahedron* 19, 2333 (1963).

18. W. Oppolzer, C. Chapuis, Tetrahedron Lett. 24, 4665 (1983) és e dolgozat hivatkozásai.
19. M. Kinoshita, S. Aburaki, S. Umezawa, J. Antibiotics 25, 373 (1972).
20. M. Kinoshita et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 198 (1979).
21. T. Nakata, M. Fukui, T. Oishi, Tetr. Letters 24, 2657 (1983).
22. G. Fráter, U. Müller, W. Günther, nem publikált eredmények.
23. Megfigyeléseink óta két fontos dolgozat jelent meg, amelyek az aszimmetrikus [2 + 2] cikloaddícióval foglalkoznak:
 - a) H. Wynberg, E. G. J. Staring, J. Am. Chem. Soc. 104, 166 (1982).
 - b) C. House, A. M. Frisque-Hesbain, A., Mockel, L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc., 104, 2920 (1982).

Fordította: Pályi Gyula

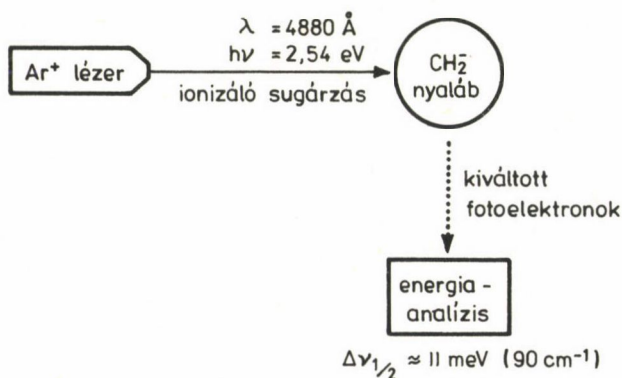
A CH_2^- GYÖKION FOTOELEKTRON SPEKTRUMA*

PHILIP ROBERT BUNKER

(Herzberg Asztrofizikai Intézet, Kanadai Kutató Tanács,
Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6)

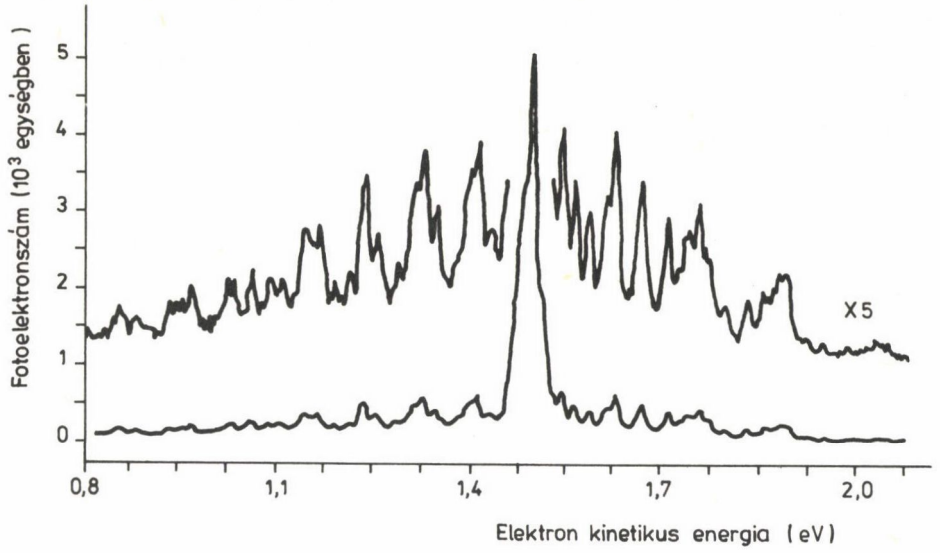
Érkezett: 1986. március 26-án

Lineberger és mtsai (Colorado Egyetem, Boulder, USA) az 1. ábrán vázolt kísérleti berendezéssel nemrégiben tanulmányozták a CH_2^- foto-neutralizációs színeképét. Az Ar^+ lézer 4880 Å hullámhosszúságú fénye egy CH_2^- ionnyalábon halad át. Ezeket az ionokat egy átáramlásos kisülési csőben állítják elő és cseppfolyós nitrogénnel hűtött csőben, hélium puffergáz jelenlétében hűtik, így a CH_2^- ionok remélhetőleg viszonylag alacsony hőmérsékletűek. Az argonion-lézernek elég energiája van ahhoz, hogy a CH_2^- ionmolekulákból eltávolítson egy elektront és így semleges CH_2 gyökmolekulákat állítson elő. A

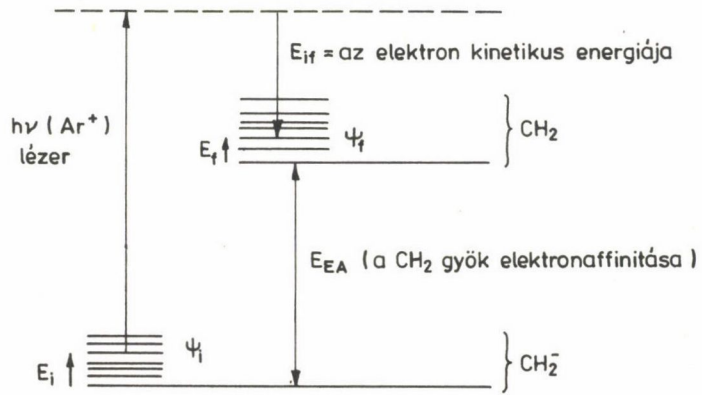


1. ábra

*Annak az előadásnak a szövege, amely 1985. június 16-án hangzott el az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratóriumában, az MTA Spektroszkópai Albizottsága és az ELFT Atom- és Molekulafizikai Szakcsoportja rendezésében.



2. ábra



3. ábra

kiváltott fotoelektronok kinetikus energiája mérhető és az így meghatározott energiaértékek adják a kísérleti fotoneutralizációs (foto-ionizációs vagy fotoelektron) spektrumot. Ezt a színeképet a 2. ábra mutatja be, a kísérleti vonalszélesség 11 meV.

A mostani előadásban ennek a spektrumnak az analiziséről lesz szó, ennek során sokat megtudhatunk a CH_2^- és CH_2 molekulákról. A 3. ábra vázolja a foto-neutralizációs folyamatot. Az ábrába berajzoltuk a CH_2^- és a CH_2 legalacsonyabban fekvő energiaszintjeit, e két molekula alapállapotai közötti szeparációt nevezzük a CH_2 gyök elektronaffinitásának (E_{EA}). A foto-neutralizációs folyamat során az argonion-lézer energiáját meghatározott energiaállapotú (E_i) CH_2^- molekulák nyelik el, és így meghatározott energiájú (E_f) CH_2 molekulák állnak elő. Az energiamérleg kialakításában a kiváltott elektronok kinetikus energiája (E_{if}) vesz részt, és a foto-neutralizációs kísérletben ezeket a kinetikus energiaértékeket határozzuk meg.

A fotoelektronok kinetikus energiája:

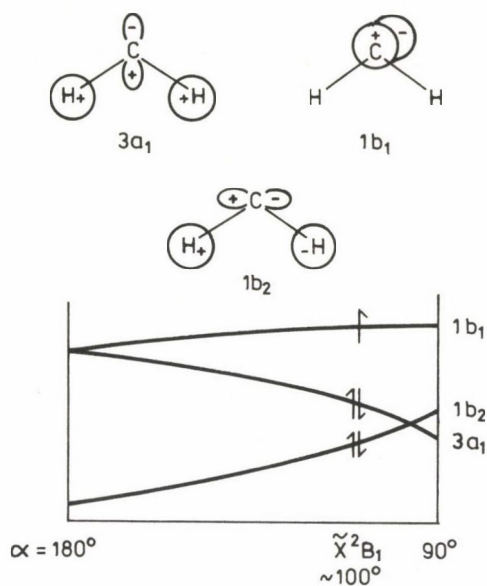
$$E_{if} = h\nu(\text{Ar}^+) + E_i - E_{EA} - E_f, \quad (1)$$

ahol E_{EA} a CH_2 gyökmolekula elektronaffinitása. A fotoneutralizációs spektrum vonalainak intenzitása az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$I_{if} \propto |\langle \varphi_i | M_Z | \varphi_f \rangle|^2 g_I (2J'' + 1) e^{-E_i/kT}, \quad (2)$$

ahol M_Z az elektromos dipólusmomentum operátor térben rögzített Z komponense, g_I a magspin statisztikai súly, k a Boltzmann-állandó és T a hőmérséklet. Az (1) egyenletben a fotonenergia: $h\nu(\text{Ar}^+) 20486,7 \text{ cm}^{-1}$. Ha tehát ismerjük E_i , E_f , E_{EA} , φ_i , φ_f és T értékeit megjósolhatjuk a foto-neutralizációs spektrum szerkezetét. Másfelől, ha birtokunkban van a megfigyelt foto-neutralizációs színekép, akkor a spektrumszimulációban felhasznált hat tényező próbálgatásos megváltoztatásával közelíthetjük a megfigyelt színeképet. Ilyen úton sok érdekes dolgot állapíthatunk meg a CH_2^- és CH_2 molekulákról.

A továbbiakban el fogom mondani, hogy Trevor Sears és én hogyan végeztük ezt a próbálgatásos spektrumközelítést. Ezelőtt azonban el kell kissé mélyedjünk a CH_2^- és a CH_2 spektrumainak, molekulaszervezetének és energiaszintjeinek előtörténetében, legelőbb pedig szemügyre kell vennünk a molekulapályákat.



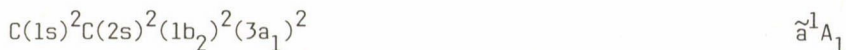
4. ábra

A CH_2^- és CH_2 gyökmolekulák molekulapályái

A CH_2^- -nek kilenc elektronja van, egy igen egyszerű molekulapályakép szerint két elektron van a $\text{C}(1s)$ pályán és kettő a $\text{C}(2s)$ pályán, ilyenképpen öt elektronnak kell a következő három molekulapályán elhelyezkedni. Ezt a három molekulapályát a 4. ábrán egyszerűsített módon mutatjuk be, ugyanott láthatjuk a Walsh-diagramokat is, amelyek azt mutatják be, hogy a molekula meghajlításakor hogyan változnak a pályaenergiák. A legfontosabb az egészben az, hogy az $(1b_2)$ pálya ki akarja egyenesíteni a molekulát, míg a $(3a_1)$ pálya meg akarja azt hajlítani. A $(3a_1)$ pálya molekulahajlító hatása erősebb, mint az $(1b_2)$ pálya molekulaegyenesítő hatása. A CH_2^- alapállapotú elektronkonfigurációja:



és ennek a határozottan hajlított geometriájú állapotnak az egyensúlyi kötészőge kb. 100° . A foto-neutralizációs folyamatban a CH_2^- -ből az argonion lézer sugárzása szingulett állapotú CH_2 gyököt állít elő (az $(1b_1)$ elektron eltávolításával):



vagy pedig tripllett állapotú CH_2 keletkezik (egy $(3a_1)$ elektron eltávolítása révén):



Mivel a szingulett CH_2 és szingulett CH_2^- csak egyetlen elektronban különböznek, és pedig a nem kötő $(1b_1)$ pályán, a szingulett CH_2 gyök ugyancsak hátrázottan hajlott, egyensúlyi geometriája 100° -os kötésszöggel jellemezhető. A tripllett CH_2 azonban úgy keletkezik a CH_2^- -ből, hogy a molekulát meghajlítani kívánó $(3a_1)$ pályáról távozik el egy elektron. Ennek megfelelően a tripllett CH_2 sokkal kevésbé hajlított, egyensúlyi kötésszöge kb. 135° .

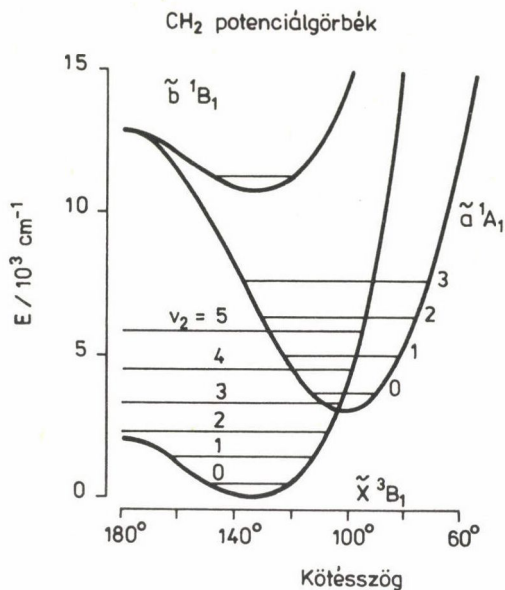
A CH_2 alapállapota tripllett állapot. Azért ez az alapállapot, mert a kölcsönhatási energia nyereség a tripllett állapotban nagyobb, mint az a veszteség, amely abból származik, hogy egy elektron a $(3a_1)$ pálya helyett az $(1b_1)$ pályára kerül át. A Kanadai Kutató Tanácsban és a Boulder-i Nemzeti Szabványügyi Hivatalban (National Bureau of Standards, USA) végzett spektroszkópiai kutatómunka eredményeképpen (az utóbbit Ken Evenson végezte el) ma már elég sokat tudunk a CH_2 eme két állapotáról.

Előzetes kísérletek a CH_2 molekulán

Vessünk egy pillantást az 5. ábrára, azon összefoglaltuk a foto-neutralizációs spektroszkópia munkánk előtti állását. Az ábra a CH_2 molekula három legalacsonyabban fekvő elektronállapotának deformációs potenciálgörbéit mutatja be, továbbá néhány deformációs energiaszintet is.

Figyelemre méltó, hogy a tripllett potenciálgörbe egyensúlyi pontja körülbelül 135° kötésszögnél van, és hogy a deformáció pontenciálgátja alacsony (kb. 2000 cm^{-1}). Az \tilde{a}^1A_1 állapot pontenciálgátjának 100° -os kötésszögnél van minimuma és deformációs pontenciálgátja magas (nagyjából 10000 cm^{-1}). Van ezenkívül egy gerjesztett szingulett állapot ($\tilde{a}^1\tilde{b}$ állapot), amely lineáris konfigurációban degenerált az \tilde{a}^1A_1 állapottal, ennek a szingulett állapotnak ugyanaz az elektronkonfigurációja, mint a tripllett alapállapotnak, de benne az elektronok párosítottak.

A gázfázisú CH_2 molekulán végzett előzetes kísérleti megfigyelések a $\tilde{b} - \tilde{a}$ rendszer elektronspektrumára vonatkoztak, továbbá főként a tripllett állapotú molekulák infravörös lézer-mágneses rezonanciaspektroszkópiájából



5. ábra

álltak. Az elektronspektrumok alapján, továbbá egyéb újkeletű munkákból a szingulett CH₂ energiaszintjeire vonatkozóan sokrétű információ áll rendelkezésre. A lézer-mágneses rezonanciaspektrumokból ismerjük a triplett CH₂ K = 0, 1, 2 szintjeit a v₂ = 1 rezgési állapotban, és (a szingulett-triplett perturbációk analizéséből) információink vannak a triplett CH₂ állapotú (v₂, K) = (2,3), (2,4) és (3,1) szintekről. E perturbációk léte és hozzárendelése módot nyújt arra, hogy igen pontosan lokalizáljuk a szingulett és triplett állapotokat, továbbá hogy precízen meghatározhassuk a szingulett-triplett felhasadást. Az ily módon meghatározott szingulett-triplett felhasadás értéket a foto-neutralizációs spektrum analizise révén alá tudtuk támasztani.

Mielőtt tovább haladnánk a foto-neutralizációs spektrum analizisének tárgyalásában, még egy problémát meg kell tárgyalnunk; hogyan állapítjuk meg a kapcsolatot a forgási-deformációs energiaszintek és a potenciálgörbék között?

a. Merev molekula

$$E_{rv} \cong E_{\text{forgási}} + E_{\text{rezgési}}$$

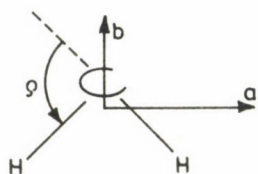
$$A\mathcal{T}_a^2 + B\mathcal{T}_b^2 + C\mathcal{T}_c^2 + \sum_i (V_i + \frac{1}{2})\omega_i$$

Merev pörgettyű

Harmonikus rezgés

$$A = 1/I_a, \quad B = 1/I_b, \quad C = 1/I_c$$

b. Kvázilineáris molekula



$$E_{rv} \cong E_{\text{forg, def}} + E_{\text{nyújtási}}$$

$$(V_1 + \frac{1}{2})\omega_1 + (V_3 + \frac{1}{2})\omega_3$$

$$A(\phi)\mathcal{T}_a^2 + B(\phi)\mathcal{T}_b^2 + C(\phi)\mathcal{T}_c^2 + \frac{1}{2}\mu_{\phi\phi}\mathcal{T}_\phi^2 + V(l)$$

Deformációs potenciálfüggvény

Merev deformátor (R_{CH} rögzített)

Félmerev deformátor ($R_{CH}(\phi)$)

6. ábra

Az energiaszintek számítása

A 6. ábra vázlatosan tünteti fel az energiaszint számítások alapelveit. Az ábra "a" része azt mutatja be, hogyan végezzük ezt szokásos módon a "merev"-nek nevezett molekulákra; a merev molekula definíciója az, hogy benne csupán kis amplitúdójú rezgések mennek végbe. Ilyen esetben, első közelítésben a forgási és rezgési energiák egymástól jól elkülöníthetők, mivel a tehetetlenségi nyomatékok lényegében függetlenek a rezgési állapottól (a rezgési amplitúdók, kitérések kicsik). Jó közelítésben tehát elhanyagolhatjuk a tehetetlenségi nyomatékok rezgési függését és feltételezhetjük, hogy a rez-

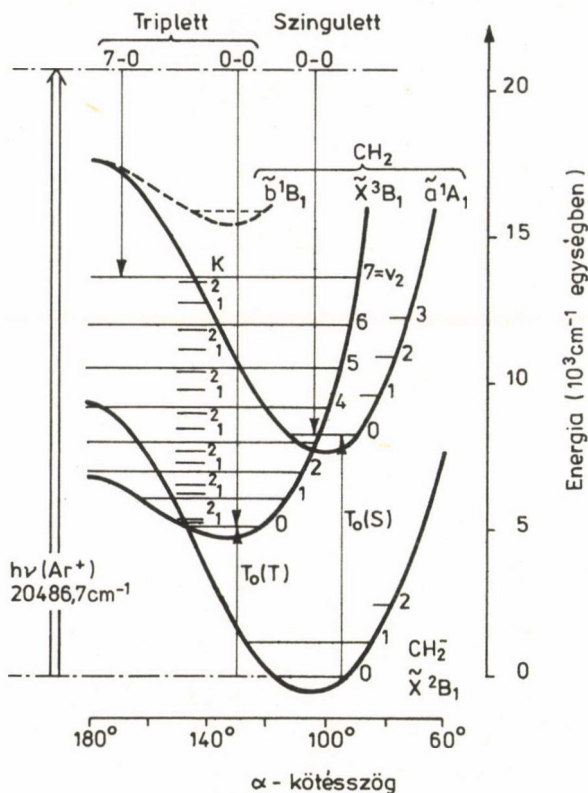
gési potenciálfüggvény harmonikus. Ez a közelítés tehát a merev pörgettyű modell és a harmonikus oszcillátor modell szuperpozíciója. Ennek segítségével a rezgési-forgási energiák könnyen kiszámíthatók az egyensúlyi geometriából és a harmonikus erőállandókból.

Olyan nem-lineáris háromatomos molekulákra, amelyek kiegyenesedését alacsony potenciálgát akadályozza (ezek az ún. "kvázilineáris molekulák") a fenti közelítés nem megfelelő, mivel a tehetetlenségi nyomatékok, különösképpen az "a" nyomaték, érzékenyen függenek a kötésszögtől. A deformációs rezgés és a forgás szeparációja egymástól ilyen esetben nem megfelelő közelítés, a molekula behajlásával a tehetetlenségi nyomatékok jelentősen megváltoznak és ez a forgómozgást erősen befolyásolja. Így tehát a forgást és a deformációs rezgést együtt kell figyelembe venni, de a vegyértékrezgéseket továbbra is jó közelítésben különválaszthatjuk. Amint azt a 6. ábra "b" része mutatja, ezzel a módszerrel egy olyan forgási-deformációs Hamilton operátort származtatunk le, amely figyelembe veszi a tehetetlenségi nyomatékok függését a kötésszögtől, ez a Hamilton-operátor tartalmazza a deformációs potenciálfüggvényt is.

A forgási-deformációs Hamilton-operátor kétféle úton is megszerkeszthető; mint "merev deformátor", amelyben a kötéshosszak rögzítettek, vagy mint "fél-merev deformátor", amelyben a kötéshossz változik a kötésszög függvényében. A forgási-deformációs energiák (E_{rb}) számításához szükségünk van a deformációs potenciálfüggvényre $V(\rho)$ és a kötéshossz függvényre $R(\rho)$. Ezeket a függvényeket átvehetjük "ab initio" számításokból, vagy próbálgatással változtathatjuk értékeiket, amíg jó egyezést kapunk a kísérleti értékekkel (ez esetben azt mondjuk, hogy jól illesztettük a kísérleti energiaértékekhez paramétereinket). Ezek után már méltányolni tudjuk a CH_2^- foto-neutralizációs színeképének analízisében elért jelenlegi eredményeket.

A foto-neutralizációs színekép analízise

A 7. ábra segítségével, a potenciálgörbék és energiaszintek révén bepillantást kaphatunk a foto-neutralizációs spektrum kvalitatív természetébe. Az ábrán feltüntettük a $\text{CH}_2^- \tilde{X}$ állapotának deformációs potenciálgörbéit, továbbá a rezgési-deformációs energiaszinteket. Ugyanezen az ábrán találjuk a megfelelő információt a $\text{CH}_2^- \tilde{X}$ és \tilde{a} állapotaira is, továbbá az Ar^+ lézer energiáját és néhány átmenetet is berajzoltunk. Elhanyagolva az összes többi elektronállapotot és a vegyértékrezgési állapotokat, a várt spektrum egy erős szingulett 0-0 átmenetből és a triplett állapot hosszú deformációs rezgési



7. ábra

sávvonulatából áll (az erős 0-0 átmenet azért indokolt, mert gyakorlatilag semmi különbség sincs a CH_2^- és a szingulett CH_2 molekulák szerkezetében). A kísérleti spektrum (ld. a 2. ábrát) valóban megfelel ezeknek a várakozásoknak, azonban a tripllett állapot deformációs sávvonulata egyáltalában nem szabályos szerkezetű. Jelen munkánk fő eredménye az, hogy e szabálytalanságokat sikerült teljes mértékben megmagyarázni.

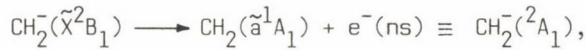
Ezt a munkahipotézist elfogadva most már elkezdhetjük a spektrumszimulációt kvantitatíve is. A következő kezdeti közelítéseket fogjuk alkalmazni:

1. Csak a $\text{CH}_2^- \tilde{X}$ állapotának és a $\text{CH}_2 \tilde{X}$ és \tilde{a} állapotainak forgási-deformációs állapotait foglaljuk bele az analízisbe.

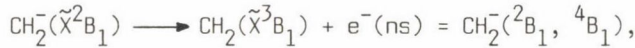
2. A forgási-deformációs energiaszinteket és hullámfüggvényeket a félmerev deformátor Hamilton-operátor felhasználásával számítjuk ki.

3. Elhanyagoljuk az $\tilde{a}^1A_1(CH_2) - \tilde{X}^2B_1(CH_2^-)$ és az $\tilde{X}^3B_1(CH_2) - \tilde{X}^2B_1(CH_2^-)$ elektron átmenti momentumok függését a magok által definiált molekulageometriától.

4. Feltételezzük, hogy a kiváltott elektron s-hullám állapotban van. Ez annyit jelent, hogy szingulett sávrendszerre c-típusú forgási kiválasztási szabályokat, míg triplett sávrendszerre b-típusúakat alkalmazunk. Ezeket a kiválasztási szabályokat az alábbi módon kapjuk. Szingulett CH_2^- -vé történő ionizáció során, ha a kiváltott elektron s-hullámállapotban van, az ionizációs folyamatot az alábbi módon írhatjuk fel:



úgyhogy a CH_2^- gyökionban végbemenő vibronikus átmenet átfogó szimmetriája B_1 . Az elektromos dipólusmomentum c-tengely szerinti komponense, μ_c , B_1 szimmetriájú, így az ionizációs folyamat c-típusú forgási kiválasztási szabályokra vezet ($\Delta K_a = \text{páratlan}$, $\Delta K_c = \text{páros}$). Triplet állapotú CH_2^- -vé való ionizálódásra:



emiatt a vibronikus átmenet átfogó szimmetriája A_1 . Mivel ez a μ_b dipólusmomentum-komponens szimmetriája, a forgási kiválasztási szabályok b-típusúak ($\Delta K_a = \text{páratlan}$, $\Delta K_c = \text{páratlan}$).

A szóban forgó három elektronállapot mindegyikére szükségünk van $V(\rho)$ és $R(\rho)$ értékére, hogy a félmerev deformátor Hamilton-operátort (\hat{H}_{SRB}) megkonstruáljuk:

$$\hat{H}_{\text{SRB}} = A(\rho)\hat{J}_a^2 + B(\rho)\hat{J}_b^2 + C(\rho)\hat{J}_c^2 + (1/2)\mu_{ee}J^2 + V(\rho). \quad (3)$$

Ennek a Hamilton-operátornak a segítségével felépített Hamilton-mátrix úgy diagonalizálható, hogy először a deformációs hullámfüggvény sajátértékeit számítjuk ki:

$$\{(1/2)\mu_{ee}J^2 + V(\rho)\} |v_2\rangle = E_b^0 |v_2\rangle, \quad (4)$$

és pedig numerikus integrálással. Az így kapott sajátfüggvényeket további felhasználásig tároljuk. A teljes Hamilton-mátrix diagonalizációját olyan hullámfüggvénybázisban végezzük el, amely a szimmetrikus pörgettyű hullámfüggvény $|J, k\rangle$ és az imént kapott, numerikus formában megadott deformációs

hullámfüggvény $|v_2\rangle$ szorzata. Az ebből a diagonalizációból nyert sajátfüggvények alakja:

$$\varphi_i = \sum_{k, v_2} c_i^J(k, v_2) |J, k\rangle |v_2\rangle, \quad (5)$$

ahol a $c_i^J(k, v_2)$ együtthatók a sajátvektorok komponensei. A deformációs hullámfüggvényekkel együtt tároljuk a sajátvektor komponenseket és a sajátértékeket E_i a szimulációban felhasznált három elektronállapotra. A számításokat mindegyik állapotra $J = 15$ -ig végeztük.

A CH_2 gyök elektron-affinitását és a szingulett-triplett felhasadást becsülve a foto-neutralizációs spektrum vonalpozícióit könnyen számíthatjuk a félmerev deformátor energiaértékeiből (ld. (1) egyenletet). Ha az (5) egyenletből nyert sajátfüggvényeket (hullámfüggvényeket) a (2) egyenletbe helyettesítjük, a vonalak intenzitására az alábbi kifejezés érvényes:

$$I = X \left| \sum_{v_2', v_2'', k', k''} c_f^{J'} c_i^{J''} \langle v_2'' | v_2' \rangle F^{(\alpha)}(J', k'; J'', k'') \right|^2 \times g_I (2J'' + 1) e^{-E/kT}, \quad (6)$$

ahol X az elektron átmeneti momentum négyzete, a forgási tényezőt $F^{(\alpha)}$ az 1. táblázatban találjuk, a magspin statisztikai multiplicitás pedig 1, ha a $k_a'' + k_c''$ összeg páratlan szám, illetőleg 3, ha ez az összeg páros szám.

A foto-neutralizációs spektrum szimulációjára a következő módon jártunk el. Első lépésként mindhárom elektronállapotra becsültük $V(\rho)$ és $R(\rho)$ értékét, majd — a félmerev deformátor Hamilton-operátor felhasználásával — kiszámítottuk a forgási-deformációs energiaszinteket és hullámfüggvényeket. Ezek után becsültük a CH_2 gyök elektron-affinitását és a (lézer-mágneses rezonanciaspektrumból leszármaztatott) szingulett-triplett felhasadást. Ezen a ponton ki tudtuk számítani a spektrum összes vonalának a helyét (energiáját). A relatív intenzitások kiszámítására szükség volt arra is, hogy a CH_2 gyök-ionok ionforrásbeli hőmérsékletét és a szingulett-triplett sávrendszerek elektron átmeneti momentumainak hányadosát is becsüljük. A kísérleti spektrum szimulációjában az így számított spektrumvonalakat gaussi vonalprofil szerint összeadtuk, a szimulált készülékes "résszélesség" értéke 11 meV volt számításainkban. Ezek után a spektrumot felrajzoltuk és összehasonlítottuk a megfigyeléssel.

1. táblázat

Az intenzitáskifejezésben szereplő forgási tényező^a

J'	k'	$F^{(\alpha)}(J'k'; JK)^b$
J	$k \pm 1$	$\alpha_Q \left\{ (2J+1)(J \mp k)(J \pm k + 1) / [12J(J+1)] \right\}^{\frac{1}{2}}$
$J+k$	$k \pm 1$	$\alpha_R \left\{ (J \pm k + 1)(J \pm k + 2) / [12(J+1)] \right\}^{\frac{1}{2}}$
$J-1$	$k \pm 1$	$\alpha_P \left[(J \mp k)(J \mp k - 1) / (12J) \right]^{\frac{1}{2}}$

$$b_Q = +1 \quad c_Q = \pm i$$

$$b_R = \mp 1 \quad c_R = -i$$

$$b_P = \pm 1 \quad c_P = +i$$

^aLd. (6) egyenletet. A kifejezések egyszerűsítésére használjuk a $J = J''(N'')$ és $k = k''$ feltételeket.

^bA triplétt sávrendszere $\alpha = b$ (és $J' = N'$), míg a szingulett sávrendszere $\alpha = c$.

A munka befejező részében a kísérleti spektrum minél tökéletesebb szimulációjára kisebb-nagyobb mértékben módosítottuk a becsült paraméterek értékeit, tehát $V(\rho)$, $R(\rho)$, a CH_2 gyök elektron-affinitását, a szingulett-triplétt felhasadást, a hőmérsékletet és az elektron átmeneti momentumok hányadosát. Az oprimalizálás során a szingulett állapotra nem változtattuk $V(\rho)$ és $R(\rho)$ értékét, mivel ezeket a szingulett CH_2 elektronspektruma jól meghatározza. Ezzel szemben a triplétt állapot $V(\rho)$ és $R(\rho)$ értékeinek meghatározásában felhasználtuk a 2. táblázatban összesített, rendelkezésre álló infravörös spektroszkópiai adatokat is.

AZ ANALÍZIS EREDMÉNYE

A szokásos, kissé unalmas módja az eredmények bemutatásának azok felsorolása, ahogyan az most következik.

2. táblázat

A $\text{CH}_2 \text{X}^3\text{B}_1$ állapotának illesztésére felhasznált egyéb adatok
(cm^{-1} egységben)

$N_{K_a K_c}$	Kísérleti	Kísérleti- számított	Súly
(0,0,0) állapot			
$4_{04} \leftarrow 3_{13}$	2,3104	0,40	1,0
$2_{12} \leftarrow 3_{03}$	14,7873	- 0,22	1,0
$5_{05} \leftarrow 4_{14}$	19,7808	0,57	1,0
$1_{11} \leftarrow 2_{02}$	31,4467	- 0,05	1,0
$1_{10} \leftarrow 1_{01}$	63,8826	0,26	1,0
$2_{11} \leftarrow 2_{02}$	65,1649	0,28	1,0
$3_{12} \leftarrow 3_{03}$	67,1149	0,32	1,0
$4_{13} \leftarrow 4_{04}$	69,7632	0,37	1,0
$6_{15} \leftarrow 6_{06}$	77,3110	0,50	1,0
$1_{11} \leftarrow 0_{00}$	78,3211	0,35	1,0
$2_{12} \leftarrow 1_{01}$	92,8254	0,43	1,0
$4_{22} \leftarrow 5_{15}$	97,5430	0,01	1,0
$3_{22} \leftarrow 4_{13}$	97,7342	- 0,31	1,0
$5_{23} \leftarrow 5_{14}$	158,5792	- 0,06	1,0
ν_2 sáv			
$4_{14} \leftarrow 4_{23}$	880,311	- 0,43	1,0
$0_{00} \leftarrow 1_{11}$	884,778	- 0,25	1,0
$2_{11} \leftarrow 2_{20}$	889,458	0,22	1,0
$4_{04} \leftarrow 4_{13}$	891,709	- 0,29	1,0
$4_{13} \leftarrow 4_{22}$	892,6835	0,66	1,0
$2_{02} \leftarrow 2_{11}$	897,408	- 0,18	1,0
$1_{01} \leftarrow 1_{10}$	899,037	- 0,16	1,0
$3_{13} \leftarrow 2_{20}$	930,525	0,06	1,0
$2_{02} \leftarrow 1_{11}$	931,126	0,15	1,0
$3_{03} \leftarrow 2_{12}$	947,291	0,31	1,0
$1_{11} \leftarrow 2_{02}$	1085,147	0,37	1,0

2. táblázat folytatása

$N_{K_a K_c}$	Kísérleti	Kísérleti- számított	Súly
Perturbált szingulett szeparációk			
$2\nu_{2^9_{46}} - 2\nu_{2^9_{37}}$	468,6	5,7	0,1
$2\nu_{2^9_{37}} - 3\nu_{2^6_{15}}$	29,1	- 5,1	1,0
$3\nu_{2^6_{15}} - 3\nu_{2^3_{12}}$	249,0	1,1	0,1

Potenciálfüggvények és kötэшosszak

A CH_2 molekula \tilde{a}^1A_1 elektronállapotában a deformációs potenciálfüggvény (cm^{-1} egységben) és a kötэшossz értékek, amelyek az elektronspektrumnak megfelelők, a következők:

$$V(\rho) = \{Hf_{\alpha\alpha}(\rho^2 - \rho_e^2)^2\} / \{f_{\alpha\alpha}\rho_e^4 + (8Hhc \cdot 10^{11} - f_{\alpha\alpha}\rho_e^2)\}^2, \quad (7)$$

ahol $f_{\alpha\alpha} = 0,654$ mdyn \AA , $\alpha_e = 101^\circ$ ($\rho_e = \pi - \rho_e$), $H = 9800 \text{ cm}^{-1}$ és $R = 1,124 \text{ \AA}$.
A (7) egyenletben szereplő $f_{\alpha\alpha}$ a harmonikus deformációs erőállandó, míg H a linearizációs potenciálgát magassága. Ezeket az értékeket a szimulációban változatlanul használtuk fel.

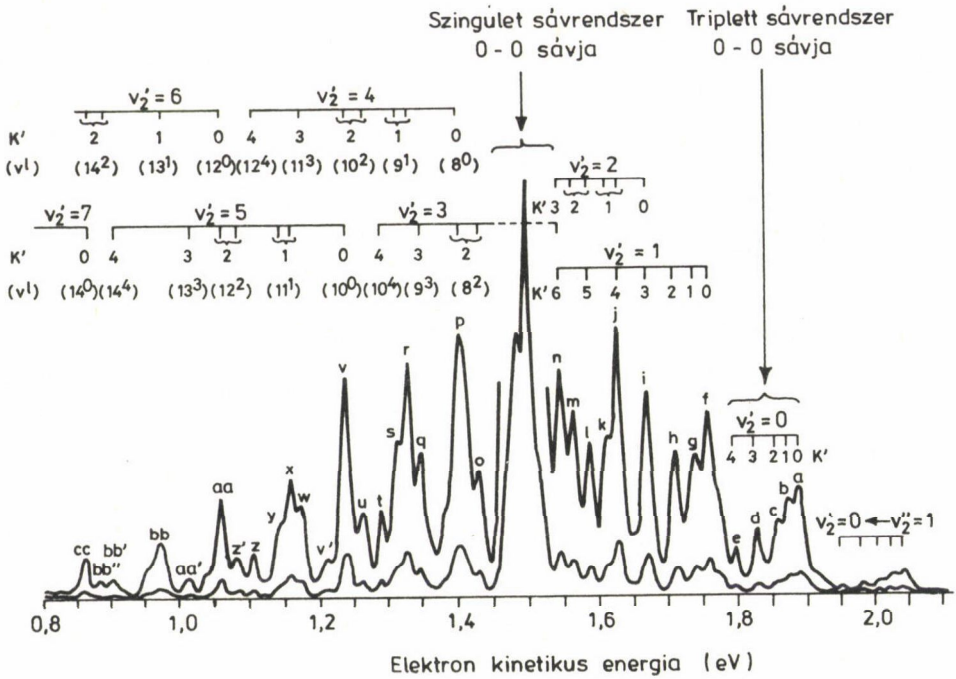
A $\text{CH}_2 \tilde{X}^2B_1$ elektronállapotában eredetileg ugyanazokat a $V(\rho)$ és R paramétereket alkalmaztuk, mint az előbb tárgyalt szingulett esetben, de úgy találtuk, hogy a foto-neutralizációs spektrum optimalizálása megköveteli, hogy $\alpha_e = 103^\circ$ és $f_{\alpha\alpha} = 0,534$ mdyn \AA legyen.

A CH_2 molekula \tilde{X}^3B_1 állapotában a cm^{-1} egységben megadott optimalizált potenciálfüggvény a következő:

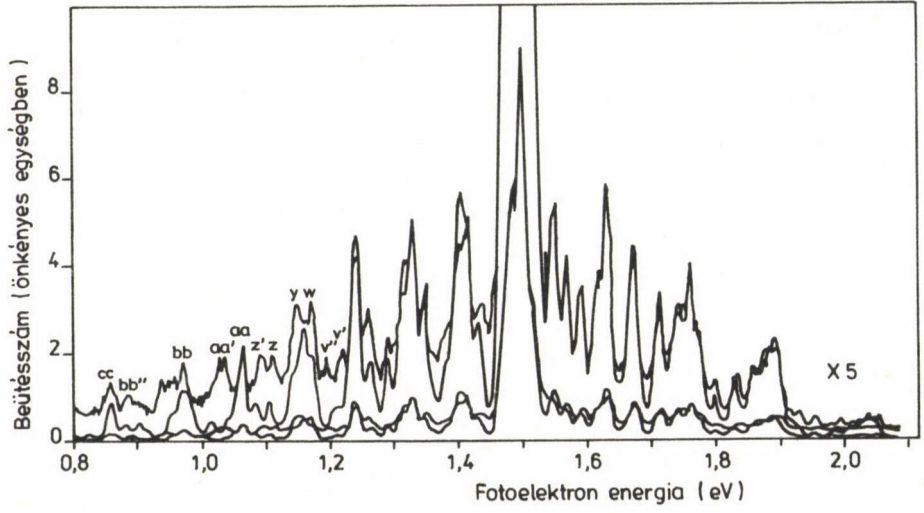
$$V(\rho) = -8441\rho^2 + 14121\rho^4 + 15333\rho^6 + 11879\rho^8 - 4708\rho^{10} + 717\rho^{12}. \quad (8)$$

A fenti függvényre $f_{\alpha\alpha} = 0,355$ mdyn \AA , $H = 2100 \text{ cm}^{-1}$ és $\alpha_e = 133^\circ$, míg a kötэшossz függvény (\AA -ben megadott) értéke az alábbi kifejezésből adódik:

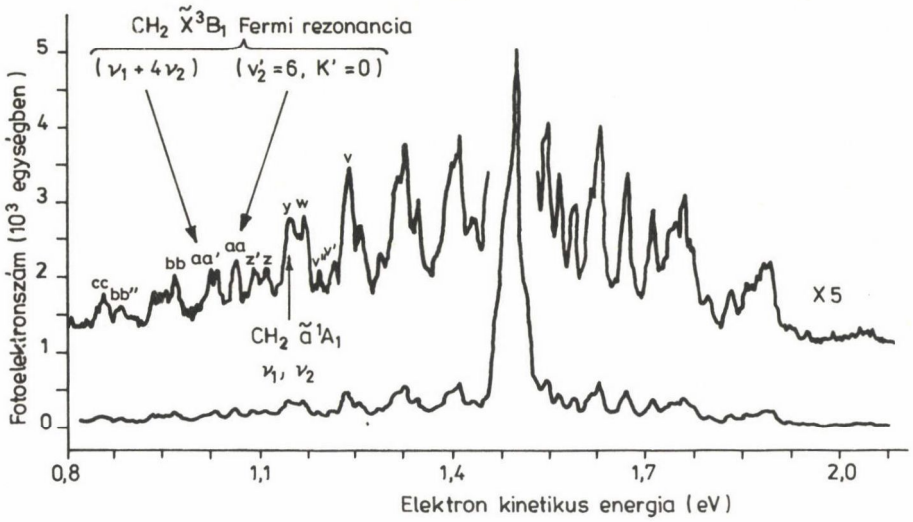
$$R(\rho) = 1,081 + 0,018\rho^4.$$



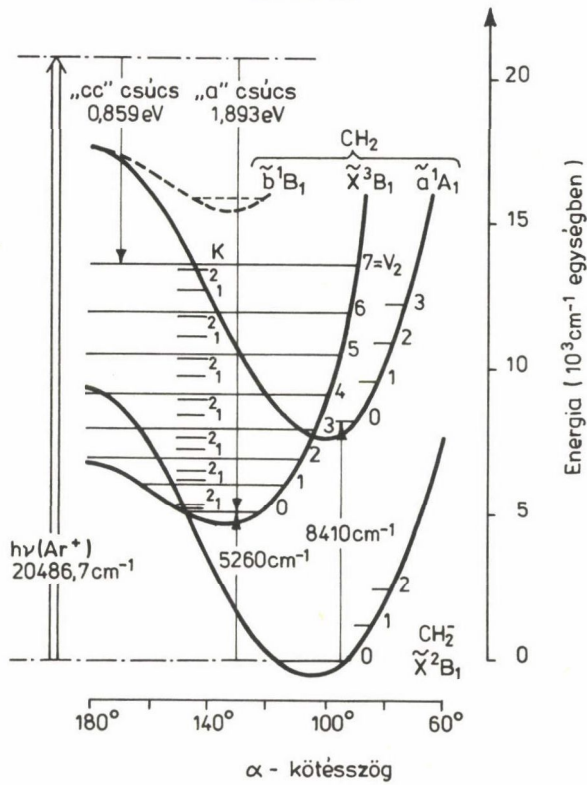
8. ábra



9. ábra



10. ábra



11. ábra

3. táblázat

A $\text{CH}_2(\tilde{X}^3B_1) - \text{CH}_2^-(\tilde{X}^2B_1)$ sávrendszer számított spektrális komponenseiben található főbb hozzájárulások

$v_2'(a)$	$N_{K_a K_c}'(a) \leftarrow N_{K_a K_c}''(b)$	$E'(c)$	$E''(d)$	Vonalpozíció ^(e)	Intenzitás ^(f)
a csúcs számított 1,893 eV, kísérleti 1,888 eV					
0	4 ₁₃ 4 ₂₂	224,1	238,0	1,890	20
0	3 ₁₃ 4 ₀₄	152,8	167,6	1,890	19
0	2 ₀₂ 2 ₁₁	46,5	71,7	1,891	16
0	5 ₁₅ 6 ₀₆	287,3	337,5	1,894	16
0	4 ₀₄ 4 ₁₃	154,7	207,8	1,894	20
0	2 ₀₂ 3 ₁₃	46,5	107,3	1,895	14
b csúcs számított 1,878 eV, kísérleti 1,888 eV					
0	3 ₁₃ 2 ₀₂	152,8	52,9	1,875	18
0	6 ₀₆ 5 ₁₅	324,1	246,6	1,878	13
0	2 ₁₁ 2 ₀₂	111,4	52,9	1,881	17
0	4 ₁₃ 4 ₀₄	224,1	167,6	1,881	14
c csúcs számított 1,860 eV, kísérleti 1,859 eV					
0	5 ₂₄ 4 ₁₃	462,6	207,8	1,856	16
0	3 ₂₂ 2 ₁₁	322,1	71,7	1,857	15
0	2 ₂₀ 1 ₁₁	275,3	27,9	1,857	11
0	5 ₂₄ 5 ₁₅	462,6	246,6	1,861	11
0	3 ₂₂ 3 ₁₃	322,1	107,3	1,861	13
d csúcs számított 1,830 eV, kísérleti 1,832 eV					
0	6 ₃₃ 5 ₂₄	800,9	313,9	1,828	16
0	4 ₃₁ 3 ₂₂	628,0	155,2	1,829	23
0	5 ₃₃ 4 ₂₂	706,6	238,0	1,830	16
0	3 ₃₁ 2 ₂₀	565,1	102,2	1,830	22
e csúcs számított 1,799 eV, kísérleti 1,800 eV					
0	6 ₄₂ 5 ₃₃	1104,2	379,9	1,798	15
0	5 ₄₂ 4 ₃₁	1009,3	288,9	1,799	20
0	4 ₄₀ 3 ₃₁	930,2	214,2	1,799	26

3. táblázat folytatása

$v_2^{(a)}$	$N_{K_a K_c}^{(a)} \leftarrow N_{K_a K_c}^{(b)}$	$E'(c)$	$E''(d)$	Vonalpozíció ^(e)	Intenzitás ^(f)	
f csúcs számított 1,762 eV, kísérleti 1,762 eV						
1	4 ₁₃	4 ₂₂	1276,8	238,0	1,759	48
1	3 ₁₃	4 ₀₄	1205,7	167,6	1,759	46
1	6 ₀₆	5 ₁₅	1284,1	246,6	1,759	24
1	4 ₀₄	3 ₁₃	1116,1	107,3	1,763	23
1	2 ₁₁	3 ₂₂	1164,5	155,2	1,763	22
1	5 ₁₅	6 ₀₆	1339,8	337,5	1,764	36
1	6 ₁₅	6 ₂₄	1453,2	455,1	1,764	29
g csúcs számított 1,741 eV, kísérleti 1,743 eV						
1	7 ₁₇	6 ₀₆	1533,2	337,5	1,740	39
1	3 ₂₂	4 ₃₁	1480,2	288,9	1,740	19
1	5 ₁₅	4 ₀₄	1339,8	167,6	1,743	59
1	3 ₁₃	2 ₀₂	1205,7	52,9	1,745	41
h csúcs számított 1,712 eV, kísérleti 1,713 eV						
1	3 ₃₁	4 ₄₀	1819,4	367,0	1,708	21
1	4 ₂₂	3 ₁₃	1542,6	107,3	1,710	46
1	7 ₂₆	6 ₁₅	1823,5	409,9	1,713	20
1	5 ₂₄	4 ₁₃	1620,7	207,8	1,713	37
1	3 ₂₂	2 ₁₁	1480,2	71,7	1,713	36
1	2 ₂₀	1 ₁₁	1433,3	27,9	1,714	25
i csúcs számított 1,672 eV, kísérleti 1,673 eV						
2	6 ₀₆	6 ₁₅	2166,8	409,9	1,670	29
2	4 ₀₄	5 ₁₅	1998,4	246,6	1,671	39
1	6 ₃₃	5 ₂₄	2055,4	313,9	1,672	37
1	4 ₃₁	3 ₂₂	1882,3	155,2	1,674	55
2	6 ₀₆	7 ₁₇	2166,8	443,3	1,674	19
1	5 ₃₃	4 ₂₂	1961,0	238,0	1,674	37
1	3 ₃₁	2 ₂₀	1819,4	102,2	1,675	51

3. táblázat folytatása

v_2' (a)	$N_{K_a K_c}'$ (a)	$\leftarrow N_{K_a K_c}''$ (b)	E' (c)	E'' (d)	Vonalpozíció(e)	Intenzitás(f)
j csúcs számított 1,629 eV, kísérleti 1,631 eV						
2	5 ₁₄	5 ₂₃	2434,0	336,9	1,628	22
2	4 ₁₄	5 ₀₅	2340,0	245,7	1,628	23
2	2 ₁₁	3 ₂₂	2239,6	155,2	1,629	35
2	6 ₁₅	6 ₂₄	2531,1	455,1	1,630*	45
2	5 ₁₅	6 ₀₆	2414,5	337,5	1,630*	55
1	6 ₄₂	5 ₃₃	2443,0	379,9	1,632	32
1	5 ₄₂	4 ₃₁	2347,9	288,9	1,633*	45
1	4 ₄₀	3 ₃₁	2268,5	214,2	1,633*	57
k csúcs számított 1,614 eV, kísérleti 1,613 eV						
2	5 ₁₅	4 ₀₄	2414,5	167,6	1,609*	90
2	4 ₁₄	3 ₀₃	2340,0	103,2	1,611	28
2	3 ₁₃	2 ₀₂	2280,4	52,9	1,612	62
2	2 ₁₁	2 ₀₂	2239,6	52,9	1,617	61
2	4 ₁₃	4 ₀₄	2353,0	167,6	1,617	46
2	3 ₁₂	3 ₀₃	2288,2	103,2	1,617	21
l csúcs számított 1,588 eV, kísérleti 1,590 eV						
2	5 ₂₄	5 ₃₃	2822,0	379,9	1,585	28
2	6 ₂₄	6 ₃₃	2915,1	499,3	1,588	24
2	2 ₂₀	3 ₃₁	2633,3	214,2	1,588*	39
2	5 ₂₄	6 ₁₅	2822,0	409,9	1,589	22
1	6 ₅₁	5 ₄₂	2864,1	459,7	1,590*	26
1	5 ₅₁	4 ₄₀	2768,2	367,0	1,590*	39
2	3 ₂₂	4 ₃₁	2680,5	288,9	1,591	28
m csúcs számított 1,564 eV, kísérleti 1,567 eV						
2	4 ₂₂	3 ₁₃	2743,1	107,3	1,561*	68
2	3 ₂₁	2 ₁₂	2680,4	59,9	1,563	19
2	7 ₂₆	6 ₁₅	3026,4	409,9	1,563	28
2	5 ₂₄	4 ₁₃	2822,0	207,8	1,564*	53

3. táblázat folytatása

$v_2^I(a)$	$N_{K_a K_c}^I(a) \leftarrow N_{K_a K_c}^{II}(b)$	$E^I(c)$	$E^{II}(d)$	Vonalpozíció ^(e)	Intenzitás ^(f)	
m csúcs számított 1,564 eV, kísérleti 1,567 eV						
2	4_{23}	3_{12}	2743,4	130,7	1,564	19
2	3_{22}	2_{11}	2680,5	71,7	1,564 [*]	51
2	2_{20}	1_{11}	2633,3	27,9	1,565 [*]	37
2	2_{21}	1_{10}	2633,3	31,8	1,565	12
n csúcs számított 1,545 eV, kísérleti 1,546 eV						
3	4_{04}	4_{13}	2995,7	207,8	1,542 [*]	90
3	2_{02}	3_{13}	2886,6	107,3	1,543 [*]	60
3	5_{05}	5_{14}	3073,9	301,5	1,544	23
3	3_{03}	4_{14}	2933,4	169,7	1,545	21
3	6_{06}	6_{15}	3167,8	409,9	1,546 [*]	42
3	4_{04}	5_{15}	2995,7	246,6	1,547 [*]	53
1	6_{60}	5_{51}	3309,9	558,9	1,547	18
2	3_{31}	4_{40}	3111,8	367,0	1,548	29
Szingulett (0-0 vonal) csúcs, számított 1,497 eV, kísérleti 1,497 eV						
o csúcs számított 1,430 eV, kísérleti 1,430 eV						
3	3_{22}	3_{31}	3941,4	214,2	1,426	17
3	4_{22}	4_{31}	4004,2	288,9	1,428 [*]	28
3	5_{24}	5_{33}	4084,4	379,9	1,429 [*]	27
3	6_{24}	6_{33}	4176,4	499,3	1,432 [*]	21
3	5_{24}	6_{15}	4084,4	409,9	1,432 [*]	22
3	2_{20}	3_{31}	3893,8	214,2	1,432 [*]	39
p csúcs számított 1,404 eV, kísérleti 1,403 eV						
4	4_{04}	4_{13}	4165,7	207,8	1,397	91
3	7_{25}	6_{16}	4285,1	337,9	1,339	18
4	2_{02}	3_{13}	4054,5	107,3	1,339	58
4	5_{05}	5_{14}	4245,6	301,5	1,399	23
4	6_{06}	6_{15}	4342,0	409,9	1,400	42

3. táblázat folytatása

$v_2'(a)$	$N_{K_a K_c}'(a)$	$\leftarrow N_{K_a K_c}''(b)$	$E'(c)$	$E''(d)$	Vonalpozíció ^(e)	Intenzitás ^(f)
p csúcs számított 1,404 eV, kísérleti 1,403 eV						
4	3_{03}	4_{14}	4102,0	169,7	1,400	20
3	6_{24}	5_{15}	4176,4	246,6	1,401 [*]	68
4	4_{04}	5_{15}	4165,7	246,6	1,402	49
3	5_{23}	4_{14}	4082,7	169,7	1,403	25
q csúcs számított 1,348 eV, kísérleti 1,347 eV						
3	6_{33}	5_{24}	4689,9	313,9	1,345	41
3	5_{32}	4_{23}	4594,3	226,3	1,346	18
3	4_{31}	3_{22}	4514,5	155,2	1,347 [*]	60
3	5_{33}	4_{22}	4594,3	238,0	1,348	40
3	4_{32}	3_{21}	4514,5	159,7	1,348	18
3	3_{30}	2_{21}	4450,7	101,2	1,349	19
3	3_{31}	2_{20}	4450,7	102,2	1,349 [*]	56
r csúcs számított 1,329 eV, kísérleti 1,328 eV						
4	4_{13}	4_{22}	4772,6	238,0	1,326 [*]	67
4	3_{13}	4_{04}	4694,3	167,6	1,327 [*]	62
4	5_{14}	5_{23}	4856,9	336,9	1,327	20
4	1_{11}	2_{20}	4619,3	102,2	1,328	24
4	5_{15}	5_{24}	4829,6	313,9	1,328 [*]	28
4	4_{14}	5_{05}	4754,4	245,7	1,329	20
4	6_{15}	6_{24}	4958,2	455,1	1,330 [*]	40
4	2_{11}	3_{22}	4654,8	155,2	1,330	31
4	5_{15}	6_{06}	4829,6	337,5	1,331 [*]	48
s csúcs számított 1,315 eV, kísérleti 1,316 eV						
4	5_{15}	4_{04}	4829,6	167,6	1,310 [*]	76
4	4_{14}	3_{03}	4754,4	103,2	1,311	24
4	3_{13}	2_{02}	4694,3	52,9	1,312 [*]	55
4	4_{13}	4_{04}	4772,6	167,6	1,317 [*]	39

3. táblázat folytatása

v_2^1 (a)	$N_{K_a K_C}^I$ (a) ← $N_{K_a K_C}^{II}$ (b)	E' (c)	E'' (d)	Vonalpozíció (e)	Intenzitás (f)	
s csúcs számított 1,315 eV, kísérleti 1,316 eV						
4	3_{12}	3_{03}	4705,2	103,2	1,317	18
4	2_{11}	2_{02}	4654,8	52,9	1,317	53
t csúcs számított 1,290 eV, kísérleti 1,290 eV						
3	6_{42}	5_{33}	5213,9	379,9	1,289	27
3	5_{42}	4_{31}	5117,6	288,9	1,289	38
3	4_{40}	3_{31}	5037,2	214,2	1,290	48
3	4_{41}	3_{30}	5037,2	214,3	1,290	16
u csúcs számított 1,263 eV, kísérleti 1,262 eV						
4	4_{22}	4_{31}	5344,8	288,9	1,261	18
4	5_{24}	5_{33}	5426,3	379,9	1,262	18
4	2_{20}	3_{31}	5234,0	214,2	1,266	26
v csúcs számított 1,238 eV, kísérleti 1,238 eV						
5	3_{03}	3_{12}	5402,5	130,7	1,234	20
4	6_{24}	5_{15}	5516,7	246,6	1,234*	47
5	4_{04}	4_{13}	5467,2	207,8	1,236*	60
4	5_{23}	4_{14}	5423,2	169,7	1,237	17
5	5_{05}	5_{14}	5548,7	301,5	1,237	15
5	2_{02}	3_{13}	5354,3	107,3	1,237*	37
5	6_{06}	6_{15}	5647,3	409,9	1,239	27
4	4_{22}	3_{13}	5344,8	107,3	1,239*	47
4	7_{26}	6_{15}	5635,4	409,9	1,240	16
v' csúcs számított ⁹ 1,211 eV, kísérleti 1,216 eV						
4	4_{31}	5_{42}	5931,3	459,7	1,209	9
v'' csúcs kísérleti 1,194 eV						

3. táblázat folytatása

$v_2^i(a)$	$N_{K_a K_C}^i(a) \leftarrow N_{K_a K_C}^{ii}(b)$	$E^i(c)$	$E^{ii}(d)$	Vonalpozíció ^(e)	Intenzitás ^(f)	
w csúcs számított ^g 1,171 eV, kísérleti 1,169 eV						
4	6_{33}	5_{24}	6107,5	313,9	1,170	23
4	4_{31}	3_{22}	5931,3	155,2	1,172	33
4	5_{33}	4_{22}	6011,3	238,0	1,172	22
4	3_{31}	2_{20}	5867,1	102,2	1,173	31
x csúcs számított 1,158 eV						
5	4_{13}	4_{22}	6148,5	238,0	1,155	36
5	3_{13}	4_{04}	6068,2	167,6	1,156	33
5	5_{15}	5_{24}	6204,0	313,9	1,158	16
5	6_{15}	6_{24}	6336,9	455,1	1,159	21
5	2_{11}	3_{22}	6029,1	155,2	1,160	17
5	5_{15}	6_{06}	6204,0	337,5	1,161	25
y csúcs számított ^g 1,143 eV, kísérleti 1,146 eV						
5	3_{13}	2_{02}	6068,2	52,9	1,142	29
5	4_{13}	4_{04}	6148,5	167,6	1,146	20
5	2_{11}	2_{02}	6029,1	52,9	1,147	28
z csúcs számított ^g 1,104 eV, kísérleti 1,113 eV						
4	6_{42}	5_{33}	6704,8	379,9	1,104	13
4	5_{42}	4_{31}	6608,2	288,9	1,104	18
4	4_{40}	3_{31}	6527,6	214,2	1,105	23
z' csúcs számított ^g 1,082 eV, kísérleti 1,091 eV						
5	4_{22}	4_{31}	6801,1	288,9	1,080	8
5	5_{24}	5_{33}	6883,6	379,9	1,082	9
5	2_{20}	3_{31}	6690,2	214,2	1,085	12

3. táblázat folytatása

$v_2^{(a)}$	$N_{K_a K_C}^{(a)} \leftarrow N_{K_a K_C}^{(b)}$	$E^{(c)}$	$E^{(d)}$	Vonalpozíció ^(e)	Intenzitás ^(f)
aa csúcs számított ^g 1,059 eV, kísérleti 1,063 eV					
6	4 ₀₄ 4 ₁₃	6905,5	207,8	1,057	28
5	4 ₂₂ 3 ₁₃	6801,1	107,3	1,058	22
6	2 ₀₂ 3 ₁₃	6791,5	107,3	1,059	17
5	5 ₂₄ 4 ₁₃	6883,6	207,8	1,060	14
aa' csúcs kísérleti 1,030 eV					
aa'' csúcs számított 1,014 eV					
5	3 ₃₁ 4 ₄₀	7407,7	367,0	1,015	6
bb csúcs számított 0,970 eV, kísérleti 0,972 eV					
6	4 ₁₃ 4 ₂₂	7667,3	238,0	0,967	15
6	3 ₁₃ 4 ₀₄	7585,7	167,6	0,968	14
6	5 ₁₅ 6 ₀₆	7721,8	337,5	0,972	10
bb' csúcs számított 0,903 eV					
5	6 ₄₂ 5 ₃₃	8329,7	379,9	0,902	5
5	5 ₄₂ 4 ₃₁	8233,1	288,9	0,903	7
5	4 ₄₀ 3 ₃₁	8152,5	214,2	0,904	9
bb'' csúcs számított 0,884 eV, kísérleti 0,885 eV					
6	4 ₂₂ 4 ₃₁	8405,4	288,9	0,882 [*]	3
6	5 ₂₄ 5 ₃₃	8488,6	379,9	0,883	3
6	2 ₂₀ 3 ₃₁	8294,6	214,2	0,886	5
cc csúcs számított 0,861 eV, kísérleti 0,859 eV					
7	2 ₀₂ 2 ₁₁	8385,2	71,7	0,857	9
6	4 ₂₂ 3 ₁₃	8405,4	107,3	0,859 [*]	9
7	4 ₀₄ 4 ₁₃	8499,9	207,8	0,860 [*]	12
7	2 ₀₂ 3 ₁₃	8385,2	107,3	0,862	7

^aA $\text{CH}_2 \tilde{X}^3\text{B}_1$ állapotában vett deformációs rezgési kvantumszám és forgási kvantumszámok.

^bA $\text{CH}_2 \tilde{X}^2\text{B}_1$ állapotának forgási kvantumszámjai. E táblázat mindegyik átmenete a rezgésmentes ($v_2 = 0$) szintről indul.

^cA $\text{CH}_2 \tilde{X}^3\text{B}_1$ állapotának energiája cm^{-1} egységben, a félmerev deformátor modellel számítva.

^dA $\text{CH}_2 \tilde{X}^2\text{B}_1$ energiái cm^{-1} egységben, a félmerev deformátor modellel számítva.

^eA spektrumvonal számított helyzete (ld. (1) egyenletet) eV egységben. A csillaggal jelölt vonalakat a 2. táblázatban megadott adatokkal együtt használtuk a $\text{CH}_2 \tilde{X}^3\text{B}_1$ állapotának $V(\rho)$ és $R(\rho)$ paraméterei meghatározásában.

^fRelatív intenzitások (ld. (6) egyenletet) a triplett rendszer legerősebb vonalához viszonyítva, amelynek önkényes intenzitása 100 egység. Ez a $5_{15} (v_2 = 3) \leftarrow 4_{04}$ vonal, amelynek számított pozíciója 1,466 eV, éppen a szingulett sávrendszer sokkal intenzívebb 0-0 sávja alatt.

^gA kísérleti és szimulált spektrumok között a v' csúcstól az aa'' csúcsig eltérések vannak (ld. a szöveget), a kísérleti spektrumcsúcsok hozzárendelése ebben a tartományban bizonytalan.

Az optimalizációban meghatározott egyéb tényezők

A megfigyelt spektrumhoz közelítendő szimulált spektrum optimalizációjában nem csupán a fentiekben részletezett potenciálfüggvényeket és kötéshoszszakat sikerült meghatározni, de a következő tényezőket is.

A szingulett és triplett állapotú sávok origója a CH_2^- alapállapotához képest az alábbiak adódott:

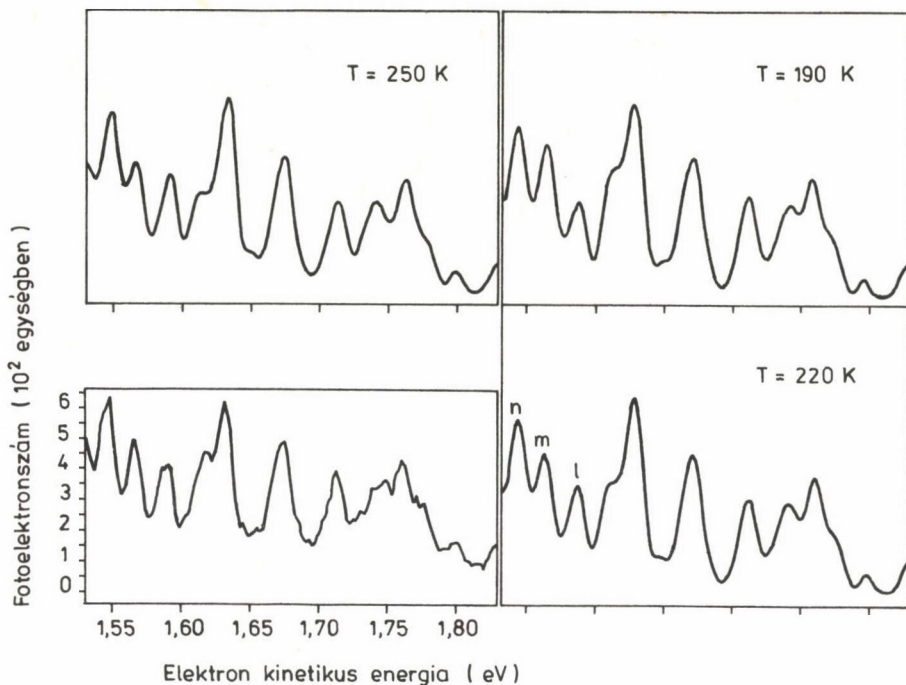
$$T_0(\tilde{a}^1\text{A}_1 \leftarrow \tilde{X}^2\text{B}_1) = 8410 \text{ cm}^{-1}, \text{ továbbá}$$

$$T_0(\tilde{X}^3\text{B}_1 \leftarrow X^2\text{B}_1) = 5260 \text{ cm}^{-1}.$$

A fenti értékekből sikerült levezetni, hogy a szingulett-triplett felhasadás 3150 cm^{-1} , 35 cm^{-1} bizonytalansággal (a korábbi becslés, a lézer-mágneses rezonanciaspektrumok alapján $3165 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ volt).

Meghatároztuk az $\tilde{a}^1\text{A}_1 \leftarrow \tilde{X}^2\text{B}_1$ és $\tilde{X}^3\text{B}_1 \leftarrow \tilde{X}^2\text{B}_1$ rendszerek elektron átmeneti momentumainak hányadosát is, amely

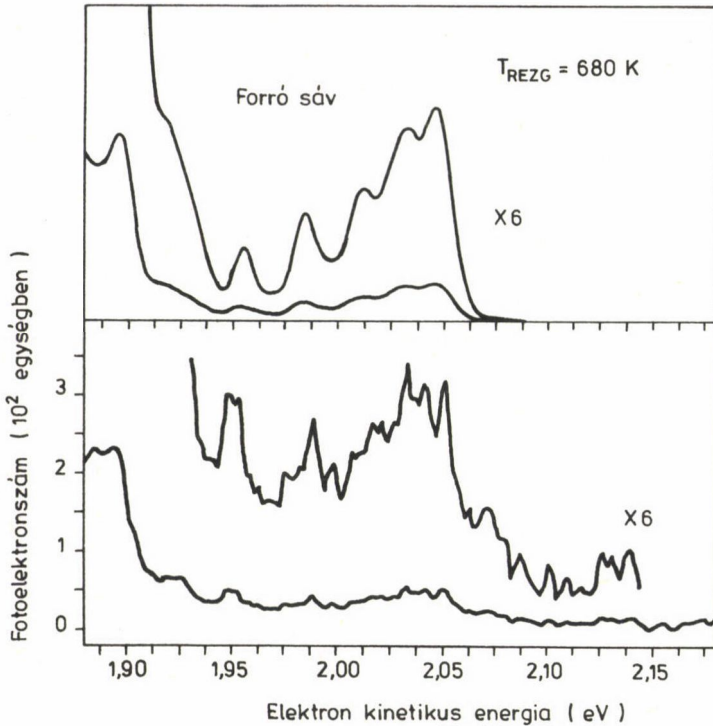
$$X(\tilde{a} \leftarrow \tilde{X}) / X(\tilde{X} \leftarrow \tilde{X}) = 0,60.$$



12. ábra

Azt találtuk ezenkívül, hogy a CH_2^- gyökion forgási hőmérséklete 220 K, míg a $v_2 = 1$ rezgési állapot rezgési hőmérséklete 680 K. A továbbiakban, a szimulált és kísérleti spektrumok összehasonlítását követően, tárgyalni fogjuk ezeket az eredményeket és azt a módot, ahogy ezekhez eljutottunk.

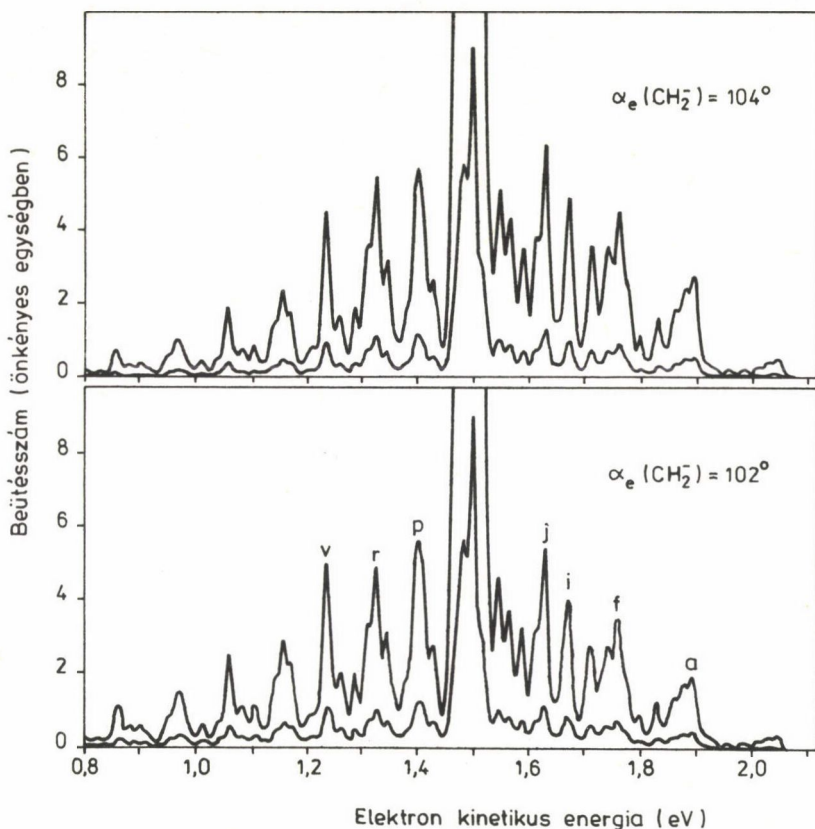
A 8. ábra mutatja be a fenti paraméterekkel szimulált foto-neutralizációs spektrumot. A 3. táblázatban soroltuk fel mindegyik szimulált jellemző spektrumrészletben a kb. hat legintenzívebb vonalat, a teljes szimulált spektrum több mint 70 000 vonalból áll, és így nem lenne praktikus az összes vonal táblázatos felsorolása. A 9. ábra mutatja be egymás mellett a megfigyelt és a szimulált spektrumokat. Világos, hogy 1,2 eV-nál nagyobb elektronenergiákra a szimuláció igen jó, akár a vonalak frekvenciáját, akár relatív intenzitásukat tekintjük. A szingulett 0-0 sáv alakja azonban nem egészen megfelelő, úgy gondoljuk, hogy ez annak tulajdonítható, hogy a kiváltott elektron szingulett állapotba való ionizáció esetén nem rendelkezik tiszta s hullámállapottal. Ezért a c-típusú forgási kiválasztási szabályok



13. ábra

alkalmazása erre a sávra túlegyszerűsítés, a valóságban más forgási átmenetek is jelentkeznek, amelyeket a jelen modell feltételezés nem vesz figyelembe. Azok a különbségek, amelyek a 0,8–1,2 eV tartományban megfigyelhetők, leginkább annak tulajdoníthatók, hogy a szingulett és triplett metilén-gyök vegyértékrezgési állapotait elhanyagoltuk. A két legfontosabb elhanyagolt spektrális komponens, amelyek tehát a szimulációban nem mutatkoznak, a 10. ábrán láthatjuk.

A 11. ábrán tüntettük fel a potenciális energia görbéket és néhány léptékhelyesen berajzolt átmenet is látható az ábrán. Ennek a spektrumnak az alapján meg lehet rajzolni a triplett CH_2 forgási-deformációs energiasémáját egy 1 eV-nál szélesebb tartományban, egészen olyan szintekig, amelyek messze a linearizációs potenciálgát felett vannak. A legalacsonyabban fekvő szintnek (amelyre $v_2 = 0$) hajlott molekulára jellemző forgási szerkezete van, míg a legfőbb szintek rotációs szerkezete lineáris molekulákra jellemző. Azokra



14. ábra

a szintekre viszont, amelyek esetében $v_2 = 1, 2$ és 3 a rotációs szerkezet az előbbi két határeset között van, és a kvázilineáris molekulákra jellemző.

A hőmérsékletváltoztatás hatása igen érdekes, ezt mutatja be a 12. ábra, arra a spektrumtartományra, amelyben az "e"-től "n" betűig jelölt sávok találhatóak. Különösen figyelemre méltó a hőmérséklet hatása az "m" betűvel jelölt csúcs relatív intenzitására. Ez mintegy a spektrum "hőmérője". A 3. táblázat tanulmányozása erre magyarázatot nyújt, ez a csúcs főképpen olyan átmenetektől áll, amelyek a CH_2^- nagyon mélyen fekvő állapotairól indulnak, emiatt hűtéskor az "m" jelű csúcs a környezetében levőkhöz képest sokkal intenzívebbé válik. Legjobb szimulációnk kb. 220 K forgási hőmérsékletnek felel meg. A 13. ábra annak a forró sávnak (hot band) a szimulációját mutatja be, amelyben a $\text{CH}_2^- v_2 = 1$ állapotáról a tripllett $\text{CH}_2^- v_2 = 0$ állapotára tör-

4. táblázat

A főbb spektrumok relatív intenzitása

Csúcs	Kísérleti	Intenzitás		
		Számított		
		$\alpha_e(\text{CH}_2^-) = 102^0$	103^0	104^0
a	1,0	1,0	1,0	1,0
f	1,7	1,8	1,7	1,6
i	1,9	2,0	1,9	1,8
j	2,3	2,8	2,5	2,3
p	2,2	2,9	2,4	2,1
r	2,1	2,5	2,1	2,0
v	1,9	2,6	2,0	1,6

ténő átmenetek vesznek részt. Ennek a sávnak az intenzitása akkor szimulálható élethűen, ha a $\text{CH}_2^- \nu_2 = 1$ szintjére a rezgési hőmérsékletet 680 K-nak vesszük.

Ezekon kívül van még egy fontos információ, amelyet a foto-neutralizációs spektrumból leszármaztathatunk, éspedig a CH_2^- gyökion egyensúlyi kötésszöge. A tripllett sávrendszer intenzitás-eloszlása kritikusan függ ettől a szög-től. A 14. ábra és a 4. táblázat mutatja be ezt a hatást a 102^0 – 104^0 szög-tartományban. Nyilvánvaló, hogy a megfigyelt intenzitás eloszlást a 103^0 -os szögérték mellett tudjuk a leghelyesebben szimulálni.

ÖSSZEFOGLALÁS

A CH_2^- gyökion fotoelektron (foto-neutralizációs) spektrumát nemrégiben vettük fél argonion-lézer (Ar^+) és hűtött CH_2^- molekulanyaláb felhasználásával. Ebben az előadásban arról van szó, hogyan szimulálható a félmerev deformációs oszcillátor (semirigid bender) modell segítségével ez a spektrum, és hogyan számíthatók ki a CH_2 gyökmolekula és a CH_2^- ionmolekula megfelelő energiaszintjei. E szimulációs számítások révén meg tudtuk határozni a tripllett állapotú CH_2 forgási-deformációs energiaszintjeit egy több mint 1 eV terjedelmű energiatartományban. Ugyancsak sikerült meghatározni a CH_2 szingulett-tripllett felhasadását is.

SUMMARY

The photodetachment spectrum of CH_2^- has recently been obtained using an Argon ion laser and a cooled beam of $^2\text{CH}_2^-$. This talk is about how we have been able to simulate this spectrum using the semirigid bender model to calculate the relevant energy levels of CH_2 and CH_2^- . As a result of this simulation we have been able to determine the rotation-bending energy levels of triplet state CH_2 over an energy range of more than 1 eV. We have also determined the singlet-triplet splitting in CH_2 from the spectrum and the electron affinity of CH_2 .

IRODALOM

1. P. R. Bunker, Kémiai Közlemények 62, 85 (1984).
2. D. G. Leopold, K. K. Murray, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger, J. Chem. Phys., Nov. 15, 1985.
3. P. R. Bunker, T. J. Sears, J. Chem. Phys., Nov. 15, 1985.

Fordította: Nemes László

ALKÁN DEHIDROCIKLIZÁCIÓ ÉS ALKIL-CIKLOPENTÁN KONVERZIÓ
13,8 bar (200 psi) NYOMÁSON Pt-Al₂O₃ KATALIZÁTOROKON*

RITA H. HARDY, BURTRON H. DAVIS

(Kentucky Center for Energy Research Laboratory, University of Louisville,
P.O.Box 13015 Lexington, Kentucky 40512, USA)

Érkezett: 1986. január 13-án

Az alkánok átalakulása aromásokká első pillantásra egyszerű reakciónak tűnik. A gyakorlatban ez a várakozás nem teljesül [1]. E reakció korábbi elnevezései — dehidrociklizáció, ami gyűrűzárással követett ciklizációra utal, vagy ciklodehidrogénezés, mai dehidrogénezéssel követett ciklizációra utal — olyan vitára mutatnak, amit még a mai napig se sikerült egyértelműen eldönteni. A reakciónak az 1930-as években történt felfedezése óta tökéletesített analitikai eszközökkel olyan eredményeket nyertek, amelyek különböző nézetekre vezettek a ciklizációs lépést illetően: tekintet nélkül a mechanizmus részleteire, öt, hat vagy ettől eltérő számú szénatomot tartalmaz-e az elsődlegesen képződő gyűrű. Pines ¹⁴C nyomjelzőkkel végzett vizsgálatai alapján arra következtetett, hogy valamennyi lehetséges tagszámú gyűrű képződik és mindegyik gyűrűméretnek a viszonylagos szerepe változik a katalizátor életkorával, függ a katalizátortól, sőt a katalizátor hordozójától is [2]. Az ő elképzelése szerint az n-oktán dehidrociklizációjának köztitermékei valamennyi gyűrűméretet magukba foglalják a ciklopropántól a ciklooktánig; másodlagos gyűrűbővülés, ill. gyűrűszűkülés vezetne aromás végtermékekhez. Kazanszki szintén hangsúlyozta az elsődleges termék gyűrűméretének függését a katalizátortól; úgy tűnik, a fémkatalizátorokon az öttagú gyűrűk képződésében hitt [3, 4], oxidkatalizátorokon viszont a hattagúakban [5]. Gault és mtsai (pl. [6]) bizonyítékot találtak a hattagú gyűrű közvetlen képződésére, de jelezték, hogy más tagszámú gyűrűk is képződhetnek. Mások [7] arra következtettek, hogy az aromások legalább 80%-a valamennyi katali-

*B. H. Davis előadása az MTA Katalízis Munkabizottság szervezésében 1985. május 17-én.

zátoron közvetlen hatos gyűrűzárással keletkezik; az ezen felül talált kisebb mennyiségű termékekért a ciklizáció előtti vagy alatti izomerizáció a felelős.

A fenti eredmények többségét 1 bar vagy ennél is alacsonyabb nyomáson nyerték, a benzinreformálást viszont 3, 5...26 bar nyomástartományban végzik. Ezeknél a gyakorlatban fontosabb nyomásoknál sokkal kevesebb mechanizmusvizsgálatot végeztek. Callender és mtsai [8] másokkal együtt azt a nézetet képviselik, hogy tipikus reformálási körülmények között a kizárólag a platinafunkcióval katalizált gyűrűzárás elsősorban öttagú gyűrű képződéséhez vezet, ami gyűrűbővülést szenved ezután. Csicsery és Burnett [10] olyan adatokat közölt, amelyek azt mutatták, hogy az izomerizáció egy Pt-SiO₂ katalizátoron 18,6 bar nyomáson valószínűleg öttagú gyűrűs köztitermék képződésén, majd hidrogenolízisén keresztül játszódik le, de az aromázálás fő reakcióútja nem öttagú gyűrűs köztitermékeken keresztül játszódott le. A 13,8 bar nyomáson Pt- és Pt-Sn-Al₂O₃ katalizátoron kapott aromásösszetétel összhangban volt a hattagú gyűrű közvetlen képződésével [7, 9, 11]. Jelen cikkben egy alkán és egy alkil-ciklopentán versengő átalakulásának eredményeit ismertetjük; katalizátorként nem savas alumínium-oxid hordozós Pt-t használtunk, 13,8 bar (200 psi) nyomáson.

Kísérleti rész

A nem savas alumínium-oxid hordozót kálium-aluminát oldatból csaptuk le szén-dioxid átbuborékolatásával az oldaton. A csapadékot 120 °C-on szárítottuk és 550 °C-on levegőben kalcináltuk. Az alumínium-oxidot vizes hidrogén-kloroplatinát oldattal impregnáltuk, pórustelítéssel módszerrel. Hidrogénben, 500 °C-on végzett redukció után a katalizátort kb. 1 M-os ammónium-hidroxid oldattal mostuk az impregnálás során rákerült sósav eltávolítása végett. Ezt a katalizátort hasonló eljárással készítettük, mint amit egy előző közleményünkben leírtunk [7]; ez azonban egy másik katalizátoradag volt, mint amit előző, 13,8 bar-os kísérleteinkben használtunk [11]. Ebben a cikkben a korábbi vizsgálatainkban használt katalizátort Pt-10-nek, a most készítettet Pt-11-nek nevezzük.

A katalizátort rozsdamentes acélból készült átáramlásos reaktorba helyeztük. Használat előtt a katalizátort in situ 500 °C-on 18 órán át hidrogénáramban redukáltuk. Óránként vettünk folyadékmintát egy hétórás kísérletben. A reakciótermékek elemzésére DB-5 kapilláris gázkromatográfiás oszlop szolgált (30 m hosszú, 0,25 mm belső átmérőjű).

1. táblázat

Orto-xilol konverziója Pt-10 katalizátoron 27,6 bar nyomáson, 482 °C-on (szénhidrogén:hidrogén = 1:9, folyadékra számított térssebesség, kb. 1,0 h⁻¹)

Kísérlet hossza, óra	Minta sorszám	Termékek, mól %							
		Benzol	Toluol	OX	EtBz MX, PX ^a	1,2-DiMeCyC ₆ ^b cis- transz-	C ₈ ^c	C ₈ ^d	
3	3	0,2	9,4	89,5	0,3	nyom.	0,4	0,4	0,4
6,75	7	nyom.	10,0	80,6	1,0	1,3	4,2	3,3	20,2

^aA gázkromatográfiás csúcs etilbenzolt (EtBz), meta-xilolt (MX) és para-xilolt (PX) tartalmaz.

^b1,2-dimetil ciklohexánok.

^cIzooktánok és n-oktán elegye.

^dAz izo-oktánoknál alacsonyabb forráspontú folyékony termékek.

Eredmények és értékelésük

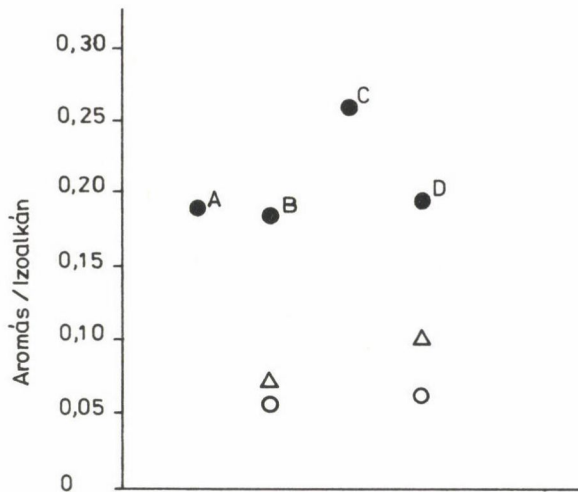
Pt-10-en o-xilolt és hidrogént reagáltattunk; az eredményeket az 1. táblázat mutatja. Figyeljük meg, hogy bár a xilol 10%-a toluollá demetileződik, az o-xilol kevesebb mint 1%-a izomerizálódik más C₈ aromás izomerré. Így a nem savas alumínium-oxid hordozóra felvitt Pt-10 katalizátoron nyert aromások elsődleges dehidrociklizációs terméket kell hogy reprezentáljanak.

Ezzel egyezően, a Pt-10-en keletkezett aromások többsége olyan vegyületekből állt, amilyeneket közvetlen hatos gyűrűzárás esetében lehet várni (2. táblázat). Olyan körülmények között, amikor savas Pt-Al₂O₃ katalizátor az egyensúlyhoz közel álló összetételű C₈ aromás frakciót termelt; ezek közül 46% volt a m plusz p-xilol együttes mennyisége, jóllehet ezek a termékek közvetlen hatás gyűrűzárás során nem keletkezhetnek. A Pt-10 és a (4:1 mól-arányú) Pt-Sn a direkt C₆-ciklizációnak megfelelő termékeket adott. Pl. a 4:1 mól-arányú Pt-Sn katalizátoron a C₈-aromásoknak csak mintegy 5%-a olyan termék (m-X és p-X), ami nem keletkezhet közvetlen gyűrűzárással; a két másik, megengedett izomer közel azonos arányban keletkezik. Ha a Pt:Sn mól-aránya 1:4, a meg nem engedett izomerek aránya még mindig kevés, azonban a két megengedett termék (EB és o-X) aránya 1:2 = EB :o-X a 4:1 Pt-Sn-nel nyert 1:1 arány helyett. Ezek a C₈-aromás eloszlások hasonlóak a légköri nyomáson kapottakhoz.

2. táblázat

Aromás termékek n-oktán dehidrociklizációjánál

Katalizátor és a hordozó típusa	Össz-nyomás, bar	C ₈ aromások, mól %			
		EtBz	PX	MX	OX
Pt--savas	3,45	24	16	30	30
Pt--nem savas	13,8	60			40
Rh-Sn nem savas	27,6	33	1,3	3,0	64
Pt-Sn (1:4 mólarány) nem savas	13,8	32	2,2	5,5	61
Pt-Sn (4:1 mólarány) nem savas	13,8	50	1	4	45

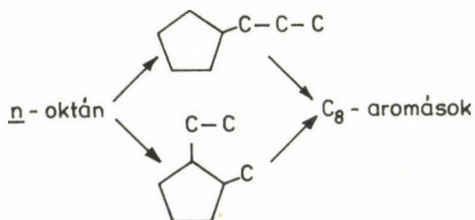


1. ábra. Aromás szelektivitás (A) n-heptán, (B) n-heptán plusz n-propil-ciklopentán, (C) n-oktán, (D) n-heptán plusz 1-metil-2-etil-ciklopentán reaktáns esetében, 480 °C-on és 13,8 bar nyomáson. (Töltött körök az aromás/izoalkán arányt jelentik alkánok átalakulásánál, üres körök ugyanezt alkil-ciklopentánnál, beleértve az n-oktán terméket is; a Δ jelnél a n-alkán terméket nem vettük figyelembe)

Sajnos, az említett vizsgálatok után a Pt-10 elfogyott és további vizsgálatokhoz egy új katalizátoradagot kellett készíteni. Ezért nem savas alumínium-oxidot állítottunk elő a Kísérleti részben említett módon. Azonban, amint a most következő eredmények mutatják, ez a katalizátor más volt, mint az addig használt Pt-10. Ezek az eredmények azonkívül, hogy bepillantást engednek a dehidrociklizáció mechanizmusába, hangsúlyozzák azokat a nehézségeket, amelyek hasonló tulajdonságú nem savas Pt-Al₂O₃ katalizátor készítésével járnak, valamint azt, hogy számos különböző esetet kell figyelembe venni, amíg eljutunk egy dehidrociklizációs mechanizmushoz.

Egy tiszta n-alkán és egy n-alkán plusz alkil-ciklopentán elegy átalakulásánál nyert adatokat a 3. táblázat mutatja. Ezen adatok közül tekintsük elsőként az aromás/izoalkán arányt. Az 1. ábra adatai egyértelműen mutatják, hogy ez az arány kisebb az alkil-ciklopentánok átalakulásánál, mint a normál alkánokénál; ezenkívül hasonló arányok mutatkoznak a n-heptánból levezethető termékekre nézve akár egyedül reagál, akár alkil-ciklopentánnal keverve. Így a n-heptán konverziójának szelektivitása kísérletről kísérletre reprodukálható, amely kísérletekben ugyanazon katalizátoradagból különböző beméréseket redukáltunk és használtunk minden egyes kísérlethez. Úgyszintén, ahogyan az várható, az n-oktán aromatiszálása valamivel szelektívebb, mint a n-heptáné.

Egyesek azt posztulálták [8], hogy az aromásokhoz vezető dehidrociklizáció ciklopentán köztiterméken keresztül játszódik le, pl.:



Ha ez lenne az aromások keletkezésének fő reakcióútja, a C₈-aromások/C₈-izoalkánok aránya az alkil-ciklopentán átalakulásánál olyan nagy vagy nagyobb kellene hogy legyen, mint a n-heptán vagy a n-oktán egyedül történő átalakulásakor. Ez a következtetés abból a tényből ered, hogy az alkil-ciklopentán átalakulásakor a javasolt ciklopentán-gyűrűs szerkezet már kialakult, ezért olyan gyorsan vagy még gyorsabban alakulhat át aromássá, mint amikor először ennek kell keletkeznie a n-alkánból. Az 1. ábra adatai tisztán mutatják, hogy a valóságban nem ez a helyzet. A n-propil-ciklopentán vagy az

3. táblázat

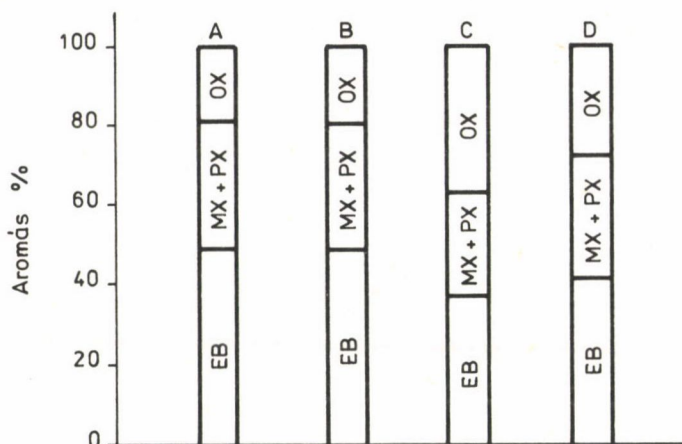
n-Alkán és n-alkán plusz alkil-ciklopentán elegyek átalakulásánál nyert termékösszetétel nem savas Pt/Al₂O₃ katalizátoron (Pt-11)

Vegyület a reagált anyagban	Kísérlet sorszáma Reagens	40-5 <u>n</u> -heptán		41-5 <u>n</u> -heptán + 15% <u>n</u> -propil-ciklopentán		42-4 <u>n</u> -oktán		43-5 <u>n</u> -heptán + 8% 1-metil-2-etil-ciklopentán	
		3-metil-hexán		7,83	49 ^a	3,79	50 ^a	---	---
2,3-dimetil-pentán		1,67	10	0,74	9,8	---	---	0,71	11
3-etil-epntán		1,83	12	0,89	12	---	---	0,73	11
2-metil-hexán		4,66		2,13		---	---	1,78	28
Összesen		16,0		7,55		---	---	6,47	
<u>n</u> -oktán		---		3,61	33 ^a	---	---	2,81	46 ^a
4-metil-heptán		---		4,54	42	2,88 ^C	28 ^a	1,30	21
3,4-dimetil-hexán		---		---	---	-c	-c	0,50	8,2
2-metil-3-etil-pentán		---		0,33	3,0	0,69	6,5	0,61	10
3-etil-hexán+3-metil-heptán		---		2,36	22	3,72	35	0,88	14
2-metil-heptán		---		---	---	2,93	28	---	
2,4-dimetil-hexán		---		---	---	0,40		---	
Összesen		ca. 0		10,8		10,6		6,10	
Benzol		0,04		0,01		0,02		0,0	
Toluol		3,53		1,72		0,12		1,61	
<u>o</u> -xilol		0,14	19 ^a	0,16	19 ^a	1,37	27 ^a	0,20	36 ^a
<u>m</u> + <u>p</u> -xilol		0,23	31	0,28	34	1,60	32	0,16	29
etil-benzol		0,37	50	0,39	47	2,03	41	0,19	35
Összes C ₈ -aromás		0,74		0,83		5,00		0,55	
Összes aromás		4,31		2,56		5,14		2,16	
1-metil-2-etil-ciklopentán		---		0,61		2,39		1,92	
<u>n</u> -propil-ciklopentán		---		1,42		1,18		0,11	

^aA megfelelő szénszámú vegyületek százalékában kifejezve.

^bKimutatási határ alatt.

^cA 4-metil-heptántól nem válik szét.



2. ábra. A C₈-aromások összetétele (A) n-heptán, (B) n-heptán plusz n-propil-ciklopentán, (C) n-heptán plusz 1-metil-2-etil-ciklopentán és (D) n-oktán átalakulása esetén

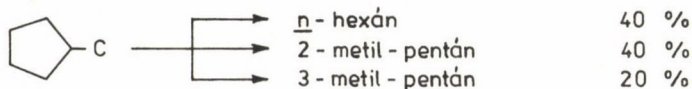
1-metil-2-etil-ciklopentán aromássá átalakult hányada mindössze 6–7%-a annak, ami — feltehetően gyűrűhidrogenolízis útján — alkánná alakult (és ez a szám csak kissé nagyobb, ha a C₈ alkánok mennyiségét a n-oktán leszámításával korrigáljuk (1. ábra, Δ szimbólum). Csicsery és Burnett 2,5 térfogat% 1,3-dimetil-ciklopentánt kevert 4:1 arányú n-heptán–m-xilol elegyhez és Pt-SiO₂ katalizátoron reagáltatta a mieinkhez hasonló körülmények között. Az 1,3-dimetil-ciklopentánban ¹⁴C nyomjelző volt jelen, és ezzel sikerült igazolni, hogy az alkil-ciklopentán reaktánsnak csak 13,6%-a alakult át toluollá, a többi 86,4% 2-metil-hexánt, 3-metil-hexánt és 2,4-dimetil-pentánt adott 2:2:1 arányban, amely arány jellemző az 1,3-dimetil-ciklopentán nem szelektív hidrogenolízisére. Így tehát adataink egyeznek Csicsery és Burnett eredményeivel és azt mutatják, hogy az alkil-ciklopentán gyűrűfelnyláshoz vezető hidrogenolízise legalább tízszer gyorsabb, mint átalakulása aromássá, ha az aromás valóban közvetlenül alkil-ciklopentánból keletkezik a nem savas katalizátoron, nem pedig a gyűrűfelnylás termékeinek másodlagos közvetlen gyűrűzárása útján.

Az előzőeket kell figyelembe venni, ha meg akarjuk állapítani a maximális mennyiségű aromást, ami az alkil-ciklopentánok konverziójánál keletkezik. Tekintsük a tiszta n-heptánnal végzett kísérletet (40-5 kísérlet). A 40-5 kísérlet analízise a 3. táblázatban azt mutatja, hogy bár C₈-alkánok

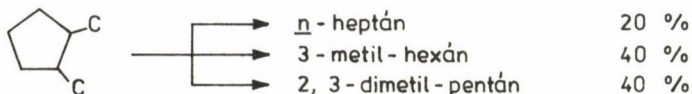
nem keletkeztek kimutatható mennyiségben, kis mennyiségű C_8 -aromás keletkezett n -heptánból. Ilyen szénszámnövekedéses reakciót nemrég Co, Ni, ill. Pt katalizátoron leírtak [12, 13]. A C_8 aromás/izoheptán arány a 40-5 mintában 0,044. Ha feltételezzük, hogy ez a 0,044-es arány szintén érvényes a n -heptán konverziójára a 41-5 és a 43-5 kísérletben is, amikor C_8 -alkilciklopentánok is jelen voltak, akkor a C_8 -aromások 40–50%-a e két kísérletben a n -heptánból származhatott, nem pedig a hozzáadott alkil-ciklopentánból. Az aromás összetétel (2. ábra) nem zárja ki a n -heptán hozzájárulását a C_8 -aromásokhoz, amikor egy C_8 -alkil-ciklopentán szintén jelen volt a reaktánsok között. Dobrovolszky és mtsai [14] leírták a C_8 -aromások eloszlását számos Pt-katalizátor esetén, amikor n -heptánt reagáltattak impulzus reaktorban. Hasonló aromás eloszlást találtak akár nitrogén, akár hidrogén vivőgázban 450 vagy 500 °C-on. Az n -heptán konverziójánál ők 1:3:1,4 etil-benzol : ($m + p$)-xilol : o -xilol arányt találtak, míg jelen vizsgálatunkban ez az arány 1:0,62:0,38. Úgy tűnik tehát, hogy az etil-benzolhoz vezető reakcióút kedvezőbbé válik, ha a hidrogénnyomás nő.

Tekintsük most a n -oktán átalakulását (42. kísérlet). E kísérletből származó C_8 -termékek 10,6% izooktánt és 5,14% aromást tartalmaznak, amelyek több mint 97%-a C_8 -aromás. A n -oktánból képződött C_9 -aromások mennyisége jóval kevesebbnek tűnik, mint amennyi C_8 -aromás származott a n -heptánból. Ezenkívül 3,6% olyan vegyület is keletkezett, amelyek retenciós idejük alapján transz-1-metil-2-etil-ciklopentánnal, ill. n -propil-ciklopentánnal voltak azonosíthatók. Ha elfogadjuk azt az álláspontot, hogy az izoalkánok és az aromások az alkil-ciklopentánok gyűrűbővülésével, ill. gyűrűfelnyílásával keletkeznek, arra következtethetünk, hogy az alkil-ciklopentánok szelektívebben alakulnak át aromássokká, ha n -oktánból képződnek, mint azokban a kísérletekben, amikor azokat kész alkil-ciklopentánként adjuk a reakcióelegyhez (41-5 és 43-5 kísérlet). De az alkánokból képződött alkil-ciklopentánok, ha egyszer a gázfázisba deszorbeálódtak, nem különböztethetők meg a reaktánsként hozzáadott vegyületektől. Így különböző szelektivitás csak akkor képzelhető el, ha a n -oktánból keletkező alil-ciklopentán deszorpció nélkül alakul át aromássá.

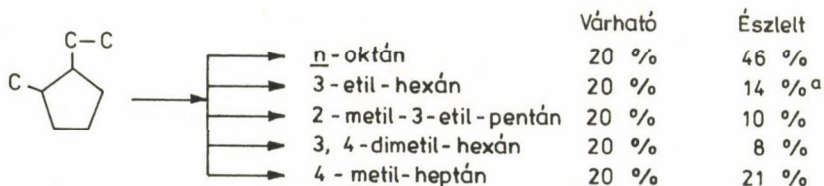
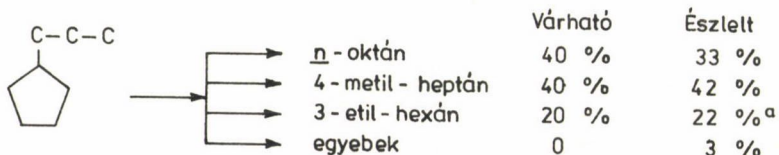
A metil-ciklopentán [15] és a dimetil-ciklopentán [10] nem szelektív hidrogenolízist szenved a II. séma szerint:



illetve



A II. séma figyelmen kívül hagyja a fémkristallitok méretének befolyását, amit pl. a [16—18] hivatkozásban írtak le. Ha a n-propil-ciklopentán és az 1-metil-2-etil-ciklopentán gyűrűje is hasonló szelektivitással szakad, a III. és a IV. sémán bemutatott helyzet áll elő:



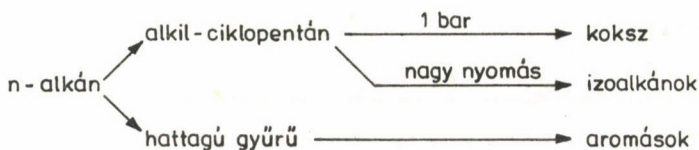
Megjegyzés: ^a A 3-etil-hexán és a 3-metil-heptán nem váltak szét a használt gázkromatográfiás kolonnán.

A III. és a IV. sémában összegyűjtött adatokhoz szükséges termékazonosítás a retenciós időkre épül; így előfordulhat, hogy valamely termék, amelynek jelenléte nem tűnik kézenfekvőnek, szintén hozzájárul a megfigyelt csúcsokhoz (vagy ezek egyikéhez); ez a tény megváltoztathatja az észlelt termékeloszlást. Még ha ez így is lenne, a gyűrűfelnyílás várható és észlelt termékösszetétele között figyelemreméltó az egyezés; a n-propil-ciklopentán termékeire nézve jobb, mint az 1-metil-2-etil-ciklopentánéira. Ezzel a dial-

kil-ciklopentánnal az a helyzet, hogy a n -oktánhoz vezető reakcióút kedvezményezettebbnek tűnik a többi, izo-oktánokhoz vezető utakhoz képest.

A n -alkán reaktánsból képződött n -alkil-ciklopentán és dialkil-ciklopentán arányt nem lehet előre jósolni, az n -alkán konverziótermékeinek viszont emlékeztetniük kell a cikloalkánok hidrogenolízise termékeire, ha ez az út az izoalkánok egyetlen keletkezési útja. Így a n -oktán átalakulásakor képződött izo- C_8 -alkánok összetétele meg kell hogy feleljen a n -propil-ciklopentán és az 1-metil-2-etil-ciklopentán hidrogenolízisekor keletkezett termékek valamilyen kombinációjának. Az eredmények azt mutatják, hogy a helyzet ennél bonyolultabb. Igaz, hogy a várt termékek jelen vannak, de más termékek is keletkeznek. Az n -oktán átalakulásakor az izo- C_8 -alkánok jelentős része 2-metil-heptánból áll. A 3-etil-hexán plusz 3-metil-heptán együttes mennyisége is nagyobb a n -oktán átalakulásakor, mint akár a n -propil-ciklopentán, akár az 1-metil-2-etil-ciklopentán reakciójakor. Úgy tűnik tehát, hogy a n -alkán metil-alkánokká izomerizálódhat egy olyan úton (is), ami különbözik az alkilciklopentán képződését és felnyílását magában foglaló reakciótól. Ezek az izomerek keletkezhetnének savas és fémes kétfunkciós katalitikus mechanizmus útján is, de ha ez lenne az izomerizáció útja, akkor az alkil-ciklopentánok szintén elszoríthatnák a könnyebb kétfunkciós gyűrűbővülési reakciót és az ezt követő dehidrogénezést és így alakulhatnának aromásokká [19]. Ezt nem tapasztaltuk. Az n -heptán átalakulására megjegyezzük, hogy 2-metil-hexán jelentős mennyiségben keletkezett; így az n -heptán átalakulásának termékei hasonlóak az n -oktánéhoz, mivel mindkét esetben keletkeznek olyan metil-alkánok, amelyek nem képződhettek az öttagú gyűrűs köztitermékek hidrogenolízise útján. Legalább két reakcióút látszik lehetségesnek és az adatok egyelőre nem engedik meg, hogy válasszunk közülük. Egyrészt az alkáli mérgezi a Brönsted-savasságot, és katalizátorunk elég alkálit tartalmaz, hogy ez megtörténjen. Az alumínium-oxid azonban Lewis-savassággal is rendelkezik, és nem biztos, hogy ez a savasság teljesen kiküszöbölődött. Ha nem, akkor azok az izoalkánok, amelyek nem képződhettek közvetlenül alkil-ciklopentánok hidrogenolízise útján, Lewis-savas centrumokon végbemenő karbónium-ionos mechanizmussal keletkezhettek. Úgy tűnik, hogy a savval katalizált gyűrűbővülésnek gyorsabban kell lejátszódnia, mint a savval katalizált izomerizációnak, ami pl. n -heptánból 2-metil-hexánt eredményez. Ha ez igaz, ez az út valószínűbbnek látszik, mint a másik lehetőség, vagyis hogy a Gault által [20] nemrég áttekintett fémmel katalizált kötéseletolódásos ("bond shift") izomerizációs mechanizmus lenne felelős ezért az izomerizációért.

Az itt közölt adatok azt is mutatják, hogy nem egyszerű dolog nem savas Pt-alumínium-oxid katalizátort készíteni. A Pt-10 mind az aromásokat eredményező gyűrűzáródást, mind az alkán-izomerizációt katalizálta. Ezzel a katalizátorral azt javasoltuk, hogy kétféle ciklizációs mechanizmus játszódik le, de ezek közül csak az egyik vezet aromásokhoz [21]:



Jelen adataink alátámasztani látszanak a fenti általános sémát; a C_8 -aromások eloszlása azonban világosan nem támasztja alá a hattagú gyűrű közvetlen záródását. Ha ez így is van, a Pt-11-re az alkil-ciklopentánok gyűrűbővülése nem versenyképes a gyűrűhidrogenolízissel. Szüksége van ^{14}C -nel jelzett köztitermék átalakítására jól definiált Pt- Al_2O_3 és Pt- SiO_2 katalizátoron; ilyen vizsgálatok megkezdése folyamatban van.

Köszönetnyilvánítás

E kutatást a Kentucky Energy Cabinet támogatta. A szerzők egyike (B. H. Davis) nagyra értékeli dr. Páál Zoltán vendégszeretetét, aki megszervezte ezen előadást az MTA Izotópintézetében, Budapesten.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az aromás/izoalkán aránnyal definiált szelektivitás nagyobb az aromás-képződés javára a n -alkánok átalakulásánál, mint az alkil-ciklopentánokénál nem savas hordozóra felvitt platina katalizátoron. Az alkil-ciklopentánok legalább tízszer olyan gyorsan hidrogenolizálódnak ugyanolyan szénatomszámú izoalkánokká ezen a katalizátoron, mint amilyen gyorsan aromásokká alakulnak. Az eredmények nem támasztják alá azt az aromatizálódásos mechanizmust, ami öttagú gyűrűs köztitermékeket követelne meg.

SUMMARY

The selectivity, defined as aromatics/isoalkanes, for the formation of aromatics is greater for the conversion of n-alkanes than for the conversion of alkylcyclopentanes with a platinum on nonacidic alumina catalyst. Alkylcyclopentanes undergo hydrogenolysis to isoalkanes with the same carbon number at least ten twenty times faster than they react to form aromatics over this catalyst. The results do not support an aromatization mechanism that includes the formation of five carbon ring intermediates.

I R O D A L O M

1. Z. Paál, P. Tétényi: in "Catalysis" (G. C. Bond, G. Webb, eds), The Royal Society of Chemistry, London, 1982, Vol. 5, pp. 80—126.
2. G. T. Goetschel, H. Pines, J. Org. Chem., 30, 3544 (1965).
3. B. A. Kazanskii, G. V. Isagulyants, M. I. Rozengart, Y. G. Dubinsky, L. I. Kovalenko, Proc. Int. Congr. Catal., 5th, 1972, 1277 (1973).
4. B. A. Kazanskii, A. L. Liberman, G. V. Loza, T. V. Vasina, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 128, 1188 (195).
5. M. I. Rozengart, B. A. Kazanskii, Uspechi Khimii, 40, 715 (1971).
6. V. Amir-Ebrahimi, A. Choplin, P. Parayre, F. G. Gault, Nouveau, J. de Chim., 4, 431 (1980).
7. B. H. Davis, P. B. Venuto, J. Catal., 15, 363 (1969).
8. W. L. Callender, S. G. Brandenberger, W. K. Meerbott, Proc. Congr. Catal., 5th, 1972, 1265 (1973).
9. B. H. Davis, G. A. Westfall, J. Watkins, J. Pezzanite, Jr., J. Catal., 42, 247 (1976).
10. S. M. Csicsery, R. L. Burnett, J. Catal., 8, 75 (1967).
11. B. H. Davis, J. Catal., 42, 376 (1976).
12. A. Sárkány, J. Catal., 89, 14 (1984).
13. Z. Paál, M. Dobrovolszky, P. Tétényi, J. Chem. Soc., Faraday I., 80, 3037 (1984).
14. M. A. Dobrovolszky, Z. Paál, P. Tétényi, Acta Chim. Hung., 119, 95 (1985).
15. S. G. Brandenberger, L. L. Callender, W. K. Meerbott, J. Catal., 42, 282 (1976).
16. F. Luck, J. L. Schmitt, G. Maire, React. Kinet. Catal. Lett., 21, 219 (1982).
17. R. Kramer, H. Zuegg, J. Cata., 80, p. 446 (1983).

18. H. Glassl, K. Hayek, R. Kramer, J. Catal., 68, 397 (1981).
19. A. I. M. Keulemans, H. H. Voge, J. Phys. Soc., 63, 447 (1959).
20. F. G. Gault, Adv. Catal., 30, 1-95 (1981).
21. B. H. Davis, Div. Petroleum Chem. Preprints, March, 1983.

Fordította: Paál Zoltán

FISCHER—TROPSCHE SZINTÉZIS AMINNAL MÓDOSÍTOTT SZILIKA HORDOZÓS
KOBALT-VAS KLASZTEREKSEL

MICHAEL RÖPER, RAINER HEMMERICH, WILHELM KEIM

(Inst. f. Tech. Chemie und Petrolchemie der RWTH Aachen,
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen)

Érkezett: 1986. május 5-én

A szokásos Fischer—Tropsch katalizátorok, amelyeket vas vagy kobalt sók leválasztásával készítenek, a szintézisgázt (CO/H_2) nem szelektív reakcióban széles molekulásúly eloszlású n-alkánokká és n-alkénekké alakítják. Azonban a vegyiparnak nyersanyagként inkább kis molekulásúlyú termékekre, mint a C_2 — C_4 olefinekre, oxigéntartalmú vegyületekre, mint etanolra vagy a pirolízishez alacsony forráspontú n-paraffinokra van szüksége. Sok erőfeszítés történt a termék-eloszlás megváltoztatására részben a technológiai paraméterek változtatásával, részben szelektívebb katalizátorok alkalmazásával [1—3]. Az utóbbi idők katalizátor-fejlesztésének tipikus példái a Fe/MnO_2 mátrix rendszerek [4]. $\text{Fe}/\text{átmenetifém-oxid}$ rendszerek [5] és a Fe/zeolit rendszerek, melyeken az alacsony forráspontú termékek aránya megnő.

Hasonló szelektivitású katalizátorokat lehet előállítani, ha az átmenetifém karbonilokat γ - Al_2O_3 vagy szilika hordozóra viszik fel. Enyhe körülmények közötti dekarbonilezés olyan katalizátorokat eredményez, amelyeken a fém nagy diszperzitású formában van a felületen. Kétfémes karbonil klaszterek alkalmazásával a teljes felületen azonos fém-összetétel biztosítható, míg a hordozóba donor funkciós csoportokat építve olyan kémiai változások érhetők el, melyek a fémrészecskék agglomerációját gátolják. Egyidejűleg elérhető, hogy a katalizátor felületén nagy koncentrációban legyenek aktív fémhelyek [7].

A jelen munkának az volt a célja, hogy kobalt- és vas-karbonil klasztereket vigyünk fel szervesen hordozókra különböző technikákkal, és tanulmányozzuk a keletkező rendszerek katalitikus tulajdonságait. Úgy a kobalt, mind a vas jól ismert katalizátorai a CO redukciónak.

A klaszterek felvitele

Az alábbi fizikai vagy kémiai módszerek alkalmasak karbonil klaszterek szervesen hordozókra való felvitelére:

- a szervesen oxidok impregnálása (fizikai rögzítés),
- a donorcsoportokat tartalmazó hordozón ligandum csere,
- felületi ionpárok kialakítása ioncserével,
- felületi ionpárok kialakítása sav-bázis reakcióval.

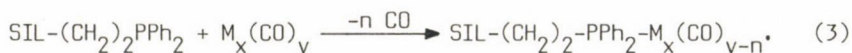
A vas-karbonilok fizikai rögzítését Bassett és mtsai vizsgálták, akik γ - Al_2O_3 -at impregnáltak $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -dal [8]. Ekkor a $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ felületi képződmény alakult ki, amelyet spektroszkópiailag mutattak ki. Dekarbonilezés 2,0 nm-nél kisebb vasrészecskéket tartalmazó FT katalizátort adott, mely 10 bar CO/H_2 nyomáson 270 °C-on 24 h után rendkívül nagy (45%) propén szelektivitást mutatott; bár a konverzió alacsony volt (mintegy 5%). 48 óra múlva a normális Schultz-Flory eloszlás alakult ki, és a hosszabb szénláncú termékek aránya megnőtt. Egyidejűleg a vas 20-50 nm átlagos méretű részecskékké agglomerálódott.

A fémrészecskék ilyen szinterelődésének elkerülésére a kémiai módszereket választottunk a karbonil klaszterek felvitelére úgy, hogy a hordozókat foszfinokkal vagy aminokkal módosítottuk. Az utóbbit Allum és mtsai által leírt módon készítettük a szilika (Grace 2-1129, 9516) szubsztituált trialkoxiszilánokkal való kondenzálásával, ahol az alkoholokat magas forráspontú oldószerben elimináltuk [9]:



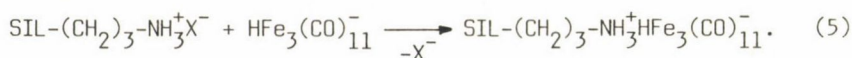
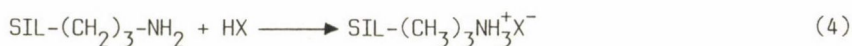
(SIL = szilikagél mátrix).

Az átmenetifém-karboniloknak, mint a $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ vagy $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, a foszfinnal módosított hordozóval való reakciójában ligandumcsere- vagy CO elimináció játszódott le:



Az így készült prekursorok, különösen a kobalt esetében mély fekete színűek, és infravörös színekük a klaszter szerkezetre jellemző abszorpciós sávokat mutatja. Ezek a karbonil sávok eltűntek, ha atmoszférikus hidrogénnel $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ -on 1000 h^{-1} térsebességgel kezelték a prekursorokat. Az ilyen módon készített hordozós klaszter katalizátorok fémtartalma 4–6% volt a kobalt és mintegy 2% a vas esetében. A katalizátorok a FT szintézisben azonban kiábrándítóan viselkedtek; csak a kobalt katalizátor mutatott szignifikáns aktivitást 40 bar szintézisgáz nyomáson. Valószínűleg a hordozó foszfinó funkciós csoportjai deaktiválják az ilyen típusú katalizátorokat.

A továbbiakban a munkát az aminokkal módosított hordozókra koncentráltuk. Az ilyen hordozókat halogén savval kezelve felületi ammónium-csoportok alakulnak ki, amelyekhez ioncserével klaszter anionok kapcsolhatók:

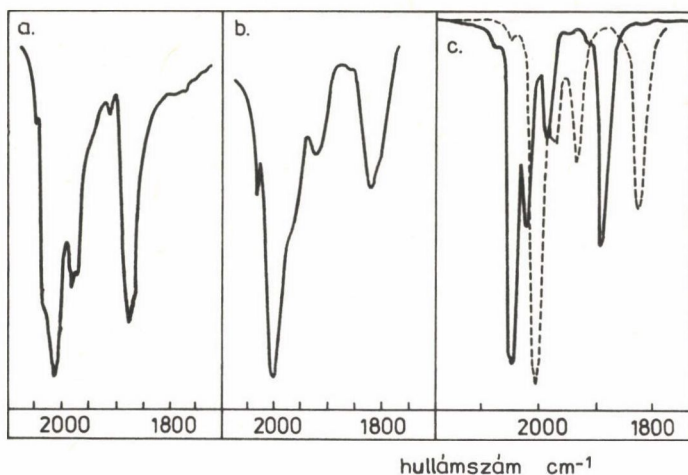


A halogénion természetétől függetlenül ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) az (5) egyenlet szerinti ioncsere 15% konverzióval játszódott le. Hidrogénáramban való aktiválás után nagyon kis aktivitású katalizátorokat kaptunk, melyek propilén szelektivitása viszont figyelemreméltó volt. A kis aktivitást valószínűleg a kis fémtartalom (0,7–0,9% Fe) okozza, valamint az 5–10% halogéntartalom, amely közismerten katalizátorméreg a FT szintézisben.

Így alkalmasabbnak tűnt olyan felvételi technikákat alkalmazni, melyek során a katalizátor nem szennyeződik halogénnel. Ez egy új módszerhez vezetett, amelyben a savas átmenetifém-karbonil klaszter hidrido komplexet savbázis reakcióval rögzítettük aminokkal módosított hordozókhoz [10]:



A (6) reakció kvantitatív, nincsenek mellékreakciók, kiválóan reprodukálható és nagy fémtartalmú katalizátorok állíthatók elő. Áramló hidrogénben aktíválva a katalizátorok 1,8% Fe-at és 5,9% Co-ot tartalmaztak, melyet atomabszorpcióval határoztunk meg. A klaszter szerkezet a felvitel során megmarad, amit az 1. ábra infravörös spektrumai mutatnak. A terminális (1950–



1. ábra. Infravörös spektrumok. a) $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ (KBr pasztillában), b) $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3^+\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}^-$ (KBr pasztillában), c) összehasonlítás (11)-ből: kihúzott vonal: $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ széntetrakloridban, szaggatott vonal: $\text{NEt}_4^+\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}^-$ acetonban

2050 cm^{-1}) és híd karbonilok (1800–1870 cm^{-1}) karakterisztikus abszorpciós sávjai megfigyelhetők a hordozott klaszter anionban is, ahol a sávok a kisebb hullámszámok felé tolódnak el. Az eltolódást a $\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}^-$ anion képződése okozza, amint ezt Chini és mtsai mutatták [11]. A hordozott anion klasztert 200 $^\circ\text{C}$ -on hidrogénáramban kezelve a karbonil sávok eltűnnek, ami felületi fémrészecskék képződésére utal.

Katalitikus reakciók

A fent leírt módon készített hordozós klaszter katalizátorokat a CO hidrogénezésben vizsgáltuk 30 ml katalizátort tartalmazó állógyas reaktorban, 240 $^\circ\text{C}$ -on 1–60 bar nyomáson 500 h^{-1} térsebességnél. Mivel a kísérletek az alkoholok előállítását célozták, 1:1 CO/ H_2 arányt választottunk. Minden kísérlethez új, hidrogénnel aktivált katalizátort használtunk, és a termékeket 3 órán keresztül analizáltuk az állandó állapot elérése után, ami általában 1 óráig tartott. A kísérleti berendezés és a termékanalízis részletes leírása Hemmerich disszertációjában [12] található.

1. táblázat

FT szintézis adatai H_2 -nel aktivált $SIL-(CH_2)_3-NH_3^+FeCo(CO)_{12}^-$ katalizátoron
($T = 240\text{ }^\circ\text{C}$, $CO/H_2 = 1:1$)

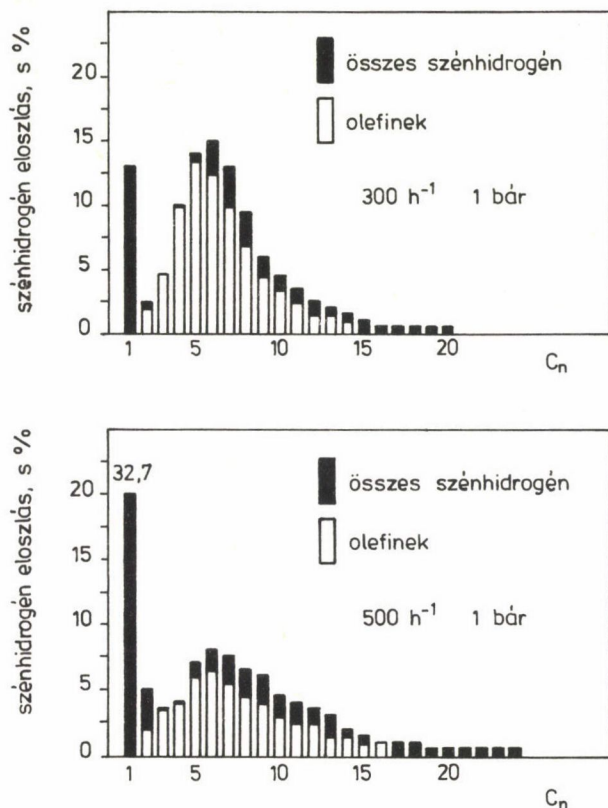
Nyomás (bar)	Tér- sebesség (h^{-1})	CO- konverzió (%)	CO ₂ -szelek- tívtás (%)	Kiter- melés (g/l h)	Szelektivitás	
					szén- hidrogének (%)	oxigén- tartalmúak (%)
1	300	16,0	15,6	10,6	100	—
1	500	19,2	22,1	10,1	91,1	8,9
20	500	18,6	18,9	17,1	75,7	24,3
40	500	38,4	35,7	39,5	77,6	22,4
60	500	31,5	41,3	34,8	74,7	25,3

A $SIL-(CH_2)_3-NH_3^+FeCo_3(CO)_{12}^-$ rendszerrel aktiválás után kapott eredményeket az 1. táblázat tartalmazza. A CO konverzió a CO₂ képződést is tartalmazza, a CO₂ szelektivitás súly%-ban szerepel, míg a keletkezési sebesség (g/l h) csak a képződött szervesanyagokra vonatkozik.

Már normál nyomáson is viszonylag magas, 16–19% CO konverziót lehetett elérni, ami nagy nyomáson 38%-ra nőtt. Normál nyomáson a CO₂ szelektivitás 15–22%, ami nagy nyomáson megduplázódott. A szerves termékek keletkezési sebessége az atmoszférikus 10 g/l h-ról 40 g/l h-ra nőtt 40 bar-on. Míg normál nyomáson és 300 h⁻¹ térsebességnél oxigéntartalmú termékek nem keletkeztek, a térsebesség és nyomás növelésével ezek szelektivitása 25%-ot is elért.

A térsebesség a szénhidrogének mólsúly szerinti eloszlását is befolyásolta, ahogy ez a 2. ábrán látszik. Normál nyomáson és 300 h⁻¹ térsebességnél a metán szelektivitás kicsi, mintegy 13%, a termék eloszlás határozott maximumot mutat C₆-nál és az olefintartalom szokatlanul magas. A térsebességet 500 h⁻¹-re növelve, a termék eloszlás görbe ellaposodik és a metán szelektivitás drasztikusan megnő.

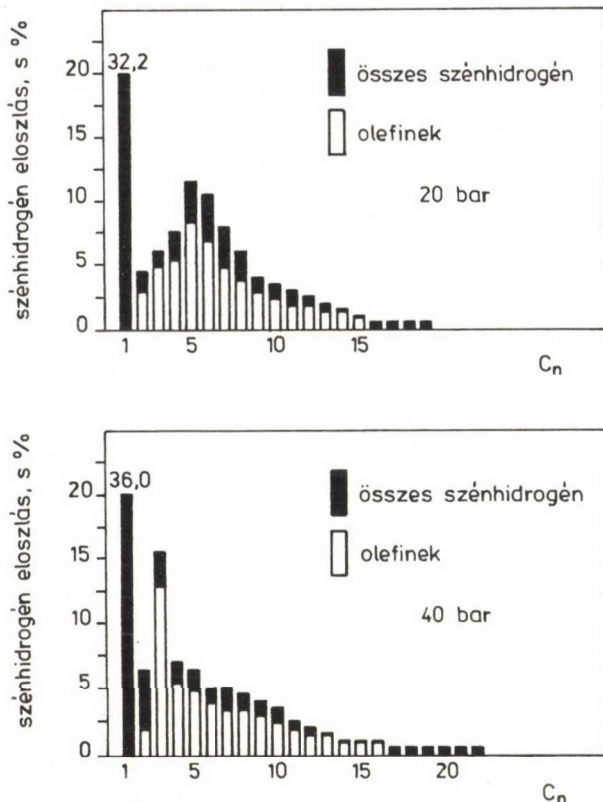
A szintézisgáz nyomás növelésének a termék eloszlásra gyakorolt hatását a 3. ábra mutatja. A nyomást 20 és 40 bar-ra növelve a termék eloszlás maximuma C₅-re, majd C₃-ra tolódik, ami megfelel a Fe katalizátoron szokásos FT szintézis termék eloszlás lépcsős közelítésének. Egyidejűleg az olefintartalom csökken és a metán szelektivitás kissé megnő. A kis térsebességnél és normális nyomáson talált szokatlan termék eloszlás azzal magyarázható, hogy az el-



2. ábra. Szénhidrogének szénszám szerinti eloszlása
 SIL-(CH₂)₃-NH₃⁺FeCO₃(CO)₁₂⁻ katalizátoron H₂ aktiválás után, reakciókörülmé-
 nyek: 240 °C, 1 bar, 500 h⁻¹

sődlegesen képződött kis molekulasúlyú olefinek beépülnek a felületen növekvő szénhidrogén láncokba, ahogy ezt újabban Schulz és mtsai javasolták [13]. Ez a hipotézis megmagyarázza a szélsőségesen kis C₂ és C₃ szelektivitást (ld. 2. ábra). A térsebesség vagy a nyomás növelése csökkenti a C₂/C₃ olefinek koncentrációját a katalizátor felület közelében, ami a C₁ egységek beépülésével járó szokásos láncnövekedést segíti elő.

1 és 20 bar nyomáson végzett kísérletekben a termékeloszlás Schulz—Florry ábrázolását a 4. ábra mutatja, szignifikánsan nagyobb a láncnövekedés valószínűsége ($\alpha = 0,6-0,7$) szénhidrogénekre, mint oxigéntartalmú vegyületekre ($\alpha = 0,4-0,5$), amit úgy is lehet értelmezni, hogy más katalitikus helyek

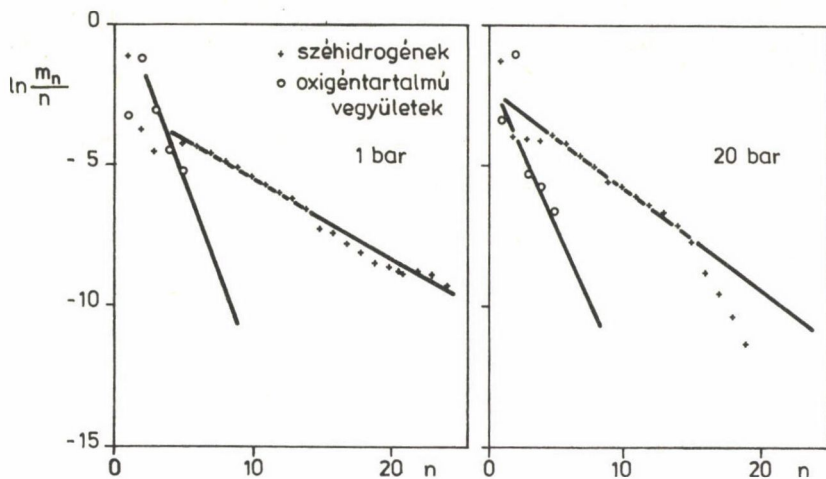


3. ábra. Szénhidrogének szénszám szerinti eloszlása

SIL-(CH₂)₃-NH₃⁺FeCo₃(CO)₁₂⁻ katalizátoron, H₂ aktiválás után, reakciókörülmények: 240 °C, 20 bar és 40 bar

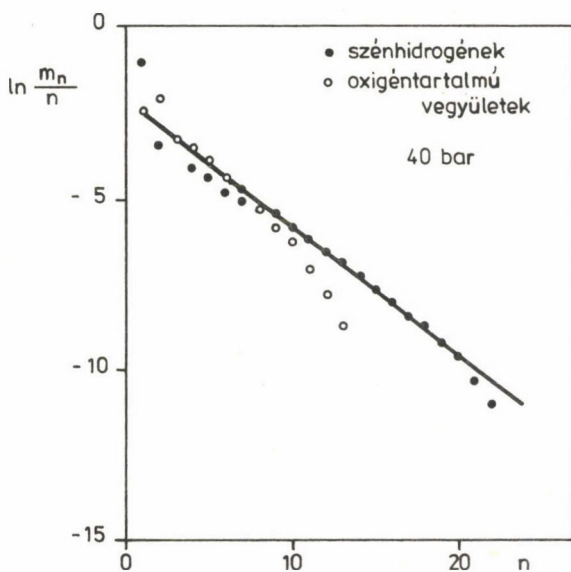
kellenek a szénhidrogének és az oxigéntartalmú vegyületek képződéséhez. Különösen 20 bar nyomáson rendkívül nagy szelektivitással képződött etanol.

A nyomás növelése az oxigéntartalmú vegyületek mólsúly eloszlásának kiszélesedését eredményezi, ami jól látszik az 5. ábrán, és a szénhidrogének láncnövekedési valószínűsége ($\alpha = 0,65$) megközelíti az oxigéntartalmú termékekét ($\alpha = 0,60$). Feltételezhetjük, hogy 20 bar szintézisgáz nyomás felett a katalizátor vastartalma aktiválódik, és ezért nő meg az oxigéntartalmú termékek aránya. A fokozott CO₂ képződés alátámasztja ezt a hipotézist. Bár a katalizátor nem tartalmaz alkáli promotort, mégis figyelemreméltóan nagy az oxigéntartalmú vegyületek képződésének szelektivitása. Ezt valószínűleg



4. ábra. A termékeloszlás Schulz–Flory-ábrázolása

SIL-(CH₂)₃-NH₃⁺FeCo₃(CO)₁₂⁻ katalizátoron H₂ aktiválás után, reakciókörülmények: 240 °C, 20 bar, 500 h⁻¹



5. ábra. A termékeloszlás Schulz–Flory-ábrázolása

SIL-(CH₂)₃-NH₃⁺FeCo₃(CO)₁₂⁻ katalizátoron H₂ aktiválás után, reakciókörülmények: 240 °C, 40 bar, 500 h⁻¹

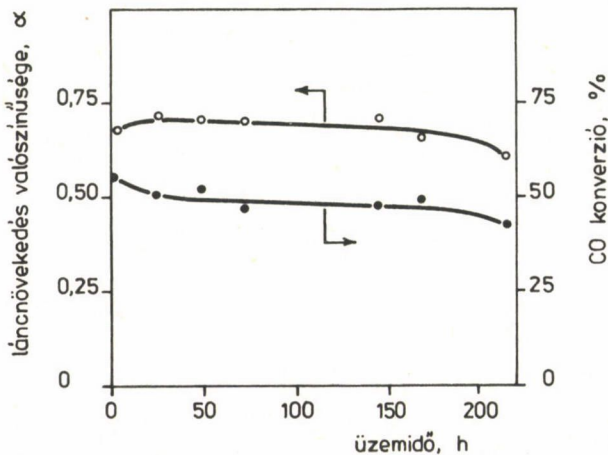
2. táblázat

Az üzemidő hatása a H_2 -nel aktivált $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3^+\text{FeCo}_3(\text{CO})_{13}^-$ katalizátoron
($P = 40$ bar, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, $T = 240$ °C, térsebesség: 500^{-1})

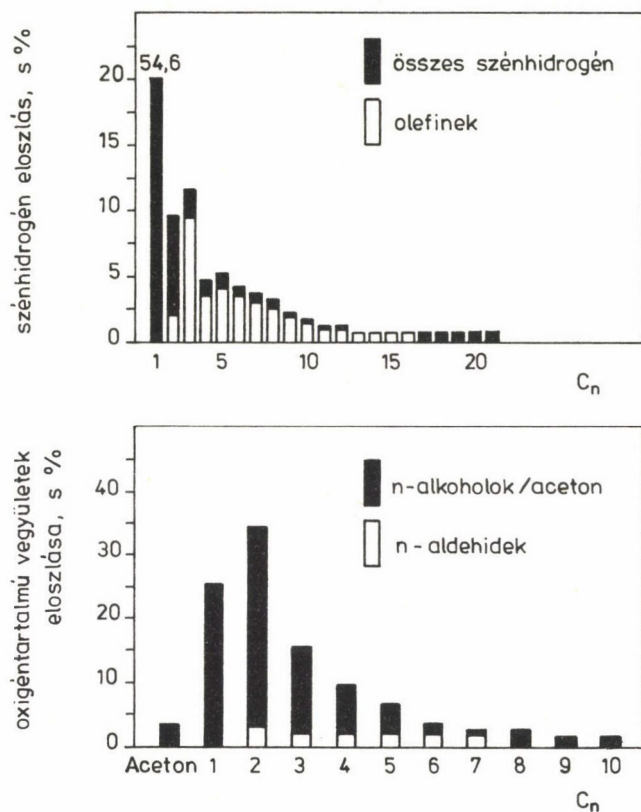
Üzem- idő (h)	CO- konverzió (%)	CO ₂ - szelektivitás (%)	Kiter- melés (g/lh)	Szelektivitás	
				szénhidrogének (%)	oxigéntartalmúak (%)
1	55,5	57,6	28,3	87,8	12,2
24	50,1	42,0	34,2	75,2	24,8
48	51,4	40,1	32,9	74,0	26,0
144	46,7	35,9	34,0	70,6	29,4
215	42,0	39,1	30,7	77,8	22,2

a fém-katalizátor és a hordozó donor csoportjainak szinergetikus hatása magyarázza.

A heterogén katalizátorok fontos tulajdonsága a hosszú üzemideig tartó állandó aktivitás és szelektivitás. A katalizátor stabilitását a hordozós kobalt-vas klaszter esetében 215 h-ig követtük. Ahogy a 2. táblázat mutatja, a CO konverzió és a CO₂ szelektivitás kissé csökken az idő előrehaladtával.



6. ábra. A konverzió és láncnövekedés valószínűségének függése az üzemidőtől a 2. táblázatban szereplő körülmények között



7. ábra. Szénszám szerinti eloszlások 215 h üzemidő után a 2. táblázatban szereplő körülmények között

Ez azt eredményezi, hogy a szerves termékek képződési sebessége a 30–35 g/l h tartományban van és állandó. 24 óránál rövidebb kezdeti szakasz után az oxigéntartalmú termékek viszonylag nagy, 25–30 s% szelektivitással képződnek, ami gyakorlatilag nem változik a további időszakban. A szénhidrogének láncnövekedési valószínűségének és a CO konverzióknak az üzemidőtől való függését a 6. ábra mutatja. A 24 órás kezdeti szakasz után a CO konverzió közel állandó, mintegy 50%, és az α értéke is változatlanul 0,7. Hosszú üzemidő után (200 h felett) enyhe deaktiválódást találtunk és α értéke 0,6-re csökkent. Az eredmények alapján a katalizátor gyakorlatilag nem változott a szintézis körülményei között még hosszú üzemidő után sem. Ezt a 7. ábrán látható termék eloszlás is mutatja, amely 215 h üzemidőhöz tartozik. A nem-

3. táblázat

BET fajlagos felületek, SIL = szilika (Grace 2-1129,9516)

Rendszer	Fajlagos felület (m ² /g)
SIL	579
SIL-(CH ₂) ₃ -NH ₂	403
SIL-(CH ₂) ₃ -NH ₃ ⁺ FeCo ₃ (CO) ₁₂ ⁻	327
SIL-(CH ₂) ₃ -NH ₃ ⁺ FeCo ₃ (CO) ₁₂ ⁻ , H ₂ -nel aktivált	368

promoveált vas katalizátorra jellemzően, főleg rövid szénláncú termékek keletkeznek, nagy a metán, etán és propilén szelektivitás. Az oxigéntartalmú termékek között etanol a főtermék, ezt követi a metanol és a magasabb n-alkoholok.

A minták jellemzése felületi analitikai módszerekkel

Mivel a szilika hordozós kobalt-vas klaszter rendszer kitűnő katalitikus tulajdonságokkal rendelkezik, felületi analitikai módszerekkel is vizsgáltuk a rendszert. A katalizátorkészítés különböző lépcsőiben N₂ adszorpcióval mért fajlagos felületeket (BET módszer) a 3. táblázat tartalmazza. A módosítás nélküli szilika nagy fajlagos felületű (580 m²/g), ami az aminocsoportok beépülésével 400 m²/g-ra csökken. A hidrido klaszter sav-bázis reakcióval történő felvitele a fajlagos felületet tovább csökkenti 330 m²/g-ra. Hidrogénáramban aktiválva a katalizátor fajlagos felülete 370 m²/g, ami a kereskedelmi forgalomban lévő lecsapással készült vas katalizátorok tartományába esik [1–3]. A használt katalizátorok BET felületét nem mértük, mivel az adszorbeált szénhidrogének jelenléte az eredményt meghamisítja.

A katalizátorról további információkat kaptunk röntgendiffrakcióval, melynek eredményeit a 4. táblázat tartalmazza. A sav-bázis reakcióval felvitt karbonil klaszter semmiféle fémes fázist sem tartalmaz. Ez várható is, hiszen az infravörös spektroszkópiai adatok (ld. 1. ábra) a karbonil klaszter szerkezet épségét mutatják. Az viszont már meglepő, hogy a hidrogénes aktiválás után sem találtunk fémrészecskéket, sőt 215 h üzemidő után is a fém kristály mérete csak 3,0–4,0 nm-nek adódott. Nyilvánvalóan a kobalt és a vas nagyon diszperz állapotú, amit valószínűleg a hordozó aminocsoportjai

4. táblázat

Röntgendiffrakciós mérések

Rendszer	Eredmények ^{1, 2}
SIL-(CH ₂) ₃ -NH ₃ ⁺ FeCo ₃ (CO) ₁₂ ⁻	nincsenek kristályos részecskék
a fenti, H ₂ -nel aktiválva	nincsenek kristályos részecskék
a fenti, H ₂ -nel aktiválva és 215 h üzemidő után	kristályosodás nyomokban, ré- szecskeméret 3,0–4,0 nm alatt

¹Röntgendiffrakciós mérések csak 2,0 nm-nél nagyobb részecskéket mutatnak ki.

²Nitrid fázist egyik esetben sem lehetett kimutatni.

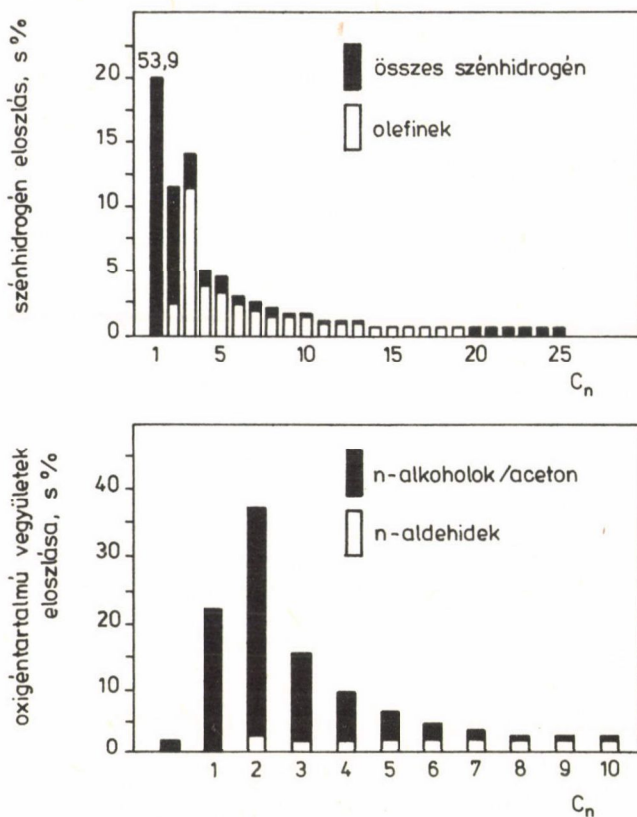
stabilizálnak. Nitrid fázist, amelyet Anderson talált NH₃-mal kezelt vas katalizátoron [14], nem tudtunk kimutatni.

A frissen aktivált katalizátorok felületét 200–400 nm átlagos méretű részecskék jellemzik, amit pásztázó elektronmikroszkóppal határoztunk meg. Röntgendiffrakciós mérések szerint ez az anyag amorf természetű. Energia-diszperzív mikro röntgen analízissel egyenletes, 3 : 1 kobalt/vas arányt (súlyra vonatkoztatva) találtunk. Úgy tűnik, hogy a hidrogénáramban történő aktiválás során a két fém nem szegregálódik. Még 215 h üzemidő után sem lehetett a katalizátor felületén szignifikáns változást észlelni. A pásztázó elektronmikroszkópos mérés azonban azt mutatja, hogy a felület durvább szerkezetű, amit az amorf anyag feldúsulása okoz. Ezenkívül szén-depozitumokat találtunk és a mikro röntgen analízis a felületen 6 : 1 kobalt/vas arányt mutat. Jelenleg nem lehet eldönteni, hogy a vastartalom csökkenését a vasnak a hordozóba történő diffúziója vagy pedig 40 bar szintézisgáz nyomáson illékony vaskarbonilek keletkezése okozza.

A felületi analitikai vizsgálatok azt mutatják, hogy hidrogénes aktiválás után a hordozós kobalt vas klaszter katalizátort nagy fajlagos felület, a fémek nagy diszperzitása, valamint figyelemreméltó stabilitás jellemzi.

A katalizátor szintézis lehetséges változtatása

Megmutattuk, hogy az átmenetifém karbonilok hidrido komplexeit sav-bázis reakcióval jól kezelhetően vihetjük fel hordozóra. Így a hordozó fizikai és



8. ábra. 280 m²/g fajlagos felületű szilikán kapott szénszám eloszlás.
 Kísérleti körülmények: H₂-ben aktivált SIL^{*}-(CH₂)₃-NH₃⁺FeCo₃(CO)₁₂⁻, 40 bar
 CO/H₂, 240 °C, 500 h⁻¹, üzemidő 72 h
 (SIL^{*} = 280 m²/g felületű szilikagél mátrix)

kémiai tulajdonságait módszeresen változtathatjuk. Például változtathatjuk a szeretlen oxid fajlagos felületét és pórustérfogatát, vagy váltakozó donorcsoportokat vihetünk be, mint a bidentát aminokat például SIL-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂. Hasonlóan a hibrido komplexet is változtathatjuk például HCo(CO)₄, HRuCo₃(CO)₁₂ és "H₂Fe₃(CO)₁₁"-re, mely utóbbit in situ állíthatjuk elő Fe(CO)₅-ből és vízből. Mindegyik esetben figyelemreméltó tulajdonságú FT katalizátorokat nyertünk. Az alábbiakban egy példát mutatunk.

Egy 280 m²/g-ra csökkentett felületű és 1,83 ml/g-ra növelt pórustérfogatú szilikát (Grace 2-1943, 4403) a (2) egyenlet szerint módosítottunk,

majd $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ -t vittünk fel a (6) egyenlet szerint. Az 1. táblázat adataival összevetve, ezen a katalizátoron 40 bar CO/H_2 nyomáson és 240°C -on a szerves termékek képződési sebessége valamelyest kisebb, 31 g/h l, de az oxigéntartalmú vegyületek szelektivitása 28–31%-ra nő. A szénhidrogének mólsúlyeloszlás görbéje (8. ábra) a főtermék metánon kívül nagy szelektivitást mutat a C_2 - C_4 tartományban. Mivel C_{5+} szénhidrogének alig keletkeztek, a folyadékfázisú termékek főleg oxigéntartalmú vegyületekből álltak. Itt is etanol keletkezett a legnagyobb szelektivitással, 3,9 g/l h képződési sebességgel.

Következtetések

Heterogén katalizátorok előállításának nagyon ígéretes módja, hogy az átmenetifém karbonilok hidrido komplexeit vagy klasztereit aminokkal módosított szervesetlen oxidokra, mint például szilikára visszük fel, majd hidrogénben aktiváljuk. A közleményben szereplő rendszerek aktívak a FT szintézisben és a következő tulajdonságokkal rendelkeznek:

- a fémek nagy diszperzitásúak és a diszperzitás stabil hosszú üzemidő alatt is;
- nagy aktivitás promotorok nélkül;
- kis nyomáson és kis térsebességnél kitűnő C_4 - C_8 szelektivitás, különösen olefinekre;
- nagyobb nyomáson (20–40 bar) 30% szelektivitás az oxigéntartalmú termékekre;
- a nagyobb nyomáson a szénhidrogének eloszlása a kisebb szénatomszámok felé tolódik.

A módszer rugalmas mind a hidrido komplex, mind a bázissal módosított hordozó tekintetében, és így nagyszámú és figyelemreméltó tulajdonságú katalizátor rendszer állítható elő.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők hálásan köszönik a Bundesministerium für Forschung und Technologie pénzügyi támogatását. Köszönetet mondanak dr. H. P. Bonzelnek és dr. M. Penbertnek az Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik der KFA Jülich dolgozóinak a röntgendiffrakciós vizsgálatokért. Hasonlóan köszönik dr. M. Pohlnek, a Gemeinschaftslabor für Elektronenmikrosko-

pie der RWTH Aachen kutatójának a pásztázó elektron mikroszkópos méréseket és a mikro röntgen analízist. A szilika hordozókat a Grace GmbH, Worms adományozta.

ÖSSZEFOGLALÁS

Átmenetifém-karbonilok hidrido komplexeit, mint például $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ -ot, sav-bázis reakcióval vitték fel aminnal módosított szilika hordozóra. $^{12}\text{H}_2$ áramban aktiválva olyan katalizátor keletkezett, mely további promotorok² nélkül is nagy aktivitású volt a Fischer-Tropsch reakcióban. Atmoszféra nyomáson főleg szénhidrogének keletkeztek, melyek termékeloszlásának maximuma a C_4 - C_8 tartományba esett, míg nagyobb nyomáson az alkoholok képződése jelentősen megnőtt. 40 bar szintézisgáz nyomáson az alkohol/aldehid szelektivitás 25–30%. Az aktivált katalizátor röntgendiffrakciós vizsgálata a fémrészecskék rendkívül nagy diszperzitását mutatta, a kristályos fázis jele nélkül. Még a használt katalizátorokban (üzemidő 200 h felett) is csak kristályok nyomait lehetett kimutatni, melyek mérete 3,0–4,0 nm alatt volt. A fém részecskék nagy diszperzitását a szilika hordozóhoz kémiaiilag kötött bázikus amin funkciók csoportokkal lehet kapcsolatba hozni.

SUMMARY

Hydrogen complexes of transition metal carbonyls like $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ have been deposited on amine modified silica support by acid-base reaction. By activation in H_2 flow, a catalyst formed which showed high activity without further promoters. At atmospheric pressure main products are hydrocarbons, the maximum of the product distribution is in the range of C_4 - C_8 . At higher pressure the amount of alcohols increased considerably. At 40 bar pressure of syngas the selectivity of alcohol/aldehyde is 25–30%. X-ray diffraction of activated catalyst showed high dispersity of metallic particles, no sign of crystalline phase has been detected. Even in the case of used catalysts (exhaust time more than 200 h) only traces of crystals with size less than 3,0–4,0 nm were detected. The high dispersity of metallic particles can be connected with the basic, amine, functional groups chemically bonded to the silica support.

IRODALOM

1. Dry, M. E., in: "Catalysis Science and Technology" (Ed.: Anderson, J. R.; Boudouart, M.), Vol. 1, p. 169, Springer, Berlin 1981.
2. Frohning, C. D., in: "New Syntheses with Carbon Monoxide" (Ed.: Falbe, J.), p. 342, Springer, Berlin 1980; Frohning, C. D., Kölbl, H., Ralek, M., Rottig, W., Schnur, F., Schulz, H., in: "Chemierohstoffe aus Kohle" (Ed.: Falbe, J.), p. 219, Georg Thieme, Stuttgart, 1977.

3. Röper, M., in: "Catalysis in C₁-Chemistry" (Ed.: Keim, W.), p. 68, D. Reidel, Dordrecht 1983.
4. Benecke, W., Dissertation, TU Berlin 1982;
Schulz, H., Gökcebay, H., Preprints 9th Conference on Catalysis of Organic Reactions, Charleston, S. C., April 1982.
5. Büssemeier, B., Frohning, C. D., Horn, G., Klug, W., DOS 2518964 (Ruhr-chemie (1976); CA 86 (1977) 124 093; DOS 2536488 (1976); CA 87 (1977) 41705.
6. Ballivet-Tkatchenko, D., Tkatchenko, I., J. Mol. Catal. 13 (1981) p. 1.
7. Bailey, D. C., Langer, S. H., Chem. Rev. 81 (1981) p. 109.
8. Commereuc, D., Chauvin, Y., Hugues, F., Basset, J. M., Olivier, D., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1980) p. 154.
9. Allum, K. G., Hancock, R. D., Howell, I. V., McKenzie, S., Pitkethly, R. C., Robinson, P. J., J. Organomet. Chem. 87 (1975) p. 203.
10. Hemmerich, R., Keim, W., Röper, M., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1983) p. 428.
11. Chini, P., Colli, L., Peraldo, M., Gazz. Chim. Ital. 90 (1960) p. 1005.
12. Hemmerich, R., Dissertation, RWTH Aachen 1983.
13. Schultz, H., Rösch, S., Gökcebay, H., Proc. 64th Coal Symposium, Ottawa, Canada, 1982.
14. Anderson, R. B., Catal. Rev.-Sci. Eng. 21 (1980) p. 53.

Fordította: Schay Zoltán

BISTABILITÁS ÉS CSILLAPÍTATLAN OSCILLÁCIÓ
FOLYADÉKFÁZISÚ KÉMIAI RENDSZEREKBE

PATRICK DE KEPPE

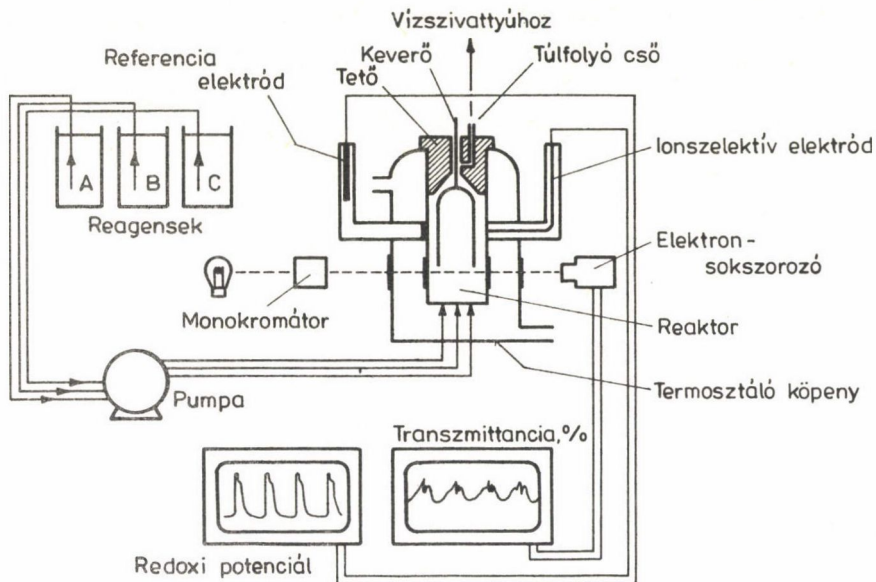
(Centre de Recherche Paul Pascal, C.N.R.S., Université de Bordeaux I,
domaine universitaire, 33405 Talence Cedex, France)

Érkezett: 1986. augusztus 6-án

Az elmúlt 15 évben a folyadékfázisú, homogén kémiai oszcillátorok tanulmányozása a kémia gyorsan növekvő területévé vált [1]. Ezt a tevékenységet kezdetben az a felismerés ösztönözte, hogy az oszcilláló izoterm kémiai reakciók úgy tekinthetők, mint a biológiai rendszerek minden szintjén fellépő ritmikus viselkedés leegyszerűsített példái. Újabban azok a matematikusok és fizikusok, akik az összetett dinamikus viselkedés analízisével foglalkoznak, szintén a kémiai rendszerekre összpontosítják figyelmüket. Ezek a meglehetősen rugalmas kísérleti rendszerek alkalmasak arra, hogy kipróbálják legújabb, nagyszámú szabadsági fokkal rendelkező, nem-lineáris dinamikus rendszerekre kidolgozott elméleteiket.

KÍSÉRLETI RÉSZ

Ma már jól ismert tény, hogy periodikus vagy aperiodikus oszcilláció és multistabilitás a termodinamikai egyensúlytól távol léphet csak fel [2]. Zárt rendszerekben a reakciók végül spontán elérik az egyensúlyt. Az oszcilláló rendszereket először szakaszos reaktorokban vizsgálták, és csak átmeneti jelenségeket tudtak tanulmányozni. Ahhoz, hogy időben állandó dinamikai viselkedést mutasson a rendszer, nyitottnak kell lennie, azaz anyag- és/vagy energiacsere kell hogy fennálljon a rendszer és környezete között. Ez a követelmény a legegyszerűbben úgy teljesül, ha a kémiai reakciókat folyamatos, átáramlásos, kevert tankreaktorban játszadjuk le (az angol elnevezés rövidítése: C.S.T.R., a következőkben ezt a jelölést használjuk).



1. ábra. A C.S.T.R. sematikus vázlatja

A C.S.T.R.

Az 1. ábra bemutatja egy tipikus, folyadékfázisú reakciónál alkalmazott C.S.T.R. sematikus vázlatát. Az ilyen típusú reaktornál a reagensek folyamatosan áramlanak egy állandó térfogatú, termosztált tankba. Feltételezés szerint a keveredés pillanatszerű és tökéletes; és reakció csak a reaktor edényben játszódik le. A kiáramló folyadék összetétele és hőmérséklete, ugyancsak feltételezés szerint, megegyezik a reaktor belsejében lévő oldattal. Ebben az ideális rendszerben csak a következő kényszerparaméterekkel kell számolni:

— A reagensek bemenő fluxusa, A_1 , melyet gyakran fejeznek ki azokkal a koncentráció értékekkel, amelyek akkor lennének a reaktorban, ha nem játszódna le kémiai reakció. A továbbiakban mi is ezt a kifejezést fogjuk használni.

— A tartózkodási idő, θ , a reaktor térfogatának és a teljes áramlási sebességnek a hányadosa. Ezzel egyenértékű paraméter az áramlás sebességi állandója, amely a tartózkodási idő reciproka, $k_0 = 1/\theta$.

— A termosztát hőmérséklete és a reaktor hőveszteségi állandója, mely utóbbit rendszerint elhanyagolják a kvázi-izoterm rendszerek tanulmányozásánál, amint ezt a továbbiakban mi is tesszük.

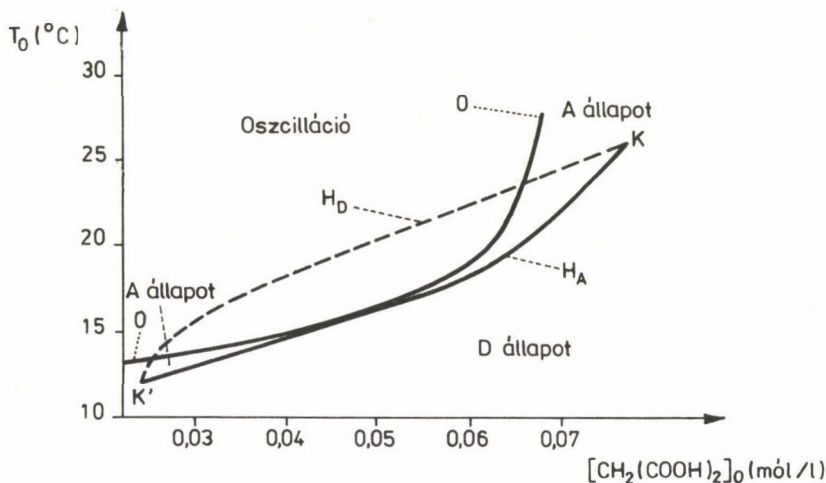
— A belső nyomás, P , csak akkor fontos paraméter, ha a reakcióban gáz-halmazállapotú komponens(ek) is van(nak).

A C.S.T.R. ideális közelítésében a reaktor geometriáját és a keverés hatásosságát nem veszik számításba, habár reális rendszerekben ezek fontos szerepet játszhatnak [3, 4].

A rendszer változásainak követésére rendszerint elektrokémiai érzékelőket és spektroszkópiai berendezéseket alkalmaznak.

A fázisdiagram

A C.S.T.R.-ben egy rendszer hosszú időn át stabil viselkedést mutat, amelyet stacionárius állapotban állandó, az oszcillációs tartományban periodikus kimenő összetétel jellemez. Ha elhanyagoljuk a kezdeti átmeneti viselkedést, az eredmények gyakran megfelelően összegezhetők és analizálhatók fázisdiagramok segítségével. A fázisdiagramok megmutatják azokat a területeket a kényszerparaméterek terében, ahol a különböző, hosszú időn át stabil viselkedések megfigyelhetők. Természetesen csak stabil dinamikai tartományokat észlelhetünk. A fázisdiagramokat rendszerint két dimenzióban ábrázoljuk. A 2. ábra a Briggs—Rauscher-reakció [5—7] egy diagramját mutatja be a $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0$ — T fázisíkjában. O görbe felel meg a csillapítatlan oszcilláció határának. A görbe mentén törésmentes átmenet van mindkét irányban egy A stacionárius állapot és egy oszcillációs állapot között (szuperkritikus Hopf bifurkáció [8]). H_A és H_D görbék az A stacionárius állapot stabilitásának alsó határát, illetve egy másik, D stacionárius állapot stabilitásának felső határát mutatják. H_D görbe relatív helyzetéből következik, hogy a D állapot stabilitásának tartománya részben átfedi a két másik állapot stabilitásának területét. Tehát bármely kényszerparaméter sorozatnál, amely H_A és H_D görbék közé esik, mindkét állapot megfigyelhető. A ténylegesen létrejövő állapot a rendszer kiindulási körülményeitől függ, azaz a rendszer "előéletétől". Ez a multistabilitás jelensége, amelyet, ha két különböző állapot együttes létezésére vonatkozik, bistabilitásnak nevezünk. K és K' pontokon túl A és D állapotok simán egymásba folynak, már nem különböztethetők meg egymástól, hasonlóan ahhoz a jelenséghez, mint amikor a folyadék gáz-halmazállapotba megy át a kritikus pont fölött.



2. ábra. A Briggs—Rauscher-reakció fázisdiagramja a $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0$ — hőmérséklet, T , síkban. $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,048 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4]_0 = 0,004 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 0,056 \text{ M}$, $\theta = 150 \text{ s}$

Bistabilitás

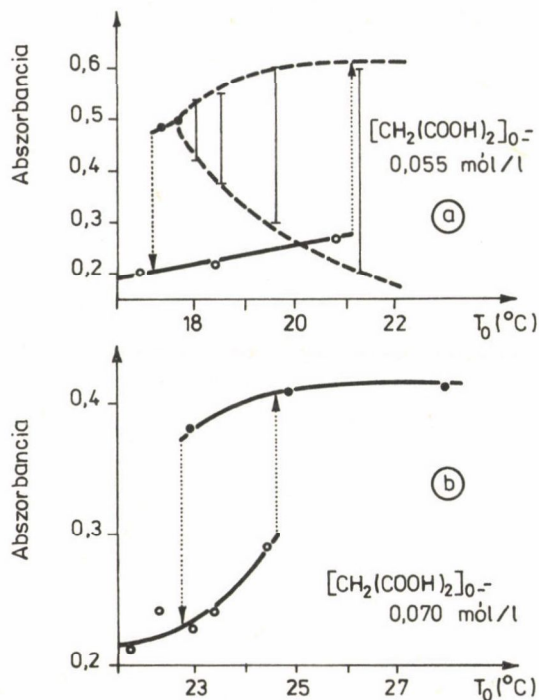
A bistabilitás azért érdekes jelenség, mivel kapcsolatba hozható a relaxációs oszcillációval: gyakran megfigyelhető, ha oszcilláló kémiai reakciókat áramlásos reaktorban vizsgálunk [7]. A 3. ábra a Briggs—Rauscher-reakcióra vonatkozó két példán mutatja be a bistabilitást, az oldat abszorbanciáját a hőmérséklet függvényében ábrázolva. A 3b ábrán láthatjuk a bistabilitásnak azt az egyszerű esetét, amelynél két stacionárius állapot van, jelen esetben A és D. A 3a ábra összetettebb, mivel itt az egyik állapot oszcilláló jellegű.

Elméleti modellek

A legegyszerűbb egyváltozós dinamikai egyenlet, amellyel bistabilitás írható le, a következő:

$$dx/dt = -(x^3 - \mu x + \lambda), \quad (1)$$

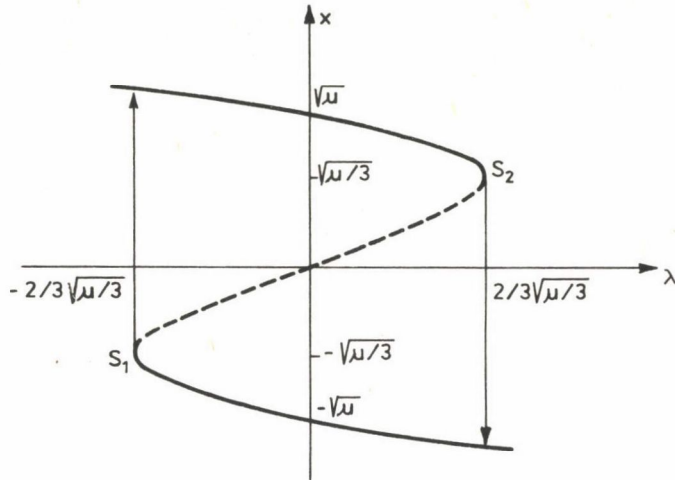
ahol x egy állapotváltozó (pl. egy koncentráció érték). Nitzan és mtsai [9] igen alaposan elemezték az egyenletet, mint az elsőrendű átmenetek egy



3. ábra. Kényszerparaméter — válaszpáraméter ábrázolása: 460 nm-en mért abszorbanca-változás a hőmérséklet függvényében két $[CH_2(COOH)_2]_0$ értéknel. A többi páraméter megegyezik a 2. ábrán közöltekkel

dinamikai analógját. $\mu > 0$ esetén az (1) egyenlet megoldása három stacionárius állapotot ad ($dx/dt = 0$) a $|\lambda| = (2/3)(\mu^3/3)^{1/2}$ értéknel, amint azt a 4. ábra mutatja. Ha ennél a dinamikus rendszernél a felső ág kezdeti értékéből indulunk ki és fokozatosan növeljük a kényszerparamétert, λ -t, a rendszer a felső ágnak megfelelő megoldást követi, amíg $\lambda > (2/3)(\mu^3/3)^{1/2}$ értéket ér el, ahol hirtelen a rendszer átvált az alsó ágnak megfelelő viselkedésre. Ha most λ -t fokozatosan csökkentjük, a rendszer az alsó ágot követi, amíg $\lambda < -(2/3)(\mu^3/3)^{1/2}$ lesz, ahol az gyorsan visszatér a felső ágra. Bármilyen kezdeti értékről indulunk ki, a rendszer soha nem közelít a közbenső, szaggatott vonallal jelzett megoldáshoz. Leegyszerűsítve így látható, hogy a felső és az alsó ágnak megfelelő megoldás stabil, míg a közbenső instabil.

Habár az (1) egyenlet kémiaiilag nem reális, mivel stabil negatív megoldásokhoz vezet, mégis nagy szerepet játszott a bistabilitás leírásában. Az



4. ábra. X bistabilitása a kényszerparaméter függvényében az (1) egyenlet alapján

1. táblázat tartalmaz néhány absztrakt kémiai modellt, amely bistabilitáshoz vezet "chemostat" viszonyok között (azaz egyes komponenseket, amelyeket aláhúzás jelöl, nagy feleslegben alkalmazunk, így koncentrációjukat állandónak vehetjük), vagy C.S.T.R.-ben (ahol a reagensek beáramlási koncentrációja állandó).

ÖSSZEFÜGGÉS A BISTABILITÁS ÉS A RELAXÁCIÓS OSZCILLÁCIÓ KÖZÖTT

A következőkben a relaxációs oszcilláció egy leegyszerűsített közelítését tárgyaljuk, amely nagy előrelépést jelentett sok kémiai oszcillátor megértésében [16].

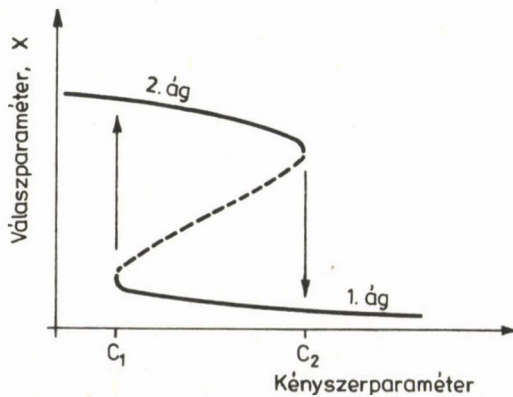
Tekintsünk egy olyan rendszert, amely két dinamikus alrendszerre bontható, és az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy ennek a rendszernek az állapotát kielégítően jellemezhetjük egyetlen koncentráció változóval, X -szel:

— Az első alrendszer, \underline{B} , önmagában bistabil, multistabilitást mutat $C_1 < C < C_2$ tartományban, ahol $X_1(C)$ értékek jellemzik az egyik, és $X_2(C)$ értékek a másik stacionárius állapotot (5. ábra). Mindkét stabil i ágra egy τ_{si} relaxációs idő jellemző.

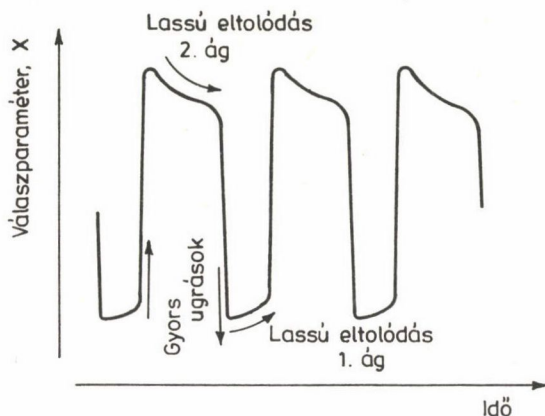
1. táblázat

Bistabilitást mutató kémiai modellek

<p>B. B. Edelstein, 1970. [10] "Chemostat"</p> $\underline{A} + X \rightleftharpoons 2X$ $X + Y \rightleftharpoons Z$ $Z \rightleftharpoons Y + \underline{B}$	<p>C. Vidal, 1972 [11] "Chemostat"</p> $\underline{A} \rightleftharpoons Y$ $\underline{B} + Y \rightleftharpoons X + Y$ $2X \rightleftharpoons \underline{D} + X$ $Y + X \rightleftharpoons \underline{E}$
<p>F. Schlögl, 1972. [12] "Chemostat"</p> $\underline{A} + 2X \rightleftharpoons 3X$	<p>K. F. Lin, 1979. [13] C.S.T.R.: A_0, X_0, k_0 $A + X = 2X$ a következő bruttó sebességgel: $kA^m X^n$ $m, n \in \mathcal{R}^+$</p>
<p>J. Boissonade, 1975. [14] C.S.T.R.: A_0, B_0, D_0, k_0 $A \longrightarrow X$ $B + X \longrightarrow 2X$ $D + X \longrightarrow P$</p>	<p>W. Geiseler, H. H. Föllner, 1977. [15] C.S.T.R.: Y_0, k_0 $\underline{A} + Y \longrightarrow X$ $X + Y \longrightarrow P$ $\underline{A} + X \longrightarrow 2X$ $2X \longrightarrow A + P$</p>



5. ábra. Bistabil rendszer sémája



6. ábra. Relaxációs oszcilláció sémája

— A másik alrendszer, $\underline{R}(X)$, egy visszacsatolási folyamatot képvisel, amelynek maximális amplitúdója X aktuális értékétől függ, és \underline{B} -re \underline{C} -n keresztül úgy hat, hogy az első alrendszert látszólag a következő effektív kontrollparaméterek vezérlik:

$$C_{\text{eff.1}} = C + \underline{R}(X_1)$$

$$C_{\text{eff.2}} = C + \underline{R}(X_2)$$
(2)

attól függően, hogy a rendszer az 1. ágon vagy a 2. ágon van. Ez megváltoztatja a létrejövő rendszerben a binstabilitás határait \underline{C} függvényében. A stabilitási viszonyok az 1. és a 2. ágon tehát $C_{\text{eff.1}}C_1$ és $C_{\text{eff.2}}C_2$, azaz a valódi kontrollparaméter:

$$C > C_1 + \underline{R}(X_1(C_1)) \equiv C_1^*$$

$$C < C_2 + \underline{R}(X_2(C_2)) \equiv C_2^*$$
(3)

Továbbá, ha ennek a visszacsatolásnak a hatása egy olyan τ_{ri} időskálán történik (ahol $X \sim X_i$), amelyre igaz, hogy $\tau_{si}/\tau_{ri} \ll 1$, a létrejövő rendszer erősen eltolódik az egyik ág mentén, vagy egy C_i határértéket ér el, ahol átvált a másik ágra, és ott stabilizálódik. Stabil stacionárius állapot i ágon csak akkor alakul ki, ha a fix pont $C_{\text{eff.}i} = C + \underline{R}(X_i(C_{\text{eff.}i}))$ maga azon az

2. táblázat

Ha $C_1^* < C_2^*$

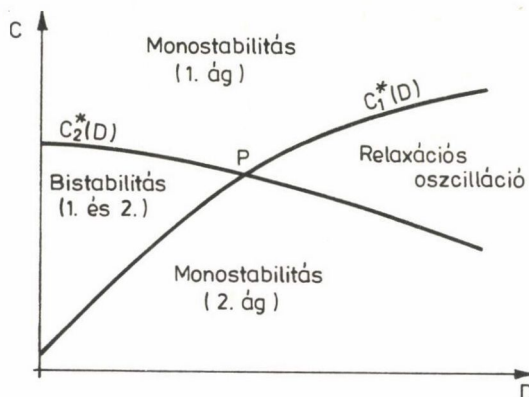
C	0	C_1^*	C_2^*	$+\infty$
Ág				
1	Instabil	Stabil	Stabil	
2	Stabil	Stabil	Instabil	
Eredmény	B2 stabil	Bistabil B2/B1	B1 stabil	

Ha $C_2^* < C_1^*$

C	0	C_2^*	C_1^*	$+\infty$
Ág				
1	Instabil	Instabil	Stabil	
2	Stabil	Instabil	Instabil	
Eredmény	B2 stabil	Relaxációs oszcilláció	B1 stabil	

ágon van. Ez attól függ, hogy a valódi kontrollparaméternek, C -nek, milyen a helyzete a (3) egyenletben definiált C_1^* értékhez képest. Ha a stabilitás követelménye egyik ágon sem teljesül C -nek ugyanazon értékére, akkor relaxációs oszcilláció lép fel (6. ábra) az egyik ágról a másik ágra való periodikus átváltások következtében, amely átváltások a C_1 és C_2 határértékek-nél következnek be. Az átváltások között lassú eltolódás figyelhető meg ezeken az ágakon. Ennek a diszkusszióknak az eredményét a 2. táblázatban foglaltuk össze. C minden lehetséges értékénél meghatároztuk, hogy létezik-e stabil stacionárius állapot a megfelelő ágakon. Például "B1 stabil" azt jelenti, hogy létezik egy stabil stacionárius állapot, és ez az 1. ágon van.

Tételezzük fel, hogy a visszacsatolás egy másik kontrollparamétertől, D -től is függ, azaz a 2. táblázatban szereplő C_1^* és C_2^* határértékek relatív



7. ábra. X-alakú fázisdiagram sémája a (D, C) kényszerparaméterek síkjában

helyzetét D is befolyásolja. A (D, C) fázissíkban a stabilitási határ $C = C_1^*(D)$ és $C = C_2^*(D)$ két görbéje a teret monostabilitás, bistabilitás és oszcilláció tartományaira osztja, ha a két görbe metszi egymást. P metszéspontban mind a bistabilitás, mind pedig az oszcilláció tartományai ponttá zsugorodnak. A 7. ábrán látható az így létrejövő X-alakú diagram. Ez az ábrázolásmód alapvetően fontosnak bizonyult új kémiai oszcillátorok keresésénél.

Modell

A kvalitatív közelítés helyességének ellenőrzésére Boissonade és De Kepper kidolgozott egy egyszerű, kétváltozós modellt, amely tartalmazza mindazokat a dinamikus jellegzetességeket, melyeket a fentiekben írtunk le [16]. A modell az (1) egyenlet kiterjesztése, ahol a második változó, y , lineáris visszacsatolást jelent λ kontrollparaméterre, amely az előző C paraméter analógja:

$$dx/dt = -(x^3 - \mu x + \lambda) \quad \mu > 0 \quad (4)$$

$$dy/dt = (1/\tau)(x - y) \quad \tau > 0 \quad (5)$$

τ paraméter jellemzi a τ_{ri} időskálát, amelyen a visszacsatolás érvényesül. A visszacsatolás nagysága k -tól függ, amely a D paraméter megfelelője. A rend-

szer stacionárius állapotára vonatkozó, visszacsatolás nélküli relaxációs ideje, τ_{Si} , egyenlő $1/\mu$ -vel, és mindkét ágon azonos, mivel az (1) egyenlet $x \rightarrow -x$ szimmetriát mutat. A modell dinamikus tulajdonságait alaposan vizsgáltuk eredeti cikkünkben [16]; itt csak a legfontosabb következtetéseket írjuk le. A stabilitást és a bifurkáció természetét linearizálással, majd azt követően sajátérték-analízissel határoztuk meg. $\tau < 1/\mu$ -nél (azaz $\tau_T < \tau_S$ -nél) — amint várható volt — csak bistabilitás van, oszcilláció nincs. $\tau > 1/\mu$ -nél a multiplicitás tartományának megoldását a $|\lambda| < |\lambda_a|$ definiálja, ahol

$$|\lambda_a| = 2((\mu - \kappa)/3)^{3/2} \quad \kappa \leq \mu \quad (6)$$

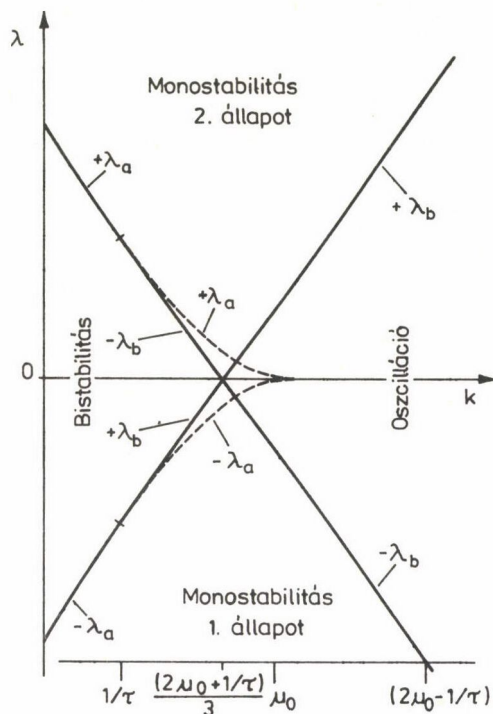
Ezek a megoldások lehetnek stabilak és instabilak. A lineáris analízisből a stabilitás határait a következő egyenletek írják le:

$$\mp \lambda_b = \pm (1/3)^{3/2} (\mu - 1/\tau)^{1/2} (3\kappa - 2\mu - 1/\tau) \quad \kappa > 1/\tau \quad (7)$$

A $\lambda = +\lambda_b(k)$ és $\lambda = -\lambda_b(k)$ görbék ugyanazt a szerepet játsszák, mint az előzőekben $C_1^*(D)$ görbéi. Ezek metszik egymást, ahol $\lambda = 0$ és $\kappa = (2\mu + 1/\tau)/3$, azaz a várt X-alakú diagramot adják (8. ábra). A $\pm \lambda_b$ görbék szintén Hopf bifurkációs helyeket határolnak, amely bifurkáció $1/\tau < \kappa < (2\mu - 1/\tau)$ -ra szubkritikus és $\kappa > (2\mu - 1/\tau)$ -nál szuperkritikus. $|\lambda| < |\lambda_b(k)|$ és $\kappa > (2\mu - 1/\tau)/3$ -nál minden stacionárius megoldás instabil. A rendszer stabil periodikus megoldással bír, ami relaxációs oszcillációt eredményez. További numerikus vizsgálatokkal olyan kis tartományokat találtunk (ezeket nem tüntettük fel a 8. ábrán), amelyek komplex fázis portrét mutattak a P metszéspont környezetében. Újabban Guckenheimer [17] is végzett vizsgálatokat a (4) és (5) egyenlettel leírt modell tartalmát illetően, és az eredeti cikkünkhöz képest [16] néhány kisebb javítást tett a fázis portréra vonatkozóan.

TOVÁBBI SAJÁTOSSÁGOK

Az előző modell, amely a relaxációs oszcilláció fizikai természetének jobb megértését és a bistabilitással való kapcsolatát hivatott leírni, feltétlenül nagyfokú leegyszerűsítést és a valódi, sokkal összetettebb rendszer durva idealizálását jelenti. Mindazonáltal a fázisdiagram szintjén egészen általánosnak bizonyult, és a kísérleti munkát végzők számára gyümölcsöző gyakorlati alkalmazásokhoz vezetett.

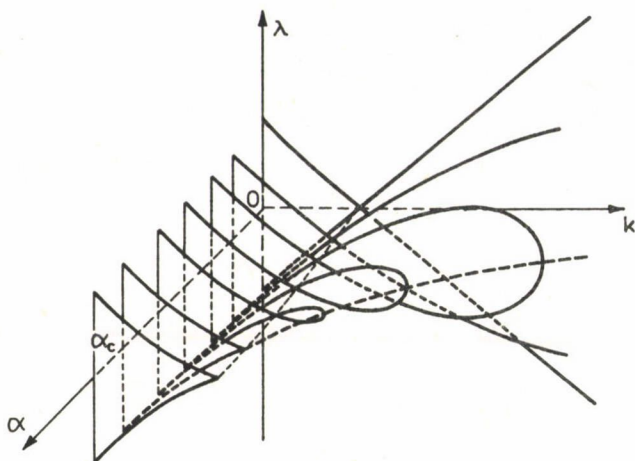


8. ábra. X-alakú fázisdiagram a (k, λ) síkban a (4) és (5) egyenlet alapján. Szaggatott vonallal kihúzott görbék: a többszörös stacionárius megoldások határai, folytonos vonallal kihúzott görbék: az 1. és a 2. állapot stabilitásának határai

A továbbiakban néhány új fogalomról lesz szó, amelyek segítségével jobban megérthetjük a reális rendszerekben talált topológiai képet. A (4) és (5) egyenletrendszerben a visszacsatolás amplitúdója és az időskála aránya két különböző paraméter függvénye, ami egyre növekvő oszcillációs tartományhoz vezet, ahogy k nő. A valóságban viszont az oszcillációs tartományok végesek. Zárt oszcillációs területet úgy kaphatunk, ha az időskála arányt k -től függővé tesszük. Például τ -ra:

$$1/\tau = 1/\tau_0(1 + \alpha k) \quad \alpha > 0 \quad (8)$$

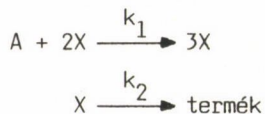
Az $1/\mu < \tau$ feltétel nem teljesül, ha k túlságosan nagy, és az oszcilláció eltűnik, ha $k > (\mu/\tau_0 - 1)/\alpha$. A 9. ábra mutatja, hogy α növekedésével hogyan



9. ábra. A (k, λ) síkkal párhuzamos fázisdiagram metszetek különböző α értékeknél a (4) és (5) egyenletekkel leírt, és a (8) egyenlettel módosított rendszerben

változik a fázisdiagram. Az oszcilláció területe teljesen eltűnik, amikor $\alpha \geq \tau_0 - 1/\mu \equiv \alpha_c$.

Kémiai rendszerekben nem mindig lehet a változók vagy egyenletek két határozott sorozatát közvetlenül elkülöníteni egy bistabil és egy visszacsatoló alrendszerre, de ezt a dinamikát elrejtve megtalálhatjuk a közvetlenül hozzáférhető kontrollparaméterek elvont kombinációiban. Ez a helyzet a következő egyszerű kémiai szkéma esetében, amelyet gyakran javasolnak az autokatalízis leírására, és újabban Gray és Scott alaposan tanulmányozott [18]:



C.S.T.R. körülmények között a nyíl irányába végbemenő reakciók dinamikai egyenletei a következők:

$$da/dt = -k_1 a x + k_0 (a_0 - a) \quad (9)$$

$$dx/dt = k_1 a x - k_2 x + k_0 (x_0 - x), \quad (10)$$

ahol a , a_0 , x és x_0 A és X részecskék koncentrációja a reaktorban, illetve a bemenő reagensáramban, k_0 az áramlási sebesség. Ha ezt ilyen alakban írjuk fel, az előző dinamikai rendszerrel való hasonlóság nem szembeötlő. Azonban ha a változókon a következő dimenzió nélküli átalakítást hajtjuk végre:

$$\alpha = (k_0/a_0 k_1)(a_0 + x_0 - a - x),$$

$$\beta = x/a_0,$$

$$\beta_0 = x_0/a_0,$$

$$k_f = k_0/k_1 a_0^2,$$

$$k_2 = k_2/k_1 a_0^2,$$

$$\tau = k_1 a_0^2 t,$$

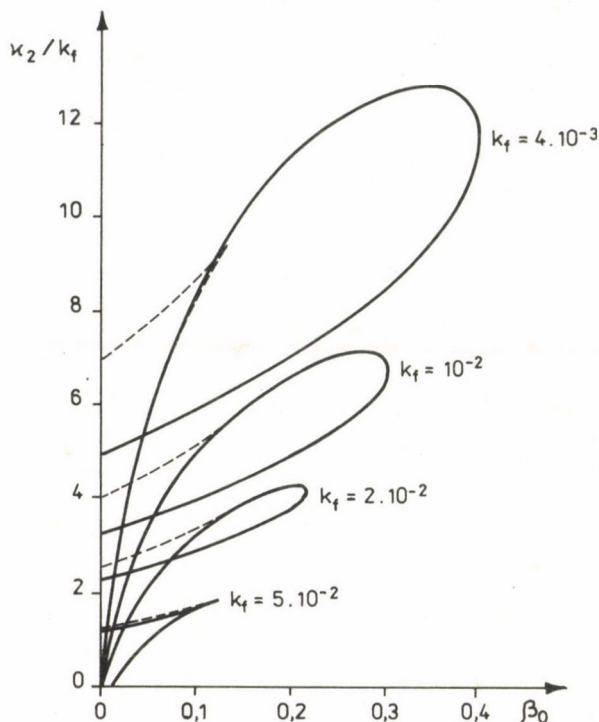
azt kapjuk, hogy

$$d\beta/d\tau = -\beta^3 + (1 + \beta_0)\beta^2 - k_f(1 + k_2/k_f)\beta - k_f\beta_0 - (k_2/k_f)\beta^2\alpha \quad (11)$$

$$d\alpha/d\tau = k_f(\beta - \alpha) \quad (12)$$

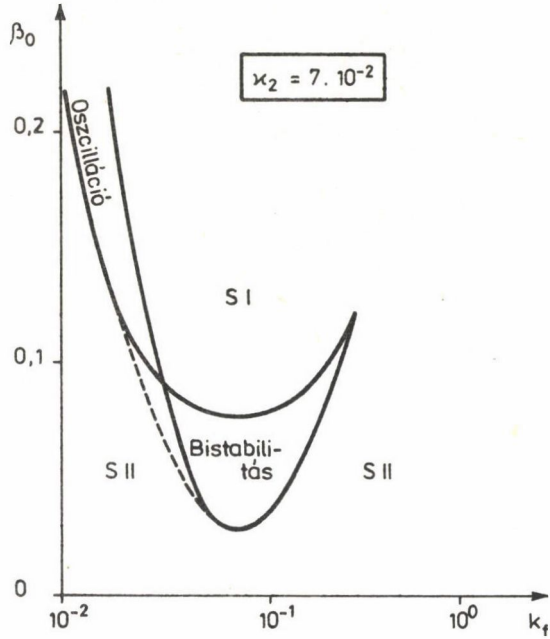
és a hasonlóság világossá válik: a (11) egyenlet a bistabil alrendszernek, a (12) egyenlet a lineáris visszacsatolásnak felel meg, a jellemző idővel, amely idő egyenlő a dimenzió nélküli $1/k_f$ tartózkodási idővel. A legfőbb különbség az, hogy ebben az esetben a visszacsatolás az $(1 + \beta_0)\beta^2$ tagra hat, amely a visszacsatolás nélküli köbös stacionárius állapotegyenletnek másodrendű tagja.

A 10. ábra a multiplicitás tartományának metszeteit és a lineáris stabilitási határokat mutatja a $(\beta_0, k_2/k_f)$ síkban, k_f különböző értékeinél. A bistabilitás tartománya a diagram alsó részének felel meg, míg a hurok belsőjében minden stacionárius megoldás instabil, és oszcilláció figyelhető meg. Szembeszökő a hasonlóság, ha összevetjük ezt az ábrát a 9. ábrával. Mindaazonáltal néhány fontos különbséget meg kell említeni: a létrejövő X-alakú fázisdiagramok, mint minden kémiai rendszernél, nem szimmetrikusak. Továbbá, a (4) és (5) egyenletektől eltérően, a Hopf bifurkáció a magas konverziójú SI állapotnál a metszéspont előtt szuperkritikus. Ez vezet a multiplicitás egy olyan kicsi tartományához, amelyben a kisamplitúdójú oszcilláció és az alacsony konverziójú stacionárius állapot, SII, valósul meg, a bistabilitás területének felső határa mentén, a 10. ábra különböző metszeteiben. Valódi kémiai rendszerekben ezek a jelenségek gyakran megfigyelhetők.

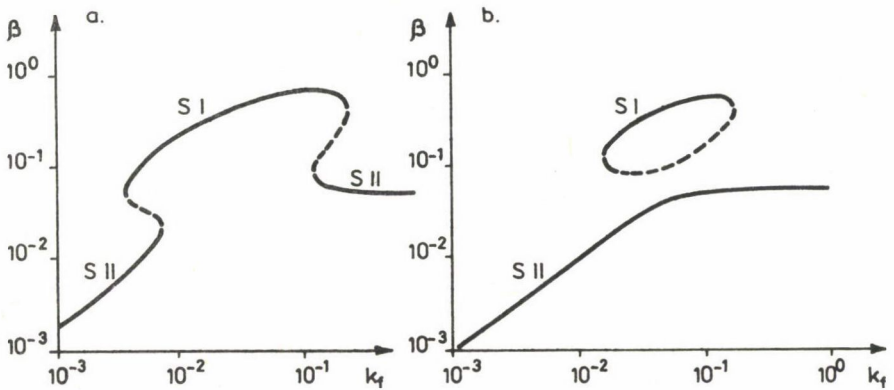


10. ábra. Fázisdiagram metszetek a $(\beta_0, \kappa_2, \kappa_f)$ síkban, különböző κ_f értékeknél a (11) és (12) egyenletekkel leírt rendszerben. Szaggatott görbék: a többszörös stacionárius megoldás határai, folytonos görbék: az 1. és 2. állapot stabilitásának határai

A (11) és (12) egyenletekkel leírt rendszerrel még egy tanulságot is levonhatunk: ahhoz, hogy hasznos információkat kapjunk, és elkerüljük a félrevezető hatásokat a fázisdiagram vizsgálatánál, nagyon fontos, hogy a paraméterterben a megfelelő metszetet válasszuk ki. A 11. ábra bemutat egy fázisdiagramot a (κ_f, β_0) kényszerparaméterek síkjában. Itt az X-alakú diagram teljesen eltorzul, és a dimenzió nélküli κ_f áramlási sebesség függvényében a rendszer látszólag olyan egzotikus jelenségeket mutat, mint kettős tartományú bistabilitás (12a ábra), vagy elkülönült bistabil ág (12b ábra). A "gomba" és a "sziget" jelenségekkel Gray és Scott foglalkozott [18]. Valójában ezek a furcsa jelenségek abból adódnak, hogy többször — jelen esetben kétszer — keresztezzük ugyanazokat a stabilitási határokat a kontrollpara-



11. ábra. A (11) és (12) egyenletekkel leírt rendszer fázisdiagramja a (k_f, β_0) síkban, $\kappa_2 = 7 \cdot 10^{-2}$ állandó értéke mellett. Szaggatott görbe: a multiplicitás határa, folytonos görbék: a különböző állapotok stabilitásának határai

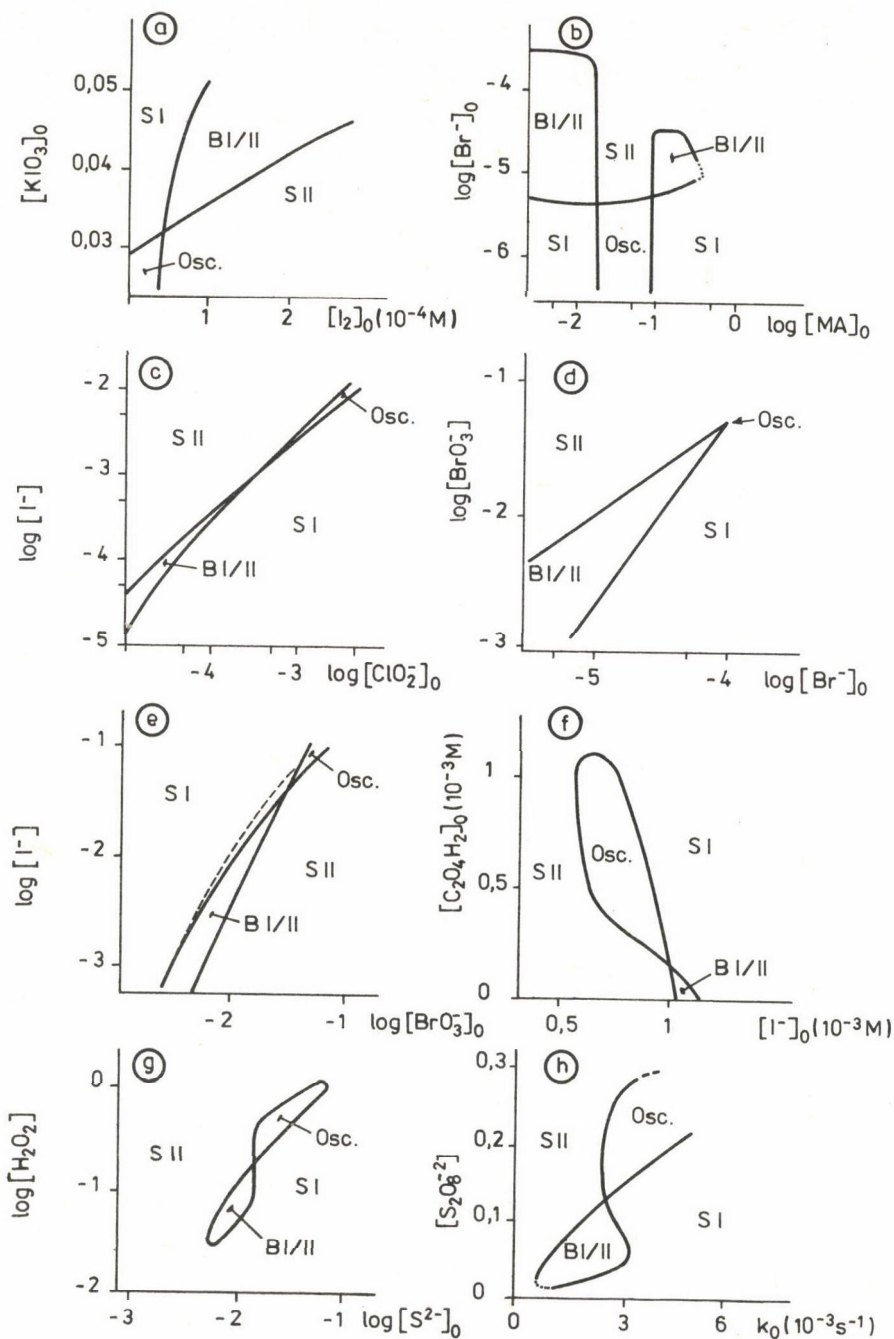


12. ábra. Egzotikus bistabilitás k_f függvényében a (11) és (12) egyenletekkel leírt rendszerben. a) $\beta_0 = 0,074$, "gomba", b) $\beta_0 = 0,05$, "sziget", a többi paraméter megegyezik a 11. ábráéval

méter függvényében. A 11. ábrán a fázisdiagramot állandó β_0 mellett a 10. ábra különböző metszeteiből származtattuk.

KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

Az X-alakú fázisdiagramokat kísérletileg szinte minden kémiai oszcillátornál megkapták, ha C.S.T.R.-ben vizsgálták. Gyakorlatilag ezt a topológiai sajáttságot használták fel éppen az újabban felfedezett oszcilláló rendszerek keresésénél. A 13. ábrán nyolc, egymástól teljesen különböző oszcilláló reakció fázisdiagram metszeteit gyűjtöttük össze. A 13a ábra mutatja az első X-alakú fázisdiagramot, amit kémiai rendszerben megfigyeltek. A Briggs—Rauscher reakció egy módosított változatára mérték ki [19]. A fázisdiagram topológiáját és a hozzá tartozó "szabályozást" használták fel a reakció mechanizmusának feltárására [20]. A 13b ábra a Belouszov—Zsabotyinszkij reakciónak egy kettős X-alakú fázisdiagramját ábrázolja [21]. A $C_1^X(D)$ görbék, amelyeket korábban definiáltunk, nem szükségszerűen monoton függvények, és — mint ebben az esetben is — többször metszhetik egymást. Az Oregonator [22], a rendszer ismert modellje, áramló rendszerre alkalmazva, viszonylag jól írja le a kísérleti megfigyeléseket [21]. A 13c ábra az első klorit oszcillátor fázisdiagramja [23]. Epstein és Kustin javasolt egy mechanizmust, amely kvalitatív magyarázatot ad a kísérleti megfigyelésekre [24]. A 13d ábra az ún. minimális bromát oszcillátort írja le [25]. Ebben az esetben az oszcillációs tartomány különösen kicsi. A rendszernek külön érdekessége, hogy a nagy bistabil tartomány hegyénél megjelenő oszcillációs rezsim létezését Bar—Eli a kísérleti megfigyelést megelőzően előre megjósolta [26] a Noyes, Field, Thompson [27] mechanizmus alapján. A 13e ábra a bromát-jodid oszcilláló rendszerre vonatkozik [28]. Ebben az esetben egy viszonylag széles oszcillációs terület figyelhető meg a szokásos bistabil tartomány mentén is. Ez egy kísérleti példája annak a helyzetnek, amelyet a 11. ábrán látható fázisdiagrammal kapcsolatban tárgyaltunk. A kis amplitúdójú oszcillációk az SII stacionárius állapotból alakulnak ki a bistabilitás felső, folytonos vonallal kihúzott görbéje mentén, és eltűnnek a szaggatott görbe mentén úgy, hogy hirtelen átmennek a másik, SI stacionárius állapotba. Így a bistabilitás tartományával határos szaggatott, és felső, folytonos görbék között multiplicitás figyelhető meg az oszcilláció és az SI állapot között. Újabban javasoltak erre a reakcióra egy mechanizmust, amely az említett diagram minden jellegzetességét magyarázza [29]. A 13f ábra az oxálsav perszulfátos oxidációja jodid katalizátor jelenlétében, C.S.T.R.-ben [30]. Erre



13. ábra. Kísérleti úton nyert X-alakú fázisdiagramok. S: stabil stacionárius állapot, B: bistabilitás, Osc: oszcilláció.

a reakcióra eddig még nem javasoltak mechanizmust. A 13g és 13h ábrák két "halogénmentes" oszcillátorra vonatkoznak. Míg az első esetben az oszcilláció során jelentős pH változás történik [31], a második rendszer, amelynél a szulfid-ion koncentráció és a pH számottevően kisebb, nem mutat lényeges pH változást az oszcilláció során [32]. Nagyon keveset tudunk ezen rendszerek kémiájáról, és az sem világos, hogy a mindkét esetben megfigyelt kolloid szuszpenziók periodikus keletkezésének és eltűnésének van-e komoly szerepe az oszcilláció mechanizmusában.

ÚJ KÉMIAI OSZCILLÁTOROK TUDATOS TERVEZÉSE

Az X-alakú fázisdiagramok fő sikerét az jelentette, hogy egy jól használható, gyakorlati módszert szolgáltatott új kémiai oszcillátorok felfedezésére a legkülönbözőbb területeken. Követve a korábban leírt gondolatmenetet, az első lépés bistabil rendszerek keresése. Ilyeneket könnyen találhatunk, ha olyan reakciókat vizsgálunk C.S.T.R.-ben, amelyek sztatikus reaktorban nem monoton sebességgel játszódnak le. Ebből a szempontból az autokatalitikus reakciók jó kiindulást jelenthetnek. Amikor a bistabilitás körülményeit és kritikus pontját meghatároztuk, a következő lépésben egy megfelelő visszacsatolási reakciót kell találni. A visszacsatolási reakciónak különbözőképpen kell módosítani az előző két stacionárius állapot stabilitási

a) Briggs—Rauscher-reakció: $([I_2]_0, [KIO_3]_0)$ sík, $[H_2O_2]_0 = 0,34$ M,
 $[CH_2(COOH)_2]_0 = 0,0015$ M, $[MnSO_4]_0 = 0,004$ M, $[HClO_4]_0 = 0,057$ M,
 $\theta = 2,5$ perc és $T = 25$ °C

b) Belousov—Zsabotyinszkij-reakció: $[NaBrO_3]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ M,
 $[Ce_2(SO_4)_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M, $[H_2SO_4]_0 = 1,5$ M, $\theta = 4$ perc és $T = 40$ °C

c) Klorit-jodid reakció: $pH = 2$, $k_0 = 1,1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ és $T = 25$ °C

d) Minimális bromát-bromid oszcillátor: $[MnSO_4]_0 = 1,02 \cdot 10^{-4}$ M
 $[H_2SO_4]_0 = 1,5$ M, $k_0 = 0,0128 s^{-1}$ és $T = 25$ °C

e) Bromát-jodid reakció: $[H_2SO_4]_0 = 1,5$ M, $k_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ és $T = 25$ °C

f) Jodid katalizálta oxálsav-perszulfát reakció:

$[(NH_4)_2S_2O_8]_0 = 0,05$ M, $[H_2SO_4]_0 = 0,15$ M, $\theta = 5,38$ perc és $T = 61$ °C

g) Hidrogén-peroxid-szulfid reakció: $[H_2SO_4]_0 = 10^{-3}$ M, $k_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$
és $T = 25$ °C

h) Perszulfát-szulfid reakció: $[Na_2S]_0 = 2,83 \cdot 10^{-5}$ M,
 $[Ag_2SO_4]_0 = 1,2 \cdot 10^{-5}$ M és $T = 30$ °C

tartományát. Ezt például egy olyan új reakcióval érhetjük el, amely megváltoztatja néhány, a bistabilitásért felelős részecske effektív koncentrációját, és ezen keresztül igen eltérő hatást gyakorol a bistabilitás két ágára. Az egyik ágról a másikra történő periodikus átváltások megvalósításának kulcskérdése, hogy a visszacsatolásnak olyan időtartam alatt kell megtörténni, amely hosszabb, mint az átmenet ideje egyik ágról a másikra a határpontokon túl.

A végső cél az, hogy a fázisdiagram metszeteit meghatározzuk két paraméter változtatásával. Ha a visszacsatolási paraméter változtatása a bistabilitási tartomány eltűnéséhez vezet, akkor remény van arra, hogy a metszéspont után megjelenik az oszcilláció is. A módszernek két előnye van. A modell elég egyszerű és rugalmas ahhoz, hogy valós helyzetek széles körére alkalmazható legyen. Másik előnye, hogy az új oszcillátorok megtalálásának feladatát két, könnyen kezelhető problémára bontja fel: bistabil rendszerek keresésére és alkalmas visszacsatolási reakciók alkalmazására. Ez utóbbi feladatban a várt diagram jellegzetes X alakja a leghatékonyabb segítség a kísérletező számára. Nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy a kísérleti kényszerparaméterek nem szükségszerűen egyeznek meg a rendszer elsődleges bifurkációs paramétereivel, és ez a fázisdiagram torzulását eredményezheti, amint láttuk a 11. ábrán. A kontrollparaméter-tér megválasztása a legdöntőbb egy rendszer fázisdiagramjának vizsgálatában.

A módszer először a klorit-ion alapú kémiai oszcillátorok családjának felfedezéséhez vezetett [33]. Jelenleg több mint két tucat ilyen oszcillátort ismerünk [34]. A későbbiekben jelentősen kiterjesztette a bromát oszcillátorok számát: körülbelül tizenötöt fedeztek fel eddig szeretlen szubsztarráttal [34]. Ezek változatos viselkedése messze túlmutat azon a csoportosításon, melyet 1980-ban Noyes javasolt a korábban ismert bromát oszcillátorokra [35]. Legújabbán halogént nem tartalmazó oszcillátorokat is felfedeztek ezzel a technikával [31, 32]. A szerző tudomása szerint a benzaldehid autooxidációs oszcilláló reakciója [36] és a metilénkék katalizálta szulfid oxidáció kivételével, egy tucatra tehető azoknak az egymástól alapvetően különböző kémiai oszcillátoroknak a száma, melyeket 1980 óta az X-alakú fázisdiagram közelítő módszerével fedeztek fel. Ez a szám nem tartalmazza azokat a rendszereket, amelyek csak kisebb változtatást jelentenek egymáshoz képest, vagy egymás kombinációjából állnak. Ez a tény mutatja, hogy habár nem ez az egyetlen módszer új oszcillátorok tervezésére, jelenleg messzemenően ez a legraktikusabb és a leghatásosabb.

KÖVETKEZTETÉSEK

Végkövetkeztetésként szeretném kiemelni az áramlásos reaktorok alkalmazásának fontosságát a kémiai oszcillátorok keresésében és tanulmányozásában. Azoknak a kémiai reakcióknak a száma, amelyek szakaszos reaktorban oszcilláló viselkedést mutatnak, elenyészően kicsi az új oszcilláló rendszerekéhez képest. A szakaszos reaktorban oszcilláló reakciók kialakulásához összetettebb dinamikai feltételek szükségesek. Ezeket a gyakorlatban nem könnyű a priori megvalósítani. Ilyen feltétel például az aktív köztitermékek megfelelő mennyiségének biztosítása, az inhibáló végtermékek hatástalanítása az oszcilláció periódusához képest hosszú időn keresztül. A BZ reakció kivételes tulajdonsága, hogy a kiindulási reagenskoncentrációk széles tartományában képes szakaszos reaktorban oszcillációt mutatni, ebből a szempontból félrevezető. Ez, és a "chemostat" közelítés, melyeket könnyű matematikai kezelhetőségük miatt a korai kémiai modellekben alkalmaztak [2], sok, új kémiai oszcillátorok felfedezésére irányuló kutatást vezetett tévútra. Az újonnan felfedezett rendszerek döntő többsége szakaszos reaktorban nem képes oszcillálni.

Mindazonáltal néhány esetben szükség van a szakaszos reaktor körülményei között időben oszcilláló reakciókra, például a térbeli-időbeli instabilitás vizsgálatánál, melyet reakció-diffúzió összekapcsolásával hoznak létre nem kevert rendszerekben [2, 37]. Itt ismét a C.S.T.R. vizsgálatok szolgáltathatnak ésszerű közelítést. A C.S.T.R.-ben oszcilláló reakciók magját képezhetik a szakaszos reaktorban is oszcillációt mutató rendszereknek, ha a kulcsfontosságú részecskék bemenő és kimenő áramlását újabb kémiai reakciók beiktatásával imitálni tudjuk. Például, ha egy inaktív vagy kevéssé aktív vegyület lassú bomlása során keletkezik egy reakcióképesebb részecske, ez a reakció úgy hat, mintha bemenő áramlás tartaná fent ez utóbbi részecske állandó koncentrációját. Így valósult meg a $\text{ClO}_2^- - \text{I}^- - \text{IO}_3^- - \text{CH}_2(\text{COOH})_2$ rendszer oszcillációja egy főzőpohárban és térbeli szerkezetek kialakítása vékony rétegben, keverés nélkül. Ebben az esetben a malonsav biztosítja az állandó jódszintet, és a malonsav jódozott származékai, amelyek a reakció kezdetén nagy mennyiségben keletkeznek, a jód részecskék rezervoárjaként szolgálnak. Ezeknek a jód-vegyületeknek a lassú bomlása során közvetlenül vagy közvetett úton jodid keletkezik. A rendszer így durva közelítéssel valószínűsíti meg a jodid-ionra és a jódra az áramlásos rendszer körülményeit, ami a $\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$ reakció — amely ennek a rendszernek a magját képezi — oszcillálóvá tételéhez szükséges. Ez a példa is mutatja, hogy a közelítésünk mennyire változatosan alkalmazható.

Mindezen technikák kifejlődését a C.S.T.R. alkalmazása tette lehetővé. Ez az egyetlen eszköz arra, hogy a vizsgált reakciót tetszőleges ideig tart-
suk távol az egyensúlytól, csakis ez képes biztosítani az oszcilláció létre-
jöttének alapvető feltételét [2].

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerző rámutat a folyamatosan kevert tank reaktorok (C.S.T.R.) alkalmazásának jelentőségére az oszcilláló reakciók keresésére, illetve tanulmányozására irányuló kutatásokban. Szakaszos reaktorban csak igen csekély számú rendszer mutat oszcillációt, a fent említett technika viszont igen sok új oszcilláló rendszer felfedezését tette lehetővé. A technika alkalmazása önmagában azonban nem elegendő. A szerző által közölt matematikai modell alapján lehetőség nyílik kémiai oszcillátorok tervezésére is.

SUMMARY

The use of the continuously stirred tank reactors (C.S.T.R.) in the search and study of chemical oscillators is very important. There are only few systems showing oscillations in batch conditions, the above-mentioned technique made possible to discover more than dozen significantly different oscillators. But this technique alone is not enough. The author worked out a simple mathematical model, which is suitable to plan new chemical oscillators.

IRODALOM

1. Field, R. J., Burger, M. (szerk.): Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. Wiley Interscience, New York, 1985.
2. Nicolis, G., Prigogine, I.: Self-Organization in Non-Equilibrium Systems. Wiley Interscience, New York, 1977.
3. Roux, J. C., De Kepper, P., Boissonade, J.: Phys. Lett. A97, 168 (1983).
4. Menzinger, M., Boukalouch, M., De Kepper, P., Boissonade, J., Roux, J. C., Saadaoui, H.: J. Chem. Phys. megjelenés alatt.
5. Briggs, T. S., Rauscher, W. C.: J. Chem. Educ. 50, 496 (1973).
6. Furrow, S. D.: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. Wiley Interscience, New York, 1985, 5. fejezet.
7. Boissonade, J., De Kepper, P.: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. Wiley Interscience, New York, 1985, 7. fejezet.
8. Satlinger, D. H.: Lecture Notes in Mathematics. Springer, New York, 1972, 9. kötet.
9. Nitzan, A., Ortoleva, P., Deutch, J., Ross, J.: J. Chem. Phys. 61, 1056 (1974).
10. Edelstein, B. B.: J. Theor. Biol. 29, 57 (1970).

11. Vidal, C.: C. R. Acad. Sci. Paris 271C, 1713 (1972) és C. R. Acad. Sci. Paris 275C, 523 (1972).
12. Schlögl, F.: Z. Phys. Chem. 62, 179 (1972).
13. Lin, K. F.: Can. J. Chem. Engr. 57, 476 (1979).
14. Boissonade, J.: J. Chim. Phys. 73, 540 (1976).
15. Geiseler, W., Föllner, H. H.: Biophys. Chem. 6, 107 (1977).
16. Boissonade, J., De Kepper, P.: J. Phys. Chem. 84, 501 (1980).
17. Guckenheimer, J.: Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems and Bifurcations of Vector Fields. Springer, New York, Berlin, 1983.
18. Gray, P., Scott, S. K.: Chem. Eng. Sci. 38, 29 (1983) és Gray, P.: Springer Series in Synergetics 29, 24 (1985).
19. De Kepper, P., Pacault, P.: C. R. Acad. Sci. Paris 286C, 437 (1978).
20. De Kepper, P., Epstein, I. R.: J. Am. Chem. Soc. 104, 49 (1982).
21. De Kepper, P., Boissonade, J.: J. Chem. Phys. 75, 189 (1981).
22. Field, R. J., Noyes, R. M.: J. Chem. Phys. 60, 1877 (1974).
23. Dateo, C. E., Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R.: J. Am. Chem. Soc. 104, 504 (1982).
24. Epstein, I. R., Kustin, K.: J. Phys. Chem. 89, 2275 (1985).
25. Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R.: J. Am. Chem. Soc. 104, 2657 (1982).
26. Bar-Eli, K.: Springer Series in Synergetics 12, 228 (1981).
27. Noyes, R. M., Field, R. J., Thompson, R. C.: J. Am. Chem. Soc. 93, 7315 (1971).
28. Alamgir, M., Orbán, M., Epstein, I. R.: J. Phys. Chem. 87, 3725 (1983).
29. Citri, O., Epstein, I. R.: megjelenés alatt.
30. Chopin-Dumas, J., Papel, M. N.: Springer Series in Synergetics 27, 69 (1984).
31. Orbán, M., Epstein, I. R.: J. Am. Chem. Soc. 107, 2302 (1985).
32. Ouyang, Q., De Kepper, P.: megjelenés alatt.
33. De Kepper, P., Epstein, I. R., Kustin, K.: J. Am. Chem. Soc. 103, 2133 (1981).
34. Epstein, I. R., Orbán, M.: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. Wiley Interscience, New York, 1985, 8. fejezet.
35. Noyes, R. M.: J. Am. Chem. Soc. 102, 4644 (1980).
36. Jensen, J. H.: J. Am. Chem. Soc. 105, 2639 (1983).
37. Ortoleva, P. J., Schmidt, S. L.: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. Wiley Interscience, New York, 1985, 10. fejezet, és Winfree, A. T.: 12. fejezet.
38. De Kepper, P., Epstein, I. R., Kustin, K., Orbán, M.: J. Phys. Chem. 86, 170 (1982).

Fordította: Burger Mária

V₂-TÍPUSÚ VAZOPRESSZIN RECEPTOR FOTOAFFINITÁS JELÖLÉSE*

V. TÓTH MIHÁLY, FALK FAHRENHOLZ, PETER CRAUSE,
RAINER BOER

(SZOTE Orvosi Vegytani Intézet, Szeged,
Max Planck Institut für Biophysik, Frankfurt am Main)

Érkezett: 1986. április 30-án

A vazopresszin, a neurohipofízis peptidhormonja számos biológiai hatással rendelkezik. Ezeket a hatásokat ciklikus AMP-től függő (antidiuretikus hatás) vagy ciklikus AMP-től független (vazopresszor és glikogenolitikus hatás) mechanizmus segítségével fejti ki. Ebből az következik, hogy legalább 2-féle vazopresszin receptor létezik. Mitchell és mtsai javaslatára megkülönböztetünk V₂-típusú (a hormon az admilát cikláz enzim aktiválása révén fejti ki hatását) és V₁-típusú receptort (a hormon a Ca²⁺ molilizációja révén hat) [1].

V₂ receptort tartalmaz az emlősállatok veséje. Szerkezetéről mind ez idáig keveset tudunk. Különböző emlősállatok veséjéből nyert plazma membrán preparátumokban lévő V₂ receptorok fotoaffinitás jelölése hasznos lehet a receptor azonosításában és szerkezetének felderítésében.

A fotoaffinitás jelölés végrehajtásához olyan vazopresszin analógokra van szükség, amelyek megfelelnek az alábbi követelményeknek:

a) az analóg V₂ receptorhoz való kötődésének az affinitása az AVP^{**}-hez közeli nagyságú legyen,

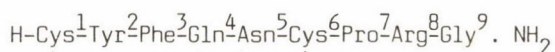
*Az MTA Peptidkémiai Munkabizottság 1985. november 26-i ülésén elhangzott beszámoló alapján.

**Rövidítések jegyzéke: Asu: L- α -aminoszuberinsav; AVP: Arg⁸ vazopresszin; Boc: t-butiloxikarbonil; DDC: diciklohexilkarbodiimid; Dab: 2,4-diaminovajsav; DMF: dimetilformamid; EtoAc: etilacetát; HOBt: 1-hidroxibenzotriazol; HPLC: nagynyomású folyadék kromatográfia; Mpa: 2-merkaptopropionsav; M_r: relatív molekulatömeg; SDS-PAGE: Na-dodecilszulfát-poliakrilamid gél elektroforeszis; TLC: vékonyréteg kromatográfia; VP: vazopresszin.

Az aminosavak jelölésére a peptidkémiaiában szokásos rövidítéseket használjuk (Eur. J. Biochem. 138, 9–37, 1984).

- b) radioaktívan jelezhető legyen,
 c) képes legyen a fotoaktivitás során a V_2 receptor fehérjével kovalens kapcsolatba lépni.

Korábbi vizsgálatok eredményeiből ismert, hogy az AVP molekulájában 1-es, 2-es és 3-as helyzetben fotoreaktív csoport beépítésével nyert analógok nem feleltek meg a fenti kritériumok mindegyikének [2, 3, 4].



1. ábra

A vazopresszin molekulájában 4-es és 8-as helyzetben építettünk be fotoreaktív csoportokat, alkalmassá téve a molekulát fotoaffinitás jelölésére (1. ábra).

Szilárd fázisú peptidszintézis [5] segítségével elkészítettük a $[\text{Mpa}^1, \text{Dab}^4]$ AVP-t, amelyben a 4-es helyzetű diaminovajsav γ -amino csoportjához kapcsolhattuk a fotoreaktív vegyületet (2. ábra). A fentiekhez hasonló módon szintetizáltuk a $[\text{Mpa}^1, \text{Lys}^8]$ VP-t, amelyben a 8-as helyzetű lizin -amino csoportján keresztül kapcsolhattunk fotoreaktív vegyületet. A fotoreaktív vazopresszin analógokat a következő módon készítettük a kiindulási peptidekből:

a) acilezés 2 ekv. (4-azidobenzoil)-N-hidroxi-szukcinimiddel, N-metil-morfolin jelenlétében,

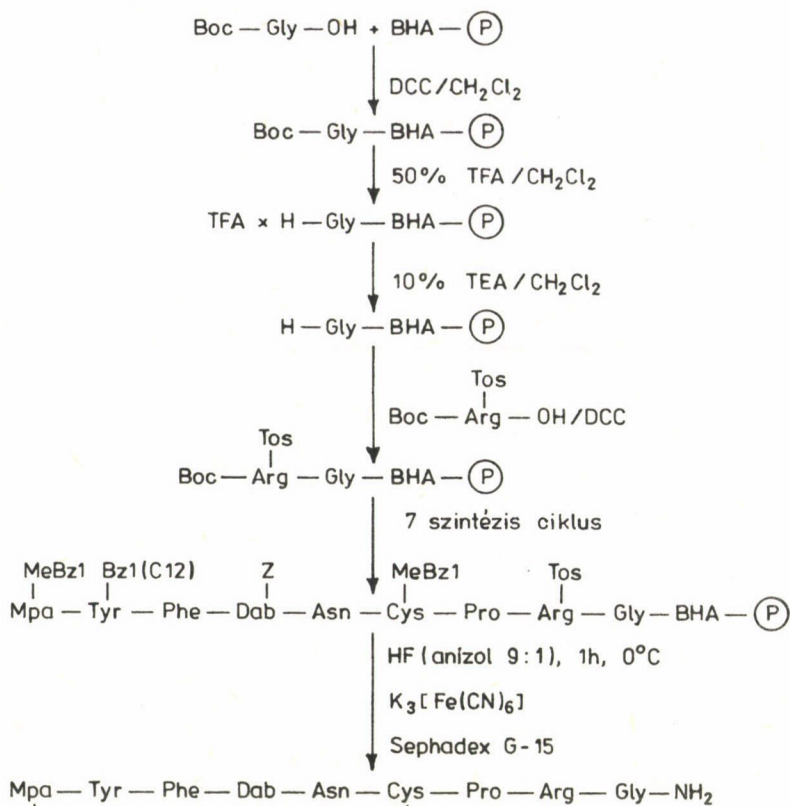
b) kondenzáció 5 ekv. N-(4-azido-2-nitro-fenil)- β -Ala-nal 5 ekv. DCC (HOBt segítségével N-metil-morfolin jelenlétében,

c) $[\text{Mpa}^1, \text{Lys}^8]$ VP amidinálása 8 ekv. metil-4-azidofenil-imidáttal TEA jelenlétében.

A fenti reakciókat DMF-ben, 20 °C-on, 12–72 órás reakcióidővel hajtottuk végre fénytől védett körülmények között. A terméket Et oAc-tal kicsaptuk, és ha szükséges volt, HPLC-vel tisztítottuk. A szerkezet bizonyításhoz aminosav analízist és UV spektrofotometriát használtunk. Tisztaságellenőrzést TLC-val és HPLC alkalmazásával végeztünk [6].

A szintetizált analógok V_2 receptorhoz való kötődési affinitásának mértékét jellemzi az analógok K_D értéke (az analógok triciált vazopresszinnel szembeni kompetitív kötődési vizsgálataiból nyert érték) (1. táblázat).

4-es helyzetben az aminosav oldallánc acilezése hidrofób vegyületekkel növeli a receptorhoz való affinitást. Ugyanez nem mondható el a 8-as hely-



2. ábra. [Mpa¹, Dab⁴] AVP szilárd fázisú szintézise

zetről, hiszen a hidrofób csoport bevitele csökkentette a kötődés mértékét. Kivételet a [Mpa¹, Lys(4-azidofenil-amidin)⁸] VP, de ebben az esetben a molekula oldallánca megtartotta bázikus jellegét.

Ahhoz, hogy a V₂ receptor fotoaffinitás jelölését végre tudjuk hajtani, nagy specifitású radioaktívan jelzett fotoreaktív vazopresszin analógokra van szükség. Egy jódatom bevitele a 2-es helyzetű Tyr-ra a [Mpa¹, Phe(4-azido)³] AVP esetében 25-öd részére csökkentette a kötődési affinitást [3]. Ezért a fotoreaktív vazopresszin analógok magas kötődési affinitásának a megtartása érdekében ezeket a peptideket tríciummal jelöltük. A [Mpa¹, Dab⁴] AVP esetében a γ-amino csoporthoz N-(4-azido-2-nitro-fenil)-β-[³H] Ala-t kapcsolunk, a [Mpa¹, Lys⁸] VP esetében az ε-amino csoport acilezését 4-azido-[3,5-³H]-benzoil-szukcinimidészterrel végeztük. A tríciummal jelzett aril-

1. táblázat

Vazopresszin analógok V_2 -receptorhoz való kötődési affinitása

Peptid	K_D (M)	$K_D/K_D(\text{AVP})$
AVP	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-9}$	
[Mpa ¹ ,Dab ⁴] AVP	$(2,3 \pm 0,4) \times 10^{-8}$	21
[Mpa ¹ ,Dab(4-azidobenzoil) ⁴] AVP	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-8}$	11
[Mpa ¹ ,Dab(4-azido-2-nitrofenil- β -Ala) ⁴] AVP	$(6,4 \pm 0,9) \times 10^{-9}$	5,8
[Mpa ¹ ,Lys ⁸] AVP	$(3,4 \pm 0,6) \times 10^{-9}$	3,1
[Mpa ¹ ,Lys(4-azidobenzoil) ⁸] VP	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-8}$	15
[Mpa ¹ ,Lys(4-azido-2-nitrofenil- β -Ala) ⁸] VP	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-8}$	15
[Mpa ¹ ,Lys(4-azidofenil-amidin) ⁸] VP	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-9}$	1,6

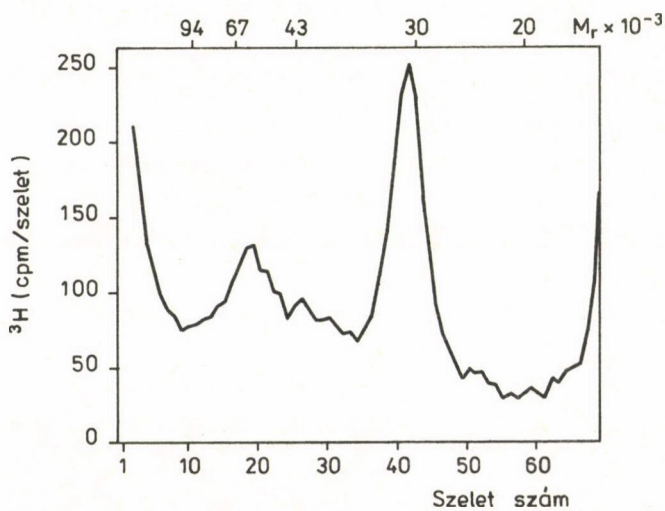
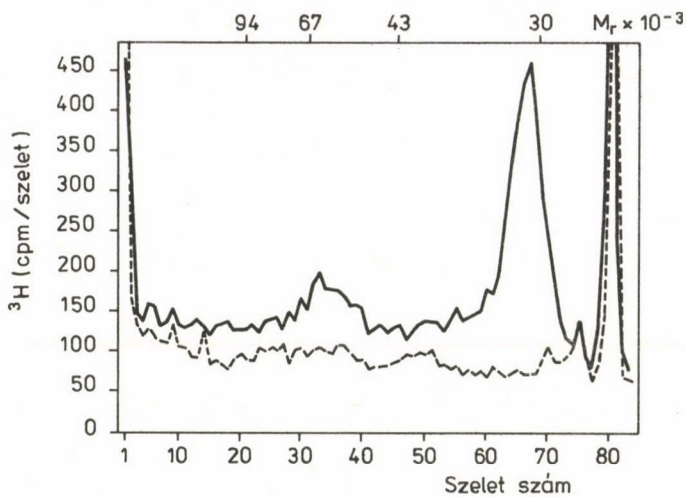
azido-származékok specifikus radioaktivitása 34–50 Ci/mmól volt.

A fotoaffinitás jelölés során 4–6 mmól V_2 receptor/mg protein tartalmú marhavesé plazma membránt inkubáltunk a tríciummal jelzett aril-azido vazopresszin analógok nem telítési koncentrációjával, mely 50–60%-os receptor telítést okozott. A jelölés specitásának további növelése céljából a szabad ligand koncentrációját a fotoaktiválás előtt lecsökkentettük vagy az inkubációs elegy tízszeres hígításával 0 °C-on, vagy a membrán újbóli szuszpenziója és centrifugálása révén. A specifikusan jelölt vazopresszin receptor proteinek azonosításához a következő feltételeknek kell teljesülnie:

a) a jelölést AVP feleslege szelektíven meg kell hogy akadályozza inkubáció és irradiáció során,

b) más peptidhormonok vagy kis affinitású vazopresszin analógok nem gátolhatják a fotoreaktív ligandok kovalens kapcsolódását a vazopresszin receptor fehérjékbe.

A 3. ábra mutatja a marhaveséből nyert plazma membránnal végzett kísérleteink eredményét, amelynek során a 8-as helyzetben fotoreaktív csoportot tartalmazó vazopresszin analógot használtunk. A triciált ligand, [Mpa¹, Lys(4-azidobenzoil)] VP kedvezményezetten jelölt egy 30 000 M_r proteint és jóval kevésbé hatékonyan egy 58 000 M_r proteint (a jelölt protein relatív molekula tömege 31 000, melyből a ligand molekula tömegét levonva adódik a



30 000 M_r értéke). Ezeknek a polipeptideknek a M_r értékei átlagértékek, melyet 10% és 12% poliakrilamid, illetve gradiens gélen végrehajtott SDS-gél elektroforézis eredményeként kaptunk. A 30 000 M_r protein jelölését 10-szeres feleslegben adott AVP teljes mértékben megszüntette. Nem gátolta azonban a fotoreaktív [Mpa^1 , Lis(azidobenzoil) 8] VP kovalens beépülését ebbe a proteinbe angiotenzin II (50-szeres felesleg), bradikinin (100-szoros felesleg) és az alacsony affinitású analóg a [Phe^2 , p-amino- Phe^3] AVP (10-szeres felesleg).

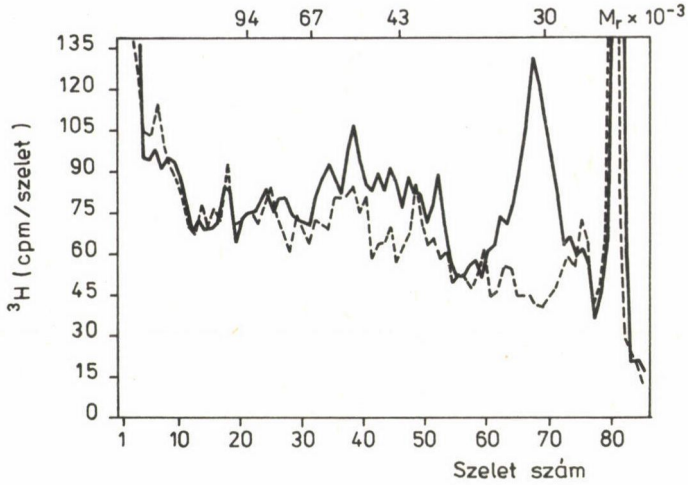
Az 58 000 M_r protein sáv jelölése egyértelműbb volt azokban a kísérletekben, amelyekben a szabad ligand legnagyobb részét centrifugálással és reszuszpenzióval eltávolítottuk a fotoaktiválás előtt (4. ábra).

Megvizsgáltuk, vajon a jelölt proteinek diszulfid-híddal összekapcsoltak-e. Gradiens gélen végzett analízis (5–15% poliakrilamid) kimutatta, hogy nincs különbség a 30 000 M_r protein jelölésében a redukált és nem redukált mintákban. Így megállapíthatjuk, hogy a jelölt 30 000 M_r protein nem kapcsolódik diszulfid-híddal más proteinekhez. Abban az esetben, amikor a triciált ligand a 4-es helyzetben tartalmazta a fotoreaktív csoportot [Mpa^1 , Dab(4-azido, 2-nitro-fenil- β -Ala) 4] AVP, ugyancsak a 30 000 M_r proteint sikerült specifikusan jelölni (5. ábra).

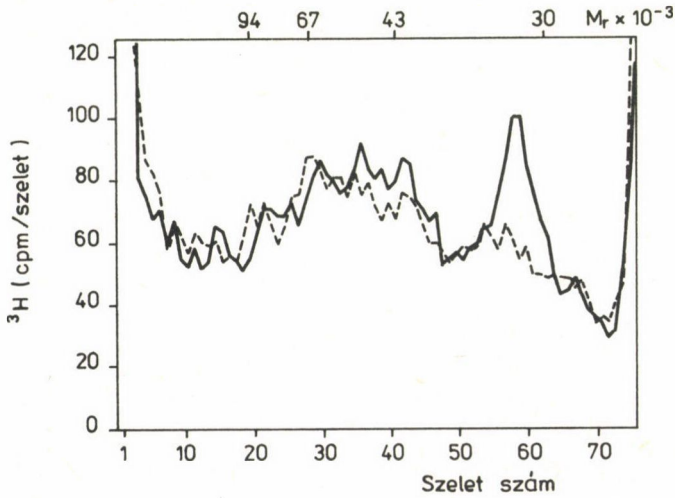
A jelölés hatékonysága egyértelműen függ attól, hogy a fotoreaktív csoport milyen helyzetben van a vazopresszin molekulájában. A [Mpa^1 , Lys(azidobenzoil) 8] VP 3-4-szeres hatékonysággal épült be a 30 000 M_r proteinbe, mint a [Mpa^1 , Dab(4-azido-2-nitro-fenil- β -Ala) 4] AVP és 7-szeres hatékonysággal, mint a [$Asu^{1,6}$, Phe(p-azido) 3] AVP [4].

A 30 000 M_r proteinbe specifikusan beépült radioaktivitás mennyiségéből azt számítottuk ki, hogy a specifikusan kötött ligandnak csak mintegy 2%-a vesz részt az ezzel a proteinnel való kovalens kapcsolódásban. Azonban ez a 2%-nyi kapcsolódás is jóval nagyobb, mint a korábbi jelölések során elért eredmények [2].

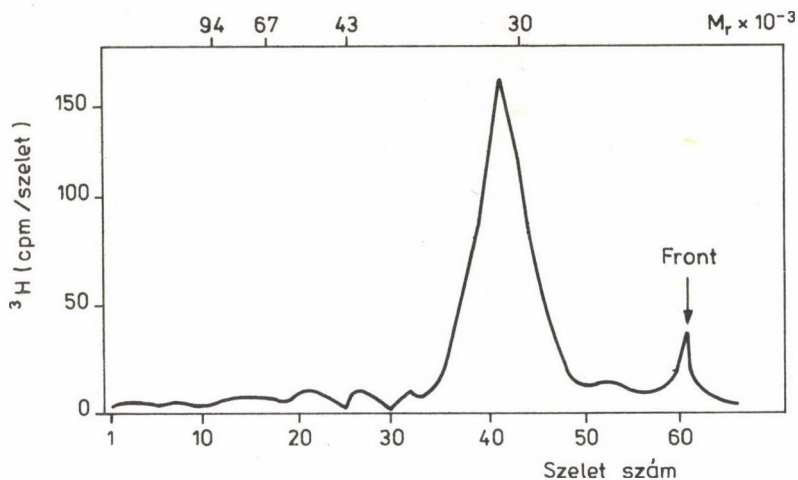
Különböző emlős fajokban lévő V_2 receptorok összehasonlítása céljából a fotoaffinitás jelölést elvégeztük patkányvese plazma membránnaál is. Ehhez a vizsgálathoz a [Mpa^1 , Lys(azidobenzoil) 8] VP ligandot használtuk, mely a marhavese V_2 receptor esetében a leghatékonyabb jelölést biztosította. A triciált ligand specifikusan épült be a patkányvese esetében is a 30 000 M_r membrán proteinbe (6. ábra). Ennek a proteinnak a jelölése is teljes mértékben visszaszorítható volt 10-szeres moláris feleslegű AVP hozzáadásával, míg 100-szoros moláris feleslegű bradikinin vagy angiotenzin II nem gátolta a ligand kovalens beépülését a proteinbe.



5. ábra. Marhaverse membrán fotoaffinitás jelölése
 $[^3\text{H}][\text{Mpa}^1 \text{Dab}(4\text{-azido-2-nitro-fenil-}\beta\text{-Ala})^4]$ AVP-nel



6. ábra. Patkányvese membrán fotoaffinitás jelölése



7. ábra. Fotoaffinitás jelöléssel dúsított V_2 -receptor analitikai SDS-gél elektroforézise

A marhavesse membrán fotoaffinitás jelölése a triciált [Mpa^1 , Lys(azido-benzoil) 8] VP liganddal, majd az ezt követő preparatív SDS-PAGE a vazopresszint kötő protein 20-30-szoros dúsulását eredményezte az eredeti plazma membránnal összehasonlítva. A dúsulás mértékét, az analitikai gélben jelölt receptor protein specifikus radioaktivitásából számoltuk ki. A preparatív SDS-PAGE kitermelése kb. 60%-os volt a kiindulási anyagra nézve. A jelölt proteint elektroelúcióval távolítottuk el a gélről. Az analitikai SDS-PAGE az elektroelúziós frakció aligotjából egyetlen radioaktív csúcsot adott 30 000 M_r értéknél (7. ábra). Az elektroelúcióval nyert anyagban a radioaktivitásnak mintegy 80%-a specifikusan épült be a 30 000 M_r vazopresszint kötő proteinbe. Vizsgálataink eredményeit a következőkben foglaljuk össze.

Fotoreaktív vazopresszin analógokkal a marha- és patkányveséből nyert plazma membránban lévő 30 000 M_r protein specifikus és hatékony jelölése jelentős bizonyítékot nyújt arra nézve, hogy ez a protein a V_2 receptor kötő alegysége. A triciált [Mpa^1 , Lys(azidobenzoil) 8] VP analóg és a 30 000 M_r protein közötti specifikus fotoreakció az eddigi leghatékonyabb és az egyéb proteinek nem specifikus jelölése lényegesen alacsonyabb volt, mint az eddig használt bármelyik fotoreaktív analóg alkalmazása esetében.

Vizsgálatainkból az a lényeges következtetés vonható le, hogy a vazopresszin 8-as helyzetében lévő bázisos aminosav oldalláncán elhelyezkedő fo-

toreaktív (aril-azido) csoport a legkedvezőbben helyezkedik el a kovalens kötés létrehozásához a V_2 receptor $30\,000 M_r$ alegységében vagy annak a közepében.

Radiációs inaktiválási kísérletekkel (target size analysis) nemrégiben meghatározták ép, membrán-kötött állapotban a vazopresszin receptorok molekulaméretét. V_2 receptorokra $10\,000 \pm 11\,000 M_r$ (marhavesé) és $95\,000 \pm 4\,000 M_r$ (patkányvese) értékeket állapítottak meg [7]. Szemiempirikus hidrodinamikai módszerek alapján, melyet a detergens-szolubilizált hormon-receptor komplexhez alkalmaztak, a patkányvese V_2 receptor esetében $80\,000 M_r$ értéket határoztak meg [8]. Ezekre az eredményekre és a saját fotoaffinitás jelölési kísérleteink eredményeire támaszkodva feltételezzük, hogy a V_2 receptorok oligomer proteinek, melyek $30\,000 M_r$ hormon kötő alegységet tartalmaznak. A gyengén jelölt $58\,000 M_r$ protein esetleg a V_2 receptor második alegysége (marhavesé esetében). Ez azonban nem volt egyértelműen demonstrálható. Gradiens gélen, nem-redukáló körülmények között végzett elektroforézis nem jelezte diszulfid hidak jelenlétét az alegységek között.

A triciált [Mpa^1 , Lys(azidobenzoyl) 8] VP liganddal létrehozott hatékony specifikus jelölés lehetővé teszi a V_2 -típusú vazopresszin receptor kötő alegységének a részleges tisztítását konvencionális módszerekkel.

Az így nyert dúsított V_2 receptor készítmény felhasználható specifikus antitestek termelésére, melyek alkalmasak V_2 receptor nagy mennyiségű izolálására.

ÖSSZEFOGLALÁS

4-es vagy 8-as helyzetben fotoreaktív csoportokat tartalmazó vazopresszin analógokat szintetizáltunk a vese V_2 vazopresszin receptor fotoaffinitás jelöléséhez. A fotoaffinitás jelölés-kísérletek során $30\,000 M_r$ kötő fehérjét jelöltünk a triciált [Mpa^1 , Lys(e-azidobenzoyl) 8] VP-nel. A jelölt marhavesé membrán SDS-PAGE-e a $30\,000 M_r$ vazopresszin kötő fehérje 20-30-szoros dúsulását eredményezte.

SUMMARY

Vasopressin analogues containing photoreactive groups in position 4 or 8 were synthesized for the photoaffinity labelling of the renal V_2 vasopressin receptor. In the photoaffinity labelling experiments a $30\,000 M_r$ binding protein was specifically labelled with the tritiated [Mpa^1 , Lys(4-azidobenzoyl) 8]

VP. Preparative SDS-PAGE of the photo-labelled bovine kidney membranes resulted in 20-30-fold enrichment of the 30 000 M_r vasopressin binding protein.

I R O D A L O M

1. Michell, R. H., Kirk, C. J., Billah, M. M.: *Biochem. Soc. Trans.* 7, 861-865 (1979).
2. Fahrenholz, F., Hussein, H. S., Morgat, J. L., Thierauch, K.-H.: *Hoppe-Syler's Z. Physiol. Chem.* 363, 1415-1426 (1982).
3. Fahrenholz, F., Crause, P., Tóth, M., Löhr, R.: *Peptides 1984, Proceedings of 18th European Peptide Symposium* (Ed. Ragnarsson, U.) pp. 423-426 (1984).
4. Fahrenholz, F., Crause, P.: *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 122, 974-982 (1984).
5. Barany, G., Merrifield, R. B.: *The Peptides*, vol. 2. (Eds Gross, E., Meienhofer, J.) pp. 1-284, Academic Press, New York (1979).
6. Fahrenholz, F., Boer, R., Crause, P., Tóth, M. V.: *Eur. J. Biochem.* 152, 589-595 (1985).
7. Crause, P., Boer, R., Fahrenholz, F.: *FEBS Letters* 175, 383-386 (1984).
8. Guillon, G., Courand, P. O., Buttlen, D., Cantau, D., Jard, S.: *Eur. J. Biochem.* 111, 287-294 (1980).

KÉTFÉMES KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE GÁZTITRÁLÁSSAL ÉS
ANALITIKAI ELEKTRONMIKROSKÓPIÁVAL*

AMBESH G. SHASTRI, J. SCHWANK

(Department of Chemical Engineering The University of Michigan,
Ann Arbor, Michigan 48109-2136, Usa)

Érkezett: 1986. augusztus 26-án

BEVEZETÉS

A Ru-Au katalizátorok a katalitikus viselkedés alaptanulmányainak érdekes modell rendszerei. A két fém bizonyos mértékű kölcsönhatása mutatkozott meg az etán hidrogenolízisének [5, 13] és a CO hidrogénezésének [3] aktivitás változásában, annak ellenére, hogy a két fém nem képez tömbi elegyet. Azonban számos nyitott kérdés marad a tömbileg nem elegyedő komponensekből képződő "kétfémes halmazok" összetételére és szerkezetére vonatkozólag. Jelen dolgozat tárgya ilyen kis kétfémes részecskék természetének vizsgálata analitikai elektronmikroszkópiával és gáz kemiszorpcióval.

Először a korábbi eredményeket tekintjük át. Együttes impregnálással elkészítettük Ru-Au/SiO₂ és Ru-Au/MgO katalizátorok sorozatát változó Ru/Au arányokkal. A SiO₂ hordozós katalizátoroknál két különböző redukálási eljárást alkalmaztunk: a) redukció áramló H₂-ben 673 K-en, és b) redukció hidrazinban. Az 1. táblázat foglalja össze a fő jellemző adatokat. Az analitikai és transzmissziós elektronmikroszkópiai eredmények szerint a Ru-Au/SiO₂ katalizátoroknak bimodális részecskeméret-eloszlása van, amelynél a 15 nm-nél nagyobb részecskék csak Au-ból állnak, míg a nagyon kicsi, 4 nm-nél kisebb átmérőjű szemcsék tartalmazták az összes Ru-ot és némi Au-at is. Az átmeneti 4—15 nm-es mérettartományban nem voltak fémrészecskék [4]. A MgO hordozós katalizátorokon a redukciós eljárásnak jelentős hatása volt a katalizá-

*Az MTA Izotóp Intézetében tartott előadás.

1. táblázat

Katalizátor kód	Fém tartalom (s%)			Redukció	Hordozó	Ru részecskeméret (nm)		Az (vagy Cu) részecskeméret (nm)		Részecskeméret (nm) (Felület átlag)	EDS (< 5 nm TEM részecskék)
	Ru	Au	Cu			H ₂ /O ₂ Adszorp.	WAXS	H ₂ /O ₂ Adszorp.	WAXS		
RS100	3,86	—	—	H ₂	SiO ₂	3,4	< 4	—	—	5,7	Ru
RS091	3,32	0,61	—	H ₂	SiO ₂	3,3	< 4	12,3	44,8	2,6	Ru + Au ^a
RS048	1,66	3,47	—	H ₂	SiO ₂	3,6	< 4	13,6	38,7	1,7	Ru + Au ^a Ru + Au ^a
RS014	0,39	4,65	—	H ₂	SiO ₂	2,9	< 4	8,1	23,7	4,3	Au + Ru ^a
RCS100	2,1	—	—	H ₂	SiO ₂	2,5	< 4	—	—	1,8	Ru
RCS034	1,2	—	1,45	H ₂	SiO ₂	115,8 [*]	< 4	n.d. ^{**}	n.d.	2,2	Ru + Cu (1:1)
RCS008	0,3	—	2,1	H ₂	SiO ₂	126,7 [*]	< 4	n.d.	n.d.	2,5	Cu + Ru ^a
RM100	4,44	—	—	H ₂	MgO	12,9	14,4	—	—	14,2	Ru
RMO89	3,32	0,61	—	H ₂	MgO	11,6	15,5	53,1	55,0	10,9	Ru, Au ^b
RMO64	2,12	2,34	—	H ₂	MgO	8,0	< 4	35,2	26,5	4,4	Ru, Au ^b
RMO10	0,26	4,45	—	H ₂	MgO	6,3	< 4	35,0	33,5	5,8	Au + Ru ^a
RMH100	4,6	—	—	N ₂ H ₄	MgO	2,8	< 4	—	—	2,9	Ru
RMH093	3,28	0,47	—	N ₂ H ₄	MgO	5,1	< 4	6,7	23,4	5,2	Ru, Ru + Au ^a
RMH014	0,26	3,11	—	N ₂ H ₄	MgO	20,3 ^{***}	< 4	34,6 ^{***}	20,2	13,1	Ru + Au ^a Au + Ru ^a

* Nagy átlagos részecskeméret a H₂ kemisorpciójának gátlása miatt.

** nd. mutatja, hogy a részecskeméret nem volt meghatározható.

*** A hordozó dehidratálása folyamán a fémrészecskék bezáródását észleltük elektronmikroszkópban: a Ru és Au egy része nem tűnt a kemisorpció számára hozzáférhetőnek.

tor végső morfológiájára. A szokványos H_2 redukció 673 K-en alacsony fémdiszperzitást eredményezett, amelynél a Ru részecskék átmérője néhány nm-től több mint 15 nm-ig terjedt. A 9 nm-ig terjedő átmérőjű részecskék szolgáltatták mind a Ru, mind az Au EDS jelét: azonban jelentős bizonyítékok mutatják, hogy ezek a részecskék nem valódi kétfémes részecskék, hanem egyszerűen szegregált fázisú, háromdimenziós, egymásra nőtt szerkezetek [4, 9]. Hidrazinos redukció esetén a SiO_2 hordozós sorozatnál tapasztalható hasonló, bimodális részecskeméret eloszlást találtunk, melyben a kétfémes részecskék mérete 5 nm-nél kisebbre korlátozódott [10]. A Ru nagy diszperzitása, melyet a hidrazinnal redukált MgO hordozós katalizátorokon értünk el, a katalizátor kisebb mértékű klór szennyezettségének tulajdonítható [6, 10].

Kísérleti stratégia

A katalizátorok átfogó és többoldalú jellemzésére használt módszerek részleteit más beszámolók [3–5, 8–10] írják le. A Ru-Au katalizátorokon H_2/O_2 lépésenkénti kemiszorpciójának és titrálásának módszerével mindkét fémkomponens diszperzitásáról nyertünk ismereteket [8, 9]. Ezen adszorpciós módszer sikere azon a tényen alapszik, hogy a ruténium és az arany gázadszorpciójának jellemzői lényegesen különböznek. Szobahőmérsékleten mind a H_2 , mind az O_2 kemiszorbeálódik Ru-on, de az Au helyeken nem. Azonban 473 K-en az oxigén adszorpcióját figyelték meg hordozós Au, valamint hordozós Ru-Au katalizátorokon is. Mivel ismeretes, hogy csak atomos és nem pedig molekuláris oxigén tud adszorbeálódni, az arany felületén [2, 7] atomos oxigénforrásnak kell jelen lennie, amely elősegíti az oxigén kemiszorpcióját Au-on. A molekuláris oxigén disszociációjának valószínű helyei vagy az Au-nyal szomszédos Ru helyek, vagy a szennyezések, vagy a fém/oxid-hordozó határfelület lehetnek. A Ru-on adszorbeálódott oxigént lehet titrálni H_2 -nel 373 K-en, míg az Au helyeken adszorbeálódott oxigén nem reagál ilyen körülmények között. Az adszorbeált oxigén titrálása fogyott H_2 mennyiségéből a Ru-hoz társult oxigén mennyiségét meghatároztuk. A 473 K-en erősen adszorbeálódó oxigén és a 373 K-en titrálható oxigén közötti különbség szolgáltatta az Au helyeken található oxigén mennyiségét.

^aAz adott elemre az EDS jel csak nyomokban jelentkezett, mutatva, hogy a kétfémes halmaz az egyik komponensben fel van dúsulva.

^bSzegregálódott fázisú Ru és Au részecskék.

Transzmissziós elektronmikroszkópiai felvételekből meghatároztuk a fém-részecskeméret-eloszlásokat. Az EDS spektrumokat különböző méretű, egyedi fémrészecskéken nyertük. A TEM és EDS kombinálását alkalmaztuk a két fém relatív megoszlásának becslésére az adott mérettartományba eső részecskéken. Az egyedi fémszemcsék szerkezetét CBED-del vizsgáltuk.

EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSIÓ

Célkitűzések

Először SiO_2 hordozós Ru-Au és Ru-Cu katalizátorokon a két fémkomponens kölcsönös diszperzióját hasonlítjuk össze a kis kétfémes részecskék felületén. A tárgyalást kis (< 5 nm) részecskékre korlátozzuk. A második részben ezen kétfémes részecskék szerkezetét vizsgáljuk, és tárgyaljuk a fémszemcsék relatív elhelyezkedését a hordozón, példaként használva a hidrazinnal redukált Ru-Au/MgO katalizátort.

A fémkomponensek kölcsönös diszperzitása

Az Au jelenléte a kétfémes részecskék felületén felbomlasztja a Ru együtteseket, amelyek szükségesek az olyan szerkezet-érzékeny reakciókhoz, mint amilyen az etán hidrogenolízise [5]. Azonban úgy tűnik, hogy az Au jelenléte nincs hatással a H_2 kemisorpciójára Ru-on [8]. Ez érdekes megállapítás, amennyiben egy hasonló kétfémes rendszer, a Ru-Cu/ SiO_2 a Ru-on történő hidrogénfelvétel erős csökkenését mutatta, a Cu jelenlétének következtében [11]. A kis Ru-Au és Ru-Cu részecskéken kapott EDS adatok összehasonlítása fontos különbséget mutatott ki. A kétfémes Ru-Au részecskék összetétele meglehetősen egyenetlen volt. A szemcsék legnagyobb része erős jelet adott az egyik fémkomponensre és csak nyomnyi jelet a másikra. A Ru-Cu esetében azonban a két fémkomponens EDS jelei megközelítőleg azonos intenzitásúak voltak. Az EDS adatok és a H_2 kemisorpciójának meggátlása a Ru és Cu közel azonos kölcsönös diszperzitását mutatja, amely a H_2 disszociáltatásához szükséges Ru felületi együttesek feloszlatásához vezet [12, 14]. Összemérhető méretű kétfémes Ru-Au részecskéken nem játszódik le a H_2 disszociáltatásához szükséges együttesek felbomlása. Elképzelhető, hogy az Au a Ru felületén sávok vagy szigetek formájában van jelen, oly módon, hogy a H_2 disszociáltatásához szükséges Ru együttesek jó részét érintetlenül hagyja, míg az etán hidrogenolízis együtteseket megbontja.

A kétfémes halmazok szerkezete

A szerkezetre két valószínű modellt lehet elképzelni: i) atomi rendeződést, a regulás oldatok elmélete alapján [1], és ii) az egyik komponens véletlenszerű adszorpcióját a másik felszínén [13, 4]. A CBED lehetőséget nyújt arra, hogy kritikusan különbséget tegyünk a két modell között. Mind a Ru-Au és a Ru-Cu esetén a vizsgált kétfémes részecskék legtöbbjének diffrakciós mintázata értelmezhető az Au vagy a Cu változatlan fcc rácsával, ill. a Ru változatlanul maradt hcp rácsával. Többszörös ikerképződést a vizsgált részecskék kb. 25%-ánál találtunk. Érdekes módon, amikor a fémrészecskék MgO hordozón voltak, az oxidhordozó egyes tartományai a fémrészecskék közvetlen szomszédságában rendkívül érzékenyek mutatkoztak az elektronsugár károsító hatására. A fémrészecskék elrendeződése a fémrészecskék méretétől függőnek mutatkozott. Például a nagy Au részecskék (> 10 nm) a MgO-n véletlenszerűen helyezkedtek el az oxid hordozóhoz képest, míg a kis Au részecskékénél (< 5 nm) a fém [110] zónatengelye párhuzamos volt a MgO [111] zónatengelyével. A Ru szemcsék diffrakciós mintázatának legtöbbje a [0001] zónatengelynek tulajdonítható. A kis kétfémes részecskék többsége nem adott semmilyen szokatlan diffrakciós mintázatot. Csak néhány esetben lehetett a szerkezetet nem várt, ortorombos elemi cellával értelmezni. Az azonban nyilvánvaló, hogy a legtöbb esetben az egyes fémkomponensek nem szenvednek semmilyen szerkezeti változást, még a kis mérettartományban sem.

Következtetések

A bizonyítékok, melyeket ezen átfogó vizsgálatban kaptunk, mutatják, hogy a kétfémes Ru-Au és Ru-Cu halmazok képződése kis mérettartományra (< 4 nm) korlátozódik. Jelentős összetételbeli egyenetlenség mutatkozik a különböző kétfémes részecskék között. Ezen tömbileg nem elegyedő rendszereknél a kis kétfémes részecskék szerkezete megérthető oly módon, hogy az egyik fémkomponens véletlenszerűen helyezkedik el a másik felszínén. Az ötvözetképződésre CBED-val nem találtunk bizonyítékot. Ilyen kétfémes részecskék felületén a fémek kölcsönös diszperzitásának részletei nagyon érzékenyek a katalizátor készítési körülményeire és változhatnak az egyik kétfémes rendszertől a következőig. A Ru együttesek Au vagy Cu által okozott megbomlásának mértéke és természete jelentősen megváltozhat, melynek következtében meglehetősen eltérő adszorpció és katalitikus viselkedés mutatkozik meg a mintareakciókban.

Köszönetnyilvánítás

Ezt a tanulmányt az NSF és az ARO támogatta. A szerzők hálásak dr. Galvagno-nak, dr. Tauszik-nak és dr. Datye-nek a katalizátor készítésben és jellemzésben végzett munkájukért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Többoldalú katalizátor jellemzést alkalmazunk a SiO_2 és MgO hordozós kétfémes Ru-Au katalizátorok mikroszerkezetének értelmezésére. Tárgyaljuk a kezelési változók hatását, melyet a kétfémes katalizátorok végső felületi összetételére és szerkezetére gyakorolnak. Vizsgáljuk a két fémkomponens kölcsönös diszperzióját kis kétfémes halmazokban.

SUMMARY

Detailed characterization is used for the microstructural interpretation of SiO_2 and MgO supported bimetallic Ru-Au catalysts. The effect of treatment parameters influencing the final surface composition and structure of the bimetallic catalysts is discussed. Mutual dispersion of the two metallic components in small bimetallic units is studied.

IRODALOM

1. Balseiro, C. A., J. L. Moran-Lopez, Surface Sci., 156, 404 (1985).
2. Canning, N., D. A. Outka, R. J. Madix, Surface Sci., 141, 240 (1984).
3. Datye, A. K., J. Schwank, J. Catal., 93, 256 (1985).
4. Datye, A. K., J. Schwank, in: "Proceedings 8th Int. Congr. of Catalysis, Berlin", Verlag Chemie, Weinheim, Vol. IV, p. 587 (1984).
5. Galvagno, S., J. Schwank, G. Parravano, F. Garbassi, A. Marzi, G. R. Tauszik, J. Catal., 69, 283 (1981).
6. Leofanti, G., M. Solari, G. R. Tauszik, F. Garbassi, S. Galvagno, J. Schwank, Appl. Catal., 3, 131 (1982).
7. Sault, A., R. J. Madix, C. T. Campbell, Surface Sci. (in press).
8. Shastri, A. G., J. Schwank, J. Catal., 95, 271 (1985).
9. Shastri, A. G., J. Schwank, J. Catal., 95, 284 (1985).
10. Shastri, A. G., J. Schwank, J. Catal., 98 (1986).
11. Shastri, A. G., J. Schwank, J. Catal., (submitted).
12. Shimizu, H., K. Christmann, G. Ertl, J. Catal., 61, 412 (1980).
13. Sinfelt, J. H., Y. L. Lam, J. A. Cusumano, A. E. Barnett, J. Catal., 42, 227 (1976).
14. Vickermann, J. C., K. Christmann, Surface Sci., 120, 1 (1982).

A TETRACIÁN-KINODIMETÁN POLIMERFILM-ELEKTÓD*

INZELT GYÖRGY

(Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Budapest)

JAMES Q. CHAMBERS, ROGER W. DAY, JAMES F. KINSTLE

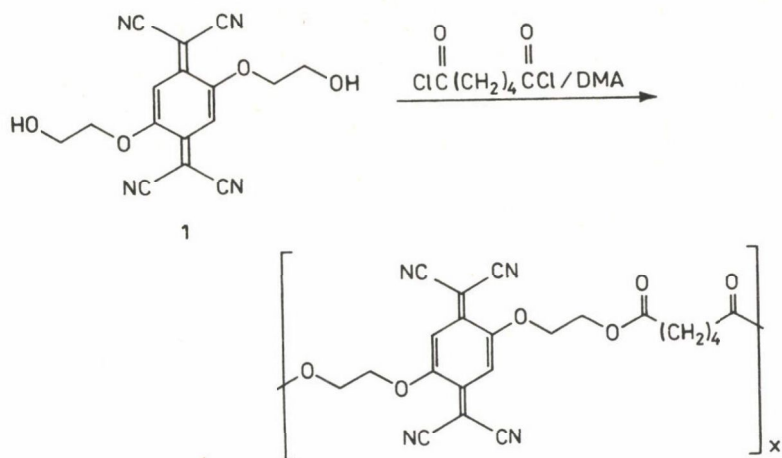
(The University of Tennessee, Department of Chemistry, Knoxville, USA)

Érkezett: 1986. május 30-án

Egy előző közleményünkben [1] összefoglaltuk a módosított elektródok témakörének jelenlegi helyzetét. Amint arra rámutattunk, egy módosított elektród viselkedésének a lehetőségekhez képest teljes leírásához, a bonyolult elektrokémiai-kémiai folyamatok megismeréséhez nagyszámú, különböző vizsgálatra van szükség. Ezért a módosított elektródok tématerületének általános megrajzolása mellett célszerűnek látszik egy kiválasztott elektródra vonatkozó kísérleti eredmények [2—6] összefoglalása is. Ezt célozza jelen közleményünk, amelyben egy rendszer, a tetracián-kinodimetán (TCNQ) polimerfilm-elektrod komplex jellemzésével foglalkozunk. Ez a módosított elektród a széleskörűen tanulmányozott [7—18] TCNQ akceptor molekulára épül és az elektroncserére képes egységek a polimer vázába vannak beépítve. Ezt a polimert platina felületére vékony filmként felvive olyan módosított elektród nyerhető, amely az alábbi, a gyakorlati felhasználás szempontjából fontos tulajdonságokkal rendelkezik:

1. Mind semleges, mind redukált állapotban stabilis vizes közegben.
2. A töltésátmenet gyors.
3. A felvett töltés arányos a film vastagságával a 10—1000 nm tartományban.
4. Nem érzékeny a levegő oxigénjére.

*Az MTA Elektrokémiai Munkabizottsága ülésén elhangzott előadás.



1. ábra. A TCNQ polimer szintézise, DMA = N,N'-dimetil-acetamid

5. Az elektrokémiai átalakulás során a film színe megváltozik, a színváltás gyors és reverzibilis.

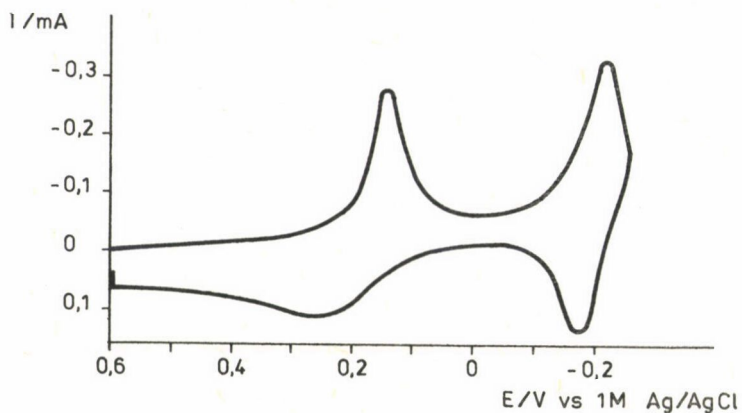
6. Az oldat pH-jának változására reagál.

7. Lúgos közegben katalizálja a víz bontását.

Az elektród előállítás

A 2,5-bisz(2-hidroxiethoxy) TCNQ monomert Hertler módszerével [19] állítottuk elő. Ebből adipoil-kloriddal való polikondenzációs reakció útján [2] nyertük a TCNQ polimert, amint azt az 1. ábra mutatja. Az átlagos molekulásúlyt gélpermeációs kromatográfiás [20], illetve ciklikus voltametriás úton [21, 22] határoztuk meg. Az acetonitrilben feloldott polimer ciklikus voltametriás viselkedése annyiban különbözött a monomerétől, hogy a csúsmagasság csökkent a polimer kisebb diffúziós együtthatója miatt [21, 22]. Az ultrabolya, látható és közeli infravörös abszorpciós spektrum a monomer TCNQ, illetve az elektrokémiai redukció után a gyök anionjának jellemző elnyeléseit [7, 9–13, 16–19] mutatta.

A filmet platina felületen bemártós (dip-coating), az oldószer rácsöppentése és elpárologtatása, illetve spin-coating [1] módszerrel képeztük, és 2-5 percig 80–140 °C-on szárítottunk. Így stabilis, jól tapadó, vízben vagy vizes oldatban nem oldódó filmet nyertünk. A száraz filmek vastagsága vastagságmérővel jól mérhetőnek bizonyult és kimutatható volt, hogy az elpáro-



2. ábra. TCNQ polimerfilm ciklikus voltammogramja. Átlagos rétegvastagság (\bar{d}) = 31 nm, $v = 0,02$ V/s, alapelektrolit $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ CaCl}_2$

logtatási technika durva, egyenetlen filmet eredményez. A film vastagsága jól változtatható volt a törzsoldat töménységének, illetve a forgatási sebesség nagyságának függvényében.

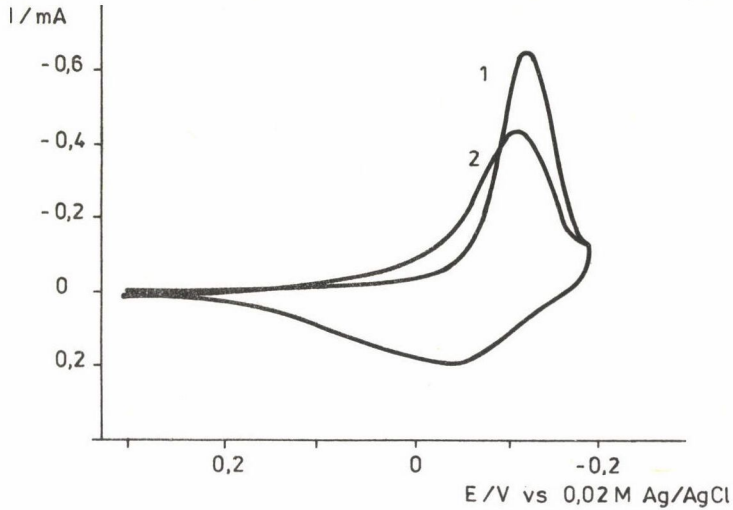
Elektrokémiai vizsgálatok

Egy $(\text{TCNQ})_x$ elektródra kapott ciklikus voltammogramot (CV) mutatunk be a 2. ábrán. A két kvázi-reverzibilis hullámot első közelítésben két egyelektromos lépéshez rendelhetjük:



A redukció során az elektród eredeti narancssárga színe először zöldeskékké, majd a második elektron felvételével színtelenné válik. Az oldatban, illetve szilárd halmazállapotban nyert spektrumokat figyelembe véve, ez a változás jó összhangban van az (1) és (2) reakciók feltételezésével.

A katódos csúcsáram (i_{pc}) közepesen vastag ($\bar{d} = 50 - 300$ nm) filmek esetén kb. $0,02$ V/s futtatási sebességig egyenesen arányos a potenciálváltozás sebességével (v), ennél nagyobb potenciálváltozási sebességek esetében az i_{pc} a v négyzetgyökével változik lineárisan, vagyis a felületi reakciókra jellemző esettől egy diffúzió által meghatározott tartományba jutunk. Ezzel



3. ábra. TCNQ elektród ciklikus voltammogramja. $\bar{d} = 650 \text{ nm}$, $v = 0,02 \text{ V/s}$,
 alapelektrolit $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ LiClO}_4$, $0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ LiCl}$.
 1. Első ciklus, 2. Második ciklus

összhangban a katódos (E_{pc}), illetve az anódos (E_{pa}) csúcspontenciál különbsége (ΔE) is $0,010 \text{ V}$ -ról $0,060 \text{ V}$ -ra változik. Ha $v > 0,100 \text{ V/s}$ a $\Delta E > 0,060 \text{ V}$, ami nagyrészen a kompenzálatlan ohmikus potenciálesésnek tulajdonítható. (Mivel a redukció során semleges állapotból egy töltéssel rendelkező állapotba jutunk és eközben az ellenionok is beáramlanak a filmbe, az ellenállás nagyságrendeket változik, ezért az ohmikus potenciálesést a szokásos módon kompenzálni nem lehet.)

A voltammogramon megfigyelhető, hogy az első anódos csúcs igen elhúzódo, félértékszélessége (δ) kb. háromszorosa az ideális felületi reakcióra jellemző értéknek ($\delta = 90,6 \text{ mV}$). Ez arra utal, hogy a redukció során több speciesz keletkezik az elektronátlépést követő kémiai reakcióban, és mivel igen kis ($0,001 \text{ V/s}$) potenciálváltozási sebességnél sem voltak szétválaszthatók, a standard potenciáljuk különbsége kicsi. E specieszek azonosítására a spektroelektrokémiai vizsgálatoknál térünk vissza.

A másik jellemző vonása a ciklikus voltammetriás viselkedésnek a különbség a legelső és az azt követő ciklusok katódás válaszában. Az első katódos csúcs, amint azt a 3. ábra mutatja, $0,030\text{--}0,050 \text{ V}$ -tal negatívabb potenciálon jelenik meg, és a félértékszélessége kisebb, mint $90,6 \text{ mV}$, ami a felüle-

ti rétegben fellépő vonzó kölcsönhatásokkal hozható összefüggésbe [23–27]. Ez vékony ($d \leq 300$ nm) filmek esetén, ahol nincs behatolási (break-in) periódus,* minden esetben fellép. Elegendő hosszú ideig olyan potenciálon tartva az elektródot, ahol a semleges állapot stabil, ez a jelenség újra észlelhető. Feltehető az is, hogy a visszaoxidálás során az ellenionok egy része nem távozik el a filmből és az elektroneutralitás a koionok beáramlása útján jön létre. A töltéstranszport sebessége, akár az ellenionok diffúziója, akár a Dahms–Ruff-féle elektroncsere [28–30] a sebességmeghatározó, becsülhető a kronocoulombmetriás Cottrell-mereedségből. Az integrált Cottrell-egyenlet alapján számított diffúziós együttható (D_{ct}) (5 ± 2) 10^{-11} cm^2/s -nak adódott, ha a ciklikus voltametriás és spektrofotometriás úton meghatározott filmbebeli TCNQ koncentrációval ($3,6 \text{ mol}/\text{dm}^3$ -rel) számolunk.

Utalunk arra, hogy a film aktív helyei és az ellenionok között erős kölcsönhatás lép fel. A kationok minőségének és koncentrációjának hatását a katódos csúcspotenciál értékére az 1. táblázatban foglaltuk össze. A film közel azonos viselkedést mutatott egyvegyértékű alkáli fémionok oldatában, a katódos csúcspotenciál csekély negatív eltolódása figyelhető meg a Li^+ -tól a Rb^+ -ig. Ca^{2+} -ionok jelenlétében az eltolódás jelentős mértékű és pozitív irányú. Tetraetil-ammónium-ion jelenlétében negatívabb E_{pc} adódott és az elektroaktivitás csökkent. Az anionok (Cl^- , ClO_4^-) minőségétől való függést nem észleltünk.

Az első redukciós hullám tartományában a csúcspotenciál Nernst-féle viselkedést mutatott az elektrolit aktivitásának függvényében, egyvegyértékű ionokra az iránytangens 0,060 V/dekád, míg Ca^{2+} -ionokra 0,030 V/dekád volt. 1 mol/dm^3 elektrolitkoncentráció felett eltérés mutatkozott a lineáristól. Bár ez utóbbi észlelés értelmezéséhez további vizsgálatok szükségesek, az a következtetés a fenti adatok alapján mindenképpen megengedhető, hogy a redukció során az ellenionok behatolnak a filmbe, és ott ionpárt vagy sóit képeznek a redukált helyekkel. Valószínűleg ezzel magyarázható a film nagyfokú stabilitása vizes oldatban és oxigén jelenlétében is. A fentiek figyelembevételével az elektrokémiai folyamat így írható:



*A behatolási (break-in) jelenség lényege az, hogy a film csak több ciklus után redukálódik teljes mértékben. A szükséges ciklusok száma függ a film vastagságától. Ez a jelenség az ellenionok beáramlásával, esetleg a film szerkezeti átalakulásával hozható összefüggésbe.

1. táblázat

Az elektrolit minőségének hatása a TCNQ elektród voltametriás viselkedésére*

Ion	E_{pc} , V vs SCE*	$dE_{pc}/d \log a^{**}$, V
Li ⁺	-0,005	0,055
Na ⁺	-0,005	0,055
K ⁺	-0,010	—
Rb ⁺	-0,015	—
Ca ²⁺	+0,040	0,030
NEt ₄ ⁺	-0,050	—

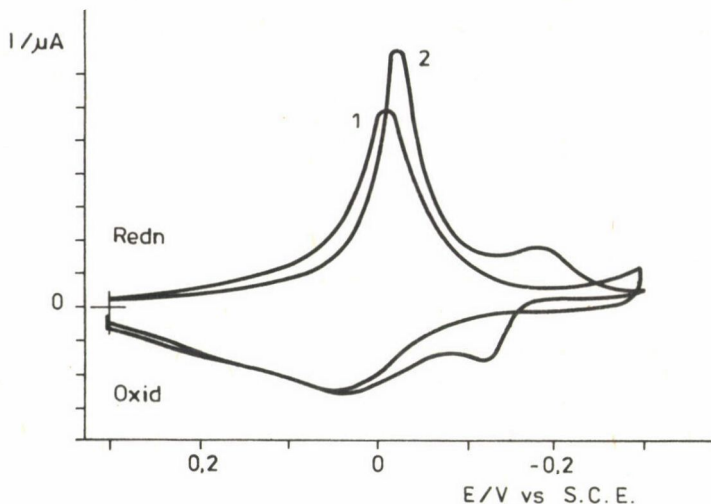
*Katódos csúcspotenciál; a potenciálváltozás sebessége 0,004 V/s, elektrolit koncentráció 0,5 mol/dm³, átlagos filmvastagság 200 nm. Relatív hiba ± 0,005 V.

**Az aktivitás kiszámításához a Robinson, R. A., Stokes, R. H.: Electrolytic Solutions, Butterworths London, 1959. könyvben található aktivitási együtthatók értékeit használtuk fel.

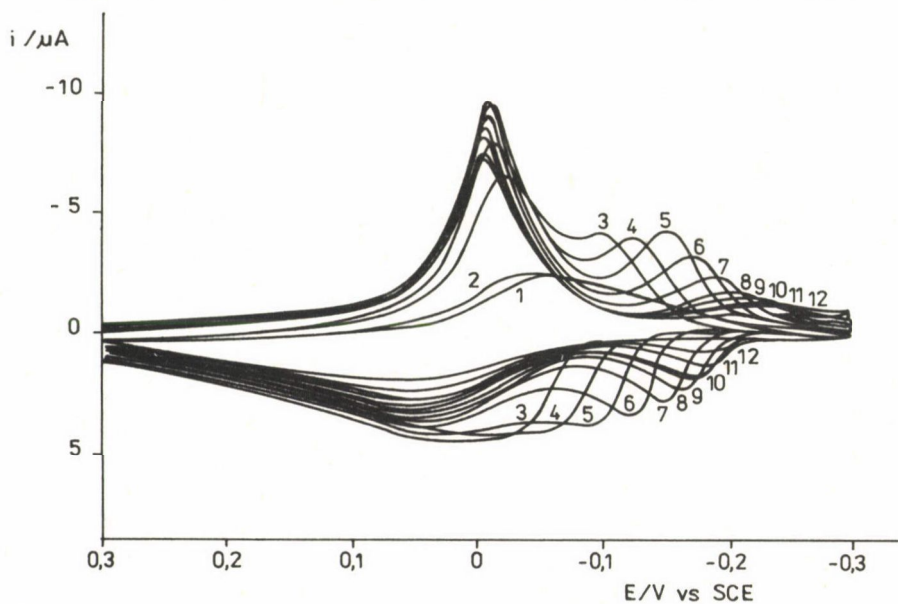
További elektrolit hatásként meg kell említeni, hogy Ca²⁺-ionok jelenlétében a második redukciós csúcs tartományában is stabilis marad a film, míg a többi vizsgált ion esetében a film fokozatos oldódását lehetett észlelni. A dianion (TCNQ²⁻) állapot stabilitása Ca²⁺-ionok jelenlétében feltehetően a Ca²⁺TCNQ²⁻ kisebb oldhatóságával magyarázható.

Jelentős különbség mutatkozott a voltametriás viselkedésben, amikor a-lapelektrolitként valamilyen alkalmasan választott kiegyenlítő oldatot használtunk.

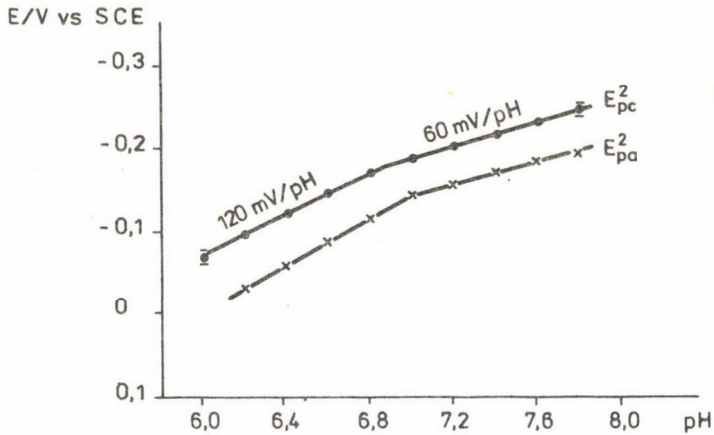
Amint a 4. ábra szemlélteti, semleges közegben egy új reverzibilis hullám észlelhető a változatlan első csúcstól negatívabb, de a TCNQ⁻/TCNQ²⁻-redox reakciónak tulajdonítottnál pozitívabb potenciálon. Az új csúcs megjelenése és az azt jellemző potenciál értéke függetlennek mutatkozott a puffer



4. ábra. TCNQ elektród ciklikus voltammogramja. $\bar{d} = 30 \text{ nm}$, $v = 0,01 \text{ V/s}$,
 alapelektrolit: 1. $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$, 2. $0,25 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$ és
 $0,25 \text{ mol/dm}^3 \text{ pH 7-es foszfát puffer}$. Áramskála: $2 \mu\text{A/osztásrész}$



5. ábra. TCNQ filmelektrod ciklikus voltammogramja. $0,5 \text{ mol/dm}^3$ koncentrá-
 ciójú foszfát pufferoldatokban.
 $v = 0,005 \text{ V/s}$, pH: 1. 5,8; 2. 6,0; 3. 6,2; 4. 6,4; 5. 6,6; 6. 6,8; 7. 7,0;
 8. 7,2; 9. 7,4; 10. 7,6; 11. 7,8; 12. 8,0

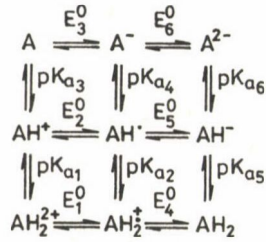


6. ábra. A $TCNQ^-/TCNQH^-$ hullámra vonatkozó katódos (E_{pc}^2), illetve anódos (E_{pa}^2) csúcspotenciál változása a pH-val, $v = 0,005$ V/s, alapelektrolit $0,5 \text{ mol/dm}^3$ foszfát puffer. Az 5. ábra alapján szerkesztve

kémiai minőségétől, mind foszfát, mind acetát rendszereket használva azonos voltammogramok adódtak.

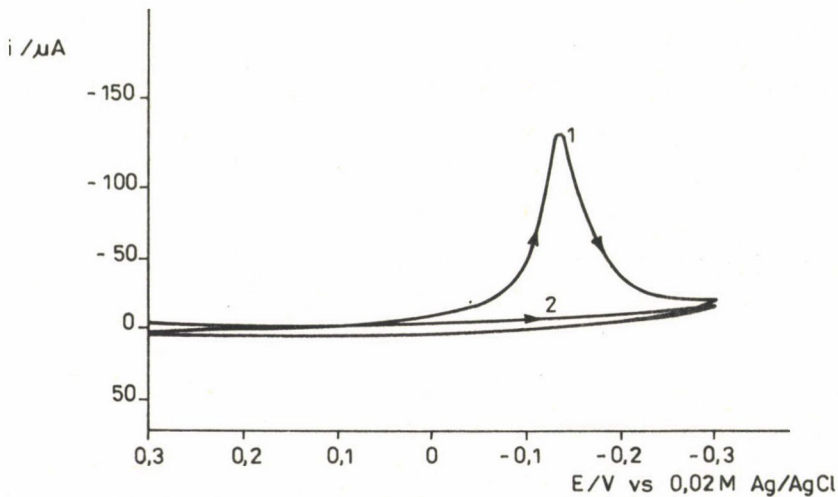
A hidrogénion-koncentrációt, azaz a foszfát-pufferoldat összetételét változtatva az 5. ábrán látható voltammogram-sorozatot nyertük. Gyengén savas közegben (5,8–6,0 pH) a film elektroaktivitása csökken, elhúzódó görbe adódik. A pH-t növelve a 4. ábrán láthatóhoz hasonló voltammogramokat kapunk, amelyekre az jellemző, hogy a pufferoldatban jelentkező csúcspotenciál és a csúcsáram nagysága a hidrogénion-koncentrációtól erős függést mutat. A csúcspotenciálokat a pH függvényében ábrázolva két lineáris szakaszra bontható görbe adódik 120, illetve 60 mV/pH iránytangenssel, amint az a 6. ábrán látható. Ez a viselkedés jól leírható Lavironnak [31] a 7. ábrán látható protonálódással csatolt elektron átmenetekre vonatkozó egyensúlyi diagramját figyelembe véve. A TCNQ polimer film Laviron által megjósolt tulajdonságokat mutatja, amennyiben az adott pH tartományban az eeH^+ és eH^+eH^+ reakciósorrend az érvényes, és $pK_{a5} > pK_{a4}$. (Ez Laviron jelölése szerint az "NN" eset.)

A 6. ábrán a két egyenes szakasz metszéspontja a $TCNQH_2$ disszociációállandóját adja, és így $pK_{a5} = 6,9$. Erősebben savas közegben ($pH < 5$) a film gyakorlatilag passzívvá válik, amint ezt a 8. ábra mutatja. Fontos felhívni a figyelmet arra, hogy pH 7-es oldatból pH 3-ba helyezve az elektródot, az



7. ábra. Az egyensúlyi protonálódással kapcsolt elektrokémiai reakciók sémája. A = TCNQ, E_n^0 és pK_{an} a megfelelő formális potenciálok, illetve egyensúlyi állandók

első ciklusban jelentkezik egy katódos csúcs, amely a TCNQ/TCNQ⁻ redoxipárra jellemzőnél valamivel negatívabb potenciálon van és a csúcsáram is kisebb. Az anódos görbén és a további ciklusok során voltammetriás hullám már nem jelentkezik. Ez a "betörési" jelenség feltehetően azzal magyarázható, hogy a felületi rétegben az ionok cseréje, a pufferoldat ionjainak inkorporálódása szükséges ahhoz, hogy a rétegbeli pH a tömbfázisával megegyezzen. A savas ol-



8. ábra. A TCNQ filmelektrod ciklikus voltammogramja pH 3 foszfát pufferoldatban. Az alapelektrolit koncentrációja $0,5 \text{ mol/dm}^3$, $v = 0,005 \text{ V/s}$.

1. Az első ciklus, 2. a második ciklus

datot semlegesre cserélve a pH 7-re jellemző voltammogramot kapjuk vissza ugyancsak egy vagy két betörési ciklus után, tehát savas közegben (de $\text{pH} > 1$) a film irreverzibilis kémiai átalakulásával nem kell számolni. Ha figyelembe vesszük, hogy a redukált TCNQ egységek kismértékben hidrolizálnak, magyarázat adható arra a különös jelenségre, hogy miért van eltérés a pufferolt és nem pufferolt rendszerek viselkedése között, amikor a tömbfázis pH-ja mindkét esetben 7. A TCNQ^- és TCNQ^{2-} hidrolízise során OH^- -ionok keletkeznek. Ezáltal, nem pufferolt közegben, a rétegbeli pH több egységgel különbözhet a tömbfázisétól a voltametriás ciklus alatt, mivel a ClO_4^- , illetve a Cl^- -ionok nem tudnak protont átadni a redukált TCNQ-egységeknek és semlegesíteni a hidrolízis során keletkezett OH^- -ionokat. Könnyen belátható, hogy a redukált TCNQ-egységek nagyon kis hányadának hidrolízise elég a rétegbeli pH megváltoztatásához, mivel koncentrációjuk nagy ($c \geq 1 \text{ mol/dm}^3$).

Az 5. ábrán látható a pufferolt rendszerekre jellemző voltametriás csúcs esetében a csúcsáram is változik, nevezetesen maximumon megy keresztül, ami összhangban van L a v i r o n [31] elméletével, amely szerint az elektronátlépés effektív sebességi állandója ilyen függést mutat egyensúlyi protonálódás esetén.

A film passzíválódása erősen savas közegben azzal magyarázható, hogy a film TCNQ egységei a hidrokinon analóg, TCNQH_2 -vá redukálódnak. A teljesen redukálódott és protonált TCNQH_2 réteg pedig szigetelődik. Nagyobb pozitív potenciáloknál ($E \geq 1,0 \text{ V}$) a TCNQH_2 oxidálható és a keletkező termék semleges TCNQ, amint az spektroszkópiailag igazolható volt. Tehát savas közegben az alábbi bruttó reakció írható fel:



Kronocoulombmetriás mérések alapján, amelyeket pH 7 foszfát puffer alapelektrolitban végeztünk $+0,3 + -0,135 \text{ V}$, illetve $-0,135 + -0,3 \text{ V}$ egymást követő potenciálugrásokot alkalmazva, megállapítottuk, hogy a második csúcs esetében a felvett teljes töltésmennyiség kisebb, mint az első, $\text{TCNQ}/\text{TCNQ}^-$ redoxipárhoz rendelhető csúcsnál és az effektív diffúziós koefficiens két nagyságrenddel kisebb ($6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$). Ez összhangban van a ciklikus voltametriás csúcsáram változásával a potenciálváltozás sebességének függvényében. Az első csúcsnál a csúcsáram $v^{0,85}$ -nal, míg a másodikonál $v^{0,51}$ -nel arányos, ami azt jelenti, hogy az első hullám inkább közelít az ideális felületi válasszfüggvényhez, míg a második hullámnál a diffúziós kontroll érvényesül.

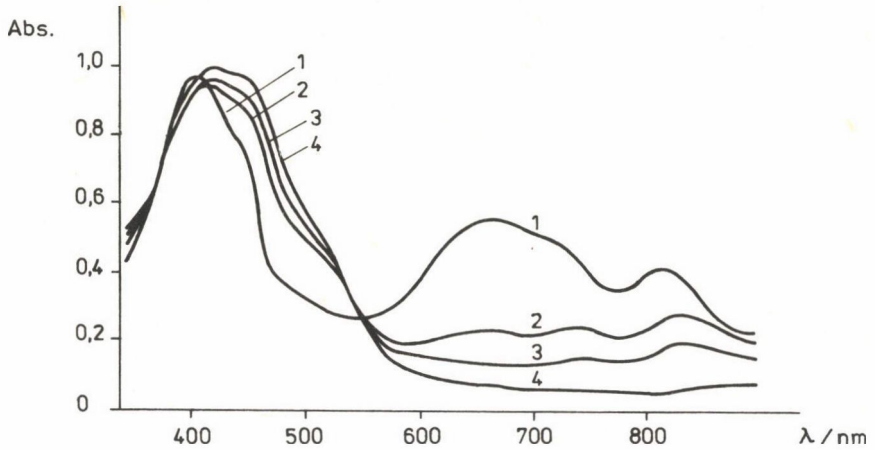
Amint azt Buttry és Anson [32—33] kimutatta, sorozatos elektronátlépések esetében a töltéstranszportot leíró diffúziós együtthatók jelentősen különbözhetnek egymástól, ha a Dahms—Ruff-féle [28—30] elektroncsere-mechanizmus érvényes.

A TCNQ polimer filmek esetében a cserereakció az első csúcs tartományában TCNQ és TCNQ⁻, míg a második hullámnál TCNQ⁻ és TCNQH⁻ helyek között játszódik le. A cserereakciók sebességében mutatkozó két nagyságrend eltérés azzal hozható összefüggésbe, hogy a második esetben egy kapcsolt protonálódási reakció is van, illetve az elektroncsere lassúbb lehet szerkezeti okokból. Ez utóbbi megállapítás jogosságát támogatja az a tény, hogy a nem planáris TCNQH⁻ (és TCNQH₂) és a planáris TCNQ⁻ között lassúbb cserereakció várható, mint a planáris TCNQ, TCNQ⁻ és TCNQ²⁻ helyek között.

Spektroelektrokémiai vizsgálatok

A TCNQ polimer filmben lezajló folyamatok jobb megértéséhez fontosnak látszott az elektrokémiai technikákat spektroszkópiai módszerekkel kombinálni. Ilyen jellegű vizsgálatok elvégzése a TCNQ módosított elektród esetében azért is volt célszerű, mert a TCNQ és sóinak elektronspektruma jól ismert [7, 9—13, 16—19] és információban igen gazdag az ultraibolya, látható, illetve a közeli infravörös tartományban, tehát remélhető volt, hogy az elektrokémiai folyamatban keletkező specieszeket minőségileg és mennyiségileg azonosítani lehet. Mivel a termékek között számolni kellett gyökök (TCNQ⁻, TCNQ₂⁻, TCNQH[•]) megjelenésével, ezekről az elektronspin-rezonancia (e.s.r.) módszer nyújthatott értékes felvilágosítást.

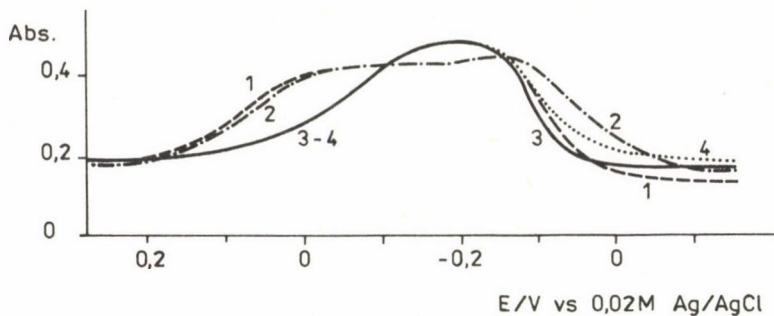
Egy transzparens platina elektródra felvitt TCNQ film optikai spektrumának potenciálfüggése a 9. ábrán látható. A görbéket akkor regisztráltuk, amikor az áram zérusra csökkent, tehát feltehetően egyensúlyi vagy stacionárius körülmények között. A spektrum jól kiértékelhető része a 600—900 nm-es tartomány, ahol a 735 és 830 nm-nél jelentkező elnyelési maximum a TCNQ⁻, míg a 655 nm-nél kapott a TCNQ₂²⁻ specieszhez rendelhető [9]. (A dimer dianionra további elnyelési maximumot mutattunk ki [4] 1056 nm hullámhossznál, amelyet korábban nem észleltek, de a molekulapályák elmélete alapján megjósoltak [9]. A 390—450 nm hullámhossztartomány nehezen elemezhető, mivel a semleges TCNQ sávok mellett a TCNQ⁻ és TCNQ₂²⁻ elnyelése is jelentkezik ebben a tartományban. A TCNQ₂⁻ vegyes vegyértékű specieszt ily módon nem sikerült kimutatni, mivel ennek jellemző elnyelése 2000 nm körül várható [7, 18], ahol az alapelektrolit és az optikailag átteresztő elektród erős abszorpciója miatt mérést nem tudtunk végezni.



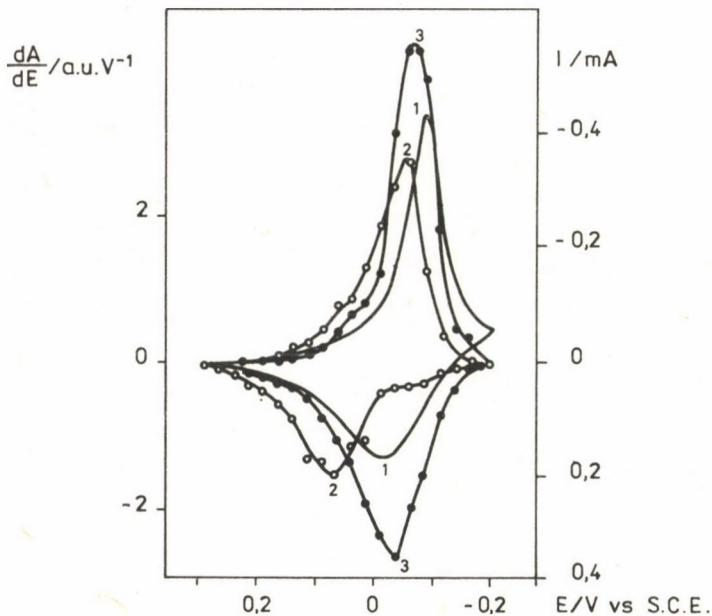
9. ábra. Egy optikailag átteresztő platina elektródra felvitt, $\bar{d} = 650$ nm átlagos vastagságú TCNQ polimer film optikai abszorpciós spektruma. Alapelektrolit $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ LiClO}_4$. 1. $-0,15 \text{ V}$; 2. $0,00 \text{ V}$; 3. $0,05 \text{ V}$; 4. $0,20 \text{ V}$. Referencia elektród $0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ag/AgCl}$

A jellemző hullámhosszakat ismerve mód nyílt a TCNQ^\cdot és TCNQ_2^{2-} specieszek koncentrációjának a ciklikus voltammetriás mérésekkel egyidejű követésére. A 10. ábrán az abszorpció változása látható 630 és 835 nm-nél az első két ciklus során. (A megfelelő CV a 3. ábrán látható.) Blount [34] módszere szerint az abszorpciót a potenciál szerint deriválva a 11. ábrán látható ún. DCVA (derivatív ciklikus voltaabszorptogram) adódik. A 11. ábra alapján igen szemléletes magyarázatot nyerhetünk a ciklikus voltammetriás görbe alakjára. Eszerint a görbe legalább két redoxipár elektrokémiai átalakulását tükrözi. Az is megfigyelhető, hogy a $\text{TCNQ}_2^\cdot/\text{TCNQ}_2^{2-}$ redoxipár reverzibilisebb viselkedést mutatott, mint a $\text{TCNQ}^\cdot/\text{TCNQ}^\cdot$. (A $(\frac{dA}{dE})_{\text{max}}$ a dimerre mindössze 25 mV.) Az anódos hullám elnyúló alakja az elszigetelődött TCNQ^\cdot és a TCNQ_2^\cdot specieszek lassú oxidációjával hozható összefüggésbe. A TCNQ_2^\cdot vegyes vegyértékű dimer létét az elektrospin-rezonanciás vizsgálatok alapján lehetett valószínűsíteni (ld. később). Termodinamikai megfontolások alapján a $2\text{TCNQ}^\cdot/\text{TCNQ}_2^\cdot$ pár formális potenciálja a legpozitívabb. Az ennek megfelelő potenciáltartományban a katódos görbén csak igen kis áram észlelhető. Ebből következően a

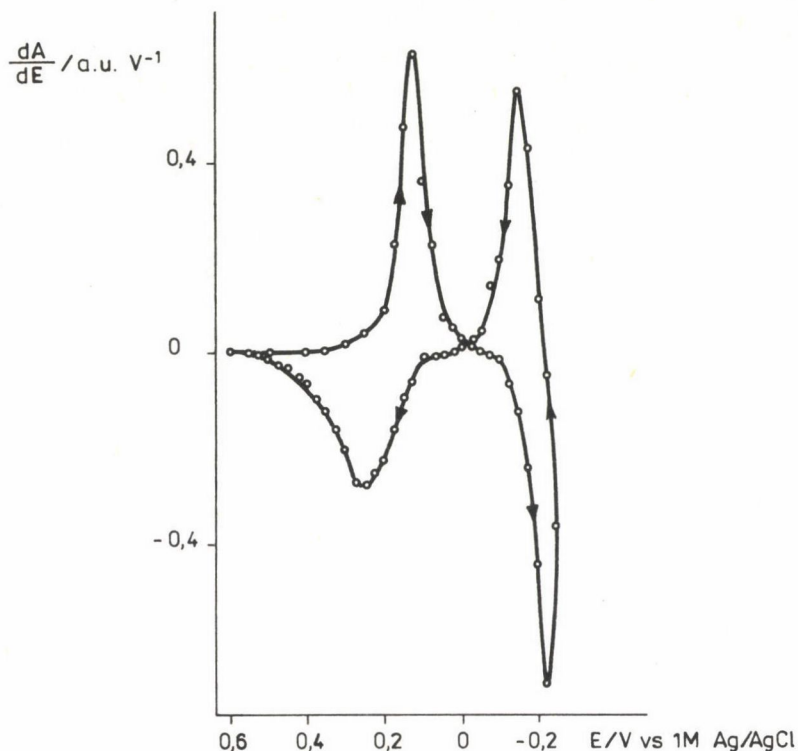




10. ábra. A film abszorpciójának változása a voltammetriás ciklus során.
 Alapelektrolit: $0,8 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$, $v = 0,002 \text{ V/s}$. 1. $\lambda = 840 \text{ nm}$ 1. ciklus;
 2. $\lambda = 840 \text{ nm}$ 2. ciklus; 3. $\lambda = 630 \text{ nm}$ 1. ciklus, $\lambda = 630 \text{ nm}$ 2. ciklus.
 A görbe felvétele jobbról balra történt



11. ábra. Ciklikus voltammogram (1) és derivatív ciklikus voltabszorptometriás görbék, (2) $\lambda = 840 \text{ nm}$ ($\text{TCNQ}^{\cdot-}$) és (3) $\lambda = 630 \text{ nm}$ (TCNQ_2^{2-}) hullámhosszknál. Alapelektrolit $0,5 \text{ M LiClO}_4$, $\bar{d} = 650 \text{ nm}$, $v = 0,002 \text{ V/s}$.
 Az ordináta skálája abszorpciós egység (a.u.) V^{-1}



12. ábra. A második ábrán látható ciklikus voltammogrammal egyidejű kísérletben nyert DCVA görbe. $\lambda = 630 \text{ nm}$

reakció igen lassú. A mechanizmus szempontjából fontos dimerizáció:



a fentiek alapján bizonyítottnak tekinthető. A dimer dianion oxidációja gyors és feltételezhetően $\text{TCNQ}_2^{\cdot-}$ keletkezik:

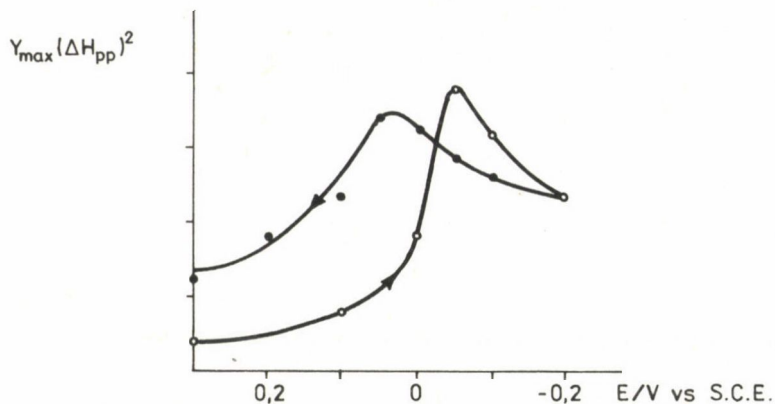


Ily módon, figyelembe véve a



lépést, a teljes elektrokémiai-kémiai változás sémája megadható.

A $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ és TCNQ_2^{2-} további redukciója nem pufferolt vagy lúgos közegben TCNQ^{2-} -t eredményez. Ennek illusztrálására mutatjuk be a 12. ábrát, amelyet



13. ábra. Az integrált e.s.r. intenzitás potenciálfüggése. Alapelektrolit: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ LiClO}_4$. Az egyes potenciálokon történő elektrolízis időtartama 5 s

a 2. ábrán felvett CV-vel egyidejűleg nyertünk. Az abszorpció csökkenése a 2. hullám tartományában összhangban van azzal, hogy a TCNQ^{2-} dianion elnyelési maximuma 330 nm-nél van.

Az első ciklikus voltammetriás csúcspotenciál tartományában végbemenő elektrokémiai-kémiai történések teljes leírásához az e.s.r. vizsgálatok szolgáltatottak értékes adatokat. Elektronspin-rezonanciás méréseket három módon végeztünk. In situ mérések, amelyeknél az elektrolízist a rezonancia üregben hajtottuk végre potenciosztatikus módszerrel, stacionárius állapotba regisztrálva az e.s.r. jelet, illetve párhuzamosan mérve az e.s.r. jel intenzitását ciklikus voltammetriás mérés során. Mindkét mérés azzal a hibával terhelt, hogy az e.s.r. cella geometriájából következően nagy a kompenzálatlan ohmikus ellenállás, illetve az elektród hosszában nem azonos a potenciál. Az utóbbi eljárás, bár gyorsabb és kényelmesebb, azzal a további hibával terhelt, hogy ily módon csak a jel intenzitás (Y_{\max}) mérhető és nincs információ a csúcsszélességről (ΔH_{pp}). A ΔH_{pp} viszont változott a potenciállal, így a teljes gyökmenyiséggel arányos integrált intenzitás ($Y_{\max} \Delta H_{pp}^2$) nem volt meghatározható, ami természetesen befolyásolja a kvantitatív kiértékelést. A harmadik módszer esetén egy jó geometriájú cellában végeztük az elektrolízist és csak az elektródot helyeztük az üregbe. Kimutatható volt, hogy a keletkező gyökök stabilak, a módosított elektródot az elektrolizáló cellából eltávolítva nem változik a mennyiségük. A redukált film hónapokig stabil marad, oxigénre, nedveségre nem érzékeny. Egy ilyen kísérlet eredményét mutatjuk be a 13.

ábrán. (Megjegyzendő, hogy mindhárom módon ilyen lefutású maximumgörbéket kapunk csak az integrált e.s.r. intenzitásban, illetve a csúcsok helyében mutatkozott eltérés.)

Az e.s.r. vizsgálatok eredménye értelmezhető, azzal a korábbi feltételezésünkkel, hogy két páratlan spinű speciesz létezik ($\text{TCNQ}^{\cdot-}$ és $\text{TCNQ}_2^{\cdot-}$) és az (5)–(8) egyenletek írják le az elektrokémiai-kémiai mechanizmust. Ha a formális potenciál a (8) reakcióra E_1^0 , a (7)-re E_2^0 és $E_1^0 \geq E_2^0$, a teljes páratlan spinkoncentráció, $[S = [A^{\cdot-}] + [A_2^{\cdot-}]]$ (9) maximum függvény szerint változik.

Az is jól megfigyelhető, hogy a kiindulási potenciálra visszatérve jelentős marad a gyökkoncentráció, és ez +0,3 V-on csak kb. 60 perc után csökken az eredeti értékre. Ez azzal magyarázható, hogy a $\text{TCNQ}_2^{\cdot-}$ és feltehetően az elszigetelődött $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ specieszek visszaoxidációja igen lassú, ami már a ciklikus voltametriás görbén is megfigyelhető volt.

A spektroelektrokémiai eredményeket felhasználva a különböző specieszek koncentrációjának változása a potenciál függvényében egyszerű egyensúlyi számítással meghatározható és a termodinamikai fázisdiagram [3, 35] megszerkeszthető. A kísérleti adatokból a következő mennyiségek kiszámítása szükséges: a TCNQ egységek teljes koncentrációja (C_T), a dimer képződési állandója (K_d) és $\Delta E = E_2^0 - E_1^0$.

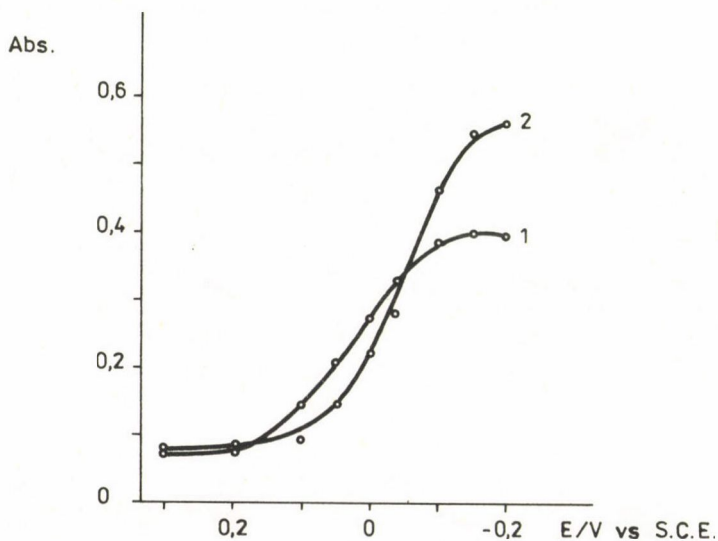
A TCNQ helyek koncentrációját két, független módon határoztuk meg. Először a film teljes redukciójához szükséges töltésből (Q_T), amely a ciklikus voltametriás csúcs alatti területből, illetve kronocoulombetriás mérésekből adott. Bevezetve a felületi koncentrációt (Γ -t), $\Gamma = Cd$ (10), ahol d a film vastagsága, $\Gamma = Q_T/FA$ (11) adódik, ha A az elektród felülete és a töltésváltozás (n) egyenlő eggyel. Második esetben a semleges film 432 hullámhossznál mutató elnyelését használtuk fel: $\Gamma = \text{Abs}^{432}/\epsilon^{432}$ (12), ahol ϵ a moláris abszorptivitás. Mindkét becslés tartalmaz bizonytalanságot, az elsónél a TCNQ film teljes redukcióját tételeztük fel, míg az utóbbinál a film egyetlen vastagsága okoz hibát. Mindkét eljárás alapján azonos érték, $C_T = 3,6 \text{ mol/dm}^3$ adódott. A dimer dianion képződési állandója a következő egyenlet által definiált:

$$K_d = \frac{[A_2^{2-}]}{[A^{\cdot-}]^2} = \frac{1 - \alpha}{2\alpha^2 C}, \quad (13)$$

ahol α , a disszociáció foka. Az α az abszorpciós mérésekből az alábbi egyenlet segítségével meghatározható:

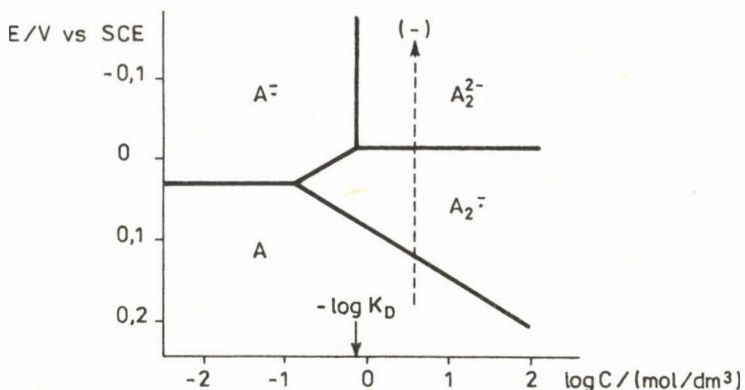
$$\alpha = \frac{\epsilon_1^D \text{Abs}_2 - \epsilon_2^D \text{Abs}_1}{\text{Abs}_2(2 \frac{M}{2} - \epsilon_2^D) - \text{Abs}_1(2\epsilon_1^M - \epsilon_1^D)} \quad (14)$$

A (14) egyenletben Abs_1 és Abs_2 két különböző hullámhossznál (célszerűen 655 és 830 nm-nél) mért elnyelés, míg ϵ_n^M és ϵ_n^D a TCNQ \cdot^- és TCNQ $^{2-}$ moláris abszorpciós együtthatója λ_n hullámhossznál. Az α értékére a teljesen redukált filmre, a 14. ábra adatait felhasználva, $\alpha = 0,27$ adódott. Az α és C értékeket a (13) képletbe helyettesítve $K_D = 1,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ értéket kaptunk. Az E_1^0 és E_2^0 értékeket az alábbi módon becsültük. A vegyes vegyértékű speciesz okozta spinkoncentráció-maximum csúcshélessége (δE^{spin}) közvetlenül kapcsolatos a $\Delta E = E_2^0 - E_1^0$ értékkel. A csúcshélességet az $S = 1/2 (S_{\text{max}} + S_{\text{lim}})$ (15) egyenlet alapján számoltuk, ahol S_{lim} a spinkoncentráció $E \ll E_2^0$ -nál, amit csak az asszociálatlan A^- specieszek adnak. A (7) és (8) egyenletekre vonatkozó Nernst-képletet és (6) egyenletet használva a következő négyzetes összefüggés adódik, amelynek pozitív gyöke adja a TCNQ \cdot^- speciesz koncentrációját a potenciál függvényében:



14. ábra. A TCNQ filmelektrod optikai abszorpciójának potenciálfüggése a gyökanyon (1), illetve a dimer dianion (2) jellemző hullámhosszánál.

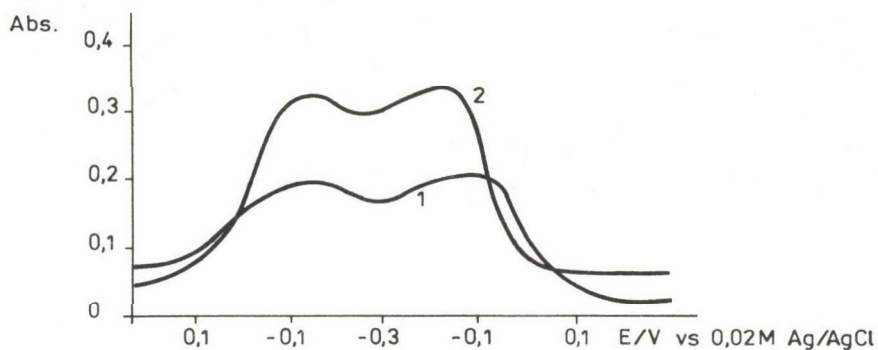
$\lambda_1 = 840 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 655 \text{ nm}$. Alapelektrolit: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ LiClO}_4$, $d = 650 \text{ nm}$



16. ábra. A rendszer egyensúlyi diagramja a 15. ábra adatainak felhasználásával szerkesztve, A = TCNQ

és E_2^0 most már megadható és a legjobb becslésként $E_1^0 = 0,030$ V és $E_2^0 = -0,015$ V értékeket fogadhatjuk el. Ennek alapján a rendszer egyensúlyi diagramja megszerkeszthető, amit a 16. ábrán mutatunk be. Az egyensúlyi diagram alapvetően azonos Andrieux és mtsai [35] elektrodimerizációs reakciókra számított termodinamikai diagramjával.

A spektroelektrokémiai vizsgálatok fontos felvilágosítást nyújtottak a protonálódással kombinált elektronátlépési reakciókkal kapcsolatban is. Igazolni lehetett, hogy savas közegben bekövetkező passzíválódást nem a film kémiai bomlása okozza, és a TCNQH_2 nagyobb anódos potenciáloknál semleges TCNQ-vá oxidálható vissza, amit a $\lambda = 412$ és 432 nm hullámhosszaknál való elnyelés növekedése egyértelműen megmutatott. Kimutatható volt, hogy a dimerizációs egyensúly nem befolyásolja a protonálódási reakciót. Ennek igazolását mutatjuk be a 17. ábrán, amelyen látható CVA görbe a 3. ábrán látható ciklikus voltammogrammal párhuzamosan került felvételre. A második csúcs potenciáltartományában, mind a TCNQ^- , mind a TCNQ_2^{2-} specieszre jellemző elnyelés azonos módon változik, ami összhangban van a dimerizációs folyamat egyensúlyi természetével. Az is jól látható, hogy a TCNQ^- egységeknek csak kis hányada redukálódik tovább a pH 7-es pufferoldatban a ciklus során. Az e.s.r. intenzitás potenciálfüggése pedig azt mutatta, hogy semleges TCNQ, illetve TCNQH_2 által elszigetelve jelentős mennyiségű gyök marad a filmben savas közegben történő visszaoxidáció során TCNQ_2^- alakjában.



17. ábra. A TCNQ film abszorpciójának változása a voltametriás ciklus során. Alapelektrolit $0,5 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú pH 7 foszfát puffer, $v = 0,005 \text{ V/s}$. $\lambda_1 = 830 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 655 \text{ nm}$. A görbe felvételi iránya jobbról balra

Az elektrokémiai megfigyeléseket spektroelektrokémiai adatokkal kombinálva a protonálódással kapcsolt elektrokémiai reakciókra az egyensúlyi diagram megszerkeszthető (18. ábra). (Az egyensúlyi diagram szerkesztésekor az egyszerűség kedvéért a dimerizációt nem vettük figyelembe.) Ez megegyezik a *l a v i r o n* által elméletileg számított egyensúlyi diagram megfelelő részével. Az elektrokémiai mérésekből meghatározható volt E_3^0 , E_6^0 , pK_{a5} , míg abszorpciós spektroszkópiai mérések, a TCNQ^{2-} dianion 330 nm hullámhosszon való abszorpciójának követésével, szolgáltatották pK_{a6} -ot. A következő értékek adódtak a termodinamikai paraméterekre:

$$E_3^0 = +0,02 \text{ V vs SCE,}$$

$$E_6^0 = -0,35 \text{ V vs SCE,}$$

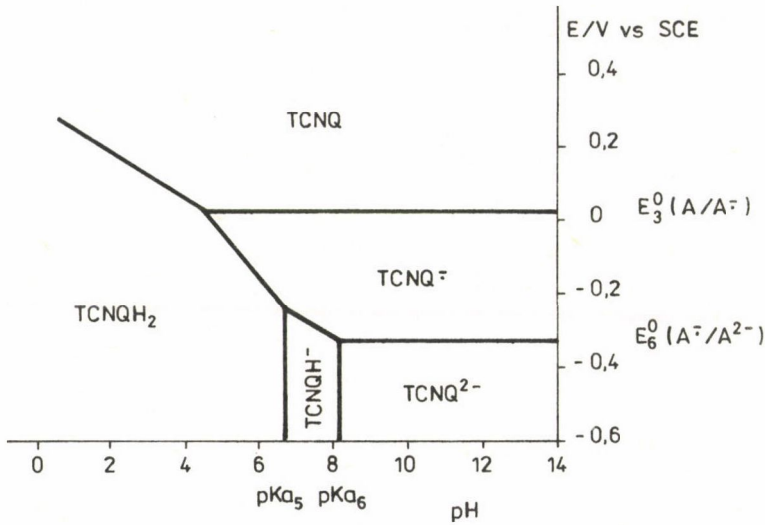
$$pK_{a5} = 6,9,$$

$$pK_{a6} = 8,2,$$

$0,5 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú Na^+ elleniont tartalmazó elektrolitban.

Alkalmazási lehetőségek

A TCNQ polimer film elektród alkalmazhatóságát nagymértékben elősegíti az a tulajdonsága, hogy nem érzékeny vízre és oxigénre. Semleges és lúgos közegben a töltéstranszport gyors és reverzibilis. Az elektrokémiai átalaku-



18. ábra. Az egyensúlyi protonálódást figyelembe vevő egyensúlyi diagram

lás során az elektród színe is gyorsan és reverzibilisen változik. Ha impulzusszerűen 0,3 V-ról -0,3 V-ra, illetve -0,3 V-ról -0,5 V-ra változtatjuk a potenciált kb. 100 ns alatt az elektród színe narancssárgából zöldeskébe megy át, illetve az elektród színtelenné válik. Ez a tulajdonsága igen jól felhasználható elektrokémiai-optikai kijelzőkben. Feltehetően felhasználható a TCNQ elektród elektrokatalitikus reakciókban is, de ehhez további vizsgálatok szükségesek. Ez ideig egyetlen eredménnyel kecsegtető megfigyelés az, hogy lúgos közegben ($pH > 12$) a



reakció önként végbemegy. Figyelembe véve



folyamatot és a TCNQ⁻ könnyű visszaoxidálhatóságát az elektród katalitikus vízbontásra felhasználható. Ehhez azonban más kopolimert kell előállítani, mert az észter kötés lassan elhidrolizál erősen lúgos közegben.

Érdekes lehet még a TCNQ elektród azon tulajdonsága is, hogy az elektrokémiaailag redukált és visszaoxidált film átjárhatóvá válik vízre. Ekkor a nyugalmi potenciált a



illetve



folyamatok szabják meg és $\text{pH} > 7,5$ esetén a



reakció önként végbemegy. Ezt az elektród színváltozása jelzi, ily módon a TCNQ polimer film a platinafelület redoxi állapotának indikátoraként használható fel [5].

×

E kutatáshoz a Tennessee Egyetem és az U.S.A.R.O. (Project No. P-11715) anyagi támogatást nyújtott, amiért a szerzők köszönetüket fejezik ki.

ÖSSZEFOGLALÁS

A TCNQ polimerfilm-elektrodra vonatkozó eredményeket foglaltuk össze. Elektrokémiai (ciklikus voltammetria, kronocoulombmetria és spektroszkópiai/abszorpciós spektrometria, e.s.r.) módszerek kombinált alkalmazásával megállapítottuk, hogy TCNQ elektrokémiai redukciójakor a potenciáltól és pH-tól függően különböző specieszek (TCNQ^- , TCNQ_2^- , TCNQ_2^{2-} , TCNQ^{2-} , TCNQH^- , TCNQH_2) keletkeznek.

A dimerizációs, illetve a protonálódással kapcsolt elektronátlépési reakciók, amelyek jól leírhatók a kinonok elektrokémiájából ismert 3×3 négyzetes sémával, nagymértékben befolyásolják a filmbeli töltéstranszport sebességét. Vizsgáltuk a TCNQ polimerfilm-elektrod néhány alkalmazási lehetőségét is.

SUMMARY

Results on TCNQ polymer film electrodes have been summarized. The TCNQ modified electrodes have been studied by combined electrochemical (cyclic voltammetry, chronocoulometry) and spectroscopic (UV-VIS-NIR spectrometry, ESR) methods. It has been found that in the course of the electroreduction of TCNQ films depending on the potential and pH, different species (TCNQ^- , TCNQ_2^- , TCNQ_2^{2-} , TCNQ^{2-} , TCNQH^- , TCNQH_2) were formed. The results indicate that the dimerization reactions and the coupling of electron and proton transfer steps in the classical 3×3 square scheme which describes quinone electrochemistry, can significantly influence the charge transport rate through the film. The possible application of the electrode is also discussed.

IRODALOM

1. Inzelt, Gy.: Kémiai Közlemények, 62, 163 (1984).
2. Day, R. W., Inzelt, G., Kinstle, J. F., Chambers, J. Q.: J. Am. Chem. Soc., 104, 6804 (1982).
3. Inzelt, G., Day, R. W., Kinstle, J. F., Chambers, J. Q.: J. Phys. Chem., 87, 4592 (1983).
4. Inzelt, G., Day, R. W., Kinstle, J. F., Chambers, J. Q.: J. Electroanal. Chem., 161, 147 (1984).
5. Inzelt, G., Chambers, J. Q., Kinstle, J. F., Day, R. W., M. A. Lange: Anal. Chem., 56, 301 (1984).
6. Inzelt, G., Day, J. W., Kinstle, J. F., Chambers, J. Q.: J. Am. Chem. Soc., 106, 3396 (1984).
7. Melby, L. R., Harder, R. J., Hertler, W. R., Mahler, W., Benson, R. E., Mochel, W. E.: J. Am. Chem. Soc., 84, 3374 (1962).
8. Fisher, P. H. H., McDowell, C. A.: J. Am. Chem. Soc., 85, 2694 (1963).
9. Boyd, R. H., Phillips, W. D.: J. Chem. Phys., 43, 2927 (1965).
10. Iida, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 71 (1969).
11. Sakai, N.: Bull. Soc. Japan, 43, 57 (1970).
12. Suchanski, M. R. Van Duyne, R. P.: J. Am. Chem. Soc., 98, 250 (1976).
13. Jeanmarie, D. L., Van Duyne, R. P.: J. Am. Chem. Soc., 98, 4029 (1976).
14. Sharp, M.: Anal. Chim. Acta, 85, 17 (1976).
15. Sharp, M.: Electrochim. Acty, 21, 973 (1976).
16. Jaeger, C. D., Bard, A. J.: J. Am. Chem. Soc., 102, 5435 (1980).
17. Tanaka, J., Tanaka, M., Kawai, T., Takabe, T., Maki, O.: Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2358 (1976).
18. Tanaka, J., Tanaka, M., Tanaka, C., Ohno, T., Takabe, T., Anzai, M.: Ann. New York Acad. Sci., 313, 256 (1978).
19. Hertler, W. R.: J. Org. Chem., 41, 1412 (1976).
20. Grubisic, Z., Rampp, P., Benoit, H.: J. Polym. Sci., Polym. Lett., B5, 753 (1967).
21. Flanagan, J. B., Margel, S., Bard, A. J.: J. Am. Chem. Soc., 100, 4248 (1978).
22. Funt, B. L., Hsu, L.-C., Hoang, P. M., Martenot, J. P.: Polym. Sci. Chem. Educ., 20, 109 (1982).
23. Lane, R. F., Hubbard, A. T.: J. Phys. Chem., 77, 1401 (1973).
24. Brown, A. P., Anson, F. C.: Anal. Chem., 49, 1589 (1977).
25. Conway, B. E., Gileadi, E., Dzieciuch, M.: Electrochim. Acta, 8, 143 (1963).
26. Angerstein-Kozłowska, H., Klinger, J., Conway, B. E.: J. Electroanal. Chem., 75, 45 (1977).
27. Laviron, E.: J. Electroanal. Chem., 52, 395 (1974).

28. Dahms, H.: J. Phys. Chem., 72, 362 (1968).
29. Ruff, I., Friedrich, V.: Magyar Kémiai Folyóirat, 78, 83 (1972), 79, 65, 131 (1973).
30. Lengyel, S.: Magyar Kémiai Folyóirat, 80, 187 (1974).
31. Laviron, E.: J. Electroanal. Chem., 146, 15 (1983).
32. Buttry, D. A., Anson, F. C.: J. Electroanal. Chem., 130, 333 (1981).
33. Buttry, D. A., Anson, F. C.: J. Am. Chem. Soc., 105, 685 (1983).
34. Bancroft, E. E., Sidwell, J. S., Blount, H. N.: Anal. Chem., 53, 1390 (1981).
35. Andrieux, C. P., Nadjo, L., Saveant, J. M.: J. Electroanal. Chem., 26, 147 (1970).

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

SZERVES MOLEKULÁK KVANTUMKÉMIAJA*

CSIZMADIA IMRE

(University of Toronto, Department of Chemistry, Toronto, Canada)

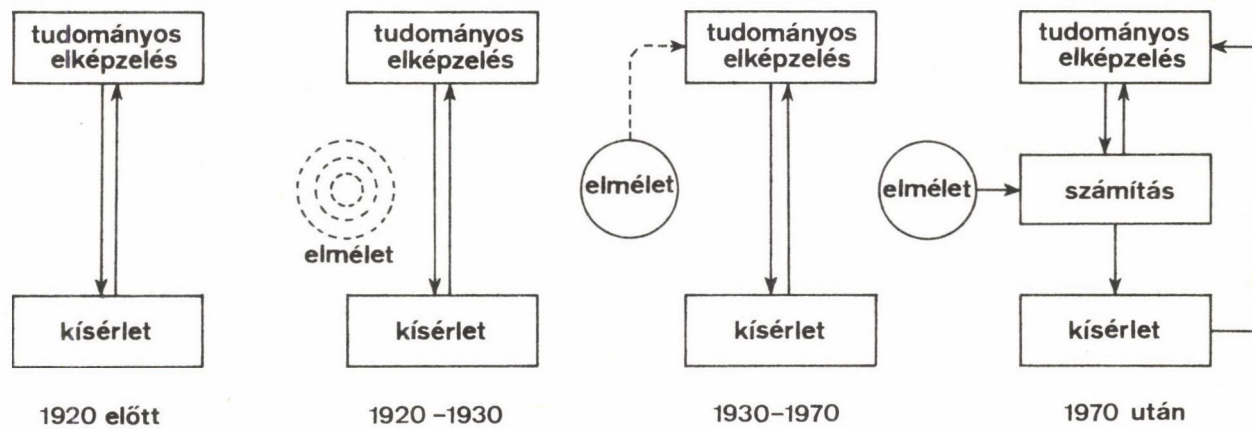
1. BEVEZETÉS

Az életben számtalanszor előfordul, hogy valamilyen lényeges változás történik, de ezt nem vesszük azonnal észre, hanem csak jóval később. Több példával is szemléltethetjük az ilyen esetet. Amikor egy repülő utasai átrepülnek a nemzetközi dátumvonalat valahol Honolulu és Tokio között, akkor egyik mikrométerről a másikra haladva elveszítenek egy napot. Amikor december 21. körül egy adott pillanatban átlépünk a csillagászati télbe, magunk mögött hagyjuk az előző évszakot. Amikor Kolumbusz egyik matróza az árbocra szerelt megfigyelő kosárban elkiáltotta magát, hogy "föld", akkor vége lett a középkornak,** és 1492. október 12-én megérkeztünk az újkorba. S ezekről az eseményekről a történés pillanatában senki sem vett tudomást. Hasonlóan, a tudomány menetében is vannak mélyreható változások, mégis a szakemberek többsége számára ezek hosszú időre észrevétlenek maradnak.

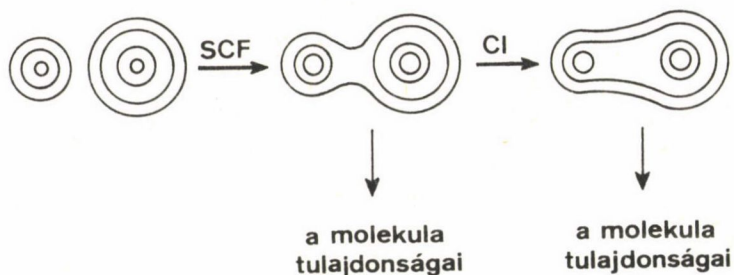
Az 1920 és 1970 közti 50 évet olyan időszaknak tekinthetjük, amelynek folyamán a kémia empirikus tudományból egzakt tudománnyá fejlődött. Mindez

*Az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén, az 1985/86. tanév első félévében tartott speciális kollégium anyagának rövid vázlata.

**A történelmi korszakok humanista történetfelfogásból eredő elnevezése: "ókor", "középkor", "újkor". A középkor kezdetét általában a Római Birodalom bukására, i. sz. 476-ra teszik. A középkor végének megítélése viszont nem egységes. Négy különböző konvenció ismert: I. Konstantinápoly eleste (1453); II. Amerika fölfedezése (1492); III. a németországi reformáció kezdete (1517); IV. az angol polgári forradalom kezdete (1640). A fentieket nemcsak a II., hanem a többi konvencióra is el lehet mondani. Így pl. az I. konvencióban az utolsó védő leszúrása, a III. konvencióban Luther 92 tételének kiszégezése a wittenbergi vártemplom kapujára, és a IV. konvencióban az első puska eldördülése jelezte volna a középkor végét, illetve az újkor kezdetét.



1. ábra. A kémia félévszázados fejlődése, "empirikus tudományból" "egzakt tudományá" válása



2. ábra. A kvantumkémiai adatképzés vázlatos ábrázolása

a legerősebben a szerves kémiára hatott, mégis ez a drámai változás sok szerves kémikus előtt észrevétlen maradt.

Bár a félempirikus számításokat alkalmazó elméleti szerves kémia már hosszabb ideje létezik, az ab initio módszert használó elméleti szerves kémia csak kb. 25 éves múltra tekinthet vissza. Az első Gauss-pályás ab initio számítást szerves molekulára (a formil-fluoridra) 1963/64-ben a jelen cikk szerzője végezte a POLYATOM nevű programcsomag felhasználásával. Bár az előzetes eredményeket már 1963-ban tartalmazta az MIT-SSMTG negyedévenkénti kutatási jelentése, a teljes munkát csak 1966-ban közzöltük. Ezután igen sok Gauss-pályás számítást végeztek szerves molekulákon, majd Pople professzor 1970-re közreadta a GAUSSIAN 70 programcsomagot. Ezzel a szerves kémia új korszaka kezdődött meg. Az 1920–1970 közötti 50 éves szakaszban bekövetkezett változás lényegét az 1. ábra szemlélteti. Az ábrán az "elmélet" természetesen a kvantumelméletet vagy a kvantumkémiai jelenti.

A következőkben először röviden felvázoljuk az elméletet, hogy hol tartunk ma ezen a területen, majd bemutatjuk, hogy az elméletet hogyan lehet alkalmazni szerves molekulák tanulmányozására.

2. ELMÉLETI HÁTTÉR

A molekulák hullámfüggvényeinek, a megfelelő elektronsűrűségeknek és molekuláris tulajdonságoknak a számítása voltaképpen kvantumkémiai adatok képzésének tekinthető. A molekulák hullámfüggvényeinek ab initio számítására kidolgozott módszerek közül röviden az SCF, azaz Self Consistent Field (önmagával konzisztens vektortér) és CI, azaz Configuration Interaction (konfigurációs kölcsönhatás) módszereket tekintjük át. A teljes közelítés vázlatát a 2. ábra szemlélteti. Itt az atomok elektronsűrűségét a belőlük képzett mole-



3. ábra. Egycentrumú (AO) és sokcentrumú (MO) egyelektronos függvény vázlatos ábrázolása

kula elektronsűrűségével hasonlítjuk össze. A kétféle molekula-elektronsűrűség közti különbség azt jelzi, hogy az SCF módszer alkalmazása esetén a molekula hullámfüggvényében túlhangsúlyozott az ionos jelleg. Ezt a CI-számítás kompenzálja.

E fejezetek végén tárgyaljuk a geometria optimalizálásának modern módszereit. Itt nemcsak a molekula hullámfüggvényére van szükség, hanem kiszámítandók annak geometriai változásokra vonatkozó parciális deriváltjai (gradiensek) is.

2.1. A kvantumkémia mítosz jellegének szétosztatása

Az évek során némi "természetfelettség" tapadt mindahhoz, ami a kémiában elméleti jellegű, s manapság már-már mítosz övezi a szerves kémiai problémákra alkalmazott kvantumkemiát. Időszerűnek tartjuk e mítosz szertefosztását. Ezt a következő öt rövid megjegyzéssel szeretnénk segíteni:

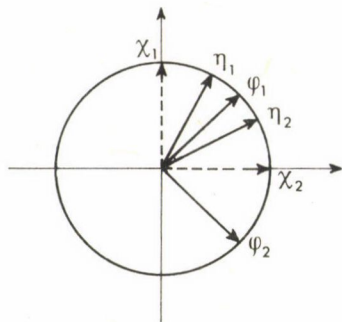
1. A "pálya" szó azonos az egyelektronos függvény (one electron function: OEF) kifejezéssel.

2. Az egycentrumú egyelektronos függvény azonos az atompályával (atomic orbital: AO), a sokcentrumú egyelektronos függvény pedig a molekulapályával (Molecular Orbital: MO). Az AO és MO vázlatosan a 3. ábrán látható. Egy pályának pontosan annyi köze van a valósághoz, mint az e^x , $\{x^n\}$, $\{\sin kx, \cos kx\}$ függvényeknek. Mindazonáltal az AO és MO függvények lehetővé teszik, hogy felépítsük egy molekula hullámfüggvényét, amelyet a molekula elektronsűrűségének és tulajdonságainak kiszámítására használhatunk. Az utóbbiaknak elvben tökéletes összhangban kell lenniük a molekula kísérletileg meghatározott fizikai tulajdonságaival.

3. Függvényeket háromféle formában adhatunk meg:

a) Expliciten, analitikus formában:

$$f(x) = e^x. \tag{1}$$



4. ábra. Az AO \longrightarrow MO átalakítás kétdimenziós vektormodellje

A hidrogénszerű atompályákat általában ilyen formában adjuk meg.

b) Táblázatosan:

x	f(x)
0,0	1,000
0,1	1,10517
0,2	1,22140
0,3	1,34986

A numerikus Hartree–Fock-módszerrel meghatározott atompályákat (HF-AO) általában táblázatokban közöljük.

c) Sorfejtésként:

$$f(x) = \frac{f(0)}{0!}x^0 + \frac{f'(0)}{1!}x^1 + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f'''(0)}{3!}x^3 \dots, \quad (3)$$

amely analóg az AO-k bázisán sorbafejtett MO kifejezésével:

$$\varphi = c_0\eta_0 + c_1\eta_1 + c_2\eta_2 + c_3\eta_3 + \dots \quad (4)$$

4. Molekulapályák (φ) képzése atompályákból (χ) megfelel egy n-dimenziós vektortér egy másik n-dimenziós vektortérbe való forgatásának. A 4. ábrán látható módon, a kezdeti, nem ortogonális függvénysorból (η) ortogonalizáció után egy ortogonális függvénysor (χ), majd rotáció után egy másik ortogonális függvénysor (φ) keletkezik.

$$\begin{array}{ccc} \eta & \xrightarrow{\text{ortogonalizáció}} & \chi & \xrightarrow{\text{SCF}} & \varphi \\ \text{AO} & & \text{AO} & & \text{MO} \end{array} \quad (5)$$

5. A numerikus Hartree–Fock atompályák (HF-AO), az analitikus Slater-típusú pályák (STO) és az analitikus Gauss-típusú függvények (GTF) alakja között kisebb-nagyobb különbségek vannak, de a végeredmény szempontjából ez nem érdekes, mivel az MO tetszés szerinti pontossággal kifejezhető a fenti három teljes függvénytörzs bármelyikének segítségével.

2.2. Atompályák mint bázisfüggvények

Ha AO-kból MO-kat kívánunk létrehozni, először képeznünk kell a Fock-mátrixot, majd azt diagonális alakra kell hoznunk. A Fock-mátrix elemeit a következőképpen számíthatjuk ki:

$$f_{ij} = \langle i | \hat{h} | j \rangle + \sum_k \sum_{\underline{1}}^N \{ 2[ij|k\underline{1}] - [ik|j\underline{1}] \}, \quad (6)$$

ahol az első tag egyelektronos, a szummák utáni tagok kételektronos integrálok, amelyek a következő formákban is írhatók:

Egyelektronos integrálok:

$$\langle i | \hat{h} | j \rangle = \langle \eta_i | \hat{h} | \eta_j \rangle = \int_i \eta_i(1) \hat{h}_1 \eta_j(1) d\tau_1. \quad (7)$$

Kételektronos integrálok:

$$[ij|k\underline{1}] = \langle \eta_i \eta_k | \frac{1}{r_{12}} | \eta_j \eta_{\underline{1}} \rangle = \iint_{12} \eta_i(1) \eta_k(2) \frac{1}{r_{12}} \eta_{\underline{1}}(2) \eta_j(1) d\tau_2 d\tau_1. \quad (8)$$

Az $i, j, k, \underline{1}$ futóindexek 1-től N -ig nőnek. Az egy- és kételektronos integrálok számát a következő képletekkel számíthatjuk:

$$\text{egyelektronos integrálok száma: } p = \frac{N(N+1)}{2}$$

$$\text{kételektronos integrálok száma: } q = \frac{p(p+1)}{2}.$$

Az 1. táblázat bemutatja, hogy milyen gyorsan nő az egy- és kételektronos integrálok száma a felhasznált bázis méretét megszabó N növelésével.

A molekulapálya-számításokban atompályának $\{\eta\}$ a gyakorlatban kétféle analitikus függvényt használnak.

1. Slater-típusú pályákat (STO), vagyis exponenciális függvényeket (ETF).

1. táblázat

Az egyelektronos (p) és kételektronos (q) integrálok számának növekedése a bázismérettel (N)

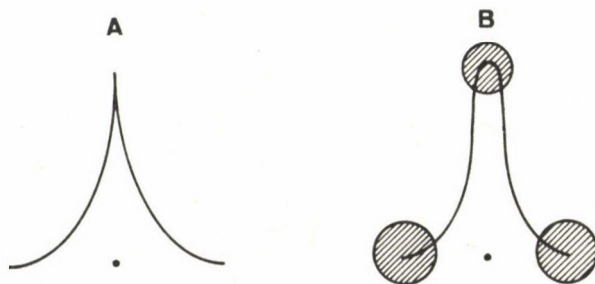
N	P	q
1	1	1
10	55	1 540
50	1 275	814 725
100	5 050	12 751 250
150	11 325	64 133 475

2. Gauss-típusú pályákat (GTO), vagyis Gauss-függvényeket (GTF). Ezt a két függvénycsaládot általánosan az 5. ábra jellemzi. Az STO-kat tekintve, az integrálok meghatározása nagyon lassú, de viszonylag kicsiny N-nél is elég pontos eredményeket kapunk. A GTF-eket szélesebb körben alkalmazzák, igaz, hogy csak viszonylag nagy N-nél várhatók pontos eredmények.

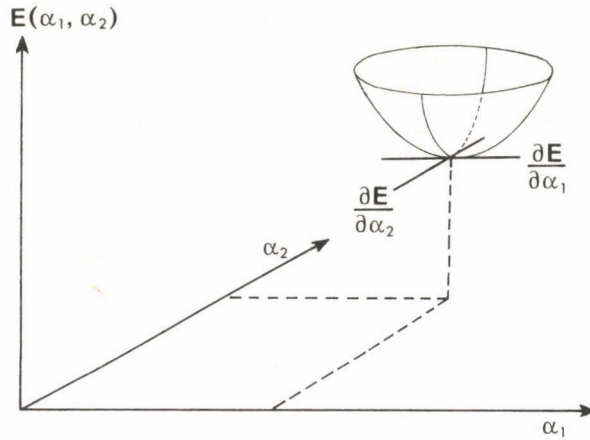
Ezeket a bázisatompályákat a molekulapálya-számítások elvégzéséhez optimalizálni kell. Ez elérhető az elektronenergiáknak az összes pályaexponens szerinti minimalizálásával. Ezt szemlélteti a 6. ábra két pálya esetére.

$$\eta_1 = \text{polinom}_1 \cdot e^{-\alpha_1 r^2}$$

$$\eta_2 = \text{polinom}_2 \cdot e^{-\alpha_2 r^2}$$



5. ábra. Az STO (A) és GTF (B) függvények



6. ábra. Elektronenergia-felület a pályaeponensek (α) függvényében

Az STO-kat, gyakran GTF bázison sorbafejtjük, más szóval a GTF bázist összevonjuk. Nagyon elterjedt három Gauss-pálya összevonása egy Slater-pályává (STO-3G).

$$\eta_i^{\text{STO}} = a_{i1}\eta_1^{\text{GTO}} + a_{i2}\eta_2^{\text{GTO}} + a_{i3}\eta_3^{\text{GTO}}. \quad (9)$$

Ez azt jelenti, hogy — az alábbiak szerint — összevonással csökkenthetjük a kiszámítandó integrálok számát:

$$\begin{aligned} \langle \eta_i^{\text{STO}} | \hat{h} | \eta_j^{\text{STO}} \rangle &= \\ &= \langle a_{i1}\eta_1^{\text{GTO}} + a_{i2}\eta_2^{\text{GTO}} + a_{i3}\eta_3^{\text{GTO}} | \hat{h} | a_{j1}\eta_1^{\text{GTO}} + a_{j2}\eta_2^{\text{GTO}} + a_{j3}\eta_3^{\text{GTO}} \rangle = \\ &= a_{i1}a_{j1} \langle \eta_1^{\text{GTO}} | \hat{h} | \eta_1^{\text{GTO}} \rangle \\ &+ a_{i2}a_{j1} \langle \eta_2^{\text{GTO}} | \hat{h} | \eta_1^{\text{GTO}} \rangle \\ &+ a_{i3}a_{j1} \langle \eta_3^{\text{GTO}} | \hat{h} | \eta_1^{\text{GTO}} \rangle \end{aligned}$$

$$+ a_{i3} a_{j3} \langle \eta_3^{\text{GTO}} | \hat{h} | \eta_3^{\text{GTO}} \rangle \quad (10)$$

2.3. Lokalizált molekulapályák

CMO (φ). Azokat a molekulapályákat, amelyekből a Fock-mátrixot kanonikus (diagonális) alakban kapjuk, kanonikus molekulapályáknak hívjuk.

$$F^{\varphi} = \begin{pmatrix} \langle \varphi_1 | \hat{F} | \varphi_1 \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle \varphi_2 | \hat{F} | \varphi_2 \rangle & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \langle \varphi_3 | \hat{F} | \varphi_3 \rangle & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \end{pmatrix} \quad (11)$$

A CMO-k delokalizáltak, a molekula egészén oszlanak el.

LMO (ψ). A lokalizált molekulapályák nem diagonális, valós szimmetrikus Fock-mátrixot adnak.

$$F^{\psi} = \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_2 \rangle & \langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_3 \rangle & \dots \\ \langle \psi_2 | \hat{F} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | \hat{F} | \psi_2 \rangle & \langle \psi_2 | \hat{F} | \psi_3 \rangle & \dots \\ \langle \psi_3 | \hat{F} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_3 | \hat{F} | \psi_2 \rangle & \langle \psi_3 | \hat{F} | \psi_3 \rangle & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \end{pmatrix} \quad (12)$$

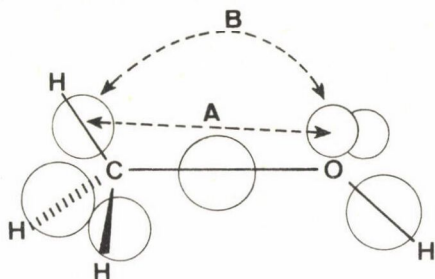
Az az U , unitér, mátrix, amely φ -t ψ -be transzformálja:

$$\psi = \varphi U \quad (13)$$

Az F^{φ} -t hasonlósági transzformációval F^{ψ} -be viszi át:

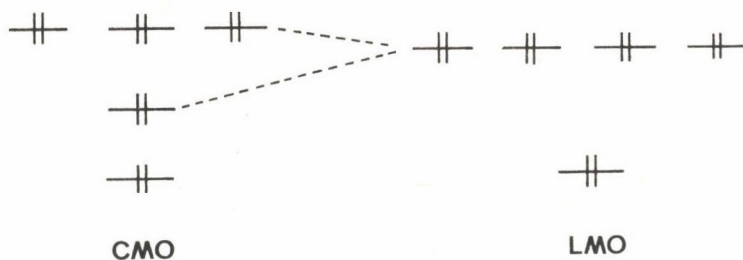
$$F^{\psi} = U^{\dagger} F^{\varphi} U \quad (14)$$

A φ -k képzésének az a kitüntető feltétele, hogy F -nek diagonális mátrixnak kell lennie, ugyanakkor a ψ -knél nem áll fenn ez a megkötés. Következésképpen U lehet bármilyen unitér mátrix, és így a különféle lokalizált molekulapálya-sorozatok száma elvileg végtelen.



7. ábra. A Boys-féle (A) és az Edmiston—Ruedenberg-féle (B) lokalizálás vázlatos ábrázolása

A lokalizáció célja, hogy az elektronpárokat elválasszuk egymástól. Így U -t az fogja meghatározni, hogy az "elválasztás" szabályát hogyan definiáljuk. Az elválasztást Boys sztereokémiai, Edmiston és Ruedenberg energetikai alapon definiálta (7. ábra). Mindkét esetben F diagonális elemének degeneráltsága a kémiai kötések ekvivalenciáját követi. Jó példa erre a metán (8. ábra).



8. ábra. A metán CMO és LMO energiáinak vázlatos ábrázolása

2.4. Elsődleges molekulaszajátságok mint mérhető mennyiségek

A kvantummechanikában alapvető fogalmak a következők:
A sokelektronos állapotfüggvény (hullámfüggvény):

$$\varphi_{\nu} = \varphi_{\nu}(1, 2, 3, \dots) \quad (15)$$

A kvantumkémiai operátor:

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega}_0 + \sum_i \hat{\Omega}_i + \sum_{ij} \hat{\Omega}_{ij} \quad (16)$$

A mérhető mennyiség:

$$\Omega_y = \langle \varphi_y(1, 2, 3, \dots) | \hat{\Omega} | \varphi_y(1, 2, 3, \dots) \rangle \quad (17)$$

Az energia és a dipólusmomentum kitűnően példázza, hogy mérhető mennyiségeket ki lehet számítani.

Energia (kételektronos tulajdonság):

$$\begin{aligned} E &= \langle \varphi | \hat{H}_0 + \sum_i \hat{H}_i + \sum_{ij} \hat{H}_{ij} | \varphi \rangle = \\ &= \langle \varphi | \hat{H}_0 | \varphi \rangle + \langle \varphi | \sum_i \hat{H}_i | \varphi \rangle + \langle \varphi | \sum_{ij} \hat{H}_{ij} | \varphi \rangle \quad (18) \\ &= E_0 \quad + \sum_i E_i \quad + \sum_{ij} E_{ij} \\ &\quad \text{nem-} \quad \text{egy-} \quad \text{két-} \\ &\quad \text{elektrontól} \quad \text{származó} \quad \text{energia} \end{aligned}$$

Dipólusmomentum (egyelektronos tulajdonság):

$$\begin{aligned} \mu &= \langle \varphi | \hat{\mu}_0 + \sum_i \hat{\mu}_i | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{\mu}_0 | \varphi \rangle + \langle \varphi | \sum_i \hat{\mu}_i | \varphi \rangle = \\ &= \mu_0 + \sum_i \mu_i \quad (19) \end{aligned}$$

Az alábbi mátrix megadja a különböző elektronállapotokra a dipólusmomentumokat, az 1,1 elem az alapállapotra, a többi diagonális elem a különböző elektrongerjesztett állapotokra. A diagonálison kívüli elemeket átmenti momentumoknak hívják.

$$\mu = \begin{matrix} \langle \varphi_0 | \hat{\mu} | \varphi_0 \rangle & \langle \varphi_0 | \hat{\mu} | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_0 | \hat{\mu} | \varphi_2 \rangle & \dots \\ \langle \varphi_1 | \hat{\mu} | \varphi_0 \rangle & \langle \varphi_1 | \hat{\mu} | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | \hat{\mu} | \varphi_2 \rangle & \dots \\ & & \langle \varphi_2 | \hat{\mu} | \varphi_2 \rangle & \dots \\ & & & \dots \\ & & & \dots \end{matrix} \quad (20)$$

2.5. Egyelektronos tulajdonságok alapállapotot leíró MO hullámfüggvényekre

A fent tárgyalt dipólusmomentum egyelektronos tulajdonság

$$p = \langle \varphi_0 | \hat{P} | \varphi_0 \rangle, \quad (21)$$

mivel operátora a következő formában írható:

$$\hat{P} = \hat{P}_0 + \sum_i \hat{P}_i. \quad (22)$$

Az MO hullámfüggvényt a spinpályákból antiszimetrizálással kapjuk:

$$\varphi_0 = \hat{A}[\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\dots\varphi_M(2M-1)\alpha(2M-1)\varphi_M(2M)\beta(2)]. \quad (23)$$

Beírva φ_0 -t és \hat{P} -t a (21) egyenletbe és kiintegrálva a spinváltózóra a következő összefüggés adódik:

$$p = p_0 + 2 \sum_{i=1}^M \langle \varphi_i | \hat{P}_i | \varphi_i \rangle. \quad (24)$$

A szumma után álló kifejezés valójában az MO bázison értelmezett tulajdonság, és az MO bázis lehet CMO vagy LMO.

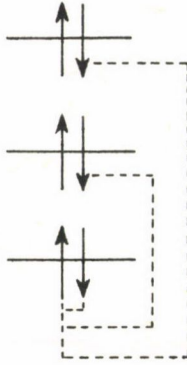
A következő multipólusmomentumok manapság rutinszerűen számíthatók.

első momentum	(r)	dipólusmomentum
második momentum	(r ²)	kvadrupólusmomentum
harmadik momentum	(r ³)	oktupólusmomentum

2.6. A korrelációs energia kémiai jelentősége

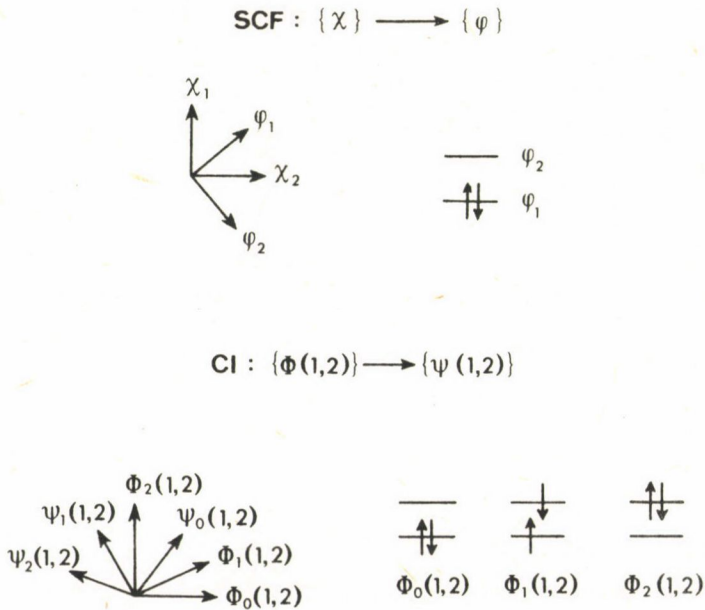
A molekulapálya számításoknál a bázis javítása a molekula teljes energiáját csak egy bizonyos határértékig, az ún. Hartree-Fock-határig (HF limit: HFL) csökkenti. Egyetlenegy Slater-determinánst használva hullámfüggvényként, ennél alacsonyabb energiaérték nem érhető el. Mindazonáltal a nemrelativisztikus kvantummechanika keretén belül a végső határ (non-relativistic limit: NRL), amely csak a legkifinomultabb hullámfüggvény használatával közelíthető meg. E két limit közti különbséget hívják korrelációs energiának (E_{cor}).

$$e_{\text{cor}} = E_{\text{NRL}} - E_{\text{HFL}}. \quad (25)$$

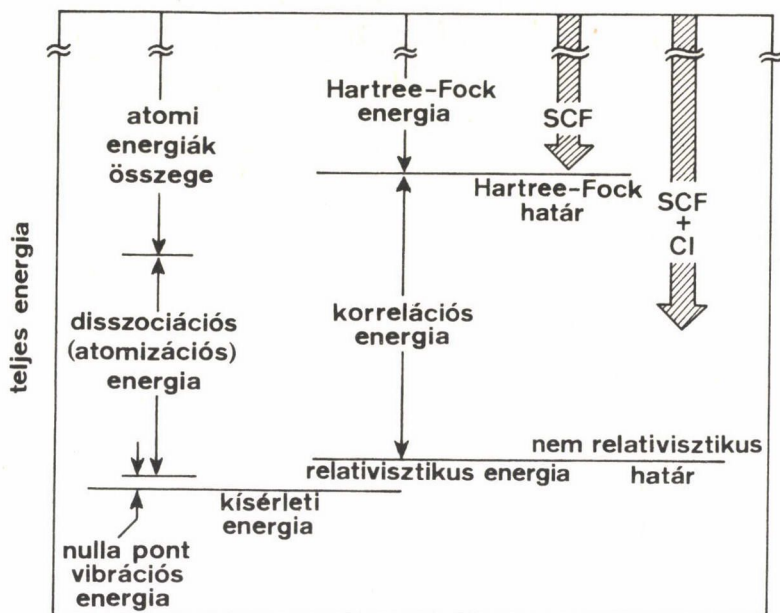


9. ábra. Az ellentétes spinű elektronok korrelációjának vázlatos ábrázolása

E különbség (E_{COR}) szisztematikus hibából ered, mivel a Hartree–Fock-hullám-függvények nem hozzák megfelelő korrelációba az elektronokat. Szigorúan véve az azonos spinű elektronok korrelációja megfelelő (9. ábra), minthogy különböző térrészen, azaz különböző MO-n kell helyet foglalniuk (Pauli-féle kizá-



10. ábra. Az SCF és CI számítás vázlatos összehasonlítása



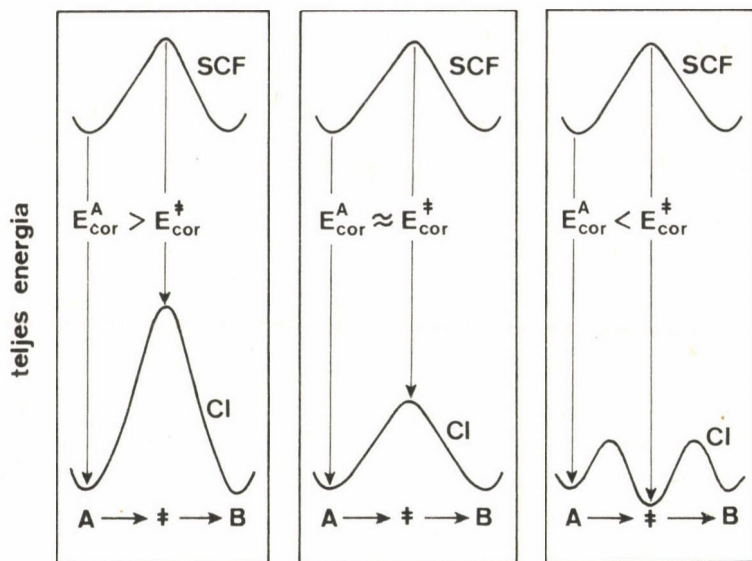
11. ábra. A molekulák kísérleti és elméleti energiáinak vázlatos ábrázolása

rási elv), de a különböző spinű elektronok már tartózkodhatnak ugyanabban a térrészben, a Hartree–Fock-hullámfüggvényt jellemző kettős betöltöttség miatt.

E szisztematikus hiba kiküszöbölésének hagyományos útja a konfigurációs kölcsönhatás (CI) számítása, ahol — megfelelő lineáris kombinációban — konfigurációkként olyan sokelektronos hullámfüggvényeket is figyelembe veszünk, ahol nem lép fel kettős betöltöttség. Kétpályás kételektronos esetre (10. ábra) például:

$$\psi_0(1,2) = C_0\varphi_0(1,2) + C_1\varphi_1(1,2) + C_2\varphi_2(1,2). \quad (26)$$

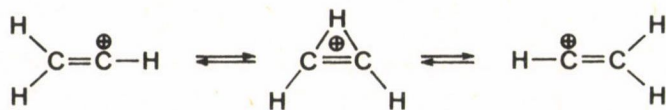
Valójában egy korlátozott bázissal számot SCF, majd egy szintén korlátozott (csak a vegyértékhéjon belüli kettős gerjesztésekig terjedő) CI a korrelációs energia kevesebb mint 50%-áról ad számot. Bizonyos előnnyel jár, ha LMO bázist használunk CMO bázis helyett. Még kedvezőbb, ha minden LMO töltésközéppontjába polarizációs függvényeket helyezünk. A fentiekkel kapcsolatos energiaviszonyokat a 11. ábra szemlélteti.

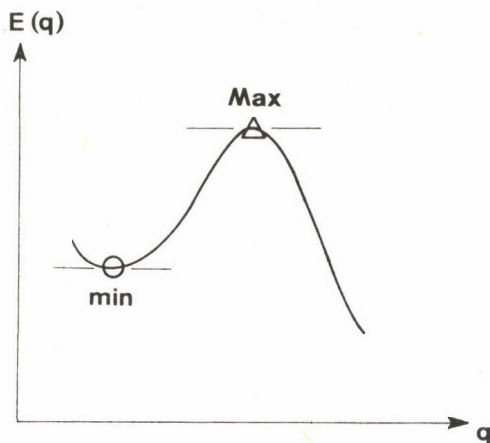


12. ábra. A korrelációs energia kémiai jelentőségének bemutatása három különböző hipotetikus kémiai reakció energetikájának példáján

A korrelációs energia az elektronok párosításával függ össze, ezért ahol az elektronok párosítatlanok (ionizáció, elektrongerjesztés), a korrelációs energiának kémiai jelentősége van. Ha a kezdeti és a végállapotban különböző az elektronpárok száma, más és más a korrelációs energia hozzájárulása a teljes energiákhoz, ami a számított relatív termodinamikai stabilitásokban szisztematikus hibához vezet.

Bizonyos kémiai folyamatokban, ahol az elektroneloszlás drámai módon változik, noha az elektronpárosítás formailag változatlan, a korrelációs energiakülönbség jelentékeny lehet (pl. 5 kcal/mól). Ha a gátmagasság alacsony, akkor a korrelációs energiaváltozás által okozott kvantitatív különbség néha kvalitatív változásokhoz vezet. A 12. ábra jobb szélén lévő diagram azt mutatja, hogy a korrelációs energiakülönbség olyan mértékben változtathatja meg az SCF szinten számolt energiaprofilt, hogy átmeneti állapotból közti-termék (intermedier) lesz. Pontosan ez fordult elő a vinilkation 1,2-hidrid-vándorlási reakciójában:





13. ábra. A kritikus pontok kétféle típusa, az $E = E(q)$ potenciálgörbe minimuma (o) és maximuma (Δ)

2.7. Molekulageometria-optimalizáció

Mielőtt hozzákezdենék a molekulageometria meghatározására alkalmas optimalizációs módszerek tárgyalásához, érdemes néhány szót ejtenünk a különböző kritikus pontok sajátosságairól. Vegyük az egydimenziós esetet, ahol az energia (E) egy egyszerű független változó (q) függvénye:

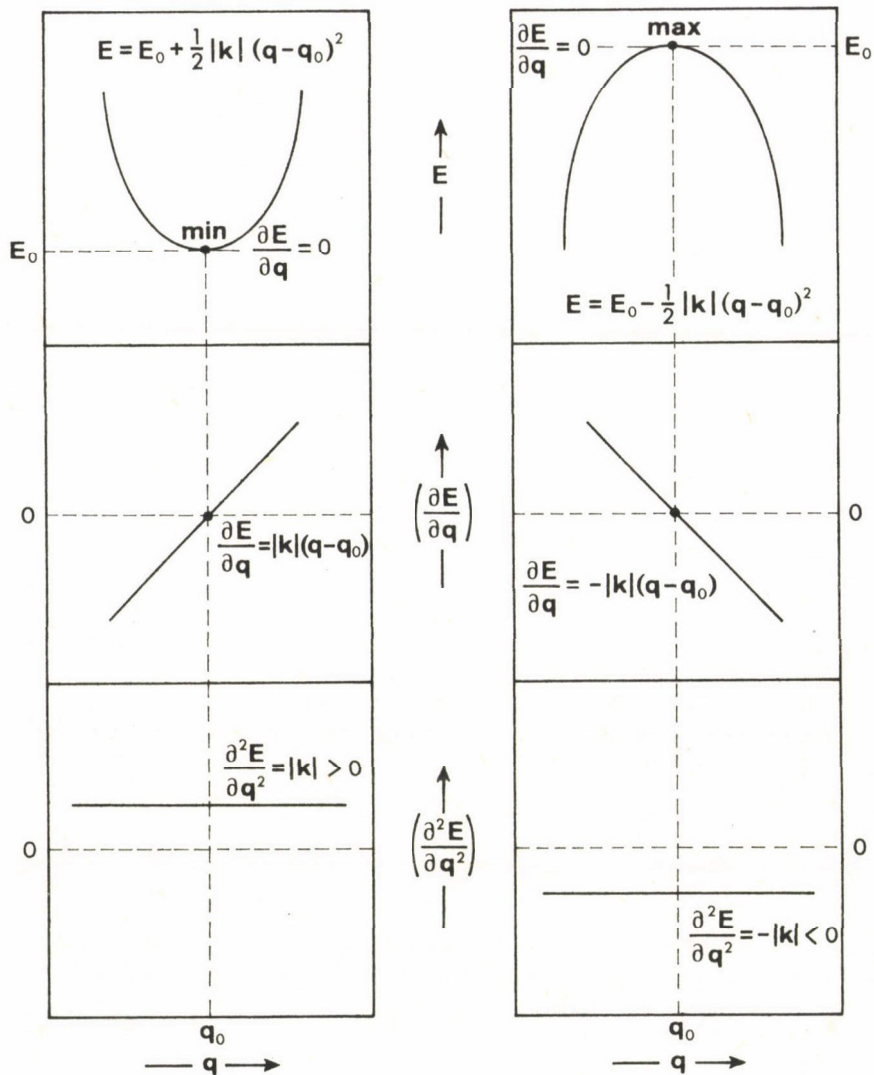
$$E = e(q).$$

Ezt grafikusán egy olyan potenciálgörbével szemléltethetjük, amelynek kétféle kritikus pontja van, minimuma és maximuma (13. ábra).

Kvadratikus ábrázolás esetén a minimumok és a maximumok azonos alakban írhatók, csak az előbbieknél pozitív, az utóbbiaknál negatív az erőállandó. A kvadratikus függvények, valamint első és második deriváltjaik jellemzőit a 14. ábra mutatja. Az első derivált (a gradiens) mindig nulla a minimumban és maximumban. Ezzel szemben a második derivált minimum esetén pozitív és maximum esetén negatív. Ilyen értelemben az első deriváltból meghatározható a kritikus pont helye, míg a második deriváltból a kritikus pont típusa.

Potenciálisenergia-felületnél ($E = E(q_1, q_2)$) a minimumokban a gradiens vektor — definíció szerint — nullvektor (15. ábra).

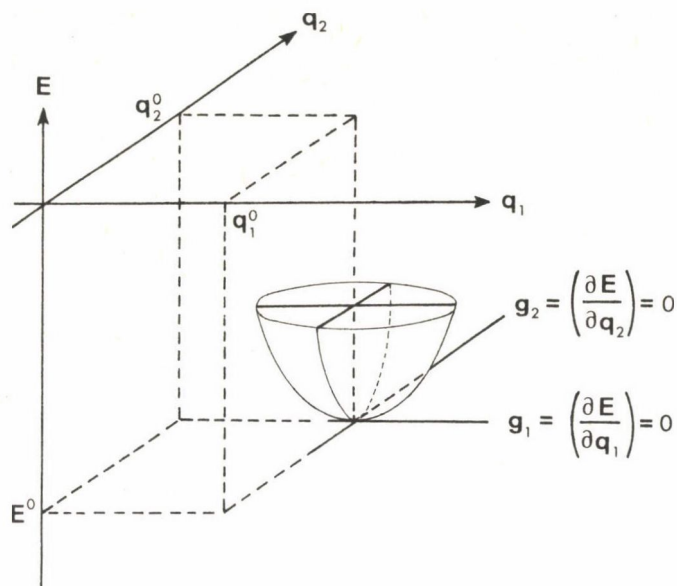
$$f = \sum_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right)^2 = \sum_{i=1}^{3n-6} q_i^2 = 0. \quad (27)$$



14. ábra. A potenciálgörbe minimumainak és maximumainak jellegzetességei

A minimumból egy kicsit elmozdulva a gradiensek négyzetösszege (f) már nagyobb, mint nulla,

$$f = \sum_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right)^2 = \sum_{i=1}^{3n-6} q_i^2 > 0, \quad (28)$$



15. ábra. A potenciálisenergia-felület minimuma és parciális deriváltjai (gradiensek)

és f minimalizálása kritikus pontot, azaz minimumot, nyeregpontot vagy maximumot eredményez.

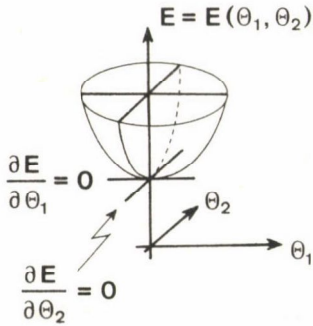
A kritikus pontok minőségének meghatározásához az energia második parciális deriváltjait kell ismernünk. A negatív második parciális deriváltak száma adja a kritikus pont indexét (λ), ahogyan ezt a 16. ábra a potenciálisenergia-felületre nézve megadja. Tovább általánosítva eljutunk az $E = E(q_1, q_2, q_3)$ potenciálisenergia-hiperfelülethez, amelyet a 2. táblázat jellemez.

Az E energia kifejezés q szerinti második deriváltjai a következőképpen közelíthetők:

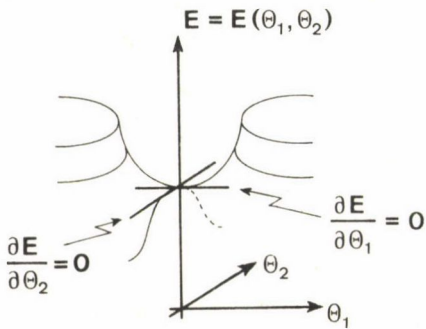
$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial q_i^2} \approx \frac{\Delta f}{\Delta q_i^2}. \quad (29)$$

Még általánosabb módszer, ha kvadratikus illesztést használunk:

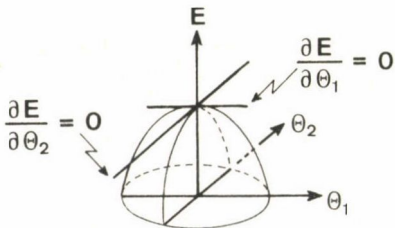
$$y = a + bx + cx^2, \quad (30)$$



$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_1^2} > 0 \\ a_{22} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_2^2} > 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{minimum} \\ (\lambda = 0) \end{array}$$



$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_1^2} > 0 \\ a_{22} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_2^2} < 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{nyeregpont} \\ (\lambda = 1) \end{array}$$



$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_1^2} < 0 \\ a_{22} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_2^2} < 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{maximum} \\ (\lambda = 2) \end{array}$$

16. ábra. A potenciálisenergia-felület háromféle kritikus pontja és az azok sajátosságait jellemző második parciális deriváltak. A negatív második parciális deriváltak száma a kritikus pont indexe (λ)

vagy pontosabban:

$$y = a + xb + xc.$$

Ezt az egyenletet az $E = E(q_1, q_2, q_3, \dots)$ energiára alkalmazva a következő kifejezés kapjuk:

2. táblázat

Potenciálisenergia-felületeken előforduló kritikus pontok

Kritikus pontok indexe	Potenciális energia függvény típusa	Görbe	felület	hiperfelület
		$E = E(q)$	$E = E(q_1, q_2)$	$E = E(q_1, q_2, q_3)$
$\lambda = 0$		minimum	minimum	minimum
$\lambda = 1$		maximum	nyeregpont	nyeregpont
$\lambda = 2$		—	maximum	szuper-nyeregpont
$\lambda = 3$		—	—	maximum

$$E = E_0 + \sum_i q_i b_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j q_i G_{ij} q_j \quad (32)$$

vagy mátrix alakban:

$$E = E_0 + \langle q|b \rangle + \frac{1}{2} \langle q|G|q \rangle. \quad (33)$$

Ebben a kifejezésben G az energia belső koordinátákra (q_i) vett második partiális deriváltjaiból képzett ún. Hess-mátrix.

$$G = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_3} & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_3} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3n-6}^2} \end{pmatrix} \quad (34)$$

Ez valós szimmetrikus mátrix ($G_{ij} = G_{ji}$), amelynek diagonális elemei az "erőállandóknak", nem diagonális elemei a "kölcsonhatási erőállandóknak" felelnek meg.

Ha a fenti energiakifejezés mindkét oldalát q szerint differenciáljuk, a bal oldalon az energia gradiense szerepel:

$$\frac{\partial E}{\partial q} = |g\rangle \quad (35)$$

$$|g\rangle = |b\rangle + G|q\rangle,$$

vagy átrendezve:

$$|q\rangle = G^{-1}(|g\rangle - |b\rangle). \quad (36)$$

A kritikus pontban azonban a gradiens vektor eltűnik, $|g\rangle = 0$, így

$$|q\rangle^* = -G^{-1}|b\rangle. \quad (37)$$

Ez a kifejezés megadja azt a belső koordináta vektort $|q\rangle^*$, amely kijelöli a kritikus pont helyét.

Az utóbbi két egyenletet egymásból kivonva az alábbi kifejezés adódik:

$$|q\rangle^* - |q\rangle = -G^{-1}|b\rangle - G^{-1}(|g\rangle - |b\rangle), \quad (38)$$

amelyet egyszerűsítve így írhatunk:

$$|q\rangle^* - |q\rangle = -G^{-1}|g\rangle. \quad (39)$$

Ebből az egyenletből átrendezéssel az egyensúlyi helyzetre, vagyis a kritikus pont koordinátáira, az alábbi kifejezés kapjuk:

$$|q\rangle^* = |q\rangle - G^{-1}|g\rangle. \quad (40)$$

A 17. ábrából kitűnik, ha a kötéshossz nagyobb, mint az egyensúlyi érték, a $|g\rangle$ vektor pozitív lesz, és így a $-G^{-1}|g\rangle$ csökkenti a kötéshossz értékét. A görbe másik oldalán ($|q\rangle \leq |q\rangle^*$) ennek éppen az ellenkezője igaz.

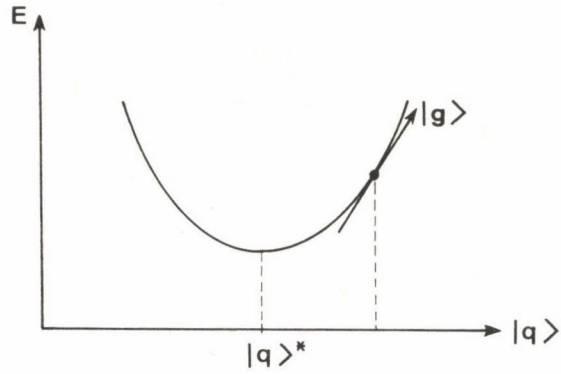
G^{-1} -t H -val jelölve ezt írhatjuk:

$$|q\rangle^* = |q\rangle - H|g\rangle, \quad (41)$$

amit a $|q\rangle^*$ optimális geometria iteratív keresésére használhatunk:

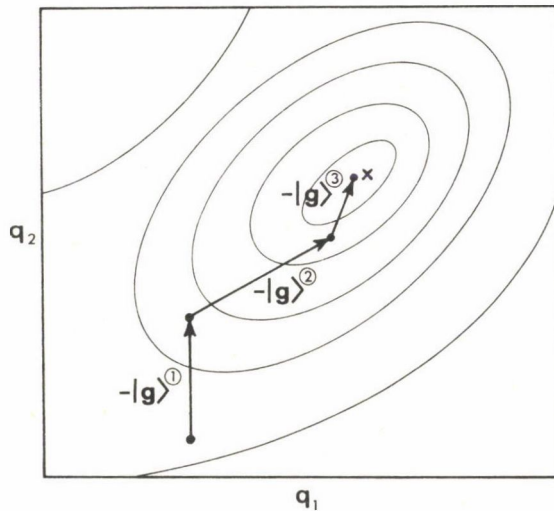
$$|q\rangle^{i+1} = |q\rangle^i - \lambda^i H^i |g\rangle^i. \quad (42)$$

Itt λ^i a lineáris keresés lépésköze az iteráció i -edik lépésében. A H mátrixba az iteráció kezdetén csak az $1/k_{ii}$ diagonális elemeket írjuk be, ahol a k_{ii} -k a becslött erőállandóknak felelnek meg. H^i -t természetesen minden lépésben újraigazítjuk. Az iterációt a 18. ábrán szemléltetjük.



17. ábra. A $|q\rangle^*$, $|q\rangle$ és $|g\rangle$ közötti kapcsolat vázlatos ábrázolása

Mind a két fenti módszerrel való számoláshoz kitűnő algoritmusokat írhatunk. Az első módszer (gradiensnégyzetek összege) bár használható minimumhelyek, azaz reaktánsok, termékek és intermedierek számítására, igazi értéke a nyeregpontok (átmeneti állapotok) keresésénél mutatkozik meg. A másik módszer (változó lépésközök) sokkal inkább energiaminimumok megkeresésére alkalmas.



18. ábra. A geometria gradiensmódszerrel történő optimalizálásának vázlata

3. ALKALMAZÁSOK

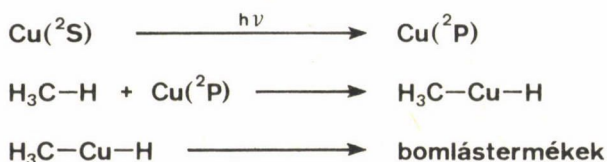
3. 1. C₁ kémia

A C₁ kémia azért igen fontos, mert a metán sokkal nagyobb mennyiségben áll rendelkezésre, mint a többi szénhidrogén. Következésképpen, jó lenne át-
alakítani a metánt homológjaivá.

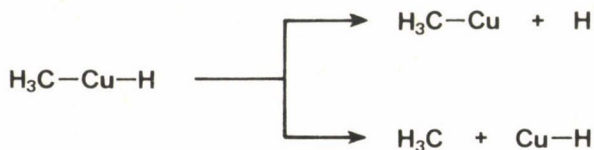


Mindazonáltal a metán egyáltalán nem reaktív, tehát nehéz adott irányú reakcióba vinni. (A metán elégetése — amit nem is tekinthetünk specifikus reakciónak — kémiai szempontból nézve pazarló folyamat.)

Újabban kiderült, hogy egyes gerjesztett fématomok, pl. a Cu(²P), képesek beépülni a C-H kötésbe:

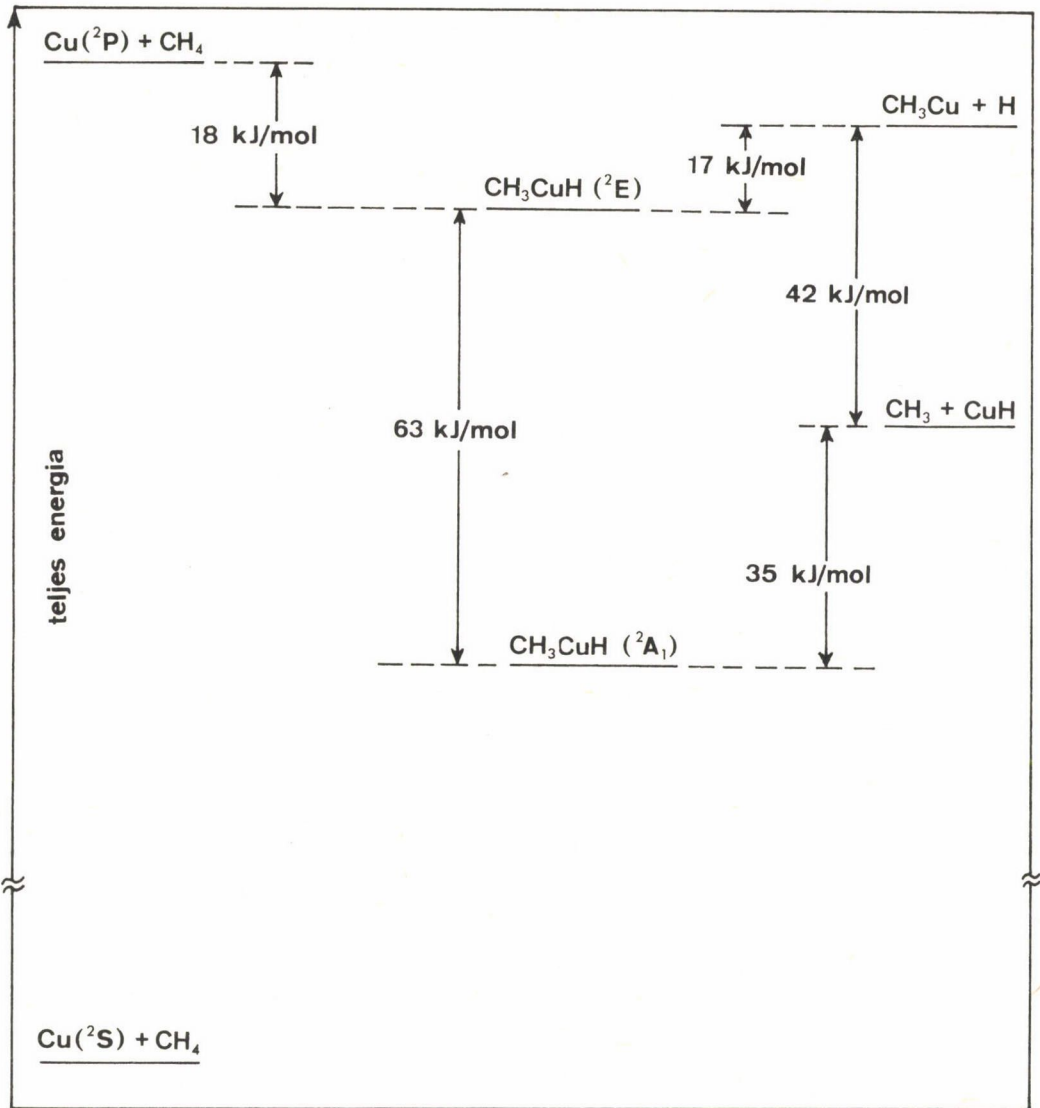


E kísérletet 10 K-en végezték, ahol az előzőleg gázfázisba vitt réz, a szilárd metán mátrixba egyatomos egységekben rakódott le. Ezt az elegyet besugározva a spektroszkópiailag kimutatható CH₃CuH képződött. Felmelegedés után az elsődleges bomlástermékeket szintén spektroszkópiai úton lehetett azonosítani.

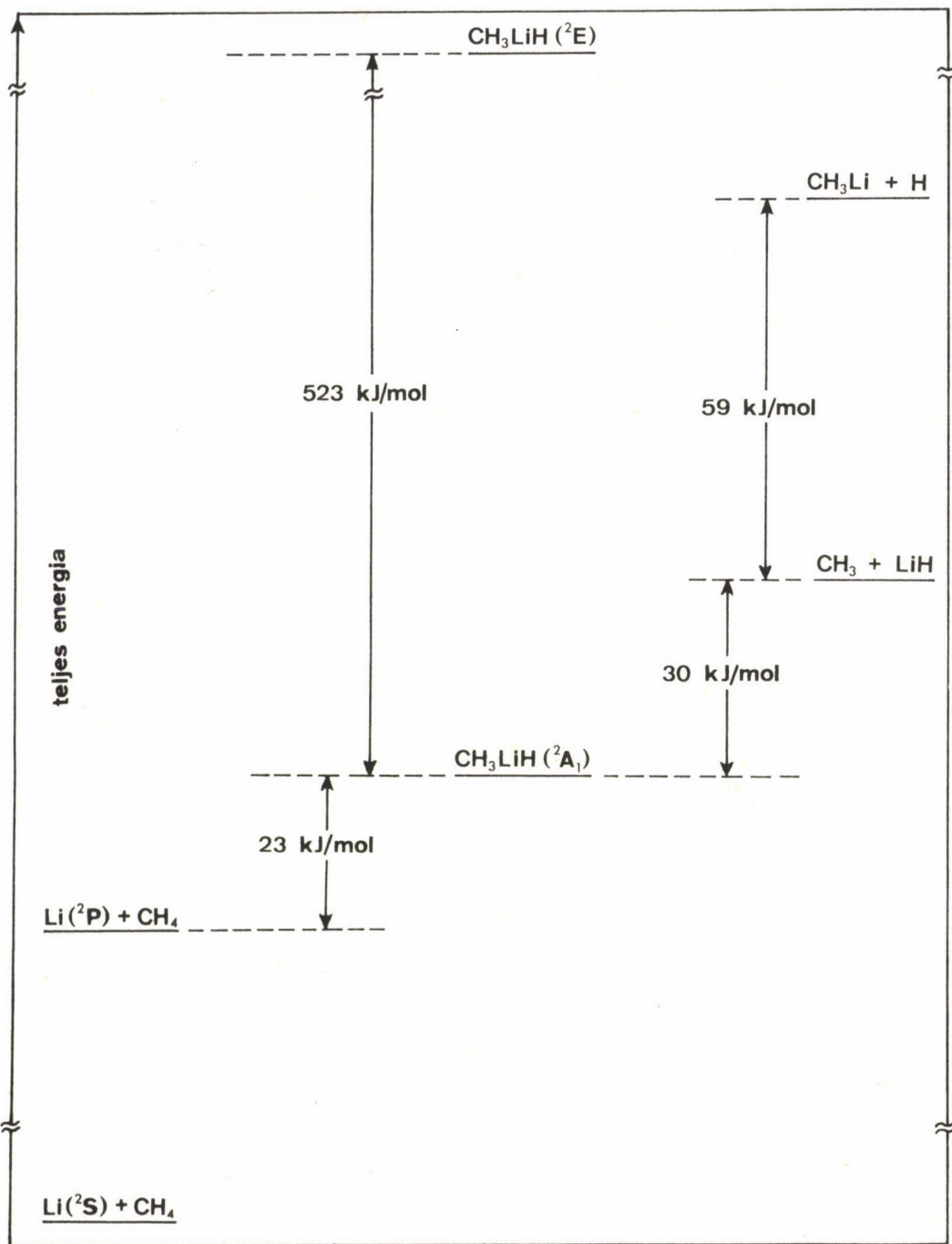


Számításokat végeztünk a Cu + CH₄ és a Li + CH₄ rendszerekre. A kapott eredményeket, közelebbről a két rendszer energiáit a 19. és 20. ábra, a molekulageometriát a 21. ábra mutatja.

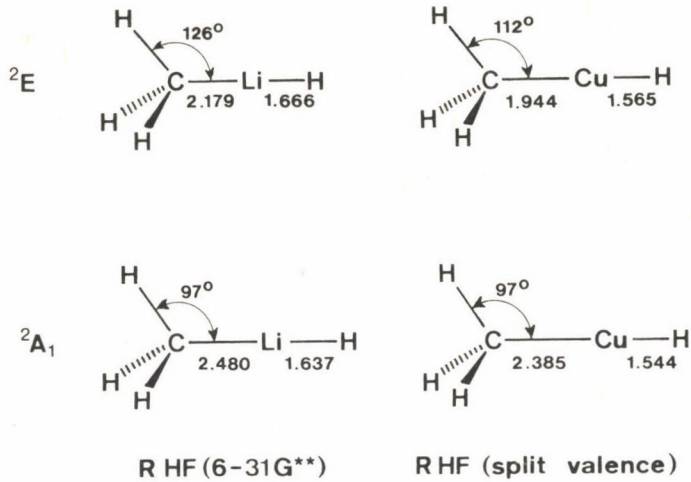
A C₁ kémia másik területéhez tartoznak a Sabatier—Sanderers-reakció és a Fischer—Tropsch-szintézis, amelyek mechanizmusának megismerésében próbál-



19. ábra. A Cu-CH₄ rendszer energiadiagramja



20. ábra. A Li-CH₄ rendszer energiadiagramja

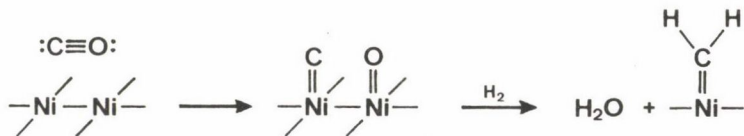


21. ábra. A CH_3LiH és a CH_3CuH szerkezete

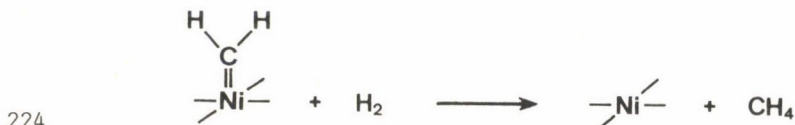
tunk előbbre jutni. E két folyamat sztöchiometriáját a következő két egyenlet adja meg:

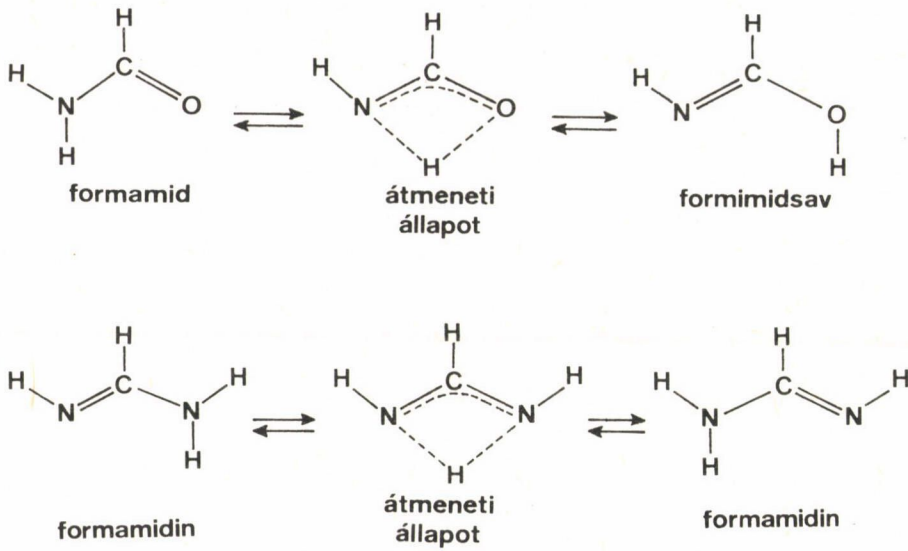


A legegyszerűbb katalizátor a Ni, bár több fémből álló katalizátorok hatásosabbak. Úgy hisszük, hogy a két folyamatban a kezdeti lépések azonosak.



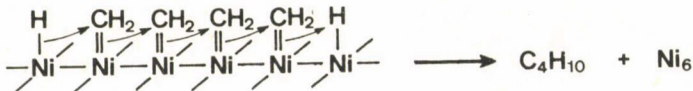
A metilén-nikkel komplex egyenesen metánná hidrogéneződik (Sabatier–Sanderers-reakció) vagy homológokká polimerizálhat. Ha a láncindító és a lánczáró



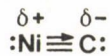


22. ábra. A formamid és a formamidin unimolekulás tautomerizációja 1,3 protonvándorlással

részecskék H atomok, akkor homológ szénhidrogén képződik (Fischer–Tropsch-szintézis), ahogy azt a bután példáján láthatjuk.



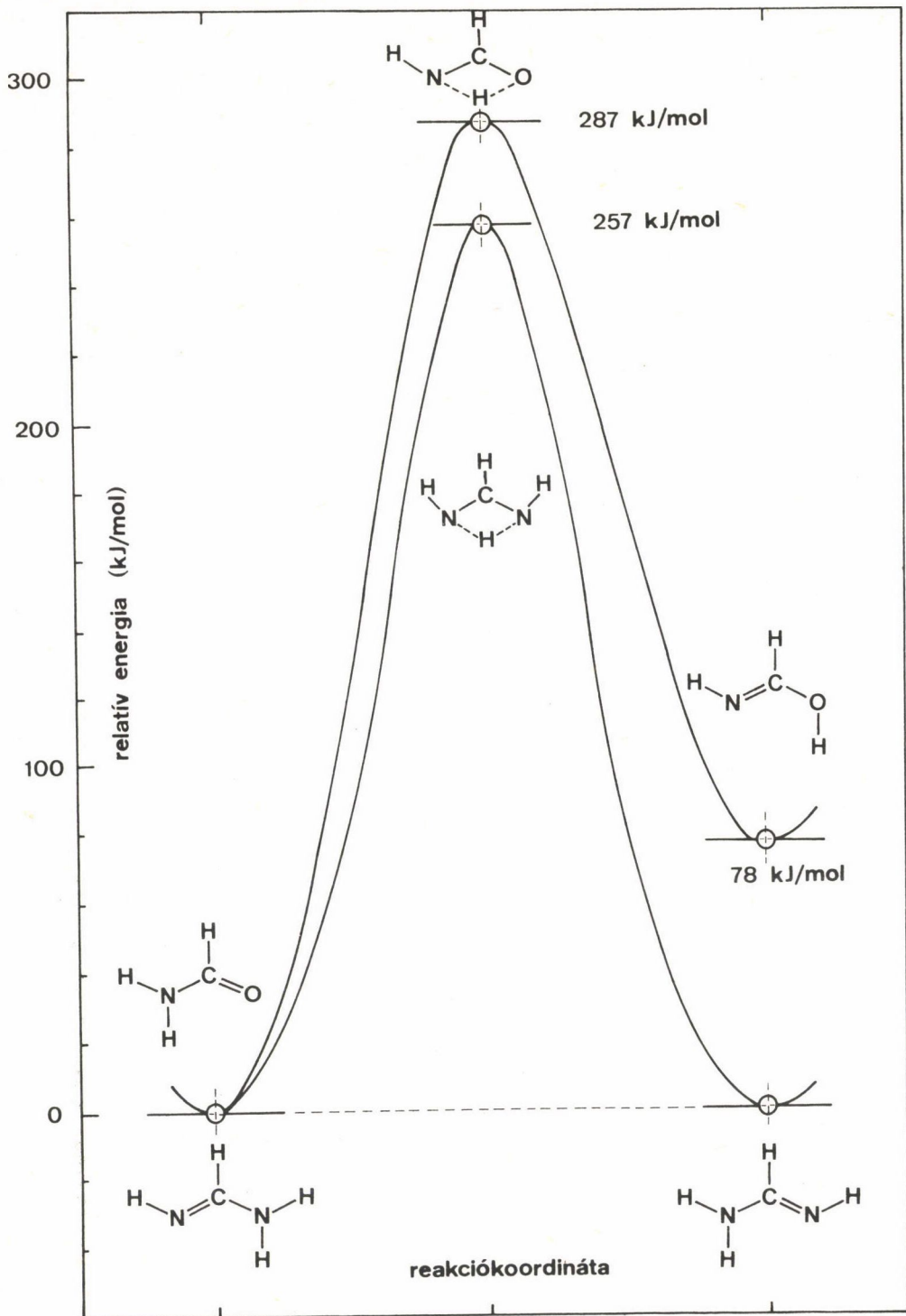
Már sikerült meghatározni a kétatomos nikkél-karbid elektronszerkezetét



és most vizsgáljuk hidrogénezését.

3.2. Szerves vegyületek tautomerizációja

Egy másik fontos és elméletileg kevésbé vizsgált terület a nitrogént és oxigént is tartalmazó szerves vegyületek tautomerizációja. Ez a folyamat a



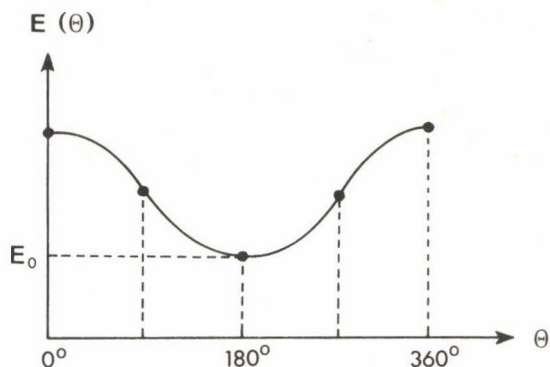
DNS-t alkotó bázisoknál igen nagy jelentőségű, így kezdetben olyan, egyszerű modellvegyületekkel foglalkoztunk, mint a formamid és a formamidin, amelyekben csak a tautomerizációt szenvedő molekularész szerepel. Az unimolekuláris tautomerizáció és energetikája a 22. és 23. ábrán látható.

A formamidin tautomerizációjával újra csak formamidint kapunk, de a formamid tautomerizációja formamidsavhoz vezet. Az átmeneti állapotok energiái szükségképpen különbözőek, a formamid tautomerizációjánál 287 kJ/mól, a formamidinénál 257 kJ/mól. A formamidsav tautomer 78 kJ/mól-lal kevésbé stabilis, mint a formamid tautomer.

3.3. Konformációs potenciálisenergia-felületek képzése és topológiai sajátosságai (elméleti sztereokémia)

A molekulageometria közvetlen optimalizációja nem más, mint az, hogy kémiai intuíciónk által vezetve vagy néha félrevezetve, majdnem hogy vakon tapogatózva, kritikus pontokat keresünk egy egzakt, de számunkra ismeretlen potenciálisenergia-felületen. Kémiai intuíciónk a konformációs analízisben egészen megbízható, bár az eddig elfogadott gyakorlat nem lép túl az egy dimenzió, vagyis az egyszerű forgatás, azaz torzió esetén. Másrésztől azonban a valóságban gyakran szembekerülünk a két- vagy háromdimenziós konformációs analízis problémájával. Míg az egydimenziós konformációs analízis potenciálisenergia-görbékét szolgáltat, azaz az energia csak egy torziósszögtől függ: $E = E(\theta)$, addig a kétdimenziós analízis potenciálisenergia-felületeket: $E = E(\theta_1, \theta_2)$ és a három- vagy többdimenziós pedig potenciálisenergia hiperfelületeket: $E = E(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ eredményez. Az elméleti konformációs analízis tehát potenciálisenergia-felületek (PES) felderítésével foglalkozik. (A PES rövidítés görbékre, felületekre és hiperfelületekre vonatkozik.) Mindehhez fontos lenne előre ismerni a különféle kritikus (stacionárius) pontok számát. Különösképpen a nulladrendű (nulla indexű, azaz $\lambda = 0$) kritikus pontok, azaz a stabilis vegyületeknek megfelelő minimumok, és az elsőrendű kritikus pontok (azaz $\lambda = 1$), vagyis az átmeneti állapotoknak megfelelő nyereg-pontok számának ismerete fontos a vegyész számára. Ezért igen érdekes, ha a különböző geometriákra számolt SCF pontsorra görbét illesztünk, amint az a 24. ábrán látható.

23. ábra. A formamid és a formamidin unimolekulás tautomerizációjának energiadiagramja



24. ábra. SCF pontok (•) fölé rajzolt görbe

A rendelkezésre álló pontok fölé rajzolt görbe az $E = E(\theta)$ függvényről szemléletes képet nyújt, de az

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^n c_i f_i(\theta) \quad (43)$$

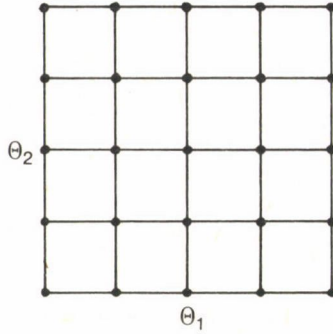
alakban írható analitikus függvény a PES-t nyilván sokkal pontosabban adja meg. A kifejezésben szereplő $f_i(\theta)$ függvények általában trigonometrikus, néha Gauss-függvények:

$$\begin{aligned} \sin k\theta & \quad \cos k\theta \\ \sin k(\theta - \theta_0) & \quad \cos k(\theta - \theta_0) \\ \exp k\theta^2 & \\ \exp k(\theta - \theta_0)^2 & \end{aligned} \quad (44)$$

a c_i koefficienseket pedig a legkisebb négyzetek módszerével kell meghatározni.

A minimumok és maximumok helyét a görbéből ránézéssel is megbecsülhetjük, de sokkal pontosabban is meghatározhatjuk a gradiens egyenlet megoldásával. A gradiens egyenletet a fent említett, legkisebb négyzetek módszerével nyerhető függvény analitikus differenciálásával kaphatjuk meg:

$$\frac{dE}{d\theta} = \sum_{i=1}^n c_i \frac{df_i(\theta)}{d\theta} = 0. \quad (45)$$



25. ábra. SCF pontháló potenciálisenergia-felület számolásához

Az $E = E(\theta_1, \theta_2)$ potenciálisenergia-felület esetén nem SCF pontsorra, hanem SCF ponthálóra kell függvényt illeszteni (25. ábra). Az említett függvény az alábbi formában is írható:

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^n c_i f_{1i}(\theta_1) \cdot f_{2i}(\theta_2) \quad (46)$$

és hasonló trigonometrikus és Gauss-függvényeket tartalmaz, mint egydimenziós megfelelője. A 16. ábrán már bemutattuk, hogy a λ index hogyan jellemzi az $E = E(q_1, q_2)$ típusú potenciálisenergia-felületeket. Minimumnál $\lambda = 0$, nyeregpontnál $\lambda = 1$, maximumnál $\lambda = 2$. A gradiens egyenletből (amit a kétváltozós illesztett függvény parciális differenciálásával nyerünk) kiszámíthatjuk e kritikus pontok pontos helyét.

A helyzet még bonyolultabb potenciálisenergia-hiperfelület esetén, ahol már négyféle kritikus pont van. A negatív második deriváltak száma, vagyis a λ index nullától háromig változhat; $\lambda = 0$: minimum, $\lambda = 1$: nyeregpont, $\lambda = 2$: szuper-nyeregpont, $\lambda = 3$: maximum. Az SCF adatpontok háromdimenziós hálójára illesztett analitikus függvény az eddigiek analógja:

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^n c_i f_{1i}(\theta_1) \cdot f_{2i}(\theta_2) \cdot f_{3i}(\theta_3) \quad (47)$$

ugyanúgy, mint előzőleg, a kritikus pontok helyének meghatározása is az illesztett analitikus egyenlet differenciálásából nyert gradiens egyenletek

megoldásával történik. A felületillesztés részleteit korábbi közleményünkben tárgyaltuk: *Progress in Theoretical Organic Chemistry*, Vo. 3 (1982). A potenciálisenergia-felületek topológiai sajátosságairól később jelent meg cikk: *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 94, 127 (1983).

Az algebrai topológia a matematika egy ága, amely algebrai adatok és topológiai terek közti összefüggésekkel foglalkozik, s így lehetővé teszi, hogy topológiai problémákról az algebra nyelvén beszéljünk. Az itt elért három legfigyelemreméltóbb eredmény magában foglalja a Betti-számokat (β) és az Euler-konstanst (χ):

$$\chi = \sum_{i=0}^n (-1)^i \beta_i = \sum_{i=0}^n (-1)^i N_i \quad (48a)$$

$$N_i > \beta_i \quad (48b)$$

$$N_m - N_{m-1} + N_{m-2} - \dots \pm N_0 = \beta_m - \beta_{m-1} + \beta_{m-2} - \dots \pm \beta_0, \quad (48c)$$

ahol n a (hiper) felületet megadó független változók száma, N_i a csak nemdegenerált kritikus pontot tartalmazó (hiper)felületen lévő i -edrendű kritikus pontok száma, és m 0 és n között változó szám. A 48a egyenlet egy alternáló összeg, amelyben a kritikus pontok száma (N_i), a Betti-számok (β_i) és a χ konstans is szerepelnek. Ezen felül χ és β_i topológiai invariánsok. Más Euler-számokat tartalmazó alternáló összegeket a kémia olyan különböző területein alkalmaznak, mint az ESR spektrumok értékelésében vagy a molekulák töltéseloszlásának vizsgálatában.

A 48b egyenlet szerint az i -edik Betti-szám (β_i) alsó korlátja N_i -nek, a hiperfelületen előforduló i -edrendű kritikus pontok számának.

A 48c egyenlet hasznosságát legjobban egy példán mutathatjuk be. Legyen $m = 1$, ebből 48c szerint

$$N_1 - N_0 > \beta_1 - \beta_0 \quad (49)$$

adódik, amelyet átrendezhetünk:

$$N_1 > \beta_1 + (N_0 - \beta_0). \quad (50)$$

Így az elsőrendű nyeregponatok számának (N_1) az alsó korlátja a β_0 topológia által megkövetelt minimumokon felüli minimumok számának, $(N_0 - \beta_0)$ -nak és a β_1 -nek összegeként adódik. Általánosabban, ha az i indexű kritikus pontok

meghatározása után azt találjuk, hogy a kritikus pontok száma több, mint amit a topológia megkíván, akkor a többlet az $i + 1$ -edrendű kritikus pontoknak a topológiailag minimálisan megkövetelt számához adódik hozzá.

Ez a fejezet konformációs pontenciálisenergia-felületekkel foglalkozik, amelyeket általában periodikus koordináták — a kötések körüli belső forgatások — határoznak meg. Ezért az n független koordináta által kifesztett tér "elemi cellákból" áll, egy cella mind az n irányban végtelenszer ismétlődik. Egy felület, ahol az energia két periodikus koordináta függvénye, a 26. ábrán látható módon alakítható át a közepén lyukas, fánk alakú (2)-tórusszá (ez olyan tórusz, melyet két független koordináta definiál). A sík alakú egységcellát vízszintes hengerré sodorjuk úgy, hogy a cella teteje az aljához csatlakozzon, azután a hengert körbehajlítva ennek két nyitott végét csatlakoztatjuk.

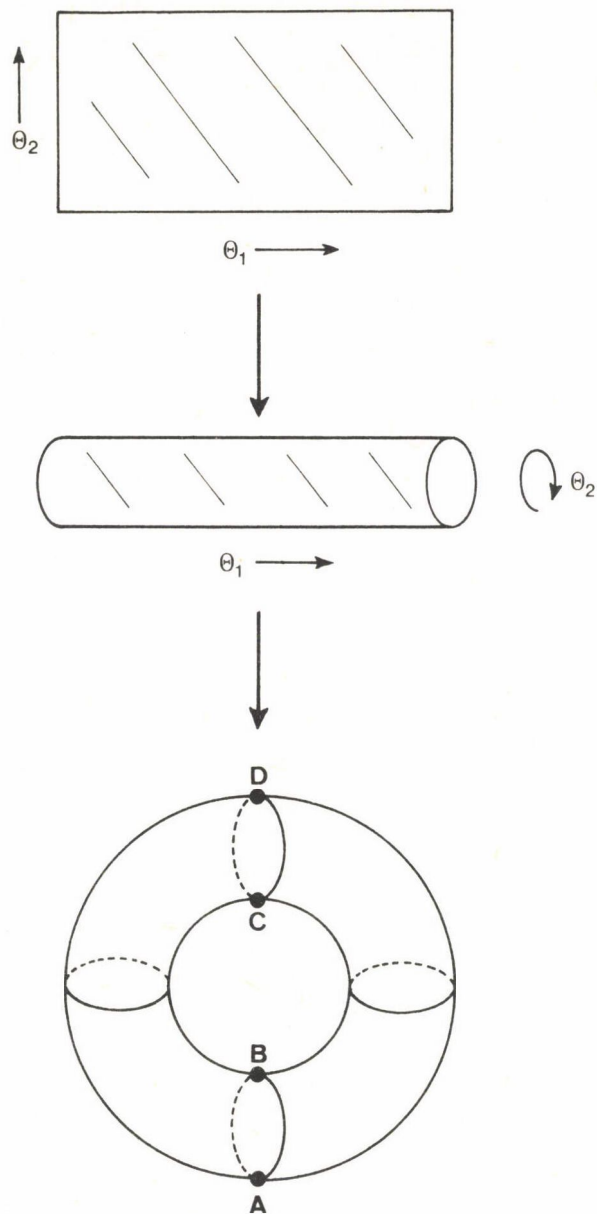
A $\beta_0 = \beta_2 = 1$ és $\beta_1 = 2$ Betti-számok a 48a egyenlet szerint $\chi = 0$ Euler-számot adnak. Az Euler-szám könnyen meghatározható a (2)-tórusból is, mivel nem függ a két független koordináta aktuális függvényétől, feltéve hogy az összes kritikus pont nem degenerált. Függő változónak a magasságot véve, jól látható, hogy négy nem degenerált kritikus pont van: Az A pont indexe 0 (azaz $\lambda = 0$), a B-é és C-é 1 (azaz $\lambda = 1$), a D-é 2 (azaz $\lambda = 2$). Így $\chi = 0$ a 48a egyenlet szerint. Ebben az esetben N_i -k megegyeznek a Betti-számokkal.

Áttérve az általános sztereokémiai hiperfelületekre, ahol az energia n periodikus koordináta függvénye, az egységcella (n)-tórusszá alakításához a kétdimenziós esetben megismert eljárás használható. A Betti-számok megegyeznek a binomiális együtthatókkal,

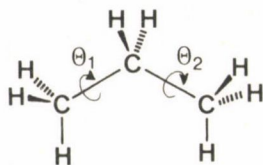
$$\beta_i = \binom{n}{i} = n!/i!(n-i)! \quad (51)$$

és az Euler-szám mindig 0. Tehát három periodikus koordináta által meghatározott hiperfelületre a Betti-számok: $\beta_0 = \beta_3 = 1$, $\beta_1 = \beta_2 = 3$ és $\beta_0 - \beta_1 + \beta_2 - \beta_3 = 1 - 3 + 3 - 1 = 0 = \chi$. Érdeemes kiemelni, hogy bármely periodikus koordináták által meghatározott függvényre ugyanezek a β_i -k és χ érvényesek, legyen az akár a molekula dipólusmomentuma, akár atomtöltések különböző konformációkban. Magától értetődően mindegy, hogy a PES-hez a molekula energiáját milyen módon kapjuk: félempirikus, ab initio vagy erőtér számítással, vagy kísérletből.

A propánt mint a két forgástengellyel rendelkező egyedek alaptípusát vizsgálva az $E = E(\theta_1, \theta_2)$ potenciálisenergia-felülethez jutunk, amelyet a 27. ábra szemléltet.

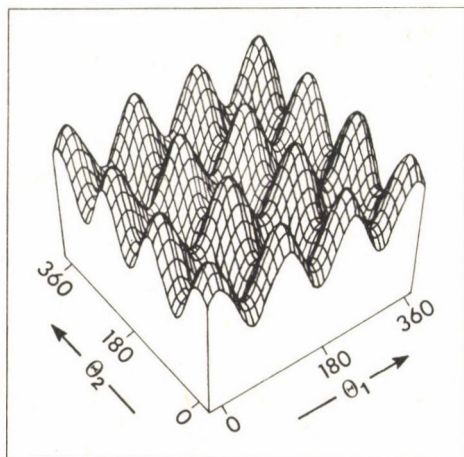


26. ábra. A sík egységcellájának átalakítása (2)-tórusszá. A tórusra a θ_1 koordináta A-D-A vagy azonosan B-C-B irányban, a θ_2 koordináta az arra merőleges A-B-A (vagy C-D-C) irányban vehető fel

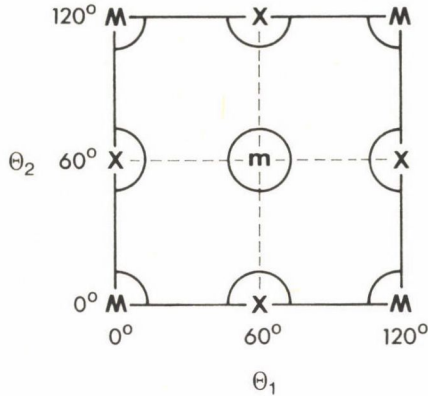


Látható, hogy a metilcsoport hármas szimmetriájával összhangban a PES mind a θ_1 , mind a θ_2 mentén hármas periodicitást mutat (azaz $3 \times 120^\circ = 360^\circ$). Így az egész PES-nek az egységcella $120^\circ \times 120^\circ$ -os része. A 28. ábrán egy ilyen egységcellának megfelelő topológiai diagram látható.

A négy azonos maximumot M-mel, a négy szintén azonos nyeregpontot X-szel, a minimumot m-mel jelöltük. Az ábrával kapcsolatban két dolgot érdemes megjegyezni. Először, a maximumok (M) akkor jeletkeznek, ha az összes kötés fedő állású, a minimum (m) az összes kötés nyitott állásával kapcsolatos. A nyeregpontok (X) akkor lépnek fel, ha az egyik C-C kötés körüli forgatás (pl. θ_1) fedő álláshoz vezet, a másik C-C kötés körüli forgatás pedig (θ_2) nyitott állású kötések ad, vagy éppen fordítva. Ilyenformán tökéletes az egyezés — legalábbis erre a telített szénhidrogénre — a szerves kémiában használatos konformációs analízis elvei és a megfelelő PES topológiai saját-



27. ábra. A propán $E = E(\theta_1, \theta_2)$ konformációs potenciálisenergia-felületének pszeudo-háromdimenziós képe



28. ábra. Egy propán PES-részlet topológiai diagramja

ságai között. Másodsor, érdemes megnézni a kritikus pontok számát. Vegyük az egységcellát. A sarkokban, ahol a maximumok (M) vannak, csak 1/4 kritikus pont van, de mivel négy sarok van, a maximumok teljes száma egy. Ehhez hasonlóan a széleken, ahol a nyeregpontok helyezkednek el, csak 1/2 kritikus pont van, és mivel a széles száma viszont négy, ezért kettő lesz a nyeregpontok teljes száma. A minimumokat már nem nehéz megszámolni, mivel csak egy van. Így a korábbi formulákkal összhangban a kritikus pontok számai megegyeznek a Betti-számokkal:

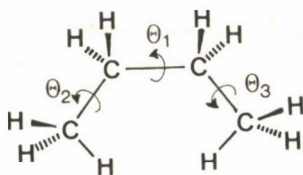
$$\begin{aligned}
 N_0 - N_1 + N_2 &= 0 \\
 1 - 2 + 1 &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{52}$$

Mindazonáltal $3 \times 3 = 9$ egységcella esik $360^\circ \times 360^\circ$ -ra, azaz egy-egy teljes körbefordulásra mindkét tengelyen, ezért az alternáló összeg így írható:

$$\begin{aligned}
 N_0 - N_1 + N_2 &= 0 \\
 9 - 18 + 9 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{53}$$

A három koordináta által definiált hiperfelületnél, $E = E(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$, a kritikus pontok az oldalakon, éleken és sarkokban 1/2-et, 1/4-et, illetve 1/8-ot számítanak. E hiperfelületről bővebben a bután konformációs analízisének példáján szólnunk.

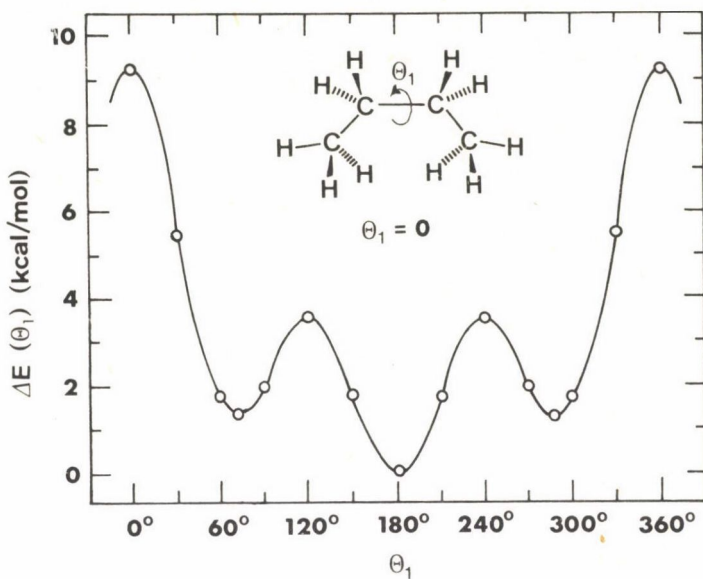
A bután a legegyszerűbb olyan szénhidrogén, amelynek két stabilis konformációja van, az anti (A) és a gauche (G). Konformációs energia-hiperfelület meghatározására első ízben a bután esetében került sor. Erre vonatkozó előzetes eredményeinket néhány éve közöltük: J. Am. Chem. Soc. 100, 6911 (1978). A háromszoros forgatásból kapott hiperfelület magába foglalja az összes C-C torziós koordinátát a $(0^0, 0^0, 0^0)$ -os szín-fedő-fedő konformációval együtt, amelyet az alábbi képlet szemléltet



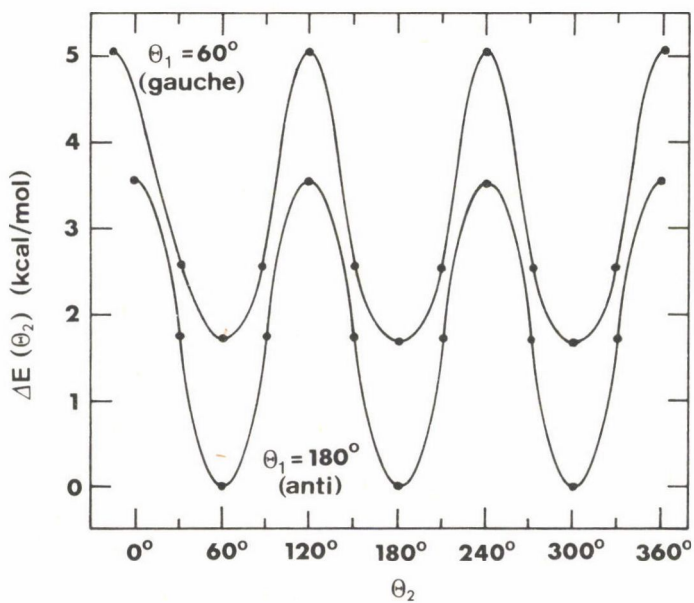
$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 0^\circ$$

Ahogy a fenti közlemény első táblázatában már összefoglaltuk, a butánmolekulát kísérleti és elméleti úton is mélyrehatóan tanulmányozták, ide értve a molekulamechanikai és ab initio számítási módszerek alkalmazását. Minda-zonálta, valamennyi korábbi ab initio számítás és néhány kevésbé költséges empirikus tanulmány a metilcsoportokat nyitott konformációban rögzítette, azaz a metil rotációt nem engedte meg, és feltételezte, hogy az anti (A) — gauche (G) átalakulás nyeregponjtjai a $\theta_1 = 120^\circ$ -os fedő állásnál lépnek fel. Néhányan feltételezték, hogy a gauche konformer θ_1 torziós szöge 60° -os, annak ellenére, hogy az összegyűlt kísérleti és elméleti adatok ezt távolról sem támasztották alá. A konformációs hiperfelület lehetővé tette annak a vizsgálatát, hogy a három forgatás összekapcsolása milyen hatással van a különböző szerkezetekre, energiakülönbségekre és gátmagasságokra. Az $E = E(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ teljes potenciálisenergia-hiperfelület egydimenziós keresztmetszettel, $E = E(\theta_1)$ és $E = E(\theta_2)$, amely azonos az $E = E(\theta_3)$ egyenlettel, a 29. és 30. ábrán láthatók, míg az $E = E(\theta_1, \theta_2)$ és $E = E(\theta_2, \theta_3)$ kétdimenziós keresztmetszetek a 31. és 32. ábrán vannak feltüntetve.

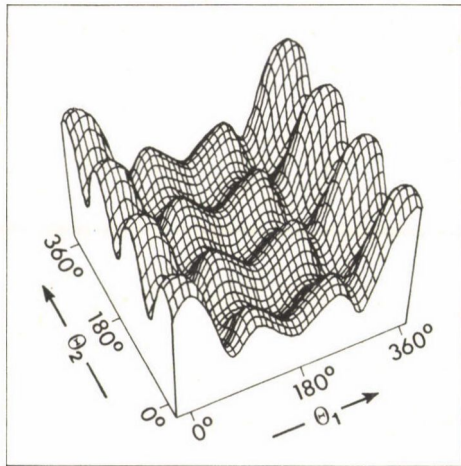
Kémiai intuíciónk alapján 12 kritikus pontot várunk, 2 minimumot ($\lambda = 0$), 4 elsőrendű (normál) nyeregponjtot ($\lambda = 1$), 4 másodrendű (szuper) nyeregponjtot ($\lambda = 2$) és 2 maximumot ($\lambda = 3$). Az ezeknek megfelelő szerkezeteket a 33. és 34. ábra szemlélteti.



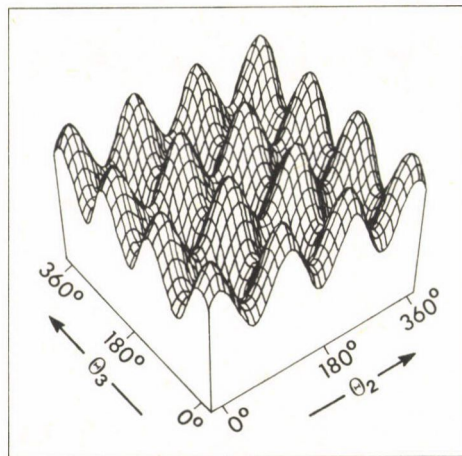
29. ábra. A potenciális energia változása a bután középső C-C kötése körüli rotációkor ($\theta_2 = \theta_3 = 60^\circ$)



30. ábra. A potenciális energia változása a bután metilcsoportjainak forgásakor ($\theta_3 = 60^\circ$)

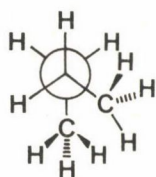


31. ábra. A bután $E(\theta_1, \theta_2)$ hiperfelületének keresztmetszete ($\theta_3 = 60^\circ$).
 A rajz a $(0, 0)$ pont fölött 20 cm-ről látható a megfelelő perspektívából

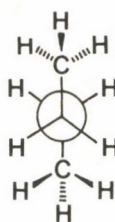


32. ábra. A bután $E(\theta_2, \theta_3)$ hiperfelületének keresztmetszete ($\theta_1 = 180^\circ$)

minimumok

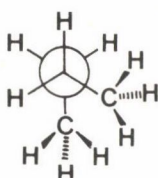


$(60^\circ, 60^\circ, 60^\circ)$

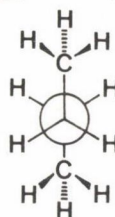


$(180^\circ, 60^\circ, 60^\circ)$

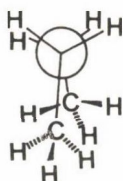
nyeregponatok



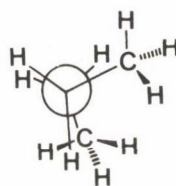
$(60^\circ, 0^\circ, 60^\circ)$
 $\equiv (60^\circ, 60^\circ, 0^\circ)$



$(180^\circ, 0^\circ, 60^\circ)$
 $\equiv (180^\circ, 60^\circ, 0^\circ)$



$(0^\circ, 60^\circ, 60^\circ)$



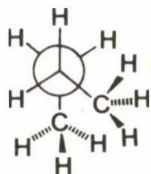
$(120^\circ, 60^\circ, 60^\circ)$

33. ábra. A bután hiperfelülete minimumainak és elsőrendű nyeregpontjainak megfelelő, intuitív úton kapott szerkezetek

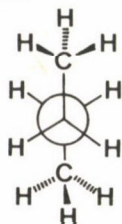
E szerkezetek összhangban vannak a klasszikus sztereokémiai megfontolásokkal is. Ha nincs fedőállás, akkor minimum észlelhető, egy fedőállásnál elsőrendű nyeregpont, két fedőállásnál másodrendű (szuper) nyeregpont, míg három fedőállásnál maximum jelentkezik.

Végül tekintsük át ezt a témát egy másik szempontból is. Az $E = E(\theta_1, \theta_2)$ felületeket, illetve az $E = E(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ hiperfelületeket egyenlet (anali-

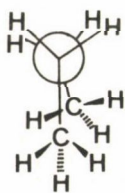
szuper nyeregpontok



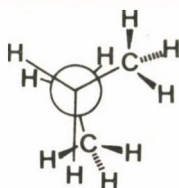
(60°, 0°, 0°)



(180°, 0°, 0°)

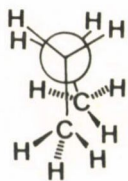


(0°, 0°, 60°)
≡(0°, 60°, 0°)

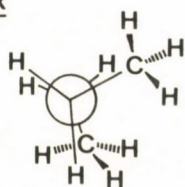


(120°, 0°, 60°)
≡(120°, 60°, 0°)

maximumok



(0°, 0°, 0°)



(120°, 0°, 0°)

34. ábra. A bután hiperfelülete másodrendű nyeregpontjainak és maximumainak megfelelő, intuitív úton kapott szerkezetek

tikus függvény) alakban is leírhatjuk. Ehhez a felület több pontjára kell SCF számítást végezni, amely 25, 50 vagy 100 teljesen különböző SCF számítást jelenthet. Ezután egy megfelelően választott egyenletet (függvényt) kell a fenti hálózat pontjaira illeszteni, a legkisebb négyzetek módszerével. Az egyenletet vagy ránézéses módszerrel találhatjuk meg, ahogyan azt a butánnal foglalkozó korábbi közleményünkben tettük 1978-ban, vagy az egész

számításos illesztéses eljárást automatizálhatjuk, a Progress in Theoretical Organic Chemistry, 3, 190 (1982) közleményben nemrég leírtak szerint. A bután SCF ponthálózatára mindkét módszerrel kaptunk egy-egy egyenletet. A két módszernél változott a sorfejtésben használt függvények típusa és a sorfejtés tagjainak száma, de mindkét esetben minden tag azonos alakú volt:

$$t_i(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = f_{1i}(\theta_1) \cdot f_{2i}(\theta_2) \cdot f_{3i}(\theta_3). \quad (54)$$

A kétféle illesztés két egyenlethez vezetett, melyeket különleges formában adtunk meg (3. és 4. táblázat, I. és II. egyenlet). A bal oldali oszlopban a sorfejtésben használt függvények találhatók, külön megadva mindegyik független koordinátához (az 1. koordináta θ_1 , a 2. koordináta θ_2 , a 3. koordináta θ_3). A legtöbb függvény trigonometrikus (az elsőt kivéve, amely konstans), de például a 9. sz. egy "ismétlődő Gauss-függvény": $\exp(-2\theta_1^2)$, ahol θ_1 -nek $-\pi$ és π közé kell esnie, amit 2π többszörösének hozzáadásával vagy kivonásával érhetünk el. Az ilyen típusú függvények rendkívül jól használhatók konformációs koordinátáknál kiugróan nagy lokalizált maximumok leírására, mert azok legkevesebb 2π radiánonként biztosan ismétlődnek. Természetesen a hagyományos Gauss-függvény nem periodikus, ezért nem használható forgatási változók leírásánál. Látható, hogy az

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^n c_i t_i(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \quad (55)$$

analitikus függvényeket használó sorfejtés könnyen differenciálható. Az első parciális deriváltak, $\partial E / \partial \theta_i = 0$, megadják a különböző kritikus pontok helyét. A $\partial^2 E / \partial \theta_i^2 = 0$ második parciális deriváltakat a kritikus pontokra egyenként megállapítva, megtudhatjuk a kritikus pont jellegét annak indexéből ($\lambda = 0$: minimum, $\lambda = 1$: nyeregpont stb.). Az illesztett felületből kapott kritikus pontokat azután mint bemenő adatokat használhatjuk fel ugyanazon kritikus pontok geometriájának direkt gradiens SCF módszerrel történő optimalizálásához. A különféle kritikus pontok közelítő szerkezetét sztereokémiai intuíciónk által megjósolhatjuk, mivel a telített szénhidrogének nyitott állású konformációi legtöbbször stabilisabbak, mint a fedő állásúak. Ilyen intuitív megfontolásokból származó kritikus szerkezeteket láthatunk a 33. és a 34. ábrán. Ezeket a geometriákat alkalmaztuk kezdeti becslésként, amikor az I. és II. illesztett hiperfelületeken kerestük a kritikus pontok helyét. Az I. illesztés kritikus pontjait pedig az ab initio kritikus pont

3. táblázat

A bután I hiperfelület-egyenlete

1. koordináta függvényei		Felület egyenletben szereplő tagok				
		Tag	C	X1	X2	X3
1	1,0					
2	cos 1x					
3	cos 2x					
4	cos 3x	1	5,625137	1	1	1
5	cos 4x	2	14,063079	9	1	1
6	cos 5x	3	1,833729	10	11	11
7	cos 6x	4	,353187	17	9	9
8	cos 7x	5	-,139316	2	1	1
9	exp(-2,00000 x ^{**} 2)	6	2,220172	4	1	1
10	exp(-2,75000 x ^{**} 2)	7	,077008	8	1	1
11	exp(-4,00000 (x - 22,91831) ^{**} 2)	8	,352337	1	4	1
12	exp(-4,00000 (x + 22,91831) ^{**} 2)	9	,439450	7	10	10
13	exp(-2,25000 (x - 45,83662) ^{**} 2)	10	-1,215114	3	4	4
14	exp(-2,25000 (x + 45,83662) ^{**} 2)	11	-1,127706	4	4	4
15	exp(-4,00000 (x - 37,29578) ^{**} 2)	12	,447148	5	4	4
16	exp(-4,00000 (x + 37,29578) ^{**} 2)	13	1,693128	6	4	4
17	exp(-2,00000 (3x) ^{**} 2)	14	,870375	7	4	4
		15	1,451550	1	4	1
		16	1,451530	1	1	1
		17	-,707753	2	4	1
		18	-,707756	2	1	4
		19	,760997	4	1	1
		20	,780997	4	1	4
		21	,871383	5	4	1
		22	,871383	5	1	1
		23	,869224	6	4	1
		24	,869224	6	1	4
		25	,320839	7	4	1
		26	,320839	7	1	4
		27	-11,089787	15	2	2
		28	-11,089787	16	3	3
		29	8,768772	13	7	7
		30	8,768722	14	8	8
		31	-5,592748	11	5	1
		32	-5,592748	11	1	5
		33	-5,592748	12	6	1
		34	-5,592748	12	1	8
2. koordináta függvényei						
1	1,0					
2	sin 3(x - 22,91831)					
3	sin -3(x + 22,91831)					
4	cos 3x					
5	cos 3(x - 46,98254)					
6	cos 3(x - 46,98254)					
7	cos 3(x - 49,84733)					
8	cos 3(x + 49,84733)					
9	exp(-1,00000 (3x) ^{**} 2)					
10	exp(-1,50000 (3x) ^{**} 2)					
11	exp(-2,50000 (3x) ^{**} 2)					
3. koordináta függvényei						
1	1,0					
2	sin 3(x - 22,91831)					
3	sin -3(x + 22,91831)					
4	cos 3x					
5	cos 3(x - 46,98254)					
6	cos 3(x + 46,98254)					
7	cos 3(x - 49,84733)					
8	cos 3(x + 49,84733)					
9	exp(-1,00000 (3x) ^{**} 2)					
10	exp(-1,50000 (3x) ^{**} 2)					
11	exp(-2,50000 (3x) ^{**} 2)					

4. táblázat

A bután II. hiperfelület-egyenlete

Bután mint merev rotátor, ST0-3G, várható geometria: K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Jap. 32, 748 (1959). Theta 1 a középső C-C kötés körüli forgás, theta 2 és theta 3 a metil forgások (0, 0, 0) = (cisz, fedő, fedő)

1. koordináta függvényei		Felület egyenletben szereplő tagok ^a				
		Tag	C	X1	X2	X3
1	1,0					
2	cos 3x					
3	exp(-2,00000 (1x) ** 2)	1	5,745904	1	1	1
4	exp(-2,75000 (1x) ** 2)	2	2,163391	2	1	1
5	exp(-4,00000 (x - 15,00000) ** 2)	3	13,603454	3	1	1
6	exp(-4,00000 (x + 15,00000) ** 2)	4	6,521184	4	3	3
7	exp(-4,00000 (x - 30,00000) ** 2)	5	2,014185	1	3	1
8	exp(-4,00000 (x + 30,00000) ** 2)	6	2,014185	1	1	3
9	exp(-4,00000 (x - 45,00000) ** 2)	7	,230440	2	3	1
10	exp(-4,00000 (x + 45,00000) ** 2)	8	,230440	2	1	3
11	exp(-4,00000 (x - 60,00000) ** 2)	9	6,945719	3	3	1
12	exp(-4,00000 (x + 60,00000) ** 2)	10	6,945719	3	1	3
13	exp(-4,00000 (x - 90,00000) ** 2)	11	-31,574354	3	5	3
14	exp(-4,00000 (x + 90,00000) ** 2)	12	36,558862	4	5	5
		13	-8,284713	7	3	3
		14	-8,284713	8	3	3
2. koordináta függvényei		15	9,604671	9	3	3
		16	9,604671	10	3	3
1	1.0	17	,074408	11	4	4
2	sin 3x	18	,074408	12	4	4
3	cos 3x	19	,085860	11	4	1
4	cos 6x	20	,085860	11	1	4
5	exp(-1,00000 (3x) ** 2)	21	,085860	12	4	1
6	sin 3(x - 10,00000)	22	,085860	12	1	4
7	sin 3(x + 10,00000)	23	-,115500	7	3	4
8	sin 3(x - 20,00000)	24	-,115500	7	4	3
9	sin 3(x + 20,00000)	25	-,115500	8	3	4
10	sin 3(x - 40,00000)	26	-,115500	8	4	3
11	sin 3(x + 40,00000)	27	,216564	11	3	4
12	sin 3(x - 50,00000)	28	,216564	11	4	3
13	sin 3(x + 50,00000)	29	,216564	12	3	4
		30	,216564	12	4	3
		31	-5,204790	5	2	2
3. koordináta függvényei		32	-5,204790	6	2	2
		33	9,885180	7	6	6
1	1,0	34	9,885180	8	7	7
2	sin 3x	35	-8,790398	9	8	8
3	cos 3x	36	-8,790398	10	9	9
4	cos 6x	37	1,089013	11	8	8
5	exp(-1,00000 (3x) ** 2)	38	1,089013	12	9	9
6	sin 3(x - 10,00000)	39	-1,566169	11	10	10
7	sin 3(x + 10,00000)	40	-1,566169	12	11	11
8	sin 3(x - 20,00000)	41	,153143	13	12	12
9	sin 3(x + 20,00000)	42	,153143	14	13	13
10	sin 3(x - 40,00000)	43	-2,929144	5	2	1
11	sin 3(x + 40,00000)	44	-2,929144	5	1	2

4. táblázat folytatása

3. koordináta függvényei	Felület egyenletben		szereplő tagok ^a		
	Tag	C	X1	X2	X3
12 sin 3(x - 50,00000)	45	2,929144	6	2	1
13 sin 3(x + 50,00000)	46	2,929144	6	1	2
	47	,207153	13	6	1
	48	,207153	13	1	6
	49	-,207153	14	7	1
	50	-,207153	14	1	7
	51	2,504177	7	10	1
	52	2,504177	7	1	10
	53	-2,504177	8	11	1

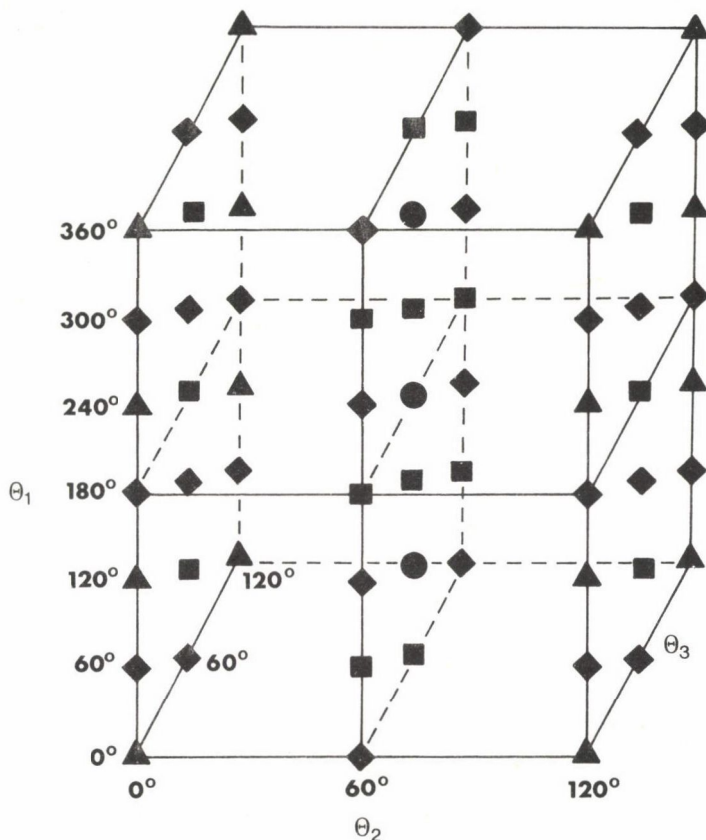
^aE koefficienseket használva az energiát kcal/mól egységben kapjuk. Az energia a (180⁰, 60⁰, 60⁰) konformer ab initio energiájához viszonyított.

optimalizálásához használtuk kiindulásul. Mindegyik optimalizálásnál a gradiens négyzetösszegek minimumát kerestük meg. A közvetlen ab initio számításnál csak a torziós koordinátákat változtattuk, annak érdekében, hogy pontosan megfeleljenek az analitikus hiperfelületeknek. Az I. és II. illesztés és a közvetlen ab initio optimalizálás eredményeként kapott tizenkét egyedi kritikus pontot az 5. táblázat mutatja.

Érdemes megjegyezni, hogy a kritikus pontok felének a helyét egyedül a szimmetria alapján is meg lehet határozni. Feltűnő, hogy az I. illesztés igen pontatlan az ab initio adatokhoz képest. A tizenkét energiaértéknek a pontos ab initio energiától való átlagos négyzetes eltérése 0,39 kcal/mól, a szimmetria által nem meghatározott kritikus pontokra vonatkozóan pedig a torziós szög eltérése 4,3⁰. A II. illesztés sokkal jobb, mind a relatív energiák, mind a szögek szempontjából (átlagos négyzetes eltérése: 0,06 kcal/mól, illetve 1,2⁰).

A kísérleti és a korábbi ab initio módszereknél kapott szórásokat véve figyelembe (korábbi J. Am. Chem. Soc. közleményünk első táblázata) a II. illesztés az ab initio adatok jó közelítése, de semmi esetre sem egzakt. Figyelemre méltó, hogy a II. illesztés átlagos hibája közel tízszer kisebb, mint az anti-gauche energiakülönbség.

A bután konformációs potenciálisenergia-hiperfelületének topológiai sajátosságait a 35. ábra mutatja. Bár a 33. és 34. ábrának megfelelően csak két egyedi minimum, négy egyedi elsőrendű nyeregpont, négy egyedi másodrendű nyeregpont és két egyedi maximum jelentkezik, ezek többször fordulnak elő, így



35. ábra. A bután koordinátaterének egységcellája, a kritikus pontok helyeivel és típusaival: minimumok (•), elsőrendű nyeregpontok (◻), másodrendű nyeregpontok (◊), maximumok (Δ)

az egységcellára a következő alternáló összeget kapjuk:

$$\begin{aligned}
 N_0 - N_1 + N_2 - N_3 &= 0 \\
 3 - 9 + 9 - 3 &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{56}$$

A mindhárom tengely körüli teljes körbefordulásra ($360^\circ \times 360^\circ \times 360^\circ$) kilenc egységcella esik, tehát az alternáló összeg így írható:

$$\begin{aligned}
 N_0 - N_1 + N_2 - N_3 &= 0 \\
 27 - 81 + 81 - 27 &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{57}$$

5. táblázat

A bután kritikus pontjai az illesztett hiperfelületek és a direkt optimalizáció alapján

Pont	Típus ^a	θ_1 (fok)	θ_2 (fok)	θ_3 (fok)	ΔE (kcal/mól) ^b
0a	Fit I	69,5	52,3	52,3	0,95 (1,27)
	Fit II	68,3	55,2	55,2	1,15
	Opt	69,7	56,1	56,1	1,19
0b*	Fit I	180,0	60,0	60,0	0,00 (0,00)
	Fit II	180,0	60,0	60,0	0,00
	Opt	180,0	60,0	60,0	0,00
1a	Fit I	74,8	-9,7	60,7	3,46 (4,34)
	Fit II	70,9	-3,6	61,5	4,40
	Opt	71,2	-2,7	60,6	4,44
1b*	Fit I	180,0	0,0	60,0	3,63 (3,57)
	Fit II	180,0	0,0	60,0	3,57
	Opt	180,0	0,0	60,0	3,57
1c*	Fit I	0,0	60,0	60,0	9,32 (9,28)
	Fit II	0,0	60,0	60,0	9,31
	Opt	0,0	60,0	60,0	9,28
1d	Fit I	121,5	60,4	60,4	3,56 (3,56)
	Fit II	118,8	60,5	60,5	3,49
	Opt	119,9	60,2	60,2	3,57
2a	Fit I	58,1	-6,5	-6,5	8,06 (8,23)
	Fit II	63,4	-2,6	-2,6	7,90
	Opt	66,2	-0,4	-0,4	7,75
2b*	Fit I	180,0	0,0	0,0	7,25 (7,16)
	Fit II	180,0	0,0	0,0	7,13
	Opt	180,0	0,0	0,0	7,16
2c*	Fit I	0,0	0,0	60,0	18,14 (18,36)
	Fit II	0,0	0,0	60,0	18,37
	Opt	0,0	0,0	60,0	18,36
2d	Fit I	112,2	0,7	58,5	8,52 (7,81)
	Fit II	120,0	0,4	60,6	7,89
	Opt	120,0	0,2	60,1	7,98
3a*	Fit I	0,0	0,0	0,0	44,81 (45,00)
	Fit II	0,0	0,0	0,0	44,97
	Opt	0,0	0,0	0,0	45,00
3b	Fit I	125,5	-0,2	-0,2	12,98 (12,30)
	Fit II	120,4	0,6	0,6	12,34
	Opt	119,8	0,2	0,2	12,41

^a"Fit" az illesztett hiperfelületek, "Opt" a közvetlen optimalizálás alapján számolt eredményeket jelöli.

^bAz energiák — mindegyik módszernél — a "0b" pontra kapott energiához viszonyítva értendők. A zárójelben megadott szám a relatív ab initio energiáérték az I. illesztett hiperfelület koordinátáinál.

*A szimmetria által meghatározott pontok.

Mindezek után felvetődik a kérdés, hogy van-e valamilyen általános törvény, amely összefüggést talál a hagyományos szerves kémiai konformációs analízis eredményei és a konformációs potenciálisenergia-felületek topológiai sajátosságai között. Más szavakkal, szeretnénk tudni, hogy gyarápíthatjuk-e valami újjal elméleti sztereokémiai tudásunkat.

Vegyük példaként a legegyszerűbb szénhidrogéneket, az etánt, a propánt és a butánt a görbék, felületek és hiperfelületek vizsgálatára. Ezeknél egy teljes körbefordulásra (360^0 minden független változó körül) a kritikus pontok száma a következő:

$n = 1$		3		3	
$n = 2$		9	18	9	
$n = 3$	27	81	81	27	

Ebből telített szénhidrogének esetére B_λ és N_λ között a következő összefüggést írhatjuk fel, ahol m éppen 3.

$$N_\lambda = \kappa B_\lambda = m^n \binom{n}{\lambda} = 3^n \binom{n}{\lambda}. \quad (58)$$

Ez az egyenlet a Mezey-féle egyenlőtlenségekkel analóg. Ezek után már nem túl nehéz a pentán hiperfelületének topológiáját megjósolni: $E = E(\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4)$. Mivel $\kappa = m^n = 3^n = 3^4 = 81$, a teljes körbeforgatásra ($360^0 \times 360^0 \times 360^0 \times 360^0$) a következő számokat várjuk:

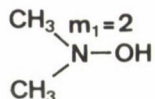
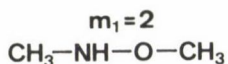
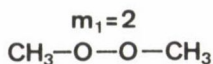
$\lambda =$	0	1	2	3	4
$B_\lambda =$	1	4	6	4	1
$N_\lambda =$	81	324	486	324	81
	minimumok	1. rendű	2. rendű	3. rendű	maximumok
		nyeregponatok			

Heteroatomot is tartalmazó telített rendszereket vizsgálva azt találjuk, hogy egyesek pontosan követik a fenti összefüggést. Mind az etanol, mind az etilamin ugyanúgy viselkedik, mint a propán. Mindegyiknek $9:18:9$ kritikus pontja van. Ez azt mutatja, hogy a 3^n faktor az egyszeri körbefordulás során fellépő fedőállások számából ered, és az etanolra ez a szám 3, mivel az OH-csoport protonja, pontosabban az O-H kötés, három másik kötéssel kerül fedőállásba (két C-H és egy C-C kötéssel). Más a helyzet a két szomszédos heteroatomot tartalmazó rendszerekben, amire a metilezett hidroxilaminok szolgálhatnak például. Ebben az esetben $\kappa = m^2 = 3^2 = 9$ helyett a $\kappa = m_1, m_2 =$

= 2,3 = 6 összefüggést kell alkalmaznunk. Az $m_1 = 2$ értéket az N-O kötés körüli forgatás során fellépő két fedőállás eredményezi, míg a metilcsoport forgását $m_2 = 3$ jellemzi.

	N_0	N_1	N_2
$\text{CH}_3\text{-O-NH}_2$	6	12	6
HO-NH-CH_3	6	12	6

Ennek alapján általánosíthatunk, és az összefüggést kiterjeszthetjük pl. a dimetil-peroxid, a dimetil-hidroxilaminok vagy az ezekhez hasonló vegyületek megfelelő hiperfelületeire.



Láthatjuk, hogy $m_1 = 2$, míg a metilcsoportok forgásai (m_2, m_3) hármass periódicitásúak. Következésképpen $\kappa = m_1 \cdot m_2 \cdot m_3 = 2 \cdot 3 \cdot 3 = 18$, és ez a fenti három potenciálisenergia-hiperfelületre $N_0 = 18, N_1 = 54, N_2 = 54, N_3 = 18$ kritikus pontot eredményez.

4. ÖSSZEGEZÉS

Meggyőződésünk, hogy az ab initio molekulaszámítások fejlődésével a kémia mély változáson ment keresztül. Így ma a kémia — és ezt biztonsággal jelenthetjük ki — már nemcsak empirikus tudomány, hanem újabban olyan egzakt tudománnyá is vált, amelyben az elmélet és a kísérlet hatékonyan kiegészítik egymást.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást, amelynek ez a cikk is eredménye, a National Sciences and Engineering Research Council of Canada támogatta.

ÖSSZEFOGLALÁS

Először áttekintjük azokat a módszereket, amelyekkel molekulák hullám-függvényeit képezhetjük és amelyek segítségével molekulák tulajdonságait számíthatjuk, majd a geometria optimalizálás korszerű módszereit tárgyaljuk. Egyben bemutatjuk az elmélet néhány alkalmazását a C₁ kémiában (metán aktiválása és Fischer—Tropsch-szintézis) és a N- és O-tartalmú szerves vegyületek tautomerizációjában, valamint konformációs potenciálisenergia-felületek és potenciálisenergia-hiperfelületek képzésében. Ez utóbbi téma nyújt lehetőséget arra, hogy a potenciálisenergia-felületek topológiai sajátosságainak vizsgálatát megkezdjük.

SUMMARY

Methods constructing molecular wave functions and computing molecular properties are reviewed, then modern methods are discussed for geometry optimizations. Simultaneously, several applications of the theory are shown in C₁-chemistry (activation of methane and the Fischer—Tropsch synthesis), in the tautomerization of N- and O-containing organic compounds as well as in construction of conformational potential energy-surfaces and hypersurfaces. The last example makes possible to start the investigation of the topological features of potential energy-surfaces.

SZISZTEMATIKUS SZINTÉZISTERVEZÉS KOMPUTERREL

J. B. HENDRICKSON, A. G. TOCZKO

(Department of Chemistry, Brandeis University)

Bármely szintézistervezési rendszer kifejlesztésének legnagyobb problémája a szükséges kutatási tér nagy terjedelme, egy óriási "szintézis-fa", amely a lehetséges átmeneti szerkezetekből és ezek interkonverziós reakcióiból áll. Ezért a legjobb útvonal kiválasztásának kritériuma nemcsak nyilvánvaló, de kötelező jellegű is kell hogy legyen. A központi és legnehezebb feladat az adekvát, teljesíthető kritériumok lefektetése, ezek kiválasztását a felhasználó helyett jobb az elfogultságoktól mentes számítógépre bízni. Ezért a kiválasztási rendszerünk alapjául a gazdaságosságot választottuk: vagyis a legrövidebb, legcélravezetőbb útvonalak megtalálását az elérhető legolcsóbb kiindulási anyagokból. Mivel a szintézis reakciók sorozata, amely a kiindulási anyag kis molekuláiból indul ki és egy nagy célszerkezethez vezet, csak azokra a reakciókra van szükség, amelyek összekapcsolják ezeket a kiindulási molekulákat, ezért a legrövidebb szintézis csak ezeket a reakciókat fogja alkalmazni. Így kutatási célkitűzésünk a legrövidebb útvonalak keresése vált.

Hogy ennek a következtetésnek fontosságát belássuk, egy szerves szerkezetet úgy kell felfognunk, mint vázának és funkciós csoportjainak összességét. A váz a szénatomok σ -kötéseinek hálózata, a funkciós csoportok a hozzájuk kapcsolódó heteroatomok és szén-szén π -kötések. Ez a kettősség a reakcióknál is megfigyelhető: a konstrukciós reakciók azok, amelyek a vázat építik fel, azaz a C-C σ -kötéseket hozzák létre; a "refunkcionalizációs" reakciók a funkciós csoportokat változtatják meg a váz módosítása nélkül. Célünk tehát csak a kiindulási anyagtól a célmolekuláig vezető konstrukciós reakciók szekvenciáinak megtalálása. Ez rendkívül szigorú kritérium, hiszen tény, hogy egy átlagos szintézisnél a funkciós csoportok átalakítására szol-

gáló "refunkcionalizációs" lépések száma kétszerese a konstrukciós lépésekenek és előbbieket építik ki a vázkötések $1/4$ – $1/3$ részét is.

Ahhoz, hogy ennek a terjedelmes kutatási problémának valamennyi lehetséges kombinációját figyelembe vegyük, szükségünk van ezeknek a szerves molekuláknak egy világos, lineáris, digitális leírására, hogy a kutatási térben a szerkezeteket és reakciókat definiáljuk és leegyszerűsítsük, valamint gyorsan kezelni tudjuk. Ha a váz szénatomjairól és kapcsolódási módjairól elfogadunk egy kanonikusan számozott listát, akkor a szénatomok funkciós csoportjait le tudjuk írni egy egyszerű számmal, a molekula funkcionalitását pedig ezen számok rendezett felsorolásával. Így bármely reakcióban a nettó funkcionális változást egyszerűen úgy lehet jelölni, mint aritmetikai változást a funkcionalitási listán a szubsztráttól a termékig, és megfordítva. Ugyanígy a szubsztrát funkcionalitási listákat levezethetjük a termék listákból (és megfordítva) úgy, hogy hozzáteszünk egy "generátor" listát, amely a reakciókra jellemző. Ez feltételezi, hogy a szerkezeti reakciókkal együtt járó kapcsolódási (konnektivitási) változások külön vannak nyilvántartva. A szerkezet fentiekben vázolt szükséges digitális leírásának gyorsnak és egyszerűnek kell lennie: gyorsnak a gyors számítógépes feldolgozás érdekében; és egyszerűnek, ami magában foglalja az absztrahálást vagy általánosítást a közönséges funkciós csoport leírástól, hogy kiküszöböljük a triviális megkülönböztetéseket és ezáltal lecsökkentsük a kutatási térben a vizsgálandó tételek számát.

A levezetett módszer áttekintésének két fázisa van. Először csak a célmolekula vázát vizsgáljuk abból a szempontból, hogy megtaláljuk ennek a váznak a legmegfelelőbb összeállítási módjait a hozzáférhető kiindulási anyagok legnagyobb vázrészleteiből. Ez kijelöl egy kötéshalmazt, amelyet ki kell alakítani. A második fázisban szükségünk van a funkciós csoportokra, hogy megkezdjük a kijelölt kötések felépítését: ezek a vázra kerülnek oly módon, hogy a konstrukciós reakciószekvencián keresztül vezessenek el a valóságos kiindulási anyagoktól a célmolekuláig. Most már nemcsak a megfelelő vázakkal, hanem a vázakon megfelelő helyzetben lévő alkalmas funkciós csoportokkal is rendelkezünk. A kötéshalmaz legjobb módjai és a funkcionalitásnak az az igénye, hogy csak szekvenciális konstitúciós reakciókra támaszkodjunk, együttesen alkotják az optimális szintézisút kiválasztásának szigorú alapját.

Először meg kell határozunk, hogy a váz milyen kötéseit és milyen sorrendben lesz a legcélszerűbb kialakítani. Így a legjobb kötéshalmazokat keressük és ez a probléma nem nyilvánvaló [1]. Hogy egy célmolekula b kötéséből λ számút kialakítsunk $b!(b-\lambda)!$ számú rendezett kötéshalmaz közül kell

választanunk. Egy C_{21} szteroidnál tehát 3×10^{10} út lehetséges a 24 kötés 1/3-ának kiépítéséhez. Mindazonáltal a legmegfelelőbb a konvergens szintézis, és ezeknek a száma jóval kisebb. Annak érdekében, hogy valamennyi konvergens szintézist megtaláljunk, először a célvázat ketté kell vágnunk, utána minden darabot újra ketté stb. Ha ennél az eljárásnál a második lépcsőnél megállunk, akkor négy kiindulási vázunk lesz. Ha elfogadjuk azt a korlátozást is, hogy csak azok az elfogadható "készletek", amelyeknél mind a négy váz megtalálható a kiindulási anyagok katalógusában, úgy nagyon igényes kritériumot dolgoztunk ki, mely viszonylag hasonló méretű kiindulási vázakat eredményez és minden más vázkészletet kizár. Egy C_{20} célanyag felépítéséhez szükséges átlagos kiindulási váznak 5 szénatomja lesz és a rendelkezésre álló kiindulási anyagok választéka C_5 fölött gyorsan lecsökken. Nagyobb célanyagok esetében szükség lehet arra, hogy a felezést háromszor végezzük el.

Most a célmolekula feldarabolásával kapott vázdarabok összehasonlítása a katalógusban található kiindulási anyagok vázaival programunk elsőrendű kérdésévé vált. Ehhez olyan eljárást kerestünk, amely bármely váz azonosítására alkalmas, egyértelmű, kanonikus számozást eredményez. A váz egy gráf, és így szomszédossági mátrixával (ez egy $n \times n$ konnektivitási mátrix), teljes mértékben jellemezhető, de $n!$ azoknak a különböző mátrixoknak a száma, amelyek ugyanúgy jellemeznek bármely vázat és ezek a mátrixok csak a vázatok számozásában különböznek. Tehát egyetlen egyedi számozási rendszer definiálására van szükség, amellyel bármely két molekulát beszámozhatunk és összehasonlíthatunk.

A konnektivitási mátrix kifejezhető egy $n(n-1)/2$ bitből álló bináris sorozattá, és ezt a sorozatot bináris számként kezelhetjük. A vázatoknak az a számozása (és az ennek megfelelő mátrix), amely maximális számértékű bináris sorozatot ad most már olyan egyedülálló számozási rendszerhez vezet, mely felhasználható a vázak összehasonlításánál. A szimmetria következtében egy adott váznál számos ilyen ekvivalens maximális számértékű számozási rendszer lehetséges (a ciklohexánnál tizenkettő), de maximális bináris sorozata mind-egyiknek ugyanaz, és így a sorozatok összehasonlítása ugyanúgy használható, mint a vázaké. Módszert dolgoztunk ki a maximális mátrix soronkénti generálására és az ennek megfelelő vázszámozásra. A kiindulási anyagok vázainak katalógusa a nekik megfelelő maximális bináris sorozatok számsorrendjében lett összeállítva. Egy így rendezett listában gyorsan meg lehet keresni, hogy jelen van-e egy bizonyos váz, amely a célszerkezet kettévágásával keletkezett, és maximális bináris számával azonosítható. Módszerünk ezeknél az ösz-

szehasonlításoknál rendkívül gyorsnak és hibamentesnek tűnik, ellentétben más ilyen szerkezeti izomorfia azonosítására szolgáló eljárásokkal.

A váz és a funkciós csoportok szétválasztásával ez a feldarabolási eljárás először levezeti az összes teljesen konvergens vázkonstrukciós rendnek megfelelő kötéshalmazt a katalógusban megtalált négy kisebb darabból. Az egész szintézisfa most könnyebben vizsgálható, mivel minden egyes így leszármasztott optimális kötéshalmaz az egésznek egy kis "al-fája" (subtree), amely létező kiindulási anyagokból indul ki és mindegyik kötéshalmaz külön vizsgálható. Mindegyik kötéshalmazhoz van egy célkötés halmazunk, ezek olyan kötések, amelyeket ki kell építenünk (konstrukció) és adott a konstrukció sorrendje is. Lényegében a következő feladatunk az, hogy megvizsgáljuk a célmolekula funkciós csoportjait a kialakítandó utolsó kötés bármelyik végéről és ezek után feltegyük azt a kérdést, hogy milyen reakciók eredményezik ezeket a csoportokat és a szubsztrát milyen funkciós csoportjai szükségesek ezekhez a reakciókhoz. Ezután a kötéshalmazban minden kötést megvizsgálunk a célanagtól visszafelé, hogy azonosítsuk minden egyes termék minden lehetséges reakcióját és megfelelő szubsztrátjait. Így egy adott reakció megtervezésének elemei a kialakítandó kötés helyzete, valamint a szomszédos funkciós csoportok.

Az eljárás második fázisában megvizsgálunk egy adott kötéshalmazt, azaz a konstrukciós vázkötések egy rendezett szekvenciáját és meg kell találnunk valamennyi utat minden egyes kötés kiépítéséhez a funkciós csoportok kijavítására szolgáló reakciók nélkül.

Az a követelmény, hogy számba vegyünk minden lehetséges reakciót, valamint az ezzel kapcsolatos terjedelmes kutatási teret, módot ad az érintett funkcionalitás általánosítására és absztrakciójára, melyet csak a sikeres esetekben kell később tovább finomítani.

Az erre a célra kifejlesztett rendszer [3] az 1. ábrán látható, tartalmazza bármely szénatom négy általános szubsztituenstípusának definícióját:

Fajta	Szám	Oxidációs állapot
H	$h = 0 - 4$	$x = z - h$
R	$\sigma = 0 - 4 = \text{váz}$	
π	$\pi = 0 - 2$	} funkcionális
Z	$z = 0 - 4$	
	<hr/> $E = 4$	$\pi + z = 4 - \sigma - h$

H hidrogént vagy más elektropozitív elemet, R egy másik szénatom felé irányuló σ -kötést (vázkötést); π szénatomot kapcsoló π -kötést, végül z elektronegatív heteroatomhoz tartozó kötést (π vagy σ) jelent. Így bármely szén esetében az összes lehetséges kötések h, σ , π , ill. z, és ezek száma $H + \sigma + \pi + z = 4$. A funkcionalitás $\pi + z$ összege, és mivel a váz adott, σ ismert és kivonásával h megkapható. Az eredmény az, hogy bármely (kapcsolódó) szénatom funkcionalitása két számjeggyel jellemezhető, $z(=0-3)$ és $\pi(=0-2)$, ehhez a komputernek szénatomonként 4 bitre van szüksége. Így bármely szerkezet könnyen leírható, mint a szén-értékek π -listája a váz-számozásának sorrendjében rendezve. Így pl. a krotonsav lineárisan számozva (IUPAC/szabályok) 30·01·01·00, 2,4-diklór-származéka pedig 30·11·01·10. Ezzel a leírással a szerkezetek gazdaságosan és nagyon gyorsan kezelhetők mint a számítógép listái. Ezekon a listákon a szénatomok számozása a felhasználó által adott számozás lehet mint input, vagy pedig az, amelyet a konnektivitási mátrix bináris lista maximalizálásával vezetünk be. Ennek a kötéstípusokon keresztül történő leírásnak az alapvető természete azzal bizonyítható, hogy az oxidációs állapotot (x) bármely szénatom esetében az $x = z - h$ összefüggés adja meg, és így bármely reakcióban az oxidációs állapot változása gyorsan kiszámítható ($\sum \Delta x$).

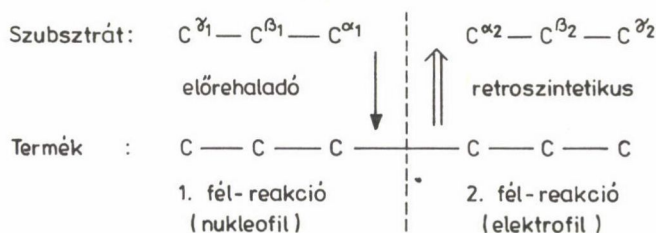
Ebben a rendszerben a reakciók nagyon világosan és egyszerűen jellemezhetők. Egy egység-reakció a szénatom szubsztituenseinek egység-cseréjeként definiálható és két betűvel írható le, az első a kialakított, a második pedig a felszakadt kötésfajtát jelöli. Így egy alkil-halogenid alkánná történő redukciója egy egység-reakció, ugyanúgy, mint egy keton redukciója alkohollá. Az oxidációs állapot változása a $\Delta h = +1$ és $\Delta z = -1$ összefüggések alapján $\Delta x = \Delta z - \Delta h = -2$. Néhány reakció egyszerre egynél több szénatomot érint, ilyen az alkének redukciója, $\text{HП.HП}(\sum \Delta x = -1 + (-1) = -2)$, és természetesen valamennyi konstrukciós reakció, így pl. az alkil-lítium addíciója ketonokra, ami RH.RZ reakció és $\sum \Delta x = 0$. 16 lehetséges egység-csere van, a négyfajta szubsztituenstípus kombinációinak megfelelően. Ez a rendszer világos és egyszerű lehetőséget ad valamennyi lehetséges szerves reakció jellemzésére és katalógizálására a nettó szerkezeti változás, azaz a számtalan érintett szénatom szubsztituenstípusainak cseréjeként kifejezve. A szerves reakcióutaknak ez a rendszere analóg a Beilsten-rendszerével, ahol valamennyi lehetséges, jelenleg ismert vagy ismeretlen reakciónak meghatározott helye van a katalógusban. Magától értetődően ez rendkívül hasznos alap lehet a szerves reakciók katalógusának definiálására, felállítására és az abban történő visszakeresésre [4].

Saját céljainkat szem előtt tartva a konstrukciós reakciótípusokra összpontosítottunk, amelyek a kötészalmaz által kijelölt vázkötések kiépítésére szolgálnak. Ezeknek a definícióknak az alkalmazásával könnyen levezethetjük egy adott C-C σ -kötés valamennyi lehetséges kiépítési módját. Általánosíthatunk bármely konstrukciós reakciót 6 érintett szénatomig, amint ez a 2. ábrán látható. A létrehozott kötés helyét a vázon a kötészalmaz már kijelölte, nekünk már csak meg kell találni a lehetséges funkcionális változásokat mindkét, a konstrukciós reakciócsaládokra jellemző oldalon. A szénatomokat α , β , γ -val jelöljük mindkét oldalon a konstrukciós kötéstől eltávolodva. A funkcionális megváltozását mindkét oldalon (α , β , γ) külön vizsgálhatjuk, mint egy konstrukciós "fél-reakciót" úgy, hogy a két félreakció kombinációjá alkosson egy teljes konstrukciós (vázat felépítő) lépést [5]. Valamennyi lehetséges fél-reakció mindkét oldalon generálható egység-csereként egészen három szénatomig, ahogyan itt összefoglaltuk az oxidációs állapot megváltozásának megadásával együtt.

Egyszerű:	$RH(\Delta x = +1)$	$RZ(\Delta x = -1)$	egy szénnél	(α)
Addíciós:	$R\pi Z\pi(\Sigma \Delta x = +1)$	$R\pi H\pi(\Delta x = -1)$	két szénnél	(α, β)
Allil-helyzetű:	$R\pi \cdot \pi \pi \cdot \pi H(\Sigma \Delta x = +1)$	$R \cdot \pi \pi \pi \cdot \pi Z(\Delta x = -1)$	három szénnél	(α, β, γ)

Ha csak a teljes, nettó redox változás nélküli konstrukciós reakciókat fogadjuk el, akkor mindegyik oxidációs állapot változásnál 3 lehetséges fél-reakció van, és így csak kilenc + kombináció, mint teljes konstrukciós lépés. Az oxidatív fél-reakciók ($\Delta x = +1$) a nukleofilekre, a redukzív fél-reakciók ($\Delta x = -1$) pedig az elektrofilekre jellemzők.

A szerkezet digitális, Z π -lista formájában történő megadása most már alkalmazható ezekre a konstrukciós reakciókra. Minden egyes konstrukciós lépés



2. ábra. A konstrukciós reakciók általános formái

egy minimális karakterisztikus $z\Pi$ -listát igényel a szubsztrát és a termék hat szénatomjára, ennél fogva egy karakterisztikus változási vagy $\Delta z\Pi$ -listát, amely tekinthető a terméket a szubsztrátból (vagy fordítva) létrehozó generátornak. A 3. ábrán két példát mutatunk be: a Michael-reakciót, a szubsztrátból a termék felé haladva és a Claisen-átrendeződést a termékből a szubsztrát irányába, mindkettőt a megfelelő szénatomokkal együtt felírt $z\Pi$ -listákkal. Ezeket a $z\Pi$ -listákat most mint számokat kezeljük, így a generátor, Δ úgy vezethető le, hogy azt a termék $z\Pi$ -listához adva a szubsztrát $z\Pi$ -listát kapjuk meg (vagy megfordítva), pl. $PROD + \Delta = SUB$. Mindkét példában a generátor, Δ , az a retroszintetikus elem, amely a termékhez adva szubsztrátot eredményez. A generátorokat decimális számokként adjuk meg az összeadás illusztrálására, bár a számítógépben a generátor és a $z\Pi$ -listák mind kettes számrendszerben kifejezett számok. Minden egyes példában az alapvető egységreakciót mint a változó szének egység-cseréinek sorozatát adjuk meg. Megfigyelhető, hogy a funkcionalitás magasabb szintjei jól "generálódnak" mindaddig, amíg a minimum-feltétel teljesül, azaz a generátor hozzáadása a helyes reakciópartnert adja. Valójában a Claisen-példában a jobboldali β -szén magasabbnak mutatkozik, mint a szükséges minimális funkciós csoport ($z = 2 \rightarrow 3$ $z = 1 \rightarrow 2$ helyett).

Ha ezt a kilenc konstrukciós módot szisztematikusan alkalmazzuk a különböző célmolekulák tervezett konstrukciós kötéseinek mindkét oldalán a szénatomokra, úgy sok esetben megfelelő szubsztrátokat kapunk. De az is előfordul, hogy néhány az ismert reakciók közül nem jelenik meg, másrésztől néhány a létrehozott szubsztrátok közül mechanisztikusan elfogadhatatlan konstrukciós lépésekhez tartozik. Alaposabb vizsgálat után a realitástól való minden egyes eltérés helyesbíthető [5, 6]. Az ismert konstrukciós lépések közül azok, amelyek nem merültek fel, egy spontán refunkcionalizáció eredményei. Így a Wittig-reakció egy Π -kötést is eredményez az elsőként konstruált σ -kötés mellett, a mi szemszögünkből ez egy konstrukció (RH.RH), amelyet elimináció követ ($\Pi Z \cdot \Pi Z$). Egy fémorganikus karbanion, mint a Grignard-reagens, egy redukív refunkcionalizáció során képződik ($RCl + Mg \rightarrow RMgCl$ vagy HZ félreakció), ezt *in situ* konstrukciós lépés követi. Megvizsgáltuk a formális refunkcionalizációs reakciók teljes spektrumát a lehetséges kétlépéses szerkezeti kombinációk szempontjából és három típust találtunk általánosnak vagy hasznosnak: megelőző redukciót, konstrukció utáni eliminációt és tautomerizációt. Ezeknek a lehetőségeknek a felhasználásával kiterjesztettük a hat alapvető konstrukciós fél-reakció körét, beleértve még kilenc ilyen kétlépéses kombinációt a vele járó refunkcionalizációval együtt, ami 15 darabos

fél-reakció készletet és így 32 lehetséges \pm teljes konstrukciós lépést eredményez, amelyek izohipszikusak (végeredményben nincs oxidáció vagy redukció). Ezzel a módszerrel valamennyi "ismert" konstrukciós reakciót előállítottunk.

Ami a mechanisztikusan elfogadhatatlan eredményeket illeti, könnyen belátható, hogy a kilenc konstrukciós mód alkalmazása az 1-butén központi kötésére (többek között) RH•RZ-t eredményez és szubsztrátokként etil-karbaniont (RH-hoz) és vinil-kloridot (RZ-hez) generál, vagyis egy olyan reakciót, ami nem valószínű, hogy végrehajtható. Mivel generátorainkat csak arra terveztük, hogy létrehozzák a tiszta szerkezeti változások valamennyi lehetséges kombinációját, az is könnyen megérthető, hogy ugyanúgy, mint az oxidációs állapotváltozások nukleofil-elektrofil kombinációja esetében, ezek a változások mechanisztikus alapokkal rendelkeznek, azaz hogy egyszerű kötés/elektron mozgásokról van szó. Ezzel a felismeréssel lehetővé válik mechanisztikus tesztek vagy kvalifikációk alkalmazása a szubsztrátok generálását követően annak érdekében, hogy megállapítsuk, hogy generált reakció megvalósítható-e. Továbbá, a szerkezet h, σ , Π , z-vel kifejezett numerikus leírásával ezek a tesztek gyorsan elvégezhetők egyszerűen ezeknek a számoknak az értékelésével.

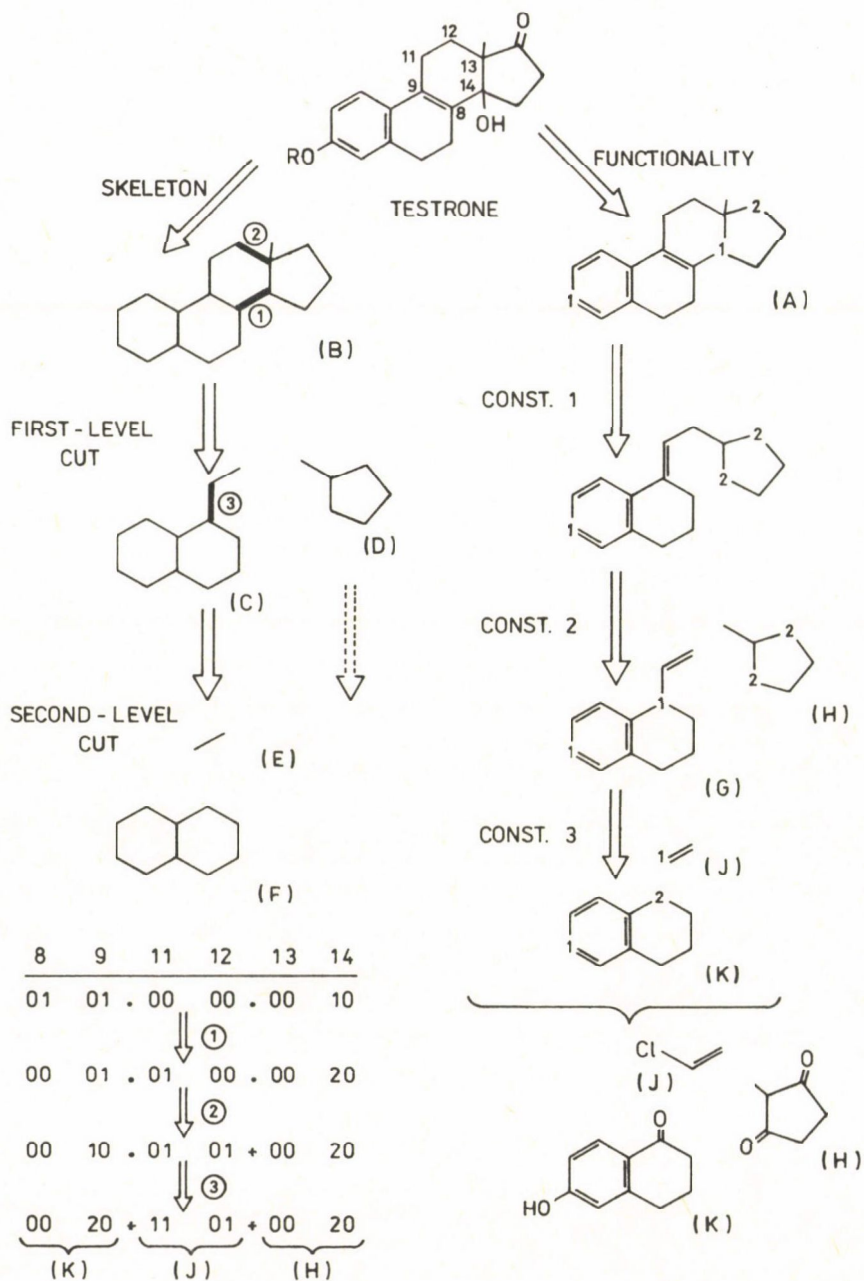
Mechanisztikusan ezek a tesztek két csoportra oszthatók: a szükséges aktivált és a tiltott funkciós csoportok értékelésére szolgáló tesztek, az első csoport azért szükséges, hogy egy adott reakció végbemenjen, a második csoport elvet egy funkciós csoportot egyéb reakciósorozat kezdeményezése miatt (mint pl. a karbanionok β -eliminációja vagy helytelen régiószelektivitás addíciós reakcióknál). A mechanisztikus tesztek alkalmazása során azt találtuk, hogy Z "ernyőszerű" (bármely heteroatomhoz tartozó kötés) definíciója túl tágas a mechanisztikus funkció betöltéséhez. Ennek megfelelően kibővítettük Z fogalmát egy részhalmaz hozzáadásával, hogy jelezzük a távozó csoportot (L), az elektronszívó csoportot (E), elektrondonort (O) vagy Z > 1 esetben a karbonil-típusú elektronszívást (W). Ezeket a mechanisztikus kvalifikációs tesztek nemcsak azokon a szénatomokon kell elvégezni, amelyeknek megváltozik a funkcionalitása a konstrukciós lépésben, hanem az ezekhez kapcsolódó szénatomokon is, mivel funkcióik módosíthatják a reakciót még akkor is, ha nem változnak a reakció során. Például a Michael-reakcióban (3. ábra) nem változik sem a keton-, sem pedig a nitrilcsoport, de szükség van rájuk, hogy aktiválják a konstrukciós reakciót, míg a keton egy másik β -szénatomján lévő (az ábrán nem látható) távozó csoport gátolná a reakciót és így jelenléte nem kívánatos.

Minden egyes fél-reakció szubsztrátnál vagy terméknél megvizsgálhatjuk a 15 fél-reakció mindegyikének kivitelezhetőségét ZIT-LEOW listát alkalmazva,

leg a SYNGEN-t átvisszük egy micro-VAX komputerre, még hatásosabb formában. Ez általában tíz perc alatt analizál egy adott célszerkezetet. Az eredményt tárolja egy második SYNOUT program segítségével történő megjelenítéshez. A SYNGEN működését követni tudjuk egy adott, a 4. ábrán látható célmolekula analízisének bemutatásával. Az ösztron gazdaságos Torgov-Smith-szintézise csak egy szekvenciája azoknak a konstrukciós reakcióknak, amelyek a 4. ábra felső részén látható utolsó előtti prekursor felé haladnak. Ezt "Testrone"-nak hívjuk, mivel módszerünk egy általánosan használt tesztje, hiszen annak generálnia kell legalább ezt az ismert szintézist. A szerkezet grafikusan megjelenik a Tektronix terminálon egy gyors, nyers rajz formájában, amely a heteroatom-partnereket a kapcsolódó szénatomok helyén z-értékeként adja meg. A SYNGEN ezután normalizálja a szerkezetet úgy, hogy az (A) képlet formájában jelenjen meg. A z természete (ld. LEOW) így kérdéses. A SYNGEN ezután a felhasználótól függetlenül folytatja az összes konvergencia nem több, mint négy katalógusunkban fellelhető kiindulási anyagból kiinduló konstrukciós út keresését. Ez a katalógus kb. 4000 egyedi z $\bar{\bar{I}}$ -listát tartalmaz a váz nagysága és a maximált mátrix bináris listái alapján numerikusan rendezve.

A program által követett eljárást mutatjuk be a 4. ábrán. Az első fázis a célváz szétbontása két részre úgy, hogy mindegyik darab nagyobb legyen, mint három szénatom. Ez az első szint, és a 4. ábra alsó részén mutatunk be egy ilyen első-szintű kötéhalmazt (B), egyféléképpen rendezett kötésekkel. Most mindegyik halmaz két részét összehasonlítjuk a katalógus vázaival: ebből a halmazból (C) nem található meg, de (D) igen, és így a halmaz prioritást élvez. A prekursor vázat (C) a második szinten ismét kettévágjuk minden lehetséges, a katalógusban megtalálható kiindulási vázakat eredményező módon, egy ilyen készlet ((E) és (F)) az ábrán látható.

Most megvizsgáljuk a kötéhalmazok mindegyikénél a funkció csoportokkal ellátott célmolekulát (A) abból a szempontból, hogy melyek a járható konstrukciós reakciók, ezt mutatja be a 4. ábra jobb alsó része. A bemutatott két szekvenciális konstrukciós mód, amelyet az első szinten kaptunk, prioritást élvez, mivel szemlátomást megvalósíthatók egy laboratóriumi műveletben, vagyis egy igazi annelációs lépésben. Ezek a (G) és (H) prekursorokat adják a (C) és (D) vázakkal. (H)-t megkeressük a katalógusban mint a (D) alapváz funkció csoportokkal ellátott variánsát. Mivel (H) megtalálható, mint valódi kiindulási anyag, a prioritás ezé az útvonalé. A második szinten a (G) intermediert tovább vizsgáljuk, hogy megtalálható-e ennek a kötéhalmaznak megfelelő konstrukciós lépés (3) és a talált számos kiindulási anyagnak ismét utánanézzünk a katalógusban. Itt a valódi kiindulási anyagokat (J) és (K)



4. ábra. Egy szintézis analitikai lépései

szintén megtaláljuk, és így az egész utat megőrizzük a SYNOUT megjelenítésre, beleértve azoknak a speciális fél-reakció pároknak a kijelölését, melyek ezeket az intermediereket generálták a három egymás után következő konstrukciós reakcióban. A három, a katalógusban megtalálható, valódi kiindulási anyag ((H), (J) és (K)) alul látható a hagyományos módon ábrázolva.

A 4. ábra alján látható egy összefoglaló térkép azokról az egymást követő zT-lista változásokról, amelyek a 6 váz-szénatommal (8–14) retroszintetikus irányban végbementek. Ezek a változások a generátoroknak azokhoz az egymást követő konstrukciókhoz való hozzáadásának eredményei, amelyeket a mechanisztikus kvalifikációs tesztekben kivitelezhetőnek találtunk. Ezek a jelzett kötéhalmaz kötéseinek implicit hasításában és így három külön kiindulási anyagokban (H, J és K) végződnek a hat változó szénatomon generált funkciós csoportjaikkal együtt.

A SYNOUT program most bemutatja az összes sikeres reakcióutat kiindulási anyagok, első szintű intermedierek és az őket összekapcsoló reakciók formájában. A generációs eljárás mechanikus természete miatt sok reakciónál gyakran megjelennek variánsok, így az allil-reakciók mindkét szubsztrátjánál, a β -halo-keton helyettesítésekénél, valamint a konjugált addíciós reakcióknál. Az ilyen "kémiai ekvivalensek" szét vannak válogatva "elsődleges" reakcióik alapján, hogy külön vizsgáljuk őket. A tesztron esetében a SYNGEN megtalálta a 4. ábrán látható utat és tizenegy egyéb elsődleges valódi első szintű anelációt a három sikeres kötéhalmazból. A SYNGEN segítségével kapott valamennyi output különféle megjelenítési formában vizsgálható a képernyőn, ezek lehetővé teszik a nemkívánt kiindulási anyagok, intermedierek vagy reakciók elvetését és a kiválasztott legjobb végső út kirajzolását a plotterrel. Nemcsak a tesztron ismert szintézisét találjuk meg, hanem számos egyéb, egyformán rövid utat is.

Az itt vázolt eljárás retroszintetikus és a váz konvergens kötéhalmazok alapján történő felépítésén alapszik, ezt követi a funkcionalitás generálása, amely csak a rendelkezésre álló kiindulási anyagból hozza létre a konstrukciós reakciók szekvenciáit. Ezek igen szigorú kritériumot jelentenek és a felhasznált programnak meg kell találni az összes lehetséges utat, amelyek megfelelnek ezeknek a követelményeknek. Ha nem találunk egyet sem, vagy a generált reakciókkal kapcsolatban gyakorlati nehézségek lépnek föl, úgy van még egy lehetőség, azaz egy másik keresési irány, amely lehetőséget ad korlátozott számú, funkciós csoportok módosítására szolgáló reakció beiktatására. Ennél először a legjobb kötéhalmazokat keressük meg, ahogy eddig tettük. Ezután az összes, leszármaztatott vázú elérhető kiindulási anyagot pá-

rosával reagálni hagyjuk egymással a kijelölt kötések minden lehetséges konstrukciós módja szerint. A 15 fél-reakción keresztül, az ismertetett módon történik a funkciós csoportok generálása, de a valódi szintézis irányában a megfelelő R- és X-lista kvalifikációs tesztekkel. Ezek generálni fogják az összes lehetséges funkciós csoportokkal ellátott variánst a kötéshalmazok által kijelölt vázú intermedierekre, és ennél fogva a célváz valamennyi funkcionális variánsát, amelyek tényleges kiindulási anyagok kombinációiból keletkezhetnek. Ezeket funkciós csoport módosító reakcióknak kell alávetni vagy az intermedierek, vagy pedig a végső cél variáns kijavítása érdekében, hogy megfeleljenek az igazi célmolekula funkcionális állapotának.

A gyakorlatban ez rendszerint egy óriási kombinatorikai feladat, a legkisebb szénvázú kiindulási anyagokon található funkciós csoportok változatossága következtében. Ezt célszerű határok közé lehet csökkenteni annak következtében, hogy a szerkezet h , σ , π , z paraméterekkel történő leírására szolgáló rendszer lehetővé teszi a "kémiai távolság", azaz az egyik szerkezet másikba való alakításához szükséges egységreakciók számának egyszerű kiszámítását [7]. Ezt a kémiai távolságot (vagy lépésszámot) az $N = 1/2 \sum_i ((\Delta h_i) + (\Delta z_i))$ összefüggés adja meg. Ennek a képletnek a felhasználásával kiszámíthatjuk a szénatomok kémiai távolságát mindegyik kiindulási anyagban a célmolekulában található ugyanazon szénatomtól, és így már a kezdetnél jó néhányra nem kell tekintettel lenni. Ugyanezt a módszert alkalmazhatjuk az intermediereknél is, kiküszöbölve azokat, amelyeknél a célíg túl sok funkciós csoport módosítási lépésre van szükség. Ez a célmolekula irányába haladó folyamat azután olyan kiegészítő szintéziseket ad, amelyek néhány lépéssel hosszabbak, mint a csak konstrukciós lépéseken alapuló retroszintetikus utak. Ennek a megközelítésnek az az erőssége, hogy összegyűjti az összes, tetszőleges kötéshalmazon keresztülhaladó szintézisutat minden hozzátartozó kiindulási anyagból.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak munkatársaiknak, David L. Grier-nek, Elaine Braun-Keller-nek és Zmira Bernsteinnnek szakértő és lelkes munkájukért, valamint a National Science Foundationnek az anyagi támogatásért.

I R O D A L O M

1. Hendrickson, J. B., J. Am. Chem. Soc., 99, 5439 (1977).
2. Hendrickson, J. B., Toczko, A. G., J. Chem. Inf. Comp. Sci., 23, 171 (1983); 24, 195 (1984).
3. Hendrickson, J. B., J. Am. chem. Soc., 93, 6847 (1971).
4. Hendrickson, J. B., J. Chem. Inf. Comp. Sci., 3, 129 (1979).
5. Hendrickson, J. B., Braun-Keller, E., Toczko, A. G., Tetrahedron (Suppl. 1), 37, 359 (1981).
6. Hendrickson, J. B., Grier, D. L., Toczko, A. G., J. Am. Chem. Soc., 107, (1985).
7. Hendrickson, J. B., Braun-Keller, E., J. Chem. Comp., 1, 323 (1980).

Fordította: Máthé Elekné

A VSEPR MODELL FEJLŐDÉSÉBEN*

HARGITTAI ISTVÁN
az MTA levelező tagja

(ELTE—MTA Szerkezeti-Kémiai Tanszéki Kutatócsoport, Budapest)

CSÁKVÁRI BÉLA

(ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest)

I. BEVEZETÉS

A vegyértékhéj-elektronpár taszítási (angol neve után VSEPR) modell [2] az elmúlt évtizedben nemcsak az általános kémiai oktatásba vonult be az egész világon [3], hanem sikerült elméleti alapjait és alkalmazási lehetőségeit is a korábbinál pontosabban körülhatárolni. A modell megismerése és elismertsége szempontjából szerencsés körülmény, hogy a molekulageometria kémiai jelentőségét is egyre jobban felismerik, amit illusztráljanak itt az 1981. évi Nobel-díjas Roald Hoffmann szavai [4]: "Nincs a kémiában alapvetőbb feladat, mint a molekula geometriai szerkezetének meghatározása. Az ilyen meghatározás, ha jól csinálják, véget vet a szerkezetre vonatkozó minden spekulációnak és kiindulási pontul szolgál a molekula összes fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságainak megértéséhez."

Egy évtizeddel ezelőtt jelent meg Csákvári Béla könyve [5], melyben összefoglalta a VSEPR modell alapjait és alkalmazásait szervetlen vegyületek molekulageometriájának leírásában. A jelen dolgozat célja a modell és főleg megbízható alkalmazásának rövid bemutatása a legutóbbi évek eredményeinek felhasználásával [6]. Az olvasó dolgát segítettő, nem tételezünk fel a modellelre vonatkozó előismereteket.

A molekulageometria a molekulát felépítő atomok térbeli magkonfigurációját jelenti. A molekulageometriát kvalitatíve a molekula alakjával és szimmetriájával, kvantitatíve pedig az atommagok relatív térbeli helyzetének

*Ezen összefoglalóval G. N. Lewis 70 évvel ezelőtt megjelent "The atom and the molecule" című munkájára [1] is emlékezünk, amelyben először jellemezte elektronpárral a két atom között kialakuló kémiai kötést.

megadásával jellemezhetjük. A kvantitatív jellemzés szemléletesebb a kötés-hosszak, kötésszögek és a belső forgási szögek megadásával.

A molekulageometria természetesen csak egy a molekulaszervezet jellemzői közül; a másik két legfontosabb az intramolekuláris mozgás, vagyis az atommolekulák relatív elmozdulása egyensúlyi helyzetükhöz képest, valamint a molekula elektronszerkezete, vagyis az elektronsűrűség-eloszlás. E dolgozatban főleg a molekulaalak és szimmetria, valamint a kötésszögek alakulásával foglalkozunk.

A molekulageometria meghatározására ma korszerű fizikai eszközök és velük egyenrangú kvantumkémiailag számítási módszerek állnak rendelkezésre. Az egyes molekulaszervezetek meghatározásán túlmenően azonban legalább annyira fontos az adott szerkezeteket és a molekula-sorozatokban a szerkezeti különbséget eredményező erők, kölcsönhatások felderítése és megértése. Ezzel kapcsolatban elgondolkoztató, hogy mennyire természetesnek adódik a legkorszerűbb szerkezeti információk tárgyalása is azokkal a kvalitatív fogalmakkal, amelyeket a kémiában még lényegében a modern szerkezeti kémia kialakulását megelőzően vezettek be, mint például a kémiai kötés, többszörös kötés, elektronegativitás stb. Ugyancsak figyelemre méltó, hogy egyes igazán egyszerű és alapjában véve kvalitatív modellek mennyire alkalmasak nagyszámú kísérleti és számított adat értelmezésére. Természetesen egy modell vagy elmélet igazi próbája az, hogy mennyire alkalmas megbízható előrejelzésre, és valóban a legjobb kvalitatív modellek nagyszerűen vizsgáznak ebből a szempontból is. Természetesen egy modellt csak akkor fogadhatunk el, ha az alkalmazási körökbe tartozó összes ismert tényre és adatra érvényesek. Előadódhatnak a "szabály alól való kivételek". Ha ezek valóságos eltérések, akkor természetesen nem erősítik a "szabályt", és a modell alkalmazhatósági körét megfelelően módosítani kell. Az igazán sikeres VSEPR modell történetében már többször előfordult, hogy a modellel ellentmondó szerkezetekről számoltak be. Eddig még minden esetben az derült ki, hogy vagy a kísérleti adatok értelmezése, vagy pedig a modell alkalmazása volt hibás. A VSEPR modell, az eredetileg megadott határokon belül eddig teljes megbízhatósággal alkalmazható volt.

Alkalmazási sikerein túl a VSEPR modell figyelemre méltó abban is, hogy jól illeszkedik az elmúlt 60–80 év kémiai felfedezéseihez. A XX. század kémiájának egyik legfontosabb, ha nem a legfontosabb, felfedezése a kémiai kötés elektronpárral történő leírása (Lewis, 1916) [1]. Lewis felfedezése maga is hídnak tekinthető a múlt század legfontosabb kémiai felfedezései

közé tartozó Mendelejev-féle periódusos rendszer és van't Hoff-féle tetraéderez szénatom, valamint a ma szerkezeti kémiája között.

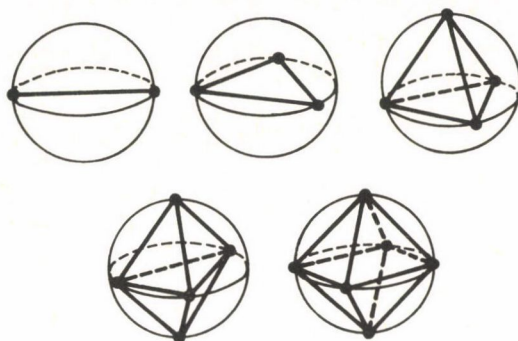
A molekula központi atomjának vegyérték-héjában levő elektronpárok számát Sidgwick és Powell [7] hozta összefüggésbe a központi atom kötéskonfigurációjával. Azt is észrevették, hogy a kötéskonfiguráció szempontjából a vegyérték-héj magános (nemkötő) elektronpárjait ugyanúgy figyelembe kell venni, mint a kötő elektronpárokat. A következő jelentős lépés az volt, amikor Gillespie és Nyholm [8] figyelembe vette a kötő és nemkötő elektronpárok térigényének különbözőségét és megállapította ennek következményeit a molekulageometria alakulására. Tulajdonképpen ezen a ponton váltak a VSEPR elképzelések önálló modellé és maga a név is ekkor született, amint arról nemrégiben Gillespie tudósított a Current Contents idézettségi klasszikusainak sorozatában [9].

II. AZ ALAP POSZTULÁTUM

A VSEPR modell szerint a molekulageometria kialakulásában a kötő és nemkötő elektronpárok egyaránt fontosak és alap posztulátuma a következőképpen fogalmazható meg: a molekulageometriát a központi atom vegyérték-héjában levő elektronpárok kölcsönös taszítása határozza meg. Az AX_n molekula A atomjának kötéskonfigurációja, és ennek megfelelően az AX_n molekula geometriája olyan, hogy abban a vegyérték-héj elektronpárjai egymástól maximális távolságban találhatók. Mindez olyan szemléletesebb képnek felel meg, amelyben az elektronpárok a központi atomot körülvevő térben jól meghatározott térrészeket foglalnak el. Ebben a képben önkéntelenül is adódik a lokalizált molekula-pályákkal való analógia.

Ha feltételezzük, hogy a központi atom vegyérték-héja a molekulában megőrzi gömbszimmetriáját, akkor az elektronpárok az atommagtól mind azonos távolságra helyezkednek el. Ebben az esetben az elektronpárok közötti maximális távolságokat a következő elrendezések biztosítják:

Az elektronpárok száma a vegyérték-héjban	Az elektronpárok elrendeződése
2	lineáris
3	egyenlő oldalú háromszög
4	tetraéderez
5	trigonális bipiramisos
6	oktaéderez



1. ábra. Az elektronpárok elhelyezkedése a "pontok-a-gömbfelületen" modell szerint [2] nyomán

Az 1. ábra bemutatja ezeket az elrendeződéseket az elektronpárokat gömbfelületen elhelyezkedő pontokkal reprezentálva. Az 1. ábra három poliédere közül kettő szabályos, a tetraéder és az oktaéder. A trigonális bipiramis természetesen nem szabályos test, mivel bár mind a hat lapja egyenértékű, élei és csúcsai viszont nem. A trigonális bipiramisos elrendeződés egyébként nem annyira egyértelmű megoldása a feladatnak, mint a többi felsorolt konfiguráció, mivel csak kismértékben stabilisabb az ugyancsak lehetséges négyzetes piramisos konfigurációnál. Természetesen így a két szerkezet közötti átmeneti konfigurációk is megvalósulhatnak.

A VSEPR modellben figyelembe vett taszításokat a következő potenciális energia kifejezéssel szokták leírni:

$$V_{ij} = K \frac{1}{r_{ij}^n}, \quad (1)$$

ahol K konstans, r_{ij} az i és j pont közötti távolság, az n kitevő pedig nagy szám, ha erős taszításokat és kis szám, ha gyenge taszításokat képvisel. A tapasztalat szerint n általában jóval nagyobb annál, mint ami egyszerűen a Coulomb-féle elektrosztatikus kölcsönhatásoknak felelne meg ($n = 1$). Különösen érdekes, hogy az $n > 3$ esetekben a potenciális energia minimalizálásában a megvalósuló konfigurációkra kapott eredmények függetlenné válnak a kitevő értékétől. Ez a tény nagy jelentőségű, hiszen valójában nem ismerjük n értékét és a VSEPR modell alkalmazhatóságának széleskörűségét tulajdonképpen n kitevő értékére vonatkozó érzéketlensége biztosítja.

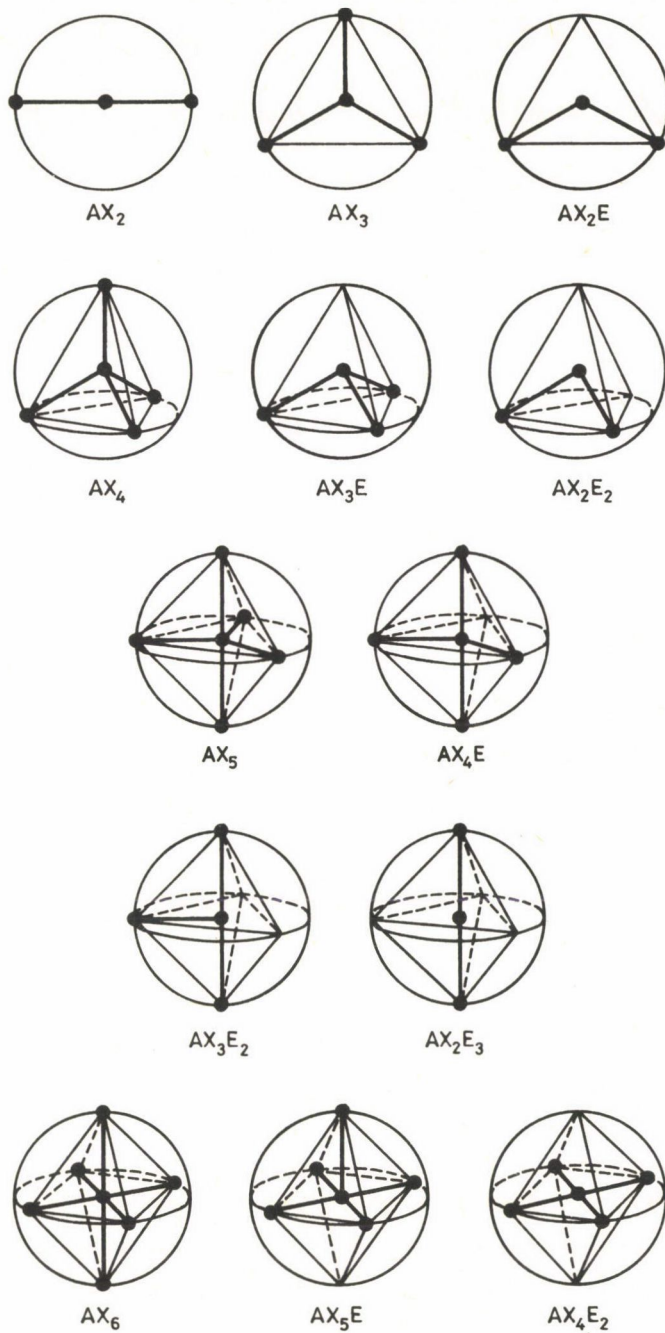
Sok kísérlet történt a VSEPR modell kvantummechanikai megalapozására [10–14]. Ezek a vizsgálatok két irányban folynak. Az egyik irányban azt vizsgálják, hogy mennyire fejez ki a VSEPR modell alapvető kvantummechanikai elveket, mint amilyen elsősorban a Pauli-elv [11–13]. A másik irányban pedig a kísérleti adatokat kiegészítve újabb és megbízhatóbb szerkezeti információk előállításával és értelmezésével törekedtek hídépítésre egyrészt a szigorú kvantummechanikai alapelvek, másrészt a kémiában oly jól bevált kvalitatív elképzelések között [10–15]. Ezekben a számításokban nagyon sok olyan fontos egyszerű rendszer is szerepel, amelyek szerkezetvizsgálata kísérleti módszerekkel nem lehetséges. Mivel a VSEPR modell, mint igazi kvalitatív modell, bizonyos kölcsönhatásokat túlhangsúlyoz, másokat pedig elhanyagol, nem is várható, hogy szigorú kvantummechanikai tárgyalásban minden jellegzetessége és következménye tükröződjék. Az idézett dolgozatok eredményei azonban azt mutatják, hogy a modell sikerei szerkezetek értelmezésében és előrejelzésében nem véletlenek és valóban alapvető fontosságú hatásokat vesz figyelembe, legalábbis bizonyos vegyületosztályokra vonatkozóan.

Így például a VSEPR modell hangsúlyozza az elektronpár taszításokat, de figyelmen kívül hagyja a ligandum–ligandum kölcsönhatásokat. Viszonylag nagy központi atom és kis ligandumok esetében ezek a feltételezések jól alkalmazhatók. A központi atom méretéhez viszonyítva növekvő ligandumméretekkel azonban a nemkötő atom–atom kölcsönhatások egyre fontosabbá válnak. Bizonyos szerkezetekben a kétféle hatás összemérhető nagyságú, majd az atom–atom kölcsönhatások válnak uralkodóvá a ligandumok relatív méretének további növekedésével. Nagy jelentőségű a modell alkalmazási határainak pontosítása, mert ily módon növelhetjük hasznosságát és alkalmazásának megbízhatóságát.

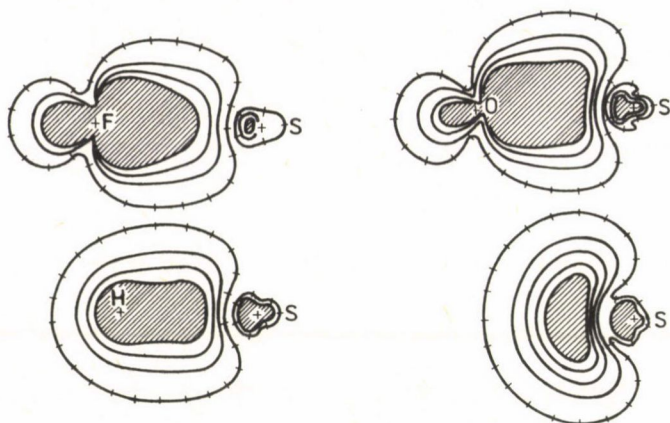
III: MOLEKULAALAK, KÖTÉSSZÖGEK, SZIMMETRIA

Az A központi atomból és X ligandumból álló molekulák általános képlete $E_m AX_n$, ahol E magános (nemkötő) elektronpárt jelöl a központi atom vegyértékhéjában. A VSEPR modell szerint ha egy AX_2 molekula központi atomjának vegyértékhéjában két elektronpár van, akkor a molekula lineáris. Ha azonban a vegyértékhéjban még egy magános elektronpár is található, és a képlet EAX_2 , az összesen három elektronpár elhelyezkedése trigonális síkbeli és ennek megfelelően az X–A–X konfiguráció hajlított (V alakú). Ezeket a szerkezeteket a 2. ábra illusztrálja.

Hasonló módon vezethető le a metán-, ammónia- és vízmolekula szerkezete. A CH_4 , NH_3 és OH_2 molekulát reprezentálhatja az AX_4 , EAX_3 és E_2AX_2 álta-



2. ábra. Egyszerű molekulák szerkezete [2] nyomán

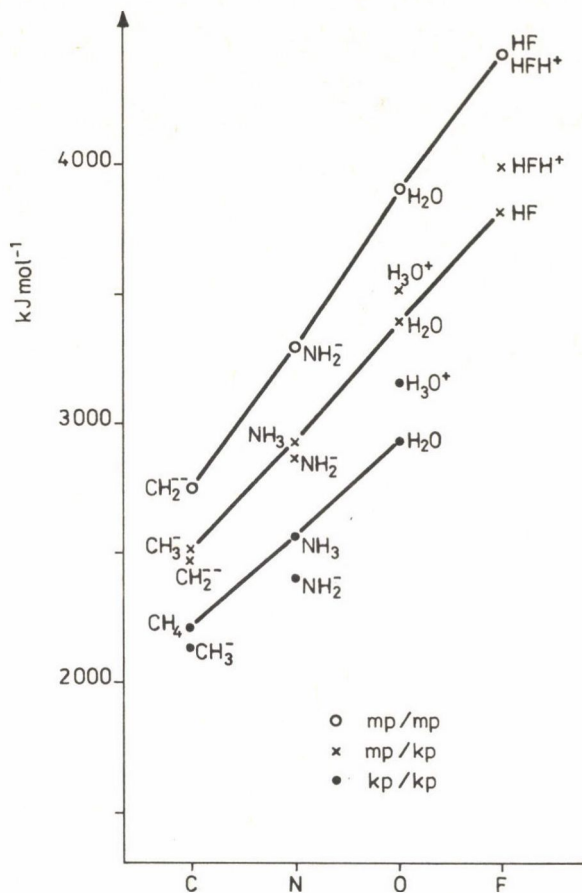


3. ábra. Ab initio számításokból kapott lokalizált molekulapályák a VSEPR modell alszabályainak illusztrálására [10] nyomán

lános képlet. Mindhárom molekulában a központi atom vegyértékhéjában lévő négy elektronpár tetraéderesen helyezkedik el, míg a kötés konfiguráció tetraéderes (CH_4), piramisos (NH_3) és hajlított (OH_2). Egyszerű molekulák szerkezetét az $\underline{m} + \underline{n} = 2, 3, 4, 5$ és 6 esetében a 2. ábra mutatja be.

A molekulaalak nagymértékben meghatározza a kötésszögeket. A lineáris AX_2 molekula kötésszöge 180° , a trigonális síkbeli AX_3 molekuláé 120° , a tetraéderes AX_4 molekuláé pedig $109,5^\circ$. A 2. ábra szerkezetei olyan feltételezésnek felelnek meg, amely szerint egy vegyértékhéjban minden elektronpár taszítási erőssége azonos. A valóságban azonban különböző körülmények befolyásolhatják az elektronpár taszítási erősségét, amelyet különböző módokon lehet modellezni: például úgy, hogy a különböző taszítási erősségű elektronpárokhoz különböző nagyságú töltéseket rendelünk és azonos sugarú gömbön helyezük el őket, vagy például úgy, hogy az elektronpárok töltésközpontját különböző távolságra tételezzük fel a központi atom törzsétől számítva. Mindkét reprezentációra láthatunk majd példát. Az alábbiakban azonban először összefoglaljuk azokat az alszabályokat, amelyek az elektronpárok különbözőségének következményeit foglalják össze a kötésszögekre vonatkozóan.

1. Egy magános pár (\underline{mp}) nagyobb térigényű a központi atom közvetlen környezetében, mint egy kötőpár (\underline{kp}) és így erősebb taszítást gyakorol a szomszédos elektronpárokra, mint a kötőpár. Az SF_2 és SH_2 molekulára végzett ab initio számításokból származó lokalizált pályák jól illusztrálják a magános és kötőpár eltérő térigényét a 3. ábrán, amelyen a kontúrvonalak azonos e-



4. ábra. Elektronpár tasztási energiák félempirikus molekulapálya számításokból [16] nyomán

lektronsűrűségű helyeket kötnék össze [10]. A tasztási kölcsönhatások erőssége a következő sorrendben csökken:

$$\underline{mp/mp} > \underline{mp/kp} > \underline{kp/kp}. \quad (2)$$

Ugyancsak lokalizált molekulapályák meghatározásából származnak a 4. ábrán idézett (félempirikus számítási) eredmények, amelyek elektronpárok közötti tasztási energiákra vonatkoznak [16].

Az (2) relatív erősségi sorrendet a kötősszögek nyelvére fordítva a következőképpen írhatjuk fel:

$$EAE > EAX > XAX.$$

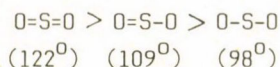
(3)

Azonban a (3) összefüggés szigorú értelemben nem következik (2)-ből [15], amint erre az alábbiakban még visszatérünk. Általában azonban megfigyelhető ez a kapcsolat az E_2AX_2 molekulák szögei között, mint például az SF_2 , azaz E_2SF_2 molekulában, amelyben ab initio számítások szerint E-S-E $135,8^\circ$, E-S-F $104,3^\circ$ és F-S-F $98,1^\circ$ [15]. A (2) összefüggés jobb oldali része egyértelműen jelentkezik abban, hogy az ammóniamolekula kötésszöge kisebb ($106,7^\circ$ [17]), mint a szabályos tetraéderes metánmolekuláé.

2. A többszörös kötések (kp_t) nagyobb térigényűek, mint az egyes kötések (kp) és így erősebb a taszító hatások a szomszédos elektronpárok felé, mint az egyes kötéseké. A taszítási kölcsönhatások erőssége a következő sorrendben csökken:

$$\underline{kp_t/kp_t} > \underline{kp_t/kp} > \underline{kp/kp}.$$

A kötésszögekben ez úgy jelentkezik, hogy azonos egyéb feltételek mellett két többszörös kötés kötésszöge nagyobb, mint két egyes kötésé. Alkalmos példa a dimetilszulfát szerkezete, amelyben a háromféle OSO kötésszög nagysága a következőképpen alakul [18]:



Egy kettős és egyes kötés térigénye közötti eltérést a központi atom közvetlen környezetében az SOH_2 S=O kötésének és az SH_2 S-H kötésének lokalizált példájával illusztráljuk a 3. ábrán.

3. Nagyobb elektronegativitású ligandum nagyobb elektronsűrűséget von el a központi atom környezetéből, mint egy kisebb elektronegativitású ligandum. Ennek megfelelően a nagyobb elektronegativitású ligandum esetében a kötőpár kisebb taszítási erősségű. A kötésszögek alakulásában ez úgy jelentkezik, hogy a nagyobb elektronegativitású ligandumok kötései kisebb szöget zárnak be, mint a kisebb elektronegativitású ligandumok kötései. Illusztrációul a nitrogéncsoport trihalogenidjeinek az 1. táblázatban idézett kötésszögei [17] szolgálnak.

4. A VSEPR modell negyedik alszabálya a központi atom vegyértékhéjában rendelkezésre álló tér relatív elérhetőségére vonatkozik: telített vegyértékhéjban erősebbek a taszítások és kisebbek az anguláris torzulások, mint a telítetlen vegyértékhéjban. Ennek megfelelően, például, NX_3 molekulák kötés-

1. táblázat

AX₃ molekulák kötésszöge fokokban (kísérleti adatok [17])

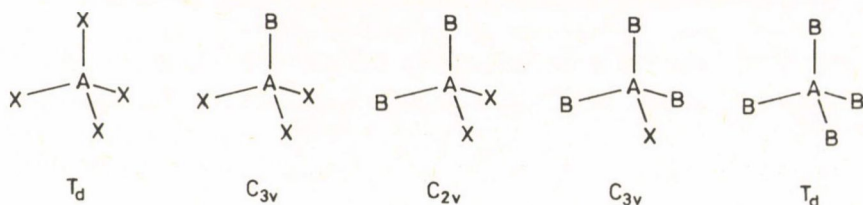
Ligandum	Molekula			
	NX ₃	PX ₃	AsX ₃	SbX ₃
F	102,4(3)	97,8(2)	96,2(2)	95,0(8)
Cl	107,1(5)	100,3(1)	98,6(4)	97,0(12)
Br		101(4)	99,7(3)	98,2(10)
I		102(2)	100,2(4)	99(1)

szöge kevésbé különbözik az ideális tetraéderestől, mint az analóg PX₃ molekuláké (vö. 1. táblázat).

A fentiekben láttuk, hogy az elektronpár taszításokban megnyilvánuló eltérések milyen következményekkel járnak a kötésszögek alakulásában. Felvetődik az a kérdés is, hogy milyen hatással vannak ezek az eltérések a molekulák szimmetriájára [19]?

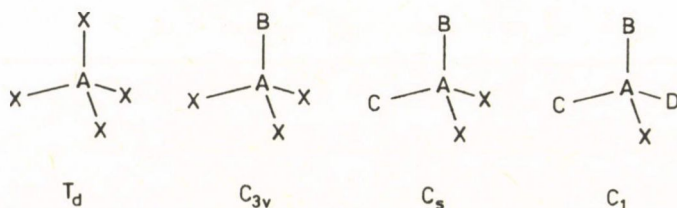
A lineáris AX₂ molekula pontcsoportja természetesen $D_{\infty h}$, a trigonális síkbeli AX₃ molekuláé D_{3h} , de a hajlított alakú AX₂ (azaz EAX₂) molekuláé csak C_{2v} .

A négy-elektronpáros rendszerekben az elektronpárok különbözőségének meghatározó szerepe van a molekula szimmetriájában, és az AX₄, EAX₃, E₂AX₂, E₃AX, E₄A rendszerek szimmetriája a következő: I_d , C_{3v} , C_{2v} , C_{3v} , I_d , ha az elektronpárok elrendeződését tekintjük (5. ábra). Mivel azonban E magános elektronpár, az E₃AX molekula csupán egy kötésű, E₄A pedig mindössze egy atom. Az AX₄, AX₃Y, AX₂Y₂, AX₂Y₂, AX₂Y₂, AY₄ sorozatban, ahol az X ligandumot fokozatosan Y ligandumra cseréljük, a kötéskonfiguráció szimmetriája végig azonos az elektronpárok elrendeződésének szimmetriájával. Természetesen másképpen alakul a szimmetria, ha az AX₄ molekulában az X ligandumokat fokozatosan, egymástól különböző elektronegativitású ligandumokra cseréljük fel. Ebben az esetben az elektronpárok elrendeződésének szimmetriája ugyanaz, mint a kötéskonfigurációé és I_d -től C_1 -ig csökken, amint ez a 6. ábrán látható. Lényeges azonban, hogy bármely tagját is válasszuk ki az itt említett sorozatoknak, azon a tagon végezve ligandumcserét, a molekulaszimmetria változatlan marad. Így például EAX₃, EAY₃, EAZ₃ stb. molekulában a pontcsoport végig



5. ábra. Azonos ligandummal történő fokozatos helyettesítés tetraéderes AX_4 molekulában

C_{3v} és csupán a kötésszögek változnak a ligandumok elektronegativitásától függően.



6. ábra. Különböző ligandumokkal történő fokozatos helyettesítés tetraéderes AX_4 molekulában

IV. TRIGONÁLIS BIPIRAMISOS KONFIGURÁCIÓK

A ligandumok elektronegativitási eltéréseinek azonban döntő szerepe lehet különféle bipiramisos rendszerek szimmetriájának kialakulásában, amelyek között a legegyszerűbb a trigonális bipiramisos konfiguráció.

A D_{3h} szimmetriájú trigonális bipiramisban a ligandumhelyzetek nem egyenértékűek, és egymástól való eltérésük az elektrópár tasztítások erősségének is függvénye. A $V = \frac{k}{r^n}$ potenciális energia kifejezést tekintve $n > 3,4$ esetben az axiális helyzetű ligandum távolabb van a központi atomtól, mint az ekvatoriális helyzetű ligandum. Fordított a helyzet, ha $n < 3,4$, míg $n = 3,4$ esetén az axiális és ekvatoriális helyzet egyenlő távolságra van a központi atomtól. Ezek a különbségek azonban nem befolyásolják az AX_5 szerkezetek D_{3h} szimmetriáját, tehát a pontcsoport megállapítására a VSEPR modell n ismeretétől függetlenül alkalmazható.

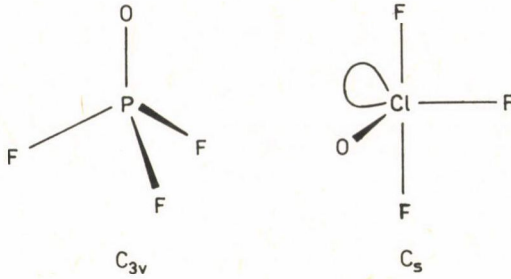
Amikor azonban az elektronpárok önmaguk sem egyenértékűek, akkor az axiális és ekvatoriális helyzet eltérésének már a molekulaszimmetria kialakulásában is szerepe van. Amíg a PF_5 molekula, mint AX_5 rendszer trigonális bipiramisos konfigurációja egyértelműen D_{3h} pontcsoportú, az SF_4 molekula (EAX_4) szimmetriájának megállapítása korántsem ilyen kézenfekvő. A kérdés természetesen az, hogy milyen helyzetben található a kétatomos magános elektronpárja? Hasonló kérdés vetődik fel az $\text{S}=\text{O}$ kettős kötésre vonatkozóan az OSF_4 molekulában. Az axiális és ekvatoriális helyzetek összehasonlításából egyértelműen következtetni lehet arra, hogy a rendelkezésre álló tér szempontjából az ekvatoriális helyzet előnyösebb az axiálisnál és ennek megfelelően kerül az SF_4 molekula magános elektronpárja ugyanúgy, mint az OSF_4 molekula kettős kötése ekvatoriális helyzetbe. Mindkét molekula szimmetriája C_{2v} . Hasonló meggondolásból juthatunk el a ClF_3 (E_2AX_3) molekula C_{2v} , a XeF_2 (E_3AX_2) molekula $\text{D}_{\infty h}$, a XeF_2O (EAX_4) C_{2v} és a XeO_3F_2 (AX_5) D_{3h} szimmetriájához.

A VSEPR modell jelentős sikere volt, amikor az OClF_3 molekula rezgési spektrumának az OPF_3 molekulával feltételezett analógia alapján történt hozzárendelését VSEPR meggondolások alapján felül kellett vizsgálni. A két molekula szerkezetének analógiája természetesen csupán a klóratom magános elektronpárjának elhanyagolásával tételvezhető fel. Amíg OPF_3 AX_3Y általános képlettel írható le, addig OClF_3 EAX_3Y -nak felel meg, az előbbi torzult tetraéderes és C_{3v} szimmetriájú, az utóbbi bipiramisos és csupán C_s szimmetriájú (7. ábra).

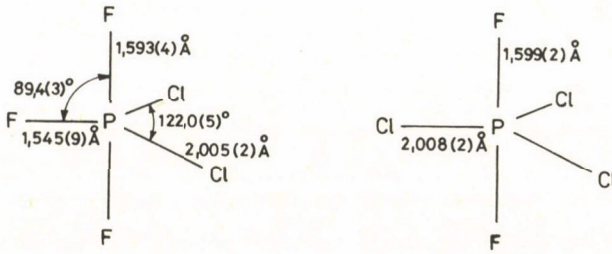
Tekintsünk most olyan példákat, amelyekben csupán ligandum elektronegativitások változnak és nem szerepelnek magános elektronpárok vagy kettős kötések. Ebből a szempontból érdekes a PF_2Cl_3 és PF_3Cl_2 molekula szerkezetének [20] összehasonlítása. A fluórnál kevésbé elektronegatív klór elektronpárja képviseli a nagyobb taszítóerőt a központi foszforatom közvetlen környezetében, ezért a klór ligandumok kerülnek ekvatoriális helyzetbe mindkét szerkezetben. A 8. ábrán látható, hogy a PF_2Cl_3 molekula magasabb szimmetriájú (D_{3h}), mint a PF_3Cl_2 molekula. Ha az utóbbiban a két klóratom foglalná el az axiális helyzetet, akkor ennek a molekulának is D_{3h} lenne a szimmetriája.

A VSEPR modell érvényességére szép példa a metilszubsztituált PF_5 -származékok 9. ábrán látható szerkezete. Emeljünk ki néhányat a szerkezeti jellegzetességek közül:

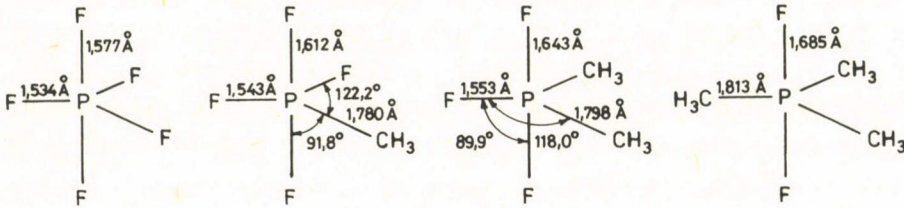
- i A molekulák trigonális bipiramisosak.
- ii A metilcsoportok ekvatoriális helyzetűek.
- iii Az axiális kötések hosszabbak a megfelelő ekvatoriális kötésekénél.



7. ábra. Az OPF_3 és $OClF_3$ molekula szerkezete



8. ábra. A PF_2Cl_3 és PF_3Cl_2 molekula szerkezete

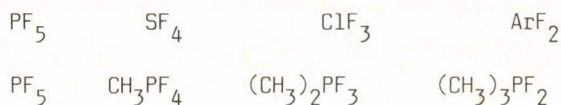


9. ábra. Metilszubsztituált PF_5 -származékok szerkezete

iv A metilcsoportok számának növekedésével a kötések hosszabbá válnak és nő az axiális kötés relatív megnyúlása is az ekvatoriálisához képest.

v A P-F kötések elhajlanak a P-C kötésektől.

Vegyük észre még az alábbi két sorozat analógiáját:



Ezek közül az argondifluorid szerkezetét még nem határozták meg, de kötéshosszát éppen ezen analógia alapján becsülték 1,76 Å-nek [21].

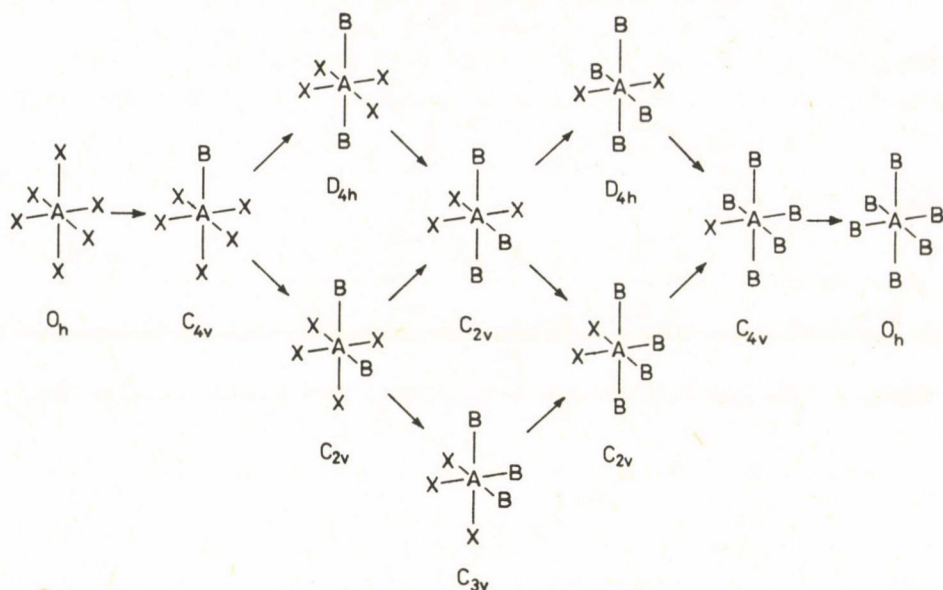
A metilsubstituíált PF_5 -származékokkal kapcsolatban tárgyalásunkban először említettünk példát a VSEPR modell alkalmazására kötéshosszak alakulásának értelmezésére, illetve előrejelzésére. Mindez természetesen ugyanúgy a különféle elektronpár taszítóhatások figyelembevételén alapszik, mint a kötésszögekre vonatkozó megfontolások.

A trifluorometilsubstituíált foszforpentaklorid-származékok [22] ugyancsak szép példa: itt a trifluorometil-csoport a nagyobb elektronegativitású ligandum [23], így az kerül axiális helyzetbe.

V. HAT ÉS TÖBB ELEKTRONPÁR

Az AX_6 molekulában mind a hat elektronpár egyenértékű, a hat ligandum a központi atom körül szabályos oktaéder csúcaiban foglal helyet. A molekula pontcsoportja egyértelműen O_h . Ilyen molekula a kén-hexafluorid, SF_6 . A jódpentafluorid, IF_5 , az EAX_5 általános képlettel írható le, a magános elektronpár az oktaéder hat egyenértékű helyzete közül bármelyikben helyettesítheti az egyik kötőpárt. A kialakuló négyzetes piramisos konfiguráció szimmetriája C_{4v} . Egy második magános elektronpár megjelenésével azonban kevésbé egyértelmű helyzet alakul ki. Azt az elrendeződést kell megkeresni, amelyben a két magános elektronpár egymástól a legtávolabb helyezkedik el: ebből következik például a XeF_4 , azaz E_2XeF_4 molekula D_{4h} szimmetriájú négyzetes síkbeli szerkezete. Az AX_6 molekulából kiinduló, azonos ligandummal történő helyettesítéseket kísérő szimmetriaváltozásokat a 10. ábra illusztrálja [19].

Még bevezetőben említettük az öt-elektronpáros vegyértékhéjjel kapcsolatban, hogy a trigonális bipiramisos elrendeződés csak alig stabilisabb a négyzetes piramisosnál. A hét-elektronpáros vegyértékhéj legelőnyösebb konfigurációját még nehezebb meghatározni, mivel hét pontot sem lehet szabályos poliéderen egyenértékűen elhelyezni és sok (34) nem izomorf hét csúcsú poliéder ismeretes [24], melyek közül több is hasonló energiájú. A jódpentafluorid szerkezetére a VSEPR modellt szimuláló "pontok-a-gömbfelületen" számításokkal négy szerkezeti típust választottak ki, mint legvalószínűbbet (D_{5h} , C_{2v}/C_s , C_{2v} , C_{3v}). Kísérletileg elektrondiffrakcióval [25] sikerült az-



10. ábra. Azonos ligandummal történő fokozatos helyettesítés oktaédes AX₆ molekulában

után a C_2/C_5 modellt igazolni, amit később ab initio molekulapálya-számítások is megerősítettek [26].

A xenon-hexafluoridban a xenon vegyértékhéja szintén hét-elektronpáros. Bár korai molekulapálya-számítások O_h szimmetriájú szerkezetet állapítottak meg [27], Gillespie egyértelműen az O_h szimmetriához képest torzult geometriát jelzett előre a VSEPR modell alapján [28]. A legújabb kísérleti eredmények egyértelműen alátámasztják a torzult szerkezetet, ami természetesen a hat kötőelektronpáron kívül további egy nemkötő pár vegyértékhéjban való jelenlétének következménye.

VI. AZ ALKALMAZHATÓSÁG ÁLTALÁNOSÍTOTT VIZSGÁLATA

A VSEPR modell egy-egy szerkezetre vagy szerkezeti változásokra vonatkozó érvényességének vizsgálatában kezdettől fogva a molekulaalak és a kötésszögek változásaira támaszkodtak. Bár a modell alapfeltételeiben egyértelműen és helyesen szerepel a magános párok fontossága, paradox módon, a magános párok részvételével kialakuló szöveget rendszerint figyelmen kívül hagyják a

modell alkalmazhatósági vizsgálatában. Így történetesen, hogy még a legegyszerűbb molekulák körében is akadtak olyan esetek, amelyek (mint később kiderült, csupán látszólagos) ellentmondásban voltak a VSEPR modell előrejelzésével. Hamarosan bemutatunk ilyen példákat.

Egyébként nagyon is kézenfekvő oka van annak, hogy miért csupán a kötésszögeket szokták vizsgálódás tárgyává tenni. Ezek ugyanis kísérletből közvetlenül meghatározott paraméterek. A nemkötő párok részvételével kialakuló szögek meghatározása nem mindig egyszerű. Vannak esetek, amikor a molekulaszimmetria alapján a kötésszögekből közvetlenül kiszámítható a nemkötő pár részvételével alkotott szög is (röviden a nemkötő pár szöge). Így például az NCl_3 -molekulában az E-N-Cl szöget a Cl-N-Cl szög és a molekula \underline{C}_{3v} szimmetriája egyértelműen meghatározza. Általában \underline{C}_{3v} szimmetriájú AX_3B molekulában, ha a B-A-X szög $\varphi + \pi/2$, az X-A-X szög pedig θ , a két szög között a következő összefüggés áll fenn: $\cos \theta = 1 - (3/2) \cos^2 \varphi$. Másrészt viszont sok esetben a nemkötő párok szögét nem határozza meg a molekulaszimmetria és a kötésszög. Így például az OCl_2 -molekula Cl-O-Cl kötésszögéből és a \underline{C}_{2v} szimmetria ismeretében az E-O-Cl és E-O-E szög még nem határozható meg. Megjegyezzük, hogy mind a kétféle előbb említett szerkezetben az összesen hat szög átlaga mindig az ideális tetraéderez szög.

Hasonlóan, az ötelektronpáros szerkezetek összesen tíz szögének átlaga mindig 108° , függetlenül az éppen kialakuló konfigurációtól. Ez a konfiguráció lehet például trigonális bipiramisos (\underline{D}_{3h} , \underline{C}_{2v} , \underline{C}_s), négyzetes piramisos (\underline{C}_{4v}), vagy éppen pentagonális síkbeli (\underline{D}_{5h}).

Az SF_4 molekulában a magános pár szögeit a kötésszögek és a molekula \underline{C}_{2v} szimmetriája egyértelműen meghatározza. Ugyanez érvényes például a hasonló szerkezetű $\text{SF}_2(\text{CF}_3)_2$ molekulára. Ugyanakkor a kötésszögek és a \underline{C}_s szimmetria ismerete nem elégséges ahhoz, hogy a ClF_3O molekulában a klór vegyértékhéja magános elektronpárjának szögeit meghatározzuk.

A triviális úton nem elérhető magános pár szögeket legkézenfekvőbb kvantumkémiai számításokkal meghatározni. Az elektron-hullámfüggvények kiszámítását megfelelően megválasztott molekulapálya-lokalizációs eljárás követ, és így juthatunk el a nemkötő szögekhez (és természetesen a kötésszögekhez is). A nemkötő elektronpár helyzetét célszerűen a töltéseloszlás súlypontja jelenti.

Még azokban az esetekben is, amikor a nemkötő párok szögei is rendelkezésre állnak, általában figyelmen kívül hagyják őket a VSEPR modell alkalmazhatósági vizsgálatában. A modell lényegéből következik, hogy azok legalább olyan fontosak, mint a kötésszögek. Ezért, mielőtt továbbmennénk, fo-

galmazzuk meg a VSEPR modell általánosított alkalmazhatósági próbáját: a modell érvényességét egy szerkezetre vagy szerkezeti változásokra a vegyérték-héj összes elektronpárja összes szögének vizsgálatával kell megállapítani és nem csupán a kötésszögek vizsgálatával [30]. Az alábbiakban példák illusztrálják ennek fontosságát.

VI. 1. TETRAÉDERES SZERKEZETEK

A VSEPR modell eredeti megfogalmazásában szerepeltek AX_4 , EAX_3 , E_2AX_2 molekulasorozatra vonatkozó megállapítások: "... a CH_4 , NH_3 és H_2O sorozatban a kötésszög a nemkötő párok számának növekedésével csökken" [2]. Ez a megállapítás a szóban forgó molekulákra a korszerű kísérleti adatok szerint ma is helyálló, de nem érvényes általában hasonló sorozatokra [31]. Míg az $AX_4 \rightarrow EAX_3$ átmenetet mindig a kötésszög csökkenése kíséri, az E_2AX_2 molekulában már háromféle kölcsönhatás, $\underline{mp/mp}$, $\underline{mp/kp}$ és $\underline{kp/kp}$ szerepel együtt és a kialakuló konfiguráció a háromféle kölcsönhatás relatív nagyságától függ. Egyszerű ponttöltések-a-gömbfelületen modellel, a magános párt nagyobb, a kötőpárt kisebb töltéssel reprezentálva és feltételezve a vegyérték-héj göbbszimmetriáját, a kísérleti kötésszögeket csak különböző taszítási kitevők alkalmazásával sikerült reprodukálni [32]. Ez a megoldás a modellt éppen egyik legnagyobb erényétől fosztja meg, nevezetesen attól, hogy az eredmények legyenek függetlenek a taszítási kitevő értékétől.

Ezekben a tetraéderes rendszerekben a VSEPR modell általánosított érvényességi vizsgálatához mindig szükség van a nemkötő párok szögére is. A szóban forgó molekulák izoelektronos sorozatainak általános képlete $E_{4-k}AX_k$, ahol $k = 4, 3, 2, 1, 0$, így például a legegyszerűbb teljes sorozat CH_4 , $\bar{N}H_3$, OH_2 , FH , Ne . Az ab initio számításokból [10, 15] és a megfelelő molekulapályalakulási lokalizáció nyomán [35] kapott kötésszögek és a nemkötő párok szögei a 2. táblázatban találhatóak. Az NCl_3 [33] és az OCl_2 [34] kötésszöge kivételével a következetesség érdekében a 2. táblázatban megadott összes szög számítási eredmény, még akkor is, ha kísérleti adatok is rendelkezésre állnak. Megjegyezzük, hogy az utóbbi esetekben a számított és mért adatok kiváló összhangban találhatóak [10].

Vizsgáljuk most meg a (2) egyenlőtlenséget

$$\underline{mp/mp} > \underline{mp/kp} > \underline{kp/kp} \quad (2)$$

részletesebben, a 2. táblázat adatainak tükrében és abból a szempontból is,

2. táblázat

Az $E_{4-k}AX_k$ izoelektronos sorozatok molekuláinak szögei
 (E magános elektronpár, A központi atom, X ligandum, $k = 4, 3, 2, 1$ vagy 0)
 főleg ab initio számításokból [10, 15]

Szögek	Molekulák				
	E_0AX_4	EAX_3	E_2AX_2	E_3AX	E_4A
	CH_4^a	NH_3	OH_2	FH	Ne^a
HAH	109,5	105,4	104,9	—	—
EAH	—	113,3	108,2	103,4	—
EAE	—	—	118,5	114,8	109,5
	CF_4^a	NF_3	OF_2	FF	Ne^a
FAF	109,5	102,4	102,0	—	—
EAF	—	115,9	104,3	100,1	—
EAE	—	—	133,8	117,0	109,5
	CCl_4^a	NCI_3^b	$OC1_2^b$	FC1	Ne^a
CIAC1	109,5	107,1	110,9	—	—
EAC1	—	111,7	103,9	101,2	—
EAE	—	—	130,0	116,3	109,5
	SiH_4^a	PH_3	SH_2	ClH	Ar^a
HAH	109,5	94,0	93,6	—	—
EAH	—	122,4	107,8	103,4	—
EAE	—	—	126,9	114,8	109,5
	SiF_4^a	PF_3	SF_2	ClF	Ar^a
FAF	109,5	96,9	98,1	—	—
EAF	—	120,2	104,3	101,6	—
EAE	—	—	135,8	116,1	109,5

$^a_{T_d}$ szimmetriából; b kísérleti kötésszög.

3. táblázat

Szöghatárok az $E_{4-k}AX_k$ molekulákban a VSEPR modell szerint^a

AX_4	EAX_3	E_2AX_2	E_3AX	E_4A
$XAX = \xi$	$XAX < \xi$ $EAX > \xi$	$XAX < EAE$? $EAE > XAX$	$\pi/2 < EAX < \xi$ $\xi < EAE < 2\pi/3$	ξ

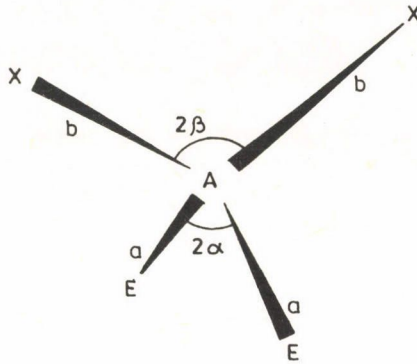
$$^a \xi = 2 \arcsin [(2/3)^{1/2}]$$

hogy milyen általános következtetéseket vonhatunk le a kötőszögek alakulására vonatkozóan [15].

Az (2) egyenlőtlenség jobb oldala egyértelműen alkalmazható minden $AX_4 \rightarrow AX_3$ átmenetre, és az X-A-X és E-A-X szögére vonatkozó általános megállapítás megtalálható a 3. táblázatban. Hasonló módon az E_4A rendszer egyik magános párjának kötőpárral történő helyettesítésére egyértelműen vonatkozik a (2) egyenlőtlenség bal oldala. Az AX, azaz E_3AX molekula E-A-E és E-A-X szögére vonatkozó általános megállapításokat is a 3. táblázat foglalja össze.

Mint már láttuk, az AX_4 molekula két kötő párjának két nemkötő párral történő helyettesítése bonyolultabb helyzetet eredményez az AX_2 , azaz E_2AX_2 molekulában. Azt is láttuk, hogy gömbszimmetrikus vegyértékháj és a kétféle elektronpárra különböző töltés feltételezésével a szerkezeti változások leírhatók, de az eredmények függenek az alkalmazott taszítási kitevő értékétől [32]. Minden arra utal, hogy itt a ponttöltések-a-gömbfelületen modell alkalmazási határaiba ütközünk, ami viszont még nem szükségképpen jelenti a VSEPR modell alkalmazási határait.

A VSEPR modell eredeti megfogalmazásában [2] is szerepel az a feltételezés, hogy a magános elektronpár közelebb helyezkedik el a központi atom törzséhez, mint a kötőelektronpár. Jellemezzük az AX_2 molekulát a 11. ábrán feltüntetett paraméterekkel. Ha az egyszerűség kedvéért feltételezzük, hogy a nemkötő és kötő párok azonos töltést képviselnek (ϵ), akkor a kölcsönhatási energiát, V , tetszőleges n taszítási kitevő alkalmazásával a következőképpen írhatjuk fel:



11. ábra. E_2AX_2 molekula paraméterei

$$\begin{aligned} \frac{V}{\epsilon^2} &= \frac{V(\text{mp}/\text{mp})}{\epsilon^2} + \frac{V(\text{kp}/\text{kp})}{\epsilon^2} + 4\frac{V(\text{mp}/\text{kp})}{\epsilon^2} = \\ &= (2\underline{a}\sin\underline{\alpha})^{-n} + (2\underline{b}\sin\underline{\beta})^{-n} + 4(\underline{a}^2 + \underline{b}^2 + 2\underline{a}\underline{b}\cos\underline{\alpha}\cos\underline{\beta})^{-\frac{n}{2}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Ez a kifejezés összhangban van a kölcsönhatási energia (1) alakjával és Gillespie [2] eredeti elképzelésével, amely szerint a kölcsönhatási erő r^{-n} -nel arányos, ahol $n \geq 2$ és az alsó határ a Coulomb-törvénynek felel meg. Hangsúlyozni kell azonban, hogy az elektronpár taszítások minden korszerű elképzelés szerint [36, 37] jóval erősebbek az egyszerű Coulomb-féle elektrosztatikus kölcsönhatásoknál és ezért lényeges, hogy megállapításaink tetszőleges n -re vonatkozzanak.

Az egyensúlyi geometriára történő relaxálódás megköveteli, hogy a (4) kifejezés α és β szerinti első deriváltja eltűnjön:

$$\frac{\partial V}{\partial \alpha} = 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial V}{\partial \beta} = 0. \quad (5)$$

Mindez bonyolult kifejezéseket eredményez, amelyekben \underline{a} , \underline{b} , α és β a hatodik hatványon szerepel, de tárgyalásunk szempontjából igazán a $\kappa = \underline{a}/\underline{b}$ aránynak van jelentősége, amelyet az előbbiekből a következő kifejezés szerint kaphatunk meg:

$$\kappa^n = \frac{\cos^2 \alpha (\sin \beta)^{n+2}}{\cos^2 \beta (\sin \alpha)^{n+2}}. \quad (6)$$

Mivel pedig kiindulási pontként feltételezhetjük, hogy a nemkötő pár közelebb van az atomtörzshöz, mint a kötőpár,

$$\kappa = \frac{a}{b} < 1 \quad (7)$$

és ennek megfelelően α és β között a kémiaailag érdekes tartományban,

$$\pi/2 > \alpha, \beta > \pi/4 \quad (8)$$

fennáll az $\alpha > \beta$ egyenlőtlenség.

A (4), valamint (6)–(8) összefüggés felhasználásával azután felírhatjuk a következőt:

$$\frac{V(kp/kp)}{V(mp/mp)} = \kappa^n \left(\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\right)^n = \left(\frac{\cos\alpha\sin\beta}{\sin\alpha\cos\beta}\right)^2 < 1, \quad (9)$$

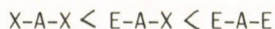
ami a (2) kifejezés nyelvén az $\frac{mp}{mp} > \frac{kp}{kp}$ egyenlőtlenségnek felel meg. A (9) kifejezéshez hasonlóan vezethetjük le a következő kettőt is:

$$\frac{V(mp/mp)}{V(mp/kp)} = (2\sin\alpha)^{-n} (1 + \kappa^{-2} + 2\kappa^{-1} \cos\alpha \cos\beta)^{\frac{n}{2}} \quad (10)$$

és

$$\frac{V(kp/kp)}{V(mp/kp)} = (2\sin\beta)^{-n} (1 + \kappa^2 + 2\kappa \cos\alpha \cos\beta)^{\frac{n}{2}}. \quad (11)$$

Ezek az összefüggések felhasználhatók elektronpár-taszítások relatív erősségének megállapítására, feltéve, hogy az α és β szög ismert. Mindezek az összehasonlítások azonban mindig csak a (2) kifejezés egyik vagy másik részére vonatkoznak, de nem a teljes (2) kifejezésre. Éppen ezért nem következtethetünk egyértelműen az AX_2 molekulák X-A-X kötőszögének nagyságára, de még az ideális tetraéderes szöghöz viszonyított megváltozására sem. Azt is észre kell vennünk, hogy az előbbieknél megfelelően a VSEPR modell alapelvei nem adnak információt az E_2AX_2 molekula mindhárom szögének összefüggésére. A teljes (3) kifejezés, amely szerint



csupán intuíción és nem a VSEPR alapelvekből történő levezetésen alapszik. Mindamelllett érdekes, hogy a 2. táblázatban szereplő E_2AX_2 molekulák közül OH_2 , OF_2 , SH_2 és SF_2 -re a (3) kifejezés teljességgel fennáll. Az OCl_2 mole-

kulára azonban csupán $X-A-X < E-A-E$, valamint $E-A-X < E-A-E$ érvényes, viszont az $X-A-X < E-A-X$ egyenlőtlenség nem áll fenn; a kötésszög nagyobb az $E-O-Cl$ szögnél. Fontos megjegyezni azonban, hogy az $X-A-X < E-A-E$ kapcsolat az, amely következik a VSEPR modell $\frac{a}{b} < 1$ egyenlőtlenséggel kifejezett posztulátumból, és ez az összes 2. táblázatban szereplő E_2AX_2 molekulára teljesül. A (10) és (11) kifejezés alkalmazása szerint $\frac{mp}{mp} > \frac{mp}{kp}$ és $\frac{kp}{kp} < \frac{mp}{kp}$, és ez a 2. táblázat minden molekulájára teljesül, köztük megint csak az OCl_2 molekulára is. A VSEPR modellből tehát sok minden következik, de az nem, hogy az $X-A-X$ kötésszög kisebb, mint az $E-A-X$ szög E_2AX_2 molekulákban, bár az esetek többségében valóban ez figyelhető meg.

Azon túlmenően, hogy az OCl_2 szerkezet nincs ellentmondásban a VSEPR modellel, érdemes elgondolkozni a viszonylag nagy $Cl-O-Cl$ kötésszög eredetén. A klór-klór kölcsönhatások valószínűleg fontosak ebben a szerkezetben, amit jelez a viszonylag kis klór...klór távolság, 2,79 Å, vagyis még ilyen nagy kötésszög mellett is elég közel kerül a két klóratom. A kötésben nem lévő, egymástól egy harmadik atommal elválasztott atomok közötti kölcsönhatásokat tanulmányozva posztuláltak ún. 1,3-nemkötő rádiuszokat, amelyeket intramolekuláris van der Waals rádiuszoknak is szoktak nevezni [38]. Ezek az 1,3-rádiuszok rendszerint a legkisebb intramolekuláris távolságokból származnak. A klór 1,3-rádiuszát 1,44 Å-nek posztulálták a tapasztalatok alapján, amelyeknek kétszeresénél az OCl_2 $Cl...Cl$ távolsága jóval kisebb. Az OCl_2 -vel összehasonlítva a szén-tetraklorid- és a nitrogén-triklorid molekulában a kisebb kötésszög mellett is nagyobb a $Cl...Cl$ távolság, 2,88, illetve 2,83 Å, és még nagyobb a $Cl...Cl$ távolság az SCl_2 -molekulában, 3,15 Å, mindössze $102,8^\circ$ -os kötésszög mellett [39].

A 2. táblázat segítségével hasonlítsuk még össze az SF_2 és SH_2 molekula szögeit. Ha csupán a kötésszögeket tekintjük, azok különbsége ellenkező előjelű ahhoz képest, amit a ligandum elektronegativitások alapján várhatnánk. Egy ilyen szerkezetben azonban éppen a kötőelektronpárok kölcsönhatása a legkevésbé jelentős és figyelembe kell venni a magános elektronpárok szögeit is. Példánkban szereplő mindkét molekulában fennáll a szögek következő összefüggése: $E-S-E > E-S-X > X-S-X$. Az elektronegativitási hatás szempontjából különösen fontos, hogy $E-S-H > E-S-F$. Mivel pedig mindkét molekulában négy $\frac{mp}{kp}$ kölcsönhatás van és ezek mindegyike erősebb, mint az egyetlen $\frac{kp}{kp}$ kölcsönhatás, nyilvánvaló, hogy a modell érvényességének megállapításában az $E-S-X$ szögek fontosabbak, mint maguk a kötésszögek.

VI.2. ÁTLAGSZÖGEK MINT AZ ÁLTALÁNOS TÉRIGÉNY KIFEJEZŐI

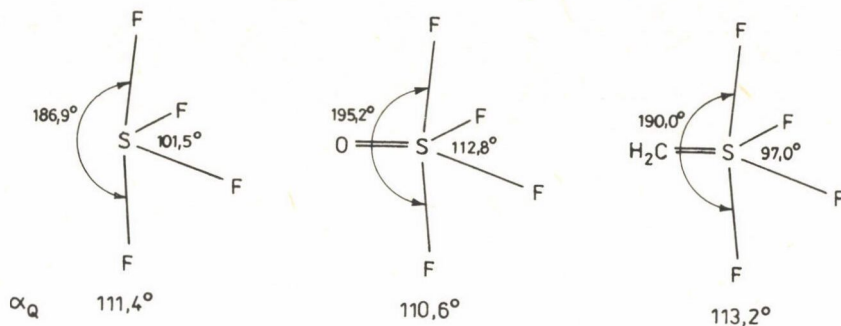
Egy kötőpár vagy magános pár vegyértékhéjbeli általános térigényét célszerű a részvételével alkotott szögek átlagával kifejezni. A tetraéderes elektronpár konfigurációban a kötő vagy nemkötő elektronpár részvételével kialakított három szög számtani közepe a hármas átlagszög [10], míg a trigonális bipiramisos elektronpár konfigurációban a jellemző a négyes átlagszög [40].

A hármas és négyes átlagszögek egy-egy kötéstípusra karakterisztikusak, nagy vegyületsorozatokban állandóak és változásaik jól tükrözik a VSEPR hatásokat. Néhány hármas átlagszög (ab initio számításokból [10]), kisebb vegyületsorokra átlagolva:

O-H	107 ^o	N-H	108 ^o
O-F	104 ^o	N-F	107 ^o
O-E	113 ^o	N-E	114 ^o
S-H	103—104 ^o	P-H	103—104 ^o
S-F	102 ^o	P-F	105 ^o
S=O	113—114 ^o	P-E	121 ^o
S-E	114—115 ^o		

Az SF₄ és SF₂(CF₃)₂ molekulageometriájának összehasonlítása csak a kötésszögek figyelembevételével ugyancsak a VSEPR modellel való (látszólagos) ellentmondásra utalt. A magános elektronpár szögeit is tekintve azonban ez a molekulapár éppen a modell alkalmazhatóságára kiváló példa [30, 41]. A magános elektronpár négyes átlagszöge a két molekulában csak kissé tér el egymástól, de az eltérés iránya teljes összhangban van a modellel a magános és kötőpárok taszításának relatív erősségét és a ligandum-elektronegativitásokat tekintve.

Érdekes a magános elektronpár és kettős kötések négyes átlagszögét összehasonlítani további trigonális bipiramisos rendszerekben [19]. A 12. ábra tanúsága szerint, míg az ekvatoriális kötésszög igen változó, a négyes átlagszög meglehetősen állandó. Az, hogy ez a szög valamivel nagyobb az SF₄-ben, mint az OSF₄-ben [42], utal arra, hogy a magános elektronpár valamelyest nagyobb taszítóhatású, mint az S=O kettős kötés. Az a tény pedig, hogy a kén-szén kapcsolat négyes átlagszöge a H₂CSF₄ molekulában [43] nagyobb, mint a magános pár átlagszöge, összhangban van azzal az elképzeléssel, amely szerint itt inkább 1-nél nagyobb π-kötésrendről mint tisztán kettős kötésről van szó. A metilén-kén-tetrafluorid CS kötése, 1,55 ± 0,02 Å [43], a leg-
rövidebb kén-szén kötések közé tartozik [44].



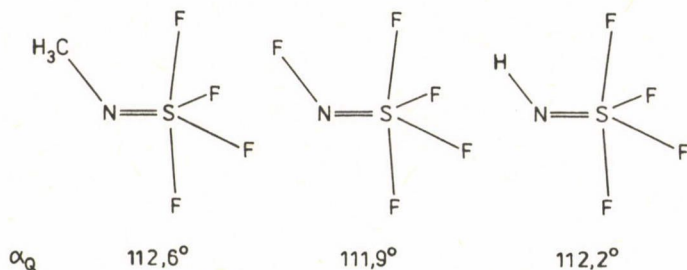
12. ábra. Kötésszögek és négyes átlagszögek az SF_4 , OSF_4 és H_2CSF_4 molekulában

Még az olyan $\text{XN}=\text{SF}_4$ származékokban is, amelyekben az X ligandum axiális orientációja erősen torzítja a molekulaszimmetriát, az $\text{N}=\text{S}$ kettős kötés megtartja a 112° körüli jellegzetes négyes átlagszöveget [19]. Ezeket a 13. ábrán mutatjuk be.

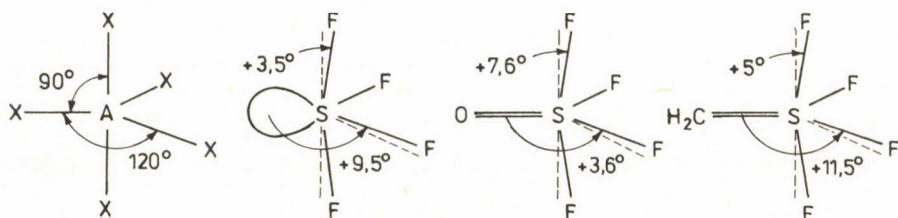
VI.3. IRÁNYÍTOTT TASZÍTÓHATÁSOK

A QSf_4 molekulákban a Q-val jelzett magános pár vagy kötés bizonyos irányított taszítóhatását figyelték meg [45]. A 14. ábra bemutatja az AX_5 trigonális bipiramisos konfiguráció "ideális" kötésszögeit és az ezektől való eltéréseket az SF_4 , OSF_4 és H_2CSF_4 molekulában. A magános elektronpárra hengersizimetriát feltételezve ezek az eltérések arra utalnak, hogy a taszítás erőssége a különböző irányokban különböző lehet. Mind a magános pár, mind pedig a kén-szén kötés szögeinek eltérése az ideálistól azt jelzi, hogy az ekvatoriális irány "puhább", az axiális irány pedig "keményebb". Ugyanakkor az oxigén-kén kötés szögei szerint ebben az esetben az axiális irányú változás preferált.

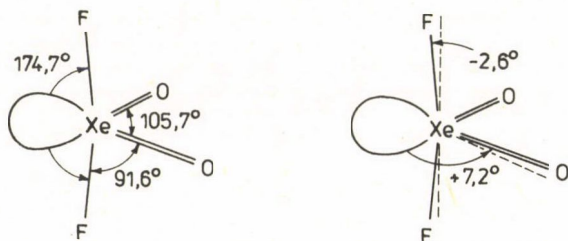
Az irányított hatások fontosságát jól illusztrálja a xenon-oxifluorid, XeO_2F_2 szerkezete [19]. A molekula geometriája kristályos fázisú neutron-diffrakciós vizsgálatból ismert [46], EAX_4 típusú, a magános pár és a két kettős kötés az ekvatoriális síkban található (15. ábra) teljes összhangban a VSEPR modellel. Az OXeO kötésszög jóval kisebb, mint 120° , bár két kettős kötés fogja közre. Nyilvánvaló, hogy az ekvatoriális síkban a magános pár és



13. ábra. $XNSF_4$ molekulák konfigurációja és az N=S kötés négyes átlagszöge a trigonális bipiramisos szerkezetében



14. ábra. A trigonális bipiramisos konfiguráció "ideális" kötésszögei és az eltérések egyes szerkezetekben



15. ábra. A XeO_2F_2 molekula szerkezete és a szögek eltérése az "ideálistól"

a xenon-oxigén kötés közötti erős kölcsönhatások határozzák meg a szögeket. Ennek fényében viszont első látásra meglepő, hogy az axiális Xe-F kötések a magános pár felé hajlanak és nem attól el. A magyarázatot az Xe=O kötés ta-

szító hatásának irányítottóságában kereshetjük, összhangban azzal is, hogy OXe0 olyan kicsi.

ÖSSZEFOGLALÁS

A VSEPR modell napjainkban nemcsak a szerkezetkutatásban nyert általános alkalmazást, hanem fontos részét képezi az egyetemi, sőt középiskolás oktatásnak is. Jelen összefoglalás áttekintést nyújt a VSEPR modellről az alaposztulátumból kiindulva és bemutatja — részben saját kutatásokra építve — a modell sztereokémiai alkalmazhatóságának széles spektrumát.

SUMMARY

The VSEPR model is not only a research tool for molecular structure determination but has been used extensively in teaching. The present review surveys a broad spectrum of the applications of the model, including the authors' own results.

IRODALOM

1. Lewis, G. N.: J. Am.Chem. Soc. 38, 762 (1916).
2. Gillespie, R. J.: Molecular Geometry, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1972.
3. Ld. pl. Masterton, W. L., Slowinski, E. J., Stanitski, C. L.: Chemical Principles, Sixth Edition, Saunders, College Publ., Philadelphia, etc., 1985; Davis, R. E., Gailey, K. D., Whitten, K. W.: Principles of Chemistry, Saunders, College Publ., Philadelphia, etc., 1984.
4. Hoffmann, R.: Foreword in Vilkov, L. V., Mastryukov, V. S., Sadova, N. I.: Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules, MIR Publishers, Moscow, 1983.
5. Csákvári, B.: Szervetlen vegyületek molekulageometriája a vegyértékelektronpár-taszítási elmélet alapján. A kémia újabb eredményei 30. kötet (szerkesztő: Csákvári B.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976.
6. Hargittai, I., Chamberland, B.: Comp. Math. Appl. 12B, 1021 (1986).
7. Sidgwick, N. V., Powell, H. M.: Proc. Roy. Soc. London Ser. A 176, 153 (1940).
8. Gillespie, R. J., Nyholm, R. S.: Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957).
9. Gillespie, R. J.: Current Contents PC & ES 24, 14 (1984).
10. Schmiedekamp, A., Cruickshank, D. W. J., Skaarup, S., Pulay, P., Hargittai, I., Boggs, J. E.: J. Am. Chem. Soc. 101, 2002 (1979).

11. Bartell, L. S.: Kém. Közl. 43, 497 (1975).
12. Bartell, L. S.: Croatica Chem. Acta 57, 927 (1984).
13. Bartell, L. S., Barshad, Y. Z.: J. Am. Chem. Soc. 106, 7700 (1984).
14. Bader, R. F., MacDougall, P. J., Lau, C. D. H.: J. Am. Chem. Soc. 106, 1954 (1984).
15. Scharfenberg, P., Harsányi, L., Hargittai, I.: előkészületben.
16. Lindner, P., Lunell, S.: Chem. Scripta 24, 105 (1984).
17. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series), Vol. 7: Structure Data of Free Polyatomic Molecules. Eds.: Hellwege, K.-H., Hellwege, A. M., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1976.
18. Brunvoll, J., Exner, O., Hargittai, I.: J. Mol. Struct. 73, 99 (1981).
19. Hargittai, I., Hargittai, M.: Symmetry through the eyes of a chemist, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986.
20. French, R. J., Hedberg, K., Shreeve, J. M.: Tenth Austin Symposium on Molecular Structure, Abstracts, p. 51, Austin, TX, 1984.
21. Yow, H., Bartell, L. S.: J. Mol. Struct. 15, 209 (1973).
22. Oberhammer, H., Grobe, J., Le Van, D.: Inorg. Chem. 21, 275 (1982); ez a dolgozat közli a $PCl_2(CF_3)_3$ szerkezetét, valamint a sorozat többi tagjára vonatkozó hivatkozások is megtalálhatók benne.
23. Hargittai, I.: Z. Naturforsch. 34a, 755 (1979).
24. Hoffmann, R., Beier, B. F., Muettterties, E. L., Rossi, A.: Inorg. Chem. 16, 511 (1977).
25. Adams, W. J., Thompson, H. B., Bartell, L. S.: J. Chem. Phys. 53, 4040 (1970).
26. Bartell, L. S., Rothman, M. J., Gavezzotti, A.: J. Chem. Phys. 76, 4136 (1982).
27. Lohr, L. L., Lipscomb, W. N.: In Noble Gas Compounds, Ed.: Hyman, H. H., University of Chicago Press, Chicago, 1963 (p. 347).
28. Gillespie, R. J.: In Noble Gas Compounds, Ed.: Hyman, H. H., University of Chicago Press, Chicago, 1963 (p. 333).
29. Hedberg, K.: személyes közlés.
30. Hargittai, I.: Inorg. Chem. 21, 4334 (1982).
31. Hargittai, I.: Természet Világa 104, 78 (1973).
32. Hargittai, I., Baranyi, A.: Acta Chim. Hung. 93, 279 (1977).
33. Cazzoli, G., Favero, P. G., Dal Borgo, A.: J. Mol. Spectr. 50, 82 (1974); Bürgi, H. B., Stedman, D., Bartell, L. S.: J. Mol. Struct. 10, 31 (1971).
34. Nakata, M., Yamamoto, S., Fukuyama, T., Kuchitsu, K.: J. Mol. Struct. 100, 143 (1983).
35. Boxs, S. F.: In Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State, Ed.: Löwdin, P. O., Academic Press, New York, 1966.
36. Hellmann, H.: Einführung in die Quantumchemie, Franz Deuticke, Leipzig, 1937.

37. Feynman, R. P.: Phys. Rev. 56, 340 (1939).
38. Bartell, L. S.: J. Chem. Phys. 32, 827 (1960); Glidewell, C.: Inorg. Chim. Acta 20, 113 (1976).
39. Murray, J. T., Williams, Q., Weatherly, T. L.: Bull. Am. Phys. Soc. 17. 575A (1972).
40. Hargittai, I.: J. Mol. Struct. 56, 301 (1979).
41. Hargittai, I.: Kém. Közl. 59, 217 (1983).
42. Hedberg, L., Hedberg, K.: J. Phys. Chem. 86, 598 (1982).
43. Oberhammer, H., Boggs, J. E.: J. Mol. Struct. 56, 107 (1979).
44. Hargittai, I.: In Organic Sulfur Chemistry. Eds: Bernardi, F., Csizmadia, I. G., Mangini, A., Elsevier, Amsterdam, 1985.
45. Christe, K. O., Oberhammer, H.: Inorg. Chem. 20, 297 (1981).
46. Peterson, S. W., Willett, R. D., Huston, J. L.: J. Chem. Phys. 59, 453 (1973).

CONTENTS

SESSION OF THE DEPARTMENT OF THE CHEMICAL SCIENCES ON THE GENERAL ASSEMBLY OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, 1985

<u>Beck, M.</u> : Report on the activity of the department, 1980—85.....	1
--------------------------------------------------------------------------	---

INVITED CONTRIBUTIONS

<u>Márta, F.</u> : The judgement of chemistry in the society	14
<u>Pungor, E.</u> : Problems of innovation in Hungary	20
<u>Kisfaludy, L.</u> : Some questions of the relationship between the academy and pharmaceutical industry	24
<u>Tóth, J.</u> : Problems in the qualification of scientific activity	26

LECTURES

<u>Christmann, K.</u> : Model bimetallic catalysts: their preparation, charac- terization and the adsorption of carbon monoxide and hydrogen ...	31
<u>Frolov, Yu. L., Gavrilova, G. A., Chipanina, N. N., Gubanova, L. J., Voronkov, M. G.</u> : Investigation of the nature of Si ← O intramo- lecular coordinative bonds in organic fluorosilanes	51
<u>Fráter, Gy.</u> : Control of stereochemistry on vicinal carbon centers: synthesis of macrolide synthons	65
<u>Bunker, Ph. R.</u> : The photodetachment spectrum of CH ₂ ⁻	75
<u>Hardy, R. M., Davis, B. H.</u> : Alkane dehydrocyclization and alkylcyclo- pentane conversions at 13.8 bar (200 psi) with Pt-Al ₂ O ₃ catalysts.	105
<u>Röper, M., Hammerich, R., Keim, W.</u> : Fischer-Tropsch synthesis by ami- ne modified silica supported cobalt-iron clusters	119
<u>De Kepper, D.</u> : Bistability and undamped oscillation in liquid phase systems	135
<u>V. Tóth, M. Fahrenholz, F., Crause, P., Boer, R.</u> : Photoaffinity desig- nation of V ₂ -type vasopressin receptor	159

<u>Shastri, A. G., Schwank, J.:</u> Characterization of bimetallic catalyst by gas-titration and analytical electronmicroscopy	169
<u>Inzelt, Gy., Chambers, J. O., Day, R. W., Kinstle, J. F.:</u> Tetracyanide- quinodimethane polymer film electrode	175

REVIEWS

<u>Csizmadia, I.:</u> Quantum chemistry of organic molecules	199
<u>Hendrickson, J. B., Toczko, A. G.:</u> Systematic synthesis design by com- puter	249
<u>Hargittai, I., Csákvári, B.:</u> The VSEPR model in progress	263

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat főigazgatója

Műszaki szerkesztő: Sándor István

Terjedelem: 25,55 (A/5) ív

87.16965 Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat, Budapest

Felelős vezető: Hazai György

СОДЕРЖАНИЕ

Открытое заседание Отделения химических наук в рамках Общего Собрания АН Венгрии 1985-ого года

М. Бек: Отчет о деятельности Отделения химических наук в периоде 1980—1985 гг. 1

Попрошенные выступить:

Ф. Марта: Общественное суждение химии 14

Э. Пунгор: Вопросы инновации в Венгрии 20

Л. Кишфалуди: О некоторых вопросах связи между Академией и фармацевтической промышленностью 24

Я. Тот: Проблемы в аттестации научной деятельности 26

Доклады

К. Христманн: Модельные катализаторы из двух металлов: их приготовление, характеристика, и адсорбция окиси углерода и водорода, протекающая на них 31

Ю. Л. Фролов, Г. А. Гаврилова, Н. Н. Чипанина, Л. И. Губанова, М. Г. Воронков: Исследование характера внутримолекулярных координационных связей Si ← O в органических флуоросиланах 51

Дь. Фратер: Контроль стереохимии на смежных углеродных атомах: получение строительных элементов синтетических макролидов 65

Ф. Р. Бункер: Фотоэлектронный спектр радикал-иона CH_2 75

Р. Х. Харди, Б. Х. Девис: Дегидроциклизация алкана и конверсия алкил-циклопентана на катализаторах из Pt—Al₂O₃ при давлении 13,8 бар 105

М. Рэпер, Р. Хеммерих, В. Кейм: Синтез Фишера—Тропша с кластерами кобальта и железа с применением носителя из динаса, видоизмененного амином 119

Р. Де Кенпер: Бистабильность и незатухающая осцилляция в жидкофазных системах 135

В. М. Тот, Ф. Фаренгольц, П. Краузе, Р. Боер: Обозначение рецепторной фотоаффинности вазопресина типа V₂ 159

А. Г. Шастри, Й. Шванк: Характеристика катализатора из двух металлов с помощью газового титрования и аналитической электронной микроскопии 169

Дь. Инзельт, Й. О. Чемберс, Р. В. Дей, Й. Ф. Кинстле: Электрод на основе тетрацианхинодиметановой полимерной пленки 175

Обзоры

И. Чизмадиа: Квантовая химия органических молекул 199

Й. Б. Хендриксон, А. Г. Тоуко: Систематическое планирование синтеза с помощью компьютера 249

И. Харгиттаи, Б. Чаквари: Модель VSEPR в развитии 263

TARTALOMJEGYZÉK

<i>A Kémiai Tudományok Osztályának nyilvános ülése az MTA 1985. évi közgyűlése keretében</i>	
<i>Beck M.: Beszámoló a Kémiai Tudományok Osztályának működéséről (1980—1985)</i>	1
Felkért hozzászólók:	
<i>Márta F.: A kémia társadalmi megítélése</i>	14
<i>Pungor E.: Az innováció kérdése Magyarországon</i>	20
<i>Kisfaludy L.: Az akadémia és a gyógyszeripar kapcsolatának néhány kérdéséről</i>	24
<i>Tóth J.: Problémák a tudományos munka minősítésében</i>	26
Előadások	
<i>Christmann, K.: Modell kétfémes katalizátorok: készítésük, jellemzésük, valamint a rajtuk lejátszódó szén-monoxid- és hidrogén-adszorpció</i>	31
<i>Frolov, Ju. L., Gavrilova, G. A., Csipanyina, N. N., Gubanova, L. T., Voronkov, M. G.: Si ← O intramolekuláris koordinációs kötések természetének vizsgálata szerves fluoroszilánokban</i>	51
<i>Fráter Gy.: A sztereokémia ellenőrzése vicinális szénatomokon: szintetikus makrolidok építőköveinek előállítása</i>	65
<i>Bunker, Ph. R.: A CH₂ gyökion fotoelektron spektruma</i>	75
<i>Hardy, R. H., Davis, B. H.: Alkán dehidrociklizáció és alkil-ciklopentán konverzió 13,8 bar (200 psi) nyomáson Pt—Al₂O₃ katalizátorokon</i>	105
<i>Röper, M., Hemmerich, R., Keim, W.: Fischer—Tropsch szintézis aminnal módosított szilika hordozós kobalt-vas klaszterekkel</i>	119
<i>De Kepper, P.: Bistabilitás és csillapítatlan oszcilláció folyadékfázisú rendszerekben</i>	135
<i>V. Tóth Mihály, Fahrenheitz, F., Crause, P., Boer, R.: V₂-Típusú vazopreszin receptor fotoafinitás jelölése</i>	159
<i>Shastri, A. G., Schwank, J.: Kétfémes katalizátor jellemzése gáztisztítással és analitikai elektronmikroszkópiával</i>	169
<i>Inzelt, Gy., Chambers, J. Q., Day, R. W., Kinstle, J. F.: A tetracián-kinodimetán polimerfilm-elektrod</i>	175
Összefoglaló értekezések	
<i>Csizmadia I.: Szerves molekulák kvantumkémiaja</i>	199
<i>Hendrickson, J. B., Toczeko, A., G.: Szisztematikus szintézisstervezés komputerrel</i>	249
<i>Hargittai I., Csákvári B.: A VSEPR modell fejlődésben</i>	263