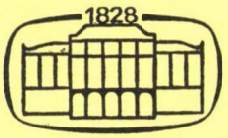
307243
73
1991



Kémiai Közlemények

73 kötet 1

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1991

KEKOAS 73 (1) 1—125 (1991)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

73. KÖTET 1. SZÁM

Főszerkesztő:
MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:
BLICKLE TIBOR, GÖRÖG SÁNDOR, HARGITTAI ISTVÁN,
HOLLÓ JÁNOS, NAGY LAJOS GYÖRGY, PUNGOR ERNŐ,
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 témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 1669-888/1605.

A kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 200 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

INFRAVÖRÖS SOKFOTONOS LÉZER-KÉMIA: DINAMIKAI ALAPELVEK ÉS A KÉMIAI FELHASZNÁLÁS LEHETŐSÉGEI

JEFFREY I. STEINFELD

(Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA)

Érkezett: 1989. december 15-én

Bevezetés

Ismert dolog, hogy az egykori alkémikusok — amellett, hogy összegyűjtötték azt a gyakorlati ismerethalmazt, amely később a kémiai tudomány alapjául szolgált /1/ — tudományukban csodálatos gyógymódok, határtalan gazdagság és kifogyhatatlan energiaforrások lehetőségét vélték felismerni. Korunk "lézer-alkémiájával" kapcsolatban kicsit hasonló a helyzet /2/. Igaz ugyan, hogy a lézer-indukált kémiai reakciók rendszeres tanulmányozása valóban elvezetett a lézer—molekula kölcsönhatások és az intramolekuláris dinamika eddiginél jóval alaposabb megértéséhez, de az ilyen reakciók gyakorlati alkalmzásai eddig viszonylag kis számú, speciális területre korlátozódtak.

Egy, a szokványos fotokémiától drasztikusan eltérő, lézer-indukált folyamat az a molekula-disszociáció, amelyet számos kisenergiájú, de nagy intenzitású infravörös foton abszorpciója vált ki. Noha az SiF_4 (szilíciumtetrafluorid) molekulára vonatkozóan ezt a jelenséget már korábban is felismerni vélték /3/, a kémikusok és a közvélemény figyelmét és érdeklődését valójában a kén-hexafluorid (SF_6) izotópszelektív IRMPD folyamatainak szovjet /4/ és amerikai /5/ laboratóriumokból bejelentett kutatásai ragadták meg. E korai felismeréseket követően többen is tárgyalták már a sokfotonos infravörös disszociáció jelenségét /6--9/. Most tehát itt az ideje, hogy az infravörös többfotonos abszorpció, gerjesztés és disszociáció folyamataira nézve két alapkérdést tegyünk fel:

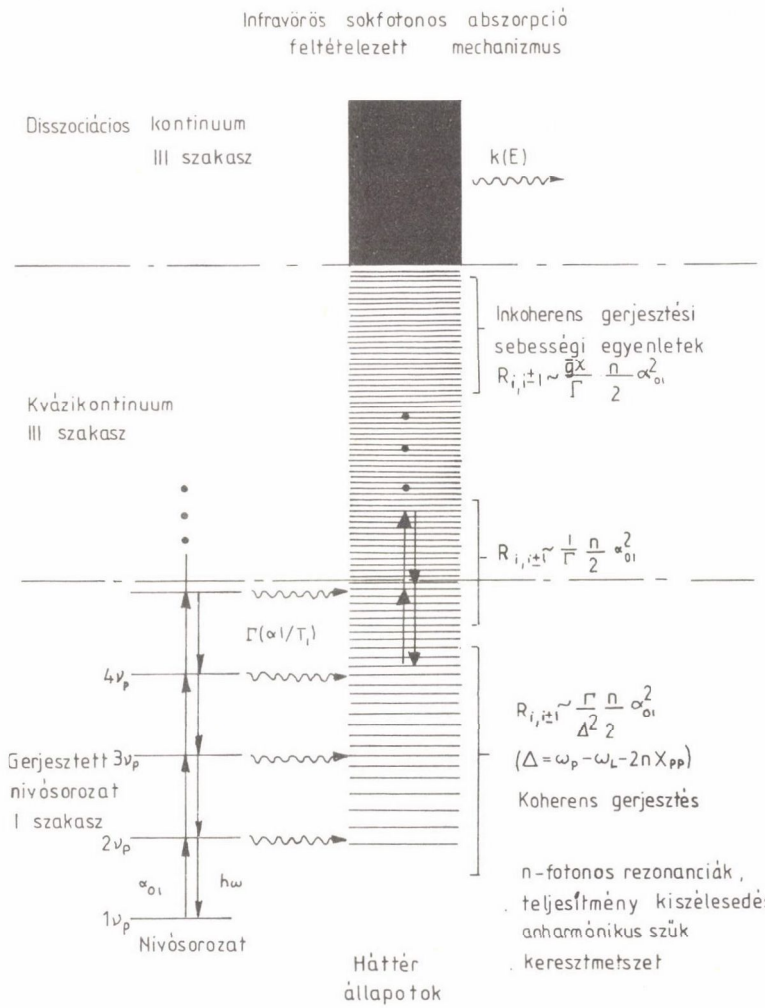
1. Hogyan állapíthatjuk meg, mi történik ezen folyamatok során a molekulákban, azaz: mik az infravörös gerjesztési dinamika részletei, alapfolyamatai?

2. Melyek az IRMPD folyamat hasznos kémiai alkalmazásai?

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

A sokfotonos infravörös gerjesztés dinamikája

A sokfotonos infravörös gerjesztés (IRMPE) általános modelljét az 1. ábra mutatja be, ezt az illusztrációt sok kézikönyvben megtaláljuk /10, 11/. A folyamat kezdeti szakaszában a molekula egyik rezgési elnyelési sávja rezonáns vagy közel-rezonáns módon elnyeli az infravörös sugárzást. Ez a folyamat koherens és/vagy többfotonos gerjesztési lépéseket foglalhat magába. Az esetek túlnyomó többségében /7--9, 12/ az infravörös sugárzás impulzusüzemű CO_2 lézerből származott, egyszerűen azért, mert ez a legkényelmesebb



1. ábra. Az infravörös sokfotonos abszorpció, gerjesztés és disszociáció standard modellje (átvéve a /7/, /10/ és /11/ hivatkozásokból)

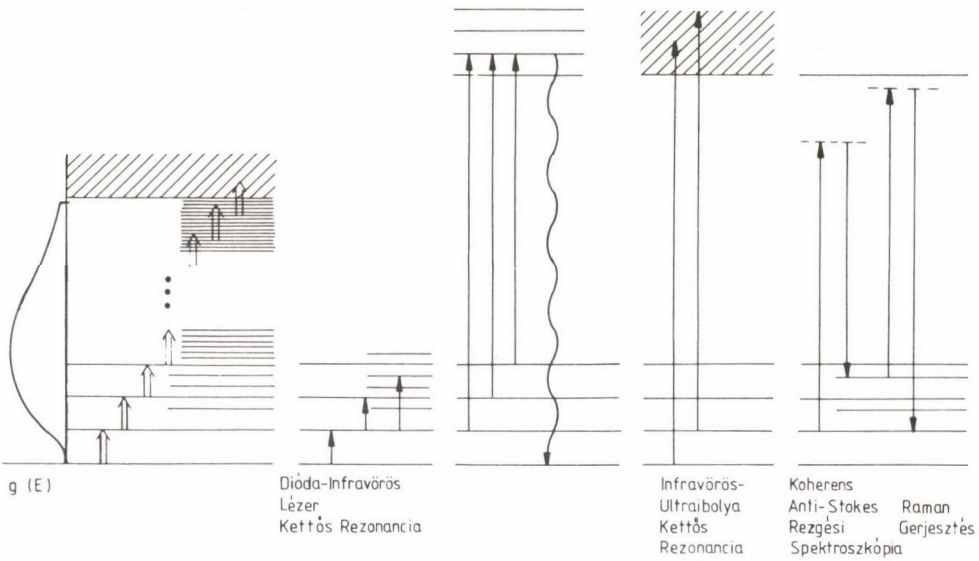
laboratóriumi eszköz nagy intenzitású infravörös sugárzás előállítására. Ugyanakkor ennek a viszonylag kis fotonenergiájú sugárforrásnak (kb. 12 kJ mol^{-1}) az alkalmazása mesterséges korlátot szabhat a megfigyelhető kémiai reakciótípusok szempontjából.

A rezonáns gerjesztési folyamatot az energia molekulán belüli szétoszlása követi a belső rezgési módusok között, ezt a folyamatot belső rezgési relaxációnak (intramolecular vibrational relaxation = IVR) nevezik. A lézerrel "fűtött" molekula azután tovább abszorbeálja a lézerimpulzusból az energiát, mindaddig, amíg az elnyelt energiamennyiség meg nem haladja a kémiai reakció küszöbenergiáját: E_0-t. Ha $E > E_0$ a reakció sebességi állandóját: k(E)-t általában az unimolekuláris statisztikus reakciósebességi modell, pl. az RRKM /13/ modell alapján számíthatjuk ki. Noha már többen felvetették, hogy a lézer-indukált reakciókban nem-statisztikus, vagy az RRKM modelltől eltérő viselkedés is lehetséges, a tanulmányozott rendszerek túlnyomó többségében szinte semmi jele sincs az RRKM-viselkedéstől való eltérésnek.

Az infravörös sokfotonos gerjesztési folyamat jellemzésére a gerjesztett molekulák időfüggő belső-energia eloszlását; a g(E,t) függvényt használhatjuk. Noha g(E,t) az IRMPE folyamatra érvényes, szokványos vezér-egyenlet modellel (master-equation model) kiszámítható, a térfogat-átlagolt mennyiségek, így a teljes abszorbeált energia, vagy az átfogó disszociációs kitermelés nem nagyon nyújt felvilágosítást a fenti mennyiség kísérleti formájáról. A g(E,t) függvény meghatározására részletesebb mérési adatok szükségesek, pl. a 2. ábrán érzékeltetett időfelbontásos spektroszkópiai módszerből származók. Az ilyen típusú kísérletek nehezen valósíthatók meg, és értelmezésük sem könnyű, ezenkívül sokszor csupán az energiaszintek durva eloszlási képe állapítható meg belőlük. Számos modern kísérleti módszer azonban lehetőséget nyújt az IRMPE dinamikába való részletesebb betekintéshez, és ezeket fogjuk a következőkben röviden megemlíteni.

Troe és munkatársai /15/ az infravörös-ultraibolya kettősrezonancia módszert használták a trifluor-jód-metán (CF_3I) IRMPE-t követő energia-eloszlásának vizsgálatára. Szemben bizonyos korábbi megfigyelésekkel, eredményeik arra mutatnak, hogy a gerjesztett energiaállapotok benépesülése meglehetősen éles eloszlást követ. Kb. 24%-a a molekuláknak közvetlenül a F_3C-I kötés disszociációs küszöbe alatt található, 16, 17 és 18 kvantummal gerjesztett szinteken, míg a molekulák többi része jóval alacsonyabb energiaszinteken található /16/, úgyhogy az utóbbiak átlagosan mindössze $\langle n_{\varphi} \rangle \simeq 1,4$ infravörös foton abszorpciójának felelnek meg. Egyik kísérleti oka lehet az ilyen éles energiaeloszlás megfigyelésének az, hogy igen rövid CO_2 lézer-im-

SPEKTROSZKÓPIAI MÓDSZEREK AZ IRMPE ELOSZLÁSOK VIZSGÁLATÁRA



2. ábra. Néhány idő-felbontásos spektroszkópiai eljárás az IRMPE alatti és azutáni energiaeloszlás meghatározására. Ezek, balról jobbra haladva, a következők: infravörös kettős rezonancia abszorpciós spektroszkópia, amelyben gyakran alkalmaznak hangolható dióda-lézereket; lézer-indukált fluoreszcencia gerjesztési/emissziós spektroszkópia; és idő-felbontásos Raman spektroszkópia, pl. koherens anti-Stokes Raman (CARS) (a /7/ és /14/ idézetekből véve)

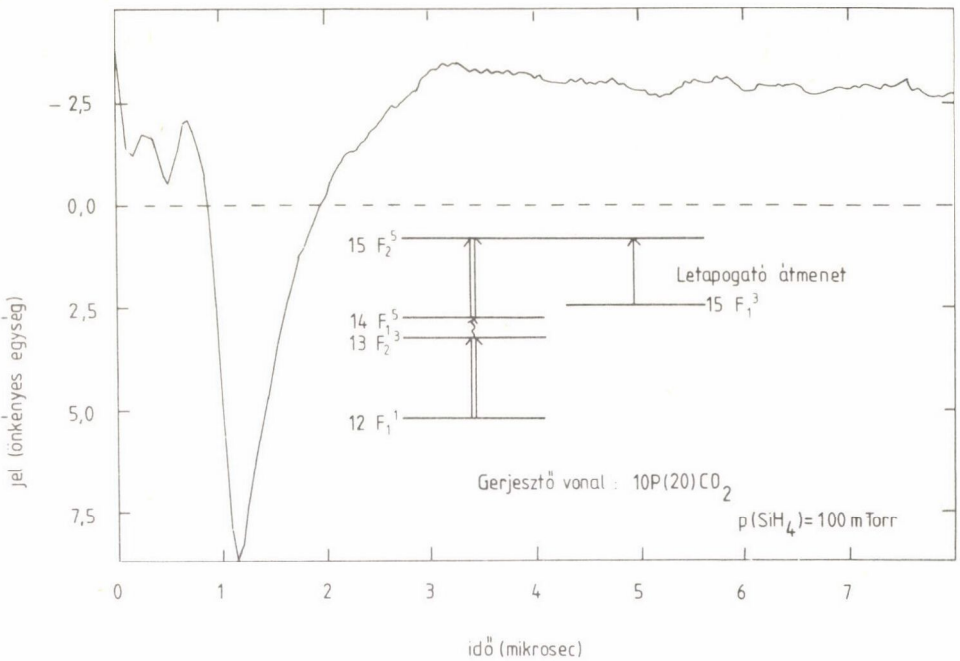
pulzusokat (20-50 ns) használtak. Ezek lézerüregen-belüli küvettával (intracavity cell) és gyors plazma-zárral (plasma shutter) valósíthatók meg.

Ilyen éles eloszlási formák kísérleti megfigyelése növeli Ionov és munkatársai /17/ eredményeinek hihetőségét, akik a CF_3I, $(CF_3)_3CI$ és a ciklo-C_6F_{12} molekulák tranziens (rövid élettartamú) infravörös spektrumait figyelték meg, közvetlenül e molekulák disszociációs küszöbe alatt. Az ilyen típusú kísérletekben a kezdeti, gerjesztő infravörös impulzust egy hangolható (változtatható hullámhosszú), másik infravörös impulzus követi, és e második, kisebb intenzitású, impulzussal korrelált disszociációs termékek sokfotonos, ultraibolya ionizációval detektálhatók. Általánosságban igaz, hogy a gerjesztett molekulákhoz rendelhető spektrum vörös eltolódást szenved, és az alaprezgési sávval ($\nu_i \longleftarrow 0$) összehasonlítva kiszélesedik. Amennyiben az IRMPE folyamat valóban létre tud hozni az E_0 disszociációs küszöbhöz közeli éles molekula eloszlást, akkor e kísérleti megfigyelések a spektrum eltoló-

dására és kiszélesedésére vonatozóan összefüggésbe hozhatók a molekuláris gerjesztési szinttel.

Újabb keletű időfelbontásos kettősrezonancia kísérletek során sikerült megfigyelni a kezdeti sokfotonos infravörös gerjesztés és azt követő rezgési relaxációs folyamatok bizonyos részleteit. Chen és munkatársai /18/ CARS (Coherent Anti-Stokes Raman) méréseket végeztek impulzusüzemű CO_2 lézerrel a $2\nu_2 \longleftarrow 0$ felhangra gerjesztett OCS molekulán. Eredményeik arra utaltak, hogy a ν_2 alaprezgésre épülő szintrendszerben gyors energia átrendeződés következik be, úgyhogy a 250 ns tartamú CO_2 lézerimpulzus ideje alatt közel boltzmanni eloszlás alakul ki. Saját laboratóriumunkban végzett infravörös kettősrezonancia-kísérletekben, amelyek /19/ a SiH_4 (szilán) molekulával kapcsolatosak, a rezgési alapállapotú populáció átvitelét figyeltük meg két fotonnal gerjesztett ($2\nu_4$) rezgési állapotra. Ezt az átmenetet két, azonos energiájú CO_2 lézerfoton elnyelődése, továbbá ütközéses forgási állapot változás hozza létre. Ez annak a hatékonyságnak a következménye, amellyel a TEA-CO_2 lézer (TEA = Transverse Electric Atmospheric) a köztes $v_4 = 1$ rezgési állapotot képes benépesíteni, annak dacára, hogy viszonylag nagy az elhangoltság (a frekvencia különbség) a lézerfrekvencia és a molekuláris átmenet frekvenciája között.

Ilyen eset áll elő a CO_2 lézer 10P(20) vonalán is. Az első foton elhangoltsága a ($v_4 = 1$, $12F_2^3 \longleftarrow v_4 = 0$, $12F_1^1$) átmenethez képest 600 MHz, míg a második foton frekvenciakülönbsége a ($v_4 = 2$, $15F_2^5 \longleftarrow v_4 = 1$, $14F_1^5$) átmenetétől 573 MHz. A J = 13 és J = 14 forgási szintek közötti átmenetet a $v_4 = 1$ állapotban a lézerimpulzus ideje alatti ütközések hozzák létre. A $2\nu_4 \longleftarrow \nu_4$, Q(15) $3F_1^3$ átmenetet hangolható diódalézerrel lehet nyomon követni. A 3. ábrán bemutatott jelalak pozitív része emissziós jel, ill. tranziens lézeremisszió, amely a $v_4 = 2$ benépesültségéből származik. Amint ez a populáció lecsökken és a $v_4 = 1$ állapotú molekulák az alsó szintre kerülnek, ahonnan a diódalézerrel észlelhetők, egy jóval lassúbb lecsengésű, negatív indukált abszorpciós jelrész válik láthatóvá. Az időfelbontott tranziens lézeremissziós jel egy olyan modellel írható le, amely a szilánmolekula (SiH_4) állapotspecifikus rotációs relaxációjának leírásához használt kinetikus vezéregyenlet (kinetic master equation) egyszerű továbbfejlesztése /19/. Ebben a modellben megtalálható az a tag, amely a diádikus és triádikus szintek közötti sugárzásos gerjesztést írja le, továbbá az is, amely a ($2\nu_3$) triádikus szint ütközéses legerjesztését adja meg. A $2\nu_3$ szint populáció-leszívásának effektív hatáskeresztmetszete lényegében azonos a diádikus (v_3=1) szintével; azaz 50 és 90 $Å^2$ között van. Semmi sem mutat a triádikus szint gyors relaxá-



3. ábra. Infravörös lézer-emissziós jel szilánban (SiH_4), nyomás: 100 mTorr, gerjesztővonal: 10P(20) CO_2 vonal

ciójára, ahhoz, hogy intramolekuláris lecsengési folyamatok fontossá váljanak, sokkal magasabb energiaértékekre lenne szükség (lásd következő fejezetet). Hatékony gerjesztés és viszonylag állandó valószínűségű ütközéses relaxáció olyan kiegyenlítődéshez vezethet az egyes módusok között, amelyet több IRMPE rendszerben is megfigyeltek már.

A CF_3I molekulán végzett infravörös-ultraibolya kettős rezonancia mérések /15/ és a szilánnal kapcsolatos infravörös--infravörös kettősrezonancia kísérletek /19/ együttesen mutatják az ütközések előnyös és hátrányos hatásait az IRMPE folyamatokban. Egyfelől az ütközések olyan rotációs szintekre juttatják a molekulákat, amelyek az intenzív infravörös impulzusok hatására telítésbe mennek, ily módon jutva túl a szűk rotációs keresztmetszeten ("rotation bottleneck"). Ez további energiaabszorpciót tesz lehetővé a sugárzási térből. Másrészt viszont, ahogy az ütközési frekvencia megnő, a rezgési dezaktiválás egyre jelentősebbé válik. Ennek pedig az a következménye, hogy a disszociációs küszöbértékhez, E_0-hoz közel eső szintekről elfogynak a molekulák, ami csökkenti a bruttó IRMPD hatékonyságot, amellett, hogy a

rendszerben levő összes molekula által abszorbeált átlagenergia-érték magas marad.

A sokfotonos infravörös disszociáció (IRMPD) kémiai alkalmazásai

A "lézer-alkémia" /2/ minden kezdeti kecsegtető ígéretei közül a valóságtól legmesszebb az ún. "módus-szelektív" kémia maradt. Ezen azt a fajta kémiát kellene értenünk, amelyben a lézerrel felhalmozott energia egyetlen funkcionális csoportba vagy kémiai kötésbe koncentrálódna, amely azután nem statisztikus vagy szokványos termokémiai csatornákon reagálna tovább. A módus-szelektivitás hiányáért felelős folyamat a belső rezgési relaxáció (intramolecular vibrational relaxation = IVR), amelyre már korábban utaltunk (lásd 1. ábrát). Számos elmélet forog közkézen az IVR-re vonatkozóan. Az egyik ilyen elmélet szerint /20/ az IVR egy "T_1" időállandóval jellemezhető kinetikai folyamat. Az időfüggetlen, statikus képben az aktuális gerjesztett rezgési szintek anharmonikus csatolásokon keresztül ún. háttérmódusokkal keverednek, így tiszta gerjesztési módus (pump mode) sohasem valósítható meg. Ahogy a molekula rezgési energiája nő, az említett anharmonikus keveredés egyre nő hatékonyságában, így végül az összes rezgési módus egy "rezgési kvázi-kontinuumban" mosódik össze. Talán a legjobb bepillantást ebbe a folyamatba az az elmélet nyújtja, amely az IVR-t egy hullámcsomag mozgásaként fogja fel a molekula potenciális energia hiperfelületének energetikailag hozzáférhető régióiban /21, 22/. E nézet szerint a potenciális energiafelület egyre fokozódó anharmonicitása torzítja az eredetileg (lézerrel) preparált rezgési szuperpozíciós állapotot, amely időben követi a szokványos hullámcsomag-dinamika előírásait.

Bármely elméleti modellt is fogadjuk el az IVR megjelenítésére, világos, hogy ez a folyamat igen kártékony a módus-szelektív kémia szempontjából. Thiele és munkatársai már 1980-ban rámutattak arra /23/, hogy a módus-szelektivitáshoz alapvetően az szükséges, hogy a lézer-molekula gerjesztési folyamat és a kémiai folyamat időállandói kisebbek kell legyenek, mint az IVR folyamat "T_1" ideje. Noha ezt az időtartamot a spektrális sávszélességek naiv analízisében gyakorta túl kicsire becsülik, mindazonáltal úgy tűnik, hogy bármiféle módus-szelektivitás megőrzése érdekében a sokfotonos gerjesztési és disszociációs folyamatoknak néhány ps vagy fs (pico secundum, femto secundum) alatt le kell játszódniok. Ennek elérésére néhány ötletet az alábbiakban részletezünk.

Bár az intramolekuláris szelektivitást nem lehet egykönnyen megvalósítani, a kémiai komponensek közötti szelektivitás a lézer-indukált kémia védjegye; már az első közlemények az izotópszelektív IRMPD-ről (SF_6) világosan mutatták ezt /4, 5/. A lézeres izotópelválasztás (laser isotope separation = = LIS) ma már a legváltozatosabb kémiai elemekre lehetséges, a hidrogéntől ($^1H/^2D/^3T$) az urániumig /24/. Sok esetben az IRMPD elégséges az izotópelválasztáshoz, más esetekben további infravörös vagy ultraibolya gerjesztésre van szükség. Azonban — bár a LIS kísérletek könnyen megvalósíthatók laboratóriumi körülmények között — mégsincs a piacon olyan izotópdúsított termék, amelynek előállítására lézereket alkalmaztak volna. Ennek nem technikai, hanem sokkal inkább praktikus gazdasági okai vannak — az ilyen úton előállított izotópokat (pl. a ^{34}S izotópot) alig-alig keresik, vagy egyáltalán nincs rájuk igény, továbbá a rendelkezésre álló izotópelválasztó üzemek telítik a piacot. Így aztán nem indokolható egy LIS üzem felállításához nélkülözhetetlen nagy tőkebefektetés.

Dacára ezeknek a korlátozásoknak, az IRMPD folyamat mégis hasznosnak bizonyult a kémiában. Az IRMPD-re jellemző térbeli összpontosítottság és időfelbontás igen alkalmassá teszi azt a reaktív molekulák, különösen a $F_3C^{\cdot}$-hoz hasonló szabadgyökök, nagy — rövid időtartamú — koncentrációban való előállításra. A $F_3C^{\cdot}$ gyök könnyen előállítható így hexa-fluor-acetonból vagy trifluor-metil halogenidekből /25/. Ezeket a szabadgyököket azután spektroszkópiailag vizsgálhatjuk, reakcióik sebességi állandóit meghatározhatjuk, és — különösen alkalmas módon vizsgálhatjuk felületi reakcióikat. Így pl. fluorozott szénhidrogén szabadgyökök reaktivitását szilícium-, vagy szilícium-oxid felületeken részletesen tanulmányozták, és a gyökök előállítására IRMPD és más lézer-fotolitikus eljárást alkalmaztak /26/. További példa az SiH_2 gyökmolekula, ezt n-alkil-szilánokból lehet egyszerűen előállítani az IRMPD-folyamattal /27/. Ezt az SiH_2 forrást használva Thoman és munkatársai /27b/ sugárzási élettartamokat határoztak meg e gyökmolekula $\tilde{A}^1B_1$ elektronállapotának különböző v_2 és rotációs szintjeire. Ez a munka szolgáltatta eddig a legegyértelműbb példát a lecsengési szélességek (decay width) káotikus eloszlására /28/. A széles intervallumban változó élettartamok a $Si(^3P,^1D) + H_2$ disszociatív kontinuumához való csatolódásból származnak. A gerjesztett $Si(^1D)$ atom megjelenési küszöbének mérésével Van Zoeren és munkatársai /29/ meghatározták az $SiH_2(g)$ standard képződéshőjét: $273{,}6 \pm 6{,}7$ kJ mol^{-1}.

Sok más, az IRMPD-vel előállított szabadgyökre és azok spektroszkópiájára, fotofizikájára és reakciókinetikai jellemzőire vonatkozó munka is megjelent /7, 9, 12/.

Néhány lehetőség a sokfotonos lézer-kémiában

Míg az IRMPD folyamatra irányuló kutatások a molekuláris folyamatokba, különösképpen pedig az IVR-be, jelentős mélységű bepillantást nyújtottak, éppen az IVR, a belső rezgési relaxáció az, amely korlátozza az IRMPD szelektív kémiai reakciókra való alkalmazását. Voltak olyan indítványok /30/, hogy koherens, fs időtartamú impulzussorozatokkal olyan kezdeti állapotot állítsanak elő (preparáljanak), amelyből kémiai szelektivitás következne. Ezek csupán modell számítások, és ilyen kísérleti séma gyakorlati megvalósítására még nem került sor. Az IRMPD kísérletek többségében a CO_2 lézerek sugárforrásként való alkalmazása jelenti a korlátok egyikét, ugyanis ez a kis frekvenciájú rezgési módusok gerjesztésével jár. Rövid impulzushosszú, hangolható és nagy energiájú infravörös lézerek segítenének ezt a küszöböt átlépni, amennyiben lehetővé tennék a nagyfrekvenciájú X-H nyújtási módusok gerjesztését. Ezekben a módusokban szelektív hatások elérésére megfelelő mennyiségű energia volna felhalmozható — sajnos alig van ilyen lézerforrás. Egyik ilyen lehetőség a szabad-elektron lézer (free-electron laser) /31/, amely elvileg a közeli és középső infravörös spektrumterületen hangolható, és elegendő energiájú ps idejű impulzusai vannak. Mindeddig egyetlen szabad-elektron lézer sem tett eleget ezeknek az előírásoknak, ezenkívül pedig egy ilyen berendezés csak mint rendkívül költséges központi szolgáltatás képzelhető el, amely aligha alkalmas laboratóriumi kémiai kísérletek céljaira. Tagadhatatlan azonban, hogy az ilyen irányú kísérletek az intramolekuláris dinamika további, mélyebb megértéséhez vezethetnek, és ezért akkor is foglalkozni kell velük, ha a praktikus kémiai felhasználás lehetőségének kicsi a valószínűsége.

Köszönetnyilvánítás

A szerző hálás a National Science Foundation és az Air Force Office of Scientific Research szervezeteknek e kutatásokban nyújtott részleges támogatásáért, továbbá számos munkatársának, akik az itt említett munkában igen fontos szerepet vállaltak. Köszönetét nyilvánítja tehát J. S. Francisco professzornak, a Wayne State University-ről, dr. M. N. Spencernek, a NASA Ames Research Center kutatójának, továbbá dr. Guy Millot-nak, a Dijon-i Egyetemről (Franciaország) és dr. Joanne Hetzlernek. A szerző köszönettel fordul dr. Nemes Lászlóhoz is (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratóriuma), aki Budapestre meghívta.

Összefoglalás

A sokfotonos infravörös gerjesztés változatos kémiai reakciókra vezethet, azonban a gerjesztés során a molekulában lejátszódó rezgési relaxációs folyamatok a kémiai kötés szerinti szelektivitást igen valószínűtlenné teszik.

Mindennek dacára a sokfotonos infravörös gerjesztés (infrared multiphoton excitation = = IRMPE) és az így létrejövő disszociáció (infrared multiphoton dissociation = IRMPD) hasznos lehet a kémiában, különösen a reakcióképes molekulafragmensek előállításában és gyökös felületi reakciók iniciálásában. Vannak elképzelések arra nézve, hogyan lehetne a sokfotonos gerjesztés során a hangolható, koherens és rövid impulzushosszú lézerekkel hatékonyabb kémiai szelektivitást megvalósítani.

Summary

Infrared multiple-photon excitation can lead to a variety of chemical reactions but the intramolecular vibrational relaxation process which occurs during excitation makes bond-selective chemistry unlikely, if not impossible. Despite this limitation, IRMPD has found some useful applications in chemistry, particularly for generating reactive molecular fragments and for initiating radical-surface reactions. Proposals have been made for using tunable, coherent, short-pulse lasers to improve control of chemical selectivity in multiple-photon excitation.

Irodalom

1. a) **J. Read,** "Prelude to Chemistry", M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1966);
   b) **J. M. Stillman,** "The Story of Alchemy and Early Chemistry", Dover Publications, New York (1960).
2. **G. Bylinsky,** Fortune Magazine, pp. 186—190 (Sept., 1977).
3. a) **N. Isenor, M. C. Richardson,** Appl. Phys. Letts. 18, 224 (1971);
   b) **N. Isenor, V. Merchant, R. Hallsworth, M. Richardson,** Can. J. Phys. 51, 1281 (1973).
4. **R. V. Ambartzumian, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Makarov,** J.E.T.P. Lets. 21, 375 (1975).
5. **J. L. Lyman, R. J. Jensen, J. Rink, C. P. Robinson, L. D. Rockwood,** Appl. Phys. Letts. 27, 87 (1975).
6. **M. Quack,** Adv. Chem. Phys. Vol. 50: "Dynamics of the Excited State", **K. P. Lawley,** ed., J. Wiley, Chichester, England (1982), pp. 395—473.
7. **J. S. Francisco, J. I. Steinfeld,** Multiphoton Processes and Spectroscopy, Vol. 2, **S. H. Lin,** ed., World Publishing Co., Singapore (1986), pp. 79—173.
8. **D. W. Lupo, M. Quack,** Chem. Rev. 87, 181 (1987).
9. **M. Quack,** Infrared Physics 29, 441 (1989).
10. **J. I. Steinfeld,** "Molecules and Radiation", 2nd ed., M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1985).
11. **J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase,** "Chemical Kinetics and Dynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1989).
12. **J. I. Steinfeld,** in: "Laser-Induced Chemical Processes", **J. I. Steinfeld,** ed., Plenum Press, New York (1981), pp. 243—267.
13. Ref. /11/, pp. 357—367.
14. **J. I. Steinfeld,** in: Proceedings of U.S.—Australia Workshop on Reactivity and Energy Distribution in Surface-Active Free Radicals, **R. G. Gilbert,** ed. (Boomerang Beach, N.S.W., 1983).
15. **B. Abel, B. Herzog, H. Hippler, J. Troe,** J. Chem. Phys. 91, 890, 900 (1989).
16. Such a bimodal distribution had been earlier proposed by **V. N. Bagratashvili** et al., Optics Letts. 6, 148 (1981).
17. a) **V. N. Bagratashivili, S. I. Ionov, M. V. Kuzmin, V. S. Letokhov, G. V. Mishakov, A. A. Stuchebryukhov,** in: "Dévelopments Récents en Dynamique Réactionelle", Editions du CNRS, Paris (1986), pp. 425—436;

b) **V. N. Bagratashvili, S. I. Ionov, V. S. Letokhov, N. V. Lokhman, G. N. Makarov, A. A. Stuchebryukhov,** JETP Letts. 44, 450 (1986);
c) **V. M. Apatin, V. S. Letokhov, V. N. Lokhman, G. N. Makarov, V. N. Bagratashvili, S. I. Ionov,** Chem. Phys. Letts. 127, 438 (1986);
d) **S. I. Ionov,** Spectrochim. Acta 43A, 167 (1987);
e) **V. N. Bagratashvili, V. N. Burimov, S. I. Ionov, A. P. Sviridov, A. A. Stuchebryukhov, I. M. Turovetz,** Spectrochim. Acta 43A, 169 (1987);
f) **V. N. Bagratashvili, V. N. Burimov, S. I. Ionov, A. P. Sviridov, A. A. Stuchebryukhov, I. M. Turovetz,** Chem. Phys. Letts. 137, 45 (1987).

18. **K.-H. Chen, C.-Z. Lü, L. A. Aviles, E. Mazur, N. Bloembergen, M. J. Shultz,** J. Chem. Phys., 91, 1462 (1989).
19. a) **G. Millot, J. Hetzler, B. Foy, J. I. Steinfeld,** J. Chem. Phys., 88, 6742 (1988);
b) **G. Millot, J. Heztler, G. Pierre, J. I. Steinfeld,** Spectrochim. Acta 45A, 5 (1989).
20. a) **A. A. Stuchebryukhov,** Zhur. Exp. Theor. Fiz. 91, 2014 (1986);
b) **A. A. Stuchebryukhov,** Chem. Phys. Letts. 145, 387 (1988).
21. **M. Quack, E. Sutcliffe,** Infrared Physics 25, 163 (1985).
22. a) **D. Huber, E. J. Heller,** J. Chem. Phys. 89, 4752 (1988);
b) **D. Huber, S. Ling, D. G. Imre, E. J. Heller,** J. Chem. Phys. 90, 7317 (1989).
23. **E. Thiele, M. F. Goodman, J. Stone,** Opt. Eng. 19, 10 (1980).
24. **J. L. Lyman,** in: "Laser Spectroscopy and its Applications", **L. H. Radziemski, R. W. Solarz, J. A. Paisner,** eds, M. Dekker, New York (1987), pp. 417—505.
25. **R. M. Robertson, D. M. Golden, M. J. Rossi,** J. Phys. Chem. 92, 5338 (1988).
26. **J. Steinfeld,** Chem. Reviews (in press).
27. a) **J. W. Thoman, Jr., J. I. Steinfeld,** Chem. Phys. Letts. 124, 35 (1986);
b) **J. W. Thoman, Jr., J. I. Steinfeld, R. I. McKay, A. E. W. Knight,** J. Chem. Phys. 86, 5905 (1987).
28. **Y. M. Engel, R. D. Levine, J. W. Thoman, Jr., J. I. Steinfeld, R. McKay,** J. Phys. Chem. 92, 5497 (1988).
29. **C. M. Van Zoeren, J. W. Thoman, Jr., J. I. Steinfeld, M. W. Rainbird,** J. Phys. Chem. 92, 9 (1988).
30. a) **D. J. Tannor, S. A. Rice,** J. Chem. Phys. 83, 5013 (1985);
b) **D. J.Tannor, R. Kosloff, S. A. Rice,** J. Chem. Phys. 85, 5805 (1986).
31. a) **C. A. Brau,** I.E.E.E. J. Quantum Electronics QE-21, 824 (1985);
b) **A. M. Sessler, D. Vaughan,** American Scientist 75, 34 (1987);
c) **C. K. N. Patel** et al., Report of the Free Electron Laser Subcommittee of the Solid State Science Committee, National Academy Press, Washington, D.C. (1982).

Fordította:

Nemes László

A SZTÉRIKUS HATÁSOK KVANTITATÍV LEÍRÁSA. RÖVID ÁTTEKINTÉS

MARVIN CHARTON

(Chemistry Department, School of Liberal Arts and Sciences Pratt Institute, Brooklin, N.Y. 11205, USA)

Érkezett: 1989. december 15-én

Bevezetés

Először a XIX. sz. második felében ismerték fel, hogy a szubsztituensek térigénye befolyásolja a kémiai reaktivitást. Sztérikus hatások akkor lépnek fel, amikor az aktív centrum, ill. a szubsztituens egymás közelében (általában — de nem minden esetben — a váz szomszédos atomjain) helyezkedik el. A sztérikus hatást az egymáshoz nem kötött atomok betöltött vegyértékelektronhéjai között fellépő taszítás okozza. A sztérikus hatások lehetnek intra- és intermolekulárisak és minden esetben a ható molekulák energiájának növekedését okozzák. Hatásukra bármely más kísérletileg mért érték csökkenhet is, növekedhet is. Kémiai reakciók esetében a sztérikus hatás iránya attól függ, hogy a hatás a kiindulási anyagokban vagy a közti-, ill. a végtermékben nagyobb-e. A sztérikus hatások különböző módokon nyilvánulhatnak meg. Intramolekuláris sztérikus hatások az alábbiak:

1. A sztérikus feszülés megszűnése. A taszítások a kiindulási anyagokban nagyobbak, mint a végtermékben, ill. mint a köztitermékekben. Ekkor, sztérikus hatásoktól mentes referencia anyaghoz viszonyítva, a kémiai egyensúlyi állandó, ill. a reakciósebességi állandó megnő.

2. A rezonancia sztérikus gátlása. Ha π-kötést tartalmazó szubsztituens vagy delokalizált π-kötéseket tartalmazó vázhoz csatolt aktív centrum szomszédos atomon véghezvitt helyettesítés hatására a váz síkjából θ diéderes szöggel kifordul, az aktív centrum, ill. az első szubsztituens hatása csökken.

3. Az egyensúlyi konformáció függése a sztérikus hatástól. A sztérikus hatások befolyásolhatják a molekula egyensúlyi konformációs állapotait. Amennyiben csak egy konformációt vizsgálunk, a sztérikus hatás a konformáció megváltozását okozza.

4. Az aktív centrum szolvatációjának sztérikus gátlása. Ez a folyamat megváltoztathatja a kiindulási anyagnak a végtermékhez, ill. a köztitermékhez viszonyított energiáját. Ez a jelenség elsősorban nagy molekuláknál fordulhat elő, amikor ugyanazon molekula egyik része szolvatálja az aktív centrumot.

Intermolekuláris sztérikus hatások az alábbiak:

1. Az aktív centrum sztérikus árnyékolása. A szomszédos szubsztituens méreteinek növekedtével a támadó reagens számára hozzáférhető tér csökken.

2. A szolvatáció sztérikus gátlása. A szubsztituens csökkentheti az oldószermolekulák számára az aktív centrum elérhetőségét.

Közeli intermolekuláris kölcsönhatások

Ha egy szubsztituens és az aktív centrum egymással szomszédosak, intramolekuláris kölcsönhatások léphetnek föl. Ezek nem igazi sztérikus hatások, mivel ezek nem erednek nem kötött atomok betöltött pályáinak taszításából. Az irodalomban azonban ezeket az effektusokat is a sztérikus hatások közé sorolták, bár helyesebb lenne, ha ezeket intramolekuláris szomszédsági hatásoknak neveznénk. Ezekre a kölcsönhatásokra a legjobb példa az erős intramolekuláris hidrogénhidak kialakulása a szalicil-, ill. a maleinsavban.

A sztérikus hatások tulajdonságai

A sztérikus hatásokat egy sereg tulajdonság jellemzi, amelyeket meg kell érteni, ha ezek paraméteres leírását kívánjuk megvalósítani.

1. A kísérletesen észlelt sztérikus hatás általában összetett, benne különböző részhatások összetevői mutathatók ki.

2. A sztérikus hatások vektormennyiségek és nem skalárok. Az effektus a sztérikus hatás nagyságától és irányától függ.

3. A sztérikus hatások a minimális sztérikus kölcsönhatás (MSI) elvének vannak alávetve. Ez azt jelenti, hogy aszimmetrikus szubsztituens olyan konformáció kialakulásának kedvez, amelynél a sztérikus kölcsönhatás minimális.

4. Sokatomos szubsztituensnél a sztérikus hatás a szubsztituens bármelyik atomjánál felléphet. A hely függ a vizsgált folyamat sztérikus tulajdonságaitól.

A szubsztituensek osztályozása

A legtöbb szubsztituens sztérikus hatása függ a molekula konformációjától. Célszerű, ha a szubsztituenseket aszerint osztályozzuk, hogy milyen

mértékben befolyásolja a konformáció a csoport sztérikus hatását /1/. Négyféle lehetőséget különböztethetünk meg: I. azokat, amelyeknél a konformáció a sztérikus hatást nem befolyásolja, II. azokat, amelyeknél a konformáció hatása minimális, III. azokat, amelyeknél a konformáció hatása közepes erősségű és végül IV. azokat, amelyeknél a sztérikus hatások erősen függenek a molekula konformációjától.

Az I. csoportba tartoznak:

Ia. Az egyatomos szubsztituensek, mint a H, F, I, O^-.

Ib. A hengerszimmetrikus szubsztituensek, így a -CN, -NC, -CP és a C=CZ csoportok, ahol Z egyatomos szubsztituens.

A II. csoportba tartoznak:

IIa. A $-MZ_3$ szimmetrikus tetraéderes csoportok, így a H_3C-, I_3C- és F_3Si-.

IIb. A szimmetrikus bicikloalkil csoportok, pl. az 1-biciklo[2.2.2]oktil csoport.

IIc. $-MZ_4$ típusú szimmetrikus trigonális bipiramisos csoportok, pl. a $-PF_4$ csoport.

IId. $-MZ_5$ típusú szimmetrikus oktaéderes csoportok, pl. az $-SF_5$ csoport.

IIe. A $-M(mp)_nH_{3-n}$ típusú csoportok, ahol mp a magános elektronpárt jelöli, n = 1,2, pl. -OH, $-NH_2$, ill. $-PH_2$.

A III. csoportok:

IIIa. $-MZ_2^1Z^2$ összetételű tetraéderes csoportok, pl. $-CF_2H$, CH_2I és GeF_2I.

IIIb. Négy vagy több gyűrűatomot tartalmazó cikloalkil csoportok és azok heterociklusos analógjai, így pl. a ciklohexil, 3-pirrolidinil és 2-tetrahidrofuril.

IIIc. $-M(mp)_nZ_{3-n}$ összetételű csoportok, pl. -Pr, -OBu és -NHMe.

A IV. csoportok:

IVa. $-MZ^1Z^2Z^3$ csoportok, pl. -CHFI, -CFMeEt és -SiHFCl.

IVb. Sík, π kötéseket tartalmazó csoportok, pl. -Ph, -Ac, -CHO, $-CO_2Me$, $-CONH_2$ és $-NO_2$.

IVc. A ciklopropil és heterociklusos analógjai.

A sztérikus hatások paraméteres leírása

Az atomok méreteit a legjobb közelítéssel a van der Waals sugár nyújtja. Két egymással érintkező, de nem-kötött atom egymástól való távolságát a van der Waals sugarak összege adja. Az egyatomos szubsztituensek van der Waals sugara közvetlenül alkalmas a sztérikus hatások leírására /2/. Kényelmesebb azonban olyan sztérikus (van der Waals sugártól függő) paramétert definiál-

ni, amelynél a H atomra vonatkozó érték nulla /3—5/. Eszerint egyatomos szubsztituens u sztérikus paraméterét az alábbi egyenlet adja:

$$u_X = r_{VX} - r_{VH} = r_{VX} - 1{,}20, \tag{1}$$

$-M(mp)_nH_{3-n}$ (IIe.) alakú szubsztituensekre feltételezhetjük, hogy $r_{VX} = r_{VM}$. Ezért ezekre a szubsztituensekre vonatkozó paraméterek könnyen számíthatók.

Az $-MZ_3$ tetraéderes csoportok u értékei az MZ-kötés hosszából (ℓ_{MZ}) és az r_{VZ} értékből könnyen kiszámíthatók. E csoportok szempontjából háromféle sugár fontos, a minimális (mn) és a maximális sugarak (mx), valamint a szubsztituens tengelyére merőleges irányban számított sugár (ax). Leggyakrabban a minimális merőleges sugarat alkalmazzák. Ekkor

$$r_{V,mn} = r_{VZ} + (l_{MZ}\sin\eta)/2 \tag{2}$$

$$r_{V,mx} = r_{VZ} + \ell_{MZ}\sin\eta \tag{3}$$

$$r_{V,ax} = r_{VZ} + \ell_{MZ}\cos\eta. \tag{4}$$

Hengerszimmetrikus csoportoknál (IIb.) a minimális merőleges sugár és a párhuzamos sugár számítható. Az előbbi a henger sugarával egyenlő. E módszerrel több szubsztituensre volt kiszámítható u értéke. A többi nem szimmetrikus csoportra ($MZ_2^1Z^2$, $MZ^2Z^2Z^3$) u értékei regressziós egyenletből határozhatók meg. A regressziós egyenlet I. és II. szubsztituensek sztérikus adataiból kapható meg. Az alkalmazott regressziós egyenlet:

$$Q_X = s\,u + h. \tag{5}$$

Ezek után π-kötést tartalmazó sík rendszerekkel foglalkozunk. E szubsztituensek sztérikus indexeinek minimális értéke egyenlő a csoportok vastagságának a felével, maximális értéke pedig egyenlő a szubsztituens síkjában számított sugár értékével. A minimum értékét u_{ef} jelöli, a maximum értékét pedig u_{mn}. Meg kell jegyezni, hogy u_{mn} a maximális sztérikus hatás mérőszáma és egyben egyenlő a csoport maximális sugarával (síkban mért). Nem szimmetrikus szubsztituenseknél u_{mn} a síkban mért sugarak közül a nagyobbikkal (u_{mx}) azonos. Sík π kötést tartalmazó csoportok u_{ef} és u_{mn} értékeit az 1. táblázat tartalmazza.

Amennyiben a π-kötést tartalmazó szubsztituens planáris, π-kötéseket tartalmazó vázhoz (G) vagy Y aktív centrumhoz kötődik, a sztérikus hatás

1. táblázat

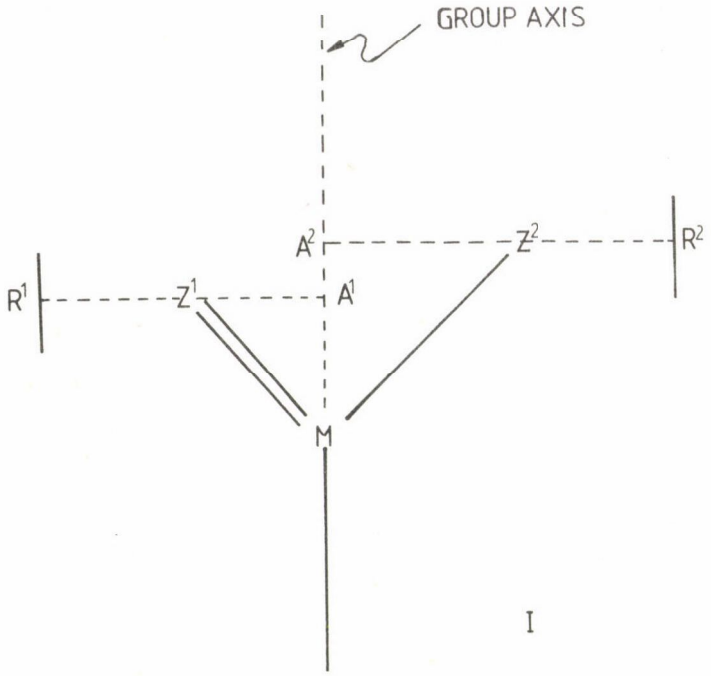
u_{mx}, u_{mn}, u_{ef}, n_1, n_2, n_3 és n_b értékei

Csoport	Paraméter						
	u_{mx}	u_{mn}	u_{ef}	n_1	n_2	n_3	n_b
szubsztituált etinil							
C=CH	0,58	0,58	0,58	1	0	0	1
C=CMe	0,58	0,58	0,58	1	1	0	2
C=CEt	0,58	0,58	0,58	1	1	1	3
$C{=}CCF_3$	0,58	0,58	0,58	1	2,45	0	1,82
C=C-C=CH	0,58	0,58	0,58	1	1	1	3
C=CPh	0,58	0,58	0,58	1	1	1	5
szubsztituált vinil							
$E\text{-}CH{=}CHNO_2$*	0,95		0,57	1	0,87	0	1,87
$CH\text{-}CH_2$*	0,95	2,11	0,57	1	0	0	1
$E\text{-}CF{=}CFCF_3$*			0,57	1	2,45	0	1,82
CH=CHCN*	0,95		0,57	1	1	1	3
$Z\text{-}CH{=}CHCF_3$*	0,95		0,57	1	2,45	0	1,82
$E\text{-}CH{=}CHCF_3$*	0,95		0,57	1	2,45	0	1,82
E-CH=CHMe*	0,95		0,57	1	1	0	2
$CMe{=}CH_2$*		0,57	1	0	0	1	
$CH{=}C(CN)_2$*	0,95		0,57	1	1	1	3
E-CH=CHEt*	0,95		0,57	1	1	1	3
$C(CN){=}C(CN)_2$*			0,57	1	1	1	3
$CH{=}CH\text{-}CH{=}CH_2$*	0,95		0,57	1	1	1	3
$E,E\text{-}(CH{=}CH)_3H$*	0,95		0,57	1	1	1	5
E-CH=CHPh*	0,95		0,57	1	1	1	5
$E,E\text{-}(CH{=}CH)_2Ph$*	0,85		0,57	1	1	1	7
szubsztituált fenil							
C_6Cl_5			0,57	1	1	1	4,13
C_6F_5			0,57	1	1	1	3,82
4-PnBr	2,15	2,15	0,57	1	1	1	4,25
3-PnCl	2,15		0,57	1	1	1	3
4-PnCl	2,15	2,15	0,57	1	1	1	4,13
$3\text{-}PnNO_2$	2,15		0,57	1	1	1	3
$4\text{-}PnNO_2$	2,15	2,15	0,57	1	1	1	4,87
Pn	2,15	2,15	0,57	1	1	1	3
$4\text{-}PnCF_3$	2,15	2,15	0,57	1	1	1	4,82
4-PnMe	2,15	2,15	0,57	1	1	1	4
4-PnOMe	2,15	2,15	0,57	1	1	1	5
4-PnEt	2,15	2,15	0,57	1	1	1	5
4-PnPh	2,15	2,15	0,57	1	1	1	7
karbonil							
ClCO*	1,39		0,50	1,13	0	0	1,13
FCO*		1,39	0,50	0,87	0	0	0,87
HCO*	0,95	1,39	0,50	0,87	0	0	0,87
CO_2H*	1,39	1,39	0,50	0,87	0	0	0,87
$COCF_3$*	1,39		0,90	2,45	0	0	1,82
AC*	1,39		0,50	1	0	0	1
$CONH_2$*	1,39		0,50	0,91	0	0	0,91

1. táblázat folytatása

Csoport	Paraméter						
	u_{mx}	u_{mn}	u_{ef}	n_1	n_2	n_3	n_b
CO_2Me^*	1,39		0,50	0,87	1	0	1,87
$COEt^*$	1,39		0,50	1	1	0	2
CO_2Et^*	1,39	1,39	0,50	0,87	1	1	2,87
$COPr^*$	1,39		0,50	1	1	1	3
$COiPr^*$	1,39		0,50	1	2	0	2
CO_2Pr^*	1,39	1,39	0,50	0,87	1	1	3,87
CO_2Bu^*	1,39	1,39	0,50	0,87	1	1	4,87
Bz^*	1,39		0,57	1	1	1	4
N-szubsztituált azenil vagy cián							
$CH=NH^*$	0,95		0,40	0,91	0	0	0,91
$E-CH=NOH^*$	0,95		0,40	0,91	0,87	0	1,78
$CH=NPh^*$	0,95		0,40	0,91	1	1	3,91
CN	0,40	0,40	0,40	0,91	0	0	0,91
nitrozo, nitro							
NO^*	0,35		0,35	0,87	0	0	0,87
NO_2^*	1,39	1,39	0,35	0,87	0	0	0,87
egyéb							
H	0	0	0	-2,17	0	0	-2,17
F	0,27	0,27	0,27	-1,04	0	0	-1,04
Cl	0,55	0,55	0,55	0,12	0	0	0,12
Br	0,65	0,65	0,65	0,54	0	0	0,54
I	0,78	0,78	0,78	1,08	0	0	1,08
Me	0,52	1,03	0,52	0	0	0	0
Et	0,52		0,56	1	0	0	1
cPr			0,64	1	0	0	1
CF_3	0,90	1,53	0,90	2,45	0	0	0,82
$SiMe_3$	1,40	2,28	1,40	3,21	0	0	1,08
$NHAc^*$	0,93		0,50	1	1	0	2
NHEt	0,35		0,59	1	1	0	2
NMe_2	0,52		0,52	2	0	0	1
PMe_2	0,60	2,26	0,84	2,16	0	0	1,08
$POMe_2$	1,22	2,26	0,84	3,10	0	0	1,08
$PO(OMe)_2$	1,04	1,77	1,04	2,83	2	0	1,94
OMe	0,32		0,36	1	0	0	1
OSO_2Me	0,32			1	2,99	0	2,07
OAc	0,32		0,50	1	1	0	2
SMe	0,60		0,64	1,07	0	0	1,07
SAc	0,60		1,09	1,07	1	0	2,07
SOMe	0,60		0,66	1,87	0	0	1,07
SO_2Me	1,03		1,13	2,94	0	0	1,07
SeMe	0,70		0,74	1,30	0	0	1,30

*Ezen csoportok telítetlen kötést tartalmaznak és planárisak. Ezen csoportoknál u_{ef} a vastagság felével egyenlő. u_{mx} és u_{mn} értékei e csoportok síkjára vonatkoznak.

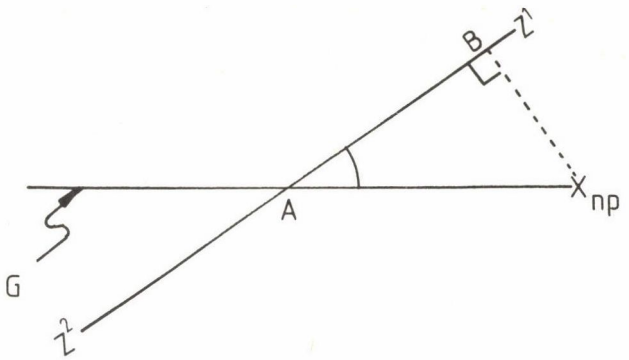


1. ábra. Sík, π kötést tartalmazó szubsztituens.
$A^1Z^1 = d^1$, $A^2Z^2 = d^2$, $R^1Z^1 = r_{VZ}1$, $R^2Z^2 = r_{VZ}2$, $u^1_{mx} = d^1 + r_{VZ}1 + 1{,}20$, $u^2_{mx} = d^2 + r_{VZ}2 - 1{,}20$

mértéke függ a θ diéderes szögtől, ez utóbbi pedig függ G, ill. Y nagyságától. O_d és az elektroneffektus függ θ értékétől. Ebből következik, hogy X_π delokalizált hatása, valamint sztérikus hatása függ θ értékétől /6--8/. Tekintsük az $-MZ^1Z^2$ általános képletű X_π szubsztituenst (1. ábra). Z^1 és Z^2 lehet azonos is, de lehet különböző is. Például szolgáljon az acetilcsoport, amelynél Z^1 az O és Z^2 a metil, valamint a nitrocsoport, ameyben $Z^1 = Z^2 = O$. Ha Z^1 és Z^2 különböző, a minimális sztérikus hatás elve szerint a kisebbik csoport határozza meg a MZ^1Z^2 csoport sztérikus hatását, ezt a csoportot Z^1-gyel jelöljük. Az MZ^1Z^2 csoport sztérikus hatása u_{mn} és u_{mx} közé esik. A 2. ábra egy tipikus π kötéseket tartalmazó vázt (G_π) ábrázol, amelyhez a MZ^1Z^2 csatlakozik, és amelyben a szubsztituens és az aktív centrum egymáshoz közel helyezkedik el. Q tulajdonság θ diéderes szögtől való függése az alábbi összefüggéssel fejezhető ki:

$$Q_\theta = Q_0 \times \cos^2\theta, \qquad (6)$$

ahol Q_θ az adott mennyiség értéke θ diéderes szögnél, Q_0 pedig ugyanezen



2. ábra. Oldalnézet. Z^1 és Z^2 a π kötést tartalmazó csoport (Z^1MZ^2) síkjában van. θ a diéderes szög, A a szubsztituens tengelye, X_{np} egy nem-planáris csoportot jelöl

mennyiség értéke $\theta = 0$ esetén. Ekkor az 1. és a 2. ábrákon feltüntetett adatok, valamint a (6) egyenlet figyelembevételével kapjuk:

$$Q_{sX\theta} = \cos^2\theta * \sigma_{dXO}, \tag{7}$$

$$Q_{eX\theta} = \cos^2\theta * \sigma_{eXO}, \tag{8}$$

$$u_X = (d * \cos\theta + r_{VZ}1 + 1{,}20)/d, \tag{9}$$

vagy

$$\cos\theta = (u_X - r_{VZ} + 1{,}20)/d. \tag{10}$$

A delokalizált (rezonancia) elektroneffektusokat leíró σ_d és σ_R paraméterek az (együtthatókról elnevezetett, ford. megj.) LDR egyenletben /6/ jelennek meg:

$$Q_x = L\sigma_{1x} + D\sigma_{dx} + R\sigma_{ex} + h,$$

ahol σ_1 a lokalizált (tér vagy indukált) elektromos effektusok paramétere, σ_d delokalizált effektusok paramétere, míg σ_e az elektronszívó hatás paramétere. $\sigma_{d\theta}$ és $\sigma_{e\theta}$ értékei u bármely értékére a (7), (8) és a (10) egyenletekből számítható.

Jelenleg nincs elegendő adatunk arra, hogy a környezet és az elektronszívó hatás hogyan befolyásolja θ számértékét, így arra sincs lehetőség, θ értékét a priori meghatározzuk. Ezért X_π sztérikus hatása csak iterációs módszerrel határozható meg /8, 9/. Ezért az első lépésben a X_π szubsztituensre vonatkozó adatokat nem veszik figyelembe a regressziós egyenlet levezetésekor. Egy tipikus regressziós egyenlet /6, 9, 10/:

2. táblázat

$\sigma_{d\theta}$, $\sigma_{e\theta}$ és u értékei θ függvényében

Csoport	u	$\sigma_{d\theta}$	$\sigma_{e\theta}$	θ
$CH=CH_2$	0,57	0	0	—
	0,62	-0,04	-0,059	45,7
	0,67	-0,04	-0,067	41,5
	0,72	-0,05	-0,076	37,1
	0,77	-0,06	-0,086	32,3
	0,82	-0,06	-0,096	26,7
	0,87	-0,07	-0,11	20,1
	0,92	-0,08	-0,12	10,8
	0,95	-0,08	-0,12	0
Ph	0,57	0	0	—
	0,62	-0,01	-0,015	69,6
	0,67	-0,02	-0,016	68,2
	0,72	-0,02	-0,019	66,8
	0,77	-0,02	-0,021	65,4
	0,82	-0,02	-0,023	64,0
	0,87	-0,03	-0,026	62,5
	0,92	-0,03	-0,028	61,1
	0,97	-0,03	-0,031	59,6
	1,02	-0,03	-0,034	58,1
	1,07	-0,04	-0,036	56,6
	1,12	-0,04	-0,039	55,0
	1,17	-0,04	-0,043	53,4
	1,22	-0,05	-0,046	51,8
	1,27	-0,05	-0,049	50,2
	1,32	-0,05	-0,053	48,5
	1,37	-0,06	-0,056	46,8
	1,42	-0,06	-0,060	45,1
	1,47	-0,06	-0,064	43,3
	1,52	-0,07	-0,067	41,4
	1,57	-0,07	-0,071	39,5
	1,62	-0,08	-0,076	37,5
	1,67	-0,08	-0,080	35,4
	1,72	-0,08	-0,084	33,3
	1,77	-0,09	-0,088	31,0
	1,82	-0,09	-0,093	28,6
	1,87	-0,10	-0,097	26,0
	1,92	-0,10	-0,10	23,1
	1,97	-0,11	-0,11	20,0
	2,02	-0,11	-0,11	16,4
	2,07	-0,11	-0,11	12,1
	2,12	-0,12	-0,12	6,0
	2,15	-0,12	-0,12	0
$CONH_2$	0,50	0	0	—
	0,55	0,01	-0,004	74,0
	0,60	0,01	-0,006	71,2
	0,65	0,02	-0,007	68,4
	0,70	0,02	-0,009	65,6
	0,75	0,03	-0,012	62,7
	0,80	0,03	-0,014	59,7

2. táblázat folytatása

Csoport	u	$\sigma_{d\theta}$	$\sigma_{e\theta}$	θ
	0,85	0,04	-0,017	56,7
	0,90	0,04	-0,019	53,6
	0,95	0,05	-0,022	50,3
	1,00	0,06	-0,026	46,9
	1,05	0,06	-0,029	43,4
	1,10	0,07	-0,033	39,6
	1,15	0,08	-0,036	35,5
	1,20	0,09	-0,040	31,1
	1,25	0,10	-0,044	26,0
	1,30	0,11	-0,049	20,1
	1,35	0,11	-0,053	12,1
	1,39	0,12	-0,055	0
Ac	0,50	0	0	—
	0,55	0,02	-0,007	74,0
	0,60	0,03	-0,010	71,2
	0,65	0,03	-0,013	68,4
	0,70	0,04	-0,016	65,6
	0,75	0,05	-0,020	62,7
	0,80	0,06	-0,024	59,7
	0,85	0,08	-0,029	56,7
	0,90	0,09	-0,033	53,6
	0,95	0,10	-0,039	50,3
	1,00	0,12	-0,044	46,9
	1,05	0,13	-0,050	43,4
	1,10	0,15	-0,063	39,6
	1,15	0,17	-0,063	35,5
	1,20	0,18	-0,070	31,0
	1,25	0,20	-0,077	26,0
	1,30	0,22	-0,084	20,1
	1,35	0,24	-0,091	12,1
	1,39	0,25	-0,095	0
CO_2Me	0,50	0	0	—
	0,55	0,01	-0,005	74,0
	0,60	0,02	-0,007	71,2
	0,65	0,02	-0,009	68,4
	0,70	0,03	-0,012	65,6
	0,75	0,03	-0,015	62,7
	0,80	0,04	-0,018	59,7
	0,85	0,05	-0,021	56,7
	0,90	0,06	-0,025	53,6
	0,95	0,07	-0,029	50,3
	1,00	0,07	-0,033	46,9
	1,05	0,08	-0,037	43,4
	1,10	0,09	-0,042	39,6
	1,15	0,11	-0,046	35,5
	1,20	0,12	-0,051	31,1
	1,25	0,13	-0,057	26,0
	1,30	0,14	-0,062	20,1
	1,35	0,15	-0,067	12,1
	1,39	0,16	-0,070	0

2. táblázat folytatása

Csoport	u	$\sigma_{d\theta}$	$\sigma_{e\theta}$	θ
Bz	0,50	0	0	—
	0,55	0,02	-0,008	74,0
	0,60	0,02	-0,011	71,2
	0,65	0,03	-0,015	68,4
	0,70	0,04	-0,019	65,6
	0,75	0,05	-0,023	62,7
	0,80	0,06	-0,028	59,7
	0,85	0,07	-0,033	56,7
	0,90	0,08	-0,039	53,6
	0,95	0,09	-0,045	50,3
	1,00	0,10	-0,051	46,9
	1,05	0,12	-0,058	43,4
	1,10	0,13	-0,065	39,6
	1,15	0,15	-0,073	35,5
	1,20	0,16	-0,081	31,1
	1,25	0,18	-0,089	26,0
	1,30	0,19	-0,097	20,1
	1,35	0,21	-0,11	12,1
	1,39	0,22	-0,11	0
NO_2	0,35	0	0	—
	0,40	0,00	-0,001	82,1
	0,45	0,01	-0,003	79,4
	0,50	0,01	-0,004	76,7
	0,55	0,01	-0,006	74,0
	0,60	0,02	-0,008	71,2
	0,65	0,02	-0,010	68,4
	0,70	0,03	-0,013	65,6
	0,75	0,04	-0,016	62,7
	0,80	0,05	-0,020	59,7
	0,85	0,05	-0,023	56,7
	0,90	0,06	-0,027	53,6
	0,95	0,07	-0,031	50,3
	1,00	0,08	-0,036	46,9
	1,05	0,10	-0,041	43,4
	1,10	0,11	-0,046	39,6
	1,15	0,12	-0,051	35,5
	1,20	0,13	-0,056	31,1
	1,25	0,15	-0,062	26,0
	1,30	0,16	-0,068	20,1
	1,35	0,17	-0,074	12,1
	1,39	0,18	-0,077	0

$$Q_X = L\sigma_{1X} + D\sigma_{dX} + R\sigma_{eX} + SU_X + h. \qquad (11)$$

Az iteráció során a regressziós egyenlet levezetéséhez figyelembe veszik az X_{π} szubsztituensre vonatkozó adatokat és egyben u értékeit 0,05, ill. 0,10 lépésekben variálják. θ minden értékére u, σ_d és σ_e megfelelő értékét alkalmazzák. θ-t optimálisnak tekintik, ha a regressziós egyenletben a mért és a

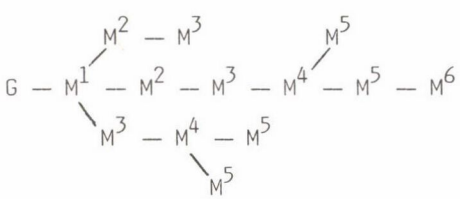
számított értékek egyezése maximális. Legszorosabb illeszkedésnél a $100R^2$, ill. F értéke maximális, s ill. s^0 (ahol R a korrelációs együttható, F a Fischer-féle próba eredménye, s a regressziós együttható szórása és s^0 a becsült érték várható szórása, ford. megj.) értéke minimális. Az is fontos, hogy a legjobb egyenlet együtthatói ne térjenek el lényegesen annak az egyenletnek az együtthatóitól, amelyet $X_{\mathfrak{T}}$ csoportra vonatkozó adatok kihagyásával kaptunk. A $\sigma_{d\theta}$ és $\sigma_{e\theta}$ értékeit u függvényében a 2. táblázat tartalmazza.

Az elágazási paraméterek

A sztérikus hatás egyparaméteres leírásának legnagyobb hátránya, hogy nem szimmetrikus szubsztituensek esetében a sztérikus hatás értéke erősen függ a vizsgált rendszertől. Amennyiben a sztérikus hatás közel áll a vonatkoztatási rendszerben meghatározott hatáshoz, a nem szimmetrikus csoportok nem okoznak gondot. A legtöbb esetben azonban nem ez a helyzet. A probléma megoldására két módszer látszik alkalmasnak. Ezek közül az egyik módszernél többféle paramétert definiálnak az aszimmetrikus csoportra. Az adott problémánál azt a paraméterkészletet tekintik, amelynek alkalmazásával a regressziós egyenes illeszkedése a kísérleti értékekhez a legjobb. Általában nehéz a megfelelő paraméterkészlet a priori megválasztása. A másik módszer a sokparaméteres modell alkalmazása. E megközelítéshez alkalmas modell a topológiai megfontolásokból levezethető ún. egyszerű elágazási egyenlet:

$$Q_X = S\sum_{i=1}^{m} a_i n_i + a_0 = \sum_{i=1}^{m} a_i n_i + a_0, \qquad (12)$$

ahol n_i jelöli az X szubsztituens i-edik atomján az elágazások összes számát, a_i a regressziós együttható, és a_0 a tengelymetszet. Példának tekintsük az **1** szerkezetet, amely a G vázhoz kapcsolódik. A számításnál a hidrogénatomokat nem veszik figyelembe, ezért ezeket az **1** képlet tartalmazza.



1

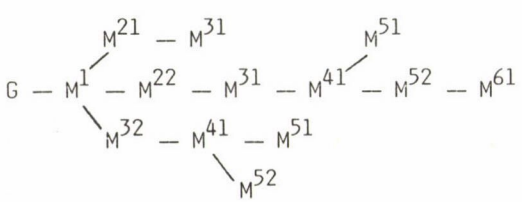
Az n_i az i+1 sorszámú M atomok számával egyenlő. Ezért az 1 szerkezetben n_i értékei a következők: $n_1 = 2$, $n_2 = 3$, $n_3 = 2$, $n_4 = 4$, $n_5 = 1$. Ezen egyszerű modell alkalmazásakor feltételeztük, hogy az elágazás hatása minden oldalágra azonos. Ez a feltételezés a legjobb esetben is durva közelítés. Sokszor az első elágazás nem okoz sztérikus effektust, míg ugyanazon az atomon három elágazás komoly effektust okoz. Így a CH_3, CH_2Me, $CHMe_2$ és CMe_3 sorban u értékei a következők: 0,52, 0,56, 0,76, 1,24. Így az az első, a második és a harmadik elágazás a metilcsoport méretét 1,08, 1,46 és 2,38-as faktorral növeli. Ez a jelenség az MSI (lásd fentebb) elv következménye. Az első elágazás hatása csekély, mivel a szubsztituens az aktív centrumtól elfordulhat. A szubsztituens rotációja sokkal nehezebbé válik a második elágazás megjelenésével, és lehetetlenné válik, ha a szubsztituens ugyanazon atomján három oldallánc kezdődik.

Gyakran élnek további feltételezéssel is, ha az M atomok nem azonosak. E közelítés szerint minden második, ill. harmadik periódusba tartozó atom hatása, legyen az a vázban, ill. az oldalláncban, azonos. Ez is durva egyszerűsítés. Ennek ellenére az egyszerű elágazási egyenlet viszonylag jól írja le a sztérikus effektusokat /11—14/.

A sztérikus effektusok leírására sokkal alkalmasabb az ún. kiterjesztett elágazási egyenlet, amely az elágazások rendjét is figyelembe veszi. Ennek alakja

$$Q_x = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{3} a_{ij} n_{ij} + a_{00}, \qquad (13)$$

ahol n_{ij} a j-edik elágazó az i-edik atomhoz kötött atomok száma. Példának alkalmazhatjuk a már vizsgált szerkezetet. Ez alkalommal a számozás az elágazás rendjét is tartalmazza:



2

Az n_{ij} az (i+1)j sorszámú atomok számával egyenlő. Így a **2** szerkezetre $n_{11} = n_{12} = 1$, $n_{21} = 2$, $n_{22} = 1$, $n_{31} = n_{41} = n_{42} = 2$, $n_{51} = 1$ és minden más $n_{ij} = 0$.

Bár a sztérikus effektusok leírására a kiterjesztett elágazási egyenlet sokkal alkalmasabb, mint az egyszerű elágazási egyenlet, az előbbi alkalmazásához (regressziós egyenletekben) azonban jóval több független változó figyelembevétele szükséges. Ez csak akkor lehetséges, ha a vizsgált adatkészlet igen nagy, amely viszonylag ritkán fordul elő. Példák azonban ismeretesek /15, 16/. Az elágazási egyenlet alkalmas a szubsztituensek méreteinek becslésére is. Ebből a célból az n_i, ill. n_{ij} értékeit alkalmasan választott faktorral kell beszorozni. Az 1. táblázat tartalmazza n_i értékeit.

Ha az egyszerű elágazási egyenletet kettős kötést tartalmazó sík csoportokra alkalmazzuk, általában feltételezik, hogy az MSI elv miatt a csoportok sztérikus effektusát a csoportok vastagságának felével lehet közelíteni. A fenilcsoport elágazási paramétereinek értéke az alábbi $n_1 = n_2 = n_3 = 1$. Feltételezik, hogy a C=C, C=N, C=O és N=N kötésekre vonatkozó értékek egymáshoz közel állnak.

Gyakran hasznos egy olyan paraméter, amely a szubsztituens hosszának mérésére alkalmas. Egy durva, de hasznos paraméter n_b, amely a szubsztituens vázában lévő kötések összes számával egyenlő. A szubsztituens váza a leghosszabb lánc. Ezért n_b-t az alábbi egyenlet adja meg:

$$n_b = i_{mx} - 1, \qquad (14)$$

ahol i_{max} az adott csoportban i maximális értéke. Így n_b értéke **1** ill. **2** szerkezetekben 5.

A sztérikus effektusok kvantitatív leírásának fenti rövid összefoglalása csak bevezetés lehet ebbe az igen összetett problémakörbe.

Összefoglalás

Szerző összefoglalja a sztérikus hatások szerepét a kémiai tulajdonságokban, osztályozza a ligandumokat a szerkezeti hatásuk szempontjából és részletesen tárgyalja a sztérikus hatások paraméteres leírását.

Summary

The author summarizes the role of steric effects in the chemical properties and classifies the ligands on the basis of their structural influence. Parametric description of steric effects is given in detailes.

Irodalom

1. **M. Charton,** Topics in Current Chem. 114, 57 (1983).
2. **M. Charton,** Prog. Phys. Org. Chem. 8, 235 (1971).
3. **M. Charton,** Prog. Phys. Org. Chem. 10, 81 (1973).
4. **M. Charton,** in: Design of Biopharmaceutical Properties Through Prodrugs and Analogs (Ed. **E. B. Roche**), American Pharmaceutical Society, Washington, D.C., 1977, p. 228.
5. **M. Charton,** in: The Chemistry of Functional Groups, Supplement C (Ed. **S. Patai, Z. Rappaporty**), John Wiley, New York, 1983, p. 269.
6. **M. Charton,** Prog. Phys. Org. Chem. 16, 287 (1987).
7. **M. Charton,** J. Org. Chem. 48, 1011 (1983).
8. **M. Charton,** J. Org. Chem. 48, 1016 (1983).
9. **M. Charton,** Abstr. Kyushu Symp. Phys. Org. Chem., Fukuoka, 1986, p. 132.
10. **M. Charton, B. I. Charton,** Bull. Soc. Chim. France (1988).
11. **M. Charton,** J. Org. Chem. 43, 3995 (1978).
12. **M. Charton,** in: Proceedings of the Third Congress of the Hungarian Pharmacological Society, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1980, p. 211.
13. **M. Charton,** in: Rational Approaches to the Synthesis of Pesticides (Ed. **P. S. Magee, J. J. Menn, G. K. Koan**), Americal Chemical Society, Washington, D.C., 1984, p. 247.
14. **M. Charton, B. I. Charton,** J. Theoret. Biol. 99, 629 (1982).
15. **M. Charton,** J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 97 (1983).
16. **M. Charton,** in: QSAR in Design of Bioactive Compounds (Ed. **M. Kuchar**), J. R. Prous, Barcelona, 1985, p. 41.

Fordította:

Lukovits István

SAVAS ÉS BÁZIKUS AKTÍV HELYEK NAGY SiO_2-TARTALMÚ ZEOLITOKON*

SZVETLANA BEZUHANOVA

(University of Sofia, Faculty of Chemistry, 1. bd. A. Ivanov, Sofia 1126, Bulgária)

Érkezett: 1990. január 3-án

Bevezetés

A nagy szilícium-dioxid tartalmú ZSM-5 zeolitok (pentaszilok) a szintetikus zeolitok harmadik generációjához tartoznak /1/. Szerkezetüket viszonylag keskeny csatornarendszer jellemzi, 0,54—0,56 nm átmérővel és hidrofób-organofil sajátságok. A kis Al-tartalom miatt a bennük lévő kompenzációs kationok száma is korlátozott és elsősorban H-formában alkalmazzák őket.

A ZSM-5 zeolitok savas kezelésre és vízgőzdesztillációra igen ellenállók, kevéssé kokszolódnak és teljesen regenerálhatók.

A pentaszil szerkezet Si/Al moláris arányának változtatása lehetőséget ad a Brönsted aktív helyek koncentrációjának és esetleg erősségüknek változtatására is.

Kísérleteink célja különböző, 11 és 1000 között változó Si/Al mólarányú ZSM-5 zeolitok aktivitásának és szelektivitásának vizsgálata volt néhány katalitikus reakcióban — krakkolás /2/, alkilezés /3/, izomerizáció, dehidrociklizáció /4/. Ezzel párhuzamosan a zeolitok szerkezeti jellemzőit, a katalitikus reakciók során az aktív helyek és az adszorbeált részecskék természetét IR spektroszkópiás mérésekkel határoztuk meg /5/. Ezen kísérletek során úgy találtuk, hogy ezek a zeolitok még savas formában is képesek néhány alkohol dehidrogénezésére /6/. A dehidrogénező aktivitást csak a zeolit rácsoxigénjének mint hidrogén-akceptornak a részvételével lehet értelmezni. Ily módon kísérleti bizonyítást nyert a HZSM-5 zeolitok amfoter jellege.

*Az MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság ülésén elhangzott előadás nyomán.

Módszerek

Zeolit katalizátorok. A 11, 50, 100, 140, 250, 500 és 1000 Si/Al mólarányú ZSM-5 zeolitokat oltókristályok és TPA-Br "profilsablon" segítségével szintetizáltuk. A kristályszerkezet meghatározására röntgendiffrakciót, raszter elektronmikroszkópiát és KBr-ban IR spektroszkópiát alkalmaztunk.

Miután a szerves anyag bontására 873 K-re hevítettük, a zeolitok H-formáját szobahőmérsékleten végzett 0,6 mólos HCl oldattal való kezeléssel kaptuk. A szűrletben morin-teszttel ellenőriztük, hogy nem volt alumínium kioldódás. Az összes HZSM-5 minta IR spektrumában 723 K-en végzett evakuálás után megfigyeltünk egy 3605 cm^{-1}-nél jelentkező sávot. Intenzitása a zeolit Al tartalmától függött. Ez a sáv a NaZSM-5 mintáknál nem jelent meg.

Katalitikus kísérletek. Fix ágyas átáramlásos reaktort alkalmaztunk 1 g zeolittal (1,25--2,5 mm-es frakciót), melyet előzetesen összepréseltünk, törtünk és szitáltunk. A katalizátorok aktiválását és regenerálását 723 K-en 3 órán át levegő átáramoltatásával végeztük. A kísérletek előtt a katalizátorokon argont áramoltattunk át a reakció hőmérsékletén. A folyékony és gázállapotú termékeket külön elemeztük gázkromatográfiásan.

IR spektrumok felvétele. Önhordó pasztillát (14 mm átmérővel, 20-30 mg súllyal) hevítettünk levegőben 4 órán keresztül $1,3 \times 10^{-2}$ Pa nyomáson. A reagensgőzöket szobahőmérsékleten vezettük be, miután kifagyasztással és evakuálással távolítottuk el a levegőt belőle. Az IR spektrumokat Perkin Elmer 983 spektrofotométer segítségével vettük fel, különböző kontaktidők mellett és különböző hőmérsékleteken — szobahőmérséklettől 373 K-ig —, miután minden egyes hőmérsékleten 30 perces evakuálást alkalmaztunk.

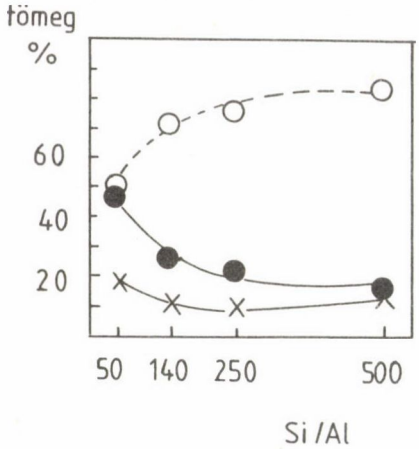
Eredmények és értelmezésük

Reakciók savas aktív helyeken

A HZSM-5 zeolitok főként azzal a sajátságukkal tűnnek ki, hogy metanolból aromás szénhidrogéneket képeznek /7/. További vizsgálatok kimutatták, hogy ugyanígy keletkezhetnek olefinek is. Erre alapozva fejlesztették ki a MIG és MIO ipari eljárásokat. Metanol helyett különböző vegyületeket használtunk.

Olefinkonverzió

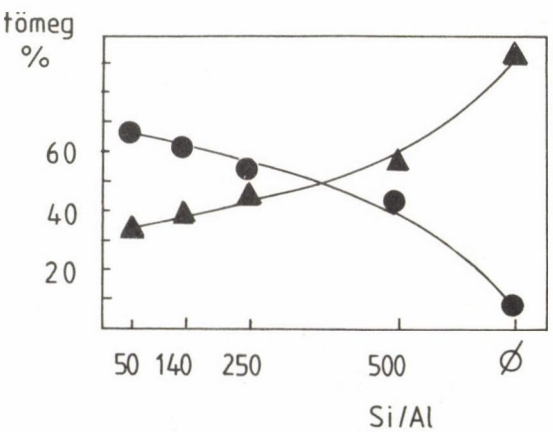
Az olefineket intermediernek találták a metanolból kiinduló aromás előállításban. Így természetesen olefineket is lehet kiindulási anyagként használni az aromások előállításához.



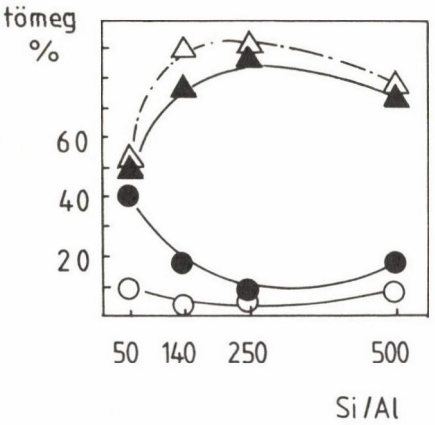
1. ábra. A folyékony termékek (x), aromás (●) és alifás (o) szénhidrogének kitermelésének függése súly%-ban a C-4 betáplált kiindulási anyagokban, 643 K-en és 5 mp kontaktidő mellett a Si/Al aránytól

NMR vizsgálatok azt mutatták, hogy HZSM-5 zeolitok jelenlétében az etilén szobahőmérsékleten oligomerizálódik, és 23-27 szénatomból álló láncokat hoz létre /8/. Nagyobb szénatomszámú olefinek esetében a láncok 8-12 szénatomból állnak.

Vizsgálataink során a Si/Al mólarány hatását tanulmányoztuk egy ipari C_4-frakcióból keletkező aromás vagy nagyobb szénatomszámú alifás szénhidrogének esetében. Kimutattuk, hogy viszonylag kis hőmérsékleten (643 K) a folyékony termékek kitermelése elsősorban a kontaktidőtől függ és nem a zeolit összetételétől (1. ábra). Si/Al = 50 arány és 5 mp kontaktidő mellett a betáplált anyag 19 s%-a alakult át folyadékká, 14 mp kontaktidőnél 10%-kal több. A zeolit összetétele befolyásolta az aromás és alifás termékek arányát



2. ábra. Paraffinok (●) és olefinek (▲) mennyisége betáplált anyagból



3. ábra. C-4 kiindulási anyagból keletkezett dialkilbenzolok összetétele: o — orto-, • — meta-, ▲ — para-xilolok, Δ — p-etil-toluol

— az aromás szénhidrogének mennyisége csökkent a Brönsted-savas centrumok koncentrációjának csökkenésével. A Si/Al arány csökkenésével csökkent az olefinek és nőtt a paraffinok mennyisége (2. ábra), nagyjából megegyezve a képződött aromások mennyiségével. A folyékony termékek fő aromás összetevői a xilol-izomerek, a toluol és etil-toluolok. A nagyobb Si/Al arányok a para-dialkil-benzoloknak kedvezőek (3. ábra).

Az eredmények összhangban állnak azzal a feltételezéssel, hogy az első lépés a butének dimerizációja. Korábban már úgy gondolták, hogy az oligomer magasabb hőmérsékleten krakkolódik /8/.

Aromások keletkeznek a dimerekből is, valószínűleg azután, hogy azok láncelágazás-csökkentő izomerizációban vesznek részt /9/. A zeolit rács Si/Al arányának változtatásával változtatni lehet az aromás, ill. paraffin szelektivitást.

Paraffinok konverziója

Az n-heptán és n-hexadekán konverziójára vonatkozó eredményeink /2/ azt mutatták, hogy a krakkoló és aromatizálódási szelektivitás a HZSM-5 zeolitok savasságától függ. Feltételeztük, hogy az átalakulást non-klasszikus karbónium ionok iniciálják.

Alkilezés

A HZSM-5 zeolitok alakszelektív sajátságát felhasználták a para-dialkil-benzolok szelektív szintézisére monoalkil-benzolok diszproporcionálódásával vagy alkilezésével alkoholokkal vagy olefinekkel, vagy dialkil-benzolok izomerizációjával /10/. Itt elsősorban gyakorlati szempontok merültek fel, a

lényeg a fontos izomer előállítása volt para-xilolból, para-etil-toluolból vagy p-dietil-benzolból. Alkil-benzolok Friedel--Crafts alkilezésénél a para-izomerek képződését elősegíti az alkilcsoportok orientációja. Ugyanakkor az izomer dialkil-benzolok diffúziójának különbsége a pentaszil csatornákban szintén a para-izomerek szelektivitásnövekedéséhez kell vezessen. A valóságban termodinamikai egyensúlyi elegyet kapunk, mivel az alkilezést izomerizáció is kíséri. Kaeding és mtsai /10/ javasolták a ZSM-5 zeolitok módosítását P, B, Mg bevitellel vagy vízgőzbevezetéssel vagy szénlerakódásokkal. Keading szerint az ilyen módosítás hatására a zeolitcsatornák átmérője kisebb lesz és jelentősen nő a para-szelektivitás, viszont az aktivitás igen kicsi lesz. Rendszerint a kis aktivitású katalizátorok a szelektívebbek.

Vizsgálták foszforsav hatását a zeolit katalizátorokra és kimutatták, hogy ebben az esetben az erősen savas OH-csoportokat gyengébben savas csoportok helyettesítették /11/. Figyelembe véve a HZSM zeolitok para-szelektivitásának függését a savas helyek koncentrációjától és valószínűleg erősségétől is, toluol alkilezését vizsgáltuk metanollal, etanollal vagy etilénnel, illetve etil-benzolét etanollal különböző Si/Al mólarányú pentaszilek jelenlétében /3/. Hasonló körülmények között tanulmányoztuk toluol és etil-benzol diszproporcionálódását is.

Kísérleteink eredménye azt mutatta, hogy toluol metanollal való alkilezése esetén 743 K-en 22-30% toluol-konverzió mellett a xilol/benzol arány növekedett a zeolit Al-tartalmának csökkenésével. A fenti kísérleti körülmények között a xilol-frakció összetétele a különböző Si/Al arányoknál alátámasztotta azt a feltételezést, hogy a savas helyek koncentrációjának csökkentésével a para-xylol kitermelés nőtt, HZSM-5 (Si/Al = 500) jelenlétében elérte az 58%-ot. A toluol és etil-benzol etilénnel, propilénnel vagy etanollal való alkilezésének konverziója erősen függött a Si/Al aránytól. A konverzió lényegesen lecsökkent Si/Al = 500 esetén. Toluol és etil-benzol etilezésénél fontos jelenség az orto-izomerek hiánya. Még nagy Al-tartalom mellett is kifejezett para-szelektivitást figyeltünk meg. Különösen nagy para-dialkil-benzol kitermelést találtunk HZSM-5 (Si/Al = 140) jelenlétében, de a Si/Al arány növekedésével a para-szelektivitás elérte a 100%-ot.

Az eredmények alapján minden egyéb módosítás nélkül ajánlani tudtuk a toluol és etil-benzol para-szelektív alkilezésére a 100 feletti Si/Al arányú HZSM-5 típusú zeolit katalizátorokat.

A HZSM-5 zeolitokon adszorbeált részecskék IR vizsgálata

Az összes fent említett reakció — oligomerizáció, krakkolás, alkilezés — csak a ZSM-5 zeolitok savas H-formájának jelenlétében aktiválódik. Az aktív helyek az OH-csoportok, amelyeket a zeolitok IR spektrumán a 3610 cm^{-1}-nél jelentkező sáv jellemez. Az infravörös spektrumok nagyon hasznosak a katalitikus reakciók mechanizmusának tanulmányozására is. A zeolit-szénhidrogén kölcsönhatások spektroszkópiai vizsgálata lehetővé tette /5/, hogy megkülönböztessük a kationok és OH-csoportok szerepét az intermedierek és a szénképződés prekurzorainak létrejötténél. Bizonyítékokat találtunk π-komplexek, allil-részecskék és karbokationok jelenlétére.

IR vizsgálataink céljai a következők:

1. Praffinok krakkolódása és aromatizálódása során kialakult intermedierek spektroszkópiai jellemzőinek meghatározása;

2. Az olefinek szerepének tisztázása az aromatizációs és alkilezési reakciókban;

3. Az alkoholokkal keletkező intermedierek és a zeolitok kölcsönhatásának tanulmányozása.

Modellvegyületként 1-hexént, 1-heptént /12, 13/, ciklohexént, ciklohexánt, metil-ciklopentánt /14/, cisz- és transz-2-penténtt /15/ választottunk. Ezen vegyületek legtöbbje feltehetően prekurzora az aromás szénhidrogéneknek.

Az adszorbeált olefinek IR-spektrumainak közös sajátságai:

1. A =C-H rezgési sáv 3020 cm^{-1}-nél eltűnik.

2. Az új sáv jelenik meg 1510 cm^{-1}-nél 373--473 K-re történő hevítéskor.

Az új sáv csak az adszorbeált fázisra volt jellemző. Na-zeolitoknál nem jelentkezett. A sáv 573 K-en vákuumban vagy levegőben eltűnt. Intenzitása a zeolit Si/Al arányától függött.

Néhány szerző ezt a sávot a koksz-prekurzorok jellemzőjeként magyarázta. Mivel ez a sáv nem jelentkezik benzol zeoliton való adszorpciójakor, ez kizárja az aromás koksz lehetőségét. Azonkívül, hogy ez a sáv magasabb hőmérsékleten és levegőben eltűnik, ami nem várható, ha szénlerakódásról van szó, még egy érvet figyelembe kell vennünk ellene. Nehéz például megmagyarázni, miért nagyobb a "koksz-sáv" intenzitása a csak kismértékben kokszolódó HZSM-5 zeolitokon.

Megfigyeltük, hogy a sáv megjelenése megelőzi az adszorbeált olefinek cisz-transz izomerizációját /12, 13/. 1-Hexén és HZSM-5 (Si/Al = 50) kölcsönhatásnál 473 K-ra való hevítéskor a 3017 cm^{-1}-es sáv eltűnésével egy-

1. táblázat

1-Hexén izomerizációja HZSM-5 zeolitokon 473 K-en, s%-ban

Termék	Si/Al				
	11	50	140	250	egyens.
1-hexén	33,6	21,9	30,5	18,2	4,2
transz-2-hexén	50,4	58,1	53,4	61,1	50,85
cisz-2-hexén	16,0	20,0	16,1	20,6	19,9
cisz/transz	0,32	0,34	0,30	0,34	0,39
transz/1-hexén	1,90	2,65	1,75	3,35	12,1

idejűleg jelenik meg két új sáv, amelyek a cisz- (690 cm^{-1}) és a transz-2-hexénre (960 cm^{-1}) jellemzőek. Mindezeket a változásokat gázfázisban észleltük. 3 óra után stacionárius állapot alakult ki a következő izomer összetétellel (1. táblázat). Látható a táblázatból, hogy a cisz/transz arány majdnem az összes használt zeolitra konstans volt és a karbénium iont feltételező intermediernek megfelelő számításokkal kapott értékkel egyezett meg /16/.

Úgy gondoljuk, hogy ez az 1510 cm^{-1}-nél jelentkező új sáv a C=C nyújtási rezgésnek felel meg, amelyik a zeolit felületen protonnal való kölcsönhatás következtében tolódott el alacsonyabb frekvenciák felé. A sáv a létrejött π-kötésre jellemző, ami elképzelhető, hogy rezonancia-stabilizációval karbénium iont ad /17/:

Ezt a magyarázatot alátámasztják a HZSM-5 mintákon adszorbeált metil-ciklopentán IR spektrumai is /14/. Az irodalom szerint a metil-ciklopentán könnyen átalakítható viszonylag stabil tercier karbénium ionná, ezzel már Pt/Al_2O_3 katalizátoron való konverzióját is magyarázták /18/. Ugyanebből a molekulából HZSM-5 zeolitokon propán és propén is keletkezik, ami összhangban áll az intermedier szerkezetével.

Néhány szerző /19/ a zeolitokon adszorbeált részecskék UV-spektrumát karbénium ion helyett inkább allil-típusú részecskékkel magyarázza. Ezért vizsgáltuk HZSM-5 zeolitokon adszorbeált allil-alkoholok IR-spetrumát is /6/. A kettős kötés és a Brönsted-savas helyek kölcsönhatására utaló sáv mellett egy új típusú kölcsönhatást is felfedeztünk -- az alkoholok dehidrogéneződését a megfelelő karbonilvegyületekké. A HZSM-5 zeolitok alkoholok dehidrogéneződésében mutatott aktivitását azzal magyaráztuk, hogy a rácsoxigén atomok hidrogénakceptorként, azaz bázikus helyként szerepelnek /20/.

Bázikus helyek a HZSM-5 zeolitokon

A zeolit katalizátorok bázikus sajátságainak igen csekély figyelmet szenteltek. A zeolitok bázicitását rendszerint alkálifém kationok jelenlétének tulajdonították /20/. Kimutattuk, hogy hasonlóan a savas hordozós kétfunkciós reformáló katalizátorokhoz, L típusú nem savas zeolitokon, amelyeket teljesen alkáli kationokra cseréltek, a paraffinok aromatizálása legszelektívebben monofunkciós séma szerint játszódik le /21/.

Az L zeolit szerkezet bizonyos szokatlan Pt-állapotot és katalitikus sajátságokat idéz elő. A benzol hidrogénezésben és n-hexán dehidrociklizációban aktív Pt helyek erősen környezetfüggők. Aktivitásuk nő a zeolit bázicitásával (Li-tól Cs-ig).

Az erősen bázikus alkáli fémmel cserélt X és Y zeolitokon végbement a toluol alkileződése etilbenzollá és sztirollá /22/. A zeolitok aciditása és eletronegativitása befolyásolta a toluol gyűrűben vagy láncban történő alkileződését. Az alkoholok szintén alkalmasak a savas vagy bázisos helyek működésének megkülönböztetésére. Alkálifém kationokkal cserélt zeolitokon /23/ az alkoholok dehidrálását dehidrogénezés kísérte. Piridinnel és fenollal végzett mérgezési kísérletek lehetővé tették, hogy a dehidrogénező aktivitást az $(AlO_4)^-$-egységekkel mint bázikus helyekkel hozzák kapcsolatba. Ily módon a zeolit rácsoxigénje sav--bázis párban konjugálódik a kationokkal. Bázikus helyeket találtak HNaX és HNaY zeolitokon /24/. Nemrégiben végzett XPS-vizsgálatok A, X és Y zeolitokkal és mordenitekkel alkáli és kationmentes formában /25/ azt mutatták, hogy a rácsoxigén bázisos erőssége nő az Al tartalom növekedésével, függetlenül az ellenkation elektronegativitásától.

Allil-alkoholok és HZSM-5 zeolitok kölcsönhatásánál a megfelelő aldehidek keletkezését észleltük. HZSM-5 zeolitokon adszorbeált propénol és but-2-én-1-ol IR spektrumában még szobahőmérsékleten vákuumban is megjelent egy sáv 1720 cm^{-1}-nél, amelynek intenzitása a zeolitrács Si/Al arányától füg-

2. táblázat

Allil-alkoholok konverziója

Sor-szám	Katalizátor	Hőm., K	Kiindulási alkohol	Átalakulatlan alkohol, s%	Aldehid konv., s%
1	HZSM-5 (250)	523	propénol	82,2	17,8
2	NaZSM-5 (250)	523	propanol	100,0	—
3	HZSM-5 (250)	523	buténol	54,2	7,3
4	HZSM-5 (500)	523	propénol	58,3	21,3
5	NaZSM-5 (500)	523	propénol	100,0	—

3. táblázat

Ciklohexanol átalakulása (1 óra átáramoltatás után, 1 h^{-1} térsebesség mellett)

Sor-szám	Katalizátor	Hőm., K	Átalakulatlan alkohol, s%	Keton s%	Ciklo-hexén	Ciklo-hexán	C-6 alifás
1	HZSM-5 (50)	523	nyomok	4,9	76,2	18,9	—
2	HZSM-5 (140)	523	16,8	6,1	48,7	29,1	—
3	HZSM-5 (250)	523	21,6	5,7	53,6	15,6	3,5
4	HZSM-5 (500)	523	35,8	1,5	50,2	9,1	3,3
5	HZSM-5 (1000)	523	62,7	2,8	24,8	4,2	5,5
6	NaZSM-5 (50)	473	91,8	8,2	—	—	—
7	NaZSM-5 (100)	473	91,9	8,1	—	—	—
8	NaZSM-5 (140)	473	92,5	7,5	—	—	—
9	NaZSM-5 (250)	473	96,0	4,0	—	—	—
10	NaZSM-5 (500)	473	98,2	1,8	—	—	—
11	NaZSM-5 (1000)	473	98,4	1,6	—	—	—

gött. Az infravörös vizsgálatokat kiegészítettük katalitikus kísérletekkel (2. táblázat). A kapott telítetlen aldehideket UV-spektrumaik alapján azonosítottuk (maximumok 205 és 218 nm-nél akroleinre és but-2-én-1-alra. Ugyanilyen körülmények között vizsgáltunk propanol és butanol izomereket és ciklohexanolt. A ciklohexanol és HZSM-5 zeolitok különböző Si/Al arányú típusaival kapott eredményeket a 3. táblázatban mutatjuk be.

A HZSM-5 mintákon a dehidrogénezés és a dehidratálás majdnem párhuzamosan megy végbe. Az adszorbeált ciklohexanol IR spektrumában megjelent egy sáv 373 K-en 3014 cm^{-1}-nél. A dehidratálás foka a zeolit Al-tartalmától és a hőmérséklettől függ. A ciklohexán mennyisége nőtt az Al-tartalom, azaz a Brönsted-savas helyek koncentrációjának növekedésével.

A reakciótermékek között ciklohexán is volt. Kitermelése maximumot mutat a zeolitösszetétellel és meghaladta a dehidrogénezés sztöchiometriai mennyiségét. Valószínűleg végbemegy a ciklohexén diszproporcionálódása is, amint azt korábban megfigyeltük /26/.

A propanol és butanol izomerek hasonló körülmények között a megfelelő olefin izomerekké alakulnak át. Magasabb hőmérsékleten karbonilvegyületeket is találtunk.

Következtetések

HZSM-5 zeolitokon kétféle típusú aktív hely létezik — savas és bázisos. Ezeknek a helyeknek párhuzamos működését alkoholokkal egyértelműen kimutattuk. Olefinekké való dehidratálásuk, amit a Brönsted-savas helyeknek tulaj-

donítunk, magasabb hőmérsékleten kezdődik meg. Kis nyomáson dehidrogéneződés játszódik le. A hidrogén-akceptorok negatív töltésű rácsoxigén-ionok. Az aktivitás az AlO_4^- egységek koncentrációjától függ. Zeolitok esetében tehát különösen erős sav — gyenge konjugált bázis és vice versa kapcsolat alakul ki. További kutatást igényel annak magyarázata, hogyan hat az ellenkation a bázicitásra.

A reagensek geometriája és kémiai természete befolyásolja a zeolitok bázikus helyeinek aktivitását.

Összefoglalás

Különböző Si/Al arányú (11—1000) HZSM-5 zeolitok katalitikus aktivitását vizsgáltuk krakkolás, olefinek aromatizálása és aromások alkilezése reakciókban. A zeolitokon adszorbeált olefinek, alkoholok vagy metil-ciklopentán IR spektrumában 1510 cm^{-1} körül új sáv jelent meg, ezt a C=C nyújtási rezgések kisebb frekvenciák felé történő eltolódásával magyarázzuk a zeolitok OH-csoportjainak protonjaival való kölcsönhatás következtében. Allil-alkoholok vagy ciklohexanol adszorpciójakor emellett karbonilvegyületek is keletkeztek (1720 cm^{-1}). Feltételezéseink szerint a dehidrogéneződés a zeolit AlO_4^- tetraéderek rácsoxigénjén megy végbe, mint bázikusan aktív helyen.

Summary

The catalytic activity of a serie of HZSM-5 zeolites with different ratio Si/Al (11—1000) in cracking, aromatization of olefins and alkylation of aromatics has been examined. In the IR spectra of adsorbed on these zeolites olefins, alcohols or methylcyclopentane a new band at 1510 cm^{-1} appeared, interpreted as C=C stretching vibration shifted to lower frequency after interaction with protons from the OH groups of the zeolite. By the adsorption of allylic alcohols or cyclohexanol additionally carbonyl compounds were formed (1720 cm^{-1}). The dehydrogenation was supposed to proceed on the lattice oxygen of the AlO_4^- tetrahedra of the zeolite, acting as basic sites.

Irodalom

1. **Flanigen, E. M.:** Zeolites: Science and Technology (Ed. **F. R. Ribeiro** et al.), Martinus Nijhoff, The Hague, 1984
2. **Bezouhanova, C. P., Dimitrov, C., Nenova, V., Dimitrov, L., Lechert, H.:** Appl. Catal., 19, 101 (1985)
3. **Bezouhanova, C., Dimitrov, C., Nenova, V., Spassov, B., Lechert, H.:** Appl. Catal., 21, 149 (1986); 49, 101 (1989)
4. **Bezouhanova, C., Dimitrov, C., Nenova, V., Lechert, H.:** in: Proc. 5th Petrochemical Symp. Soc. Countries, Burgas, Bulgaria, 1986, p. 120
5. **Dimitrov, C., Bezouhanova, C.:** Catalysis on Zeolites (Ed. **D. Kallo, Kh. M. Minachev**), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, p. 95.
6. **Bezouhanova, C., Dimitrov, C., Nenova, V., Kalvachev, Yu., Lechert, H.:** in: Stud. Surf. Sci. Catal., 49B, Zeolites: Facts, Figures, Future (Ed. **P. A. Jacobs, R. A. van Santen**), 1989, Elsevier Sci. Publ. B. V. Amsterdam, Netherlands, p. 1223
7. **Chang, C. D.:** Catal. Rev. Sci. Eng., 25, 1 (1983)

8. **Van den Berg, J. P., Wolthuizen, J. P., Clague, A. D. H., Hays, G. R., Huis, R., Van Hoof, J. H. C.:** J. Catal., 80, 130 (1983); 80, 139 (1983)
9. **Galya, L. G., Occelli, M. L., Hen, J. T., Young, D. G.:** J. Mol. Catal., 32, 391 (1985)
10. **Kaeding, W. W.:** J. Catal., 95, 512 (1985)
11. **Lercher, J. A., Rumplmayr, G.:** Appl. Catal., 25, 215 (1986)
12. **Lechert, H., Dimitrov, C., Bezouhanova, C., Nenova, V.:** J. Catal., 80, 457 (1983)
13. **Bezouhanova, C., Lechert, H., Taralanska, G., Meyer, A.:** React. Kin. Catal. Letts, in press
14. **Lechert, H., Meyer, A., Bezouhanova, C., Dimitrov, C., Nenova, V., Taralanska, G.:** J. Mol. Catal., 35, 349 (1986)
15. **Bezouhanova, C., Dimitrov, C., Khalilov, E., Lechert, H.:** in: Stud. Surf. Sci. Catal. 24, Zeolites (Ed. **B. Drzay** et al.), 1985, Elsevier Sci. Publ. B. V. Amsterdam, p. 647
16. **Jacobs, P. A.:** Carboniogenic Activity of Zeolites, Elsevier Sci. Publ., 1977, p. 89
17. **Vogel, P.:** Carbocation Chemistry, Stud. Org. Chem., 21, Elsevier, 1985, p. 126
18. **Brandenberger, S. G., Callender, W. L., Meerbott, W. K.:** J. Catal., 42, 282 (1976)
19. **Kiricsi, I., Foerster, H., Tasi, Gy., Fejes, P.:** J. Catal., 115, 597 (1989)
20. **Barthomeuf, D., Coudurier, G., Vedrine, J. C.:** Mat. Chem. Phys., 18, 553 (1988)
21. **Bezouhanova, C., Guidot, J., Barthomeuf, D., Breysse, M., Bernard, J. R.:** J. Chem. Soc. Far. I, 77, 1595 (1981)
22. **Giordano, N., Pino, L., Cavallaro, S., Vitarelli, P., Rao, B. S.:** Zeolites, 7, 131 (1987)
23. **Yashima, T., Suzuki, H., Hara, N.:** J. Catal., 33, 486 (1974)
24. **Przystajko, W., Fiedorow, R., Dalla Lana, I. G.:** Zeolites, 7, 477 (1987)
25. **Okamoto, Y., Ogawa, M., Maezawa, A., Imanake, T.:** J. Catal., 112, 427 (1988)
26. **Bezouhanova, C., Dimitrov, C., Nenova, V., Meyer, A., Lechert, H.:** in: Proc. 7th Int. Zeol. Conf., Tokyo, 1986, 1D—10

Fordította:

Zimmer Helga

FELÜLETEK JELLEMZÉSE A KATALÍZISBEN — ELLENTMONDÁSOS ELVÁRÁSOK*

NIEMANTSVERDRIET, J. W.

(Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis, Eindhoven University of Technology, 5600 MB Eindhoven, Hollandia)

Érkezett: 1990. január 3-án

Bevezetés

A katalizátorok jellemzése fontos szerepet játszik a katalitikus folyamatok vizsgálatánál. A legutóbbi, Calgary-ban tartott 9. Nemzetközi Katalízis Kongresszuson a 250 előadás 78%-a tartalmazott legalább néhány katalizátor-jellemző adatot, amelyeket valamelyik felületjellemzési technikával kaptak. A többi 22%-ban a szerzők lényegében nem jellemzett katalizátoron kapott reakciókkal foglalkoztak /1, 2/.

A katalizátorok jellemzése a kutatás igen aktív területe. Két év alatt több mint 4000 cikk jelent meg e témában /3/. Jól felismerhető, hogy a katalizátorok vizsgálata a modern spektroszkópiai technikákkal egyre inkább beleolvad a katalitikus kutatásokba, mint e munka egyik természetes stádiuma /4/.

Jelenleg számos kutató egyetért abban, hogy a felületek katalitikus sajátságait atomi szintű összetételük és szerkezetük határozza meg. Ez magában foglalja, hogy a katalízis alapvető megértéséhez szükségünk van minden egyes atom helyének ismeretére a felületen. Ily módon a katalizátorok jellemzésének végső célja a felület atomról atomra történő feltérképezése. Továbbá, mivel a felület lényegesen függ az előkezelésétől és a fölötte lévő gázatmoszférától, a jellemzést lehetőleg reakciókörülmények között kell végezni (in situ). Jelenleg még egyik módszerrel sem lehet ezt tökéletesen megvalósítani.

*Az MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság ülésén elhangzott előadás nyomán.

Technikák és módszerek

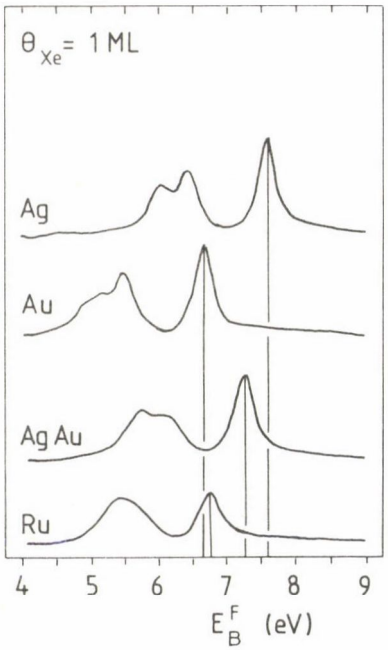
Az alapkutatásban elméletileg kétféle megközelítést lehet alkalmazni, egyrészt a katalitikus tulajdonságok közötti összefüggések vizsgálatát, másrészt a katalizátor összetétel és szerkezet vizsgálatát. Az elsőben a katalitikus felületet modellezzük, pl. egykristály segítségével. A felületi spektroszkópiák megfelelő kombinációjával szerencsés esetekben elérhető a kívánt atomi szintű meghatározás. Ennek hátránya, hogy bár az ilyen mintákat tanulmányozhatjuk valóságos körülmények között (1 atm vagy nagyobb nyomáson), de a jellemzéshez elektron- vagy ionspektroszkópiára van szükség, következésképpen ultranagy vákuumra.

A második megközelítésben valóságos katalizátorokat haszálunk és in situ technikákkal vizsgáljuk őket, pl. infravörös vagy Mössbauer-spektroszkópia, EXAFS, ESR, NMR és XRD reakciókörülmények között, vagy legalábbis, mint legtöbbször, a reakció befagyasztása utáni kontrollált környezetben. Az in situ technikák azonban nem elég felületspecifikusak ahhoz, hogy megkapjuk a felület atomi összetételét. Ezek a katalizátor átlagos sajátságait adják meg. Ha, mint gyakran előfordul, a katalizátor többféle aktív helyet tartalmaz, akkor minden, amit tehetünk, a katalitikus sajátságok összessége és a katalizátor átlagos szerkezete és összetétele közötti összefüggés meghatározása.

Cikkünkben a fent vázolt mindkét megközelítési módra bemutatunk egy-egy példát. Az elsőben Ag-Au unimolekulás ötvözetrétegről lesz szó Ru egykristály hordozón, ahol a különféle felületi helyeket nanométer alatti tartományban titrálhatjuk meg adszorbeált xenon fotoemissziós technikával. A második esetben valóságos FeIr kétfémes katalizátort vizsgálunk meg különböző technikák kombinációjával és a minta fázisösszetételét néhány nanométeres skálán kapjuk meg.

Kétdimenziós Ag-Au ötvözetfilmek Ru(001) felületen

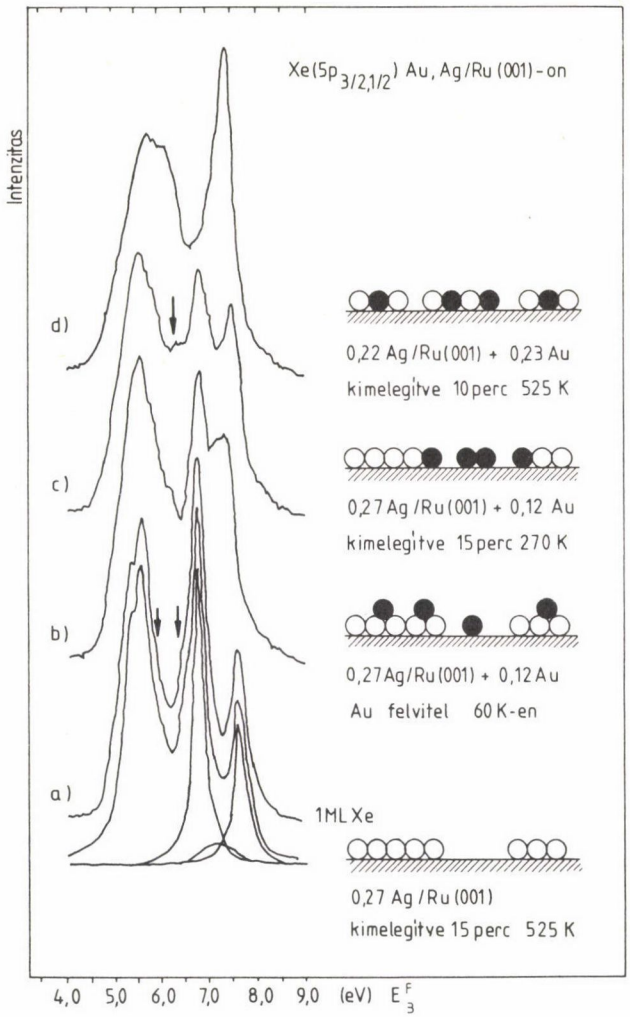
Az eredmények ismertetése előtt röviden áttekintjük az adszorbeált xenon fotoemissziót (PAX, Photoemission of adsorbed xenon). A PAX technika segítségével a fiziszorbeált xenon atomok $5p_{1/2}$ fotoelektronjainak kötési energiája az adszorpciós hely Fermi-szintjét adja meg. Az 1. ábra alapján látható, hogy a PAX spektrumokban jól megkülönböztethetők a Xe Ag-n, Au-n vagy Ag-Au ötvözeten. Ezért a PAX alkalmazható a többkomponensű felületek kémiailag eltérő helyeinek felismerésére. A technika kitűnő áttekintését megtalálhatjuk Wandeltnél /5, 6/.



1. ábra. Referenciafelületeken 60 K-en adszorbeált xenon monoréteg fotoemissziós spektruma. Minden spektrum három csúcsból áll, egy Xe $5p_{1/2}$ és két Xe $5p_{3/2}$ elektronra jellemző csúcsból. A Xe $5p_{1/2}$ elektronok kötési energiája a szubsztrátum kilépési munkáját tükrözi vissza és az adszorpciós hely azonosítására használható

A kétdimenziós Ag-Au ötvözetek képződésének vizsgálata érdekében tiszta Ru(001) felületre monoréteg alatti mennyiségű ezüstöt párologtattunk. Ezzel az eljárással monoatomos Ag-szigeteket kaptunk feszült (111) szerkezettel a Ru(001) felületen /7/. Sem az Ag, sem az Au nem ötvöződik a ruténiummal. A minta PAX spektruma (2.a. ábra) két Xe $5p_{1/2}$ csúcsot mutat 6,7 és 7,6 eV-nál, ami a Xe/Ru-ra és Xe/Ag-ra jellemző. A két csúcs alatti terület arra utal, hogy a Ru felületének 27%-át borítja Ag. A 7,25 eV-os csúcs kis intenzitása azt mutatja, hogy az Ag elég nagy szigetek formájában van jelen, mivel ez a csúcs az Ag-Ru fázishatárokra jellemző (lásd jobban a /8/ hivatkozásban).

Ezután kis mennyiségű (0,12 monorétegnek megfelelő) aranyat párologtattunk az Ag/Ru mintára. Ezalatt a mintát 60 K-en tartottuk, hogy a lerakódott Au ne migráljon. A 2.b. ábra mutatja, hogy az Au lerakódás jelentősen megváltoztatja a PAX spektrumot: a Xe/Ag jel teljesen eltűnt és az Ag-Au vegyes helyek vannak csak jelen széles csúcs formájában, a Xe/Ru csúcs mellett. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy az Au atomok véletlenszerűen helyezkedtek el a felületen, és 60 K-en nem migrálnak el onnan. Következésképpen az adszorbeált Xe az összes vegyes felületi helyet feltérképezi, amelyeknek lehet lépcsős jellegük is.



2. ábra. PAX spektrumok 60 K-en a) 0,27 monoréteg Ag Ru(001) felületen kimelegítés után, b) ugyanaz a minta 270 K-re kimelegítve és c) 525 K-re kimelegítve. A spektrumok változásait a Xe adszorpciós helyek különböző eloszlásával lehet magyarázni

Ha ezt az aranyra nézve rendezetlen rendszert kimelegítjük, a minta 270 K-en a 2.c. ábra szerinti eredményt adja. Megjegyezzük, hogy visszatért az eredeti Xe/Ag csúcs, ami azt jelzi, hogy az Ag-szigetekre lerakódott Au a Ru felület felé vándorolt. 525 K-re való melegítéssel a spektrum elsősorban a 7,25 eV-os éles csúcsból áll, ugyanezt mértük Ag-Au ötvözet referenciaanyagon az 1. ábrán. Tehát az 525 K-re való felmelegítés az Ag és Au kétdimenziós ötvözetté való teljes elegyedéséhez vezet. Az ötvözetcsúcs kis kötési

energiák felőli oldalán jelentkező váll a Xe Ru-AgAu fázishatárokon való adszorpciójára jellemző.

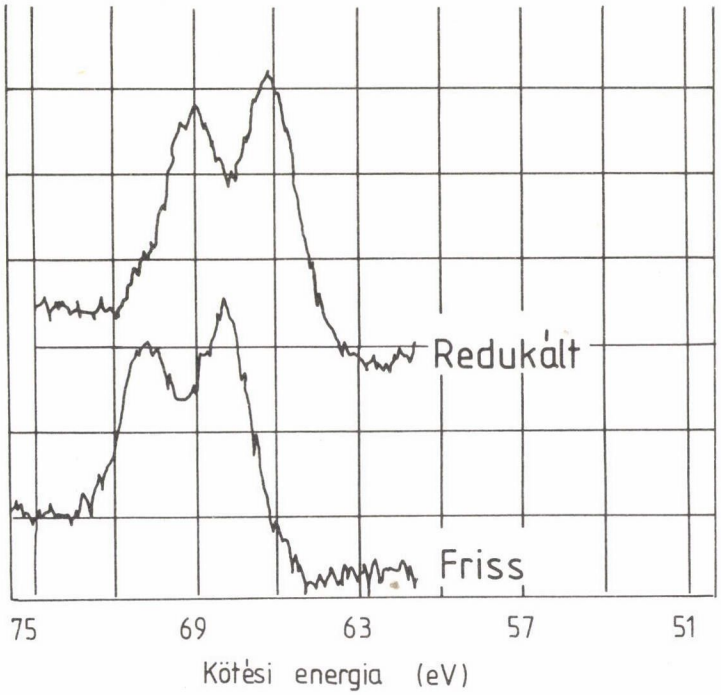
Az eredmények azt mutatják, hogy a kétdimenziós Ag-Au ötvözetek képződése Ag szigetekből és rápárologtatott Au atomokból kétlépéses folyamat: először az Au atomok elvándorolnak az Ag szigetekről a Ru hordozó felé, majd elegyednek az Ag atomokkal vízszintes síkban. Részletesebb magyarázatot találhatunk a /8—10/ hivatkozásokban. Ezek a tanulmányok azt támasztják alá, hogy az adszorbeált xenon fotoemissziós technika alkalmas a meglehetősen bonyolult háromfémes Ag-Au-Ru felület összes felületi helytípusának felismerésére és kvantitatív meghatározására, közelítőleg akkora térfelbontással, mint egyetlen Xe atom mérete! Ezt az információt szeretnénk minden gyakorlati katalizátoron elérni.

Valóságos Fe-Ir/SiO_2 katalizátorok jellemzése

A hordozós Fe-Ir katalizátorok aktívak, szelektívek és stabilak a CO + H_2 metanollá történő konverziójában magas hőmérsékleteken (40 bar) /11, 12/. Ezeket a katalizátorokat a szilícium-dioxid hordozó impregnálásával állítják elő irídium-klorid és vas-nitrát segítségével. Szárítás és H_2-ben végzett redukció után a katalizátor reakcióképes, bár mintegy 40 óra CO hidrogénezés után éri el állandósult, nagy szelektivitását metanolra, mintegy 75-80%-ot /11/.

A 3. ábrán Ir $4f_{7/2}$ elektronok XPS spektrumát mutatjuk be friss és redukált FeIr katalizátoron, a kötési energiák 62,6 és 61,0 eV-nak felelnek meg. Ezek az adatok azt mutatják, hogy a katalizátor kezdeti Ir ionjai a redukció során fém Ir-má alakulnak át. Ezért az Ir elsősorban zérus vegyértékállapotban van a redukált Fe-Ir/SiO_2 katalizátorban.

A 4. ábrán bemutatott Mössbauer-spektrum részletes képet ad a redukált Fe-Ir/SiO_2-ban a vas állapotáról. A legfelső spektrum egyetlen éles vonalból áll, ami a lapcentrált köbös szerkezetű FeIr ötvözetek zérus vegyértékű vasatomjára jellemző, emellett nagyobb sebességeknél egy váll is megjelenik. Ez a csúcs egy kvadrupól dublett jobb felének felel meg, amelynek másik fele átfed az ötvözetcsúccsal. A dublett Mössbauer paraméterei alapján Fe^{3+} részecskét jelent, valószínűleg oxidformában. A dublett magyarázatánál eltértek a vélemények, de a ferri ion jelenlétét folyékony hélium hőmérsékletén végzett Mössbauer-vizsgálatokkal, ESR, EXAFS és XPS kísérletekkel is igazolták /13—16/.

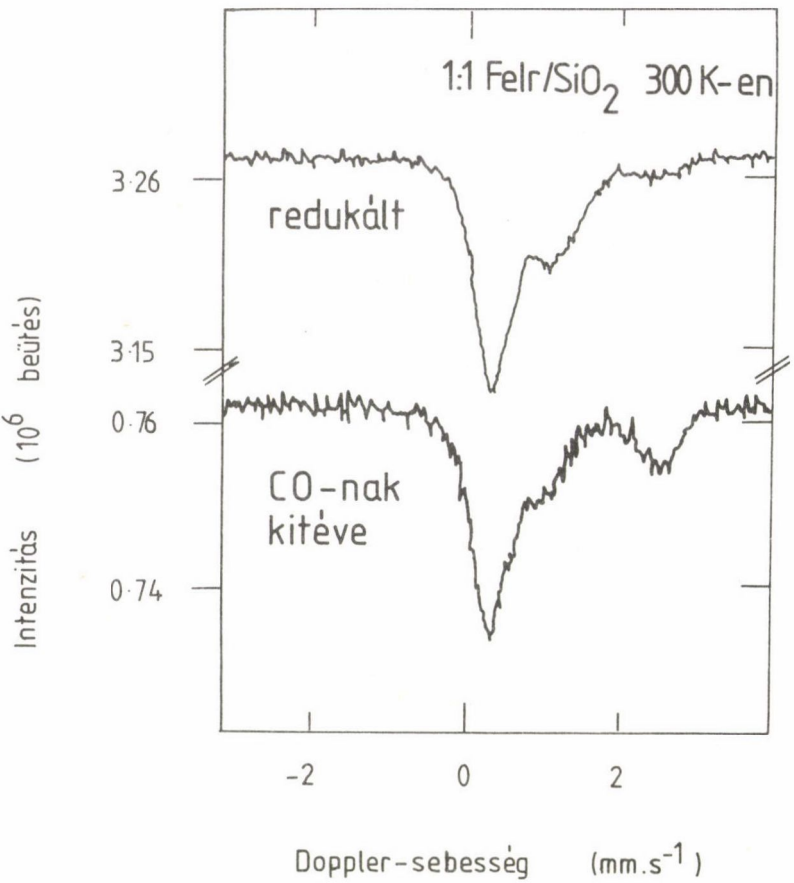


3. ábra. Ir $4f_{7/2}$ elektronok XPS spektruma FeIr/SiO_2-ben azt mutatja, hogy a frissen impregnált és szárított katalizátorban az Ir ionok zérus vegyértékű Ir fémmé alakultak át a redukált mintában. A kötési energia skálát nem korrigáltuk a töltések figyelembevételével

A 4.b. ábra bemutatja, hogyan képez a redukálatlan vas nagydiszperzitású fázist: a katalizátort szobahőmérsékleten CO-nak kitéve közel fele arányban átalakul a Fe^{2+} és Fe^{3+}-má, amit a teljes dublettből láthatunk 2,5 mm/s sebességnél. Az a tény, hogy körülbelül a redukálatlan vasnak közel felét érinti a kemiszorbeált gáz jelenléte szobahőmérsékleten, arra utal, hogy a vasionok könnyen hozzáférhetők a gázok számára, azaz nagydiszperzitású fázist képeznek /16, 17/.

Transzmissziós elektronmikroszkópiával kimutatták, hogy az átlagos részecskeméret 1,5--2,0 nm nagyságrendbe esik /18/. Ez jó kvalitatív egyezésben van a hidrogén kemiszorpcióval mért 0,27-es diszperzitásértékkel /19/.

A Mössbauer-spektroszkópiás információkra alapítva, valamint az XPS és TEM eredmények figyelembevételével az 5. ábrán vázolt modellt állítottuk fel a FeIr katalizátorokra. A katalizátor nagydiszperzitású, többé-kevésbé monomolekulás réteget alkotó vasoxidból áll a SiO_2 hordozón, és 1,5--2 nm átmérőjű lapcentrált köbös Fe-Ir ötvözetből. Ezt a modellt még tovább lehet fino-



4. ábra. Mössbauer spektrumok a) redukált $FeIr/SiO_2$ katalizátornál hidrogén atmoszférában mérve és b) CO expozíció után. Az 1 mm/s körül jelentkező Fe^{3+} csúcsot megváltoztatja a szobahőmérsékletű CO kezelés, ez bizonyítja a ferri ionok nagydiszperzitású fáziseloszlását

mítani. Nemrég végzett EXAFS kísérletek alapján Gruijthuijsen és Konigsberger /20/ szerint a Fe-Ir ötvözetrészecskék Ir-gazdag belső és Fe-gazdag külső héjból állnak.

Ez a példa is mutatja, milyen típusú információt kaphatunk valódi katalizátorokon. Bár minden bizonnyal lehetséges részletes fázisösszetételt és szerkezetet meghatározni a valóságos katalizátorokon, nem lehet atomi méretekben megkapni a katalitikusan aktív felület összetételét és szerkezetét, vagy az első példában bemutatott nanométer alatti tartományt elérni ilyen szempontból.

5. ábra. Redukált $FeIrSiO_2$ katalizátor vázlatos modellje

Következtetések

A bemutatott két példából láthatjuk a kutatók jelenlegi fő dilemmáját. A katalizátorok jellemzésének célja ma a katalitikusan aktív felület atomi méretekben való kiértékelése normál reakciókörülmények között. Ez jelenleg még nem lehetséges.

Az első lehetőség katalizátormodellek alkalmazása (egykristályok, párologtatott filmek, téremissziós csúcsok stb.) és a felület tanulmányozása érzékeny spektroszkópiai módszerekkel. Így majdnem atomi méretekben kapunk információkat az összetételre és szerkezetre vonatkozólag, de szinte kizárólag ultranagy vákuumban. Természetesen kétségtelen, hogy korlátai ellenére ez a megközelítés jelentékenyen elősegítette a katalitikus kutatásokat. A második lehetőség valódi katalizátorok tanulmányozása valódi kísérleti körülmények között. Ebben az esetben átlagos összetétel és szerkezeti adatokat kapunk. Az ilyen információ nem mindig kívánatos alapkutatási szemszögből, de nagyon hasznos lehet az alkalmazott kutatás számára, ha a cél egy jobb katalizátor kidolgozása.

Köszönetnyilvánítás

A szerző hálásan köszöni prof. dr. K. Wandelt, Ir. L. M. P. van Grujthuijsen és prof. dr. Ir. D. C. Koningsberger együttműködését. Köszönettel tartozik a szerző a Netherland Organization for Scientific Research támogatásáért.

Összefoglalás

A felületek jellemzésének lehetőségeit és korlátait a katalitikus alapkutatásban két példán mutatjuk be. Egy unimolekulás borítottságnál kisebb mennyiségű Ag- és Au-tartalmú Ru egykristály modellrendszer felületi összetételét nanométer alatti felbontásban meg lehet határozni, de csak ultranagy vákuumban. Ha valóságos FeIr/SiO_2 katalizátoron in situ spektroszkópiai módszereket alkalmazunk, akkor a katalitikusan aktív részecskék átlagos összetételét kapjuk meg néhány nanométer tartományban.

Summary

Possibilities and limitations of surface characterization in fundamental catalysis are illustrated with two examples. The surface composition of a model system consisting of submonolayer amounts of Ag and Au on a Ru single crystal support can be determined with subnanometer resolution, but only in ultra high vacuum. By applying in situ spectroscopies on a realistic FeIr on SiO_2 catalyst, one obtains the average composition of the catalytically active particles, however, on a scale of typically several nanometers.

Irodalom

1. Proc. 9th Int. Congr. on Catalysis, Calgary 1988, ed. **M. J. Phillips, M. Ternan** (The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988).
2. **J. W. Niemantsverdriet,** Hyperfine Interactions 47 (1989) 219.
3. **R. L. Austermann, D. R. Denley, D. W. Hart, P. B. Himelfarb, R. M. Irwin, M. Narayana, R. Szentimay, S. C. Tang, R. C. Yeates,** Anal. Chem. 59 (1987) 68R.
4. **G. A. Mills,** in: ref. 1, Vol. 5, p. 11.
5. **K. Wandelt,** J. Vac. Sci. Technol. A2, 802 (1984).
6. **K. Wandelt,** in: Thin Metal Films and Gas Chemisorption", Ed. **P. Wissmann** (Elsevier, Amsterdam, 1987), p. 280.
7. **A. Jablonski, S. Eder, K. Wandelt,** Appl. Surface Sci., 22/23 (1985) 309.
8. **K. Wandelt, K. Markert, P. Dolle, A. Jablonski, J. W. Niemantsverdriet,** Surface Sci. 189/190 (1987) 114.
9. **K. Markert, P. Dolle, J. W. Niemantsverdriet, K. Wandelt,** J. Vac. Sci. Technol. A6, 1752 (1988).
10. **J. W. Niemantsverdriet, P. Dolle, K. Markert, K. Wandelt,** Surface Sci 211/212 (1989) 414.
11. **D. C. Koningsberger, C. P. J. H. Borgmans, A. M. J., Elderen, B. J. Kip, J. W. Niemantsverdriet,** J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1987) 892.
12. **J. W. Niemantsverdriet, S. P. A. Louwers, J. van Grondelle, A. M. van der Kraan, F. W. H. Kampers, D. C. Koningsberger,** in: ref. 1, Vol. 2, p. 674.
13. **J. W. Niemantsverdriet, A. M. van der Kraan,** Surf. Interface Anal. 9 (1986) 221.
14. **J. W. Niemantsverdriet, A. M. van der Kraan, W. N. Delgass,** J. Catal. 89 (1984) 138.
15. **J. H. A. Martens, R. Prins, J. W. Niemantsverdriet,** J. Catal. 108 (1987) 259.
16. **J. W. Niemantsverdriet, J. A. C. van Kaam, C. F. J. Flipse, A. M. van der Kraan,** J. Catal. 96 (1985) 58.
17. **J. W. Niemantsverdriet, D. P. Aschenbeck, F. A. Fortunato, W. N. Delgass,** J. Mol. Catal 25 (1984) 285.
18. Experiment by **L. M. P. van Gruijthuijsen, D. Klepper,** Eindhoven, 1988.
19. **S. P. A. Louwers,** M. Sc Thesis, Eindhoven, 1988, nem publikált adatok.
20. **L. M. P. van Gruijthuijsen, J. W. Niemantsverdriet, D. C. Koningsberger,** előkészületben.

Fordította:

Zimmer Helga

PLATINA REFORMÁLÓ KATALIZÁTOR KEZDETI DEZAKTIVÁLÓDÁSA*

G. C. BOND, M. R. GELSTHORPE

(Department of Chemistry, Brunel University, Uxbridge UB8 3PH, UK)

Érkezett: 1990. január 3-án

Bevezetés

Ismeretes, hogy a szénhidrogén átalakulások hordozós fémakatalizátorainak tanulmányozását megnehezíti az aktivitás gyakran tapasztalt gyors csökkenése. A dezaktiválódást, amely bizonyos rendszerekben már egészen alacsony hőmérsékleten is jelentkezik, eltérő módon, erősen adszorbeálódott szénhidrogénnek, szénszerű maradékoknak vagy széndepozitumnak tulajdonítják. A benzinreformálás körülményei között eléggé egyértelmű, hogy nagymérvű dehidrogéneződéssel képződő, többszörösen telítetlen szénhidrogének, mint például a metil-ciklopentadién, erősen adszorbeálódnak; belőlük további hidrogénvesztéssel és polimerizációval a szén előfutárai képződnek. Meglehetősen sok a találgatás az irodalomban arról, hogy Re vagy más promotor jelenléte hogyan befolyásolja ezt a folyamatot Pt/Al_2O_3 katalizátorokon. A hatás mindenesetre figyelemre méltó és előnyös /1/. A benzin reformálását modellező szénhidrogén-átalakulásokat gyakran azért tanulmányozzák, hogy fény derüljön a katalizátor szerkezetére, de még az egyszerű alkánok reakciói is aktivitáscsökkenést mutatnak az iparitól lényegesen eltérő körülmények között.

E parazita folyamat igen gyorsan lejátszódik, és rendkívül kellemetlen azok számára, akik szénhidrogén reakciókat tanulmányoznak. Ez azt jelenti, hogy a tiszta fémfelület jellemzése bonyolulttá válik és sajnos sok szerző nem ad megfelelő tájékoztatást mérései körülményeiről, aminek alapján az olvasó eldönthetné, hogy a katalizátor megtartja-e kezdeti állapotát, vagy a feltételeknek inkább egy egyensúlyi szénszennyezettséggel jellemezhető felü-

*Az MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság ülésén elhangzott előadás (Szeged, 1989. május 25.)

let felel meg. Alapjában véve a körülmények tisztázatlansága lehet felelős a fémszemcse méretével kapcsolatos eltérő irodalmi megnyilvánulásokért. A feltételezést azért is jogosnak tekinthetjük, mivel a fémszemcsék szénképző hajlama növekszik a mérettel /2/.

A nehézségek nem csupán a sebesség meghatározásával kapcsolatban jelentkeznek. Azzal a lehetőséggel is számolnunk kell, hogy az erősen kötött szénhidrogén a ciklizáció, izomerizáció és hidrogenolízis relatív sebességét befolyásolja, illetve a hidrogenolízis során képződő termékek összetétele ugyancsak megváltozhat. Két további, gyakran nem kellőképpen felismert probléma is jelentkezik. Egyrészt, az erősen kötött szénhidrogének képződése hőmérsékletfüggő, következésképpen nehézségbe ütközik a látszólagos aktiválási energiák reprodukálható meghatározása. Másrészt, a depozitumborítottság az alkán és a hidrogén nyomásától is függ, ami viszont a reakciórendek meghatározásában okoz bizonytalanságot.

Közleményünknek nem az a célja, hogy megvitassuk, mi játszódhat le és mi nem az ipari üzemelés körülményei között, bár a Pt/Al_2O_3 és $Pt-Re/Al_2O_3$ közötti, bemutatásra kerülő különbségek utalhatnak arra a szerepre, amelyet a Re játszhat. Hasonlóképpen, a végzett munka nem ajánl kiutat mindazokból a problémákból, amelyekkel azoknak kell szembenézniük, akik megbízható és elfogadható kinetikát akarnak meghatározni ezekben a rendszerekben, azonban kijelöl egy előrevivő utat.

Kísérleti módszerek

Megfelelő kísérleti eljárást kellett kidolgoznunk, hogy megbirkózzunk ezzel a bonyolult helyzettel. Az egyik gyakran alkalmazott módszer az impulzustechnika; a reaktáns alkán kis mennyiségét injektálják hidrogén vivőgázba, és a teljes impulzust analizálják. A módszer, bár megtartja a katalizátort eredeti állapotában, nem igazán alkalmas a reakciósebesség pontos meghatározására, hiszen a hidrogén/szénhidrogén arány változik, amint az impulzus áthalad a katalizátorágyon. A reakciórendek a módszerrel ezért nem igazán hozzáférhetőek.

A C_3 és C_4 alkánok hidrogénnel lejátszódó reakcióját inkább atmoszférikus nyomáson üzemelő, speciálisan kialakított, áramló rendszerben vizsgáltuk. Rendszerünk két jellemző sajátossága érdemel említést. Az érzékeny gázkromatográfiás analízis kb. 0,01% konverzióig teszi lehetővé a termékeloszlás pontos meghatározását, tehát a Pt/Al_2O_3 és $Pt-Re/Al_2O_3$ katalizátorokat már 530 K-tól tudjuk vizsgálni. A rendszer másik jellegzetessége a mikroprocesz-

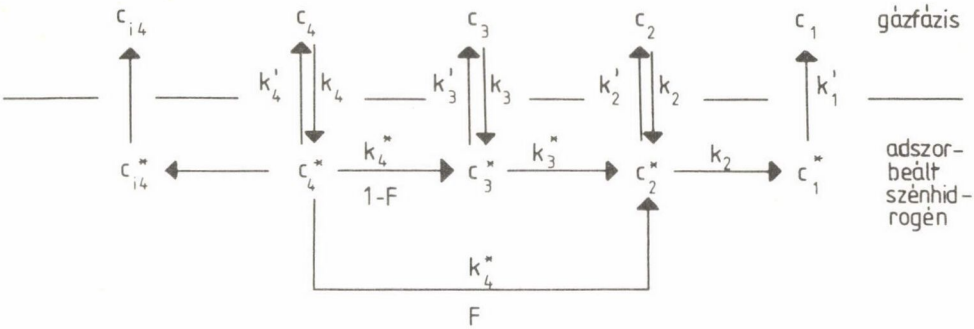
szorral vezérelt kemence, amelynek a hőmérséklete előre kiválasztott lépcsőfüggvény szerint változtatható. Vizsgálatainkban 10 K-es hőmérsékletugrást 20 perces izoterm periódus követett. Mintát minden egyes hőmérsékleten a 18. percnél vettünk, az analízis 15 percig tartott. A hőmérsékletváltás kb. három perc alatt történt. A maximális hőmérséklet (kb. 660 K) elérése után, ami egyben lezárta a katalizátor működésének első szakaszát, a katalizátort visszahűtöttük a kezdeti hőmérsékletre, majd ismételten, lépésről lépésre mintát vettünk minden egyes hőmérsékleten. Ezekből a mérésekből állt össze a katalizátor működésének második szakasza. Az egész ciklust legalább egyszer megismételtük, így a 3. és 4. sorozat jellegzetes eredményeit kaptuk. Az eljárás előnye az, hogy több hőmérsékleten a deaktiválódás legkorábbi szakaszában már rögzíthetjük az eredményeket, hogy azután a magas hőmérsékletet és nagy konverziót gyorsan elérve a hűtési szakaszban már a mérgezés hatását észleljük. Kiindulási filozófiánk ugyanis az, ha már nem sikerül elkerülni a deaktiválódást, akkor azt úgy vizsgáljuk, hogy a lehető legtöbb információt kapjuk, és azután nézzük meg, milyen hasznos következtésre juthatunk.

A felhasznált katalizátorok az AKZO cég kereskedelmi termékei: 0,3, illetve 0,6 tömeg-százalék Pt-t és 0,3% Pt + 0,3% (m/m) Re-ot tartalmaznak Al_2O_3 hordozón. Az ipari gyakorlatnak megfelelően a mintákat kalcinálással és 763 K-en történt redukcióval igen gondosan előkezeltük /3/. Ismételt mintabemérésekkel a sebesség változása kettes faktornál kisebb volt. Kísérleteinkben 0,2 g katalizátort alkalmaztunk; gázsebességek H_2 = 100 cm^3 $perc^{-1}$, N_2 = = 30 cm^3 $perc^{-1}$ és szénhidrogén 10 cm^3 $perc^{-1}$.

Eredmények

Minden egyes elemzés megadja az elreagált alkán mennyiségét és a képződött termékek móljainak számát; a konverzióból a sebességet számoltuk (mmol $óra^{-1}$ g_{kat}^{-1} egységben), a termékek eloszlását szelektivitással fejeztük ki: az egyes termékek móljainak számát (c_i) osztottuk a fogyott reaktáns móljainak számával. Bután esetében az átalakult mólok száma $A = (c_1 + 2c_2 + 3c_3)/4$, $S_i = c_i/A$ és $S_1 + 2S_2 + 3S_3 = 4$. Hasonló egyenlet érvényes propánra. Mivel a fenti egyenlet alapján S_1 meghatározható, ezért a továbbiakban elegendő az S_2 és S_3 szelektivitásokra hivatkozni.

Az eredmények értelmezésére a Kemplingnek és Andersonnak /4/ tulajdonított reakciósémát használtuk fel. Ez egy elágazó, gereblye fejére emlékeztető mechanizmuson alapul (I. séma), amely kis konverzióknál, állandó-



I. séma

sult állapotokat feltételezve, a következő összefüggéseket adja:

$$S_2 = (1 + F - S_3)T_2$$

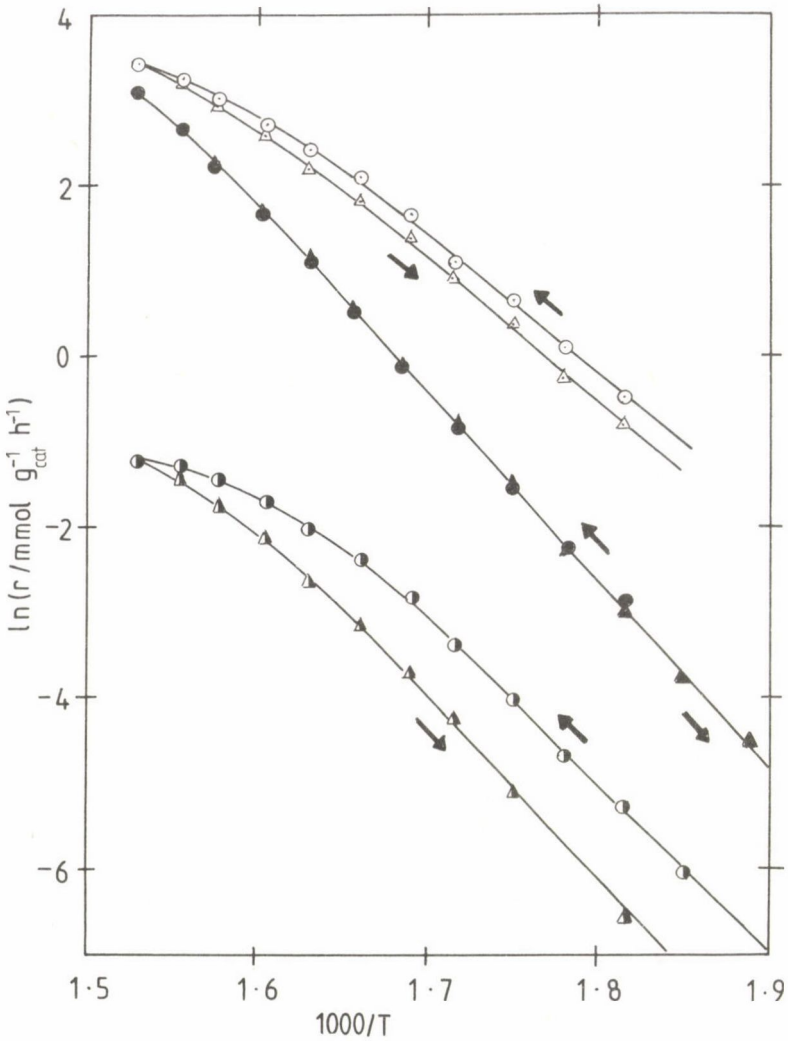
$$S_3 = (1 - F)T_3,$$

ahol F a láncközépen történő szakadás valószínűsége, T_i pedig

$$T_i = k_i'/(k_i' + k_i^*).$$

Sajnos, a kísérleti eredményekből a reakciót jellemző három paramétert (F, T_2 és T_3) egyértelműen nem tudjuk meghatározni. Korábban feltételeztük, hogy $T_2 = 1$, vagy pedig azt a T_2 értéket használtuk, amit a propán reakciójában kaptunk (itt ugyanis $S_2 = T_2$). A jelen esetben egyértelmű, hogy a propán átalakulása Pt/Al_2O_3 katalizátoron, olyan S_2 értéket ad, amely a legmagasabb hőmérsékletek kivételével nagyon közel van egyhez. Nem lehetünk viszont teljesen bizonyosak abban, hogy az n-butánnal "előkészített" felületen a propán ugyanúgy reagálna, mint amikor propán az egyedüli reaktáns. Analízisünk szempontjából biztonságosabb a $T_2 = 1$ azonosságot feltételezni, s az így meghatározott paramétereket F'-vel és T_3'-mal jelölni. Amint látni fogjuk, ez a feltételezés a $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$ katalizátorra nem kielégítő. Mind a három paraméter megbízható meghatározására a reakciót cirkulációs reaktorban nagy konverziókig kellene elvinnünk.

Az 1. ábrán a sebességekből meghatározott Arrhenius-görbék egy szakaszát mutatjuk be. Nagy konverzióknál az egyenes minden esetben elhajlik, amit bizonyos esetekben dezaktiválódásnak, de a reakciókinetika változásának és a diffúziós gátlás megjelenésének is tulajdoníthatunk. A görbültség határozottan kisebb propánnal, mint n-butánnal mind a három katalizátoron. A magas



1. ábra. n-Bután hidrogenolízisének (o, △) és izomerizációjának (●, ▲), 0,6% (m/m) Pt/Al_2O_3, és propán (●, ▲) hidrogenolízisének, $Pt-Re/Al_2O_3$, hőmérsékletfüggése Arrhenius ábrázolásban. (Körök 1-es sorozat, háromszög 2-es sorozat)

hőmérsékletű reakció okozta dezaktiválódás mértéke függ a katalizátor természetétől, de leginkább magától az alkántól: a dezaktiválódás lényegesen nagyobb butánnal, mint propánnal (1. táblázat). Az egyenes szakaszokból meghatározott aktiválási energiák nem mutatnak szisztematikus változást a sorozatszámmal, a 2. táblázatban átlagértékeket adtunk meg.

1. táblázat

Alkánok hidrogenolízisének sebessége (mmól g_{kat}^{-1} óra^{-1}) 603 K-en

Alkán	Sorozatszám	0,3% Pt/Al_2O_3	0,6% Pt/Al_2O_3	Pt-Re/Al_2O_3
C_3H_8	1	1,40	1,07	1,66
	2	1,40	1,06	1,72
	3	1,30	0,98	1,59
	4	1,29	0,87	1,68
n-C_4H_{10}	1	4,55	7,82	9,60
	2	3,49	6,27	7,20
	3	3,02	6,03	6,37
	4	2,62	5,47	6,16

2. táblázat

Hidrogenolízis átlagos aktiválási energiája (kJ mól^{-1})

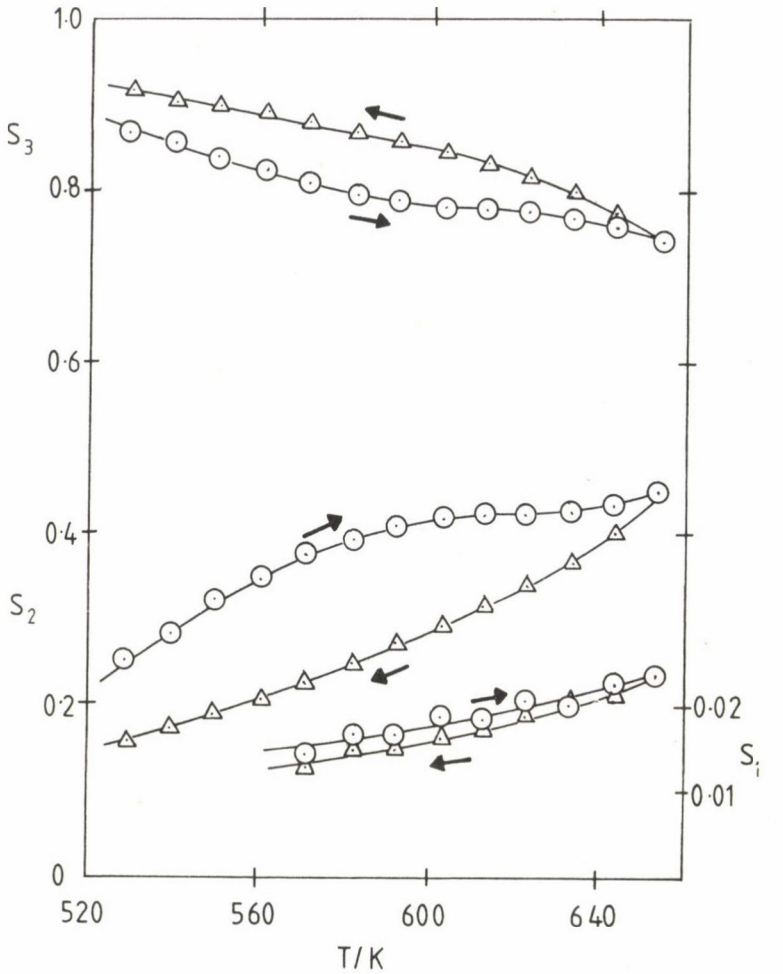
Alkán	0,3% Pt/Al_2O_3	0,6% Pt/Al_2O_3	Pt-Re/Al_2O_3
C_3H_8	191	207	189
n-C_4H_{10}	125	147	131

3. táblázat

n-Bután hidrogenolízisének termékszelektivitása 603 K-en

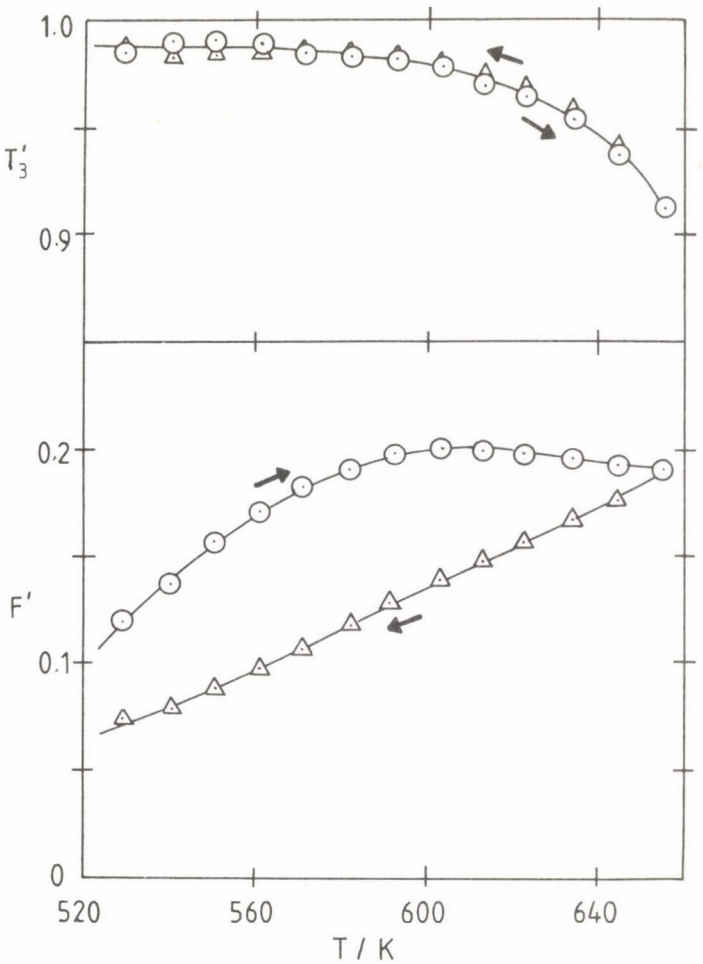
Katalizátor	Sorozatszám	S_2	S_3	F'	T_3^1
0,3% Pt/Al_2O_3	1	0,418	0,782	0,204	0,982
	2	0,294	0,844	0,141	0,983
	3	0,301	0,840	0,144	0,981
	4	0,274	0,853	0,129	0,979
0,6% Pt/Al_2O_3	1	0,453	0,764	0,220	0,979
	2	0,288	0,847	0,138	0,983
	3	0,320	0,831	0,154	0,982
	4	0,277	0,852	0,132	0,982
Pt-Re/Al_2O_3	1	0,794	0,534	0,383	0,865
	2	0,782	0,535	0,377	0,859
	3	0,778	0,544	0,382	0,880
	4	0,776	0,538	0,376	0,862

Leglényegesebb eredményeink azzal a viselkedéssel foglalkoznak, ahogyan a termékszelektivitást a sorozatszám és a katalizátor összetétele befolyásolja. Az eredményeket a 2—7. ábrákon és a 3. táblázatban összegeztük. Az izomerizációs szelektivitás az általunk vizsgált kísérleti körülmények kö-



2. ábra. S_2, S_3 és S_i hőmérsékletfüggése n-bután reakciójában 0,3% (m/m) Pt/Al_2O_3 katalizátoron (körök 1-es sorozat, háromszögek 2-es sorozat)

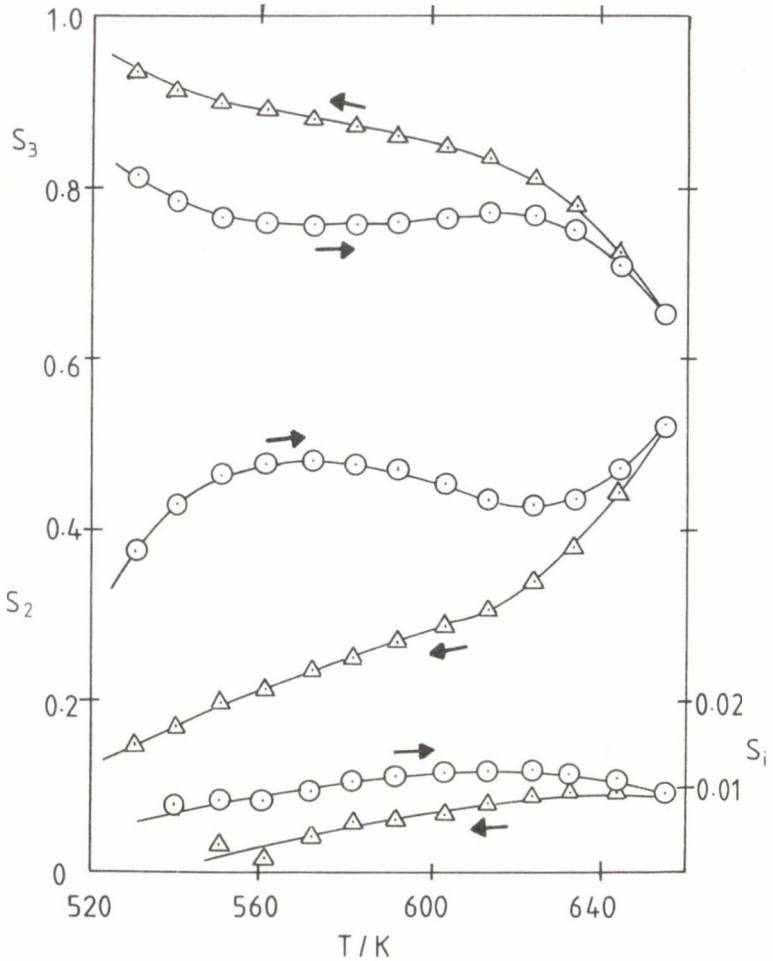
zött igen kicsi, tipikusan 0,3—3%, így a továbbiakban ezzel a reakcióval nem foglalkozunk. A 2. és 4. ábra a két Pt/Al_2O_3 katalizátoron az n-bután reakciójában észlelt S_2 és S_3 szelektivitás hőmérsékletfüggését mutatja az első két sorozatban. Az első felfűtési szakaszban jelentkező kezdeti dezaktiválódás jelentősen megváltoztatja a termékeloszlást. Minden esetben S_2 csökken, S_1 és S_3 növekszik. A hatás a legszembetűnőbb a 0,6% (m/m) Pt/Al_2O_3 katalizátor esetében. S_i értéke ugyancsak csökken. A katalitikus aktivitás fokozatos elvesztése ellenére a 2., 3. és 4. sorozat között a változás cse-



3. ábra. F' és T_3' hőmérsékletfüggése a 2. ábra adataiból

kély (lásd a 3. táblázatban közölt 603 K-en meghatározott, szelektivitás értékeket). Bármi okozza a termékeloszlás változását, az az első kísérletsorozatban jelentkezik.

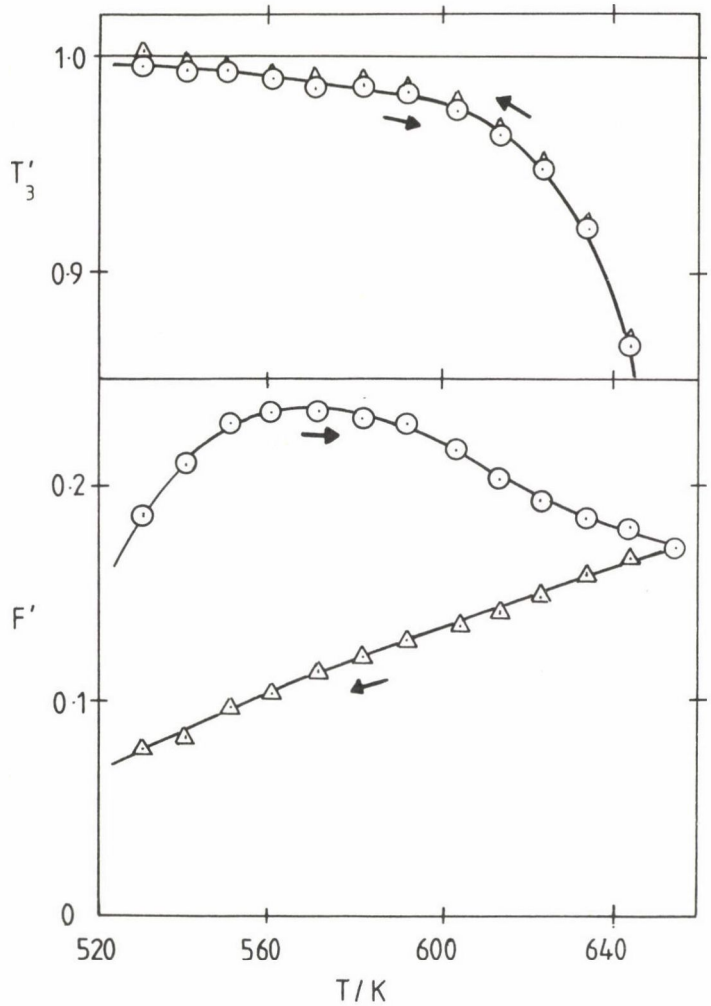
A 3. és 5. ábra a hőmérsékletnek az F' és T_3' paraméterre gyakorolt hatását mutatja a két Pt/Al_2O_3 katalizátoron. Egyértelmű, hogy a kezdeti dezaktiválódás a szakadási paraméter, F', értékének változásában és nem a T_3' értékében jelentkezik. További három megállapítás érdemel említést: i) a 2. sorozatban mindkét katalizátoron az eredmények igen hasonlóak, ii) a propán esetében S_2 nem változik a sorozatszámmal, S_2 = 0,99 603 K-en mindkét Pt



4. ábra. S_2, S_3 és S_i hőmérsékletfüggése n-bután reakciójában 0,6% (m/m) Pt/Al_2O_3 katalizátoron (jelölés: mint korábban)

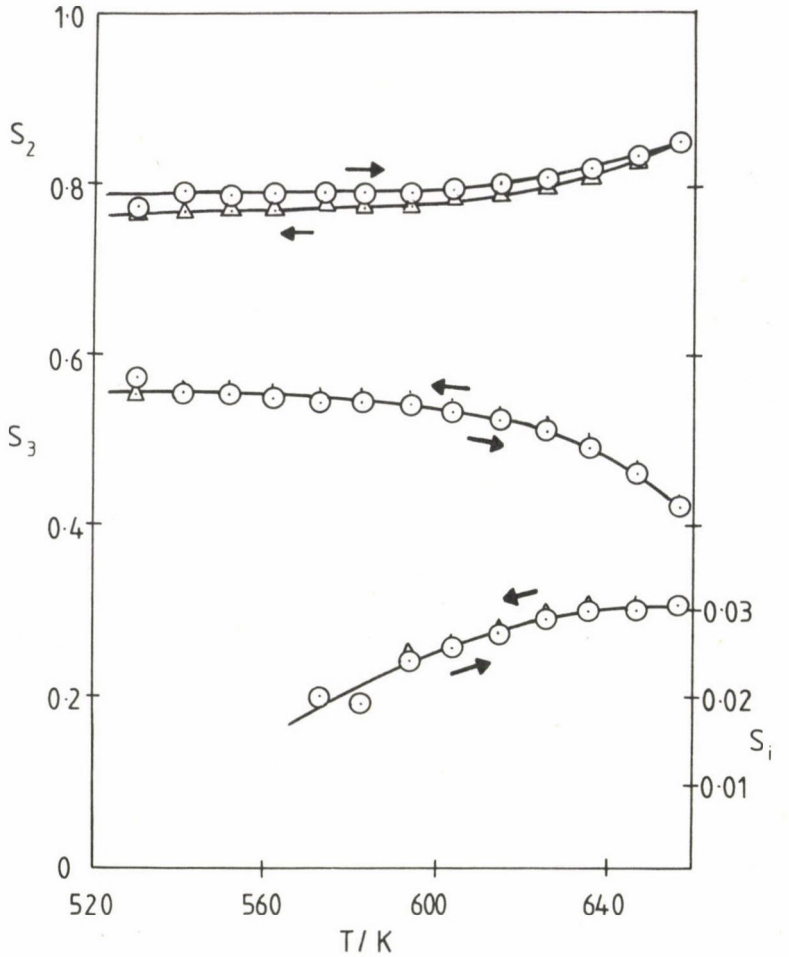
katalizátoron, iii) a termékeloszlás pontosan nem reprodukálható egyik mintáról a másikra, ami arra utal, hogy a termékeloszlás a felületi állapot igen érzékeny indikátora, de a különbség kizárólag az F' paraméter értékében jelentkezik.

Míg a két Pt/Al_2O_3 katalizátor határozott hasonlóságot mutat, a $Pt-Re/Al_2O_3$ minta egészen eltérően viselkedik (6. és 7. ábra és 3. táblázat). Először is azt tapasztaljuk, hogy az n-bután reakciójában S_2 sokkal nagyobb, S_3 sokkal kisebb, mint Pt/Al_2O_3-on, másodszor a sorozat számának szinte nincs is hatása a termékszelektivitásra. Propán reakciójában S_2 603 K-en kö-



5. ábra. F' és T'_3 hőmérsékletfüggése a 4. ábra adataiból

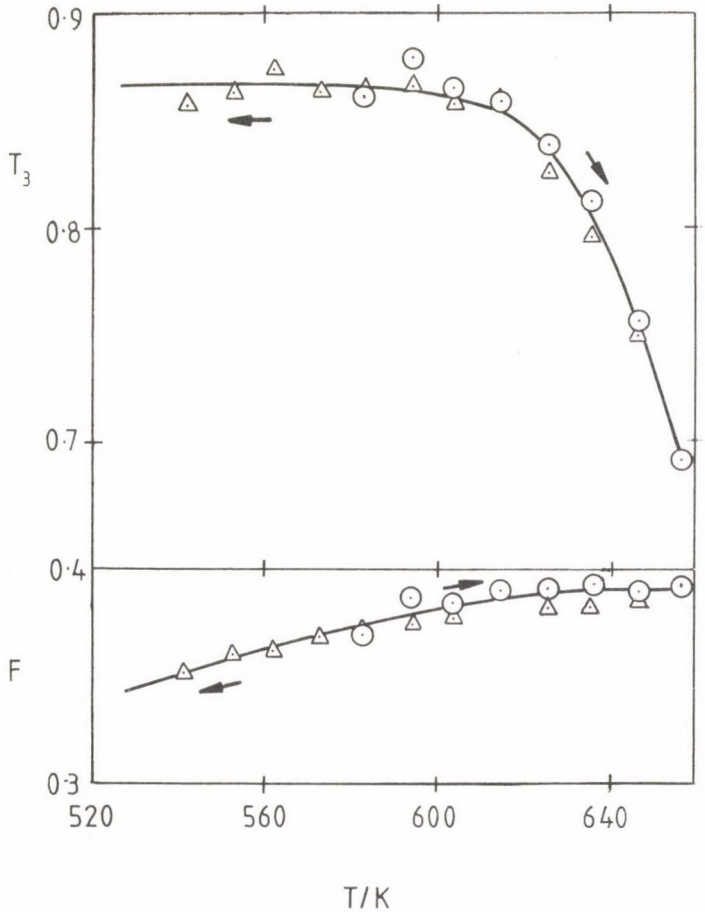
zel 0,93. Ez azt jelenti, hogy nem használhatjuk az F'-t és T'_3-mat, hanem az egyes hőmérsékleteken a propánnal észlelt S_2 alapján kell F és T_3 értékét számolnunk. Az így meghatározott paramétereket a 7. ábrán és a 3. táblázatban tüntettük fel: F nagyobb, T_3 kisebb, mint a Pt/Al_2O_3 katalizátoron, az ismételt sorozatokban nem változnak.



6. ábra. S_2, S_3 és S_i hőmérsékletfüggése Pt-Re/Al_2O_3 katalizátoron (jelölés: mint korábban)

Értékelés

Az eddig ismertetett eredmények alapján különbséget tehetünk Pt/Al_2O_3 és Pt-Re/Al_2O_3 katalizátorok között i) a kezdeti termékeloszlás, ii) az állandósult állapotban észlelt termékeloszlás és iii) a kezdeti dezaktiválódás okozta változások alapján. A 3. táblázat adatai azt igazolják, hogy a különbségek jelentősek és még szembetűnőbbek, ha 603 K-nél alacsonyabb hőmérsékletet (pl. 530 K-t) választunk vonatkoztatási pontnak. A 3. táblázat adataiból azt látjuk, hogy Pt/Al_2O_3 katalizátoron i) T_3' közelítőleg 0,98, értékét a dezaktiválódás nem befolyásolja, ii) F' kezdetben 0,21, de 0,14-re

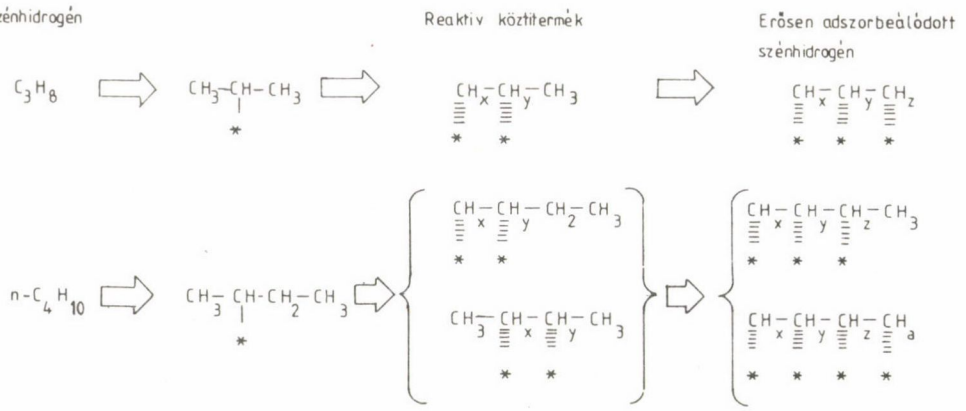


7. ábra. F és T_3 hőmérsékletfüggése a 6. ábra adataiból

csökken, míg a Pt-Re/Al_2O_3 mintán iii) T_3 csak kb. 0,86 és F = 0,38, egyik paraméter sem érzékeny a dezaktiválódásra. Bármi okozza is a dezaktiválódást, hatása az F paraméterre ellentétes a réniuméval. Re jelenléte nem befolyásolja a dezaktiválódás sebességét, ez sokkal inkább az alkán szerkezetétől függ.

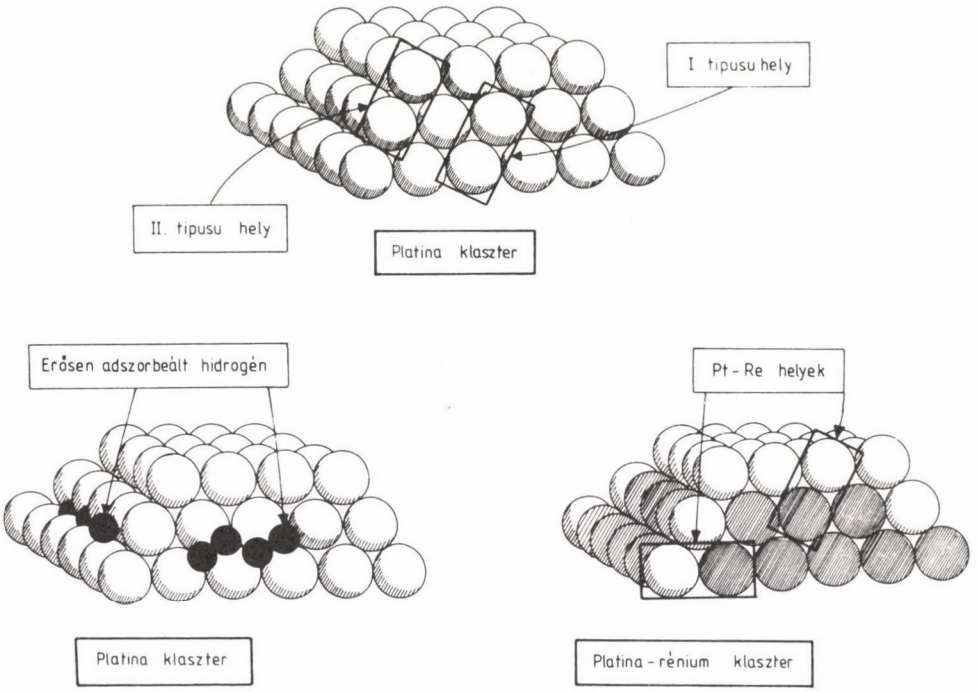
A folyamat megértése érdekében bizonyos feltételezéssel kell élnünk a köztitermékek szerkezetére, beleértve a dezaktiválódást okozó szénhidrogének szerkezetét is, és javaslatot kell tennünk a hidrogenolízis mechanizmusára. Az irodalom /5/ bővelkedik mechanizmus javaslatokban, de az, amelyet kiválasztottunk feltételezi, hogy a reaktív szénhidrogén két szomszédos szénatomon kemiszorbeálódik, amelyek közül legalább az egyik kötés többszörös,

ha azt akarjuk, hogy a szén--szén kötés elszakadjon (II. séma). Feltételezzük továbbá, hogy a nem-reagáló, a reakciót fékező köztitermék erősen dehidrogénezett, hidrogénezéssel reaktív formává, ill. polimerizálódással és hidrogénvesztéssel inaktív szénné alakulhat. A reakciómodell (II. séma) egyértelmű magyarázatot ad arra a tényre, hogy a propán dezaktiváló hatása kisebb, mint az n-butáné:



II. séma

Kézenfekvőnek tűnik, hogy a Pt katalizátorok két különböző típusú aktív centrumot tartalmaznak: az I. típuson az F' értéke nagy, és a centrum gyorsan dezaktiválódik, a II. típusra viszont az jellemző, hogy F' kisebb, és kevésbé gyorsan veszti el aktivitását. Egyrészt abból a tényből kiindulva, hogy a kezdeti állapotban a 0,6% (m/m) Pt/Al_2O_3 katalizátoron F' nagyobb, mint a 0,3% (m/m) Pt/Al_2O_3-on, ez utóbbin a Pt szemcsemérete kisebb, mint a 0,6% (m/m) Pt/Al_2O_3-on, másrészt irodalmi megfontolásokat /1/ is figyelembe véve az I. típusú centrumokat alacsony indexű Pt felületeken található atompárokkal, a II. típusú centrumokat pedig lépcsőknél vagy alacsony indexű lapok élén (8. ábra) található kis koordinációs számú Pt atompárokkal hozzuk kapcsolatba. Bár a javasolt modell kvalitatív magyarázatot ad az F' paraméter értékében a dezaktiválódással előidézett változásra, az nem teljesen egyértelmű, hogy az I. típusú centrumon miért nagyobb az F' értéke. Első közelítésként a következő magyarázatot adhatjuk /3/. Meg kell indokolnunk, hogy a 2,3 szénatomokon adszorbeálódott szénhidrogén képződése összehasonlítva az 1,2 szénatomokon adszorbeáltéval miért kedvezőbb az I. típusú centrumon, mint a II. típusún. Az I. típusú centrumon az elektronsűrűség kisebb, következésképpen a szénhidrogénnek bizonyára jobban hozzá kell járulnia a



8. ábra. Javasolt felületi modell

kemiszorpciós kötésekhez, hogy megfelelően erősen, a reakcióhoz szükséges módon legyen adszorbeálódva. Úgy gondoljuk, két metilcsoport elektronküldő hatása jelentősebb, mint egy etilé, ami magyarázatot adhat a 2,3 adszorpciós forma preferáltságára az I. típusú centrumokon. Hasonló magyarázatot adhatunk a propán kisebb reaktivitására.

Végül elérkeztünk a Pt-Re katalizátor értékeléséhez. Miután a dezaktiválódás semmiféle hatást sem gyakorol a termékeloszlásra, arra következtettünk, hogy egyfajta centrum, mégpedig Pt-Re atompár működik a felületen (8. ábra). Az irodalmi adatok szerint /1, 6/ a C-Re kötés erősebb, mint a Pt-C, következésképpen a két pontos adszorbeálódott bután erősebben kötődik a Pt-Re helyhez, mint a csak Pt atomokból álló centrumhoz. Ez a tény magyarázatot adhat T_3 kisebb értékére, amely végül is a C_3^* köztitermék deszorpcióját és további fragmentációját hasonlítja össze (I. séma). Mivel a Re több párosítatlan elektronnal rendelkezik, mint a Pt, ezért erős C-Re (vagy C=Re) kötés alakulhat ki. Az előző szakasz fejtegetését figyelembe véve, nagyobb elektronküldő hozzájárulást várunk az adszorbeált molekulától, így a 2,3 szénatomokon adszorbeált forma gyakoribb lesz, mint platinán. Emlékeznünk

kell viszont arra, hogy valamennyi esetben az 1,2 adszorbeált forma az uralkodó, mivel F soha nem nagyobb, mint 0,5, tehát a két forma gyakoriságában jelentkező változások, amelyek az eredmények magyarázatához kellenek, viszonylag jelentéktelenek.

Összefoglalás

Pt/Al_2O_3 katalizátorokon az n-bután hidrogenolízise során keletkező erősen adszorbeálódott szénhidrogén változást idéz elő a termékeloszlásban; főleg a központi szén—szén kötés szakadásáért felelős helyek mérgeződnek. Nem történik ilyen jellegű változás a $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$ katalizátoron, melyen a központi szén—szén kötés felnyílása kedvezőbb, mint Pt/Al_2O_3-on. A szerzők ismertetik a lehetséges, a jelenségekért felelős köztitermékeket és az aktív centrumok konfigurációját.

Summary

Strongly-adsorbed carbonaceous species formed on Pt/Al_2O_3 catalysts during the hydrogenolysis of n-butane produce changes in the product distribution; sites responsible for breaking of the central C-C bond are preferentially poisoned. No such changes occur with a $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$ catalyst, on which central-bond fission is more favoured than on Pt/Al_2O_3. Possible adsorbed intermediates and configurations of active centres giving rise to these effects are discussed.

Irodalom

1. **Biswas, J., Bickle, G. M., Gray, P. G., Do, D. D., Barbier, J.:** Catal. Rev.-Sci. Eng., 30, 161 (1988)
2. **Van Broekhoven, E. H., Schoonhoven, J. W. F. M., Ponec, V.:** Surf. Sci., 156, 899 (1985)
3. **Bond, G. C., Gelsthorpe, M. R.:** J.C.S. Faraday I., beküldve
4. **Kempling, J. C., Anderson, R. B.:** Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 11, 146 (1972)
5. **Paál, Z., Tétényi, P.:** Catalysis, 5, 80 (1982) (Eds: **Bond, G. C., Webb, G.)** Specialist Periodical Reports, Royal Society of Chemistry
6. **Augustine, S. M., Alameddin, G. N., Sachtler, W. M. H.:** J. Catal., 115, 217 (1989)

Fordította:

Sárkány Antal

KAOLINIT INTERKALÁCIÓS KÉMIÁJA*

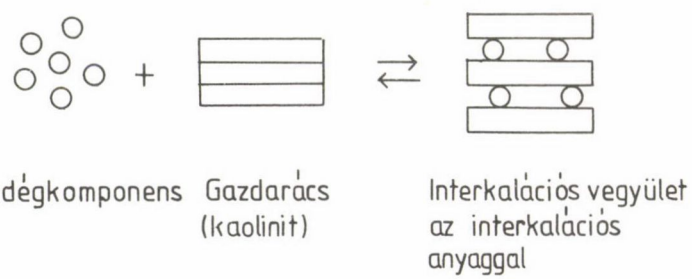
HANS O. BECKER

(Institut für anorganische Chemie der Universität München, Németország)

Érkezett: 1990. január 3-án

Bevezetés

Interkalációnak nevezzük azt a folyamatot, amelynek során a "vendégspeciesek" — atomok, molekulák — teljesen beépülnek a "gazdarács" rétegei közé. A rétegek egy atomrétegből vagy több rétegből állhatnak, mint pl. grafit, rétegszilikát, dikalkogenid. Lehet töltésük (tűzálló rétegszilikátok) vagy lehetnek semlegesek (kaolinit). Szerkezeti szempontból a vendégkomponensek beépülésénél csak a rétegek távolsága változik meg, a rétegekben lévő atomok távolsága gyakorlatilag azonos marad, de oxidációs állapotuk megváltozhat. Az interkaláció messzemenően reverzíbilis folyamat.



1. ábra. Interkaláció

Az első kaolinit-interkalációs vegyületeket Wada és Weiss állította elő /7, 8/.

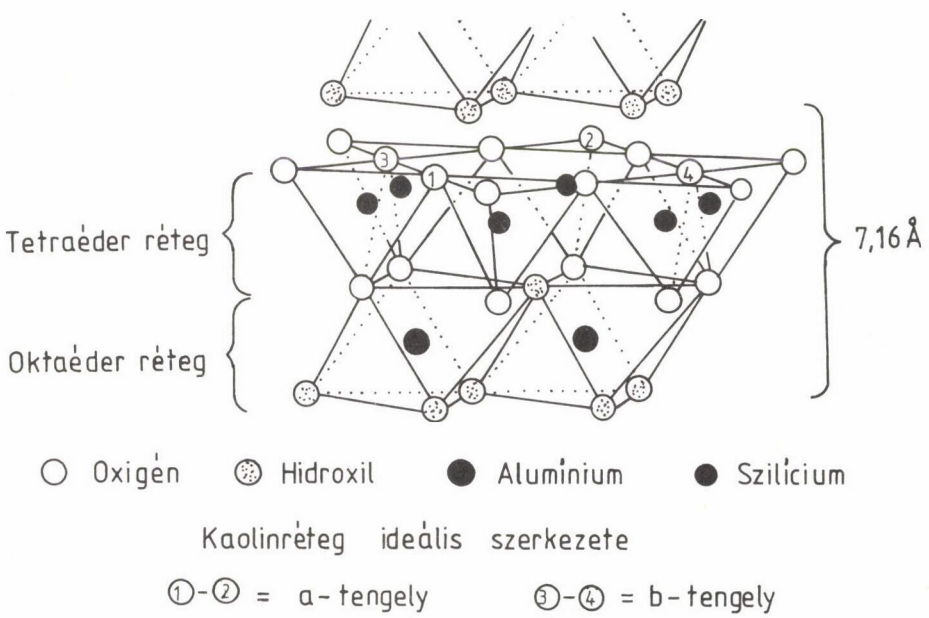
*Az MTA Szilikátkémiai Munkabizottságának ülésén elhangzott előadás.

Az angolszász irodalomban a szilárd gazdarácsba való beépülést általában "inclusio"-nak nevezik, de az interkaláció kifejezést is használják. Zárványreakciókról (klatrát-képződés) akkor beszélünk, ha a gazda- és a vendégkomponenst együttesen oldatból választjuk le. Az interkaláció kifejezés a hetvenes évekből származik, amikor felfedezték, hogy a dikalkogenidek lehetnek gazdarácsok. A tűzálló rétegszilikátokba való beépülést korábban duzzadásnak nevezték. Az interkalációval általánosságban, ill. a kaolinit interkalációjával számos monográfia foglalkozik /1, 2, 3, 4, 5, 6/.

A kaolinit szerkezete

A kaolin agyagásvány fő alkotója a kaolinit. A kaolinit jelentős szerkezeti ismertetőjegyeinek alapja még ma is a Gruner /9/ által javasolt idealizált monoklin szerkezet. Ideális kaolinit egykristály nem létezik. Eddig valamennyi kaolinit szerkezetvizsgálatot por alakú vagy hibás szerkezetű pehelyszerű kristálykával végeztek.

A kaolinit tehát szilikátrétegekből épül fel. Minden szilikátréteg egy a sarkain összekapcsolt SiO_4-tetraéder-rétegből áll, amelyhez egy gibbsit-réteg kapcsolódik (oktaéder-réteg). Az oktaéderben lévő hézagok kétharmadában



2. ábra. A kaolinitréteg ideális szerkezete

alumínium helyezkedik el. A szilikátréteg hexagonális, tengelyméretei: a = 5,15 Å és b = 8,95 Å. A kristályképződés folyamán a szilikátrétegek egymáshoz képest — a/3 értékkel eltolódnak. A d_{001} rétegtávolság = 7,16 Å. Egy elemi cella — $Si_4Al_4(OH)_8O_{10}$ — tetraéder-rétegében két a/2 átmérőjű hézag van; a hidroxilréteg 6 OH csoportot tartalmaz. A rétegeket van der Waals- és hidrogénhíd-kötések kapcsolják össze. Valószínű, hogy a 6 hidroxilcsoportból csak kettő vesz részt a rétegek összetartásában, míg a többi a szilikátrétegen belüli kötések kialakulásához járul hozzá. Már régóta ismert, hogy a szilikátréteg a vázolt ideális felépítéstől eltér /10, 11, 12/, amely tényt újabb közlemények is alátámasztanak /13, 14/. Fontos továbbá, hogy sok kaolin ún. b- és a-tengely szerint rendezetlen, mivel a szilikátrétegek egymáshoz képest eltolódtak. A kaolinit interkalációs készségében jelentős szerepe van a rendezetlenségnek és egyéb kristályhibáknak, általánosságban a kristályosságnak (és részecskeméretnek) /15/.

A dickit és nakrit a kaolin ritkábban előforduló polimorf módosulatai. A dickit szintén képez interkalációs vegyületet, a nakrit ezen tulajdonságát eddig kevesebben vizsgálták. A halloysit ugyancsak kaolinitrétegekből épül fel, jóllehet az általános felfogás szerint rétegeinek halmozódása jelentősen zavart. A halloysit csövecske és szalag alakú, míg a legtöbb kaolin kifejezetten lap formájú. Interkalációra való hajlama a kaolinitéhez hasonló. Az antigorit és krizotil tetraéder-rétege azonos a kaolinitével, az oktaéder-rétegben azonban minden hézag magnéziummal betöltött. Morfológiájuk is eltér a kaolinétól. Egyik sem képez interkalációs vegyületet.

A kaolinit interkalációs vegyületeinek előállítása és felosztása

Gyakorlatilag valamennyi kísérletet por alakú kaolinnal (0,1 μ--néhány μ) végeztek. Az interkaláció szempontjából kétfajta vendégmolekulát különböztetnek meg és ennek megfelelően a vegyületek előállításának is két módját /16, 17, 18/. A vendégmolekulák egyik csoportjába olyan anyagok tartoznak, amelyek a kaolinnal egyszerű vegyülés útján épülnek be a rétegek közé tömény oldat, folyadék, olvadék vagy gőz formájában ("direkt interkaláció"). A reakció hőmérséklete 60-80 °C. A tömény sóoldatból történő beépülés esetén bizonyos mértékű, kívülről rátapadó vendégkomponens-felesleg lesz a végtermékben, mert amennyiben ezt a felesleget megkísérelnénk mosással eltávolítani, akkor az interkalált vegyület egy részét ismét megbontanánk. Ez egyszerűbb tiszta folyadék vendégkomponensekkel; legjobb, ha ezekből csak a "számított" mennyiséget adjuk a kaolinithez, majd a még szemcsés port néhány

óráig 60-80 °C-on hevítjük. Sőt egy így lefolytatott reakció lényegesen gyorsabb, mintha a vendégmolekula feleslegét akarnánk beépíteni. A reakció előrehaladását röntgenográfiásan ellenőrizhetjük. Rendszerint eleve csak két fázis jelenik meg: az interkalált vegyület, növekvő csúcsintenzitással és a kiindulási kaolinit, csökkenő csúcsintenzitással. Bizonyos esetekben a két csúcs között köztiterméket jelző csúcs is lehet, amelynek intenzitása is jelentős. Ezekben az esetekben az interkalált vegyület nem éri el a végleges rétegtávolságot, vagy a kaolin-kristálykákban statisztikusan még el nem foglalt rétegközi terek vannak.

Kevés azon molekulák száma, amelyek direkt interkalációval építhetők be. Az 1. táblázatban felsorolt anyagok tehát valamennyit magukba foglalják.

A reakciók időtartama igen eltérő lehet, néhány perctől (hidrazin), órákon (dimetilszulfoxid-gőz), napokon át (ammónium-acetát), hetekig is (lítiumacetát) terjedhet. A kaolinit kvantitatív reakciója függ a kristályos-

1. táblázat

A kaolinitbe "direkt" beépíthető vendég-komponensek /17, 18/

	Å
Hidrazinhidrát	10,41
Karbamid	10,72
N-Metilkarbamid	10,98
Formamid	10,13
N-Metilformamid	10,76
Acetamid	10,92
N-Metilacetamid	11,32
Dimetilsulfoxid (DMSO)	11,19
Piridin-N-Oxid	12,57
Imidazol	11,37
Acetát (Hidrát)	
LiAC	16
KAc	14,01
NH_4Ac	14,05
$(NH_4)HAc$	17
RbAc	14,42
CsAc	14,68
Propionát	
NaProp	11,1
KProp	11,2
RbProp	12,2
CsProp	11,8
K-Butirát	14,2
K-Isovaleriát	16,3
K-Cianoacetát	12,98

2. táblázat

A kaolinitbe "indirekt" beépíthető néhány vendég-komponens

	Å
N,N-Dimetilformamid	12
N,N-Dimetilacetamid	12,41
Nagyobb szénatomszámú zsírsavak nem szubsztituált savamidjai	ca. 11
Nagyobb szénatomszámú zsírsavak N-szubsztituált savamidjai	11—12
N-szubsztituált karbamidszármazékok	ca. 11
Picolin-N-Oxid	13—14
Imidazolszármazékok	11—12
Pirazol	11,3
Piridin és származékai	12—13
Ötgyűrűs heterociklusos vegyületek, mint	
Glikolkarbonát, Oxazolidon	11,6—11,8
Oxazolin származékok	11,3
Morfolin származékok	12—17
Glicin	10,22
Ciánecetsavmetilészter	13,52
Ciánamid	10,05
Nitrometán	12,2
Alkáli-, alkáliföldfém- és átmenetifém-halogenidek	9—12

ságtól — amelyen nem a krisztallitok morfológiáját, hanem a rács rendezetlenségét értjük — és a vendégkomponenstől. A b-tengely szerint kissé rendezetlen Georgiai kaolin hidrazinhidráttal még kvantitatíven reagál, azonban az ún. fire-clay típusúak, amelyek a- és b-tengely szerint nagymértékben rendezetlenek és jól fejlett, kisméretű kristályrészecskékből állnak, hidrazinnal gyakorlatilag már nem reagálnak.

Az interkalációra hajlamos vendégmolekulák túlnyomó többsége a második csoportba tartozik. Ilyen vendégmolekulák csak akkor képesek beépülni, ha egy már korábban beépült másik vendégmolekulát kiszorítanak. Ez az ún. "indirekt" interkaláció. Jó példa erre az ammóniumacetát-kaolinit interkalált vegyület (d_{001} = 14 Å). A folyamatot az alábbi vázlat szemlélteti:

$$A_x \cdot \text{Kaolinit} + yB \rightleftharpoons B_y \cdot \text{Kaolinit} + xA$$

A: közvetlenül beépülő vendégkomponens, pl. Ammónium-acetát

B: közvetetten beépülő vendégkomponens, pl. Dodecil-amin.

Bizonyos esetekben egy direkt beépülő molekulával ("A") együtt is beépülhet a kaolinitbe az egyébként indirekt interkalációra hajlamos molekula ("B"). Például A = hidrazin, B = nátriumacetát. Az interkalációt követően cél-

szerű a reakciós elegyhez tiszta "B" komponenst adni, hogy ezzel az "A" komponens minél tökéletesebben eltávolítható legyen.

Az indirekt úton interkalálódó vendégmolekulák kémiailag igen különböző anyagcsoportokhoz tartoznak. Ezek között mintegy 400 vegyület ismert. Az eddigi vizsgálatok eredményei szerint az indirekt úton interkalált termék rétegtávolságának értéke nem függ az előzetes interkalációtól. A direkt interkalációval beépülő vendégmolekulák gyenge Lewis-bázisok, amelyek hidrogénhíd-kötés létesítéséhez akceptor- és gyakran donor-csoportot is tartalmaznak. Az interkaláció hajtóereje a hidrogénhíd-kötés kialakulásában rejlik, amelyek erőssége és száma az eredeti kaolinittól függ. Az indirekt interkaláció alapjai még tisztázatlanok. Az indirekt úton beépíthető vendégkomponensek között vannak olyanok, amelyek csak kinetikai okok miatt tartoznak ebbe a csoportba. Mások, mint pl. az alkálisók inkább hajlamosak a rétegek közötti diffúzióra a zeolitokhoz hasonlóan. Minden esetben számolni kell azzal, hogy a "direkt" vendégkomponens bizonyos hányada (max. 10%) a kaolinitrácsban marad, de ez röntgenográfiásan biztonsággal nem ismerhető fel.

A kaolinit-interkalált vegyületek szerkezete és stabilitása

Egykristályok hiánya miatt igen kevés háromdimenziós szerkezetvizsgálat ismert, amelyeket porfelvételek profilanalízisével (Rietveld) és infravörös spektroszkópiás vizsgálatok együttesével végeztek /22, 23, 24/. Az interkalált vegyület szerkezetének megállapítására a rétegtávolság és a vendégkomponens méretei szolgáltatnak könnyen hozzáférhető adatokat, amelyek birtokában megállapítható az elemi cellában lévő vendégkomponens móljainak száma.

A rétegtávolságból a molekulák orientációjára lehet következtetni és biztosan lehet látni azt, hogy melyik rétegközi térben történt meg az interkaláció; mindegyikben vagy minden másodikban. A kaolinit esetében csak olyan interkalációs vegyület ismert, amelynél minden rétegközi térben megtörténik az interkaláció. Egyes esetekben egydimenziós (001) Fourier-analíziseket végeztek /18, 19, 20/, amelyeknél a gazdarács ún. "egykristály" volt (lelőhelye La Union, Kolumbia). Az eredeti kristályok és csak a jól interkalált vegyületek kristálykái meglehetősen töredezettek, porózusak, rendezetlenek, de mindezek mellett kb. 15-20 értékelhető 001-interferenciavonalat adnak. Leegyszerűsítve, az eddigi szerkezetvizsgálatok alapján elmondható, hogy a vendégmolekula akceptor csoportja a hidroxilréteghez van rendelve, míg a donorcsoport a tetraéder-réteg felé fordul, minden esetben hidrogénhíd-kötés kialakításával. Nagyobb molekulák a tetraéder-réteg hézagaiban helyezkednek

el. A rétegtelítettség $Si_4Al_4(OH)_8O_{10}$-egységenként egy és kettő között van, de inkább a kettőhöz van közelebb, amely tény a tetraéder-rétegben lévő lyukak számára (2) vagy a kaolinitben eredetileg jelen lévő hidrogénhidak számára (2) utalhat. A poralakú kaolin üregeiben, valamint üregei közötti, ill. pórusaiban lévő vendégkomponens feleslege következtében a beépülési sűrűség meghatározása meglehetősen nagy hibával (kb. 20%) járhat. Az oldatból való interkalációnál ez az állítás minden esetben igaz, ellentétben a tiszta folyadékokkal, amelyeknél felesleg nélkül lehet dolgozni, de a beépítendő mennyiség becslése nem lehet önkényes.

Ha az interkalált vegyületet termikusan vagy mosással "elbontjuk", nem jelenik meg azonnal a kiindulási kaolinit 001-csúcsa. A rétegtelítettség a legnagyobb közberétegzettségi értéktől meghatározott értékig lecsökkenhet anélkül, hogy a rács összeomlana. A kaolinit-kálium-acetát vegyület esetén a fázisszélesség különösen nagy lehet. A dimetilszulfoxid gázfázisból való interkalációja során a vendégkomponens be- és kiépülése gravimetriás módszerrel jól követhető /26/. $Si_4Al_4(OH)_8O_{10}$-egységként 1,9 mól dimetilszulfoxid épül be, amelynek értéke a deszorpció folyamán csak 1,5 mólra csökken. Óvakodni kell attól az elképzeléstől, hogy az itt-ott véletlenszerűen elhelyezkedő vendégmolekulák rácstágulást okozhatnak. Az interkalált vegyület várhatóan annál stabilabb, minél kevésbé illékony a benne lévő vendégkomponens. A hidrazin-kaolin levegőn igen gyorsan, órák alatt elbomlik, csak oldat alatt eltartva állandó. Ezzel szemben a dimetilszulfoxid-kaolinit a vendégkomponens feleslege nélkül nagyobb hőfokon is stabil (128 ^oC, $\frac{P}{P_o}$ = = 0,01).

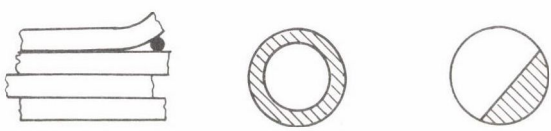
A beépült molekulák dinamikája

A beépült molekulák rotációja és transzlációja nem-elasztikus neutronsugárzással és szilárdtest-magmágneses rezonanciával vizsgálható. A dimetilszulfoxid-kaolinittel végzett neutron-szórási elővizsgálatok eredményei ismertek /27/. A dimetilszulfoxid lapos piramis, amelynek csúcsán van a kénatom. A kén a tetraéder-réteg felé irányul. A beépülési sűrűség $Si_4Al_4(OH)_8O_{10}$ egységenként 1,9 mól. -50 ^oC-nál $2{,}10^{11}$ s^{-1} frekvenciájú molekularotáció indul meg, az aktiválási energia 3,8 kcal. Transzláció 50 ^oC-ig nem észlelhető.

Az interkaláció kinetikája

Gyakorlatilag valamennyi kinetikai vizsgálatot is poralakú kaolinnal végeztek, túlnyomó részben Weiss és munkatársai /17, 18, 26, 28, 29/. Interkaláció után röntgenográfiával nem lehetett sem a rétegekkel párhuzamosan, sem azokra merőlegesen az agyagrészecskék jelentős mértékű szétaprózódását megállapítani. Ez a tény felveti azt a kérdést, hogy milyen módon képesek olyan nagy molekulák beépülni, amelyek méretei a szilikátréteg vastagságával összemérhetők anélkül, hogy a rácsot megzavarnák. Csak por-felvételekből, elektronmikroszkópiás felvételek nélkül, nem lehet egyértelműen következtetni a részletes topokémiai folyamatokra, továbbá a lehetséges reakciólépések geometriája és fizikája is igen sokrétű, ezért csak egy előre megadott mechanizmussal való egyezés várható. Csak ezzel a fenntartással lehet a további elképzeléseket kialakítani. Először is feltételezzük, hogy egy "néhány mikron" sugarú agyagrészecske inkább tekinthető sok kis réteghalmaz szövevényes kötegének, amelyeken a tulajdonképpeni folyamat végbemegy. A réteghalmazokat hasadékok, pórusok stb. választják el egymástól. Egy-egy réteghalmaz 30-40 réteget is tartalmazhat, keresztirányú méretük néhány 100 Å lehet. Általában a részecskéken belüli hasadékokban a transzportfolyamatok nem sebességmeghatározóak. A vendégmolekulák a rétegek széleinek potenciális helyein hatolnak be és innen koncentrikusan vagy lineáris reakciófronttal haladnak előre egy-egy rétegközi tér belsejébe (3. ábra).

A réteg szélén bekövetkező első behatolás véletlenszerű csíraképződésként, a rétegközi terek betöltése pedig fázisnövekedésként írható le. Ez utóbbi sebességét az előrehaladó reakciófronton lezajló folyamatokból (fázishatár-reakció), vagy pedig a helycsere folyamatokból (diffúzió) már kialakult fázisban végbemenő reakcióként lehet meghatározni.



3. ábra. Vendégmolekulák behatolása a rétegközi terekbe

Valószínűleg legelőször azok a rétegközi terek telnek meg, amelyek a kinetikai egység bázis-felületével szomszédosak, majd egymás után lépnek be a csatlakozó rétegszélek a csíraképződésbe és ezzel egyidejűleg betöltődnek a rétegközi terek is. Mindaddig, amíg a beépülés nem zárult le, feltehetően hajlítási energiát kell befektetni, amit a vázolt reakciófolyamatban a kinetikai egységek végei kis értéken tartanak. Előbb pattan le ugyanis egy már átreagált réteghalmaz a többiről, mint ahogy meggörbülne. Egy egyedülálló kaolinitréteg vagy egy vékony halmaz mechanikai tulajdonságai játszanak tehát szerepet. Ezzel összefüggésben szeretnék Bates régi elgondolására emlékeztetni, amelynek értelmében a részrétegek nem képesek egymáshoz alkalmazkodni (eltérő hosszúságú b-tengelyek), így az energiaminimum állapotában lévő szilikátréteg tulajdonképpen kénytelen meggörbülni. A valóságban az előbbi réteg kaolinit-kristálykötésben és interkalációs kötésben van éppen akkor, miközben a részrétegeknek szilikátréteggé való kondenzálása során bizonyos atomeltolódások következnek be; hiszen csak ilyen módon lehet a háromdimenziós rács energiáját fedezni. Nem kevésbé jogosan beszélhetünk a kaolinitkristályban lévő feszültségállapotról, amely a beépülés során nagy szerepet játszhat.

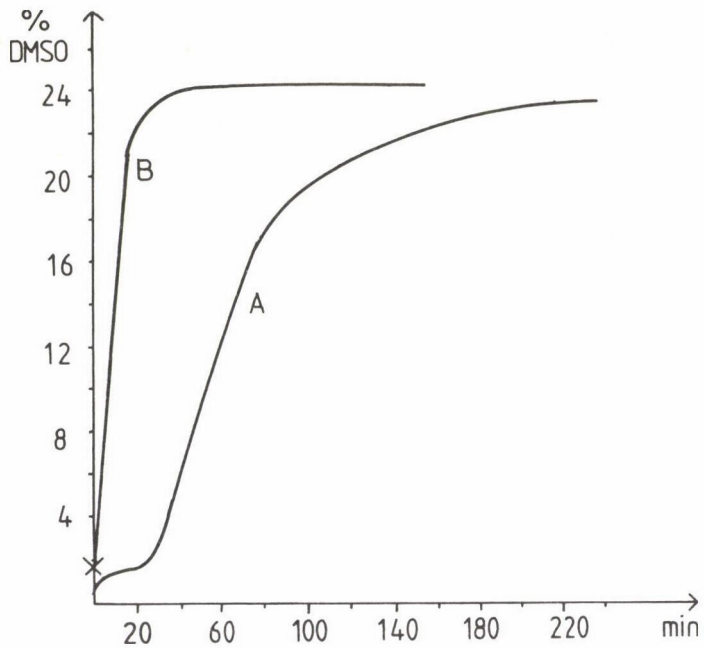
A vendégmolekulák beépülését az eredeti kaolinba rendszerint szigmoid alakú görbe írja le (4. ábra), amelyre Avrami/Erofeev egyenletei érvényesek. Ezeket az összefüggéseket egyébként gömb alakú részecskékre már Mampel levezetette /30/:

$$\alpha = 1 - e^{-(k_2 t)^2}, \qquad (1)$$

$$\alpha = 1 - e^{-k_1 k_2^{\,2} t^3}, \qquad (2)$$

ahol α = reakciófok, k_1 = csíraképződési állandó, k_2 = fázisnövekedési állandó.

Az egyenletekben α a reakciófok, amely pl. definiálható a beépülési kötések elemi celláinak a reakciókeverék elemi celláinak összegéhez viszonyított arányaként. A reakciófokot a gázfázisból történő interkaláció esetén McBain mérleggel közvetlenül és folyamatosan lehet mérni. Ezzel szemben a folyadékfázisból való beépülést csak a minta "befagyasztása" után röntgenográfiásan és szakaszosan lehet követni. Ebből könnyen megkapjuk $\alpha_2 = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$ értékét, ahol I_1 az eredeti kaolin csúcsintenzitása, I_2 pedig az interkalált



4. ábra. Gázhalmazállapotú DMSO beépülése kaolinitbe
Ordináta: relatív tömegnövekedés, A: első beépülés, B: ismételt beépülés deszorpció után, X: visszatartott mennyiség, T = 128 °C, $\frac{P}{P_0}$ = 0,8. KIS kaolin

termék csúcsintenzitása, majd hitelesítő görbe segítségével átszámítjuk a "valódi" reakciófokra. A matematikai összefüggés a következő:

$$\alpha = \frac{K \cdot \alpha_r}{1 + (K-1)\alpha_r},$$

ahol K = állandó /26/.

A csíraképződésnek és a fázisnövekedésnek az előbbiekben leírt folyamata képezi az Avrami-egyenletek alapját. A fázishatár állandó sebességgel halad előre, a (2) egyenlet szerint nem minden csíra reakciója kezdődik meg ugyanabban az időpontban.

Ha valamely interkalációs vegyületből a vendégkomponensek deszorbeálódnak az elkerülhetetlenül visszamaradó mennyiségig, az újra-beépülés jelentősen gyorsabban megy végbe, mint az első interkaláció, főleg azért, mert elmarad az indukciós periódus. A második interkaláció nagyon jól leírható az $\alpha = 1 - e^{-kt}$ egyenlettel /26/.

Az interkalációs vegyületek kiemelt csoportjai: amin-komplexek és hidrátok

Hosszúláncú aminok indirekt interkalációval épülhetnek be a kaolinitbe a már előzőleg beépült hidrazin vagy ammóniumacetát kiszorítása útján /20, 31/. Az aminok "bilayer"-ben vannak elrendezve, mint ahogy ezt a montmorillonitba interkalált hosszú láncú alkilammónium-kation mutatja /32/. Például a dodecilamin-kaolinit, amelynek d_{001} értéke = 45 Å. Ha az ilyen interkalációs vegyületet vízzel reagáltatjuk, az elektronmikroszkópos kép szerint, a kaolinitkristálykák elvékonyodnak és a széleken felcsavarodnak. A preparátumok gyakran az eredeti halloysithoz hasonló morfológiával rendelkeznek. Dörzsölés az effektus mértékét növeli. Szemmel láthatóan a szilikátrétegek közötti "lágy" aminréteg már nem biztosít elegendő rácsenergiát a szilikátrétegek között, így a rétegek meghajlási tendenciájukat követik. Az interkalláció alatt, de a vízzel való kimosás során minden esetben az agyagásvány csövecske vagy vályú alakzatokat képezve dezaggregálódik /33/.

Hidrátok ugyancsak előállíthatók az interkalált hidrazin, ammóniumacetát vagy egyéb vendégkomponens kiszorításával /34, 35, 36/. A hidrátokat igen behatóan vizsgálták, mert ezek alapján a kaolinit és halloysit megkülönböztethető /37/. Ezenkívül a hidrátok és egyéb interkalált vegyületek a kaolin növekvő rendezetlenségi-fok szerinti osztályozását is lehetővé teszik /34—38/. Említésre érdemes, hogy a hidrazin számos agyagásvánnyal, a mérsékelten rendezetlenekkel is azonos rétegtávolság növekedést okoz és közel kvantitatívan reagál; az agyagásványok közötti különbségek csak a vízzel való kimosás után válnak nyilvánvalóvá.

Összefoglalás

A közlemény a vendégmolekulák kaolinit agyagásványok rétegei között lejátszódó interkalációjáról ad áttekintést. Kétféle vendégmolekulát lehet megkülönböztetni: 1. olyanokat, amelyek a kaolinit és a vendégkomponens alapos összekeverésével épülnek be 60-80 °C-on ("direkt interkaláció"). Ezek az anyagok gyenge Lewis-bázisok, mint pl. hidrazin, karbamid, alkáliacetátok, dimetilszulfoxid. A reakció hajtóereje a hidrogénhíd-kötések kialakulásában rejlik. Illetve 2. olyanokat, amelyek csak a már beépült vendégkomponens kiszorításával tudnak a rétegek közé beépülni ("indirekt interkaláció"). Ezen csoportba tartozó komponensek nagyon különbözőek, mint pl. alkilaminok, víz, heterociklusos vegyületek, alkálihalogenidek. Ilyen molekulák interkalációját valószínűleg csak kinetikai okok gátolják. Hosszú láncú aminok interkalációja nagy rétegtávolság kialakulásához vezet (> 45 Å). Ennek eredményeként a rétegszilikát vályú és cső formájú alakzatokat képezve dezaggregálódik. Kaolin-hidrátok és egyéb interkalációs vegyületek a kaolinoknak növekvő rendezetlenségi-fok szerinti osztályozására használhatók fel.

Summary

A review is given on the intercalation of guest molecules between the layers of the clay mineral kaolinite. Two kinds of guest species can be differentiated: (a) molecules, that can be intercalated by merely mixing kaolinite and guest species at 60-80 °C ("direct intercalation"). Such species are weak Lewis bases e.g. hydrazine, urea, alkali acetates, dimethyl-sulfoxide. The driving force is the formation of hydrogen bonds. (b) Molecules that can enter the interlayer space only through the replacement of a species already intercalated ("indirect intercalation"). Molecules of this group are very different, e.g. alkylamines, water, heterocycles, alkali halides; probably their direct intercalation is merely kinetically hindered. The intercalation of long-chain amines leads to layer distances of 45 Å and more (amine bilayers). As a result, the layer lattice desaggregates to forms like troughs or scrolls. Hydrates of kaolinite and other intercalation compounds have been used for the classification of kaolins according to their degree of lattiice disorder.

Irodalom

1. **Theng, B. K. G.:** "The Chemistry of Clay Organic Reactions" 1974, J. Wiley
2. **Atwood, J. L.** (Ed.): "Inclusion Compounds", 1984, Academic, London
3. **Wittingham, M. S.** (Ed.): "Intercalation Chemistry" 1982, Academic, New York
4. **Brindley, G. W., G. Brown** (Eds): "Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification" 1980, Min. Soc., London
5. **Grimshaw, R. W.:** "The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials" 1980, Benn, London
6. **Levy, F.** (Ed.): "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures", 6 Bände 1979, Reidel, Dordrecht (Neth.)
7. **Wada, K.:** "Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate", Amer. Mineralogist 46, 78—91 (1961)
8. **Weiss, A.:** "Eine Schichteinschlussverbindung von Kaolinit mit Harnstoff", Angew. Chem. 73, 736 (1961)
9. **Gruner, J. W.:** "Die Kristallstruktur der Kaolinits", Z. Krist. 83, 75—88 (1932)
10. **Brindley, G. W., M. Nakahira:** "Further consideration of the crystal structure of kaolinite", Mineral Mag. 31, 781—786 (1985)
    Bates, Th. F.: "Morphology and crystal chemistry of 1 : 1 layer lattice silicates", Amer. Mineralogist 44, 78—114 (1959)
11. **Zvyagin, B. B.:** "Electron-diffraction determination of the structure of kaolinite", Kristallografiya 5, 40—50 (1966)
12. **Radoslovich, E. W.:** "The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates VI Serpentine and kaolin morphology", Amer. Mineralogist 48, 368—378 (1963)
13. **Wolfe, R. W., R. F. Giese jr.:** "The interlayer bonding in one-layer kaolin structures", Clays and Clay Minerals 22, 139—140 (1974)
14. **Brindley, G. W., C. C. Kao:** "Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites", Clays and Clay Minerals 34, 239—249, 1986
15. **Wiewiora, A., G. W. Brindley:** "Potassium acetate intercalation in kaolinite and its removal; effect of material characteristics", Proc. Int. Clay Conf., Tokio 1969, 723—733
16. **Thielepape, W.:** "Kaolinit-Einlagerungsverbindungen", Diss. Heidelberg 1966
17. **Mai, G.:** "Zur Kenntnis der Kaolinit-Einlagerungsverbindungen", Diss. München 1969
18. **Orth, H.:** "Über Kaolinit-Einlagerungsverbindungen", Diss. München 1970
19. **Weiss, A., W. Thielepape, G. Göring, W. Ritter, H. Schäfer:** "Kaolinit-Einlagerungsverbindungen", Proc. Int. Clay Conf., Stockholm 1963, Vol. 1, 287—305
20. **Weiss, A., W. Thielepape, H. Orth:** "Neue Kaolinit-Einlagerungsverbindungen", Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem 1966, Vol. 1, 277—293
21. **Olejnik, S., A. M. Posner, J. P. Quirk:** "The intercalation of polar organic compounds into kaolinite", Clay Minerals 8, 421—43 (1970)

22. **Thompson, J. G., C. Cuff:** "Crystal structure of kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate", Clays and Clay Minerals 33, 490—500 (1985)
23. **Thompson, J. G.:** "Interpretation of solid state ^{13}C and ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectra of kaolinite intercalates", Clays and Clay Minerals 33, 173—180 (1985)
24. **Adams, J. M.:** "Unifying features relating to the 3D structures of some intercalates of kaolinite", Clays and Clay Minerals 26, 291—295 (1978)
25. **Paetsch, D., K. Feltkamp, G. Schimmel:** "Ein ungewöhnlicher Kaolinit", Ber. dtsch. keram. Ges. 40, 386—391 (1963)
26. **Becker, H. O.:** "Kinetik der Einlagerung von Dimethylsulfoxid aus der Dampfphase in den Schichtzwischenraum von Kaolinit", Diss. Heidelberg 1971
27. **Becker, H. O., C. Poinsignon, A. Weiss:** "Quasielastische Neutronenstreuung an der Einlagerungverbindung Dimethylsulfoxid-Kaolinit", Ber. Kernforschungszentrum Jülich, 1987
28. **Shin, K. C.:** "Beiträge zur Chemie der Tonminerale", Diss. München 1981
29. **Adams, J. M., G. Waltl:** "Thermal decomposition of a kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate", Clays and Clay Minerals 28, 130—134 (1980)
30. **Avrami, M.:** "Kinetics of phase change"
    I J. Chem. Phys. 7, 1103—1112 (1939)
    II J. Chem. Phys. 8, 212—224 (1940)
    III J. Chem. Phys. 9, 177—184 (1941)
    Erofeev, B. V.: "A generalized equation of chemical kinetics and its application in reactions involving solids", Compt. Rend. (Doklady) Acad. Sci. USSR 52, 511—514 (1946) (Engl.)
    Mampel, K. L.: "Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper"
    1. "Die Entwicklung der mathematischen Methode und die Herleitung von Flächenumsatzformeln" Z. Phys. Chemie A 187, 43—57 (1940)
    2. "Die Zeitumsatzformeln für ein Pulver aus kugelförmigen Teilchen", Z. Phys. Chemie A 187, 235—249 (1940)
31. **Poyato-Ferrera, J., H. O. Becker, A. Weiss:** "Phase changes in kaolinite-amine-complexes", Proc. European Clay Conf., Oslo 1977, 148—149
32. **Lagaly, G., A. Weiss:** "Schichteinlagerungsverbindungen als Modell für Struktur und Strukturemwandlungen von monomolekularen und bimolekularen Schichten langkettiger Verbindungen. Teil I: n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit primären n-Alkanolen", Koll.-Z. u. Z. Polymere 248, 968—978 (1971)
33. **Weiss, A., J. Russow:** "Über das Einrollen von Kaolinitkristallen zu Halloysitähnlichen Röhren und einen Unterschied zwischen Halloysit und röhrchenfürmigem Kaolinit", Proc. Int. Clay Conf., Stockholm 1963, Vol. 2, 69—74
34. **Range, K. J., A. Range, A. Weiss:** "Zur Existenz von Kaolin-Hydraten", Z. Naturf. 23b, 1144—1147 (1968)
35. **Costanzo, P. M., R. F. Giese, jr., M. Lipsicas:** "Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. I: The static structure", Clays and Clay Minerals 32, 419—428 (1984)
36. **Raythatha, R., M. Lipsicas:** "Mechanism of syntheses of 10-A hydrated kaolinite", Clays and Clay Minerals 33, 333—339 (1985)
37. **Theng, B. K. G., G. J. Churchman, J. S. Whitton, G. G. C. Claridge:** "Comparison of intercalation methods for differentiating halloysite from kaolinite", Clays and Clay Minerals 32, 249—258 (1984)
38. **Range, K. J., A. Range, A. Weiss:** "Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals", Proc. Int. Clay Conf., Tokio 1969, Vol. 1, 3—13

Fordította:

Gábor Péterné

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

POLIETILÉN-$CaCO_3$ KOMPOZITOK DIELEKTROMOS TULAJDONSÁGAI, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL AZ ADSZORBEÁLT NEDVESSÉG HATÁSÁRA

BÁNHEGYI GYÖRGY

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest, 1950)

FRANK E. KARASZ

(Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003, USA)

Bevezetés

Az utóbbi években iparilag egyre fontosabbá válnak a műanyag alapú társított rendszerek, amit a témával foglalkozó könyvek és egyéb publikációk növekvő száma is mutat (ld. pl. /1/—/3/). Ide tartoznak az ásványi anyagokkal töltött polimerek is. Az ásványi töltőanyagok növelik a műanyag komponens merevségét, csökkentik kúszási és zsugorodási hajlamát, de gyakran romlik a szilárdság és a szakadási nyúlás, ami a szervetlen töltőanyag és a polimer közötti nem kielégítő adhézió következménye. A tapadás növelésére számos módszert találtak ki, ezek közül az egyik az, hogy a töltőanyag felületét polimerizációs katalizátorral kezelik, majd rápolimerizálják a gázállapotú monomert /4/. Az így előállított kompozitok még igen nagy töltőanyagtartalom mellett is kedvezőbb tulajdonságokat mutatnak, mint a hasonló töltőanyag tartalmú mechanikus keverékek /5/. A Massachusetts-i Egyetem Polimertechnológiai Tanszékén kiterjedt vizsgálatokat folytattak ilyen kompozitok morfológiájára /6/, valamint mechanikai és termikus tulajdonságaira vonatkozóan /7/—/9/. Ebben a közleményben ugyanezen minták dielektromos tulajdonságaira vonatkozó kísérleti és elméleti eredményeinket /10/—/12/ foglaljuk össze, mert úgy gondoljuk, hogy azok más rokon területeken is hasznosíthatók. Mivel az előkísérletek azt mutatták, hogy a dielektromos tulajdonságokat alapvetően befolyásolja a légnedvesség, ennek hatását széles körben megvizsgáltuk.

Minták és vizsgálati módszerek

A bevezetésben említett polimerizációs módszerrel készített $CaCO_3$ tartalmú polietilén kompozit mintákat Dr. E. G. Howardtól kaptuk, aki a Du Pont de Nemours cég munkatársa. Ezeket a mintákat, amelyek 62,5, ill. 48,1 súly% töltőanyagot tartalmaztak, a továbbiakban D62, ill. D48 rövidítéssel jelöljük. A vizsgálatokból kiderült, hogy a mintáknak nemcsak a töltőanyag-tartalma, de felületkezelése is különböző lehetett, de ennek részleteiről — ipari mintákról lévén szó — sajnos részletes információ nem állt rendelkezésre. A korábbi vizsgálatok /7/ megmutatták, hogy ezekben a kompozitokban a polietilén molekulatömege igen magas (10^6 körüli), ezért az összehasonlításra készített mechanikus PE/$CaCO_3$ keverékekhez olyan polimert választottunk, amelynek molekulatömege hasonló nagyságrendű (Hifax-1900 ultra nagy molekulatömegű polietilén, Hercules Powder Co.). A nagy molekulatömeg miatt a polietilén és a töltőanyag (Atomite Code A, Thomson & Weinman Co.) ömledékállapotban nem voltak összekeverhetők, ezért a keveréket acetonos zagyban állítottuk elő gondos keveréssel. Az acetont ledesztilláltuk és a kapott homogenizált porkeverékből 0,5—1 mm vastag lemezeket préseltünk 190 ^{o}C-on. A 10-60 tömeg% töltőanyag-tartalmú mechanikus keverék mintákat H10—H60 rövidítéssel jelöltük. Az Atomite A töltőnyagot hidrofobizálás céljából 0,5% triizosztearil titanáttal (Kenrich Petrochemicals, Inc.) kezelték. Az Atomite A töltőanyag átlagos szemcseátmérője 2,5 μm, legnagyobb átmérője 45 μm volt, míg a D48 és D62 mintáknál használt töltőanyag megfelelő számértékei 2,3 μm és 15 μm voltak.

A váltóáramú dielektromos méréseket General Radio 1620 típusú híddal végeztük a 20 Hz — 100 kHz frekvenciatartományban. Generátorként egy EICO 377 típusú rádiófrekvenciás generátort használtuk. Az izoterm méréseknél egy dekádon belül 3 pontot vettünk fel (pl. 100, 200, 500 Hz, ill. ezek többszörösei). A mérőcella Balsbaugh TTRC-64 típusú volt védőgyűrűvel, 5,5 cm aktív eletródátmérővel. Az elektródok közötti távolság mikrométercsavarral állítható volt. Az üres mintatartó kapacitását kimértük az elektródok közötti távolság és a hőmérséklet függvényében, az eredményeket kalibrációként használtuk a későbbiekben. Úgy találtuk, hogy a szobahőmérsékletű és magasabb hőmérsékletű üres kapacitások hányadosa több elektródtávolságnál is egyetlen f(T) függvénnyel leírható, így az üres kapacitás hőmérsékletfüggését mindenütt figyelembe tudtuk venni. A híd segítségével közvetlenül a minta kapacitása (C) és a veszteségszög tangense (tgδ) mérhető, ezekből az üres kapacitás (C_o) ismeretében a dielektromos tényezős valós (ε') és képzetes (ε'') része a következő képletekkel kiszámítható:

$$\varepsilon' = \left(\frac{C}{C_o}\right)\left(\frac{1}{1 + tg^2\delta}\right), \qquad (1)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \, tg\delta . \qquad (2)$$

A kapacitásmérés pontossága jobb, mint 1%, ezzel szemben a mintavastagság legfeljebb 5% pontossággal mérhető a felület egyenetlensége miatt, ezért a dielektromos permittivitás változása lényegesen nagyobb pontossággal követhető, mint az abszolút érték. A kapacitás- és különösen a $tg\delta$ meghatározás pontossága kis veszteségű minták esetében rohamosan csökken az 1 kHz alatti frekvenciákon.

A hőmérsékletfüggő méréseknél egy Versa-Therm 2156 típusú hőmérséklet-szabályozóval változtattuk a hőmérsékletet, ami tulajdonképpen egy kis fűtőtest fűtőáramát szabályozta, ezen helyezkedett el a mérőcella, és az egész rendszer egy alumínium dobozba volt elhelyezve. Hűtésre egy cseppfolyós nitrogénbe merülő rézspirált használtunk, amelyen szárított N_2 gázt áramoltattunk át, ilyenkor a hőmérsékletet a gázáram intenzitásával lehetett befolyásolni. A minta hőmérsékletét az Omega Engineering 199 típusú digitális kijelzésű vas-konstantán hőelemmel mértük, amelyet a mintatartóra, a minta közvetlen közelébe rögzítettünk. Fűtéskor a hőmérsékletet 5-10 ^{o}C-os lépcsőkben változtattuk, 10-15 perc volt szükséges az új hőmérséklet beállásához, tehát a "fűtési sebesség" valamivel kisebb volt, mint 1 ^{o}C/min. A teljes frekvenciaskálán (20 Hz — 100 kHz) az adatpontokat 1 percen belül le tudtuk olvasni, de ha csak minden nagyságrendben egy pontot olvastunk le, akkor kb. 20 sec alatt. Ezt azért fontos megjegyezni, mert megfigyeléseink szerint ilyen rövid idő alatt még a nagy víztartalmú minták hevítés közbeni dielektromos jellemzői sem változtak jelentős mértékben. Ezt a mérési ciklus ismétlésével is ellenőriztük.

Mivel a légnedvesség nagy hatással volt a dielektromos jellemzőkre, egy sorozat mérést kontrollált nedvességtartalmú mintákkal is elvégeztük. Telített sóoldatok /13/ segítségével egy exszikkátor légterének relatív nedvességtartalmát 10 és 90% között tudtuk változtatni. A mintákat ezekben a légterekben különböző időkig kezeltük és megállapítottuk, hogy 2 napnál hosszabb tárolás után a dielektromos tulajdonságok már csak elhanyagolható mértékben változnak, ha a mintákat a kisebb nedvességtartalmú térből a nagyobb nedvességtartalmúba helyeztük. Fordított irányban a deszorpció lassúbb volt.

Végeztünk feszültségfüggő váltóáramú dielektromos vizsgálatot is 50 Hz frekvencián 50 V és 1 kV között, ehhez egy Tettex gyártmányú hidat használtunk.

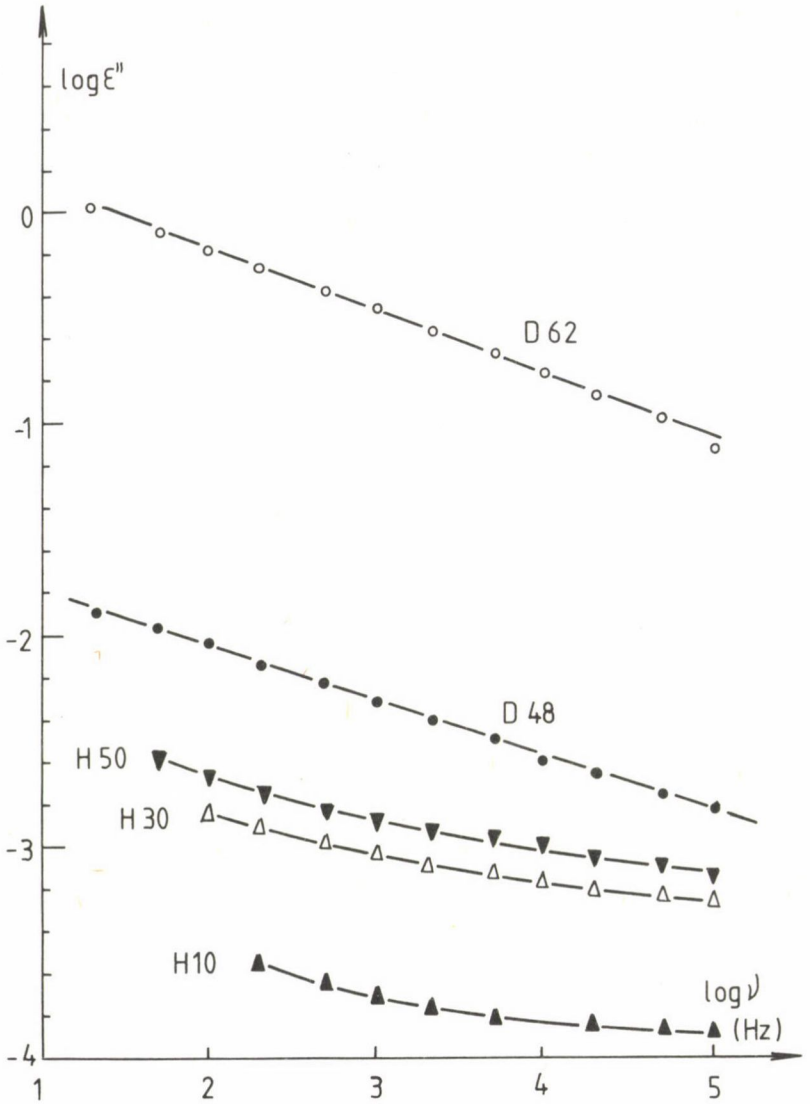
Az egyenáramú és termikusan stimulált áramméréseket a Műanyagipari Kutató Intézet Multirelax típusú berendezésén /14/ végeztük. Itt a minta egy programozható fűtő-hűtő rendszerrel ellátott réztömbben helyezkedik el. Az áramot egy varaktoros integrált előerősítővel mértük, amelyet egy hagyományos műveleti erősítő és egy logaritmikus erősítő követett. Az árammérés legnagyobb érzékenysége 10^{-14} A volt kb. 1 sec időállandóval. A termosztált mintateret száraz Ar gázzal öblítettük át az alacsony hőmérsékletű vízkiválás megakadályozására. A polarizáló feszültség egy ellenállás osztólánc segítségével 2 kV és 8 V között változtatható volt.

Mérési eredmények

1. Izoterm frekvenciafüggő vizsgálatok különböző nedvességtartalmú mintákon

Elsőként a légnedves (kb. 50% relatív páratartalmú levegőben tárolt) minták viselkedését vizsgáltuk meg. Az 1. ábrán látható a D62, D48, valamint a H10, H30 és H50 minták szobahőmérsékletű dielektromos veszteségének frekvenciafüggése 20 Hz és 100 kHz között. A H-minták esetében a legkisebb frekvenciákon a mérés nem volt elég pontos, ezért ott a pontokat nem tüntettük föl. A veszteségek minden esetben folyamatosan nőnek a kisebb frekvenciák felé, abszorpciós veszteségcsúcs nem tapasztalható. Az is látható, hogy a D62 és a D48 minták közti különbség jóval nagyobb, mint azt a töltőanyagtartalmuk alapján elvárnánk, ami eltérő felületkezelésre utal. A H10--H50 mintasorozatban a veszteség monoton módon, de nem arányosan nő a töltőanyagtartalommal.

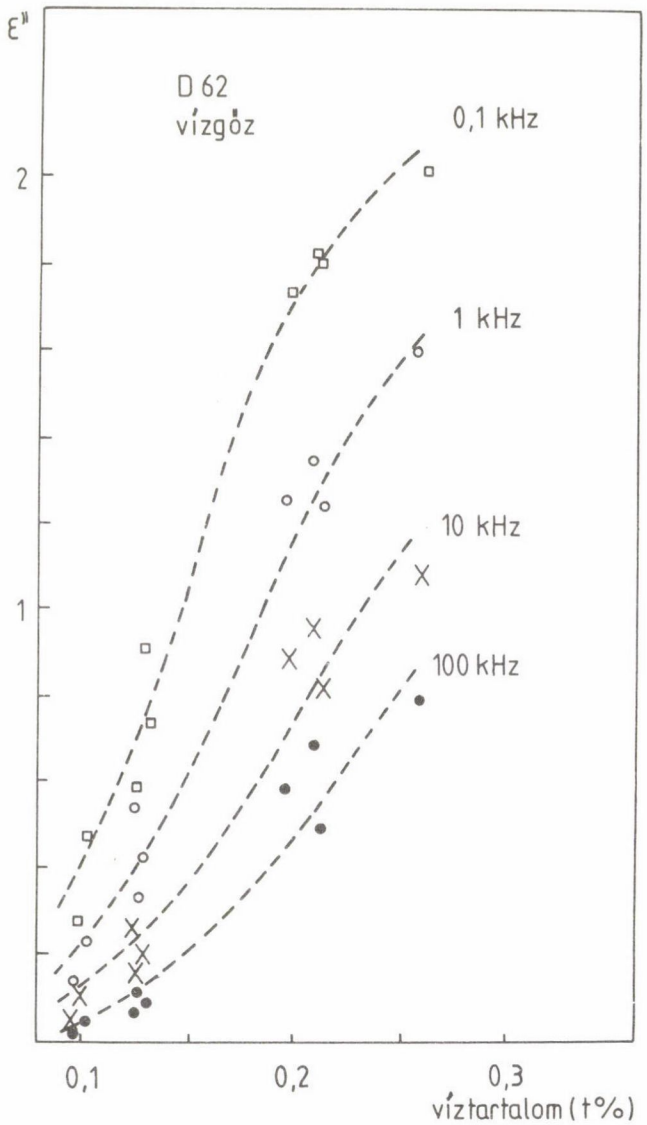
Ezután megvizsgáltuk a különböző minták viselkedését eltérő nedvességtartalmú légterekben. A vízfelvételt analitikai mérlegen, a tömegváltozás alapján követtük. A 2. ábrán példaként bemutatjuk a D62 minta víztartalom-veszteség görbéit a 100 Hz — 100 kHz frekvenciatartományban. A veszteség és a permittivitás értékeket Cole-Cole diagramon ábrázolva kiderült (3. ábra), hogy a különböző víztartalmú minták pontjai egyetlen görbére esnek. Ez azt jelenti, hogy a különböző nedvességtartalmú mintákon mért veszteség és permittivitás értékektől egyetlen frekvenciafüggő mestergörbe szerkeszthető olyan módon, hogy a mérési pontokat a logaritmikus frekvenciaskálán vízszintes irányban eltoljuk. A 4. ábrán a D48, az 5. ábrán a D62, míg a 6. ábrán a H10, H30 és a H50 minták ilyen módon elkészített frekvenciafüggő mestergörbéit ábrázoltuk. Ezzel az eljárással az eredetileg 3 nagyságrendre kiterjedő frekvenciaskálát 6-8 nagyságrendre lehet kiterjeszteni. Az elv hasonló a



1. ábra. Speciálisan előállított $CaCO_3$-PE kompozitok (D62 és D48), valamint mechanikus $CaCO_3$-PE keverékek (H10—H50) dielektromos veszteségének frekvenciafüggése szobahőmérsékleten. A mintákat mérés előtt kb. 50% relatív nedvességtartalmú levegőben tároltuk

polimerek reológiájában jól ismert hőmérséklet—idő szuperpozíciós elvhez /15/, de itt helyesebb lenne nedvesség—idő szuperpozíciós elvről beszélni.

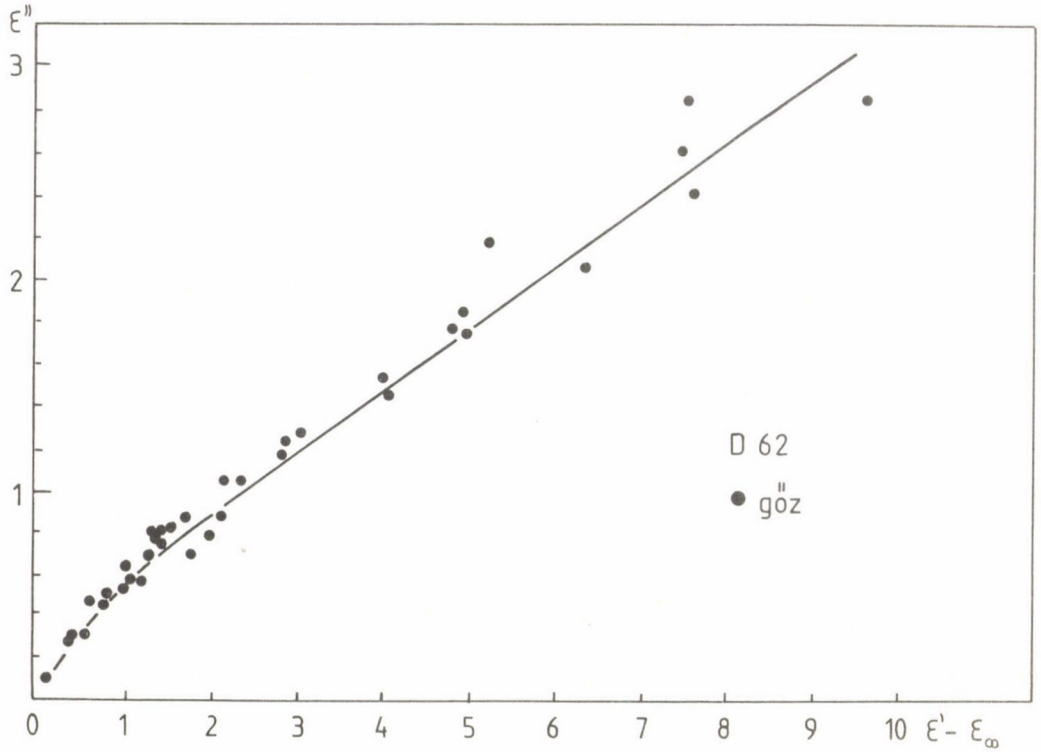
A frekvenciatartomány a kisebb frekvenciák felé is kiterjeszthető, ha megvizsgáljuk az anyag egyenáramú elektromos térben mérhető áram-válaszfügg-



2. ábra. A D62 minta különböző frekvenciákon mért dielektromos veszteségeinek függése a víztartalomtól. A különböző víztartalmat telített sóoldatok fölötti 2 napos tárolással állítottuk be. A mérések szobahőmérsékleten készültek

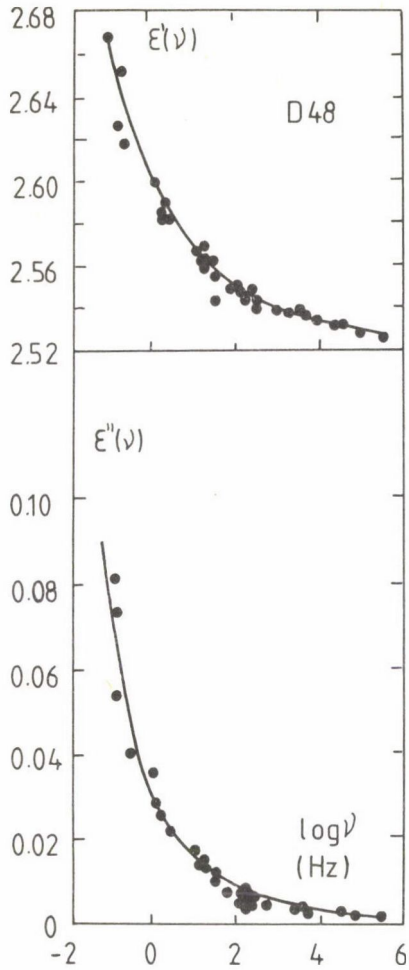
vényét, és az ún. Hamon-transzformációval /15/ átszámítjuk frekvenciafüggő veszteséggé:

$$\varepsilon''(\nu) = t\sigma(t) \times 1{,}8 \times 10^{13}, \qquad (1)$$



3. ábra. A különböző nedvességtartalmú D62 minták 100 Hz — 100 kHz tartományban mért dielektromos veszteségéből és permittivitásából szerkeszthető Cole-Cole görbe (szobahőmérsékletű adatok)

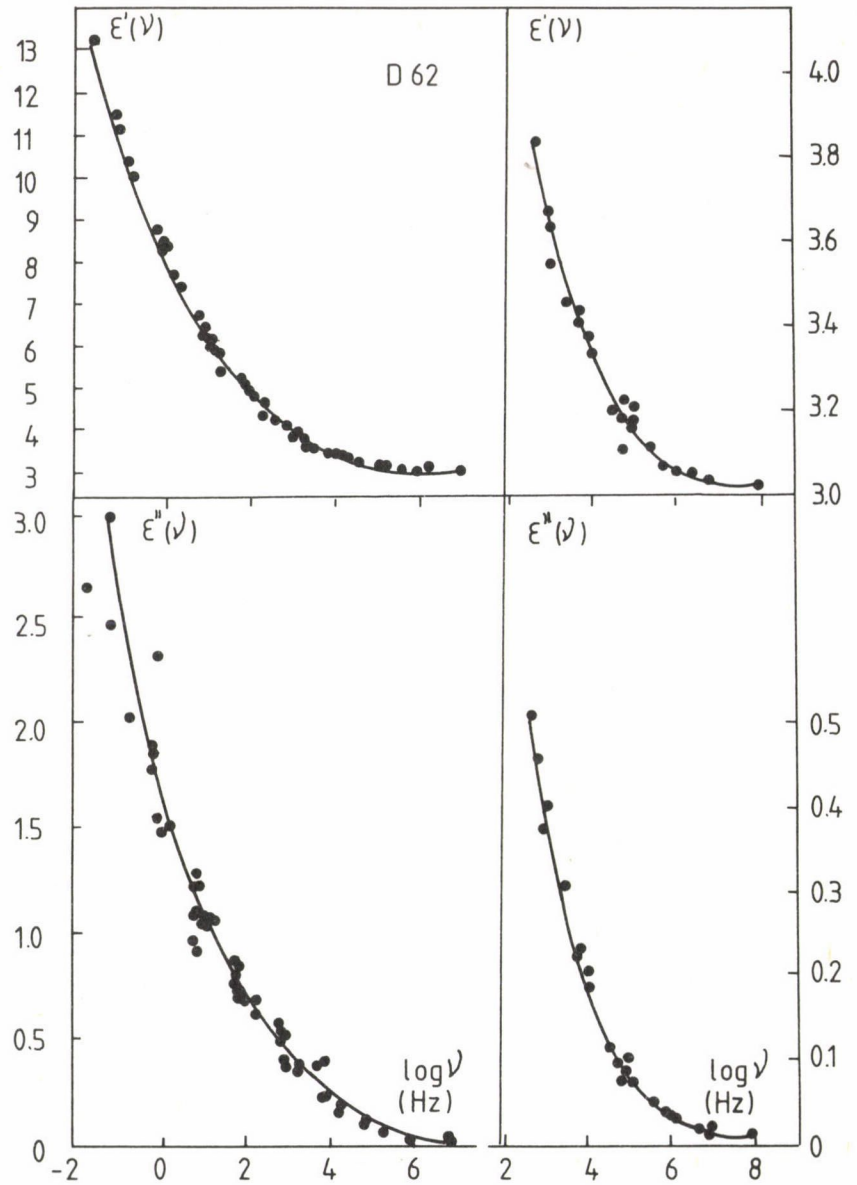
ahol $\nu = 0{,}1/t$ a frekvencia, t az idő (sec), $\sigma(t)$ pedig a tranziens vezetőképesség ($ohm^{-1}cm^{-1}$). A 7. ábrán ilyen transzformált vezetőképesség görbéket mutatunk be a kisfrekvenciás tartományban D48 és D62 mintákra. Az ábrán látható, hogy a kisülési áramokból (üres szimbólumok) számított veszteségek valamivel kisebbek, mint a töltési áramból (teli szimbólumok) számítottak. Ez a nem teljes polarizációval magyarázható. Az is jól látható, hogy a D62 minta esetében a számított veszteségek függenek az alkalmazott térerősségtől, különösen a töltési áramok esetében. Ez nem magyarázható egyszerűen az ohmikus vezetőképesség térerősségfüggésével, mert az ohmikus veszteség $\varepsilon'' \sim \nu^{-1}$ típusú frevenciafüggést mutat /15/ (ld. a szaggatott vonalat a 7. ábrán), itt pedig ennél kisebb meredekséget tapasztalunk. A D48 minta esetében a térerősségfüggés elhanyagolható volt. A 8. ábrán a tiszta polietilén (H0) és a H10, H30, valamint a H50 minták transzformált kisfrekvenciás veszteséggörbéit mutatjuk be. Látható, hogy különösen a 10^{-1}—10^{-2} Hz tartományban a



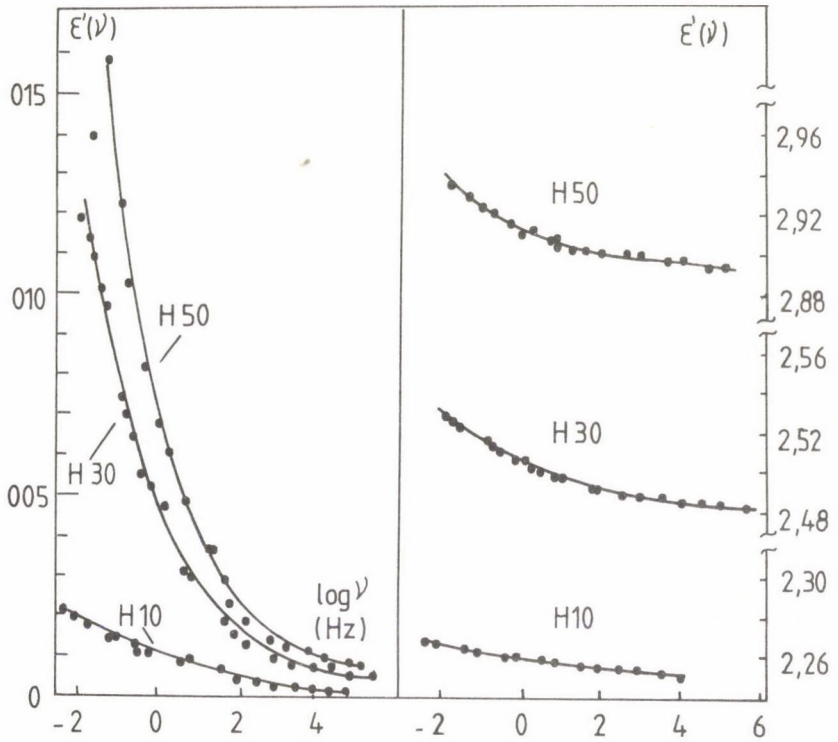
4. ábra. A különböző nedvességtartalmú D48 minták dielektromos veszteség- és permittivitás-adataiból horizontális eltolással szerkeszthető mestergörbék. A frekvenciaskála kb. 50% relatív nedvességtartalmú levegőben kezelt mintának felel meg. A mérési pontokat 100 Hz és 100 kHz között mértük szobahőmérsékleten

minták polarizációs és depolarizációs áramaiból számított veszteségek erősen eltérnek. A térerősségfüggés a H10—H50 mintáknál is jelentéktelen.

Az egyenáramú méréseknél tapasztalt térerősségfüggés miatt megvizsgáltuk az 50 Hz-es váltóáramú dielektromos jellemzők térerősségfüggését is 50 V és 1 kV között kb. 0,5—1 mm vastag mintákon. A D62 mintáknál növekvő feszültség mellett a jelzett tartományban az ε' mintegy 5%-kal, ε'', a dielektromos veszteség mintegy 37%-kal nőtt, a D48 minta esetében csak a veszteség nőtt kb. 2,5%-kal, míg a H10—H50 mintáknál a változás a mérési hiba határán belül volt.



5. ábra. A különböző nedvességtartalmú D62 minták dielektromos veszteség- és permittivitás-adataiból szerkeszthető mestergörbék. A jobboldali részlet kinagyítva mutatja a nagyfrekvenciás részt. Megjegyzések mint a 4. ábrán

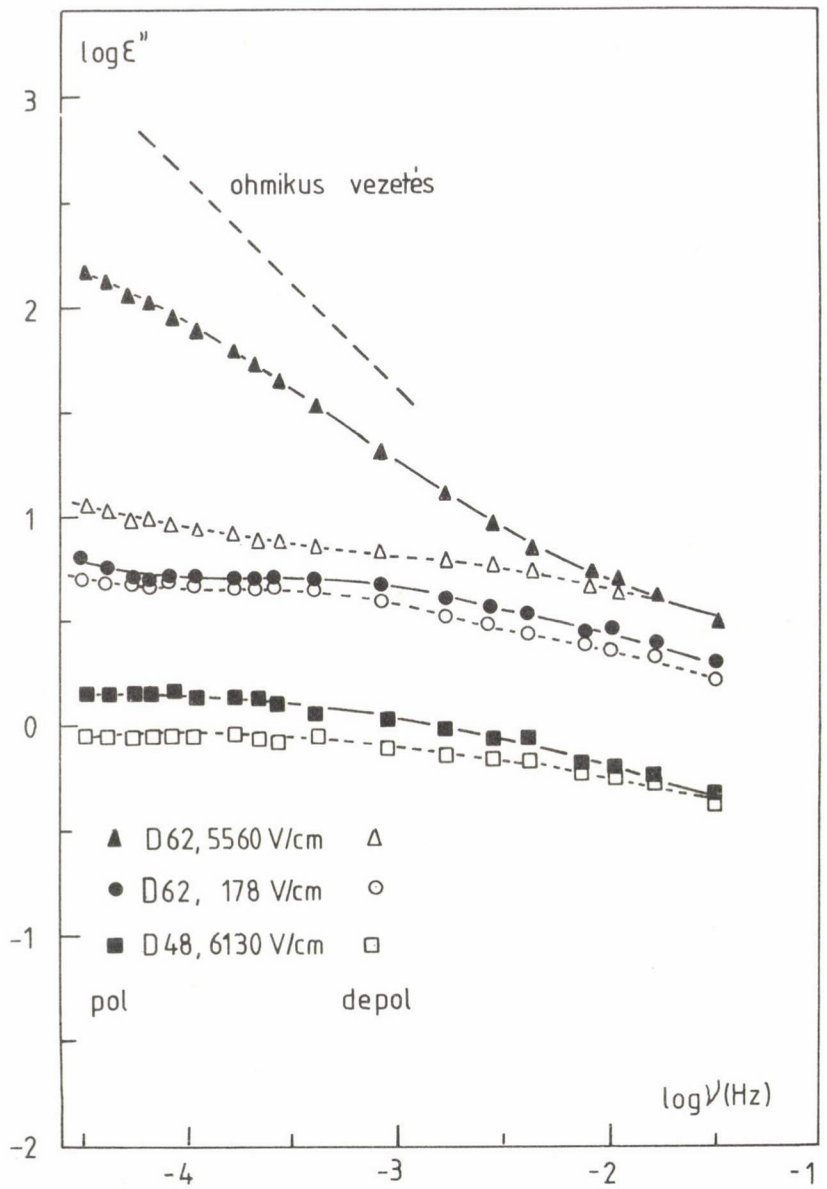


6. ábra. Különböző nedvességtartalmú H10, H30 és H50 minták dielektromos veszteség- és permittivitás-adataiból szerkeszthető mestergörbék. Megjegyzések mint a 4. ábrán

2. Hőmérsékletfüggő dielektromos tulajdonságok

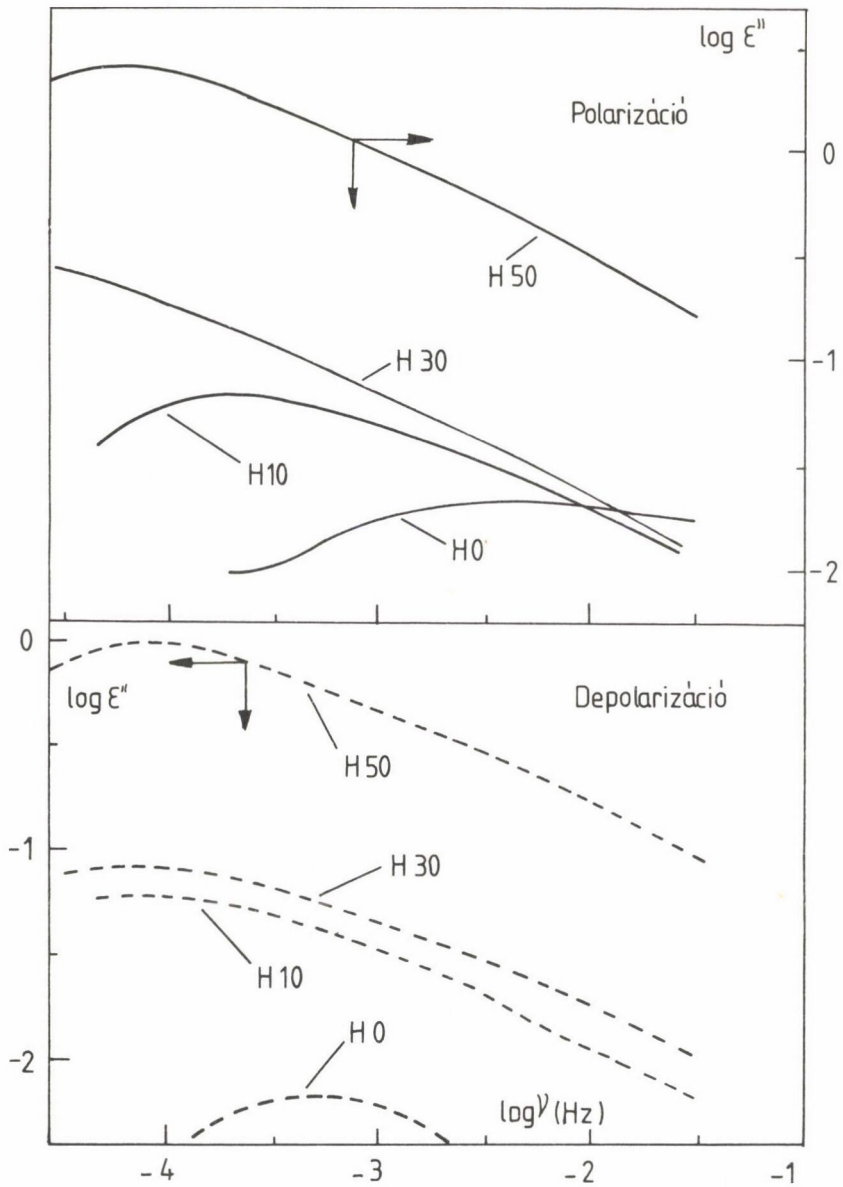
Ha a légnedves mintákat melegítjük, a veszteség és permittivitás értékek sajátságos viselkedést mutatnak. A permittivitás diszperziója (frekvenciafüggése) és a dielektromos veszteség eleinte nő, maximumon megy át, majd erősen lecsökken, hűtés közben pedig végig alacsony szinten marad. A 9. ábrán mutatjuk be pl. a D48 minta 100 Hz-en és 100 kHz-en mérhető permittivitás és veszteséggörbéit fűtés és hűtés során. A 10. ábra a H60-as mechanikai keverék veszteséggörbéinek hőmérsékletfüggését ábrázolja 100 Hz és 100 kHz között. Érdekes megfigyelni, hogy a veszteséggörbék maximumhőmérséklete kevésbé függ a mérési frekvenciától, a maximumérték viszont monoton csökken a mérési frekvencia növekedésével.

A hőmérséklet hatását a dielektromos viselkedésre legjobban a D62 mintánál lehetett tanulmányozni, mert ennél volt a legnagyobb a veszteség és a diszperzió mértéke. Ha a mintát lehűtöttük, a veszteség szisztematikusan



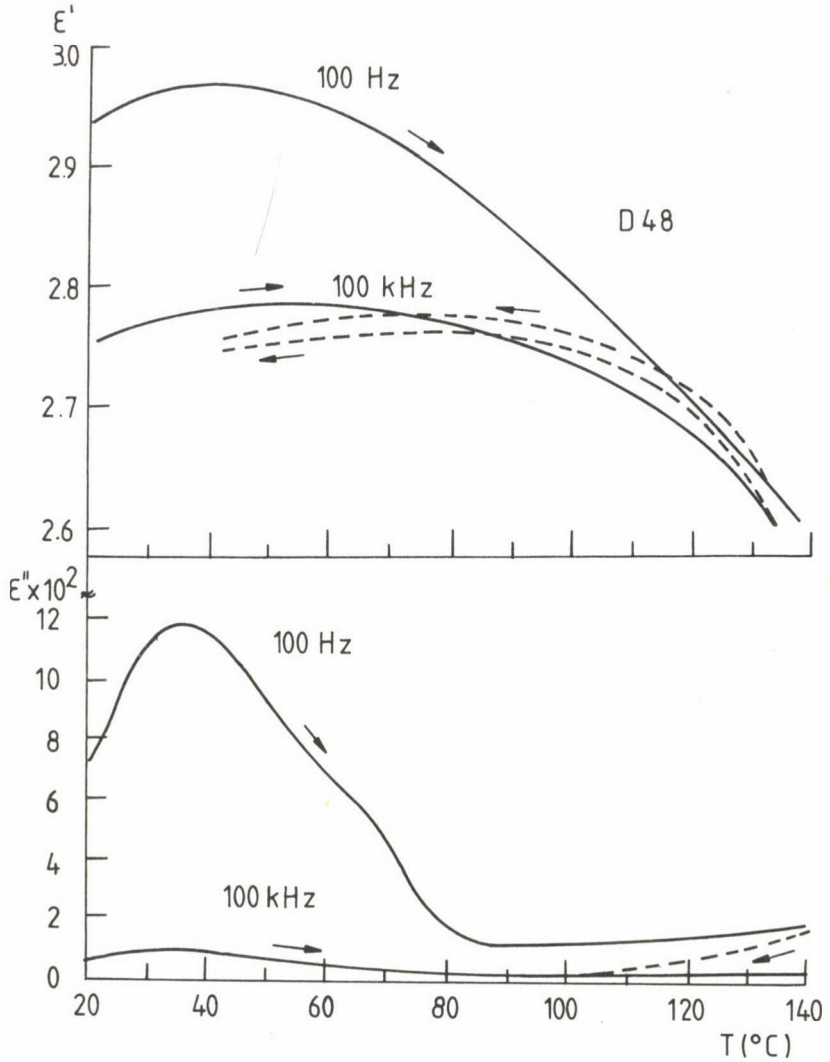
7. ábra. A polarizációs és depolarizációs egyenáramú válaszfüggvények Hamon-transzformációjával kapható veszteséggörbék az ultra kisfrekvenciás tartományban. A D62 minta esetében, ahol ez lényeges, bemutatjuk a válaszfüggvények térerősségfüggését is. A szaggatott vonal az ohmikus vezetésre jellemző ν^{-1} függvény menetét mutatja

csökkent a hőmérséklettel, az adatokból a hőmérséklet--idő szuperpozíciós elv felhasználásával mestergörbét lehetett szerkeszteni (ld. a 11. ábrát).



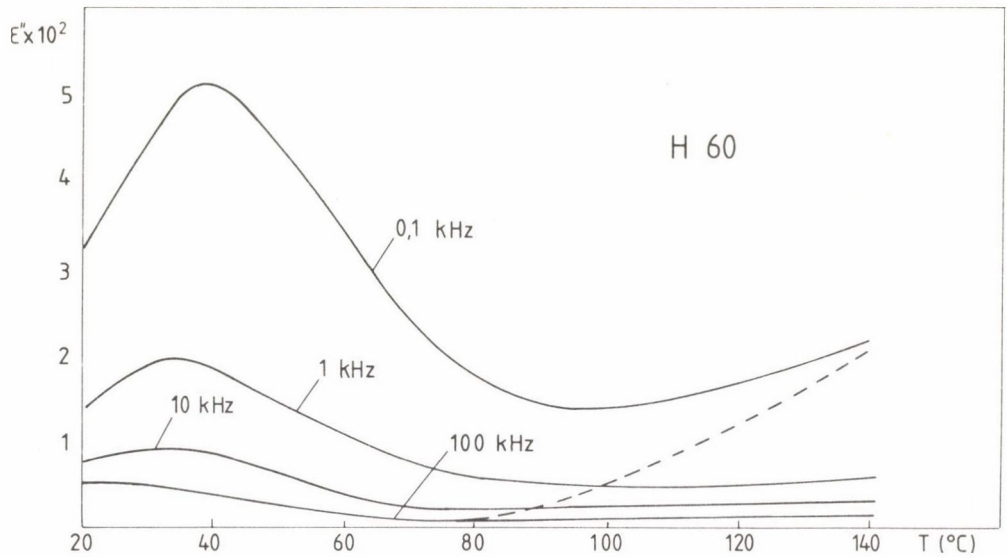
8. ábra. A H-sorozat (a tiszta Hifax-1900 polietilén és három, különböző mennyiségű töltőanyagot tartalmazó keverék) egyenáramú polimerizációs és depolarizációs válaszfüggvényeiből Hamon-transzformációval számítható veszteségek az ultra kisfrekvenciás tartományban

A D62 minta esetében egy olyan melegítési kísérletet is elvégeztünk, amelynek során a mintát szobahőmérsékletről kb. 60 ^{o}C-ra felmelegítettük, majd



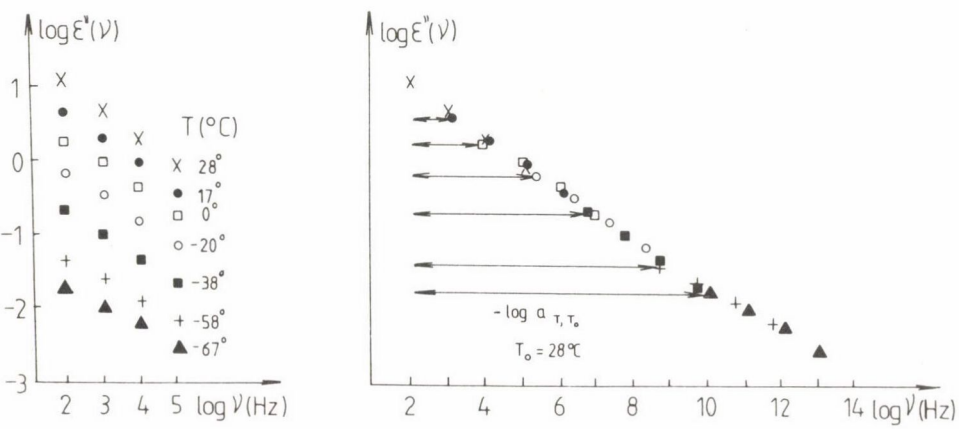
9. ábra. A D48 minta 100 Hz-en és 100 kHz-en mérhető dielektromos vesztesége és permittivitása fűtés és visszahűtés során. A fűtési-hűtési sebesség 1 °C/min körüli. Látható, hogy a veszteségi csúcs nagysága függ a mérési frekvenciától, és a diszperzió, valamint a veszteség a hűtés folyamán jóval kisebb. Ez a vízvesztéssel magyarázható

állandó hőmérsékleten vizsgáltuk a vízveszteség hatására fellépő tulajdonságváltozásokat. A többi mintához hasonlóan a veszteséggörbék fűtés közben maximumon mentek át, majd állandó hőmérsékleten monoton csökkentek (ld. a 12. ábrát). Ha a veszteségeket és a permittivitásokat a hőkezelés folyamán Cole-Cole görbén ábrázoljuk, azt tapasztaljuk, hogy a csökkenő víztartalommal a

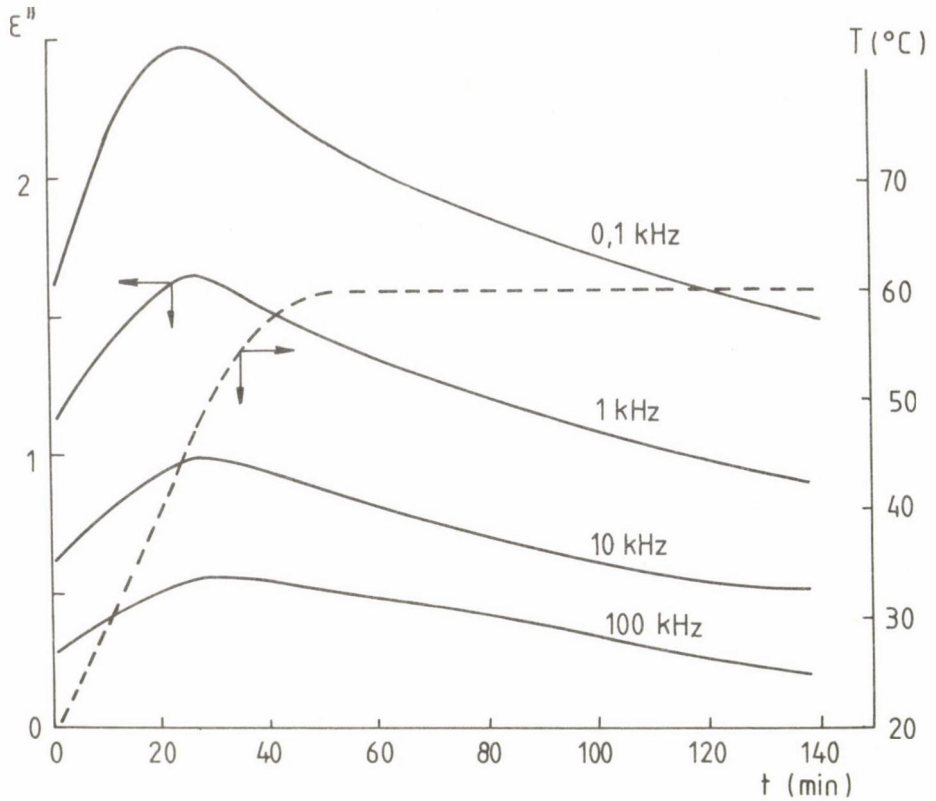


10. ábra. A H60 mechanikus keverék minta dielektromos veszteségének hőmérsékletfüggése fűtés és hűtés során. A D48 mintához hasonlóan a veszteségcsúcs hűtés közben nem jelenik meg

mérési pontok egy görbe mentén mozdulnak el (ld. a 13. ábrát). A mintát kb. 12 órán keresztül 60 °C közelében tartva beáll az egyensúly, de ha tovább hevítjük, a permittivitás és a veszteség ismét maximumon mennek keresztül, hűtés közben pedig a diszperzió és a veszteség kicsi marad. Ezt mutatja a 14. ábra, amely az előzőleg 60 °C-on temperált D62 minta permittivitásának



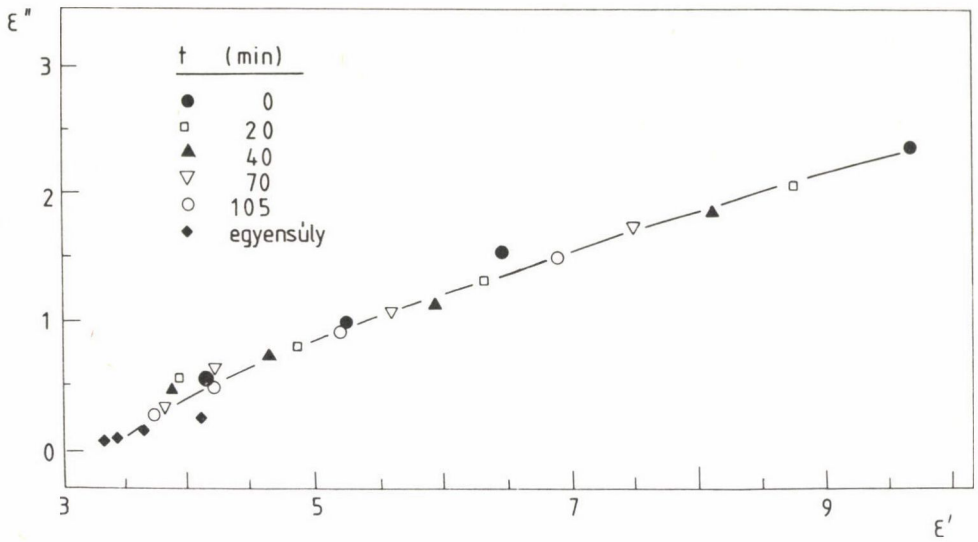
11. ábra. A légnedves D62 minta dielektromos veszteségének hőmérsékletfüggése hűtés közben és az adatokból vízszintes eltolással szerkeszthető mestergörbe



12. ábra. A D62 minta dieletromos veszteségeinek időfüggése lineáris fűtés, majd izoterm hőkezelés során

hőmérsékletfüggését mutatja be további fűtés és lehűtés közben. A D62 minta esetében a dielektromos veszteség és a diszperzió akkor sem tűnik el teljesen, ha a mintát 1 óráig 135 ^{o}C-on, a polietilén komponens olvadáspontja környékén szárítjuk. Ez látható a 15. ábrán, amely az ilyen módon hőkezelt D62 minta veszteségeinek hőmérsékletfüggését mutatja be hűtés közben. A H jelű mechanikai keverékek esetében sem teljes a száradás 135 ^{o}C-on, de a visszamaradó veszteségek jóval kisebbek (ld. a 16. ábrát).

A mintákat a termikusan stimulált áramok módszerével is megvizsgáltuk. Először a légnedves D48 és D62 mintákat polarizáltuk szobahőmérsékleten, majd -70 ^{o}C-ra hűtöttük és mértük a tér nélküli rövidzárási áramot egyenletes fűtés közben. Ezeket a termikusan stimulált depolarizációs (TSD) áramgörbéket a 17. ábra mutatja be redukált áramsűrűség reprezentációban.

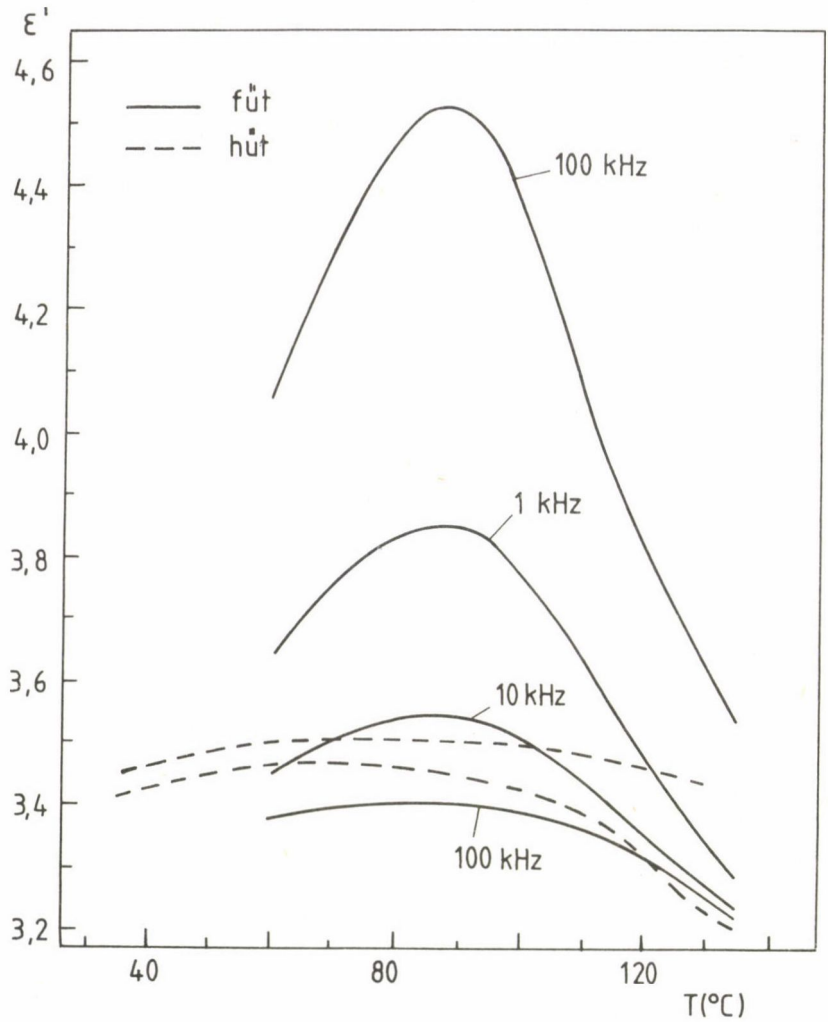


13. ábra. A D62 minta 60 °C-os izoterm hőkezelése folyamán különböző időközökben mért 100 Hz—100 kHz tartományban mért dielektromos veszteségeinek és permittivitásainak Cole-Cole reprezentációja. Látható, hogy a csökkenő nedvességtartalommal a mérési pontok egy görbe mentén mozdulnak el. Az egyensúlyi értéket 12 óra elteltével mértük

Ugyanezen az ábrán feltüntettük egy légnedves D62 minta termikusan stimulált polarizációs (TSP) görbéjét is. A polarizációs térerősségek minden esetben 5 kV/cm körül voltak. Látható, hogy a dielektromos veszteségekhez hasonlóan a depolarizációs és polarizációs áramgörbék maximumon mennek át, és a D62 minta lényegesen nagyobb áramértékeket mutat, mint a D48. Az is leolvasható, hogy a polarizációs áramgörbe a D62 minta esetében meghaladja a depolarizációs áramértéket, ami valószínűleg az ohmikus vezetőképességi tag jelenlétének tulajdonítható.

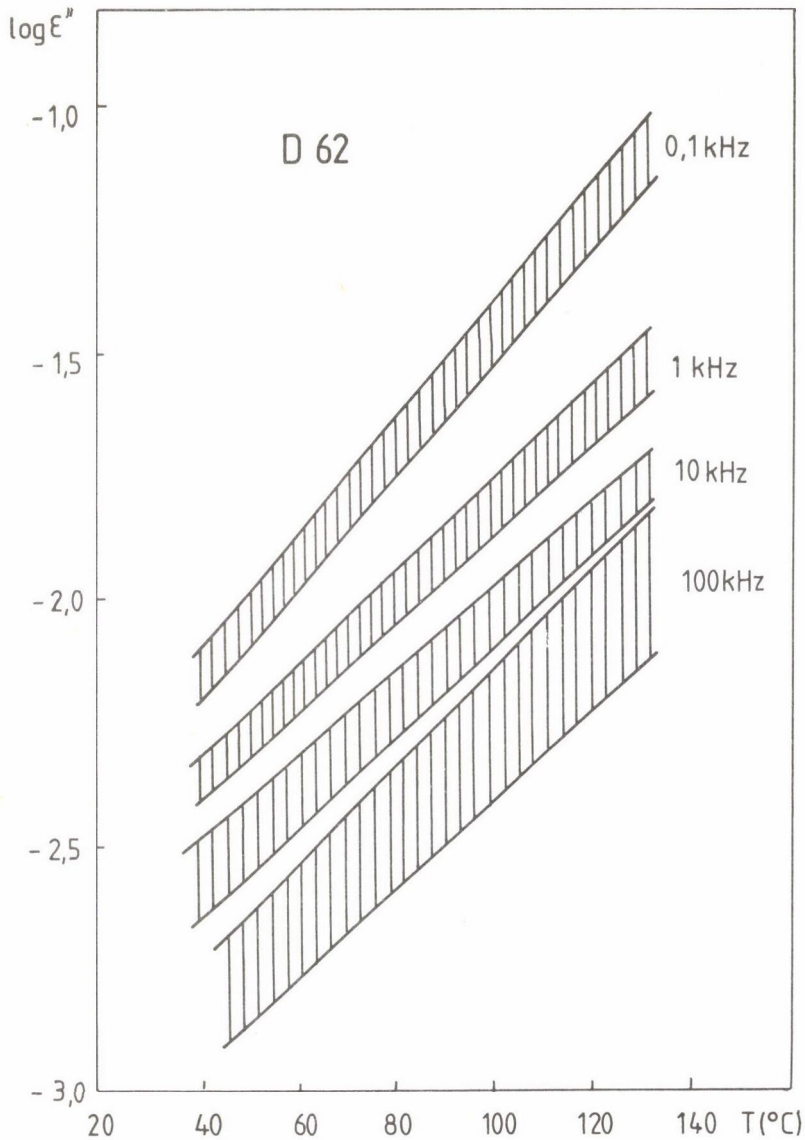
Ha a mintákat 120 °C-on polarizáljuk, a víz nagy része eltávozik. Depolarizáció során a 30-40 °C körüli depolarizációs maximum eltűnik, jelentkezik viszont egy intenzív depolarizációs csúcs 100 °C körül (ld. a 18. ábrát). Az ábrán az is látható, hogy a D62 minta TSD görbéje függ az alkalmazott térerősségtől.

A 19. ábrán a mechanikus keverékek (H10, H30 és H50) és a tiszta polietilén (H0) termikusan stimulált polarizációs (TSP) és depolarizációs (TSD) görbéit mutatjuk be. Az utóbbiakat 120 °C-os polarizáció után vettük fel. A TSP görbéket összehasonlítva kitűnik, hogy a töltött mintákon jelentkezik egy árammaximum, ami nő a töltőanyagtartalommal, és az is jól látható, hogy

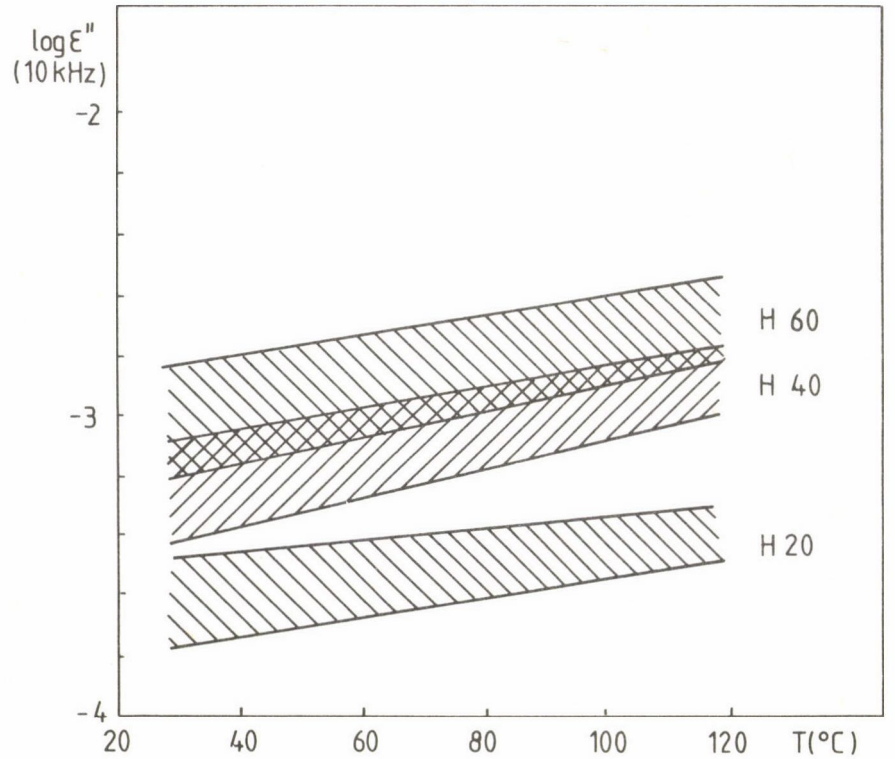


14. ábra. A 60 °C-on 12 óráig hőkezelt D62 minta dielektromos permittivitásának hőmérséklet-függése továbbmelegítés, majd visszahűtés során. Látható, hogy 60 °C-on a vízvesztés még nem volt teljes, a melegítés utáni visszahűtéskor sokkal kisebb a diszperzió mértéke. A két szaggatott görbe hűtés közben a 100 Hz-es és a 100 kHz-es permittivitás értékeket mutatja

a legmagasabb hőmérsékleten jelentőssé váló ohmikus vezetés nő a töltőanyag hozzádásának hatására. A tiszta polietilén depolarizációs görbéjén két csúcs ismerhető fel, az egyik 70 °C körül, egy pedig az olvadáspont közvetlen közelében. A töltőanyag hozzáadásának hatására a depolarizációs áramcsúcsok nőnek (különösen a legalacsonyabb hőmérsékletű csúcs) és lényegében összeolvadnak.



15. ábra. 135 °C-on 1 óráig hőkezelt D62 mintában mérhető visszamaradó veszteségek hőmérséklet-függése hűtés közben. A méréseknél 3 parallelt használtunk, a sávok azt a tartományt mutatják, amelyen belül a mérési pontok szórtak



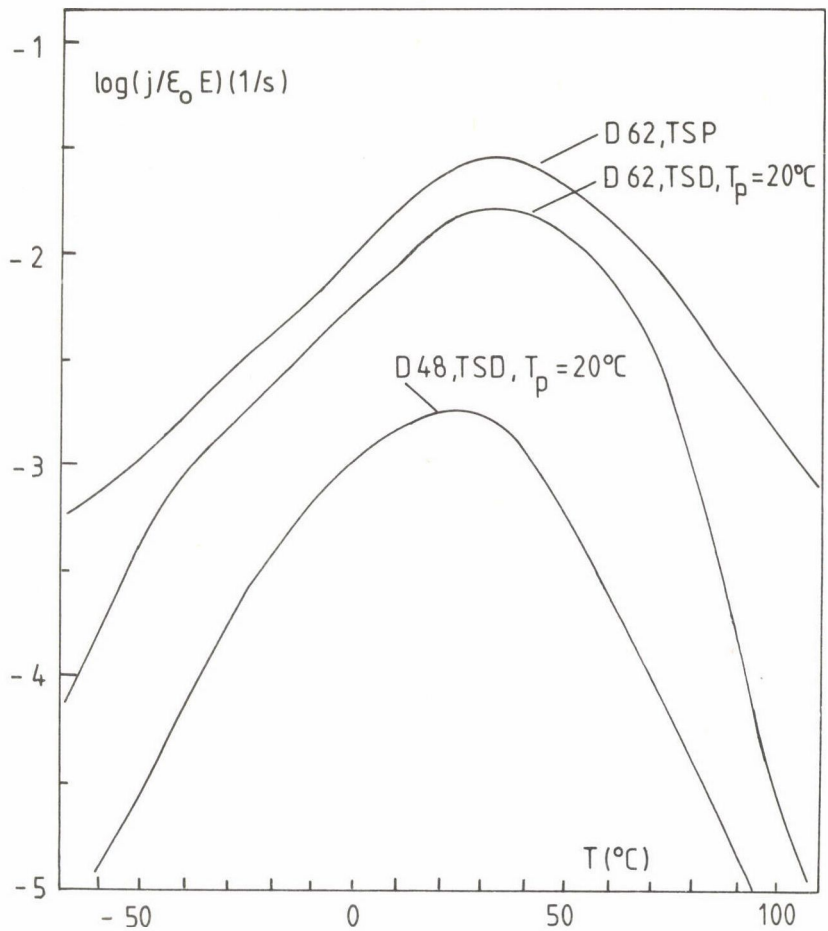
16. ábra. A 135 °C-on 1 óráig hőkezelt mechanikus keverékekben mérhető 10 kHz-es maradó veszteségek hőmérsékletfüggése hűtés közben

Az eredmények értékelése

1. Heterogén dielektrikumok tulajdonságai

A töltött műanyagok a heterogén keverékek közé tartoznak, amelyek mechanikai /16/, elektromos /17/—/18/ és transzport tulajdonságaival /21/ számos könyv és összefoglaló cikk foglalkozik. A tudósok már a múlt század óta sokat foglalkoznak azzal a problémával, hogy miként lehet a komponensek jellemző adataiból megjósolni a heterogén keverékek tulajdonságait. Bizonyos transzportjellemzők (mint pl. a diffúzió vagy a hő- és elektromos vezetőképesség) a jelenséget leíró differenciálegyenlet hasonlósága miatt hasonlóan tárgyalhatók, mint a nagyfrekvenciás határpermittivitás, ezért az egyikre levezetett egyenletek a többire is alkalmazhatók.

A heterogén keverékek nagyfrekvenciás határpermittivitásának leírására számos elvi közelítés és egyenlet létezik, amelyek a következő főbb csoportokba sorolhatók /22/:



17. ábra. A 20 °C-on kb. 5 kV/cm erősségű térrel 30 percig polarizált mintákon mérhető depolarizációs (TSD) áram 2 °C/min fűtési sebesség mellett redukált áramsűrűség reprezentációban. Az ábra a légnedves D62 mintán mérhető termikusan stimulált polarizációs (TSP) áramot is bemutatja hasonló térerősség és fűtési sebesség mellett

— átlagtér módszerek,

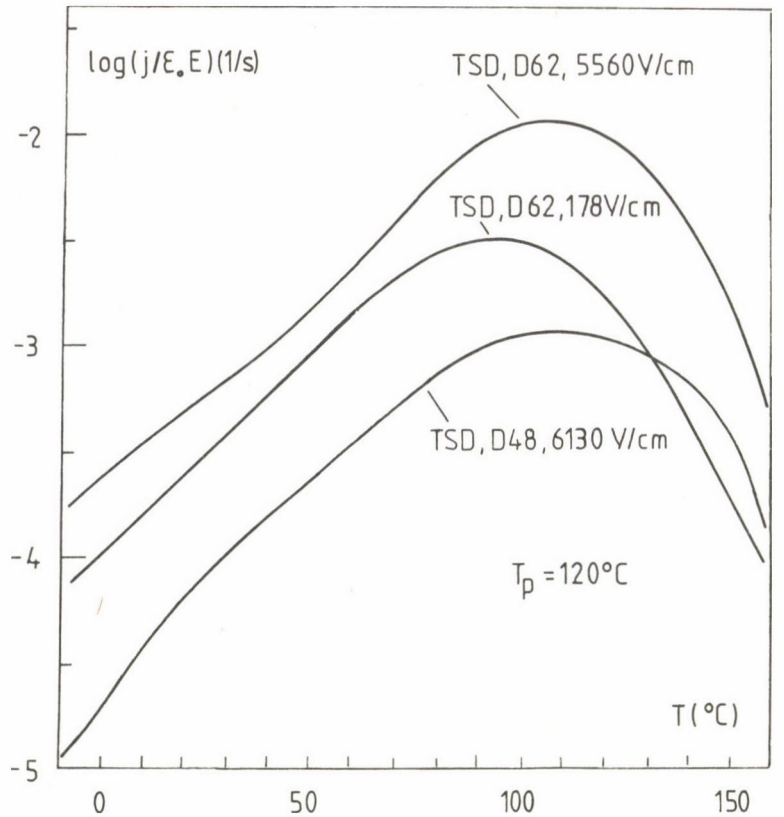
— effektív közeg módszerek,

— integrál módszerek.

Az első esetben azt a tényt használják ki, hogy a heterogén keverék dielektromos permittivitása exaktul leírható egyenlettel

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)v_2 \frac{\langle E_2 \rangle}{\langle E \rangle}, \qquad (2)$$

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

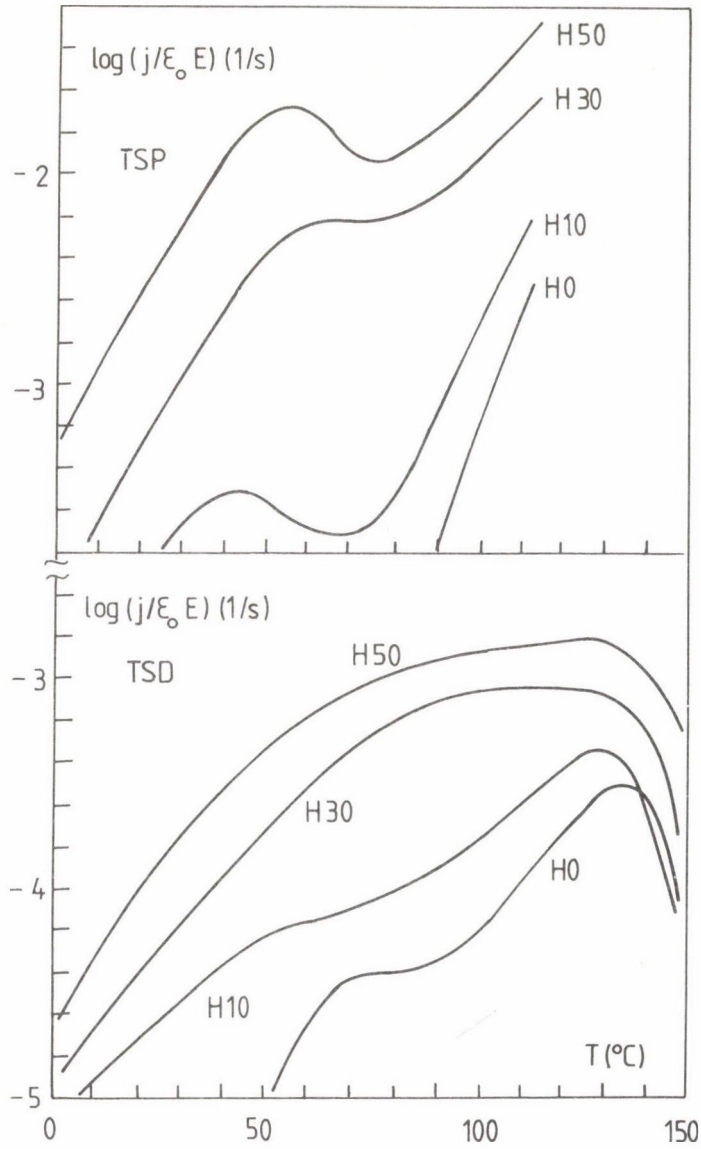


18. ábra. A 120 °C-on 30 percig polarizált minták termikusan stimulált depolarizációs áramai 2 °C/min fűtési sebesség mellett, redukált áramsűrűség reprezentációban. A D62 minta esetében bemutatjuk a redukált áramsűrűség térerősségfüggését is

ahol ε_1 a mátrix (esetünkben a polimer), ε_2 pedig a zárvány (itt a töltőanyag) permittivitása, v_2 a zárvány térfogattörtje, $\langle E_2 \rangle$ az elektromos térerősség átlaga a 2. fázison belül, $\langle E \rangle$ pedig az egész mintára átlagolva. Az $\langle E_2 \rangle$ / $\langle E \rangle$ hányadosra exakt összefüggés vezethető le, ha a zárvány szabályos (pl. ellipszoid) alakú és nagyon kis koncentrációban van jelen (vagyis $\langle E \rangle \approx \langle E_1 \rangle$). Ilyenkor a következő összefüggés írható fel:

$$\frac{\langle E_2 \rangle}{\langle E_1 \rangle} = \frac{1}{1 + (\varepsilon_2/\varepsilon_1 - 1)A_k}, \qquad (3)$$

ahol A_k az ellipszoid k-adik főtengelye mentén számítható depolarizációs tényező (ennek számításáról ld. pl. /18/) és feltételezzük, hogy az elektromos



19. ábra. A H-sorozat mintáinak termikusan stimulált polarizációs (TSP) és depolarizációs (TSD) görbéi. A depolarizációs görbéket 120 °C-os, 30 perces, 10 kV/cm erősségű térrel történő polarizáció után mértük

tér párhuzamos a k-adik főtengellyel. (Véletlenszerűen orientált rendszerekkel itt nem foglalkozunk, az azokra vonatkozó képletek megtalálhatók a /22/ hivatkozásban). Ha a (3) egyenletet behelyettesítjük (2)-be az $\langle E_2 \rangle$ / $\langle E \rangle$ hányados helyett, a következő eredményhez jutunk:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)v_2 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)A_k}, \tag{4}$$

amely híg rendszerekre érvényes és lineáris összefüggést jósol a keverék permittivitása és a második komponens térfogattörtje között. Nagyobb koncentrációknál eltérés tapasztalható ettől a linearitástól, vagyis (4) csak egy sorfejtés első két tagját tartalmazza.

Nagyobb koncentrációkra is érvényes összefüggéshez jutunk akkor, ha az egész mintára átlagolt teret a következő egyenlettel közelítjük

$$\langle E \rangle = v_1 \langle E_1 \rangle + v_2 \langle E_2 \rangle. \tag{5}$$

Ebből most már a teljes koncentrációtartományban elvileg használható Wagner–Sillars képlete /18/ vezethető le:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_1(1-v_2)(1-A_k) + \varepsilon_2(v_2+A_k(1-v_2))}{\varepsilon_1 + A_k(1 - v_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}. \tag{6}$$

Az effektív közeg módszerek egyik változatában feltételezik, hogy az ε_2 permittivitású zárványt egy ε_m effektív permittivitású közeg veszi körül, vagyis

$$\frac{\langle E_2 \rangle}{\langle E \rangle} = \frac{1}{1 + (\varepsilon_2/\varepsilon_m - 1)A_k}. \tag{7}$$

Ha az $\varepsilon_m = \varepsilon_1$ közelítéssel élünk (ami csak híg rendszerekben jogos), akkor (2) használatával visszajutunk a (4) egyenlethez, ha viszont az $\varepsilon_m = \bar{\varepsilon}$ közelítést tesszük (vagyis feltételezzük, hogy a zárványt egy olyan közeg veszi körül, amelynek permittivitása megegyezik magával a kompozitéval), akkor a következő egyenlethez jutunk:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)v_2 \frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon} + (\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon})A_k}, \tag{8}$$

amely a következő alakba is átírható:

$$\frac{(\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon})v_1}{\bar{\varepsilon} + (\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon})A_k} + \frac{(\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon})v_2}{\bar{\varepsilon} + (\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon})A_k} = 0. \tag{9}$$

Az utóbbi felírásból jól látszik, hogy ez az egyenlet (szemben pl. a (4) vagy a (6) egyenletekkel) szimmetrikus az indexek felcserélésével szemben, vagyis olyan ún. statisztikus keverékekre is alkalmazható, amelyben nem lehet éles különbséget tenni a zárvány- és a mátrixfázis között. Ezt a fajta egyenletet Böttcher /23/ javasolta gömbszimmetrikus rendszerekre.

Az integrálmódszerek között is különbséget kell tenni aszerint, hogy a komponens paraméterekre nézve szimmetrikus vagy aszimmetrikus egyenletekhez vezetnek-e. Az aszimmetrikus integrálmódszer abból indul ki, hogy a (4) egyenlet érvényes marad az infinitezimális koncentrációnövekedés esetére is, és az ebből a feltevésből adódó egyenletet 0 és v_2 térfogattört között integrálva a következő eredményhez jut:

$$\left[\frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}\right]\left[\frac{\varepsilon_1}{\bar{\varepsilon}}\right]^{A_k} = 1 - v_2 \qquad (10)$$

(a részletekről ld. /18/, /22/, /24/). Ezt az egyenletet először Bruggeman /25/ javasolta gömb alakú zárványokat tartalmazó rendszerekre.

A szimmetrikus integrálmódszer az $\bar{\varepsilon}$ permittivitástól csak infinitezimálisan különböző $\bar{\varepsilon} - d\bar{\varepsilon}$ és $\bar{\varepsilon} + d\bar{\varepsilon}$ permittivitású komponensekből indul ki és a szimmetrikus (9) egyenlet felhasználásával jut el a következő összefüggéshez:

$$\bar{\varepsilon}^{(1-2A_k)} = v_1\varepsilon_1^{(1-2A_k)} + v_2\varepsilon_2^{(1-2A_k)} \qquad (11)$$

(a részletek megtalálhatók a /18/, /22/ és /24/ közleményekben). Ezt az egyenletet ugyancsak gömbszimmetrikus elemekre Looyenga /26/ vezette be.

A bemutatott egyenletek közül a (4), (6) és a (10) egyenletek mátrix-zárvány típusú aszimmetrikus rendszerekre, a (9) és (11) egyenletek pedig szimmetrikus statisztikus keverékekre vonatkoznak.

Mint említettük, ha a bemutatott egyenletekbe a komponensek permittivitásai helyett a vezetőképességet írjuk be, eredményként a kompozit vezetőképességét kapjuk. Numerikus vizsgálatokkal megmutattuk /22/, hogy ha két nagyon eltérő vezetőképességű komponenst keverünk össze, a mátrix-zárvány típusú egyenletek (pl. (6) vagy (10)), az effektív közeg módszerrel levezetett szimmetrikus keverék-egyenletek (pl. (9)) és a szimmetrikus integrál-egyenlet (11) minőségileg más viselkedést jósolnak. Ha a két komponens közötti vezetőképesség különbség véges, de nagy, akkor a mátrix-zárvány típusú

egyenletek azt jósolják, hogy egészen nagy koncentrációkig a keverék vezetőképessége a mátrixfáziséhoz közeli lesz, és csak $v_2 = 1$ közvetlen közelében lesz jelentős változás. Az effektív közeg módszer esetében, ha pl. a 2. komponens vezetőképes, az 1. pedig szigetelő, akkor a $v_2 = A_k$ koncentrációig a keverék gyakorlatilag szigetelő, onnantól kezdve pedig $v_2 = 1$-ig a rendszer vezetőképessége folyamatosan nő. A jelenséget perkolációnak, a kritikus koncentrációt perkolációs küszöbnek nevezik /20/. A szimmetrikus integrál-képlet az egész koncentráció tartományban a két komponens vezetőképessége közé eső értékeket jósol.

Az eddigi egyenletekben feltételeztük, hogy a komponensek ideális dielektrikumok, azaz nem mutatnak sem dielektromos, sem ohmikus veszteséget. A valóságos (veszteséges) dieletrikumok leírására a komplex permittivitást használjuk /15/:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j(\varepsilon''_d + \sigma/\varepsilon_0\omega), \qquad (12)$$

ahol ε' a valós rész, ε''_d a dielektromos veszteség (megkülönböztetésül ε''-től, a teljes dielektromos veszteségtől, amely j után a zárójelben van), σ az ohmikus vezetőképesség, ε_0 a vákuum permittivitása, ω a körfrekvencia. Megmutatható /18, 27/, hogy ha a komponensek komplex permittivitását írjuk be a nagyfrekvenciás határpermittivitásra levezetett képletekbe, akkor a komplex algebra szabályait használva megkaphatjuk a keverék komplex permittivitását. Ez nagy könnyebséget jelent a számításoknál.

Azt az esetet, amikor a komponensek frekvenciafüggetlen permittivitással és vezetőképességgel jellemezhetők, számos szerző megvizsgálta (ld. pl. /18/). A legismertebb a kétrétegű dielektrikum modellje, ami két, párhuzamosan kapcsolt ellenállás és kapacitás sorba kötésével is leírható. Az eredmény azt mutatja, hogy a nem relaxáló, de eltérő vezetőképességű és permittivitású komponensek felületén töltések ülepednek ki, ami egy független polarizációs mechanizmus, az ún. határfelületi vagy Maxwell--Wagner relaxáció megjelenéséhez vezet. A rendszer nagyfrekvenciás határpermittivitása a komponensek permittivitásától és térfogatarányától, a kisfrekvenciás határpermittivitás és a relaxációs idő pedig mind a komponensek vezetőképességétől, mind azok permittivitásától függ. Ezt a modellt kiterjesztettük és numerikusan megvizsgáltuk arra az esetre, ha a komponensek dielektromos relaxációt is mutatnak /28, 29/. A gömb alakú és ellipszoidális zárványok esetét is többen megvizsgálták (ld. pl. /18, 19/) és megállapították, hogy a határfelületi relaxációs mechanizmus akkor jelenik meg, ha a zárványok na-

gyobb vezetőképességűek, mint az őket körülvevő mátrix. Az effektív közeg formalizmussal levezetett keverék-képletek frekvenciafüggését főleg fém–szigetelő kompozitokkal foglalkozó fizikusok vizsgálták (ld. pl. /20/, /30/–/34/). Hsu és munkatársai /35/ egy membránokkal kapcsolatos cikkükben kimutatták, hogy a (9) egyenlet $v_2=A_k$-nál levő perkolációs küszöbnél a permittivitás $1/|v_2-A_k|$-val arányosan divergál.

A szimmetrikus integrál-képlet (11) frekvenciafüggésének vizsgálata egészen a legutóbbi időkig váratott magára /24/. Egy megjelenés alatt álló cikkünkben /36/ a fenti három egyenlet típus frekvenciafüggését megvizsgáltuk az alkotók alakja, koncentrációja és relaxációs tulajdonságai szempontjából és a számításokat összehasonlítottuk néhány irodalmi kísérleti eredménnyel. Kimutattuk, hogy nagy vezetőképesség különbség esetén a mátrix-zárvány típusú egyenletek az egész koncentráció-tartományban határfelületi polarizáció megjelenését jósolják, a perkolatív effektív közeg módszer esetében a perkolációs küszöb alatt jelentkezik határfelületi polarizáció, afölött az ε' frekvenciafüggése rohamosan csökken, és végül a szimmetrikus integrálképletnél a legtöbb esetben mind ε', mind ε'' rohamosan nő a kis frekvenciák tartományában.

Az eddig ismertetett modellek kontinuum-elektrodinamikai közelítéseken alapulnak, nem veszik figyelembe a töltéshordozók jellegét, a tértöltés kialakulást, a határfelületi elektrokémiai folyamatokat stb., ezért valós rendszerek esetében sokszor finomításra szorulnak. Trukhan /37/ például megmutatta, hogy ha figyelembe vesszük a határfelületi tértöltés rétegvastagságát, akkor növekvő Debye-sugarak esetén a határfelületi polarizációs mechanizmus relaxációs erőssége és relaxációs ideje csökken. Abban az esetben, ha a két fázis határfelületén jól definiált ε_s, σ_s paraméterekkel jellemezhető, ismert vastagságú határréteg különíthető el, két külön határfelületi polarizációs mechanizmus jelentkezik; az egyik a mátrix-határréteg, a másik a határréteg-zárvány határfelülethez rendelhető. Koncentrikus gömb alakú, kétfázisú zárványok esetére Pauly és Schwan /38/ vezettek le összefüggést a dielektromos tulajdonságok frekvenciafüggésére. Más szerzők /39, 40/ a felületi vezetőképesség hatását próbálták meg figyelembe venni. Az elméleti számítások közös eredménye az, hogy ha a zárványokat nagyobb vezetőképességű felületi réteg vonja be, a rendszer úgy viselkedik, mintha a zárványoknak nagyobb vezetőképességük lenne.

Azok a kétfázisú rendszerek, ahol a zárványokat elektrolit közeg veszi körül, sok szempontból különösen viselkednek. Ezeknél figyelembe kell venni az ionatmoszféra diffúzió-kontrollált relaxációját is /41, 42, 43/, ami sok-

szor igen nagy dielektromos állandókat és veszteségeket eredményez. A diffúziós folyamat relaxációs idejére a következő egyenlet írható fel /41/:

$$\tau_D = a^2/2\bar{D}, \tag{13}$$

ahol a a részecskék átmérője, $\bar{D}$ pedig az átlagos diffúziós tényező, amely biner elektrolitok esetében

$$\bar{D} = \frac{D^+D^-(z^+ - z^-)}{z^+D^+ + z^-D^-}, \tag{14}$$

ahol z^+ és z^- a kationok, ill. anionok töltése, D^+ és D^- pedig a diffúziós együtthatója. Egy egyszerűsített elmélet szerint, ha szigetelő mátrixban levő a sugarú zárványokat h vastagságú ($h \ll a$) elektrolit vesz körül, akkor az így létrejövő határfelületi polarizációs mechanizmus relaxációs ideje a következő képlet szerint számítható /41/:

$$\tau = \frac{\tau_D}{1 + \varkappa^2 ah\varepsilon_w/(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}, \tag{15}$$

ahol τ_D a (13) egyenletben megadott diffúziós relaxációs idő, $\varkappa$ az inverz Debye-sugár, ε_w a víz permittivitása.

2. Szorbeált víz hatása polimerek és polimer kompozitok dielektromos tulajdonságaira

Gyakorlati jelentősége miatt a szorbeált víz hatását polimerekben és polimer alapú kompozitokban számos szerző vizsgálta.

A váltóáramú dielektromos módszerrel vizsgált sztirol alapú polimerek /44, 45/, poliészterek /46/, polikarbonát /47/ és különböző polietilének, valamint poli(vinil-acetát) /45/ esetében kiderült, hogy a szorbeált víz többé-kevésbé minden esetben befolyásolja a polimerek alacsony hőmérsékletű dielektromos átmeneteit. Általában a lokális mozgásokhoz rendelhető átmenetek csatolódnak a vízmolekulákkal és ezzel az intenzitásuk is megnő. Nagyobb víztartalom esetén (néhány % fölött) a különálló vízfázis jelenléte dielektromos és termoanalitikai módszerekkel is észlelhető /47/. Ha ilyen, fázisszeparált víz van jelen, akkor annak olvadáspontjánál általában egy független dielektromos veszteségcsúcs jelentkezik. Ezt valószínűleg a határfelületi polarizációs mechanizmus megjelenéséhez, ill. befagyásához lehet rendelni /47/. A polietilének esetében mind a kristályosság, mind az oxidáció mér-

téke befolyásolja a víz okozta dielektromos jellemzőket, a két tényező közül az oxidáció a fontosabb /45/.

A természetes polimerek esetében, mint amilyen a keratin /48, 49/ vagy az elastin /50/, számos hatás, mint a lágyítóhatás, a víz fázisszeparációja, a protonos vezetőképesség stb., együttesen jelentkezik. Nagy víztartalomnál és kis frekvenciákon általában mind ε', mind ε'' folyamatosan nő a csökkenő frekvenciával (hasonlóan az általunk megfigyelt esethez), ami arra utal, hogy a veszteségnövekedés nem magyarázható egyszerűen az ohmikus vezetőképesség megjelenésével.

A termikusan stimulált áramok technikáját is több szerző használta a szorbeált víz által okozott változások követésére poliszulfonok /51/, poliamidok /52, 53/, polikarbonát /53/, poli(metil-metakrilát) /53/, poli(etil-metakrilát) /53/, amilóz /54/, cellulóz /55/ és polietilén /56/ esetében. Az alacsony hőmérsékletű átmenetekhez tartozó áramcsúcsok a dielektromos veszteségekhez hasonlóan megnőnek a víz hatására. A cellulózban egy új csúcs is megjelenik nagy intenzitással, a csúcshőmérséklet növekvő víztartalommal csökken.

A szorbeált nedvesség hatását polimer kompozitok dielektromos tulajdonságaira kevesebb szerző vizsgálta. Üvegszál erősítésű epoxigyanták esetében /57, 58/ az alacsony hőmérsékletű átmenetekre gyakorolt hatás hasonló, mint amit töltetlen gyantákon lehet tapasztalni. Aerosil töltésű szilikongumik /59/ esetében egy alacsony (-70 ... -50 ^{o}C) és egy magasabb (+100 ... +130 ^{o}C) hőmérsékletű csúcs jelentkezik kis víztartalom esetében. A második csak hosszas 200 ^{o}C-os hőkezeléssel távolítható el, ezt a szerzők a kvarc felszínén erős hidrogénhíd kötéssel rögzült víznek tulajdonítják. Nagyobb víztartalomnál 0 ^{o}C körül jelentkezik egy harmadik csúcs, amelyet különálló vízfázis megjelenésével magyaráznak.

Minőségileg másfajta viselkedést tapasztaltak ólom cirkonát-titanát (PZT) kerámiával töltött poli(vinil-alkohol) /60/ és csillám töltésű polietilén /61/ rendszerek esetében. Ezeknél, hasonlóan a mi rendszereinkhez, mind ε', mind ε'' tört hatványkitevő szerint növekszik a csökkenő frekvenciával, különösen nagyobb víztartalmú minták esetén.

3. A megfigyelt jelenségek fenomenológiai leírása

A nedves D és H mintákon mért dielektromos jellemzőket legjobban a következő egyenlettel lehet leírni:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + B(i\omega\tau)^{n-1}, \qquad (16)$$

ahol $\omega = 2\pi\nu$ a körfrekvencia, B egy arányossági tényező, τ pedig egy relaxációs idő jellegű paraméter. Ezt a komplex viselkedést olyankor tapasztaljuk, ha az egyenáramú válaszfüggvény

$$I(t) = I_o t^{-n} \tag{17}$$

alakú. Ilyen áramerősség változást szilárd szigetelőkben nagyon gyakran lehet észlelni, ezért Jonscher /62/ a (16) egyenlettel leírt függvényt "univerzális válaszfüggvénynek" nevezte el. Ha n 0 és 1 közötti érték, mind ε', mind ε'' növekszik a csökkenő frekvenciával, a Cole-Cole görbe egyenes. Ez erősen eltér a folyadékokban észlelhető, vagy az ideális határfelületi polarizációnál várható ún. Debye-válaszfüggvénytől, amely exponenciális áram-választ és félkör alakú Cole-Cole görbét szolgáltat /15/.

A mi esetünkben n értéke nem szigorúan állandó, kisebb mértékben változhat a víztartalom, ill. a frekvencia függvényében. A szuperpozíciós elv alkalmazhatósága azzal magyarázható, hogy esetünkben a B arányossági tényező függ a víztartalomtól. A függés közelítőleg leírható a következő egyenlettel (ld. pl. a 2. ábrát):

$$B = K_1 \exp(K_2 w), \tag{18}$$

ahol K_1 és K_2 állandók, w pedig a víztartalom.

A (16) egyenletben szereplő τ időállandóról feltételezhetjük, hogy hőaktivált, vagyis hőmérsékletfüggése az Arrhenius-egyenlettel leírható /15/:

$$\tau = \tau_o \exp(E_d/RT), \tag{19}$$

ahol E_d a dielektromos relaxáció aktiválási energiája, R a gázállandó, T az abszolút hőmérséklet. A (16), (18) és (19) egyenletek figyelembevételével a következő egyenlet írható fel a veszteség frekvencia- és hőmérsékletfüggésére:

$$\varepsilon''(\nu,T) = K \exp(K_2 w) \exp\left[-\frac{(1-n)E_d}{RT}\right] \nu^{n-1}. \tag{20}$$

Ebből látható, hogy ha közvetlenül a veszteség hőmérsékletfüggéséből próbáljuk meg megállapítani az aktiválási energiát, akkor egy $(1-n)E_d$ látszólagos értéket fogunk kapni. A (20) képletből az is látható, hogy amíg w állandó (pl. egy szobahőmérsékleten tárolt minta hűtésekor), a válaszfüggvény Arrhenius jellegű, de ha a mintát hevítjük és a víz deszorbeálódik, akkor w változásával is számolni kell. A melegítés során észlelt maximumok a disz-

perzióban, abszorpcióban és a termikusan stimulált áramokban a két hatás együttes jelentkezésével magyarázhatók; a hevítés növeli a mozgékonyságot (csökkenti τ értékét), ez növeli a veszteséget, míg w csökkenése miatt B értéke rohamosan csökken, ami bizonyos hőmérséklet fölött ellensúlyozza a mozgékonyságnövekedést.

A vízveszteség két konszekutív lépésben következik be. Az első maga a deszorpció, amit a következő kinetikai egyenlettel lehet leírni /63/:

$$-\frac{dw}{dt} = w^m A \exp(-E_a/RT), \qquad (21)$$

ahol w a víztartalom, m a reakciórend, A egy arányossági tényező, E_a az abszorpciós folyamat aktiválási energiája. A második folyamat a deszorbeált vízgőz távozása diffúzió útján a polietilén mátrixon keresztül. A diffúziós együttható hőmérsékletfüggése általában ugyancsak az Arrhenius-egyenlettel írható le /21/. Ezzel elvben minden fenomenológiai egyenlet rendelkezésünkre áll a hőmérsékletfüggő veszteségek leírására, de sajnos a szükséges paraméterek közül sok nem mérhető függetlenül, ezért meg kell elégednünk a félkvantitatív leírással.

Ami a termikusan stimulált áramgörbéket illeti, ott még nehezebb az elméleti analízis. A (16) típusú válaszfüggvénnyel leírható rendszerek termostimulált áramainak leírására ugyanis Jonscher /64/ közölt képleteket, de ezeket azzal a feltételezéssel vezette le, hogy B és n független a hőmérséklettől. Ezek közül a feltételezések közül a mi esetünkben különösen B állandósága nem teljesül a víztartalom-függés és a deszorpció miatt (ld. a (18) egyenletet).

A magas hőmérsékleten (120 ^{o}C) polarizált minták depolarizációs áramainak értelmezése egyszerűbb abból a szempontból, hogy a szorbeált víz hatása elhanyagolható, vagy legalábbis feltételezhető, hogy a szorbeált víz mennyisége az Ar-átöblítés miatt a mérési ciklus során nem változik. Bonyolítja viszont a képet, hogy fellép az ún. tértöltés-polarizáció, ami fontosnak bizonyult félig kristályos polimerek (mint pl. a polietilén és a poli(etilén-tereftalát) /65, 66/) és polimer alapú kompozitok (mint csillámtöltésű epoxigyanta és polisztirol /67, 68/ vagy üvegszáltöltésű polipropilén /69/) esetében.

A félig kristályos polimerek ún. premelting tartományában egy vagy több relaxációs átmenet jelentkezik, amelyek a szupramolekuláris szerkezettel és a morfológiával vannak kapcsolatban /15/. Ebben a hőmérséklettartományban a poliolefinek váltóáramú /70/ és termikusan stimulált /71/ dieletromos tulaj-

donságai jelentős mértékben függenek a kristályosítási körülményektől és a mintamorfológiától. Éppen ezért méréseinkben az összes minta termikus előéletét rögzítettük.

A polimer kompozitoknak a tiszta polimer mátrixét meghaladó depolarizációs áramai más rendszerekben is megfigyelhetők /67, 68/ és általában a Maxwell—Wagner polarizációs mechanizmus jelenlétével magyarázhatók. Félig kristályos polimer mátrix esetében azonban óvatosan kell bánni ezzel az interpretációval. Ilyen rendszerekben a töltőanyag nemcsak a Maxwell—Wagner effektuson keresztül befolyásolhatja a tértöltés-polarizáció nagyságát, hanem a csapda-eloszlás megváltozásán keresztül is. Polipropilén—kalcium-karbonát rendszerekben például (amelyek a fázisok polaritása és vezetőképességei alapján hasonlóan a polietilén—$CaCO_3$ rendszerekhez) azt figyeltük meg, hogy a töltőanyag hozzáadása csökkenti a magas hőmérsékletű vezetőképességet és depolarizációs áramot, pedig a Maxwell—Wagner effektusnak hasonló nagyságrendben kellene jelentkeznie, mint a PE-$CaCO_3$ rendszerekben. Mivel a szigetelő polimerek töltéshordozóiról és a bennük előforduló csapdák természetéről és eloszlásáról igen keveset tudunk /27/, itt csak annyit állapíthatunk meg, hogy az ultra nagy molekulatömegű polietilén esetében a töltőanyag hozzáadása növeli a depolarizációs áramot az olvadásponthoz közeli tartományban (ld. a 19. ábrát). Ha összehasonlítjuk az apoláros triizosztearil-titanáttal felületkezelt H-sorozat depolarizációs áramait a katalizátorral felületkezelt töltőanyagot tartalmazó D-sorozat görbéivel (18. és 19. ábra), nyilvánvaló a különbség. A H10—H50 mintákon többé-kevésbé jól kivehető a két depolarizációs csúcs, míg a D48 és D62 mintáknál egyetlen kiszélesedett csúcs jelenik meg 100 ^{o}C körüli maximummal. A D62 mintában visszamaradó kis mennyiségű víz vagy egyéb mozgékony ionos szennyeződés jóval nagyobb depolarizációs áramot eredményez, mint a D48 vagy H50 mintában, amelyek 120 ^{o}C-os polarizáció esetén kb. hasonló intenzitású depolarizációs áramgörbét adnak.

4. A megfigyelt jelenségek összevetése a határfelületi polarizációs modellekkel

A határfelületi polarizációs modellek közül a legegyszerűbb az, ha csupán egy polietilén mátrixba ágyazott $CaCO_3$ fázist tételezünk föl. A $CaCO_3$ töltőanyag nem anizometrikus, a leírás szempontjából tekinthető gömb alakúnak (ezt alátámasztják az elektronmikroszkópos felvételek is /6/), ilyenkor az elméleti képletekben az A_k = 1/3 értéket kell használni.

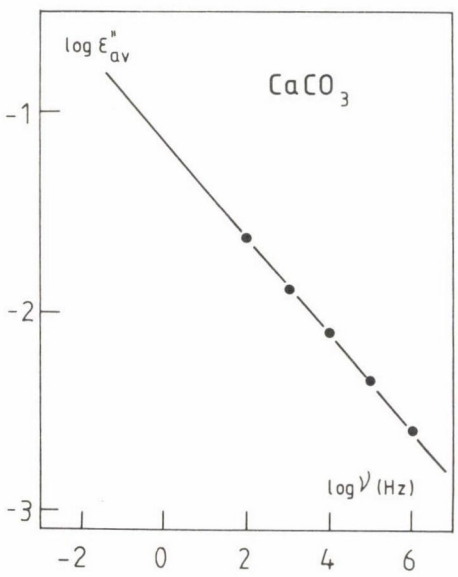
A polietilén mátrix joggal tekinthető majdnem ideális dielektrikumnak; permittivitása gyakorlatilag független a mérési frekvenciától ($\varepsilon_1 \approx 2{,}2$ a 100 Hz — 100 kHz tartományban), egyenáramú vezetőképessége igen kicsi (10^{-18} ohm^{-1}cm^{-1} nagyságrendű). A $CaCO_3$ töltőanyag polikristályos, ezért a kalcit egykristályon mérhető dielektromos jellemzőket /73/ átlagolnunk kell. Eszerint a 10^5—10^8 Hz tartományban az optikai tengellyel párhuzamosan a dielektromos permittivitás értéke 7,8, arra merőlegesen nézve 8,2. Az átlagot a következő képlet alapján számíthatjuk:

$$\varepsilon^*_{átl.} = 1/3(\varepsilon^*_{\parallel} + 2\varepsilon^*_{\perp}), \tag{22}$$

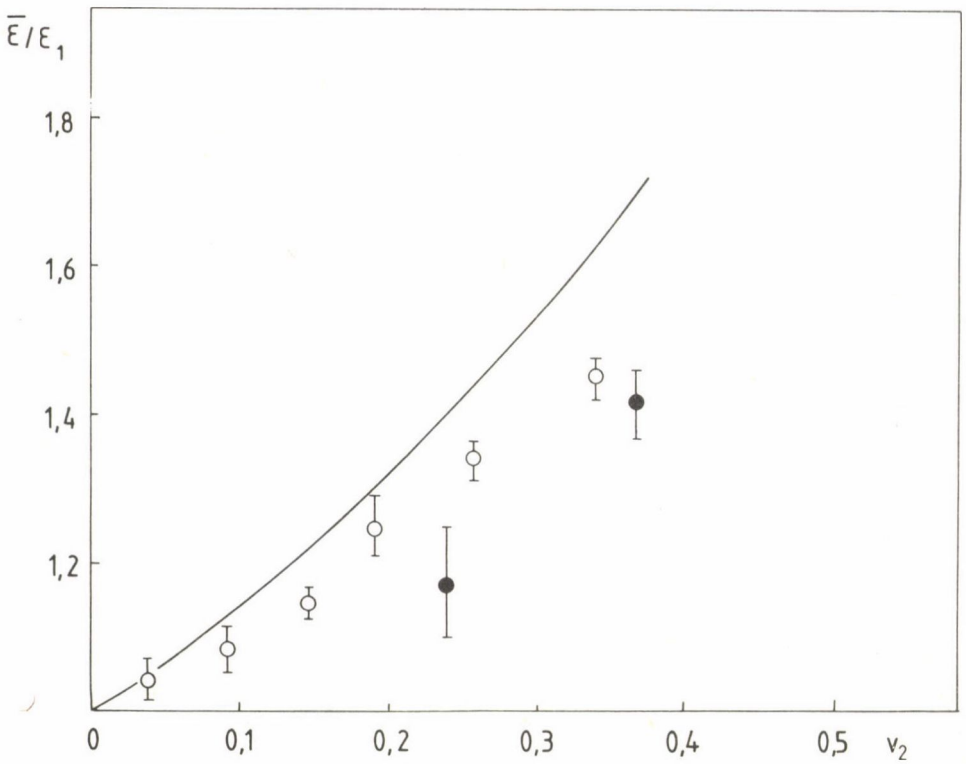
ahol $\varepsilon^*_{\parallel}$ az optikai tengellyel párhuzamos, $\varepsilon^*_{\perp}$ az arra merőleges érték. A permittivitás valós részének átlaga 8,07. A (22) képlet szerint átlagolt dielektromos veszteség frekvenciafüggését szobahőmérsékleten a 20. ábra mutatja. Az első közelítő számításokhoz a $\sigma_2 \approx 10^{-10}$ ohm^{-1}cm^{-1} vezetőképesség értéket használhatjuk.

A modellszámításokhoz ismernünk kell a töltőanyag térfogattörtjét is a kompozitokban, amelyet hézagmentes illeszkedést feltételezve a következő képlet szerint számolhatunk:

$$\frac{1}{v_2} = 1 + \left(\frac{1}{m_2} - 1\right)\frac{\varrho_2}{\varrho_1}, \tag{23}$$



20. ábra. A kalcit egykristályon mért /73/, a (22) képlet szerint átlagolt dielektromos veszteségek frekvenciafüggése szobahőmérsékleten



21. ábra. A $CaCO_3$/PE kompozitok nagyfrekvenciás (100 kHz) permittivitásainak hányadosa a töltőanyag térfogattörtjének függvényében. A teli pontok a D48 és D62 mintának, az üres pontok a H10—H60 mintáknak felelnek meg. A szórási sávok 3 mintára vonatkoznak. A görbét a (6) egyenlet szerint számoltuk $\varepsilon_1 = 2{,}2$ és $\varepsilon_2 = 8{,}0$ értéket használva

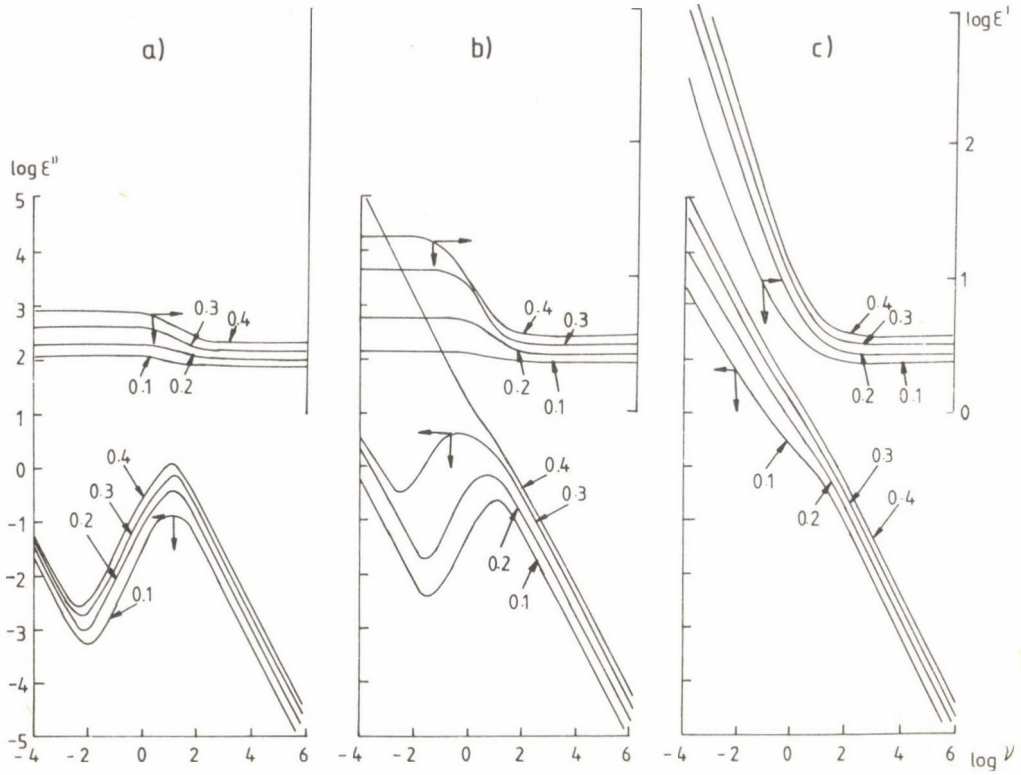
ahol v_2 a térfogattört, m_2 a tömegtört, ϱ_1 és ϱ_2 pedig a polietilén és a $CaCO_3$ sűrűsége ($\varrho_1 = 0{,}94$ g/cm^3, $\varrho_2 = 2{,}71$ g/cm^3). A 0-60 tömeg% töltőanyagtartalom kb. 0—0,35 térfogattört tartománynak felel meg.

A nagyfrekvenciás határpermittivitást könnyen kiszámíthatjuk a (6), (9) vagy (11) képletek alapján. A 21. ábrán mutatjuk be a (6) egyenlet szerint számított $\bar{\varepsilon}/\varepsilon_1$ görbét a mérési pontokkal összehasonlítva. A pontok három parallel mérés átlagát jelentik a szórás feltüntetésével. Úgy találtuk, hogy az előzőleg 135 ^{o}C-on szárított minták hűtése közben mérhető 100 kHz-es permittivitás és a tiszta PE hasonló hőmérsékleten mért 100 kHz-es permittivitásának hányadosa a 135 ^{o}C — 20 ^{o}C tartományban gyakorlatilag állandó, legalábbis ingadozása jóval kisebb, mint a parallel minták közötti eltérés. Látható, hogy a mérési pontok alatta maradnak a számított görbének, és az eltérés a nagyobb koncentráció értékeknél jelentősebb. A többi elmélet sze-

rint számított görbéket azért nem tüntettük fel, mert azok eltérése a (6) egyenlet szerint számolt értéktől általában kisebb, mint a mérési pontok szórása. Az üres körökkel jelzett H10--H60 minták esetében a számítottnál kisebb permittivitás valószínűleg azzal magyarázható, hogy a sűrűségmérések szerint /9/ a kompozitok az aggregáció vagy a nem teljes nedvesedés miatt bizonyos mennyiségű légzárványt is tartalmaznak, ami csökkenti a nagyfrekvenciás permittivitást. A D48 és a D62 minták esetében a sűrűség jóval közelebb volt az elméletileg várhatóhoz /9/, mégis ezeknél nagyobb az eltérés a számított és mért permittivitások között. Ennek az oka részben az lehet, hogy a katalizátor felületi kötődését elősegítendő először egy vékony SiO_2 réteget választanak ki a töltőanyag felületére /4/, de az is lehet, hogy a Du Pont minták elkészítésénél használt $CaCO_3$ nem teljesen vegytiszta és valamilyen kisebb dielektromos tényezőjű szennyezést tartalmaz.

Ami a frekvenciafüggő viselkedést illeti, ott már nagyobb különbség van az egyes egyenletek között. A 22. ábra mutatja a (6), (9) és (11) egyenletek által számított frekvenciafüggő viselkedést egy kétfázisú rendszerre, ha $\varepsilon_1 = 2$, $\varepsilon_2 = 8$, $\sigma_1 = 10^{-18}$ ohm^{-1}cm^{-1} és $\sigma_2 = 10^{-10}$ ohm^{-1}cm^{-1} értékeket feltételezünk. A Wagner egyenlet (6) 100 Hz körül jósol határfelületi polarizációt, az abszorpciós csúcs nagysága térfogattört függvénye. A Böttcher egyenlet (9) a $v_2 = 0{,}33$ térfogattört alatt ugyancsak határfelületi polarizációt jósol és a $v_2 = 0{,}33$ perkolációs küszöb körül ε' divergenciája lenne várható. A Looyenga egyenlet (11) folyamatosan növekvő veszteséget és permittivitást ad csökkenő frekvenciákon. Ez utóbbi látszik leginkább hasonlónak a kísérleti viselkedéshez, de egyrészt az emelkedés üteme eltér a kísérletileg megfigyelhetőtől, másrészt Dukhin megmutatta /41/, hogy a (11) egyenlet csak akkor használható, ha a komponensek dielektromos permittivitásai közti különbség nem túl nagy. A kisfrekvenciás tartományban viszont a dielektromos tényező képzetes részeiben nagyon nagy különbség van a komponensek között, ezért ott az egyenlen nem alkalmazható, a jósolt viselkedés matematikai műterméknek minősíthető.

Ha az egyszerű kétfázisú modell helyett a háromfázisú modellt használjuk (vagyis feltételezzük, hogy a gömb alakú töltőanyagot koncentrikus, ugyancsak gömb alakú vízréteg veszi körül, amely frekvenciafüggetlen ε_s és σ_s értékekkel jellemezhető), a kép alapjában véve nem változik. Mint említettük, ilyenkor két határfelületi polarizációs mechanizmus lép fel, amelyek közül a modellszámítások szerint a víz--polimer határfelületi polarizáció okozna jelentős permittivitás- és veszteségváltozást. Az $\varepsilon_s = 78$, valamint $\sigma_s = 10^{-4}$ ohm^{-1}cm^{-1} értékeket használó modellszámítások /10/ megmutatták,



22. ábra. Egy $\varepsilon_1 = 2{,}0$ és $\varepsilon_2 = 8{,}0$, valamint $\sigma_1 = 10^{-18}$ ohm^{-1}cm^{-1} és $\sigma_2 = 10^{-10}$ ohm^{-1}cm^{-1} adatpárokkal jellemezhető heterogén rendszer permittivitásának és veszteségének frekvenciafüggése a $v_2 = 0{,}1$—$0{,}4$ térfogattört tartományban a) a Wagner, b) a Böttcher (9) és c) a Looyenga (11) egyenlet szerint számítva. A magyarázatot ld. a szövegben

hogy a háromfázisú modellben még magasabb frekvenciák felé kellene eltolódnia a relaxációs frekvenciának (kb. 10^4—10^5 Hz-re). Ha alacsonyabb vezetőképességet tételezünk is fel a vízrétegre (10^{-8} ohm^{-1}cm^{-1}), akkor is a 10—100 Hz tartományban várnánk a határfelületi polarizációs átmenetet. A bemutatott kísérletek tanúsága szerint a veszteség 10^{-2} Hz-ig minden esetben nő, legfeljebb az alatt tapasztalható egy plató vagy egy széles maximum. Az ionatmoszféra relaxációját is figyelembe vevő (15) képletből is 10^4—10^5 Hz relaxációs frekvencia becsülhető, ami ugyancsak nincs összhangban a kísérleti adatokkal.

Általánosságban elmondhatjuk, hogy a hagyományos határfelületi polarizációs modellek, amelyek frekvenciafüggetlen vezetőképességet és permittivitást tételeznek fel az adszorbeált vízrétegre, nem hozhatók összhangba a kísérleti megfigyelésekkel, segítségükkel csak a nagyfrekvenciás határpermittivitás jósolható meg kielégítő módon.

5. A megfigyelt jelenségek összevetése a dielektromos relaxáció csoport (cluster) modelljével

A (16) egyenlettel leírt viselkedés megfigyelhető nemcsak víztartalmú műanyag alapú kompozitokban, hanem olyan granuláris /74/ vagy porózus /75/ rendszerekben is, amelyek adszorbeált vízgőzt tartalmaznak. Ezekben a rendszerekben általában két folyamat is megfigyelhető nagyobb és kisebb frekvenciáknál, eltérő n értékekkel. Mindkettő eredete közös, mert (rendszerünkhöz hasonlóan) alkalmazható rájuk az idő—nedvesség szuperpozíciós elv. Nagyobb frekvenciáknál n általában 0,5 és 1,0 közötti értékeket mutat, míg kis frekvenciáknál ε' és ε'' hirtelen nő, n értéke 0,3—0,0 értékre csökken. Még ha n nagyon közel is áll 0-hoz és az $\varepsilon'' \sim \nu^{-1}$ összefüggés teljesül is, a folyamatot akkor sem tekinthetjük ohmikus vezetésnek, mert az nem járna ε' értékének növekedésével. A jelenséget "anomális kisfrekvenciás diszperziónak" /76/ nevezték el és a dielektromos relaxáció csoport (cluster) modellje /77/ segítségével magyarázták. Itt nem mehetünk bele a részletes ismertetésbe, de megpróbálunk rövid kvalitatív magyarázatot adni a jelenségre.

Az anomális kisfrekvenciás diszperzió olyan, mozgékony töltött részecskékből felépülő, merev rácsszerkezetekben figyelhető meg, ahol nem minden rácshely van elfoglalva és ahol a töltéstranszport egy vagy két dimenzióra korlátozódik (ilyenek pl. a csatorna-vezetést mutató hollandi típusú ionos vezetők vagy az adszorbeált vízrétegek /76/). Az ilyen rácsok rendezetlenségét a rendezettnek tekinthető csoportok (clusterek) ún. korrelációs hosszával (ξ_c) lehet jellemezni. Az adszorbeált víz esetében a mozgékony ionok a protonok, a rácsszerkezet az adszorbeált molekulák hidrogénhíd kötésű hálózata, amelynek szabályosságát az adszorpciós helyek nem egyforma távolsága szakítja meg, vagyis az adszorbeált vízréteg úgy tekinthető, mint többé-kevésbé rendezett csoportok (clusterek) együttese, amelyek között laza kapcsolat van. Az ilyen rendszerek kisebb dimenzionalitása és a rácshelyek majdnem teljes telítettsége miatt a töltéstranszport különbözni fog az általában megfigyelt diffúziós-átugrásos (hopping) transzporttól. Néha a nagyon alacsony frekvenciák tartományában és nagyobb víztartalom mellett, ha a töltéshordozóknak elég energiája van ahhoz, hogy kiszabaduljanak a rács kötési helyéről, a kisfrekvenciás anomális diszperzió átmegy a klasszikus háromdimenziós diffúzióba, amely az ún. Warburg-impedanciával (a (16) egyenlet n = 1/2 értékkel, ld. pl. /62/) írható le; de ez inkább kivétel, mint szabály.

Nagy frekvenciákon, ahol a jellemző rezgések hullámhossza (vagy az ionok átugrási távolsága) kisebb, mint a csoport korrelációs hossza ($\lambda \ll \xi_c$), a csoport polarizálttá válik, de nem ionizálódik, a kialakuló csoport-dipólus az egész csoporton egyenletesen oszlik el. A tört hatványkitevős, (16) egyenlettel leírható frekvenciafüggést az így kialakuló dipólusok soktest-kölcsönhatása okozza /77/. Ebben a frekvenciatartományban n értéke 0,5 és 1,0 között változik. Minél kisebb a csoport rendezettsége, annál kisebb n értéke (n = 0,7 érték pl. kb. 30% rendezetlenségnek felel meg).

Kisebb frekvenciákon, ahol a rezgési hullámhossz vagy az átlagos átugrási távolság meghaladja a csoport korrelációs hosszát ($\lambda > \xi_c$), az ionok mozgása nem a donor, hanem az akceptor csoport ionjainak mozgásával korrelálódik. Ez a folyamat úgy fogható fel, mint egy tökéletlen töltéstranszport a csoportok között, mindkét csoport ionizálttá válik. Az n kitevő ebben az esetben a transzport rendezettségét vagy a kialakuló csoport (cluster) makroszerkezet rendezettségét írja le. Minél kisebb az n érték, annál nagyobb az egyes csoportszerkezetek változatossága. Ha a változatosság nagy, az egységnyi távolságra eső transzport valószínűsége egyenletesebbé válik, a transzport gyakorlatilag ohmikus jellegű lesz. Ebben az esetben az ohmikus transzport a kisfrekvenciás diszperziótól csak úgy különböztethető meg, hogy ha a veszteség mellett ε' frekvenciafüggését is követjük. A nagyon alacsony frekvenciák tartományába néha a Warburg-impedancia (n = 1/2) figyelhető meg, ilyenkor a részecskék mozgása korrelálatlanná válik.

A szerzők még azt is megjegyzik, hogy a kisfrekvenciás diszperziós jelenség csak a töltéshordozóra nézve át nem eresztő (blokkoló) elektródok jelenlétében figyelhető meg, vagy ha a diszperziót okozó egységek nem állnak közvetlen érintkezésben az elektródokkal /76/.

Nézzük meg most saját adatainkat ennek az elméletnek a fényében. Mint azt a fenomenológiai leírással kapcsolatban megjegyeztük, a kísérleti adatok jól leírhatók a (16) egyenlettel, ha megengedjük, hogy n kismértékben változzon a frekvenciával.

A D48 minta esetében a 10^6—10^{-2} Hz tartományban n értéke kb. 0,65 és 0,75 között változik. Még alacsonyabb frekvenciákon n értéke tovább nő, végső értéke 1,0 körül van, ahol a veszteség gyakorlatilag függetlenné válik a frekvenciától. Ebben a mintában nincs jele a kisfrekvenciás diszperzív transzportfolyamatnak, csak a nagyfrekvenciás, csoporton belüli mozgás és egy állandó veszteségű szakasz különböztethető meg.

A D62 minta esetében a 10^8—10^{-2} Hz frekvenciatartományban n értéke 0,65 és 0,80 között változik. Az egyenáramú válaszból számított veszteségek tér-

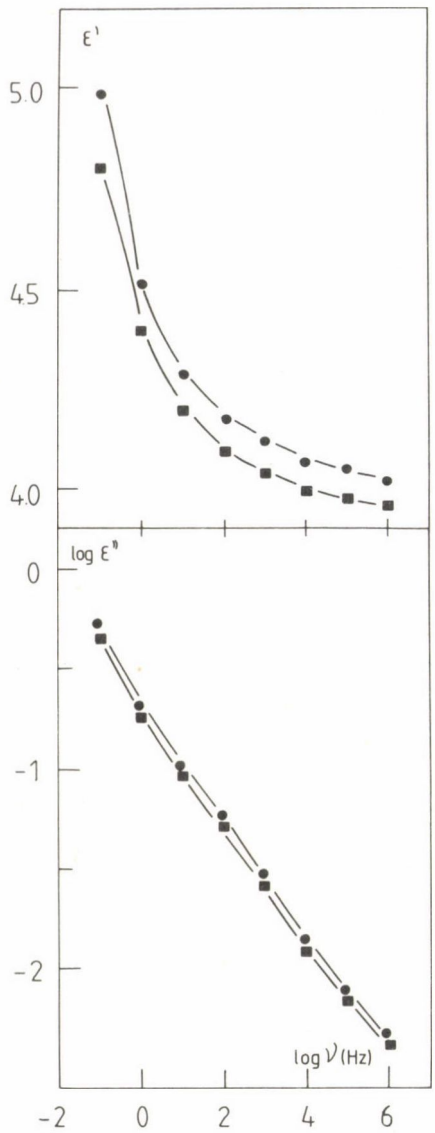
erősségfüggőek. Kis térerősségnél a polarizációs görbe n értéke 10^{-3} Hz körül maximumon megy át, majd 0,5 körüli értékre csökken. Az ugyanezen térerősségnél felvett dipolarizációs görbe folyamatosan növekvő (0,8—1,0) n értékkel jellemezhető. Nagy térerősségnél viszont a polarizációs görbe minőségileg más viselkedést mutat. 10^{-2} Hz-nél n értéke 0,80 körüli, ami először 0,25 körüli értékre csökken, majd ismét 0,5-re nő. Ez kvalitatíve összhangba hozható az anomális kisfrekvenciás diszperzió modelljével; a csökkenő n tartomány felelne meg a diszperzív transzportfolyamat megjelenésének, a végső, n = 0,5 érték pedig a korrelálatlan, diffúziós transzportfolyamatnak. A depolarizációs görbe nagy és kis térerősségnél nagyon hasonló, csak az abszolút értékben van különbség.

A H-sorozat egységesen viselkedik. A tiszta polietilén minta kivételével a polarizációs görbék időfüggő n értékkel jellemezhetők, amely 0,75 és 1,0 között változik. A depolarizációs görbék kisfrekvenciás szakaszán n értéke nagyobb, mint 1 (1,2 és 1,4 közötti), ami azt jelenti, hogy a közepes frekvenciákon a kisütésből számított veszteséggörbéknek maximuma van. A H mintáknál sincs jele a kisfrekvenciás diszperzív transzportnak.

Az értékeléskor azt is figyelembe kell venni, hogy van egy lényeges különbség a töltött műanyagok és a granuláris, valamint porózus anyagok által adszorbeált víz között. Mivel a víz oldhatósága a polietilénben igen kicsi (15—20 ppm /78/), a víz csak a műanyag—töltőanyag határfelületen adszorbeálódhat, és ezért, ha csak maguk a töltőanyagrészecskék nem alkotnak összefüggő hálózatot, a protonok mozgása egy-egy töltőanyagszemcse felületére van korlátozva. Ez azt jelenti, hogy ha a töltőanyagszemcsék izoláltak, a diszperzív transzportfolyamat korlátozottan vagy egyáltalán nem jelenik meg.

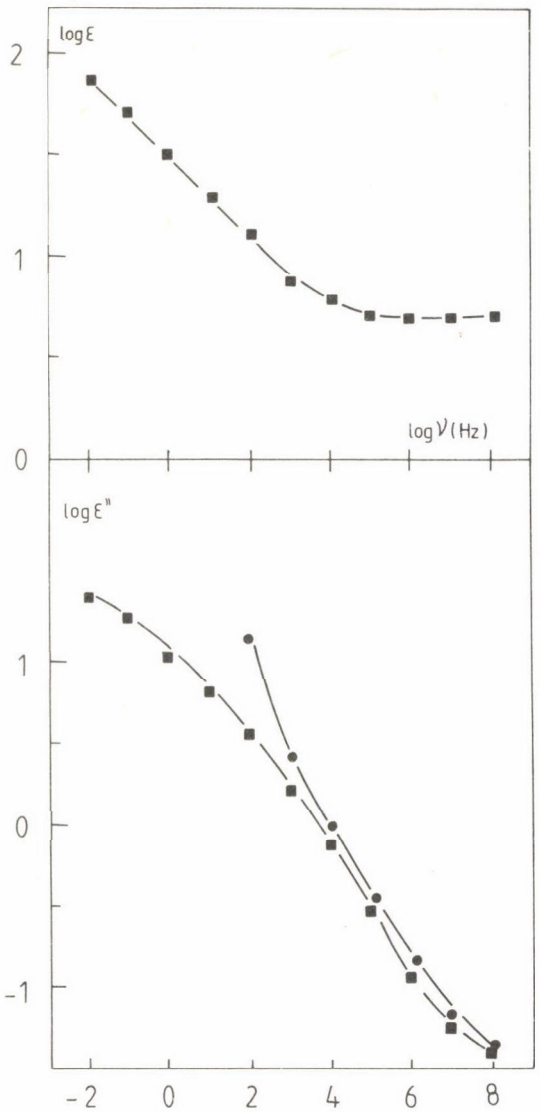
Mint azt az előző fejezetben megmutattuk, a heterogén keverékekre vonatkozó képletek nem voltak alkalmazhatók, ha frekvenciafüggetlen permittivitásokat és vezetőképességeket tételeztünk fel. Jogosnak tűnik az a feltételezés, hogy jobb eredményt kapunk, ha az adszorbeált vízréteg dielektromos jellemzőinek leírására a dielektromos relaxáció csoport (cluster) modelljét használjuk. Ennek ellenőrzésére a keverékformulákat a következő módon használhatjuk; a kompozitok és a tiszta mátrixanyag elektromos tulajdonságainak ismeretében visszaszámoljuk a nedves töltőanyag effektív dielektromos jellemzőit, és ezt hasonlítjuk össze a koncentrikus gömb modellel úgy, hogy az adszorbeált vízrétegre a csoport-modellt alkalmazzuk.

A 23., 24. és 25. ábrákon mutatjuk be a váltóáramú dielektromos mestergörbékből visszaszámolt, a nedves töltőanyagra vonatkozó effektív dielektromos jellemzőket a D48, D62 és a H10, H30, valamint H50 minták adataiból



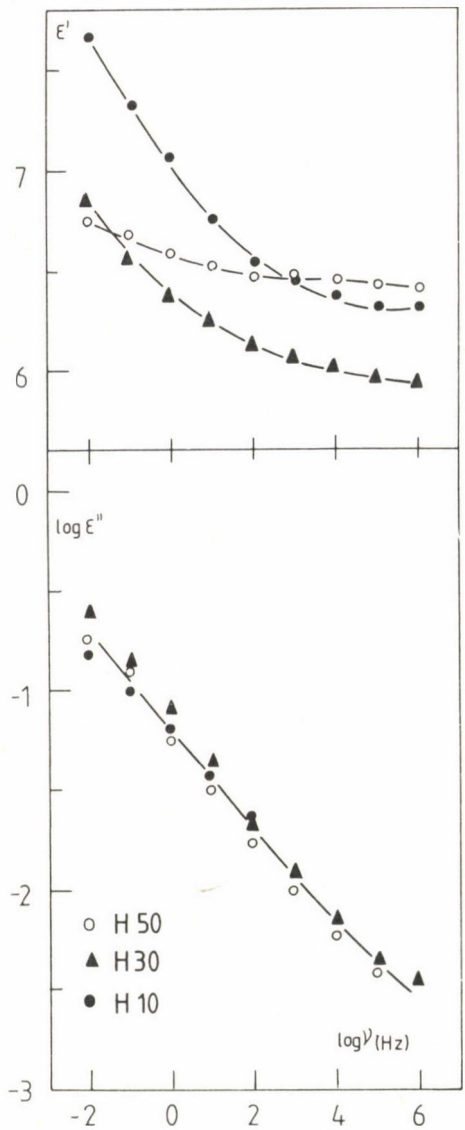
23. ábra. A 4. ábrán bemutatott mestergörbék adataiból a D48 minta nedves töltőanyagára számított effektív dielektromos paraméterek frekvenciafüggése. A négyszögletes pontok a Looyenga, a kerek pontok a Wagner egyenlet felhasználásával lettek kiszámítva

számítva. A D48 és D62 minták esetében mind a Wagner (6), mind a Looyenga (11) képletet felhasználtuk a számításoknál. A Böttcher (9) egyenlet gyakorlatilag azonos numerikus eredményt adott, mint a Looyenga egyenlet, ezért annak adatait külön nem tüntettük fel. A 24. ábrán ε'-t is logaritmikus léptékben tüntettük fel a nagymértékű változás miatt, ezért a különbség a Wagner és a Looyenga egyenlettel számolt eredmények között nem látható. A 25. ábrán, a H-minták esetében csak a Wagner egyen-



24. ábra. Az 5. ábrán bemutatott mestergörbék adataiból a D62 minta nedves töltőanyagára számított effektív dielektromos paraméterek frekvenciafüggése. Megjegyzések mint a 23. ábrán

lettel számított eredményeket tüntettük fel, de ebben az esetben a kompozit kis vesztesége miatt a különbségek elhanyagolhatók. Az eredményekből látható, hogy a nedves töltőanyagszemcsék vesztesége minden esetben jól leírható a (16) egyenlettel, a kitevő széles frekvenciatartományban gyakorlatilag állandó. A nedves töltőanyagra vonatkozó nagyfrekvencuás határpermittivitások rendre alacsonyabbak a kalcitra vonatkozó 8,07 értéknél /73/, ez a 4. pontban kifejtett okokra vezethető vissza. A kisebb frekvenciákon mutatkozó per-



25. ábra. A 6. ábrán bemutatott mestergörbék adataiból a H10, H30 és H50 minták nedves töltőanyagára számított effektív dielektromos jellemzők frekvenciafüggése. Az összes adatpont számításánál a Wagner egyenletet használtuk. Mivel az összes H-mintában ugyanaz a töltőanyag van, a görbéknek egybe kellene esniük. Ez a veszteségek esetében teljesül, a permittivitások esetében a mérési hibák miatt a nagyfrekvenciás veszteségek eltolódnak egymáshoz képest

mittivitásnövekedés az adszorbeált nedvességnek tulajdonítható. A H-sorozat veszteségeit (25. ábra) összehasonlítva a kalcitra számított átlagos veszteséggel (20. ábra, /73/) azt tapasztaljuk, hogy a két görbe jól fedi egymást. Ez arra utal, hogy az apolárosan felületkezelt Atomite töltőanyag viselkedését kevéssé befolyásolja a kis mennyiségben adszorbeált (0,1 tömeg% nagyságrendű) víz. Az ionos katalizátorokkal felületkezelt D48 és D62 minták esetében a veszteségek meghaladják a tiszta kalcitét. A D48 esetében a különb-

ség csak kb. fél nagyságrend, a D62 esetében azonban kb. 2 nagyságrend, ami arra utal, hogy az adszorbeált nedvesség hatása minden esetben jól leírható a (16) egyenlettel és az előbbiekben ismertetett csoport (cluster) relaxációs modellel, de a felületkezelés változtatása nagy hatással van a B együttható értékére. Sajnos az elmélet /75/—/77/ éppen erről a paraméterről mond a legkevesebbet, úgyhogy az összefüggések felderítésére további szisztematikus vizsgálatokra lenne szükség.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk speciálisan előállított $CaCO_3$-PE kompozitok (D-minták) dielektromos tulajdonságait és összehasonlítottuk hagyományos mechanikai keverékek (H-minták) viselkedésével. Megállapítottuk, hogy a szobahőmérsékletű dielektromos viselkedés kialakításában döntő jelentősége van a kismennyiségű (néhány tized %) adszorbeált víznek. A különböző nedvességtartalmú légterekben mért permittivitás és veszteséggörbék a logaritmikus frekvenciaskála mentén eltolva mestergörbévé szuperponálhatók, ami lehetőséget nyújt a frekvenciatartomány kiszélesítésére, a dielektromos válaszfüggvény jobb leírására. Azt is megállapítottuk, hogy a hőmérséklet növelésekor a veszteségben, a diszperzióban és a termikusan stimulált áramokban csúcsok jelentkeznek, amelyek a víz deszorpciójával és eltávozásával hozhatók kapcsolatba.

A heterogén dielektrikumokra és az adszorbeált víz dielektromos hatására vonatkozó irodalom rövid áttekintése után megadtuk a megfigyelt jelenségek fenomenológiai leírását. Ebből kiderül, hogy a rendszerek viselkedése nem Debye-szerű, leginkább az ún. "univerzális válaszfüggvény" alkalmazható leírásukra. A hőmérsékletfüggő viselkedés leírásakor figyelembe kell venni, hogy a növekvő hőmérséklet egyrészt csökkenti a folyamat időállandóját, másrészt a víztartalom csökkenése miatt csökkenti a válaszfüggvény arányossági tényezőjét. E két hatás eredőjeként érthető meg, hogy miért mutat a diszperzió fűtés közben maximumot, és miért függ a veszteségcsúcsok maximumértéke a mérési frekvenciától.

A fenomenológiai leírás után összevetettük a jelenségeket a hagyományos határfelületi relaxációs modellel és megállapítottuk, hogy a frekvenciafüggetlen dielektromos jellemzőket alkalmazó modellek nem alkalmasak a megfigyelt viselkedés leírására. Ezután ismertettük a dielektromos relaxáció ún. csoport (cluster) elméletét és megállapítottuk, hogy a komplex keverékformulák segítségével a nedves töltőanyagra számolt effektív dielektromos jellemzők jól megérthetők ennek az elméletnek a fényében. A porózus és granuláris

adszorbenseken megfigyelhető diszperzív transzportfolyamat itt azért nem figyelhető meg, mert a töltőanyagszemcsék körül levő szigetelő mátrix megakadályozza a protonok átjutását az egyik töltőanyagszemcséről a másikra. Azt is megállapítottuk, hogy a felületkezelés elsősorban az arányossági tényezőre hat, ennek részletei azonban még további vizsgálatra szorulnak.

Összefoglalás

Két $CaCO_3$ töltésű polietilén rendszer dielektromos viselkedését vizsgátuk meg és hasonlítottuk össze. A D-sorozat mintái úgy készültek, hogy a katalizátorral felületkezelt töltőanyagra rápolimerizálták az etilént. A H-sorozat mintái hidrofobizált $CaCO_3$ és Hifax-1900 polietilén keverékei. A minták szobahőmérsékletű dielektromos tulajdonságait néhány tized % adszorbeált légnedvesség határozza meg. A különböző relatív nedvességtartalom mellett mért frekvenciafüggő dielektromos jellemzők a logaritmikus frekvenciaskála mentén eltolhatók és mestergörbévé szuperponálhatók. A frekvenciatartományt a szuperpozíciós technika mellett egyenáramú mérésekkel kiterjesztettük 10^{-4} Hz-ig. A hőmérséklet növelésekor a veszteség, a diszperzió ($d\varepsilon'/d\nu$) és a termikusan stimulált áram maximumon megy keresztül, ami a növekvő mozgékonyság és a csökkenő víztartalom ellentétes hatásának a következménye. A megfigyelt jelenségek nem magyarázhatók a hagyományos határfelületi polarizációs modellekkel, ha frekvenciafüggetlen dielektromos paramétereket használunk a komponensekre. A keverékformulák segítségével a mátrix és a kompozitok adatainak ismeretében kiszámítottuk a nedves töltőanyag effektív dielektromos paramétereit. Ezek jól megérthetők a dielektromos relaxáció csoport (cluster) modellje segítségével. A felületkezelés részletei elsősorban a dielektromos diszperzió és veszteség nagyságrendjére vannak hatással, a dielektromos válaszfüggvény alakja keveset változik.

Summary

Two $CaCO_3$ filled polyethylene systems have been studied and compared. Samples of the D-series have been prepared by polymerizing ethylene onto the surface of the filler pre-treated by catalysts. The H-series is a mixture of hydrophobized $CaCO_3$ and Hifax-1900 polyethylene. Room temperature dielectric properties of the samples are determined by a small amount of sorbed air humidity. Frequency dependent dielectric properties measured under different relative humidity conditions can be superposed to master curves by shifting along the logarithmic frequency scale. Besides the superposition technique the frequency scale has been extended to 10^{-4} Hz by DC measurements. When increasing the temperature loss, dispersion ($d\varepsilon'/d\nu$) and thermally stimulated currents go through a maximum, which is the result of two opposing effects: increasing mobility and decreasing water content. Observed phenomena cannot be explained by the classical interfacial polarization models if frequency independent dielectric parameters are assumed for the components. Knowing the dielectric parameters of the composites and the pure matrix phase the effective dielectric parameters of the wet filler particles have been calculated using the mixture formulae. These data can be well understood using the cluster theory of dielectric relaxation. Details of surface treatment influence primarily the order of magnitude of loss and dispersion, the shape of the dielectric response function changes much less.

Irodalom

1. **W. V. Titow, B. J. Lanham:** Reinforced Thermoplastics, Applied Science Publishers, London (1975)
2. **M. O. W. Richardson** (ed.): Polymer Engineering Composites, Applied Science Publishers, London (1977)
3. **R. P. Sheldon:** Composite Polymeric Materials, Applied Science Publishers, London (1982)
4. **E. G. Howard, R. D. Lipscomb, R. N. MacDonald, B. L. Glazar, C. W. Tullock, J. W. Colette:** Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 20, 421 (1981)
5. **E. G. Howard, G. L. Glazar, J. W. Colette:** Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 20, 429 (1981)
6. **V. P. Chacko, F. E. Karasz, R. J. Farris, E. L. Thomas:** J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 20, 2177 (1982)
7. **V. P. Chacko, F. E. Karasz, R. J. Farris:** Polym. Eng. Sci., 22, 968 (1982)
8. **V. P. Chacko, R. J. Farris, F. E. Karasz:** J. Appl. Polym. Sci., 28, 2701 (1983)
9. **H. Ueda, F. E. Karasz, R. J. Farris:** Polym. Eng. Sci., 26, 1483 (1986)
10. **G. Bánhegyi, F. E. Karasz:** J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 24, 209 (1986)
11. **G. Bánhegyi, F. E. Karasz:** Colloid & Polym. Sci., 265, 394 (1987)
12. **G. Bánhegyi, P. Hedvig, F. E. Karasz:** Colloid & Polym. Sci., megjelenés alatt
13. Handbook of Chemistry and Physics, ed. **D. E. Hodgman,** Chem. Rubb. Publ. Co. (1960)
14. **Hedvig P., Miskolczy L., Forgács P.:** Műanyag és gumi, 18, 61 (1981)
15. **P. Hedvig,** Dielectric Spectroscopy of Polymers, Adam Hilger, Bristol (1977)
16. **R. M. Christensen:** Mechanics of Composite Materials, Wiley-Interscience, New York (1979)
17. **R. E. Meredith, Ch. W. Tobias,** in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 2. (ed. **Ch. W. Tobias**), Interscience, New York, London (1962)
18. **L. K. H. van Beek,** in: Progress in Dielectrics, Vol. 7. (ed. **J. B. Birks**), Heywood, London (1967)
19. **T. Hanai,** in: Emulsion Science (ed. **P. Sherman**), Academic Press, New York (1968)
20. **R. Landauer,** in: Electrical and Optical Properties of Inhomogeneous Media (eds **J. C. Garland, D. B. Tanner**), American Institute of Physics, New York (1978)
21. **R. M. Barrer,** in: Diffusion in Polymers (eds **J. Crank, G. S. Park**), Academic Press, London (1968)
22. **G. Bánhegyi:** Colloid & Polym. Sci., 264, 1030 (1986)
23. **C. J. F. Böttcher:** Rec. Trav. Chim., 64, 47 (1945)
24. **M. H. Boyle:** Colloid & Polym. Sci., 263, 51 (1985)
25. **D. A. G. Bruggeman:** Ann. Phys. (Leipzig), 24, 636 (1935)
26. **H. Looyenga:** Physica, 31, 401 (1965)
27. **M. Clausse:** Colloid & Polym. Sci., 253, 1020 (1975)
28. **G. Bánhegyi:** Colloid & Polym. Sci., 262, 956 (1984)
29. **G. Bánhegyi:** Colloid & Polym. Sci., 262, 967 (1984)
30. **B. E. Springett:** Phys. Rev. Letters, 31, 1463 (1973)
31. **R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, B. Abeles:** Phys. Rev., B8, 3689 (1973)
32. **I. Webman, J. Jortner:** Phys. Rev., B15, 5712 (1977)
33. **C. G. Granquist, O. Hunderi:** Phys. Rev. B18, 2897 (1978)
34. **C. G. Granquist, O. Hunderi:** J. Appl. Phys., 50, 1058 (1979)
35. **W. Y. Hsu, T. D. Gierke, J. C. Molnar:** Macromolecules, 16, 1945 (1983)
36. **G. Bánhegyi:** Colloid & Polym. Sci. (1988) megjelenés alatt
37. **E. M. Trukhan:** Sov. Phys. Solid State, 4, 2560 (1963)
38. **H. Pauly, H. P. Schwan:** Z. Naturforsch., 14b, 125 (1959)
39. **C. T. O'Konski:** J. Phys. Chem., 64, 605 (1960)
40. **G. Schwarz:** J. Phys. Chem., 66, 2636 (1962)
41. **S. S. Dukhin, V. N. Shilov:** Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes, Wiley, New York (1974)
42. **T. L. Chelidze, A. I. Derevyanko, O. D. Kurilenko:** Electrical Spectroscopy of Heterogeneous Systems (in Russian), Naukova Doumka, Kiev (1977)
43. **P. N. Sen, W. C. Chew, D. Wilkinson:** in: Physics and Chemistry of Porous Media (eds **D. L. Johnson, P. N. Sen**), American Institute of Physics, New York (1984)

44. **M. Nozaki:** Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 14, 457 (1971)
45. **T. Suzuki, K. Adachi, T. Kotaka:** Polym. J., 13, 385 (1981)
46. **E. Ito, Y. Kobayashi:** J. Appl. Polym. Sci., 25, 2145 (1980)
47. **H. E. Bair, G. E. Johnson, R. Merritweather:** J. Appl. Phys., 49, 4976 (1978)
48. **J. E. Algie:** Koll. Z. und Z. für Polymere 234, 1069 (1969)
49. **J. E. Algie, R. A. Gamble:** Koll. Z. und Z. für Polymere, 251, 554 (1973)
50. **S. R. Kakivaya, C. A. J. Hoeve:** Polym. Prepr., 17, 59 (1976)
51. **J. Nakauchi, S. Minami, T. Yoshihara:** Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 18, 441 (1975)
52. **G. Weber:** Angew. Makromol. Chem., 74, 187 (1978)
53. **J. Vanderschueren, A. Linkens:** Macromolecules, 11, 1228 (1978)
54. **K. Nishinari, D. Chatain, C. Lacabanne:** J. Macromol. Sci., B22, 529 (1983)
55. **P. Pissis:** J. Phys. D., 18, 1897 (1985)
56. **M. Beyer, K. D. Eckhardt, Q. Q. Lei:** etz Archiv, 7, 41 (1985)
57. **L. L. Marsh, D. C. Van Hart, S. M. Kotkiewitz:** IBM J. Res. Develop., 29, 18 (1985)
58. **J. D. Reid, W. H. Lawrende, R. P. Buck:** J. Appl. Polym. Sci., 31, 1771 (1986)
59. **V. Yu Levin, A. A. Zhdanov, G. L. Slonimskii, V. A. Martirosov, Yu. P. Kvachev, G. Ye. Golubkov,O. T. Gritsenko:** Vysokomol. Soed. A., 24, 2115 (1982)
60. **H. Ueda, E. Fukada:** Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 18, 367 (1975)
61. **L. Paquin, H. St'Onge, M. R. Wertheimer:** IEEE Trans. Electr. Insul., EI-17, 399 (1982)
62. **A. K. Jonscher:** Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectrics Press Ltd., London (1983)
63. **V. Dondur, D. Fidler, B. Adnadjevic, V. Rakic:** J. Thermal Anal., 32, 613 (1987)
64. **A. K. Jonscher,** in: Thermally Stimulated Processes in Solids, Elsevier, Amsterdam (1977)
65. **S. Nakamura, G. Sawa, T. Mizutani, M. Ieda:** Trans. Inst. Electr. Eng. Jpn. A94, 477 (1974)
66. **J. van Turnhout:** Polym. J., 2, 173 (1971)
67. **T. Tanaka, S. Hayashi, K. Shibayama:** J. Appl. Phys. 48, 3478 (1977)
68. **T. Tanaka, S. Hayashi, S. Hirabayashi, K. Shibayama:** J. Appl. Phys., 49, 2490 (1978)
69. **M. Goel, V. B. Gupta, P. K. C. Pillai:** Polym. Bull., 7, 103 (1982)
70. **M. A. Bagirov, V. G. Nikolskii, A. M. Magerramov, F. A. Fazylev, V. V. Kochervinskii, N. A. Mironov:** Vysokomol. Soed. A29, 84 (1987)
71. **P. Myslinski, M. Kryszewski:** Acta Polymerica, 38, 253 (1987)
72. **H. J. Wintle,** in: Engineering Dielectrics, Vol. IIA., Electrical Properties of Solid Insulating Materials, Molecular Structure and Electrical Behaviour, ASTM Spec. Publ. No. 783, ASTP, Philadelphia (1983)
73. **K. S. Rao, K. V. Rao:** Z. Phys., 216, 300 (1968)
74. **M. Shahidi, J. B. Hasted, A. K. Jonscher:** Nature, 258, 595 (1975)
75. **T. Ramdeen, L. A. Dissado, R. M. Hill:** J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 80, 325 (1984)
76. **L. A. Dissado, R. M. Hill:** J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 80, 291 (1984)
77. **L. A. Dissado, R. M. Hill:** Proc. Roy. Soc. London, A390, 131 (1983)
78. **D. W. McCall, D. C. Douglass, L. L. Blyler, G. E. Johnson, L. W. Jelinski, H. E. Bair:** Macromolecules, 17, 1644 (1984)

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte
Felelős vezető: Zöld Ferenc igazgató
Budapest, 1991. — Nyomdai táskaszám: 20441
Felelős szerkesztő: Csákvári Béla
Műszaki szerkesztő: Sándor István
Megjelent: 11,2 (A/5) ív terjedelemben
HU ISSN 0022—9814

CONTENTS

Lectures

Steinfeld, J. I.: Infrared Multiphoton Laser Chemistry: Fundamental Dynamics and Chemical Applications 1
Charton, M.: The Quantitative Description of Steric Effects: A Brief Review 13
Bezuhanova, S.: Acidic and Basic Active Sites in High Silica Zeolites 29
Niemantsverdriet, J. W.: Surface Characterization in Catalysis — An Area of Conflicting Requirements 41
Bond, G. C., Gelsthorpe, M. R.: Initial Desactivation of Platinum Reforming Catalyst 51
Becker, H. O.: Intercalation Chemistry of Kaolinite 67

Rewievs

Bánhegyi, Gy., Karasz, F. E.: Dielectric Properties of Polyethylene-$CaCO_3$ Composites with Emphasis on the Effect of Adsorbed Moisture 81

Ára: 100,—Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Steinfeld, J. I.: Infravörös sokfotonos lézer-kémia: dinamikai alapelvek és a kémiai felhasználás lehetőségei 1
Charton, M.: A sztérikus hatások kvantitatív leírása. Rövid áttekintés 13
Bezuhanova, Sz.: Savas és bázikus aktív helyek nagy SiO_2-tartalmú zeolitokon 29
Niemantsverdriet, J. W.: Felületek jellemzése a katalízisben — ellentmondásos elvárások .. 41
Bond, G. C., Gelsthorpe, M. R.: Platina reformáló katalizátor kezdeti dezaktiválódása 51
Becker, H. O.: Kaolinit interkalációs kémiája 67

Összefoglaló értekezés

Bánhegyi Gy., Karasz, F. E.: Polietilén-$CaCO_3$ kompozitok dielektromos tulajdonságai, különös tekintettel az adszorbeált nedvesség hatására 81

307.243

(17)

Kémiai Közlemények

73 kötet 2

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1991

KEKOAS 73 (2) 127—310 (1991)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

73. KÖTET 2. SZÁM

Főszerkesztő:
MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:
BLICKLE TIBOR, GÖRÖG SÁNDOR, HARGITTAI ISTVÁN,
HOLLÓ JÁNOS, NAGY LAJOS GYÖRGY, PUNGOR ERNŐ,
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 témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 1669-888/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 300 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

AZ ANYAG- ÉS MOLEKULASZERKEZETI MUNKABIZOTTSÁG ÜLÉSE

1991. május 23—24.

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

Az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottsága immár hagyományt teremtett az Anyagszerkezetkutatási Konferenciák megrendezésével, amelyre 1991. május 23—24-én hatodszor került sor, ezúttal Budapesten, az ELTE TTK Kémiai Tanszékcsoport új lágymányosi épületében.

Az előadások témája felölelte a szerkezetkutatás legfontosabb elméleti és nagyműszeres módszereit. Beszámolók hangzottak el a röntgendiffrakció, a rádióspektroszkópia (NMR, ESR), a gázelektron-diffrakció, a rezgési spektroszkópia (IR, Raman), a nagyfelbontású forgási spektrumok (távoli IR), az elektronspektroszkópia, a fotoelektron-spektroszkópia, a kvantumkémia, a pozitron-annihiláció és a Mössbauer-spektroszkópia területéről.

Az előadói ülésen akadémiai (KFKI, KKKI, Kristályfizikai Kut. Lab., ELTE—MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kut. Csop.), egyetemi (ELTE Ált. és Szervetlen Kémiai Tanszék, Fizikai-Kémiai Tanszék, Magkémiai Laboratórium, Elméleti Kémiai Laboratórium; BME Szervetlen Kémiai Tanszék, Fizikai-Kémiai Tanszék) és ipari (Chinoin, Gyógyszerkutató Intézet, EGIS Gyógyszergyár) kutatóhelyek kutatási beszámolói hangzottak el. Örvendetes volt, hogy a Munkabizottság tagjai és a hatáskörébe tartozó kutatási területek ismert képviselői mellett több előadással képviseltette magát a fiatalabb generáció, ami biztató a rendezvény és a tudományterület jövőjét illetően. Sajnálatos viszont, hogy a vidéki kollégák ezúttal csak társszerzőkként vettek részt néhány előadásban. Reméljük, hogy a könnyebbé vált utazási és egyre bővülő publikációs lehetőségek ellenére folytathatjuk az Anyagszerkezetkutatási Konferenciák sorozatát a jövőben is, mert hasznosnak véljük a nemzetközi rendezvények dömpingje idején is, hogy időről időre tájékozódhassunk a rokon területeken elért legfrissebb hazai tudományos eredményekről, alkalmat találjunk az együttműködésre, tapasztalatcserére és véleményalkotásra egymás teljesítményéről, tevékenységéről, s fórumot teremtsünk a kezdő és fiatal kollégáink bemutatkozásához a tudományos közélet előtt, ahol tanácsra, segítségre számíthatnak, mérlegre tehetik tudásukat és kezdeti kutatói működésüket, s előadói gyakorlatot szerezhetnek.

A Kémiai Közlemények jelen kötetében közreadjuk a konferencia másutt vagy magyar nyelven még nem közölt előadásait, illetve előadásvázlatait.

Budapest, 1992. március 16.

Sohár Pál

a munkabizottság elnöke

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 129—189

ÉRTEKEZÉS A SZERVES VEGYÜLETEK KRISTÁLYAIBAN KIALAKULÓ MOLEKULATÁRSULÁSOKRÓL, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL AZ IZOSTRUKTURALITÁSRA*

KÁLMÁN ALAJOS, ARGAY GYULA
(MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest)

Bevezetés

A vizsgálódásunk tárgyát képező szerves vegyületek *kristályai* a molekulák, adott hőmérséklet alatt megvalósuló, a lehetséges legjobb térkitöltést (szoros illeszkedést) biztosító *csomagolási motívum* szerint *rendezett* társulásai. Egy vizuálisan is érzékelhető 0,1 - 1,0 mm nagyságú kristályka olyan sík lapokkal határolt konvex poliéder, melyben a transzlációval mindhárom dimenzió szerint megismételt identikus elemi testek (elemi cellák) száma gyakorlatilag végtelen, azaz 10^{18} - 10^{19} nagyságrendű. A transzláción kívül rotáció, racémek (sztereoizomer párok) esetén inverzió, illetve ezek kombinációja segíti a szoros illeszkedés kialakulását. A Cambridge Krisztallográfiai Adatbank (továbbiakban CSD) 90 ezret meghaladó szerves és fémorganikus vegyületre vonatkozó kristályszerkezeti adatából kitűnik, hogy a racémek leggyakrabban a monoklin rendszer $P2_1/c$ (No. 14**), illetve a triklin rendszer $P\bar{1}$ (No. 2) tércsoportjában tudnak legkedvezőbb illeszkedéssel társulást kialakítani. Rezolvált molekulák esetén (ezek száma kb 25%-a a racémeknek) a leggyakoribb tércsoport a rombos $P2_12_12_1$ (No. 19), illetve a monoklin $P2_1$ (No. 4). Esetenként a molekulák térbeli alakja olyan, hogy az általuk lét-

---

* Részben elhangzott az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1991. május 23 - 24-i ülésén.

** Az International Tables for Crystallography (IUCr: Dordrecht, 1983) alkalmazta egységes tércsoport sorszám.

rehozott kristálytani szimmetriákkal a molekulák között kialakuló irányított kölcsönhatások nem érvényesülnek kellően. Ilyenkor a kristály elemi cellájában a 230 tércsoportban leírt szimmetriákkal nem értelmezhető molekulatársulások alakulnak ki [1], feloldva a molekula alakja és az optimális tércsoport-szimmetria közötti, a legkedvezőbb illeszkedést rontó ellentmondást. Ez azonban magában rejti azt az ambivalenciát, hogy a szimmetriafüggetlen molekulapár alakbeli különbségét valóban a legkedvezőbb csomagolási motívum okozza-e, vagy ezek egy-egy energiaminimumot képviselve már a folyadékfázisban is léteztek, és csak megőrizték az ott felvett konformációjukat. E dilemma feloldása egyike a kristályok ki- és átalakulásával kapcsolatos alapvető kérdéseknek.

A csomagolási motívum rendszerint folyadékfázisból történő kristályosítás során alakul ki. Ez *végállapot*, ugyanakkor kiindulási állapot is lehet további, részben vagy alapvetően új motívum(ok) eléréséhez, például szilárdfázisú reakciókban vagy adott hőmérsékleten történő fázisátalakulásokban. Ez utóbbi a *polimorfia* néven ismert egyre gyakrabban észlelt jelenség [2]. Sok évtized laboratóriumi tapasztalatainak alapján megállapíthatjuk, hogy a kialakuló kristály csomagolási motívuma gyakran függvénye az alkalmazott oldószer (hidrofób vagy hidrofil), illetve oldószerkeverék minőségének, a kialakult oldat koncentrációjának, valamint annak, hogy milyen hűtéssel, illetve oldószer-elpárologtatási módszerrel, milyen sebességgel és milyen hőmérsékleten történt a kristályosítás. McCrone [3] szerint "minden vegyületnek van különböző polimorf alakja és ... az *ismert* formák száma arányos az adott vegyület vizsgálatára fordított idővel és energiával". Változtatva a kristályosítás paramétereit, kinetikusan vagy termodinamikailag preferált csomagolási motívumokhoz (di-, illetve polimorfokhoz) juthatunk. A kapott csomagolási motívummal létrejövő molekulatársulás meghatározza a kristály általában anizotróp fizikai állandóit (fény- és hővezetés, hasítási irányok, elektromos tulajdonságok, nyomásra történő reagálás) és mindezek közül talán egyik legfontosabb jellemzőjét, az oldhatóságot. A csomagolási motívum felelős lehet a kémiai viselkedésért is, elsősorban szilárdfázisú reakciókban.

A folyadékfázisból, rendszerint oldatból, ritkábban (legalábbis szerves vegyületeknél) olvadékból nyert kristályok habitusa, tisztasága függvénye az oldat összetételének (szennyező anyagok) és a kristályosítás körülményeinek. Az elemi cellák végtelenül nagy száma involválja, hogy

10^{18} - 10^{19} nagyságrendben *tökéletes rendezettség* soha el nem érhető. Szennyező anyagok épülhetnek be a cellák egy részébe és a mozaik szerkezetű krisztallitok közötti terekbe. Ha mennyiségük meghalad egy bizonyos szintet, akkor a kooperatíve létrehozott "átlagos diffrakciós" képet torzíthatják, és esetleg eljutunk a nem sztöchiometrikus zárvány-komplexekhez. A szennyezések hatással lehetnek a kristályosodás során kialakuló csomagolási motívumra (polimorfia), amint erre az irodalomban számos utalást találunk.

Összefoglalva az eddigieket, megállapíthatjuk, hogy a csomagolási motívum, valamint a rendezettség foka függvénye a kristály előállításának és annak, hogy az adott molekula szerkezetéből származtatható konformáció(k) mennyire kompatíbilis(ek) a kialakíható szimmetriaösszefüggések által elérhető szoros illeszkedéssel. Az értekezés elsődleges célja bizonyos csomagolási motívum(ok) makacs visszatérésének vizsgálata. Így bevezetőül célszerű a illeszkedés alaptípusainak osztályozása. A molekulatársulás alaptípusainak tisztázása azonban távolról sem egyszerű feladat. Számos együtt vagy egymás ellenében ható tényező szuperpozíciója alig enged meg tökéletes besorolást, melyben mint rész az egészben tárgyalható az *izostrukturalitás* is.

Kiindulásként fogadjuk el a következő osztályozást:

A. Szigorúan szimmetriafüggő, azaz "homomolekuláris" társulások. (Az aszimmetrikus egységben csak egy molekula foglal helyet.)

B. Nem szigorúan szimmetriafüggő molekulatársulások. (Az aszimmetrikus egységben egynél több molekula foglal helyet.)

C.. Rendezetlenség (dizorder) által létrehozott molekulatársulások. (Az aszimmetrikus egységben csak egy molekula van, de az aszimmetrikus egységenként konformációjában, sőt esetleg konfigurációjában is különbözik. Az egyik vagy a másik forma megjelenésének valószínűsége a konformerek mennyiségi arányától függ.)

D. Az előbbi kettő szuperpozíciója.

Ezen illeszkedési alaptípusok előfordulási gyakoriságát a CSD hatalmas adatkészletének időigényes értékelése helyett az általunk meghatározott és 25 év alatt publikált több mint 280 szerves molekulaszerkezet (a fémorganikus vegyületekre vonatkozó eredményeket elhagytuk) elemzésével próbáltuk megbecsülni. Vizsgálódásunk szerint ez az adatkészlet nagyobb hibák nélkül tükrözi a CSD teljes adatkészletének a csomagolás fő formái szerinti megoszlását.

A vizsgált vegyületek közül rendezetlenségre utaló anomáliák nélkül 245 kristályszerkezet aszimmetrikus egysége csupán egy molekulát tartalmaz, azaz a molekulatársulás szigorúan szimmetriakontrollált.

Kevesebb, mint 10% (25) azon esetek száma, ahol az aszimmetrikus egységben lévő molekulák száma több egynél. Érdekes módon a legtöbb "többmolekulás" aszimmetrikus egység ismét a $P2_1/c$ tércsoporton belül épül fel, szám szerint 10. (Öt molekula kristályosodott páronként $P\bar{1}$ és négy a $P2_1$ tércsoportba tartozó elemi cella aszimmetrikus egységében.)

Tizenegy esetben találkoztunk konformációs rendezetlenséggel, két esetben járulékként még konfigurációs rendezetlenség is fellépett.

A B és a C osztályba soroltak szuperpozíciójára két példát találtunk.

A nem szigorúan szimmetriáktól függő molekulatársulások lehetnek egyazon molekula különböző konformerei (esetleg tautomerjei), és lehetnek valódi heteromolekuláris társulások: neutrális zárványkomplexek (klatrátok), ahol a gazda- és a vendégmolekula általában nincs szimmetriaviszonyban. Célszerű tehát alosztályok megkülönböztetésével az osztályozást pontosítani.

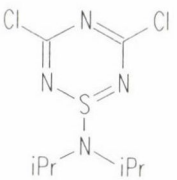
B_1 alosztályba soroljuk - követve Zorkij és munkatársai javaslatát [4] - a csak konformációban különböző azonos molekulákból felépült "kváziheteromolekulárisnak" nevezett kristályokat.

B_2 alosztályba soroljuk a valódi heteromolekuláris társulásokat.

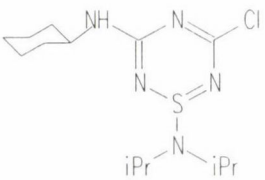
A csomagolási alaptípusok megismerése kedvéért a homomolekuláris és kváziheteromolekuláris társulások néhány jellemző típusát bemutatjuk.

Mielőtt ezt megtennénk, célszerű bevezetnünk a Zorkij - Razumaeva - Belszkij féle klasszifikációnak [4] a kristályrácsok kiralitására utaló ajánlásait is. 1977-ben 5000 kristályszerkezetet átvizsgálva [5] homokirális, heterokirális és akirális kristályrácsokat különböztetnek meg, melyek százalékos megoszlása: 28,4, 55,6 és 15,7 volt. Rezolvált enantiomerek alkotják a homokirális rácsokat, míg a racémek (legyen valódi- vagy pszeudokiralitása a molekuláknak) a heterokirális rácsokat. A heterokirális kristályrácsok leggyakoribb tércsoport-szimmetriája továbbra is $P2_1/c$, míg a homokirálisoké $P2_12_12_1$. Akirális rácsról akkor beszélünk, ha a molekula saját szimmetriája egybeesik a lehetséges másodlagos kristálytani szimmetriák valamelyikével (szimmetriacentrum ($\bar{1}$), tükörsík ($m=\bar{2}$), továbbá magasabbrendű inverziós tengelyek: $\bar{3}$, $\bar{4}$ és $\bar{6}$). Az akirális kristályrács példájaként szolgáljon a 3,5-diklór-1,1-diizo-propilamino--1H-$1\lambda^4$,2,4,6-tiatriazin [6], amelynek C_s molekulaszimmetriája (K1)

fennmarad a kristályrácsban. A molekulák a rombos Pnam (No. 62) tércsoportválasztás mellett a *c* tengelyre merőleges tükörsíkokon ülnek.



K1



K2

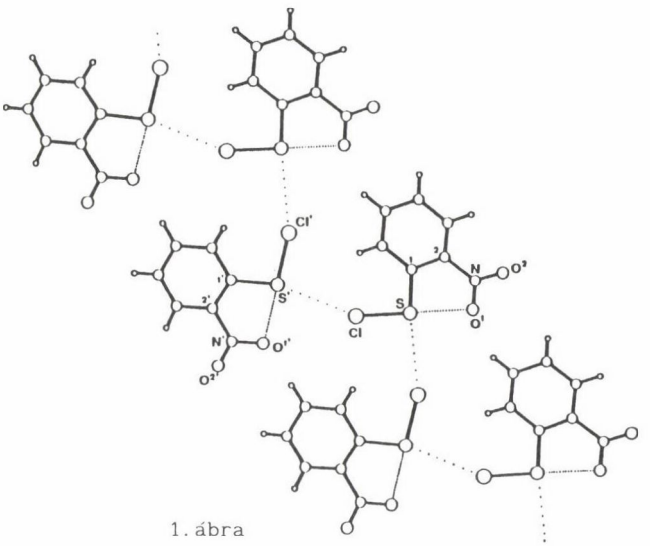
A homomolekuláris társulásokat magában foglaló A osztály nem kíván bemutatást, bár túlnyomóan idetartoznak mindazon kristályok, amelyek páronként vagy éppen csoportosan létrehozzák a két ellentétes krisztallográfiai szerkezetösszefüggést: a *polimorfiát* és az *izostrukturalitást* (klasszikus nevén *izomorfiát*). Didaktikai okokból a polimorfiával közvetlenül az izostrukturalitás tárgyalása előtt foglalkozunk majd.

Nem szigorúan szimmetriakontrollált molekulatársulások

A legjobb térkitöltés elérését látszik szolgálni a 3-klór-5-ciklo--hexilamino-1-diizopropilamino-1H-1λ^4,2,4,6-tia(IV)triazin [7] esete, ahol a racémegyensúly (50-50%) felborul azáltal, hogy az egyik enantiomerben a ciklohexilamino csoport tiatriazin gyűrűhöz viszonyított rotációja (C(8)-C(3)-N(4)-C(2)=81,2°) nem tükörképe (azaz -96,40°) a másikban leolvashatónak (96,4°). A molekula (K2) többi részének konformációja hibahatáron belül azonos. Így a $P2_1/c$ tércsoport a királis $P2_1$ tércsoportra degradálódott, azaz heterokirális helyett homokirális a kristályrács.

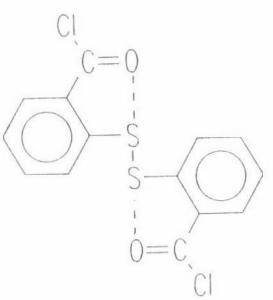
Ugyancsak a kedvező térkitöltést szolgálja a 2-nitrobenzilszulfenilklorid két szimmetriafüggetlen molekulája. Tércsoportja rombos $Pna2_1$ (No. 33) Z=8 [8]. A gőzfázisban planáris C_s szimmetriájú (akirális) molekula szubsztituensei kismértékben kifordulnak a benzolgyűrű legjobb síkjából. Ezek a molekulák a rövid (3,96(1)Å) b tengelyre merőlegesen szimmetriafüggetlen molekulapáronként (1. ábra) közel lineáris Cl....S-C gyenge kölcsönhatások révén. [C(I)-S(II)....Cl': 1,751(6), 3,447(2)Å, 132,4°; C(I)'-S(II)'....Cl: 1,770(5), 3,452(2)Å, 162,9°] végtelen

hálózatot hoznak létre az [ac] síkban.



1. ábra

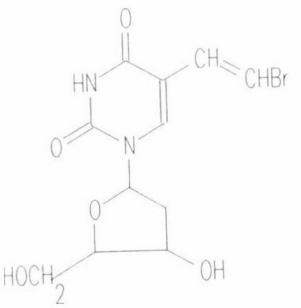
A molekulamultiplicitás sajátos esetével találkozunk a 2,2'-ditiobenzoil-klorid [9] esetében. Ez a vegyület (K3) a C2/c (No. 15) tércsoportban úgy kristályosodik, hogy egy molekula C_2 szimmetriája egybeesik a krisztallográfiai kétfogású tengellyel, míg egy másik molekula konformációja kis belső rotációkkal megszünteti a C_2 molekulaszimmetriát. Ez általános helyzetet foglal el és természetesen jelen van a tükörképi



K3

párja is. Következésképpen az aszimmetrikus egységben 1,5 molekula van, azaz Z=12. Feltételezhető, hogy ebben az esetben is az illeszkedés javítása okozza a multiplicitást.

Hidrogénhidakkal létrejövő dimer képződés látszik magyarázni az antivirális hatású (E)-5-brómvinil-2-deoxiuridin [10] molekula multiplicitását (tércsoport $P2_1$, Z=4). Ugyanis a monomerek (K4) közötti konformációkülönbség elhanyagolható, továbbá homokirális kristályrácsokban dimer szinte csak szimmetriafüggetlen molekulák között tud kialakulni.

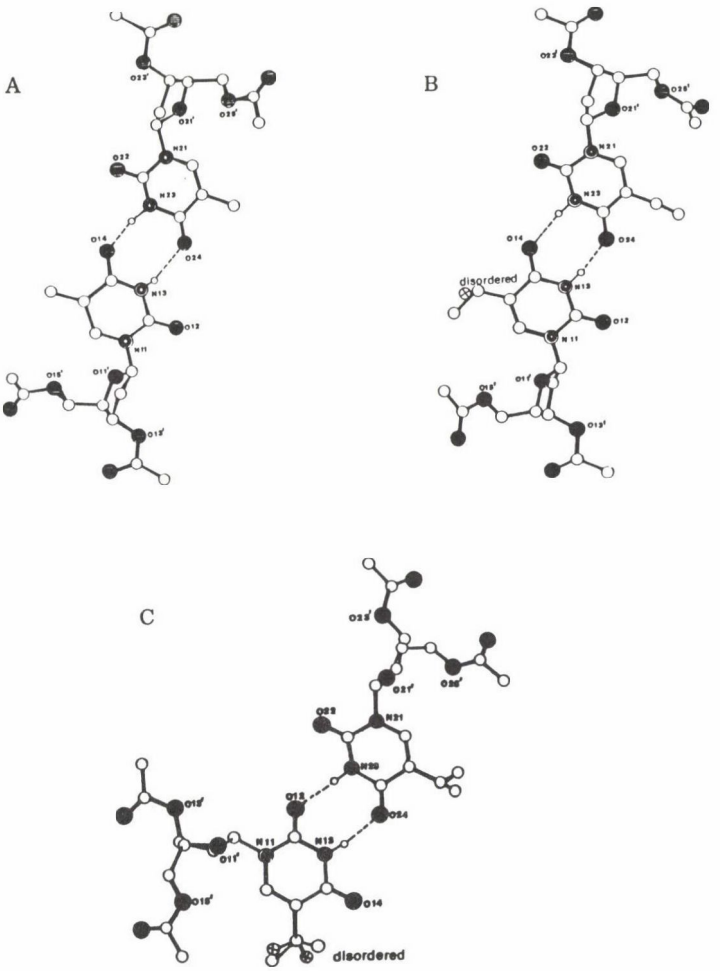


K4

Ezt az állítást erősíti három homokirális kristályrácsú 5-alkil-2'--deoxiuridin-3',5'-diacetil származék (R=metil, etil és izopropil) ugyancsak dimer formán keresztül megvalósuló molekula-multiplicitása [11] is. A terminális acetilcsoportok csak a pirimidinbázisok NH...O hidrogénhídpáron keresztüli önpárosodását engedik meg, de ez ismét csak két szimmetriafüggetlen monomer között jön létre. A monomerek konformációja egyik kristályszerkezetben sem különbözik alapvetően. Érdekes viszont, hogy a pszeudo-kétfogású tengellyel létrejövő Crick - Watson típusú önpárosodás [12] (R=metil, etil) a $P2_1$ tércsoportban realizálódik, míg a Hoogsteen típusú önpárosodás (R=izopropil) alkotta félhold alakú dimer a $P2_12_12_1$ tércsoporttal tud megfelelő szoros illeszkedést létrehozni (2. ábra). A B és C dimer egyik monomerében az 5-alkil csoportok konformációs rendezetlenséget is mutatnak.

Rezolvált királis molekulák szimmetriakontrollált "hidrogénhidak" általi dimerizációja csak kétfogású tengellyel valósulhat meg, amelyhez társulnia kell legalább egy párhuzamos vagy merőleges csavar (helikális) tengelynek. E feltételt kielégítő legegyszerűbb tércsoportok a monoklin C2 (No. 5) vagy a rombos $P2_12_12$ (No. 18). Ezek kialakulása (bár ezek a tércsoportok nem ritkák) meglehetősen esetleges. Valódi, kovalens kapcsolatú dimerek esetében gyakrabban találkozunk ilyen tércsoportokkal.
Példaként egy új dioxopiperazin származékot [13] említünk, mely Z=4 (az aszimmetrikus egység $\frac{1}{2}$ molekulát tartalmaz) mellett a $C222_1$ (No. 20)

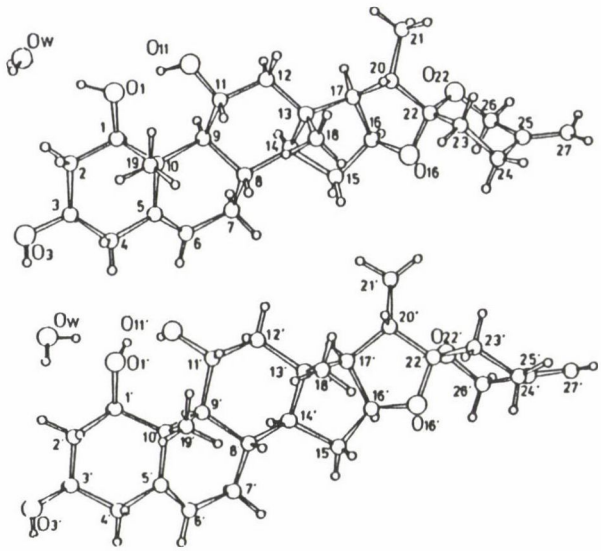
tércsoportban kristályosodik.



2. ábra. A 3',5'-diacetil-5-alkil-(R=metil(A) etil(B) és izopropil(C))-2'-deoxiuridin NH...O hidrogénhídpár kapcsolta dimerjei

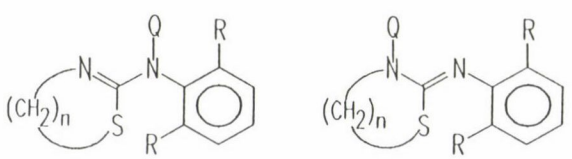
Az eddigi példákkal ellentétben a konformációs egyensúly kristályrácsbeli fennmaradásának tekinthető a homokirális kristályrácsú spirosta-5,25(27)-dien-1β,3β,11α-triol monohidrát [14] molekulamultiplicitása. Az optimális rácsilleszkedésben a kristályvíz működik közre. Ezt bizonyítandó választottuk ezt a heteromolekuláris hidrátot példaként. A szimmetriafüggetlen molekulák flexibilis Δ^5-B gyűrűje egyik esetben 8β-9α félszék (A), másik esetben pedig 8β-boríték (B). Ezzel párhuzamosan

kisebb konformációs különbséget mutatnak a C(22) spiroatommal kapcsolódó E gyűrűk is (3. ábra).



3. ábra

Ugyancsak konformációs egyensúly okozta molekulamultiplicitással találkozunk számos heterokirális kristályrácsú 2-aril(amino)imino-tiazolidin (n=2) és analóg 2-aril(amino)imino-tiazin (n=3) származék (K5)

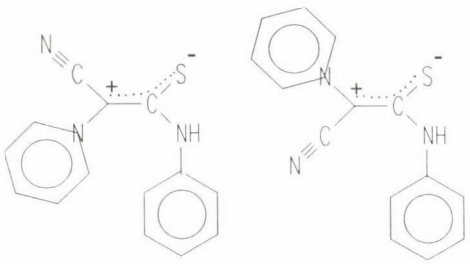


K5

aszimmetrikus egységében [15-18]. A heterogyűrű sp^2-hibridállapotú C(2) hídfőatomja a hozzákapcsolódó kénatommal mind az öttagú tiazolidin, mind a hattagú tiazingyűrűben biztosítja a flexibilitást. A vetődött gyűrűk eltérő, félszék, illetve boríték (vagy szófa) konformációját a nagytérigényű kénatom által gátolt pszeudorotáció egyaránt rögzíti. Így a folyadékfázisban kialakuló konformációs egyensúly a kristályrácsban is fennmarad.

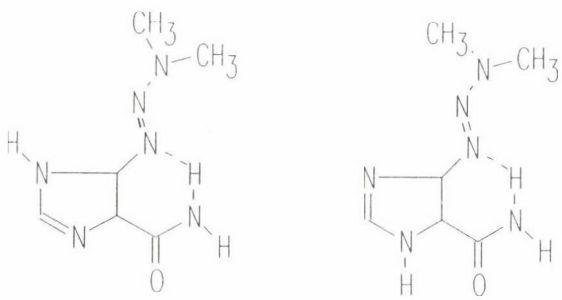
Az optimális szoros illeszkedést biztosító, illetve a permanens konformációs egyensúlyokból eredő molekulamultiplicitás mellett az aszim-

metrikus egységben molekulatársulást okozhat még geometriai izomerek, illetve tautomerek együttes jelenléte is. Az előbbire például szolgál az



K6

1-(2-amino-1-ciano-2-tio-etilén) piridinium ilid [19] E- és Z-izomerjének egyensúlya (K6) ugyancsak $P2_1/n$ tércsoport (Z=8) kialakulása mellett. Tautomeregyensúly okozta multiplicitás eseteként említhetjük a Freeman és Hutchinson [20] által közölt 5-(3,3-dimetil-1-triazenil)-imidazol-4--karboxamidot (K7) (tércsoport: $P2_1/n$, Z=8).



K7

Összefoglalva megállapítható, hogy a szolvátok (hidrátok) és zárványkomplexek rendkívül változatos társulásai mellett homomolekuláris (ön)társulások oka lehet

a) az optimális szoros illeszkedésre való törekvés;

b) rezolvált enantiomerek hidrogénhíd-kapcsolatok okozta dimerizációja;

c) stabil konformációs egyensúlyok kialakulása;

valamint ritkábban:

d) geometriai izomerek együttes jelenléte;

e) tautomerek együttes jelenléte.

Az eddig bemutatott, az aszimmetrikus egységben kialakuló különböző típusú molekulatársulásokat, egy kivételével a 2-es *multiplicitás* jelle-

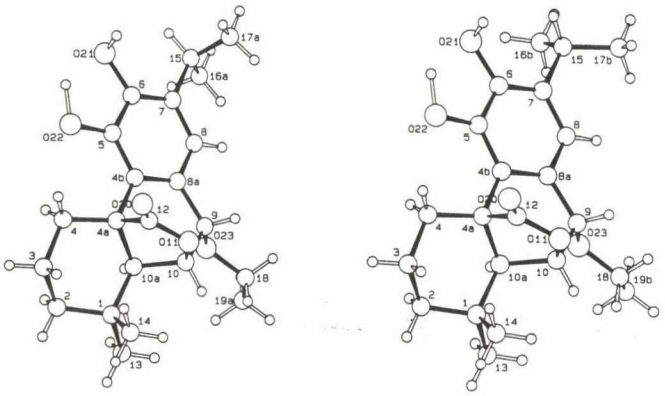
mezte. Tautoméria, de különösen geometriai izoméria esetén ez triviális. Konformációs egyensúlyok esetében kettőnél több konformer is elképzelhető, ha ezek relatív mennyisége azonos. Közismert a homokirális kristályrácsú koleszterin [21] és a koleszterin monohidrát [22] triklin P1 (No. 1) tércsoportban kialakuló 8-as multiplicitása. Ez azt jelenti, hogy közel azonos konformációjú merev szteránvázon a C_8H_{17}-oldallánc egyenlő valószínűséggel nyolcféle különböző konformációt mutat. Azonban mindkét szerkezetben a molekulák között nem krisztallográfiai szimmetriák [4] ismerhetők fel, jelezve egyfajta rendezettségre való törekvést.

Rendezetlenség által létrehozott társulások (konformációs és konfigurációs rendezetlenség)

Spektroszkópiai vizsgálatokból tudott, hogy számos szerves molekula konformációs egyensúlyában egyik vagy másik konformer az uralkodó. Ilyen esetekben az uralkodó forma alkotta szimmetriakontrollált társulásban a kisebb mennyiségben jelenlevő másod-, esetleg harmadrangú konformerek véletlenszerű eloszlásban részben elfoglalják az elsődleges konformer krisztallográfiai szimmetriák által meghatározott helyét, létrehozva ezzel a konformációs rendezetlenséget. A röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározások viszonylagos érzéketlensége néhány % mellék-konformer jelenlétét kimutatni nem képes. Ilyenkor a konformációs különbséget mutató molekularészen (szubsztituensen) megnövekedő hőmozgás-tényezők utalnak a rendezetlenségre.

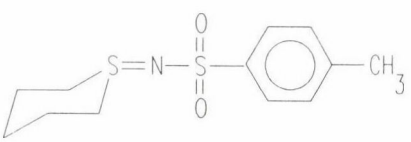
Az alábbiakban a konformációs rendezetlenség egyszerűbb, majd bonyolultabb eseteit mutatjuk be.

A konformációs rendezetlenség iskolapéldájának tekinthető a *Salvia officinalis*ból izolált rosmanol-9-etiléter [23]. A homokirális rácsban, $P2_12_12_1$ tércsoporttal kristályosodó molekula (4. ábra) 7-izopropil és 9-etoxi csoportja a szimmetriakontrollált pozíció(k)ban lévő 10,4α-epoxi--metano-fenantrén-12-on vázhoz képest különböző statisztikus valószínűséggel két-két térállást (konformációt) mutat. Az etoxicsoport terminális metilcsoportja 50-50%-os valószínűséggel vesz fel eltérő pozíciót, míg a nagy térigényű izopropil-csoport 67-33% arányban mutat különböző térállást. Ez összesen négy különböző konformációt jelent. Két konformer 33,5% , míg kettő 16,5% valószínűséggel foglalja el a $P2_12_12_1$ tércsoport négy szimmetriaekvivalens pozíciójának bármelyikét.



4. ábra. A rosmanol-9 etiléter két konformere (A C(16), C(17) és C(19) atomok pozicionális rendezetlenségéből eredő négy konformer közül az a-a, illetve b-b kombinációk kerülnek bemutatásra.)

A rosmanol-9-etiléter egy homokirális rácsban kristályosodott diasztereomer, tehát a konformációs rendezetlenség csak egy enantiomerre érvényes. A következő példa egy heterokirális kristályrácsban mutatja be a konformációs rendezetlenséget, hangsúlyozva, hogy a heterokirális rácsot már eleve csak konformációjukban különböző ún. *pszeudo*enantiomerek alkotják. A tián-1-(p-totilszulfonil)imid (K8) tiáncsoportja 64%-36% valószínűséggel az

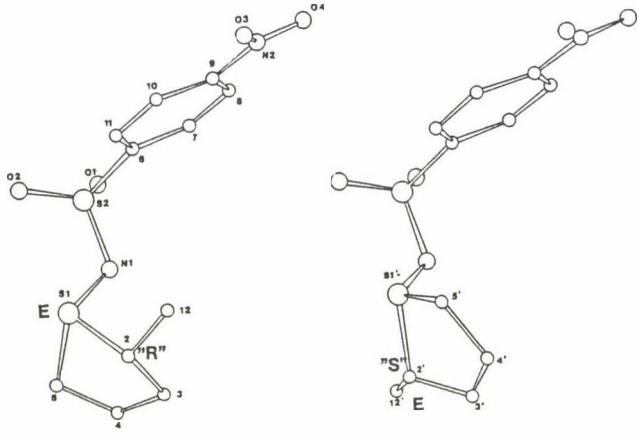


K8

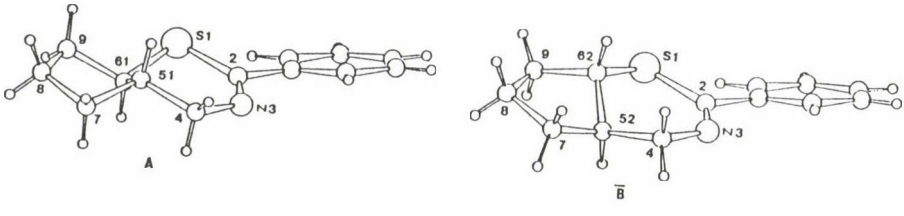
S(1)-N kötés körüli rotációban mérhető 21° különbséggel két konformációban létezik [24]. Ez a 2:1 arány azonban mindkét *pszeudo*enantiomerre egyformán érvényes. A $P2_1/n$ tércsoport négy szimmetria-ekvivalens pozíciójából 2-2 azonos pszeudoenantiomernek ad helyet, ezen belül 2:1 arányú valószínűséggel vagy az egyik, vagy a másik konformer foglalja el a pozíciókat.

Az előbbi ciklikus szulfiliminnel rokon *cis*-2-metiltiolán-1-(p-nitro-fenil-szulfonil)imid [25] esetében a konformációs rendezetlenséghez

konfigurációs rendezetlenség is társul. Ez esetben a valóban heterokirális kristályrács a $P2_1/n$ tércsoport négy szimmetria-ekvivalens pozíciójában felváltva 75%, illetve 25% valószínűséggel mind konformációjában, mind konfigurációjában különböző molekulák ülnek (5. ábra). A négy N-p-nitrobenzolszulfonil csoport közül az x,y,z és az $\frac{1}{2}$-x,$\frac{1}{2}$+y,$\frac{1}{2}$-z pozícióban ülők relatív konfigurációja azonos. Ezekhez kapcsolódó cis-2-metiltiolán csoport 75% valószínűséggel olyan boríték alakú, melynek hajtókáján a kénatom ül. A maradék 25%-ban az S(1)-N kötés körüli 20°-os elfordulás mellett a boríték hajtókáján a C(2) atom ül, továbbá enantiomerpárja is a 75%-ban jelenlévőnek. Ezt az jelzi, hogy az endociklikus torziós szögek előjelet váltanak. Az 1-x,1-y,1-z és az $\frac{1}{2}$+x,$\frac{1}{2}$-y,$\frac{1}{2}$+z pozíciót viszont ennek a párosításnak az inverzei foglalják el.



5. ábra. A cis-2-metiltiolán-1-(p-nitrofenil-szulfonil)imid ugyanazon rácspozícióban felváltva ülő, az N-2-metiltiolán gyűrű konformációjában és konfigurációjában egyaránt különböző molekulái

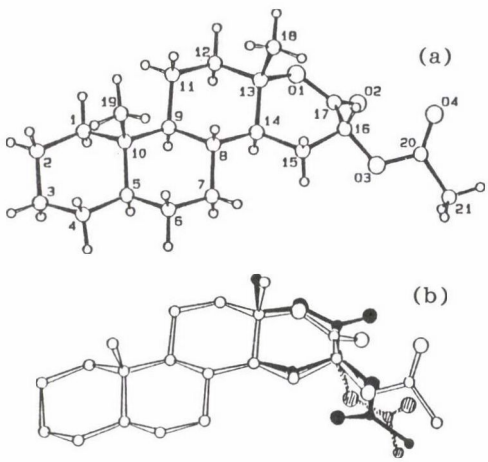


6. ábra. Az A és a $\overline{B}$ konformerek perspektivikus rajza, mely mutatja a C(5) és C(6) atomok és a hozzájuk tartozó hidrogének pozicionális rendezetlenségét. A C(51)-C(61) és a C(52)-C(62) atompárok konformációs és konfigurációs rendezetlenséget is mutatnak

Hasonló pozicionális rendezetlenséget találunk még a transz-5,6-trimetilén-5,6-dihidro-2-fenil-[4H]-1,3-triazin [26] triklin $P\bar{1}$ tércsoportban felépülő heterokirális kristályrácsában. Az A molekula ciklopentán gyűrűje 67%-ban félszék, a B molekulában pedig (33%) boríték alakú. Ezen túlmenően a gyűrű-anellációban ülő C(5) és C(6) atomok konfigurációja ellentétes (6.ábra). Természetesen az inverz 1-x,1-y,1-z koordinátájú pozícióban ugyanilyen arányban a tükörképi párok helyezkednek el.

B és C típusú társulások együttes kialakulása

Nem szigorúan kristálytani szimmetriák által kontrollált molekulatársulás egyidejűleg módot nyújthat rendezetlenség kialakulására is.

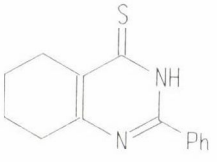


7. ábra. (a). A szimmetriakontrollált pozíciójú **A** konformer perspektivikus rajza a hidrogénatomokkal
(b). Az **A** és a konformációs rendezetlenséget mutató B_1 és B_2 molekula vázának szuperpozíciója, jelezve a laktongyűrűben és az oldalláncban észlelt konformációs különbségeket

A 16-α-acetoxi-13,17-szeko-5α-androsztán-13ξ-hidroxi-17-karbonsav lakton [27] homokirális rácsban (tércsoport C2) úgy kristályosodik, hogy két molekula van az aszimmetrikus egységben (Z=8). A négy darab **A** molekula (7. ábra) rendezett. A tőlük kristálytani szimmetriában független négy **B** molekula azonban konformációs rendezetlenséget mutat. Ezeket a pozíciókat

50-50% valószínűséggel két, a laktongyűrű pszeudorotációjában (~ $^3S_2$ és ^3E) és az acetoxi csoport térállásában (pszeudoekvatoriális és pszeudoaxiális) különböző konformer foglalja el. A három konformer aránya kettes multiplicitás mellett A:B1:B2 = 0,5:0,25:0,25.

Még bonyolultabb a csomagolási motívum a 2-fenil-5,6-tetrametilén--pirimidin-4(3H)-tion metanolból (K9) kristályosított monoklin módosulatában [28]. Az aszimmetrikus egységben ismét két molekula van, azonban a 4-4 molekulahelyzetet két konformer két különböző arányban foglalja el.



K9

Az egyik konformerben a ciklohexéngyűrű $_8H^9$ félszék, a másikban pedig ^8E-boríték alakú. Az *a* pozícióban 50-50% a megoszlásuk, míg a *b* helyzetben 75%-ban a boríték-alak az uralkodó forma. Kettes molekulamultiplicitás mellett az egész szerkezetben 63%-37% arányban a borítékforma az uralkodó. Tovább bonyolítja a rendezetlenséget, hogy hidrogénhídpárok közreműködésével a $P2_1/c$ tércsoport szimmetriacentrumai körül dimerek képződnek. Ez azt jelenti, hogy a rendezetlenség a dimerekben is megjelenik. A bonyolult rendezetlenség a vizsgált kristály minőségére is kedvezőtlenül hatott, s ebből eredően a konformációs egyensúly finomítása nehézségekbe ütközött. Megkísérelve különböző oldószerekből jobb kristályok előállítását, az etanolból nyertek minősége és nagysága megfelelőnek látszott. E kristályok azonban már nem monoklin, hanem triklin (tércsoport $P\bar{1}$) rendszerűek voltak. Kitűnt, hogy az új polimorfban megszűnt a kristálytani szimmetriáktól független molekulák társulása, de megmaradt a konformációs rendezetlenség. Az uralkodó konformer (67%) most azonban a félszék alakú ciklohexén gyűrűs molekula.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy e molekula két (monoklin és triklin) kristályformája egyidejűleg mutatja a konformációs rendezetlenség három különböző formáját, továbbá a nem szigorúan szimmetriakontrollált molekulamultiplicitást a monoklin rácsban, valamint az oldószertől függő konformációs polimorfiát és egyensúlyi konformer arányt. E példa révén egyben eljutunk a konformációs polimorfiához.

Polimorfia

A molekulatársulások típusainak eddigi osztályozása mindig egy-egy kristály szerkezetén belüli motívumokra vonatkozott. Nem vizsgáltuk azt, hogy milyen következményekkel jár, ha egy molekula eltérő finomszerkezeti formái (konformáció, tautoméria, geometriai izoméria stb.) már nem egy kristályrácson belül, hanem megkülönböztethető fizikai tulajdonságokat is mutató, önálló kristályformákban (dimorfok/polimorfok) jelentkeznek.

Amint arra már korábban utaltunk, a kristályosítás körülményeitől függően egy-egy anyagnak számos olvadáspontjában, oldódásában, kristályrendszerében különböző módosulata létezhet egymás mellett, amelyek rendszerint egymásba reverzíbilisen átalakíthatók. Ismeretesek azonban olyan dimorf rendszerek, ahol az átalakulás irreverzíbilis, sőt az egyik módosulat megjelenése a másik további előállítását gátolja, esetenként véglegesen kizárja [29].

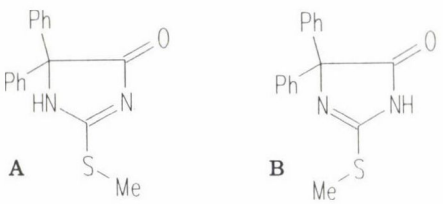
Követve az eddigi gyakorlatot, az összegyűjtött saját tapasztalataink példaszerű bemutatásával kívánjuk a polimorfia fontosabb típusait jellemezni.

A szerves molekulák között észlelt polimorfia leggyakoribb formája a *konformációs polimorfia*. Jelentősége a szerves molekulák fizikai, farmakológiai stb. tulajdonságainak módosításában óriási. Irodalmának felvázolását meg sem kísérelhetjük, csupán Haleblian [30] és Bernstein [2] összefoglaló dolgozatára hivatkozunk.

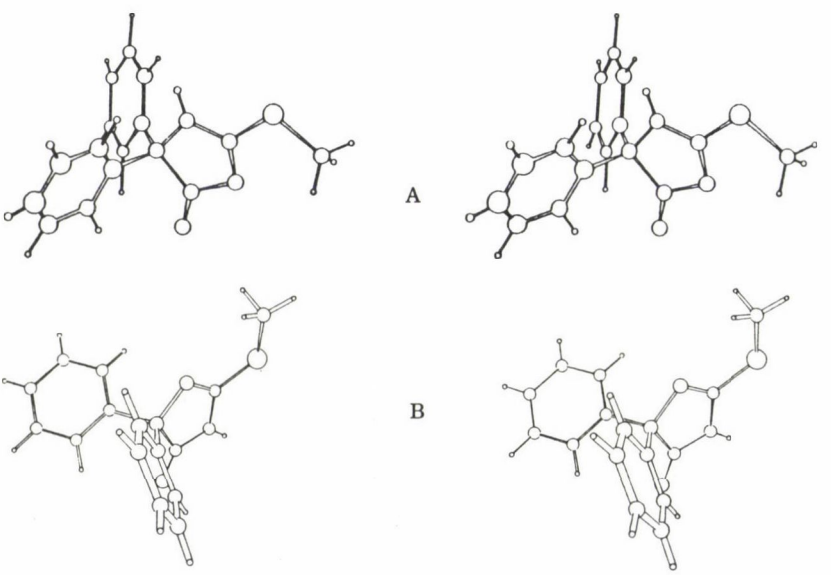
A polimorfia különleges eseteként először egy, az elektronszerkezetükben különböző dezmotróp párt ismertetünk (K10). A S-metil-5,5--difenil-2-tiohidantoin (8. ábra) imidazol gyűrűjében a proton helyzetétől függően az endociklus C=N kettőskötés az oxocsoporttal vagy konjugált, vagy pedig attól izolált helyzetben van [31]. Az ily módon definiált tautomer pár szilárdfázisban elkülöníthető (dezmotrópia). A konjugált C=N–C=O kötést tartalmazó tautomer etanol vagy etanol-piridin keverékéből $Z=4$ mellett a rombos Pnam tércsoportban kristályosodik, ami azt jelenti, hogy itt a molekula C_s szimmetriája egybeesik a tércsoport tükörsíkjával, tehát a kristályrács akirális. A molekulákat a rövid *b* (6,024(5)Å) tengely irányában transzláció révén végtelen NH...O hidrogénhídlánc köti össze.

A másik szilárd fázisban is létező tautomer (dezmotróp) kloroformból vagy könnyű petróleumból a monoklin C2/c tércsoportban kristályosodik,

Z=8. Ez esetben a proton a karbonilcsoport melletti nitrogénen ül, következésképpen a heterokirális kristályrács tükörképi viszonyban lévő molekulái között szimmetriacentrum körül NH...O hidrogénhídpáron keresztül dimer formálódik. Ezek a dezmotrópok évekig eltartható stabilis kristályok, ha azonban feloldjuk őket, az oldószertől függő tautomeregyensúly alakul ki. A tércsoport és a mólszám viszonyából következik, hogy a vizsgált



K10

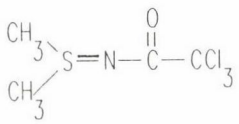


8. ábra Az annuláris dezmotróp pár szerkezeti képlete. A: konjugált, B: izolált kettős kötéspárral képződő tautomer a kristály szerkezetmeghatározásából nyert sztereo ábrájukkal

tautomerek mind a monoklin, mind a rombos rácsban szigorúan kristálytani szimmetriák által kontrollált molekulatársulást hoznak létre. Mivel a protonvándorlást az S-metil csoport konformációváltozása is követi, lényegében egy elektronikusan indukált konformációs polimorfiával állunk szemben.

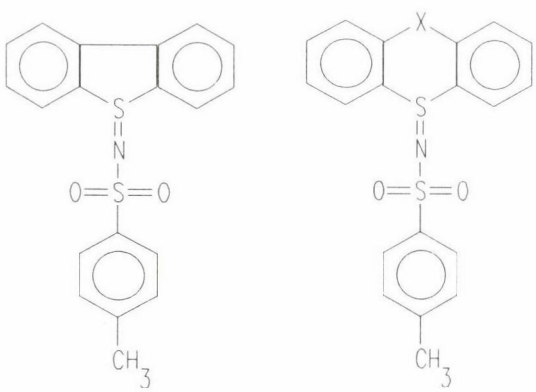
A konformációs polimorfia határesetének tekinthetjük a már Pasteur

által is - 1848-ban - észlelt, kristályosodás során bekövetkező (disszimmetriához vezető) spontán rezolválódást mindazon esetben, ha a racémeket nem valódi kiralitás kapcsolja össze. A csak konformációs kiralitást mutató $P2_1/c$ tércsoportú heterokirális kristályrács helyett N-acil szulfilimin kristályok [32] közül az



K11

S,S-dimetil-N-triklóracetil szulfilimin (K11) meglepetésszerűen a spontán rezolválódást jelző $P2_12_12_1$ tércsoporttal homokirális rácsban kristályosodott [33]. Ilyen esetben egyenlő mennyiségben képződnek optikai vizsgálattal elkülöníthető konformációs kiralitású molekulák enantiomorf kristálykái (konglomerátumai).



K12

$P2_1$ X=O $P2_1/c$

X=S $P2_12_12_1$

A maximális térkitöltésre való törekvés Mason [34] szerint nem kedvez a spontán rezolválódásnak. Jacques és munkatársaira [35] hivatkozva közli, hogy tíz Beilstein kötetet átnézve 95% megbízhatósággal spontán rezol-

válódással neutrális racémekből csak 6,3 ± 1,3%-ban képződik homokirális kristályrács. Ezért figyelemre méltó, hogy további spontán rezolválódást észleltünk [36] három ugyancsak konformációs kiralitású ciklikus szulfilimin (K12) közül kettőnél. Ezek tércsoportja $P2_1$ és $P2_12_12_1$.

Ha nincs valódi molekulakiralitás, úgy az ily módon rezolválódott "tükörképi párok" enantiomorf kristályait *optikai polimorfoknak* tekinthetjük. *Abszolút* konformációjuk az anomális diszperzió felhasználásával (különösen nehézatomok jelenlétében) kristályonként meghatározható.

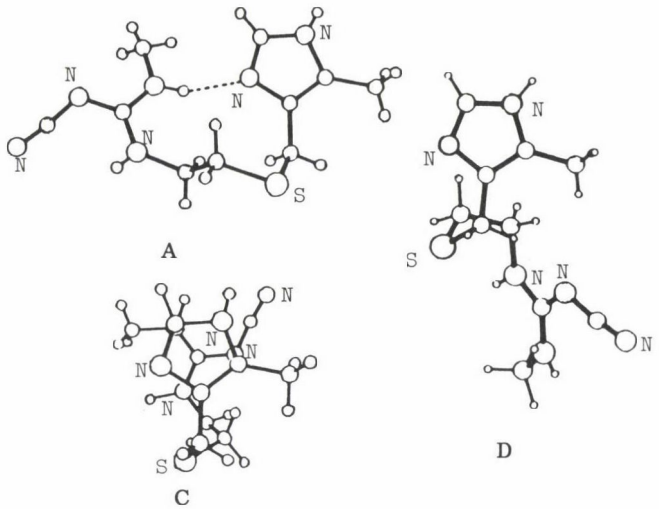
Konformációs polimorfia

A konformációs polimorfia iskolapéldájaként említhetjük a hisztamin H_2-receptor antagonistaként közismert cimetidint és a továbbfejlesztésével előállított famotidint. A cimetidin, N-ciano-N'-metil-N"-(2-{[(5-metil-1H--imidazol-4-il)metil]tio}etil)guanidin, SKF Szabadalma [37] három módosulatot említ. Az A módosulatának szerkezetét (tércsoport $P2_1/c$, Z=4) 1978-ban közölték Hädicke és munkatársai [38]. Monohidrátjának szerkezetét [tércsoport Cc (No. 9), Z=4] Kojic-Prodic és munkatársai [39] írták le 1980-ban. A közleményükben négy módosulatot említenek, de nem azonosítják azokat az SKF Szabadalomban említettekkel.

Az ugyancsak monoklin $P2_1/c$ tércsoporttal (Z=4) kristályosodó D módosulat kristályszerkezetét egymástól függetlenül Shibata és munkatársai [40], valamint Párkányi és munkatársai [41] közölték. Figyelemre méltó a két független szerkezetmeghatározás igen jó egyezése. A polikristályos B módosulatról továbbra is csak spektroszkópiai, illetve pordiffrakciós felvételek alapján számolnak be az említett japán szerzők. A C módosulatról viszont teljes szerkezetmeghatározás alapján kimutatják, hogy azonos a Kojic-Prodic és munkatársai által meghatározott cimetidin monohidrát szerkezetével (9. ábra).

A gazdag, de ellentmondásos irodalmat 1985-ben Hegedűs és Görög [42] megpróbálja tisztázni, rámutatva, hogy a C módosulat alatt esetenként a cimetidin monohidrátot írják le, esetenként pedig egy anhidrátot említenek. Hegedűs és Görög szerint a cimetidinnek öt ismert és két nem karakterizált módosulata van. Kísérletet tesznek az anhidro és monohidrát formák elkülönítésére.

A szakirodalom a cimetidin C fázisához hasonló, már nem homomolekuláris szolvátokat, illetve hidrátokat megkülönböztetésül pszeudopolimorfoknak



9. ábra A cimetidin A, C és D fázisának konformerje

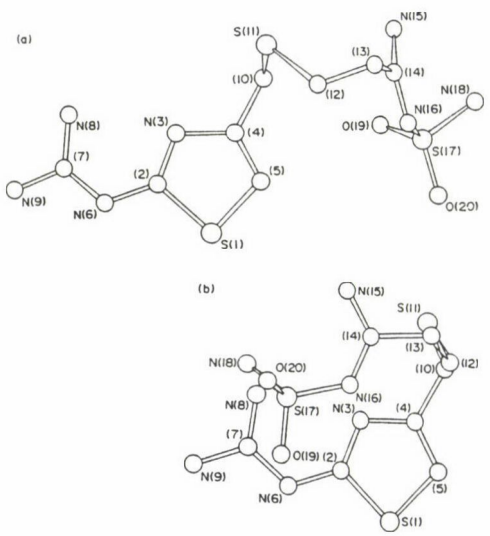
[43] nevezi. Összhangban Hegedűs és Görög megfigyeléseivel (azaz több monohidrát fázis létezése valószínűsíthető) az ilyen sztöchiometrikus molekulavegyületek [44] is mutatnak valódi polimorfiát. Ilyen például a fluocortolon etanol szolvátjának [43] és a szukcinil szulfatiazol hidrátjának [45] di-, illetve polimorfiája. Természetesen, amint ezt Haleblian [30] már 1975-ben felismeri és hangsúlyozza, konformációs polimorfok és pszeudopolimorfjaik együttes létezése, majd tényleges elkülönítése megfelelő fizikai, illetve kémiai módszerekkel csak *egykristályaik röntgendiffrakciós* szerkezetmeghatározásával bizonyítható.* Így derült ki az említett független szerkezetmeghatározásokból [39-41], hogy a japánok C fázisa a már leírt cimetidin monohidrát, míg a D fázisa azonos a Richter Gedeon Rt. (Budapest) által üzemi méretekben termelt Z fázissal.

A cimetidinhez hasonlóan kiváló gyomorfekély-ellenes hatású, a flexibilis centrális $-CH_2-S-(CH_2)_2$ tioéterlánc környezetében az előbbivel azonos famotidin [3-{2(diaminometilénamino)-1,3-tiazol-4-il)metiltio}-

* Az elkerülhetetlen néhány %-os keresztszennyezettséget viszont infravörös spektroszkópiával lehet kimutatni. Ipari méretekben történő kiválasztott polimorf termelése - a tiszta polimorfok diffrakciós képe alapján - leghatásosabban röntgen pordiffrakciós technikával ellenőrizhető.

-N^2-szulfamoilpropionamidin] polimorfiájának 1986-1989 közötti versenyfutásszerű kristályszerkezet-vizsgálatai tisztázták, hogy egyelőre csak két stabil módosulat létezik (10. ábra).

A famotidin mindkét monoklin módosulatát (tércsoport azonosan $P2_1/c$, Z=4) elsőként a X. Európai Krisztallográfiai Konfrencián (Wroclaw, 1986) Kálmán és munkatársai ismertették, bár a Konferencia Abstractban [46] még csak az alacsonyabb olvadáspontú B fázis szerkezeti adatai szerepelnek. A spektroszkópiai és egyéb fizikai vizsgálatokkal kiegészített teljes polimorfiavizsgálat azonban csak 1989-ben került közlésre [47]. Időközben először a B fázist japán [48], majd szinte ugyanakkor az A módosulatot jugoszláv [49] és mindkettőt egyszerre spanyol [50] kutatók írták le. Bár mindkét famotidin fázis azonos monoklin $P2_1/c$ tércsoporttal szigorúan szimmetriakontrollált heterokirális rácsban kristályosodik, konformációjuk - a 9. ábrán bemutatott cimetidin A,C és D polimorfok egymáshoz viszonyított konformációs különbségeihez hasonlóan - nagyfokú eltérést mutat (10. ábra) elsősorban a $-(CH_2)-S-(CH_2)_2-$ tioéter csoport kötései körüli, gyakorlatilag alig korlátozott elfordulások következtében (1. táblázat).

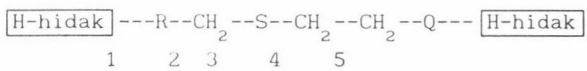


10. ábra. A famotidin A (a) és B (b) fázisában felvett konformációja

1. táblázat. A cimetidin A, C és D polimorfjaiban és a famotidin A és B fázisaiban kialakuló molekulakonformációk egybevetése a releváns torziós szögek (°) alapján.

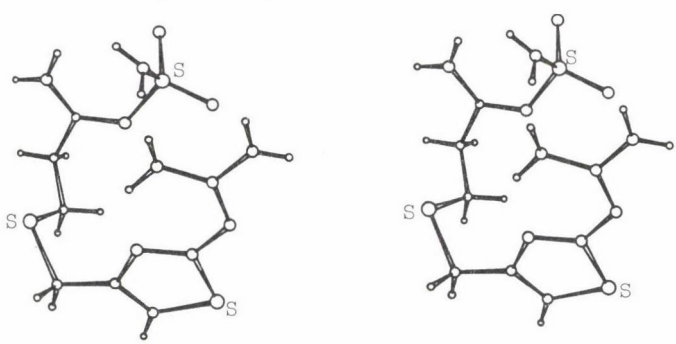
	C_A	C_D	C_C	F_B	F_A
1	70	49	76	57	79
2	-62	45	60	63	74
3	-63	70	-137	-171	90
4	176	60	68	68	-69
5	-91	-110	76	51	-77

A cimetidinre és famotidinre egyaránt alkalmazható általános formula szerint számozott torziós szögek (1-5)



K13

egybevetése a polimorfok konformációjának szembetűnő különbsége mellett jelzi, hogy a famotidin kinetikusan preferált B fázisának konformációja (11. ábra) igen hasonló a cimetidin C fázisában észlelt ugyancsak *hajtűszerű* alakzathoz (11. ábra).



11. ábra. A famotidin B konformerének sztereodiagramja

A japán szerzők véleményével [40] egyezően 1986-ban leírtuk [46], hogy e sajátos hajtűkonformáció feltehetően a receptornál kedvezményezett forma. E feltételezés egyelőre nem igazolható. Azt azonban bizonyítja, hogy rokon vegyületek polimorfiájának vizsgálata és azokban mutatkozó hasonlóságok közelebb visznek bennünket biológiai viselkedésük megértéséhez.

Az 1. táblázathoz megadott általános formulában (K13) R a cimetidin szubsztituált imidazol, illetve a famotidin tiazolidin gyűrűjét jelzi, míg

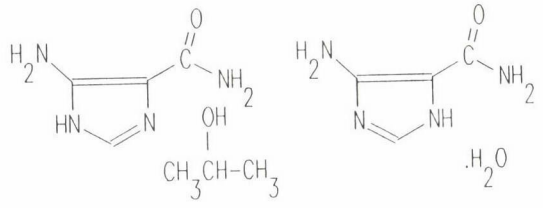
Q a közös tioéter láncot lezáró másik funkciós csoport, melyek többszörös donor, illetve akceptorként fázisonként változó, bonyolult hidrogénhíd-hálózatot hoznak létre. Hasonló a helyzet a hidrogénhidakkal felépülő polimorfok százainál. A hidrogénhíd-hálózatok felépülése függvénye a felvett konformációnak, de jelentős mértékben befolyásolják is azt. A molekulamechanikai számításokkal megállapítható, hogy a belső rotációk számától, azok szabadsági fokától stb. függő intramolekuláris erőhatások eredőjeképpen kialakuló energiaminimumok nem szükségszerűen esnek egybe a hidrogénhidak formálódásában generált rácserők megkívánta energiaminimumokkal. Ha az intramolekuláris erők *kompetitívek* a hidrogénhíd-formálódások rácserőivel, akkor a kristályosítás körülményeitől függően nagyszámú polimorf várható.

Ha viszont erős közöttük a *kooperáció*, akkor egy legmélyebb energiaminimum elérésével kicsi a valószínűsége annak, hogy a kristályosítás során olyan feltételek alakuljanak ki, amelyek akár egy lokális energiaminimumba víve a rendszert létrehozzanak egy metastabil második fázist. Amennyiben mégis létrehozunk ilyen feltételeket, a kapott fázis stabilitása kicsi. Haleblian [30] nem publikált eredményekre hivatkozva megemlíti, hogy a metilprednizolon két polimorfja közül az egyik stabilis, míg a másik hőmérséklet, nedvesség stb. hatására könnyen szétesik.

Mindezekből következik a polimorfok hidrogénhídjaiban jelentkező karakterisztikus eltérések, illetve jellemző azonosságok vizsgálatának fontossága. Kulesova és Zorkij [51] a továbbfejlesztett gráfelméletet hidrogénhíd-rendszerekre alkalmazva a hidrogénhidakkal kapcsolt polimorfok esetében megállapítják, hogy az esetek felében mindkét polimorf azonos "gráfkészlettel" bír [52]. A hidrogénhíd-rendszerek gráfok segítségével való leírását Etter [53] és munkatársai [54] fejlesztették tovább. Említésre méltó az imino-diecetsav trimorfjaiban kialakuló hidrogénhíd-hálózatok gráfszettel történt dekódolása [55], továbbá az L-glutaminsav polimorfiájának vizsgálata [56].

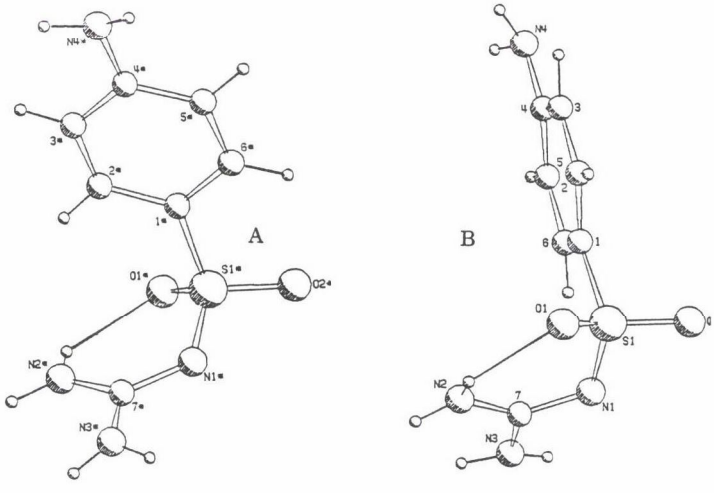
További részletesebb elemzést igényelne a polimorfia és a pszeudopolimorfia viszonya, ez azonban óhatatlanul a heteromolekuláris társulások még elágazóbb tárgyalásához vezetne. Nem hagyhatjuk említés nélkül viszont, hogy számos fontos vegyület, gyógyszer, illetve potenciális farmakon stabilis formában gyakran heteromolekuláris szolvát, illetve kristályhidrát, s csak különleges körülmények között állítható elő a homomolekuláris *pszeudo*polimorfjuk. Vizsgálatainkból említésre méltó az

AICA [5(4)-amino-1H-imidazol-4(5)-karboxamid] stabil monohidrátja és 2-propanol szolvátja (K14) és az utóbbi spontán széteséséből képződő anhidrát pszeudopolimorfiája [57]. A két pszeudopolimorfban az AICA molekula konformációváltozás nélkül tautomer viszonyban áll



K14

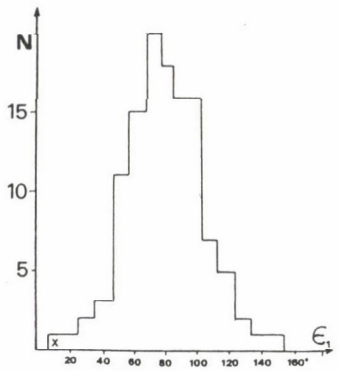
egymással. A tautoméria különböző hidrogénhíd-hálózatot eredményez [58], melyet célszerű lesz a gráfszet alkalmazásával dekódolni. A Haleblian [30] felsorolta tucatnyi szolvát közül a szulfaguanidin monohidrátot említjük [59]. A kristályvíznek a szoros illeszkedésben játszott fontos szerepére utal, hogy a kristályrácsból eltávolítani (azaz az anhidroformát



12. ábra. A szulfaguanidin anhidrátban észlelt két konformer (A,B) perspektivikus rajza

kristályosan kinyerni) csak egy koronaéter segítségével sikerült [60].
A szerkezetmeghatározásból az is kiderült, hogy az anhidroforma aszimmetrikus egysége két eltérő konformert tartalmaz (tércsoport $P2_1/c$, Z=8). Az egyik molekula konformációja megegyezik a monohidrátban észlelttel (12. ábra), a másik azonban a Cambridge Krisztallográfiai Adatbankból 1980-ban

lekérdezhető több mint 120 kristályszerkezetben talált N-szubsztituált arilszulfonamid csoporttól legeltérőbb (x) belső forgást mutatja az S(VI)-C(aril) kötés körül (13. ábra).

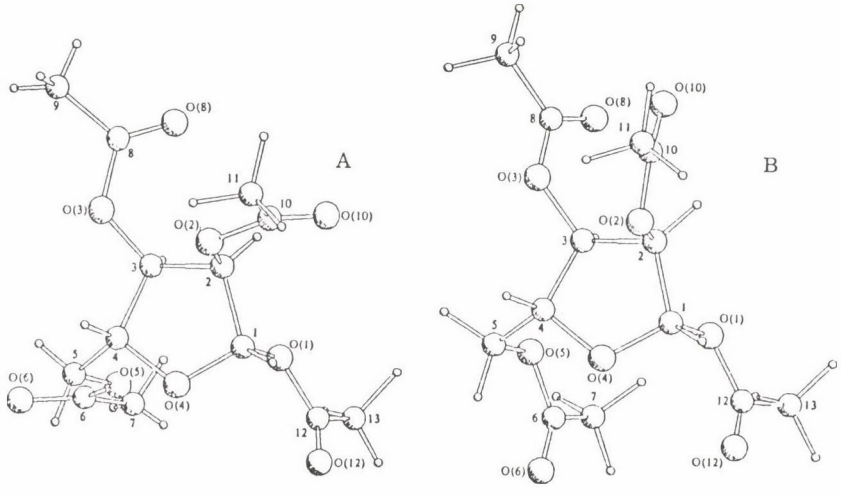


13. ábra. 120 N-S(VI)O_2Ar csoport fenilgyűrűjének legvalószínűbb belső forgását mutató szórás diagram. Az S(VI)-C kötés körüli elfordulások (E_1) mérőszáma az N-S(VI)-C_1-C_2 torziós szög.

A legszorosabb illeszkedésre való törekvésről eddig mondottak alapján ez esetben nemcsak feltételezhetjük, de állíthatjuk, hogy a vízmentes heterokirális rácsban az optimális illeszkedés csak két eltérő konformációjú szulfaguanidin-molekula öntársulásával tud kialakulni. Az új csomagolási motívum kialakulásának pedig a koronaéter volt a *katalizátora*.

Az illeszkedés rácsmeghatározó, illetve közvetlen módosító szerepét az alábbi példával kívánjuk bemutatni. Az 1,2,3,5-tetra-O-acetil-β-ribofuranóz irreverzibilis dimorfiája előállításától kezdve számos meglepetéssel szolgált. A vegyület dimorfizmusát először 1959-ben Zinner [61] említette, amikor azt közvetlen acetilezéssel állította elő a D-ribózból. E fázis lényegesen magasabb olvadáspontú volt (355K), mint az 1947-1948-ban Howard, Lythgoe és Todd [62] valamint Bredereck és Hoepfner [63] előállította kristályoké (Op.: 329-331K). Davoll, Brown és Visser [64] 1952-ben megismételte az előállítást, kristályaik 329-331K fokon olvadtak. A Bredereck és Hoepfner féle előállítás ismétlése viszont 358K olvadáspontú fázist eredményezett. Midőn az alacsonyabb olvadáspontú A fázist szabad levegőn hagyták olyan térben, ahol a magasabb olvadáspontú B fázis is megfordult, a kristályok gyorsan opakká váltak és Op-juk felemelkedett 358K-re. Ezt követően az A fázist már előállítani sem

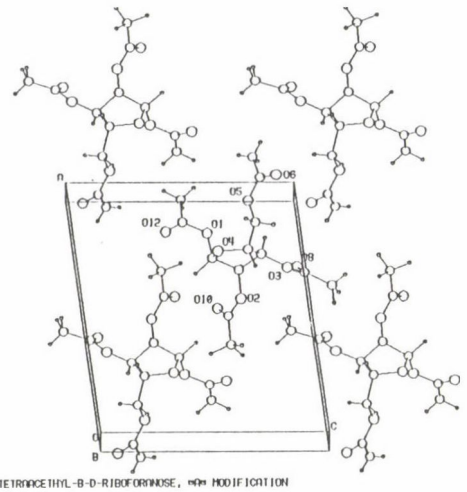
lehetett. Patterson és Groshens [65] 1954-ben, miközben meghatározták a dimorf pár elemi celláját és tércsoportját (A fázis monoklin, tércsoport $P2_1$, Z=2; B fázis rombos, tércsoport $P2_12_12_1$, Z=4), megismételték a korábbi kísérletet azzal a kiegészítéssel, hogy az A fázis B-vel érintkezve robbanásszerű fázisátalakulást szenved. E közlemény után az A fázis eltűnt és a nyugati világban többé nem volt előállítható. James és Stevens [66] és Poppleton [67] csak a rombos B fázis szerkezetét tudták meghatározni egymástól függetlenül (Ausztráliában és az USA-ban). Kovács József (MTA KKKI) 1980-ban vizsgálatai során azt észlelte, hogy az eltűnt



14. ábra. A metastabil A és a stabil B fázisban kialakult molekulakonformációk

monoklin A fázist sikerült előállítania. Kristályai jól fejlettek és áttetszőek voltak. Centiméteres kristályokat is sikerült előállítania, amelyek zárt edényben máig megőrizték habitusukat és áttetszőek maradtak.

A szerkezetmeghatározás kimutatta [68], hogy a homomolekuláris és homokirális monoklinrácsban csak egy molekula van, melynek konformációja nem tér el jelentősen a korábban felderített szerkezetű B fázisban találttól (14. ábra). Bár a két fázis csomagolási állandója (azaz az effektív molekulatérfogat és a molekulára eső aszimmetrikus egység térfogatának hányadosa) jelentősen nem változott (A fázis: 0,695±10; B fázis: 0,685±10) az A fázis csomagolása (15. ábra) nyitottabb konformáció mellett zsúfoltabb, mint a stabilis B fázisban (16. ábra).



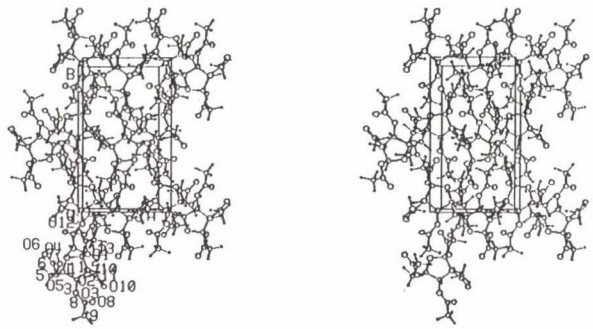
15. ábra. A metastabil monoklin fázis csomagolási diagramja a b tengelyre merőlegesen

Az intermolekuláris atom...atom távolságok elemzéséből kitűnt, hogy a metastabilis A fázisban 3 igen rövid H...H (1,96, 1,98 és 2,12Å) kontaktus alakul ki (17. és 18. ábra). A stabil B fázisban ilyen kontaktusok nincsenek.

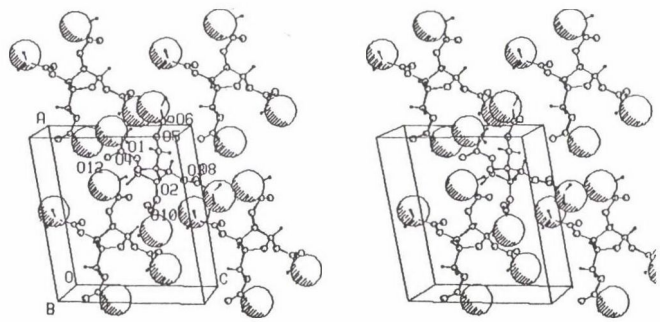
Ha alkalmazzuk Kitajgorodszkij [69] H...H és C...C atom...atom potenciál-görbéit (19. ábra) a röntgendiffrakcióval meghatározott H...H távolságok bizonytalansága ellenére feltételezhetjük, hogy ezeknek a rövid kontaktusoknak a megszüntetésére való törekvés okozza az irreverzíbilis A→B fázisátalakulást. E feltételezés igazolására célszerű lenne neutrondiffrakciós szerkezetmeghatározást is elvégezni. Bár a jelenség különös, nem egyedülálló. Cukrok között elég gyakori, ilyen jelenséget mutat pl. a D-mannitol is [70]. Woodard és McCrone [29] a szakirodalom visszamenőleges áttekintésével figyelemre méltó összefoglalását adja a jelenségnek, mely számos esetben komoly problémát okoz hosszú ideig stabilnak vélt, különböző célokra alkalmazott kristályos fázisok végleges eltűnésével.

Bár a tetraacetil-ribofuranóz is konformációs polimorfiát mutat (14. ábra) az illeszkedés szerepének hangsúlyozott volta miatt a leírt jelenséget célszerű *illeszkedési polimorfiá*nak nevezni.

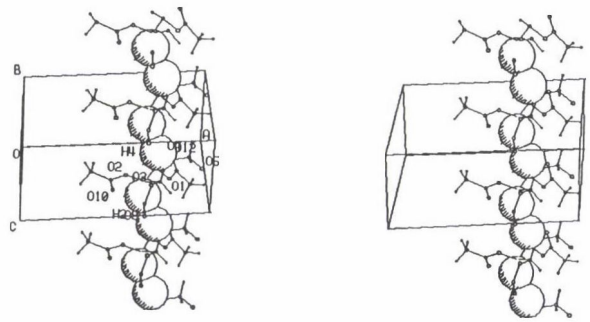
Az értekezés első mondatától ez utolsó példáig a molekulák között megvalósítható *szoros illeszkedés*re való törekvést tekintettük a



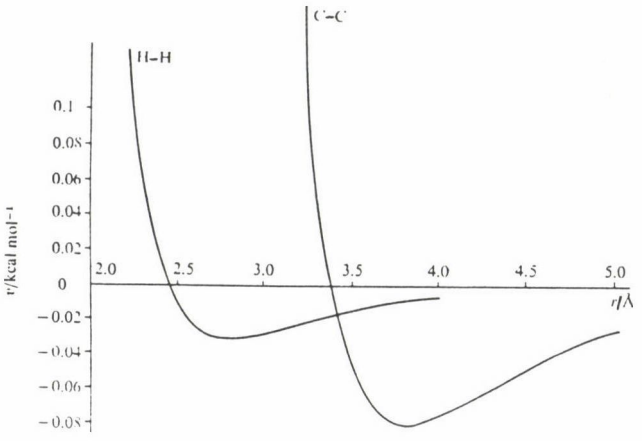
16. ábra A stabilis, magas olvadáspontú (358K) B fázis csomagolásának sztereodiagramja.



17. ábra Az A fázisban kialakuló molekulacsomagolás sztereodiagramja, mutatva a rövid (1.98, 1.96Å) H(73)...H(131) és H(91)...H(113) kontaktusokat. Ezek a hidrogénatomokat Van der Waals sugárral ábrázoltuk.



18. ábra A harmadik rövid (2.12Å) H(2)...H(4) hidrogén-hidrogén kontaktust bemutató sztereodiagram



19. ábra. A Kitajgorodszkij [69] által a Phys. Status Solidi (B) kötetéből (1974, 62, 291) átvett atom-atom potenciál-görbe

molekulatársulási formák kialakulását irányító elvnek (governing principle). Az 50-es évektől Kitajgorodszkij dolgozta ki az általában szabálytalan (krumpli) alakú szerves molekulák két- majd háromdimenziós szoros illeszkedésének elméletét, abból kiindulva, hogy a molekulák nem légüres térben vannak felfüggesztve, hanem az elemek egyetemleges és gyakorlatilag állandó intermolekuláris sugaraitól meghatározott illeszkedésekben töltik ki a teret: szorosan csomagolt rétegekben szorosan illeszkedő molekulák társulnak [71].

A molekuladudorok (bumps) illeszkedése a molekulalyukakba (hollows) általában magas, 65-75%-os betöltöttséget eredményez a kristályrácsokban. A csomagolási tényezők számításához szükséges molekulatérfogatok kiszámítására [72] mindmáig használt atomrádiuszokat adott meg [R_H=1,17, R_C=1,80, R_N=1,58, R_O=1,52Å], és geometriai modelljeit elméleti számításokkal is kiegészítette [69].

Ezekből a munkákból kiindulva fejlesztették tovább Gavezzotti és munkatársai a csomagolási paraméterek (pl. csomagolási energiák) számításának módszereit [73,74]. Tanítványainak (Zorkij és munkatársai) kristályrácsok rendszerezésére vonatkozó munkáit már említettük [4,5,51,52].

Összefoglalva az eddigieket megállapíthatjuk, hogy flexibilis molekulák közel azonos energiájú konformerei együttesen formálhatnak kváziheteró-

molekuláris kristályrácsot. A szimmetriafüggetlen molekulák *vagy* két (esetleg több) szimmetriaekvivalens ponthalmazt töltenek be, és a környezetük különböző [75], *vagy* mint rendezetlen molekulák különböző parciális betöltéssel egyetlen ekvivalens ponthalmazt foglalnak el [76].

Homomolekuláris rács kváziheteromolekulárissá válhat azáltal is, hogy maximális illeszkedési állandó elérésének érdekében a nukleáció során belső forgásokkal, illetve nem planáris gyűrűk pszeudorotációjának változtatásával stb. konformációkülönbségek indukálódnak a molekulákban.

Ha a lehetséges konformerek és az általuk indukált intermolekuláris kölcsönhatások energiában különböznek, akkor a kristályosítás körülményeitől függően kinetikusan vagy termodinamikailag kontrollált nukleációval csak a preferált konformerből felépített homomolekuláris kristályrácsot nyerünk. A feltételek változtatásával azonban újabb módosulatokhoz juthatunk. Az adott körülmények között stabilis vagy metastabilis módosulatokat dimorfoknak vagy polimorfoknak nevezzük.

A konformációs polimorfia sajátos eseteinek tekinthetjük az elektronikus, az optikai és az illeszkedési polimorfiát.

Izomorfia - Izostrukturalitás

A következőkben a polimorfiával ellentétes krisztallográfiai jelenséggel, az izomorfiával, pontosabb megfogalmazásban az izostrukturalitással, illetve annak egyik sajátos formájával kívánunk foglalkozni.

Az izomorfia (azonos alakúság) felismerése már a morfológiai kristálytan kialakulásának korai időszakában megtörtént. Romé de L'Isle 1772-ben észreveszi, hogy a káliumtimsó kristály az ammónium timsó telített oldatában tovább növekszik. Wollaston 1809-ben megfigyeli, hogy a kalcit ($CaCO_3$), magnezit ($MgCO_3$) és sziderit ($FeCO_3$) valamennyien romboéderekben kristályosodnak. Mitscherlich Berzelius tanítványa 1819-ben a KH_2PO_4, KH_2AsO_4, továbbá az $NH_4H_2PO_4$ és $NH_4H_2AsO_4$ kristályainak rendkívül szembetűnő hasonlósága alapján megállapítja, hogy a kémiai szerkezet és a kristályformák között szoros összefüggésnek kell lennie. Wells [77] említi, hogy Berzelius és munkatársai 1828-ban a nátriumszelenát és nátriumszulfát izomorfiája alapján határozzák meg a szelén atomsúlyát. Roscoe pedig az izomorfia alapján korrigálja a vanádium Berzelius által hibásan meghatározott atomsúlyát.

A Mischerlich féle definíciót: azaz két vagy több olyan kémiai anyagot

(elemet vagy vegyületet) melyeknek képlete analóg, kristálytípusuk pedig azonos, izomorfnak nevezzük, Groth 1874-ben tovább pontosítja. Náray-Szabó [78] szerint két kristály akkor izomorf, ha azonos kristálytípusban kristályosodnak és elegykristályokat alkotnak, továbbá az azonos töltésű és közelítőleg azonos méretű izomorf kationok (pl. K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+) és izomorf anionok (pl. SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}) tudják egymást helyettesíteni.

Az izomorfia kifejezés szemantikai szempontból nézve csak a kristályok külalakjában (habitusában) mutatkozó azonosságokra utal, nem közöl azonban semmit a szerkezetek közötti azonosságra vonatkozóan. Helyesebb tehát, összhangban Bloss [79] és Wells javaslatával, az *izostrukturalitás* kifejezés használata. E javaslatok ellenére a szakirodalomban általában továbbra is izomorfiáról beszélnek. Gyakori a bizonytalanság az izotípia kifejezéssel is. Náray-Szabó [78] megkülönbözteti az izotípiát az izomorfiától azon az alapon, hogy az előbbiek nem képeznek elegykristályokat, viszont gyakran mutatnak orientált összenövést (epitaxia).

Az izostrukturalitás a külső habitusbeli azonosságokon túl strukturális azonosságot is jelent: azaz azonos tércsoport-szimmetria mellett a cellaparaméterek közel azonosak. Ezekben a cellákban az analóg atomok közel azonos pozíciókban ülnek.

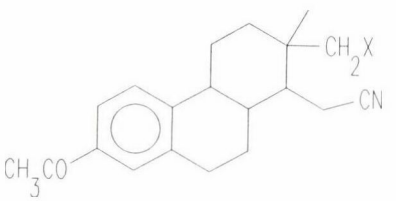
Az ily módon értelmezett izomorfia alapján határozta meg Náray-Szabó és Argay a tenarditttal (Na_2SO_4 módosulat) izomorf, a rombos Fddd (No. 70) tércsoportban kristályosodó Na_2SeO_4 szerkezetét [80]. Hasonló módon határozták meg Kálmán és munkatársai [81] a K_2SeO_4 szerkezetét a rombos Pnam tércsoportban kristályosodó β-K_2SO_4 és K_2CrO_4 szerkezetéből felállított modell alapján. Bassi és Lajzerowicz $K_2Pb_2Ge_2O_7$ szerkezetmeghatározása [82] az izomorfia alapján igazolja Náray-Szabó és Kálmán $K_2Pb_2Si_2O_7$ (No. 147) szerkezetmeghatározását [83]. Bár a Liebau által megkérdőjelezett [84] szimmetriacentrum jelenlétét az intenzitásstatisztika alkalmazása [85] valószínűsítette [86], az *izostrukturalitás* volt a perdöntő.

Helyettesítési izostrukturalitás

Az izostrukturalitás azonban nemcsak a szervetlen vegyületek körében fellépő jelenség. Találkozhatunk vele az "izomorf" elemek szisztematikus cseréjével felépülő analóg szerves és elemorganikus vegyületek között is. Ilyen pl. a szisztematikusan halogénezett (I, Br, Cl, esetleg még F is)

szerves molekulák "izomorf" sora. Példaként említjük a legfissebb vizsgálatok közül egy D-szekoesztron [87] származék kloridját, bromidját és jodidját. A homokirális molekulák a monoklin $P2_1$ tércsoportban kristályosodnak (Z=2) a következő cellaparaméterekkel (2. táblázat).

2. táblázat. A $C_{19}H_{24}NOX$ összegképletű D-szekoesztron származék (x=Cl,Br,I) "izomorf" sora



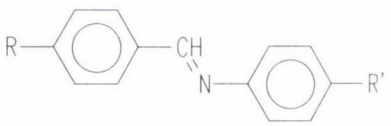
K15

x=	Cl	Br	I
a	7,768(2)Å	7,774(2)Å	7,832(3)Å
b	14,590(5)	14,615(7)	14,668(8)
c	7,647(2)	7,719(3)	7,872(3)
β	96,13(3)°	96,50(3)°	97,05(2)°
V	861,7(6)Å^3	871,4(9)Å^3	897(1)Å^3

Az izomorf helyettesítést követő molekulánkénti térfogatnövekedés a halogén atom növekvő térfogatára utal.

A tudatosan végrehajtott "izomorf" helyettesítés különleges jelentőségű a fehérjék szerkezetmeghatározásában. Perutz szerint az óriás fehérjemolekulák az elefánt homlokára helyezett diadémhoz hasonlóan (amit az óriás állat nem érzékel) szerkezetváltozás nélkül, azaz "izomorf" módon rögzítenek különböző nehézatomokból álló csoportokat, amelyek azután lehetővé teszik a krisztallográfiai fázisprobléma megoldását [88].

A szerves molekulák körében azonban a szoros illeszkedés és a szimmetriák közötti kompetíció következtében nem minden helyzetű izomorf helyettesítés vezet izostrukturalitáshoz. Bar és Bernstein [89] a K16 képletű benzilidénanilin R,R'=Cl,Br és CH_3 szubstituens kombinációjától függően előállítható kilenc vegyület konformációs polimorfiáját vizsgálva megállapítja, hogy R=R'=CH_3 trimorf, R=R'=Cl dimorf, míg számos izomorf



K16

(R=CH_3, R'=Cl, ill. Br; R=Cl vagy Br, míg R'=CH_3). Érdekes, hogy a nem metil szubsztituált R=Cl, R'=Br (ClBr) származék nem izomorf az R=Br, R'=Cl (BrCl) izomerrel. Az előbbi izomorf viszont a stabil, de pozícionális rendezetlenséget mutató [89] rombos (tércsoport Pccn, No. 56, Z=4) diklór (R=R'=Cl)(ClCl) módosulattal. Hasonló módon az utóbbi izomorf az ugyancsak pozicionális rendezetlenséget mutató monoklin, $P2_1/a$ tércsoportban kristályosodó (Z=2) dibróm (R=R'=Br)(BrBr) analóggal [90]. Mindebből következik a polimorfia, izomorfia (izostrukturalitás) és rendezetlenség (dizorder) harmonikus egysége.

Izostrukturalitás várható mindazon esetben, ha a Periódusos Rendszer ugyanazon oszlopában elhelyezkedő szomszéd elemek helyettesítik egymást. A tetraéderes oxianionoknál (ebben az esetben sóképzésről van szó) az anionméret töltésfüggése miatt [92] az azonos töltésű XO_4^{n-} csoportok helyettesíthetők izomorf módon (így pl. az MnO_4^{2-} a kromátokkal, szelenátokkal stb. képez izostrukturális szerkezetet). Az atom (ion) sugár azonban határt szab(hat) az izostrukturalitásnak. A K_2TeO_4 rombos elemi cella élei látszólag izomorfiát [93] mutatnak a β-K_2SO_4 és K_2SeO_4 stb. csoporttal, mégsem lehet velük izostrukturális, mert a tellur nem tetraéderes, hanem oktaéderes oxigén koordinációban foglal helyet.

Párkányi és munkatársainak trimetil-trifenil diszilán szerkezetmeghatározása [94], majd a Si atomok szisztematikus cseréje Ge és Sn atomokkal egy, az izomorfia és az izostrukturalitás közötti sajátos összefüggésre hívja fel a figyelmet (3. táblázat).

A trigonális romboéderes osztály $P\bar{3}$ tércsoportjával kristályosodó három Me_3X-X'Ph_3 származék tökéletes izomorfiáját az elemi cella paramétereinek egybevetése jelzi (4. táblázat). Látható azonban az is, hogy további atomrádiusznöveléssel (Si→Sn) véget ér az izomorfia.

A diszilán származék szerkezetvizsgálatánál a trigonális piramisos osztály szimmetriacentrummentes P3 (No. 143) tércsoportját az 1136 (2σ) reflexióra kapott R=0.033 végső jósági tényező kizárta. A germánium

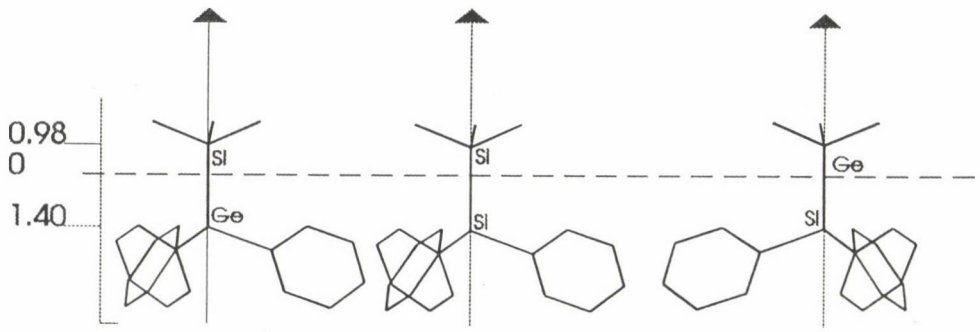
3. táblázat. A Me_3X-X'Ph_3 általános képletű analóg szerkezetek rácsösszefüggései.

képlet	tércsoport	rácsösszefüggés az előző kristályszekezettel	
Me_3Si-$SiPh_3$	$P\bar{3}$		[94]
Me_3Si-$GePh_3$	$P\bar{3}$	izomorf izostrukturális	[95]
Me_3Ge-$SiPh_3$	$P\bar{3}$	izomorf pszeudoizostrukturális	[96]
Me_3Ge-$SnPh_3$	$Pna2_1$	nem izomorf, nem izostrukturális	[97]
Me_3Sn-$GePh_3$	$Pna2_1$	izomorf, pszeudoizostrukturális	[98]

4. táblázat.

X	X'	a	b	c	V	Z	tércsoport
Si	Si	11,313(2)		8,817(2)	977,3(6)Å	2	$P\bar{3}$
Si	Ge	11,344(1)		8,861(1)	987,5(3)	2	$P\bar{3}$
Ge	Si	11,307(1)		8,910(1)	986,5(3)	2	$P\bar{3}$
Ge	Sn	20,634(2)	12,394(2)	8,034(1)	2054,6(5)	4	$Pna2_1$
Sn	Ge	20,395(4)	12,412(2)	8,085(2)	2046,7(7)	4	$Pna2_1$

bevezetése a trifenil csoportba [95] a várt izomorf helyettesítésnek megfelelően - alkalmazva a diszilán-származék nem-hidrogénatom koordinátáit [94] - R=0,06 értékből indulva 1445 reflexióra R=0,028 jósági tényezővel végződött. Ezzel ellentétben a Me_3Ge-$SiPh_3$ származéknál [95] (Si és Ge felcserélésével) a számított szerkezeti tényező fázisok nem voltak elfogadhatók, jelezve az *izostrukturalitás* megszűnését. A direkt módszerrel megoldott krisztallográfiai fázisprobléma majd 1269 (3σ) reflexióra nyert R=0,031 alapján felállított szerkezeti modell morfológiai hasonlóság (20. ábra) ellenére transzformációkkal el nem tüntethető különbségeket mutat a vele izomer Ph_3Ge-$SiMe_3$ molekula szerkezetéhez képest. A publikált koordináták transzformálása után jól látható, hogy a $P\bar{3}$ tércsoportú cella közepén ülő szimmetriacentrumon átfektetett, az a_1a_2 vektorokkal párhuzamos síktól az $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ helyzetű háromfogású tengelyen ülő Si és Ge atom a két izomer szerkezetben közel azonos ΔZ_{Ge}=1,40 ill. ΔZ_{Si} = 1,0Å távolságra helyezkedik el. Mindhárom szerkezet egybevetéséből az is kiderül, hogy mindhárom származékban a trifenil csoport magja van messzebb (1,40Å-re) e síktól, míg a trimetilcsoporté 1,0Å-re helyezkedik el.



20. ábra. A $Me_3Si-SiPh_3$ összegképletű diszilán és az izomorf helyettesítéssel előállított heteronukleáris germánium izomerek C_3 molekulaszimmetriájú térszerkezetének összehasonlítása

A molekulacsomagolást tehát a két különböző méretű kúp palástja mentén elhelyezkedő fenil, illetve metil csoportok határozzák meg. A három rácsban a dupla kúpok inverz viszonyban lévő két háromfogású tengelyen, méreteik különbsége mellett a szimmetriacentrumokhoz viszonyítva azonos helyzetűek, de a két heteronukleáris származékban a Ge→Si vektor fordított.

Ennél azonban bonyolultabb a két háromfogású molekularotor viszonya. A trifenil, illetve trimetil csoport csak a Z=0,5 magasságban felvehető, nem krisztallográfiai *pszeudo* tükörsíkkal hozható fedésbe. A 20. ábra jobb oldalán lévő $Me_3Ge-SiPh_3$ rotor a *c* tengellyel párhuzamos két (a_1+a_2, illetve a_1-a_2 irányú) *pszeudo* tükörsíkkal ugyancsak fedésbe hozható mind a baloldalon lévő izomer $Me_3Si-GePh_3$, mind pedig a középen lévő $Me_3Si-SiPh_3$ rotorral. Ez összhangban van azzal a kémiai állítással, hogy két izomer lehet izomorf, de nem lehet azonos szerkezetű, azaz *izostrukturális*. Mivel a hk0 reflexiók szerkezeti tényezői azonosak, továbbá pszeudoszimmetriák létesítenek kapcsolatot az izomerek között *pszeudoizostrukturalitás*ról beszélhetünk. Míg $Me_3Si-GePh_3$ magas izostrukturalitást mutat $Me_3Si-SiPh_3$-mal, az ugyancsak izomorf $Me_3Ge-SiPh_3$ csak *pszeudoizostrukturális* az előbbi kettővel.

Az ugyancsak heteronukleáris

$Ph_3Sn-GeMe_3$ $Ph_3Ge-SnMe_3$

analógok [97] megváltozott (pszeudohexagonális-rombos) illeszkedéssel szintén izomorfiát mutatnak. Mivel szerkezeti izomerek, ezek is csak pszeudoizostrukturálisak lehetnek.

Összefoglalva megállapítható, hogy amikor analóg vegyületek szerkezeti azonosságáról beszélünk, mindenkor célszerűbb az izostrukturalitás kifejezés használata, mert az izomorfia - mint a $Ph_3Ge\text{-}SiMe_3$ és $Ph_3Si\text{-}GeMe_3$ izomerpárnál láttuk - nem szükségképpen jelent teljes szerkezeti azonosságot.

Illeszkedési izostrukturalitás

Eddigiekben az analóg összetételű molekulák "izomorf"heteroatomjainak (pl. Cl→Br→I, Si→Ge→Sn) szisztematikus cseréjével kapott "helyettesítési" izostrukturalitás jelenségét ismertettük. A továbbiakban az általunk felismert és rendszerezett, csak a szerves molekulák kristályaiban kialakuló izostrukturalitási formával kívánunk foglalkozni.

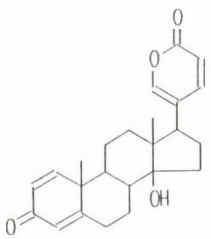
Izostrukturálisnak tekintünk két vagy több, kémiai összetételében közel azonos vegyületet, ha kristályaik izomorfok, a *közös* atomok pozíciója közelítően azonos és hidrogénhíd-rendszerük megegyezik. Mivel az azonos illeszkedési motívum a legszembetűnőbb, megkülönböztetésül a továbbiakban *illeszkedési izostrukturalitásról* fogunk beszélni.

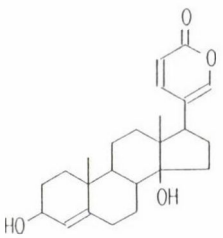
Amint a konformációs polimorfia előfeltétele a molekula flexibilitása, az *izostrukturalitás* - eddigi tapasztalataink szerint - elsősorban merev vázas molekulák esetében várható. A merevvázú szteroidok néhány csoportjának általunk eddig *"fő rész" izostrukturalitásnak* nevezett szerkezeti szabályszerűségeit (*paradigmáit*) egy korábban leírt stratégia [98] alkalmazásával tártuk fel. Ennek fázisai a következők voltak:

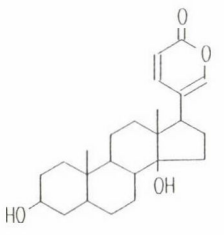
1. A tények összegyűjtésének kezdeti szakasza.
2. A paradigmák első megfogalmazása, jellemzőik rendszerezése és osztályozása.
3. A paradigmák pontosítása, ellentmondásaik feloldása, majd kiterjesztése újabb esetekre való alkalmazásokkal.

A "fő rész" izostrukturalitásra utaló első jelenséget 1982-ben a *Helleborus atrirubens* W. K. gyökeréből izolált helleborogenon (K17) parciális hidrogénezésével nyert dihidrohelleborogenon (3β,14-dihidroxi-14β-bufa-4,20,22-trienolid) szerkezetvizsgálata során észleltük [99]. Kitűnt, hogy nemcsak a konformációja, hanem a hidrogénhíd rendszere is

azonos az *A* gyűrűben telített formájánál, a bufalinnál [100] észleltekkel. A cellaparaméterek eltérő választása miatt a kristályok izomorfiája még nem tűnt fel. 1983-ban a kínai varangy beszárított bőrváladékából (Ch'an Su) izolált digirezigenin (3β-hidroxi-14,15β-epoxi-5β,14β-card-20,22-eno--lid) (II)* szerkezetvizsgálata [101] már egyértelműen bizonyította, hogy







K17

helleborogenon *dihidrohelleborogenon* *bufalin*

izostrukturális a digitoxigeninnel (I) [102]. A jelenséget azonban még nem tekintettük figyelemre méltónak. A szabályszerűségre két újabb (ugyancsak a Ch'an Su-ból elkülönített) bufadienolid, a gamabufotalin (XI) és arenobufagin (XII) izostrukturalitása [103] hívta fel a figyelmünket. Ezt már követte a szcillarenin** és a bufalin izostrukturalitásának kimondása, majd a cinobufotalin (XIV) szerkezetmeghatározása [104], mely jelezte, hogy rácsilleszkedése azonos a korábban leírt cinobufaginéval (XIII) [105]. Az irodalom áttekintéséből kitűnt, hogy a digirezigenin mellett 21R-metildigitoxigenin (IV) [106] és a 3-epidigitoxigenin (III) [107] is izostrukturális a digitoxigeninnel (I).

Ezen anyag birtokában megkíséreltük az érintett szteroidok rácsilleszkedésében tapasztalt hasonlóságok szisztematikus feltérképezését [108]. Az eredmények alapján Kálmán javaslatára [109] Scharfenberg-Pfeiffer (Berlin) 1987 őszén a 21S-metildigitoxigenin (V) szerkezetét az "izomorf" digitoxigenin 21 nem-hidrogén atomjának koordinátáival számított fázisokkal határozta meg (a direkt módszer alkalmazása ugyanis nem volt sikeres). Párhuzamosan elvégeztük az uzarigenin (5α-digitoxigenin, VI) szerkezetmeghatározását, igazolva az izostrukturalitás fennmaradásának már

---

* (Lásd a 21. ábra molekulaszámozását.)

** A dihidrohelleborogenon szerkezeti képletének az ismert szteroidokkal való egybevetéséből kitűnt, hogy azonos a tengeri hagyma (*Scilla maritima*) hatóanyagával, a szcillareninnel.

ismert korlátait. Konferenciabeszámolókon (1988: Novi Sad, Bécs, 1989: Moszkva, 1990: Pula) pontosítottuk a kardiotóniás szteroidok (kardenolidok és analóg bufadienolidok) körében észlelt "fő-rész" izostrukturalitás jellemzőit. Ezeket, összefoglalva, nemzetközi kooperációban publikáltuk [110].

A harmadik fázisban az izostrukturális párok együttkristályosításának az izostrukturalitás fokától való függését, valamint az epimerizáció és az izostrukturalitás közötti kapcsolatot vizsgáltuk. E munkák során kimutattuk, hogy az izostrukturalitás más szteroidoknál is fellép, és nemcsak homomolekuláris, hanem heteromolekuláris kristályrácsok között is létezik [111].

Az illeszkedési izostrukturalitás jellemzői

1 A jelenséget mutató molekulák szteroidok:

a. kardenolidok (14-izoetiokolán váz + γ-laktongyűrű),

b. bufadienolidok (14-izoetiokolán váz + δ-laktongyűrű),

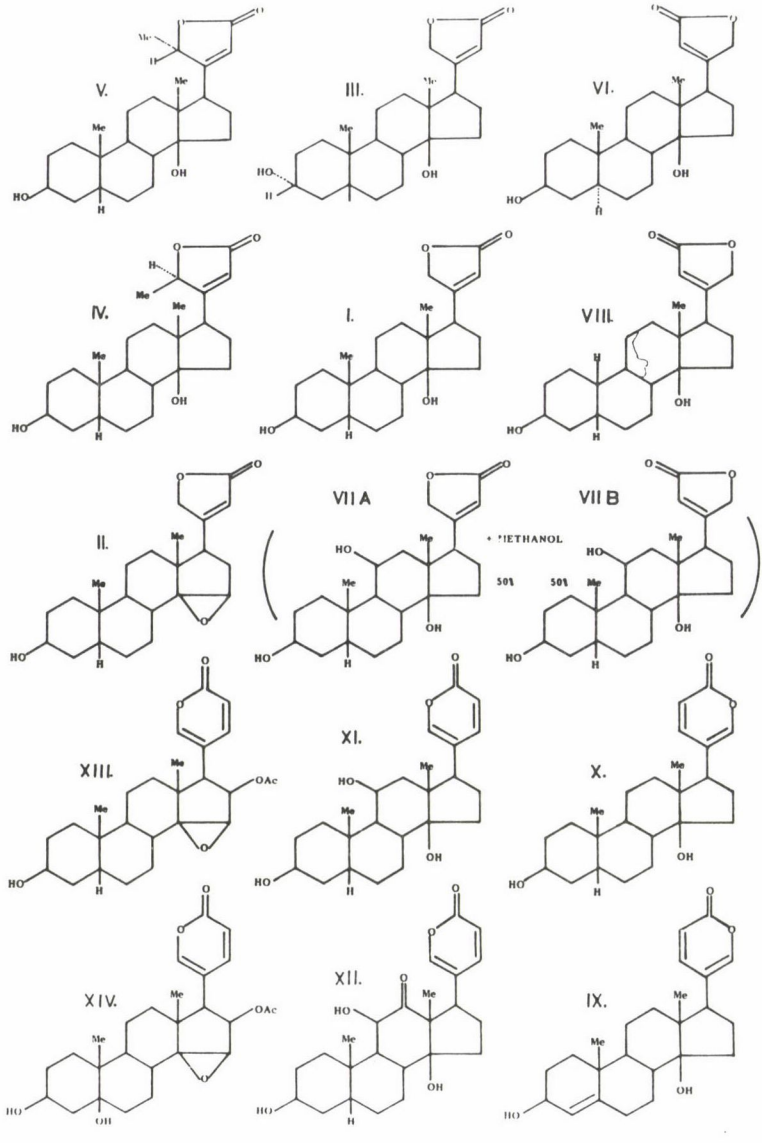
c. androsztán származékok,

amelyek a $C_{k+r}H_{l+s}O_{m+t}$

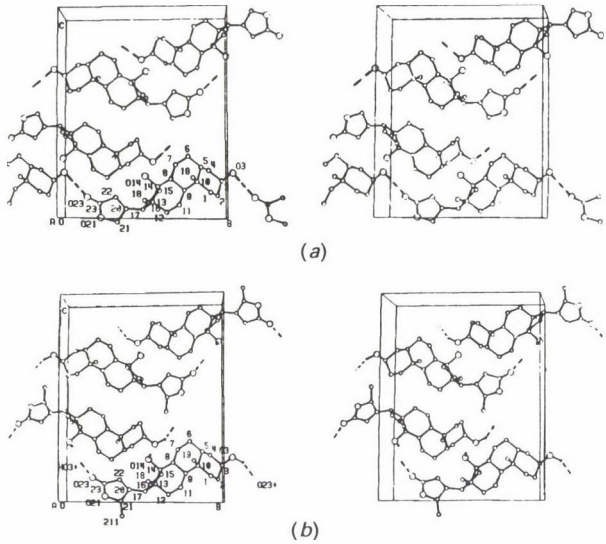
általános képlettel írhatók le. A *k*, *l* és *m* az izostrukturalitást fenntartó atomok száma, míg a megkülönböztetett és korlátozott *r*, *s* és *t* (0, ±1, ±2) számok jelzik a kémiai szerkezetben mutatkozó különbséget, illetve az izomerizációval (IV, V) vagy epimerizációval (I, III) létrehozott diasztereomerpárok megváltozott pozíciójú (H; CH_3) (H; OH) atomjait.

2. A ki- és belépő atomok okozta kémiai szerkezetváltozás érintetlenül hagyja a csomagolást és az azt meghatározó hidrogénhíd- hálózatot. A molekulán bekövetkező *atomszám-*, illetve *atomhelyváltozás* az aszimmetrikus egységben lebegő molekula pozíciójában és konformációjában okoz kisebb változást, de ez éppen a csomagolási motívum, valamint a hidrogénhidak fenntartása céljából történik. Jól látható ez a digitoxigenin és az 21S--metildigitoxigenin csomagolásának sztereodiagramján (22. ábra).

3. Az izostrukturális párokat alkotó kristályok homokirálisak és egy kivétellel homomolekulárisak. Ebből következik, hogy csak disszimmetriával (Pasteur) bíró tércsoportokkal épülhetnek fel. Egy pár kivételével ($P2_1$) az uralkodó tércsoport ismét a rombos $P2_12_12_1$.



21. ábra. A tárgyalt kardenolidok és bufadienolidok szerkezeti képlete a 110-es számú közleményből reprodukálva. Az ábrák a laktongyürük észlelt, az izostrukturalitásban meghatározó szerepet játszó orientációját mutatják.



22. ábra. A digitoxigenin (a) és 21S-metildigitoxigenin kristályrácsának (b) sztereoábrája

4. A fenti megállapítások teljesülésének számszerű ellenőrzésére három egyenletet definiáltunk.

A. A *csomagolási* állandó változása (*inkrementuma*)

$$\Delta(pc) = \frac{\Delta(rst)-\Delta V^{*}}{V^{*}} \qquad (1)$$

- ahol ΔV^{*} az aszimmetrikus egység térfogatváltozása, míg Δ(rst) a be-, illetve kilépő atomok okozta nettó molekulatérfogat-változás - nem nagyobb, mint az aszimmetrikus egység térfogatának (V^{*}) 1-2%-a. Például a 21-metildigitoxigeninek (IV és V) viszonylag nagy térfogatú metilcsoportja egyformán csak 1,6%-kal növeli a csomagolási állandót.

B. A korlátozott térfogatváltozással járó elemi cellaváltozás olyan, hogy két tengely növekedését részben kompenzálja a harmadik arányos csökkenése, és fordítva. Az összefüggést az elemi cella hasonlósági tényező

$$\Pi = \left|\frac{a+b+c}{a'+b'+c'} - 1\right| \approx 0 \qquad (2)$$

bevezetésével írtuk le, ahol a,b,c illetve a',b',c' az izomorf pár cellaparaméterei.

A 21-metildigitoxigeninek (IV,V) digitoxigeninre (I) vonatkozó térfogatváltozásával összhangban észleltük a legnagyobb Π=0,022 és 0,023 értékeket. Az egymás közötti különbségüket okozó C(21) izomerizáció Δ(pc)=0,1 mellett természetesen kisebb Π=0,001 értékkel párosul.

C. Az izostrukturalitás fokának mérésére az alábbi összefüggést definiáltuk:

$$I_D^n = \left[1-\left(\frac{\Sigma\Delta Ri^2}{n}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\times 100 \qquad (3)$$

A %-ban kifejezett *izostrukturalitás foka* (I_D^n) az azonos aszimmetrikus egységbe transzformált két molekula közös részeit alkotó, nem-hidrogén atomok n=k+m koordinátáiból számított ΔRi ekvivalens atom-atom-távolságok négyzetének átlagával méri a koordináták megkívánt egyezését, illetve megengedett különbségét [110]. A hidrogénatomok (l) koordinátáinak figyelembevétele a röntgendiffrakciós adatok bizonytalansága miatt nem célszerű. Vizsgálataink kimutatták, hogy particionálva, azaz a $\Delta I_D^{n'}$ számítást a molekula kiválasztott részeire (n'<n) korlátozva, jellemezhető egyes csoportok belső mozgása, és jobban megérthető, hogy csökkent izostrukturalitás esetén hogyan marad fenn az azonos csomagolási motívum.

A vizsgált párok Δ(pc), Π és I_D^n értékei [110] a 6. táblázatban találhatók.

5. Az izostrukturalitás mértékének egyik fizikai jelzője az együttkristályosodási képesség. Az együttkristályosítások eddigi eredményeit vizsgálva kitűnt, hogy csak a magas I_D^n értékű párok (pl. a gamabufotalin (XI) és arenobufagin (XII)) kristályosodnak össze korlátlanul, míg alacsony I_D^n esetén (pl. szcillarenin (IX) és bufalin (X)) nem jön létre együttkristályosodás.

6. A laktongyűrűk belső forgása 15-25° különbséget mutathat, de nem érheti el a lehetséges 180°-ot. Ilyen fokú változás egyértelműen az izostrukturalitás megszűnését eredményezi.

7. Az, hogy a Δ(pc) és Π által jelzett elemi cella hasonlóság nem jelent szükségszerűen *izostrukturalitást*, bizonyítja a digitoxigenin (I) és arenobufagin (XII) szerkezetének egybevetése (23. ábra). Bár (r=1, s=-2, t=2) mellett Δ(pc)=3,1% és Π=0,005 izomorfiát jelez, a két szerkezet

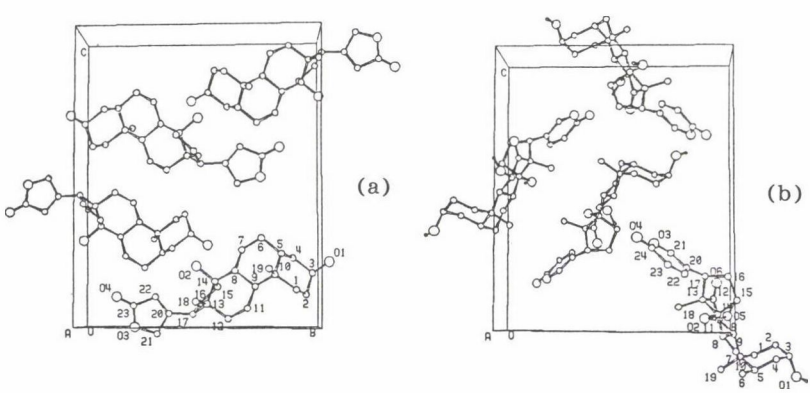
alapvetően különbözik. Ez a különbség fennáll az öttagú digitoxigenin csoport (I-V) és a gamabufotalin és az arenobufagin (XI, XII) páros mind a tíz kom- binációja között, pl. az (r=0, s=-2, t=1) atomszámban különböző IV és XI ugyancsak *kvázi*izomorf pár, $\Delta(pc)=2,1\%$ és $\Pi=0,028$ értékek mellett sem izostrukturális. Ezeket a továbbiakban *homeomorf* kristályoknak nevezzük.

6. táblázat. Az izostrukturalitásnak az összegyűjtött kardiotóniás szteroid párokra (A/B) számított mennyiségi mutatói ($\Delta(pc)$, Π és I_D^n) φ=C(13)-C(17)-C(20)-C(22)

A/B	I_D^{19}	I_D^{20}	I_D^{21}	I_D^{27}	I_D^{28}	Π 10^{-3}	$\Delta(pc)$	φ_A (°)	φ_B (°)
XI/XII	95	94	95		95	2	-0,2	80	81
XIII/XIV	94	94	94		89	1	1,4	65	65
I/V	90	90	90	80		23	-1,6	76	93
I/IV	90	89	89	84		22	-1,6	76	68
IV/V	90	89	90	74		1	0,1	68	93
I/II	85	85	79	79		7	0,1	76	76
I/III	78	49	49	44		6	1,6	76	66
IX/X	51	51	50		48	2	-0,5	-93	-87

Az izostrukturális párok jellemzői

A gamabufotalinból (11α-hidroxibufalin) (XI) a C(12) atomon bekövetkező $H_2 \rightarrow O$ atomcsere következtében képződő arenobufagin (XII) nem mutat



23. ábra. A *homeomorf* digitoxigenin (a) és arenobufagin (b) eltérő rácsszerkezetének összehasonlítása (cellaparamétereket l. a 7. táblázatban)

észlelhető konformációváltozást, így ez a bufadienolid pár adja a legmagasabb molekuláris I_D^{28}=95% értéket.
Az azonos molekulakörnyezet következtében e két molekula teljes egyenértékkel képes a kristályrácsban egymást helyettesíteni. Az anyavegyületekkel izomorf cellában (7. táblázat), a szerkezetmeghatározás szerint, a két molekula 50-50%-ban véletlenszerű eloszlásban van.

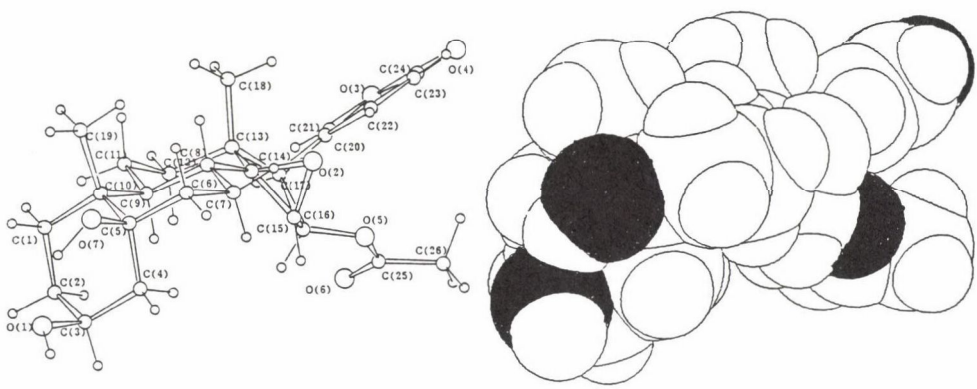
7. táblázat Az együttkristályosodást mutató XI/XII és XIII/XIV bufadienolid, az I/II kardenolid és a XVII/XVIII androsztán pár cella paramétereinek összehasonlítása

	a	b	c	tércsop.
XI	7,850(1)Å	14,766(1)Å	17,836(1)Å	$P2_12_12_1$
XII	7,826(1)	14,864(2)	17,841(2)	
1:1 keverék	7,844(4)	14,807(5)	17,849(6)	
XIII	7,663(2)	15,900(5)	19,291(5)	
XIV	7,631(1)	15,727(5)	19,557(2)	
1:1 keverék	7,645(1)	15,789(8)	19,479(2)	
I	7,250(3)	15,015(3)	18,464(3)	
II	7,288(2)	14,686(3)	18,480(3)	
1:2 keverék	7,290(3)	14,817(4)	18,520(7)	
			γ=90,35°	$P112_1$
XVII	6,444(1)	12,150(1)	23,024(1)	$P2_12_12_1$
XVIII	6,250(1)	12,143(3)	23,044(2)	
1:1 keverék	6,352(1)	12,159(4)	23,234(4)	

Ugyancsak magasfokú izostrukturalitást mutat a 16-acetoxi csoporttal együtt a legtöbb atomból álló cinobufagin (XIII) és cinobufotalin (XIV) pár. A 19 atomból álló alapváz izostrukturalitás foka 94%-ról csak 90%-ra csökken, midőn az acetoxi csoportok jelenlétét is figyelembe vesszük. Ez azzal magyarázható, hogy az 5-OH csoport megjelenése egyetlen oxigénatomtöbbletet jelent (r=0, s=0, t=1), ami beleolvad a molekulába. Donorként csak a szomszédos 3-OH-val hoz létre egy intramolekuláris hidrogénhidat (24. ábra). A cinobufagin és cinobufotalin együttkristályosítása az előző párhoz hasonló eredménnyel végződött (7. táblázat).

Míg a cinobufagin és cinobufotalin a maximálisan remélhető izostrukturalitást mutatja, a cinobufagin (XIII) - szemben a digirezigenin és digitoxigenin párral - a 14-OH-ból kiinduló 14,15β-epoxi gyűrű képződés után nem marad izostrukturális a bufotalinnal (16β-acetoxi-bufalinnal).

Ennek oka, hogy a bufotalin 14-OH csoportja két hidrogénhíd-képzésben vesz részt, így megszűnése felborítja a bufotalinban kialakult molekulaillesz-kedést [104].



24.ábra. A cinobufotalin (XIV) szerkezeti modelljei. Az O(7) atom képezte intramolekuláris hidrogénhíd jól látható az atomsugarakkal megrajzolt (b) diagrammon.

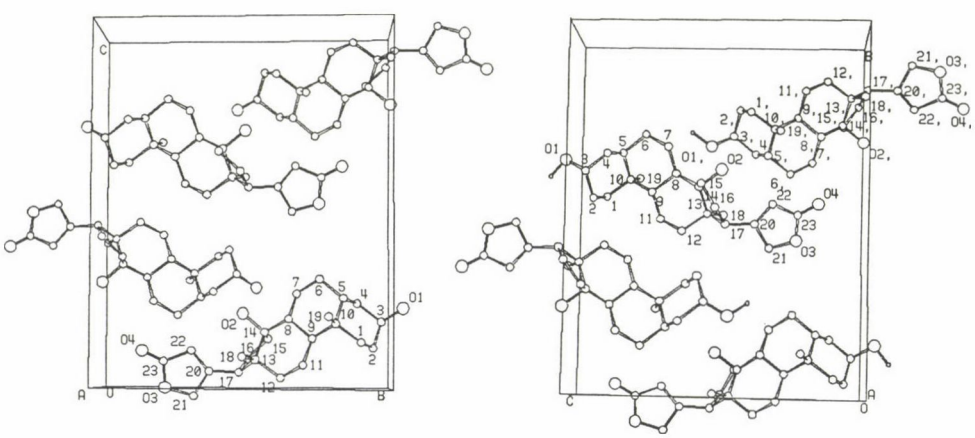
A digitoxigenin (I), a digirezigenin (II), a 3-epidigitoxigenin (III), továbbá a diasztereomer 21R- és 21S-metildigitoxigenin pár (IV és V) kölcsönösen izostrukturálisak, míg az uzarigenin (VI) és a 19-nor-digitoxigenin (VIII) [112] a várakozással ellentétben, nem.

A legmagasabb fokú izostrukturalitást a kardenolid csoportban a 21-metildigitoxigenin (IV,V) diasztereomer pár mutatja mind önmagával (I_D^{19}=90%), mind a digitoxigeninnel (90%, 90%) szemben. Az, hogy az alapváz izostrukturalitása 90%-nál nem magasabb, az eltérő helyzetű γ-laktongyűrűk visszahatásának tudható be. A 21-metil csoport belépése a γ-laktongyűrűbe C(21) kiralitásától függően a C(17)-C(20) kötés körül kisebb (-8°), illetve nagyobb (17°) gyűrűelfordulást okoz. Ezt közvetlenül méri a három I_D^{27} érték különbsége. A két diasztereomer I_D^{27} értékének 74%-ra való csökkenése tükrözi, hogy a γ-laktongyűrűk rotációja 25°-ban különbözik. A 21-metil csoportok szénatomjának ΔR_i=0,70Å pozíció különbsége jelzi, hogy a módosított digitoxigenin rács "üregében" a különböző orientációjú 21R és 21S-metil csoport helyzete nem azonos, bár a γ-laktongyűrűk elfordulása az

eltérést csökkentette. Mindezek ellenére a *b* tengely irányú végtelen hidrogénhíd-lánc változatlan (22. ábra), mivel a merev szteroidváz pozíciójának kis változása garantálja az illeszkedési motívum fennmaradását.

A digirezigenin (II) 14,15β-epoxi gyűrűje a D gyűrű konformációját a digitoxigenin és a 21-metil-diasztereomereknél észlelt ^{14}E-borítékból ^{17}E-boríték alakúvá formálta. Ezt az alapváz I_D^{19}=85% értéke jelzi. Az előző párokhoz képest jelentkező 5% csökkenés a D gyűrűben bekövetkezett konformációváltozásnak tudható be. További különbséget okoz az O(14) beépülése az epoxigyűrűbe (I_D^{21}=79%). Ezzel szemben a γ-laktongyűrű bevonása az I_D számításba nem csökkenti I_D^{27} értékét jelezve, hogy e gyűrűk C(17)-C(20) kötés körüli rotációja azonos. Azt, hogy a D gyűrű konformációjának különbsége miatt a két planáris γ-laktongyűrű abszolút pozíciója mégsem teljesen azonos, a particionált ΔI_D^6=78% jelzi.

A digirezigenin és a digitoxigenin együttkristályosítására tett kísérletek közül az 1:1 arányú oldatból nyert kristályok szerkezetmeghatározása volt értékelhető. Szemben a XI/XII és XIII/XIV keverékek 1:1 arányú molekulaeloszlást mutató izomorf rácsával (7. táblázat), a digirezigenin és digitoxigenin keveréke a rombos szimmetria feláldozásával



25. ábra. A digitoxigenin $P2_12_12_1$ szimmetriájú rombos cellájának (a) egybevetése a digirezigenin:digitoxigenin 2:1 addukt monoklin $P112_1$ szimmetriájú cellájával (b)

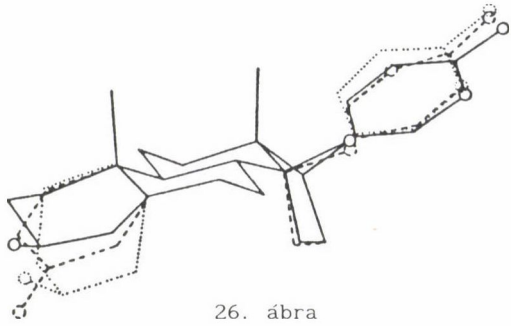
morfológiailag szinte megkülönböztethetetlen monoklin cellába megy át oly módon, hogy azonos tengelyválasztást megőrizve (7. táblázat) $\gamma=90^{\circ}\rightarrow 90,35^{\circ}$ értékre változik. Így két csavartengely megszűnik, és csak a *c* tengely irányú marad meg, a tércsoport tehát: $P112_1$. A változatlan Z=4 viszont azt jelenti, hogy a megkétszereződött térfogatú aszimmetrikus egységben két szimmetriafüggetlen molekula van. Első közelítésben a szerkezetfinomítás alapján *A* molekula digirezigeninnek, *B* pedig digitoxigeninnek tűnt. Az így kapott molekulák geometriájának, továbbá a D gyűrűk konformációjának egybevetése a tiszta I és II komponensekben észleltekkel kiderítette [111], hogy a szimmetriafüggetlen *A* és *B* pozíciókban *téves molekulafelismerés* érvényesülésével különböző százalékos megoszlásban digirezigenin és digitoxigenin molekulák ülnek. Az *A* pozícióban kb. 20% digitoxigenin téved a dominánsan ott helyet foglaló digirezigenin molekulák közé, a *B* pozícióban pedig a digirezigenin molekulák képeznek 47%-os kisebbséget. A két pozícióban összesen 127% digirezigenin és 73% digitoxigenin helyezkedik el négyszeres rendezetlenséggel (25. ábra). Szigorúan véve a rombos → monoklin szimmetriaváltozás miatt az izostrukturalitás pszeudoizostrukturalitásra csökkent.

A csak kis konformációkülönbségű digitoxigenin és a digirezigenin molekulák a két szimmetriaekvivalens pozícióban egy "részben rendezett" heteromolekuláris társulást hoznak létre. Az előző két pártól eltérően az I és II molekulák környezete már nem teljesen hasonló, de bizonyos valószínűséggel még képesek egymást a közös rácsban helyettesíteni.

A helleborogenon, szcillarenin és bufalin molekulák szuperpozíciója (26. ábra) az alapváz I_D^{19}=51% értékével összhangban jelzi, hogy az *A* gyűrű konformációja IX és X rácsában jelentősen eltér. Ezen konformációkülönbség miatt már nem képesek egymást egy közös rácsban helyettesíteni, ezért az együttkristályosodás elmarad. Következésképpen e két szerkezet izostrukturalitása alacsony fokú. Ennek az izostrukturalitásnak a vizsgálata vezetett viszont arra a korai felismerésre, hogy a γ- illetve δ-laktongyűrű C(17)-C(20) kötés körüli forgása az izostrukturális párokban meg kell hogy egyezzen. Amint a 26. ábráról látható, a szcillarenin (———) és a bufalin (····) δ-laktongyűrűjének C(17)-C(20) kötés körüli rotációja azonos, míg a helleborogenoné (----) attól kb. 180°-kal eltérő.

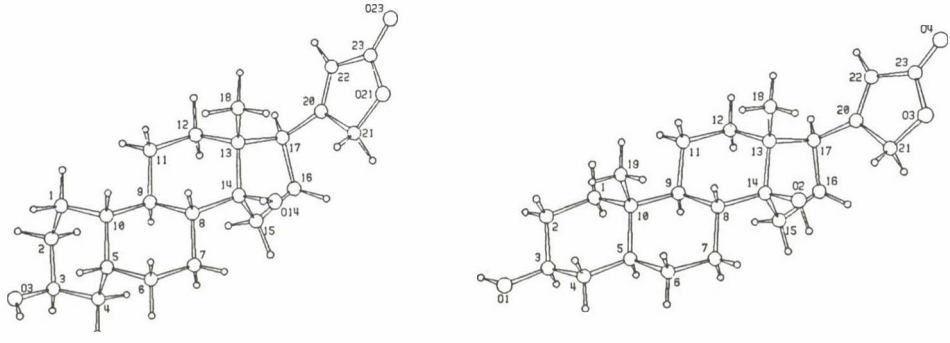
E felismerés alapján mondhattuk ki [111], hogy a 19-nordigitoxigenin [112] miért nem lehet izostrukturális a digitoxigeninnel (27. ábra). E

származékban (VIII) ugyanis a γ-laktongyűrű a Höhne és Pfeiffer által

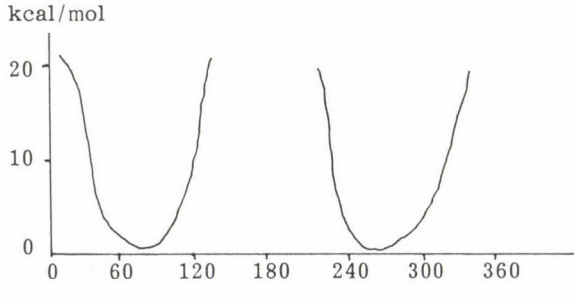


26. ábra

megadott [113] második energiaminimumban van (28. ábra). Lényegében hasonló okkal magyaráztuk [111], hogy az uzarigenin (5α-digirezigenin) (VI) ugyancsak miért nem lehet izostrukturális a digitoxigeninnel.



27. ábra A 19-nordigitoxigenin (VIII) és az uzarigenin (VI) perspektivikus szerkezeti diagramja

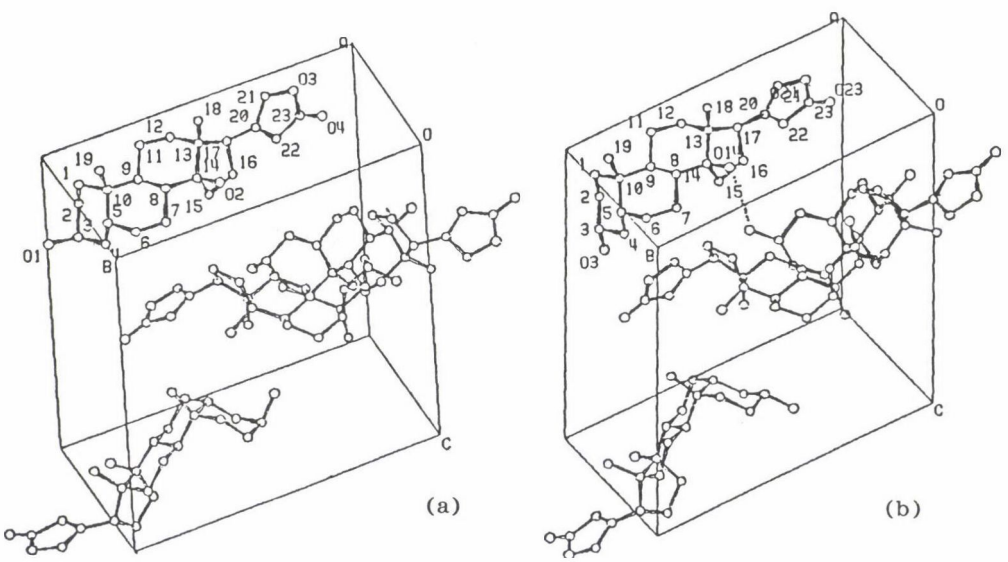


28. ábra Höhne és Pfeiffer potenciális energia számítása [111] a C(17)-C(20) kötés körüli belső forgásra a Motherwell féle EENY program felhasználásával

Az uzarigenin esetében azonban a C(5) atomon bekövetkező epimerizáció (27. ábra) ugyanilyen mértékben lehet felelős az izostrukturalitás megszűnéséért. Ez a kérdés indokolja azt, hogy a szteránváz a C(3) és a C(5) atomjainál bekövetkező epimerizációt és vele összefüggésben a C(5) atom telítetlen kötésének hatását a rendelkezésünkre álló releváns adatok alapján külön megvizsgáljuk.

Az izostrukturalitás epimerizáció-függése

A digitoxigenin C(3) atomjánál fellépő epimerizáció a hidrogénhíd-láncot alkotó 3-OH csoport pozícióját ΔR_i=2,35Å-mel megváltoztatja, az azonos csomagolás mégis fennmarad azáltal, hogy a rácserők a változatlan szteránvázat némileg elforgatják az aszimmetrikus egységben (I_D^{19}=78%). Ezzel O(3) pozíciójának I és III rácsbeli relatív különbsége ΔR_i=2,07Å-ra csökken. Az epidigitoxigenin (III) megváltozott 3-OH pozíciója természetesen I_D^{21} értékét drasztikusan 49%-ra csökkenti. A γ-laktongyűrűk pozíciója azonban már alig okoz további I_D csökkenést (44%). Így, ha O(3)-tól eltekintünk, az izostrukturalitás ismét szembetűnő (29. ábra). A 3-epidigitoxigenin (III) megváltozott pozíciójú 3-OH csoportja lehetővé teszi a bufalinban létező, de a digitoxigeninből és származékaiból (II, IV, V)

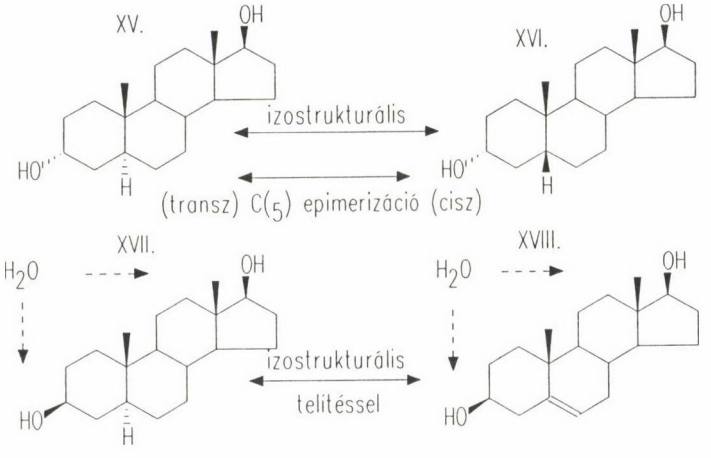


29. ábra. A digitoxigenin (a) és a 3-epidigitoxigenin (b) rácsdiagramja. A (···)-val jelzett kapcsolat mutatja a járulékos hidrogénhidat a b rácsban

hiányzó O(14)-H...O(3) hidrogénhíd kialakulását. Amint arra rámutattunk [111], a digitoxigeninben mért 3,41Å-ös O(14)...O(3) távolság a 21-metildigitoxigenin diasztereomereknél némileg csökkent (IV: 3,31, V: 3,23Å) de csak a C(3) epimerizáció következtében csökken hidrogénhídként elfogadható 2,93Å-re. A járulékos hidrogénhíd hatására az 3-epidigitoxigenin aszimmetrikus egységének térfogata $8Å^3$-mel csökken.

Mivel ez a hidrogénhíd a másik három izostrukturális kardenolidban (I, IV és V) nem alakulhat ki, a digirezigenin (II) az epoxigyűrű-formálódás ellenére izostrukturális maradhatott a digitoxigeninnel. Amint láttuk, a bufotalin 14-OH-jának epoxigyűrűvé történt átalakulása a cinobufagin (XIII) számára az előbbivel való izostrukturalitást kizárta. Ezt az alapvetően különböző cellaparaméterek mutatják [104].

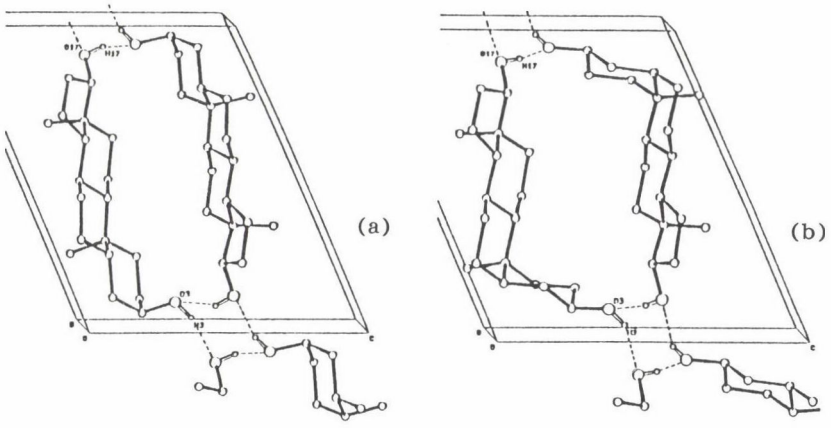
Az androsztán származékok (30. ábra) kristályszerkezet-meghatározásával kapcsolatos CSD adatbázis vizsgálat felderítette, hogy az androsztán-3α, 17β-diol 5α- és 5β-epimere (XV, XVI) izostrukturális. Norton és munkatársai 1962-ben cellaparamétereiket publikálva utalt az izomorfiára [114].



30. ábra.

Azonban az 5β-androsztán-3α,17β-diol [115] és az 5α-androsztán-3α,17β-diol [116] egymást követő teljes szerkezetmeghatározását nem követte izostrukturalitás tényének vizsgálata. Ebben a kivételes esetben a két

szerkezet a poláris $P2_1$ tércsoportban épül fel úgy, hogy a $0,Y,\frac{1}{2}$ pozíciójú 2_1 csavartengely "fejtől-farokig" irányuló hidrogénhíd helixet képez az $\frac{1}{2},Y,\frac{1}{2}$ helyzetű csavartengely által transzlált homokirális molekulák között. A szerkezetek összehasonlítása (31. ábra) jól mutatja, hogy a különböző A/B gyűrűanelláció (*cis* az 5β-, *transz* az 5α-epimerben) igen alacsony I_D^{21}=41% mellett hasonló rácsilleszkedést eredményez úgy, hogy az 5β-epimer az $\frac{1}{2},Y,\frac{1}{2}$ helyzetű csavartengely körül félholdat formálva jelentősen meghajlik a molekula főtengelye mentén. Ez enyhén megnöveli az elemi cella térfogatát ($\Delta V=9Å^3$). Ha az I_D értékeket particionálva a merev szteroid váz különböző szegmenseire számítjuk ki, kitűnik, hogy az a *C* és *D* gyűrűkre ΔI_D^{11}=76% viszonylag magas. Ez a gerinc tartja fenn az izostrukturalitást.



31. ábra. A XV (a) és XVI (b) epimerek kvázi-izostrukturális rácsilleszkedési diagramja

Ennek az epimer (diasztereomer) párnak az alacsonyfokú izostrukturali- (31. ábra) azt sugallja, hogy az uzarigenin az 5α-epimerizáció ellenére izostrukturális lehetne a digitoxigeninnel, ha a C(5) kiralitásváltozását nem kísérné a γ-laktongyűrű 180°-os elfordulása.

A C(5) kiralitás változással (és a 3-epidigitoxigeninnél észleltekkel) ellentétben a C(3) atomon bekövetkező epimerizáció véget vet az izostrukturalitásnak. Az 5α-androsztán-3β,17β-diol (XVII) szolvát (hidrát) formájában (30. ábra) ismét rombos cellában (tércsoport: $P2_12_12_1$) kristályosodik [117].

A XVII véletlenül megismételt szerkezetmeghatározásával párhuzamosan elvégeztük a 5-androsztén-3β,17β-diol (XVIII) szerkezetmeghatározást [111], melyről kiderült, hogy ugyancsak monohidrát és I_D^{21}=78% mellett

izostrukturális XVII-tel*. Az, hogy a vízmolekula figyelembevétele csak 2%-kal csökkenti I_D értékét, jelzi közel azonos pozícióját a két rácsban.

Összefoglalva: az epimerizáció, bár jelentősen megváltoztatja az érintett atom környezetét, megengedi az izostrukturalitás fennmaradását azzal a feltétellel, hogy a rácsilleszkedési motívum létrehozásában aktív szerepet játszó atomok pozícióváltozását a szteroidváznak az aszimmetrikus egységben történő elmozdulása ellensúlyozza.

Ha az epimerizáció olyan, mint XVI esetében, akkor az új illeszkedés csak segédmolekula felhasználásával lesz ismét szoros (XVII). A kristályvíz ezen funkcióját akkor is megtartja, ha XVII szerkezetében kisebb változást, például egy C(5)-C(6) kettőskötést (XVIII) hozunk létre.

A szolvatáció hatása az izostrukturalitásra

A vízmolekulának az optimális rácsilleszkedésben betöltött fontos szerepét (3 hidrogénhíd formálásában vesz részt) mutatja, hogy a XVII és XVIII ugyancsak monohidrát formájában kristályosodnak együtt (7. táblázat).

Feltételezhetően a képződött háromkomponensű rendszerben a két szteroid molekula teljes értékű helyettesítési képességét a relatíve alacsony I_D^{21}=78% mellett a vízmolekulák nagymértékben elősegítik. A többi felderített izostrukturális pár szolvátot, illetve hidrátot nem képezett. Egy esetben azonban a kristályhidrát kialakulása akadályozta meg azt, hogy a várt izostrukturalitást észlelni tudjuk. A telocinobufagin (5β-hidroxi--bufalin), melytől a XIII/XIV párral való analógia alapján a bufalinnal (X) való izostrukturalitást vártuk, minden kristályosítási próbálkozás ellenére megőrizte kristályvizét. Ez ismét csak a vízmolekula fontos funkcionális szerepére utal. Lehet, hogy a XIII/XIV izostrukturális párnál a 16-acetoxi csoport teremti meg azt a rácsilleszkedést, melyben az 5β-OH csoport intermolekulárisan neutrális maradhat. A telocinobufagin.monohidrát kristályrácsában 5β-OH akceptorként intermolekuláris hidrogénhidat is képez [119].

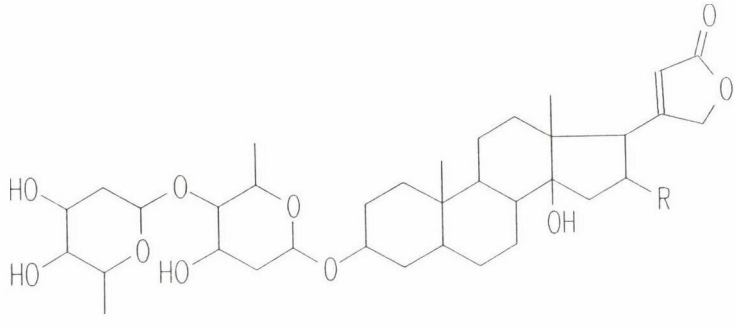
---

* Az adatbanki (CSD) visszakereséssel párhuzamosan XVII kristályszerkezetét mi is meghatároztuk (R=0,042, wR=0,041 1900 I>3σ(I) reflexióra). A heteromolekuláris XVII szerkezet régi (1973) és új (1991) atomi koordinátáinak belső konzisztenciáját a (3) egyenlet alkalmazásával ellenőrizhetjük. Ez az egybevetés Π=0,014 mellett, Iᴅ=98,5% jóságú eredményt adott.

Sajátos szolvát formában kristályosodik az arenobufagin (XI) γ-lakton analógja: a szarmentogenin (VII). Szerkezetfelderítéséből [110] kitűnt, hogy a molekula két különböző γ-laktongyűrű pozíció révén konformációs rendezetlenséget mutat. Továbbá metanol molekula épül a kristályrácsba, mely azonban csak a két pozíciójában különböző γ-laktongyűrű egyikével képez hidrogénhidat. Ez a 3. ábrán bemutatott szteroid szerkezethez hasonlóan arra utal, hogy a konformerek nem a jobb rácsilleszkedésre való törekvés eredményei, hanem Höhne és Pfeiffer energiaszámításainak [113] megfelelően egyformán stabilisak. Együttes jelentkezésük a tiszta konformerek (digitoxigenin illetve uzarigenin) megjelenésének egyenlő valószínűségét támasztják alá, ami viszont döntően befolyásolja azt, hogy az izostrukturalitás kialakul (I-V), vagy elmarad (VI, VIII).

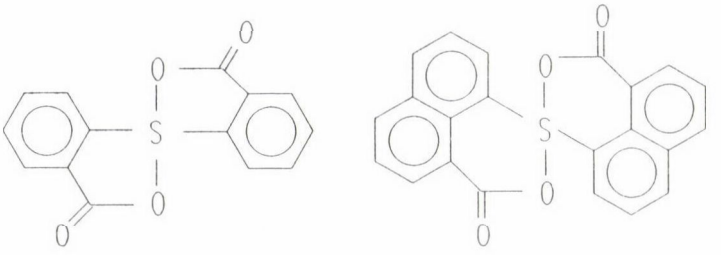
A további kutatásra vonatkozó elképzelések

Az illeszkedési ("fő-rész") izostrukturalitás eddig felderített esetei a homokirális és a többé-kevésbé merev szteroidok körében jelentkeztek. A bemutatott eseteknél nagyobb flexibilitást mutató molekulapár is kardenolid [118]. A flexibilis cukor oldallánc ellenére a digitoxigenin (R=H) bisdigitoxid izostrukturális (tércsoport $P2_12_12_1$, Z=4) a gitoxigenin (R=OH) bisdigitoxiddal (K18).



K18

Sajátos esetét képviseli az izostrukturalitásnak a heterokirális (valódi molekulakiralitású), Fdd2 (No. 43) tércsoportban kristályosodó két diarildiaciloxiszulfurán molekula [120,121]. A C_2 szimmetriájú molekulák (K19) az aszimmetrikus egységük tartalmában négy szén és három hidrogén atommal különböznek, s ennek megfelelően a (3) egyenlet is csak



K19

részben érvényes. Kitajgorodszkij osztályozását [71] követve homológok izostrukturalitásáról beszélhetünk. Érdekes, hogy a difenil származék Se analógja (tércsoport C2/c [122]) nem izomorf és így természetesen nem is izostrukturális.

A további esetek felderítése a CSD gondos és szisztematikus átvizsgálásaitól várható. A jelenség természetéből következik viszont, hogy a polimorfiához hasonló méretű jelentkezésük nem remélhető.

Javaslat az izomorfia és izostrukturalitás fogalmak egységesítésére

Az előbbiekben ismertetett példák során láttunk olyan szerkezetpárokat (csoportokat) amelyek a cella azonosság, azaz homeomorfia fennállása mellett *izostrukturálisak*, *kváziizostrukturálisak*, illetve *pszeudoizostrukturálisak* voltak, vagy pedig homeomorfia mellett az izostrukturalitás egyértelmű hiányát mutatták.

A) Izostrukturális kristálypárok
   Ilyen jelenséget mutatnak a XI/XII, XIII/XIV, XVII/XVIII párok és az I-V csoport (22. ábra).
   A helyettesítési izomorfia bemutatott eseteiből ide sorolható a 3. táblázatban összefoglalt D-szekoesztron sor.

B) Alacsonyfokú izostrukturalitást mutató párok
   Ide sorolható a IX/X és a XV/XVI pár (31. ábra).

C) Kváziizostrukturális párok
   Példa: diaril (fenil v. naftil) diaciloxiszulfurán pár

D) Pszeudoizostrukturális-izomorfia
   Ilyen típusúak a Ph_3Si-$GeMe_3$/Ph_3Ge-$SiMe_3$ (20. ábra) és a Ph_3Ge-$SnMe_3$/ Ph_3Sn-$GeMe_3$ párok.

E) Homeomorf kristálypárok

Ilyen az I-V kardenolid csoport és a XI/XII bufadienolid pár közötti kapcsolat (23. ábra).

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket nyilvánítják külföldi és hazai együttműködő partnereiknek, elsősorban Dr. Ribár Béla professzornak, valamint asszisztensének, Dr. Dusan Lazarnak (Novi Sad); továbbá Dr. Dobrila Živanov-Stakičnak és Dr. Sote Vladimirovnak (Belgrád), akik a kristályok előállításával járultak hozzá a nemzetközi együttműködéshez. A 21S--metildigitoxigenin szerkezetfeldolgozásában Dr. Ernst Höhne professzor és Dr. Doris Scharfenberg-Pfeiffer berlini kollégákkal működtünk együtt. Köszönet illeti Dr. Fülöp Vilmost a bufotalin szerkezetmeghatározásában nyújtott segítségéért.

A téma kritikai megvitatásában és a szöveg szakmai felülbírálatában Dr. Czugler Mátyás és Dr. Párkányi László nyújtottak értékes segítséget. A szövegszerkesztés Kálmán Flóra munkája. A téma finanszírozása korábban az OTKA 1028, jelenleg pedig az 1806-os témákra odaítélt anyagi támogatásból történt.

A szerzők tisztelettel ajánlják ezt a munkájukat a magyar krisztallográfusok doyenjének, Dr. Sasvári Kálmánnnak 80. születésnapja (1992. február 7.) alkalmából, emlékezve arra, hogy 30 éve Ő foglalkozott behatóan az ionrácsok szoros illeszkedésével. Jelezze ez az értekezés a szellemi folytonosságot s azt, hogy az általa elvetett mag nem hullott sziklás talajra.

Összefoglalás

A szerzők a molekulatársulások, főleg öntársulások lehetséges, a legszorosabb illeszkedést szolgáló típusait mutatják be. Forrásként elsősorban az általuk meghatározott, több mint 280 szerves molekula kristályszerkezetét használják fel. A nem krisztallográfiai szimmetriák által kontrollált öntársulásokból kiindulva, a pozicionális rendezetlenség típusain keresztülhaladva bemutatják a különböző kváziheteromolekuláris kristályrácsokat. Ezzel vezetik be a krisztallográfiai szempontból legfontosabb két rácsilleszkedési jelenségnek, a polimorfiának és az izostrukturalitásnak (hagyományos nevén izomorfiának) a tárgyalását. Megkísérlik a fizikai-kémiai, farmakológiai stb. szempontból fontos polimorfia jellegzetes típusainak bemutatását. Megismertetik az olvasót az elsősorban heteromolekuláris társulásokat érintő pszeudopolimorfiával, továbbá az irreverzibilis polimorfia érdekes esetével.

Az értekezés utolsó témája az 1772 óta ismert, és már 1819-ben megfogalmazott jelenség, az izomorfia. Wells javaslatát követve állást foglalnak a kémiai szempontból helyesebb izostrukturalitás kifejezés használata mellett. A gyakori és jól ismert helyettesítési izostrukturalitás (izomorfia) mellett megismertetik az olvasót a csak szerves molekulák közt észlelhető, általuk felismert illeszkedési izomorfiának nevezett jelenséggel. A merev szteroidmolekulák egyelőre csak néhány típusánál felismert sajátos izostrukturalitás feltárása betekintést nyújt a szerves molekulák optimális térkitöltést kereső társulásaiba. A jelenség bemutatása során meggyőző példát szolgáltatnak arra, hogy izomorfia fennállása esetén a kristályrács belső felépítése (illeszkedési motívuma) alapvetően különböző lehet. A kémiai szempontokat figyelembe vevő nómenklatúrát javasolnak az izostrukturalitás és az izomorfia összefüggéseinek leírására.

Summary

The authors present the possible forms of molecular associates (mainly self-associates) governed by the aim to form close packing. Examples are taken mainly from the vast number (over 280) of their own structure determinations. Starting with the associates controlled by non-crystallographic symmetries through the different types of positional disorder different heteromolecular crystal lattices are presented. These lead the readers from the crystallographic viewpoint to the most important lattice packing phenomena: polymorphism and isostructuralism (traditionally termed as isomorphism). The authors attempt to introduce the characteristic types of polymorphism equally important from the points of view of physico-chemistry, pharmacology etc. They make the readers aquinted with pseudopolymorphism, and an interesting case of the irreversible polymorphism. The last topic deals with isomorphism, phenomenon known since 1772 and described already 1819. As suggested by Wells (1962) they recommend the chemically more informative word isostructuralism. Besides the isostructuralism by replacement they make the readers aquinted with the packing isostructuralism observed among the organic molecules first by the authors. The phenomenon observed for the time being only among the steroids possessing rigid skeletons helps the formations of molecular associates seeking close packing. They give firm evidence that in case of isomorphism the structures are not necessary isostructural. Finally a nomenclature is proposed in which the relationships between isostructuralism and isomorphism are taken into account.

1. **Desiraju, G. R., Calabrese, J. C., Harlow, R. L.** (1991). *Acta Cryst.*, B**47**. 77-86
2. **Bernstein, J.** (1991) *Organic Crystal Chemistry* (szerk.:Garbarczyk, J.B. és Jones, D. W.) IUCr-OUP, Oxford, pp. 6-26
3. **McCrone, W. C.** (1965) *Physics and Chemistry of the Organic Solid State* Vol. II. (szerk: Fox, D., Labes, M. M. & Weissberger, A.) Interscience, New York, p. 725
4. **Zorkij, P. M., Razumaeva, A. E., Belszkij, V. K.** (1977). *Acta Cryst.*, A33. 1001-1004
5. **Belszkij, V. K., Zorkij, P. M.** (1977). *Acta Cryst.*, A33. 1004-1006
6. **Kálmán, A., Argay, Gy., Fischer, E., Rembarz, G.** (1979). *Acta Cryst.*, B35. 860-866
7. **Kálmán, A., Argay, Gy., Fischer, E., Rembarz, G., Vos, G.**(1977). *J. C. S. Perkin 2 Transactions*, 1322-1327
8. **Kucsman, Á., Kapovits, I., Czugler, M., Párkányi, L., Kálmán, A.** (1989). *J. Mol. Struct.*, **198**. 339-353
9. **Párkányi, L., Kálmán, A., Kucsman, Á., Kapovits, I.** (1989). *J. Mol. Struct.*, **198**. 355-364
10. **Párkányi, L., Kálmán, A., Kovács, T., Szabolcs, A., Ötvös, L.** (1983). *Nucl. Acid. Res.*, **11**. 7999-8005
11. **Kálmán, A., Czugler, M., Simon, K.** (1983). *Molecular Structure and Biological Activity* (szerk.: Griffin, J. F. és Duax, W. L.) Elsevier Biomedical New York, pp. 367-376
12. **Saenger, W.** (1973). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**. 591-601
13. **Perczel, A., Hollósi, M., Császár, J., Fülöp, V.,Kálmán, A., Fasman, G. D.** (1989). *Carbohydr. Res.*, **187**. 187-195
14. **Kálmán, A., Argay, Gy., Ribár, B., Živanov-Stakič, D., Vladimirov, S.** (1985). *Acta Cryst.*, C**41**. 1645-1647
15. **Argay, Gy., Kálmán, A., Lazar, D., Ribár, B., Tóth G.** (1977). *Acta Cryst.*, B33. 99-105
16. **Argay, Gy., Kálmán, A., Kapor, Á., Ribár, B.** (1977). *Cryst. Struct. Comm.*, 6. 665-670
17. **Kálmán, A., Argay, Gy.** (1978). *Cryst. Struct. Comm.*, **7**. 653-658
18. **Argay, Gy., Kálmán, A., Kapor, Á., Ribár, B.** (1980). *Acta Cryst.*, B36. 363-368

19. Fischer, E., Knippel, M., Wollin, K.-M., Kálmán, A., Argay, Gy. (1983). *J. Prakt. Chem.*, 325. 261-268

20. Freeman, A. C., Hutchinson, N. D. (1979). *Acta Cryst.*, B35. 2051-2054

21. Shied, H. S., Hoard, L. G., Nordman, C. E. (1977). *Nature*, 267. 287-289

22. Craven, B. M. (1976). *Nature*, 260. 727-729

23. Argay, Gy., Kálmán, A., Ribár, B., Djarmati, Z., Tot, N., Schwirtlich, E., Jankov, R. (1991). *J.Cryst.Spectr.Res.*, 21. 625-628

24. Jalsovszky, I., Kucsman, Á., Ruff, F., Koritsánszky, T., Argay, Gy., Kálmán, A. (1987). *J. Mol. Struct.*, 156. 165-192

25. Jalsovszky, I., Kucsman, Á., Ruff, F., Argay, Gy., Koritsánszky, T., Kálmán, A. (1987). *J. Mol. Struct.*, 156. 193-212

26. Argay, Gy., Kálmán, A., Simon, K., Bernáth, G. (1986). *J. Mol. Struct.*, 140. 327-337

27. Argay, Gy., Kálmán, A., Párkányi, L., Ribár,B., Djarmati, Z. (1991). *J. Mol. Struct.*, 248. 155-166

28. Kálmán, A., Argay, Gy., Lázár, J., Rudisch, T., Bernáth, G. (1985). *Acta. Chim. Hung.*, 118. 49-61

29. Woodard, G.D., McCrone, W.C. (1975). *J.Appl.Cryst.*, 8. 342

30. Haleblian, J.K. (1975). *J. Pharm. Sci.*, 64. 1269-1288

31. Lempert, K., Nyitrai, J., Zauer, K., Kálmán, A., Argay, Gy., Duisenberg, A.J.M., Sohár, P. (1973). *Tetrahedron*, 29. 3565-3569

32. a. Kálmán, A. (1967). *Acta Cryst.*, 22. 501-502; b. Kálmán, A., Duffin, B., Kucsman, Á. (1971). *Acta Cryst.*, B27. 586-594; c. Kálmán, A., Sasvári, K., Kucsman, Á. (1971). *J.C.S.Chem.Comm.*, 1447-1448

33. Kálmán, A., Sasvári, K., Kucsman, Á. (1973). *Acta Cryst.*, B29. 1241-1244

34. Mason, S. F. (1983). *International Review in Physical Chemistry*, 3. 217-241

35. Jacques, J., Leclercq, M., Brienne, M. J. (1981). *Tetrahedron*, 37. 1727

36. Klein, R.F.X., Svoronos, P.D.N., Horak, V., Jameson, G.B., Koritsánszky, T, Kálmán, A. (1991). *J.Org.Chem.*, 56. 3259-3263

37. Brit Szabadalmi Specifikáció (1976). No. 1, 543, 238

38. Hädicke, E., Frickel, F., Franke, A. (1978). *Chem. Ber.*, 111. 3222-3232

39. Kojic-Prodic, B., Ruzic-Toroš, Z., Bresciani-Pahor, N., Randaccio, L. (1980). *Acta Cryst.*, B36. 1223-1225

40. Shibata, M., Kokuba, H., Morimoto, K., Morisaka, K., Ishida, T., Inoue, M. (1983). *J. Pharm. Sci.*, 72. 1436-1442

41. Párkányi, L., Kálmán, A., Hegedűs, B., Harsányi, K., Kreidl, I. (1984). *Acta Cryst.*, C40. 676-679
42. Hegedűs, B., Görög, S. (1985). *J. Pharm. & Biomed. Anal.*, 3. 303-313
43. Kuhnert-Brandstätter, M., Gasser, P. (1971). *Microchem.J.* 16. 419
44. Kuhnert-Brandstätter, M., Gasser, P. (1971). *Microchem.J.* 16. 590
45. Shefter, E., Higuchi, T. (1963). *J.Pharm.Sci.*, 52. 781
46. Kálmán, A., Párkányi, L., Harsányi, K., Bod, P., Hegedűs, B. (1986). *Collected Abstracts X. European Crystallographic Meeting*, Wroclaw, pp. 69-70
47. Hegedűs, B., Bod, P., Harsányi, K., Péter, I., Kálmán, A., Párkányi, L. (1989). *J. Pharm & Biomed. Anal.*, 7. 563-569
48. Yanagisawa, I., Hirata, Y., Ishii, Y. (1987). *J. Med. Chem.*, 30. 1787-1793
49. Golič, L., Djinovic, K., Florjanic, M. (1989). *Acta Cryst.*, C45, 1381-1384
50. Solans, X., Font-Altaba, M., Cuevas-Diarte, M. A. (1988). *Z. Krist.*, 185. 147
51. Kuleshova, L. N., Zorkij, P. M. (1980). *Acta Cryst.*, B37. 2113-2115
52. Zorkij, P. M., Kulesova, L. N. (1980). *Zs. Strukt. Khim.* 22. 153-156
53. Etter, M. C. (1990). *Acc. Chem. Res.*, 23. 120-126
54. Etter, M. C., MacDonald, J. C., Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.*, B46. 256-262
55. Bernstein, J., Etter, M. C., MacDonald, J. C. (1990). *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 695-698
56. Bernstein, J. (1991). *Acta Cryst.*, B47. 1004-1010
57. Simon, K., Schawartz, J., Kálmán, A. (1980). *Acta Cryst.*, B36. 2323-2328
58. Kálmán, A., Párkányi, L., Schawartz,J., Simon, K. (1978). *Proc.Symp.Org.Cryst.Chem.*, Poznan-Dymaczewo, pp. 155-193
59. Alléaume, M., Gulko, A., Herbstein, F. H., Kapon, M., Marsh, R. E. (1976). *Acta Cryst.*, B32. 669-682
60. Kálmán, A., Czugler, M., Argay, Gy. (1981). *Acta Cryst.*, B37. 868-877
61. Zinner, H. (1950). *Chem. Ber.*, 83. 153-156
62. Howard, G. A., Lythgoe, B., Todd, A. R. (1947). *J. Chem. Soc.*, pp. 1052-1054
63. Bredereck, H., Hoepfner, E. (1948). *Chem. Ber.*, 81. 51-52
64. Davoll, J., Brown, G. B., Visser, D. W. (1952). *Nature (London)*, 170. 64-65

65. **Patterson, A. L., Groshens, B. P.** (1954). *Nature (London)* **173**. 398
66. **James, V. J., Stevens, J. D.** (1973). *Cryst. Struct. Comm.* **2**. 609-612
67. **Poppleton, B. J.** (1976). *Acta Cryst.*, B**32**. 2702-2705
68. **Czugler, M., Kálmán, A., Kovács, J., Pintér, I.** (1981). *Acta Cryst.*, B**37**. 172-177
69. **Kitaigorodskii, A. I.** (1978). *Chem. Soc. Reviews*, **7**. 133-163
70. **Kim, H. S., Jeffrey, G. A., Rosenstein, R. D.** (1968). *Acta Cryst.*, B**24**. 1449-1455
71. **Kitaigorodskii, A. I.** (1961). *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York
72. **Kitaigorodskii, A. I.** (1973). *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York
73. **Gavezotti, A.** (a) (1982). *Nouv. J. Chim.*, 6. 443-450; (b) (1983). *J. Am. Chem. Soc.*, **105**. 5220-5225; (c) (1985). *J. Am. Chem. Soc.*, **107**. 962-967; (d) (1987). *Tetrahedron*, **43**. 1241-1251; (e) (1987) *Acta Cryst.*, B**43**. 559-562
74. (a) **Gavezotti, A., Bianchi, R.** (1986). *Chem. Phys. Lett.* **128**. 295-299 (b) **Gavezotti, A., Desiraju, G. R.** (1988). *Acta Cryst. B***44**. 427-434
75. **Kilbourn, B. T., Owston, P. G.** (1970). *J. Chem. Soc. (B)* 1-5
76. **Rohrer, D. C., Fullerton, D. S.** (1980). *Acta Cryst.*, B36. 1565-1568.
77. **Wells, A. F.** (1962). *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press. Oxford, pp. 82-186
78. **Náray-Szabó István** (1965). *Kristálykémia*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 49-51. o.
79. **Bloss, F. D.** (1971). *Crystallography and Crystal Chemistry*, Holt, Rinehart & Wilson New York, pp. 49-250
80. (a) **Náray-Szabó, I., Argay, Gy.** (1963). *Acta Chim. Hung.*, **39**. 85-92; (b) **Kálmán, A., Cruickshank, D. W. J.** (1970). *Acta Cryst.* B26. 436
81. **Kálmán, A., Stephens, J. S., Cruickshank, D. W. J.** (1970). *Acta Cryst.* B26. 1451-1454
82. **Bassi, G., Lajzerowicz, I.** (1965). *Bull. Soc. franc. Minér. Crist.* **88**. 342-344
83. **Náray-Szabó, I., Kálmán, A.** (1961). *Silikattechnik*, **12**. 316-318
84. **Liebau, F.** (1962). *Glast. Ber.*, **35**. 362
85. **Kálmán, A.** (1963). *Acta Phys. Hung.*, **16**. 129-139
86. **Náray-Szabó, I., Kálmán, A.** (1963). *Proc. 6th Conf. Silicate Tech.*, Akadémiai Kiadó, Budapest, pp. 329-336

87. **Stankovič, S., Petrovič, J., Miljkovič, D., Pejanovič, V., Kovačevič, R., Stefanovič, A., Bruvo, M.** (1992). *Acta Cryst.* közlésre elfogadva

88. **Dunitz, J. D.** (1978). *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules,* Cornell Univ. Press, Ithaca, London, pp. 23-129

89. **Bar, I., Bernstein, J.** (1987). *Tetrahedron,* **43**. 1299-1305

90. **Bernstein, J., Izak, I.** (1976). *J. Chem. Soc. Perkin 2.* 429-434

91. **Bernstein, J., Izak, I.** (1975). *J. Cryst. Mol. Struct.* 5. 257-266

92. **Kálmán, A.** (1971). *J. Chem. Soc. (A),* 1857-1859

93. **Kálmán, A.** (1970). Nem közölt adatok. (A $K_2TeO_3+O \rightarrow K_2TeO_{4-x}$ OD-fázis előállítása és cellaparamétereinek diffrakciós vizsgálata a rombos K_2SeO_4-tal izomorf rácsra utalt.)

94. **Párkányi, L., Hengge, E.** (1982). *J. Organomet. Chem.*, 235. 273-276

95. **Párkányi, L., Hernandez, C., Pannell, K. H.** (1986). *J. Organomet. Chem.*, 301. 145-151

96. **Pannell, K. H., Kapoor, R. N., Raptis, R., Párkányi, L., Fülöp, V.** (1990). *J. Organomet. Chem.*, 384. 41-47

97. **Pannell, K. H., Párkányi, L., Sharma, H., Cervantes-Lee, F.** (1992). *Inorg. Chem.*, közlésre előkészületben.

98. **Kálmán, A.** (1986). *Paradigms and rules inferred from structural organic chemistry* in Molecular Structure: Chemical Reactivity and Biological Activity (Szerk.: J. J. Stezowski, J.-L. Huang, M.-Ch. Shao) IUCr-OUP, Oxford, pp. 72-289

99. **Ribár, B., Argay, Gy., Kálmán, A., Vladimirov, S., Živanov-Stakič, D.** (1983). *J. Chem. Res. (M),* 1001-1042

100. **Rohrer, D. C., Fullerton, D. S., Kitatsuji, E., Nambara, T., Yoshii, E.** (1982). *Acta Cryst.*, B38. 1865-1868

101. **Kálmán, A., Argay, Gy., Ribár, B., Vladimirov, S., Živanov-Stakič, D.** (1984). *Croat. Chem. Acta,* 57. 519-528

102. **Karle, I. L., Karle, J.** (1969). *Acta Cryst.*, B25. 434-442

103. **Argay, Gy., Kálmán, A., Ribár. B., Vladimirov, S., Živanov-Stakič, D.** (1987). *Acta Cryst.*, C43. 922-926

104. **Kálmán, A., Fülöp, V., Argay, Gy., Ribár, B., Lazar, D., Živanov-Stakič, D., Vladimirov, S.** (1988). *Acta Cryst.*, C44. 1634-1638

105. **Declercq, J.-P., Germain, G., King, G. S. D.** (1977). *Abstr. 4th Eur. Cryst. Meet.*, Oxford, pp. 279-280. (A nem publikált atomi helykoordinátákat G.S.D. King professzor bocsátotta rendelkezésünkre.)

106. **Prasad, L., Gabe, E. J.** (1983). *Acta Cryst.*, C39. 273-275

107. **Messerschmidt, A., Höhne, E., Megges, R.** (1981). *Cryst. Struct. Commun.*, **10**. 149-156

108. **Kálmán, A., Argay, Gy., Fülöp, V., Ribár, B., Lazar, D.** (1987). *Acta Cryst.*, A**43**. 566-567.

109. **Kálmán, A.** (1987). Az IUCr XV. kongresszusán (Perth) ismertetett eredmények közlése D. Scharfenberg-Pfeifferrel Berlinben.

110. **Kálmán, A., Argay, Gy., Scharfenberg-Pfeiffer, D., Höhne, E., Ribár, B.** (1991). *Acta Cryst.*, B**47**. 68-77

111. **Kálmán, A., Argay, Gy., Živanov-Stakič, D., Vladimirov, S., Ribár, B.** (1992). *Acta Cryst.*, közlésre benyújtva

112. **Scharfenberg-Pfeiffer, D. Höhne, E., Wanderwald, M.** (1987). *Cryst. Res. Technol.*, **22**. 1403-1408

113. **Höhne, E., Pfeiffer, D.** (1983). *Stud. Biophys.*, **97**. 81-86

114. **Norton, D. A., Lu, C. T., Campbell, A. E.** (1962). *Acta Cryst.*, **19**. 479

115. **Weeks, C. M., Cooper, A., Norton, D. A., Hauptman, H., Fischer, J.** (1971). *Acta Cryst.*, B**27**. 1562-1572

116. **Precigoux, G., Busetta, B., Courseille, C., Hospital, M.** (1972). *Cryst. Struct. Comm.*, **1**. 265-268

117. **Precigoux, G., Fornies-Marquina, F.** (1973). *Cryst. Struct. Comm.*, **2**. 287-290

118. **Go, K., Bhandary, K. K.** (1989). *Acta Cryst.*, B**45**. 306-312

119. **Argay, Gy., Kálmán, A., Ribár, B., Živanov-Stakič, D., Vladimirov, S.** (1992). *Acta Cryst.*, C**48**. megjelenés alatt

120. **Kálmán, A., Sasvári, K., Kapovits, I.** (1973). *Acta Cryst.* B**29**. 355-357

121. **Kálmán, A.** (1991). *Organic Crystal Chemistry* (Szerk.: Garbarczyk, I. B. & Jones, D. W.) IUCr-OUP, Oxford, pp. 139-143

122. **Dahlén, B., Lindgren, B.** (1973). *Acta Chem. Scand.*, **27**. 2218-2220

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 191--223

FEHÉRJEMOLEKULÁK ATOMI SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA RÖNTGENDIFFRAKCIÓVAL

BÖCSKEI ZSOLT

(Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára RT)

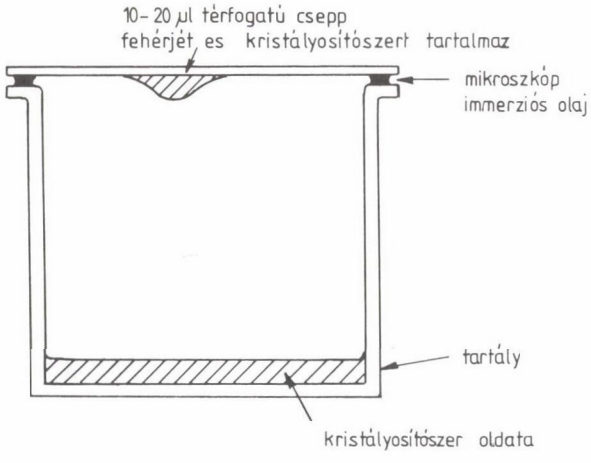
Bevezetés

Az alábbi cikkben az elmúlt két évben Angliában végzett munkámat felhasználva szeretnék betekintést nyújtani a fehérjekristályok röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatába. Példaként a lipocalin fehérjecsalád vizsgálata során kapott eredményeimet mutatom be /1/. Ezeket a fehérjéket egymáshoz igen távol álló biológiai forrásokból állították elő /2/ (pl. vérből, tejből, vizeletből, szaglószervből stb.), szerkezetük azonban ennek ellenére igen hasonló. Az eddig röntgendiffrakcióval vizsgált 5 molekula mindegyikében a polipeptidlánc nyolc β-szálból áll, melyek egy β-hordót alkotnak /3--7/, melynek apoláris, aromás belseje kiváló környezetet teremt kis apoláris molekulák poláris környezeten keresztül való szállítására. Molekulatömegük 17 és 21 kDa között változik, és ennek megfelelően 160-200 aminosav alegységből épülnek fel. Elsődleges szerkezetük — azaz aminosavsorrendjük -- csak meglehetősen kis hasonlóságot mutat /8, 9/. Páronkénti összehasonlítás esetén 15-30% körüli sorrendazonosság és némileg magasabb homológia (hasonló jellegű aminosavak helyettesítése) található. A család összes jelenleg ismert tagjának összehasonlítása azonban mindössze két konzerválódott régiót és egy -- minden molekulában jelen lévő -- diszulfid hidat fedett fel. Fentiek ismeretében talán nem meglepő, hogy a lipocalin fehérjecsalád felismerésére csak azután került sor, hogy két tagjának térszerkezete ismertté vált és kiderült róluk, hogy meglehetősen hasonlóak.

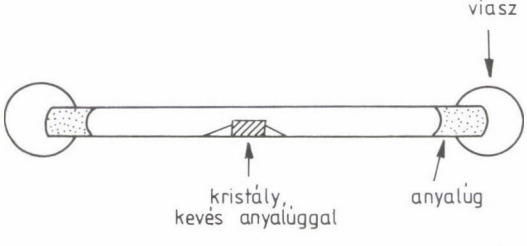
A két említett fehérje közül a β-laktoglobulin vizsgálatát Angliában, a leedsi egyetemen végezték Prof. Anthony North irányításával a nyolcvanas évek közepén /4/. További rokon fehérjék vizsgálatát is tervbe vették, és 1989 nyarán, amikor Leedsbe érkeztem, a patkány és az egér vizeletében található fehérjék (rövidített nevükön AMG, ill. MUP) szerkezetének felderítését kaptam feladatul.

Fehérjék kristályosítása /10, 11/

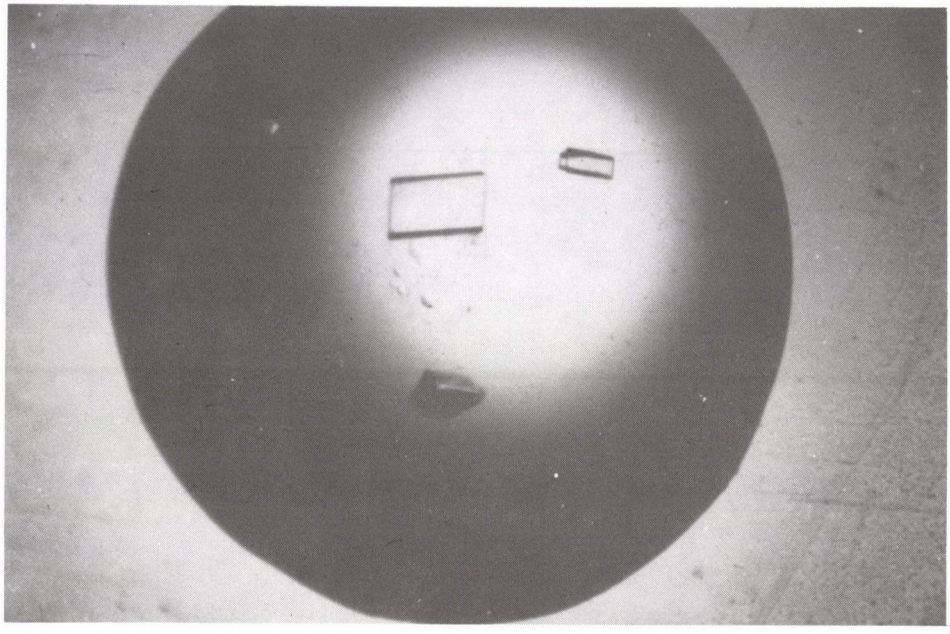
A röntgendiffrakciós vizsgálatok előfeltétele a jó minőségű kristályok előállítása. Ez a fehérjekrisztallográfiai vizsgálatok egyik legnehezebb pontja. Többnyire meglehetősen tiszta fehérje szükséges hozzá, melynek előállítása önmagában sem kis feladat. Fehérjekristályok képződését az ionerősség, a pH, a hőmérséklet változtatása, szerves oldószerek, különféle fémionok, esetleg kofaktorok hozzáadása segítheti elő, biztos recept azonban sajnos nincs. A legsikeresebb kristályosítószerek között az ammónium-szulfátot, illetve a polietilén-glikol (PEG) különféle molekulatömegű változatait tartják számon a kémhatásnak a fehérje fiziológiai pH környezetében való változtatása mellett. Mindamellett az a nézet alakult ki, hogy a globuláris fehérjék többsége (ha nem mind) kristályosítható. A kristályosítás mikro-

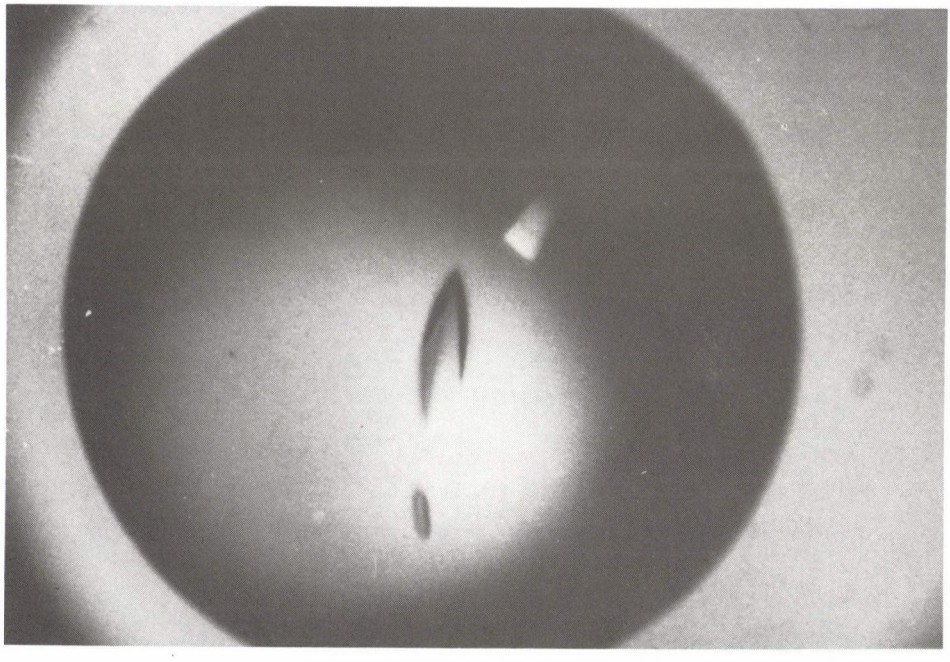


1. ábra. A fehérjék kristályosítása során használt függő csepp módszer lényege



2. ábra. Fehérjekristály felszerelése röntgendiffrakciós kísérlethez vékonyfalú kapilláris csőben





3. és 4. ábra. Fehérjekristályok

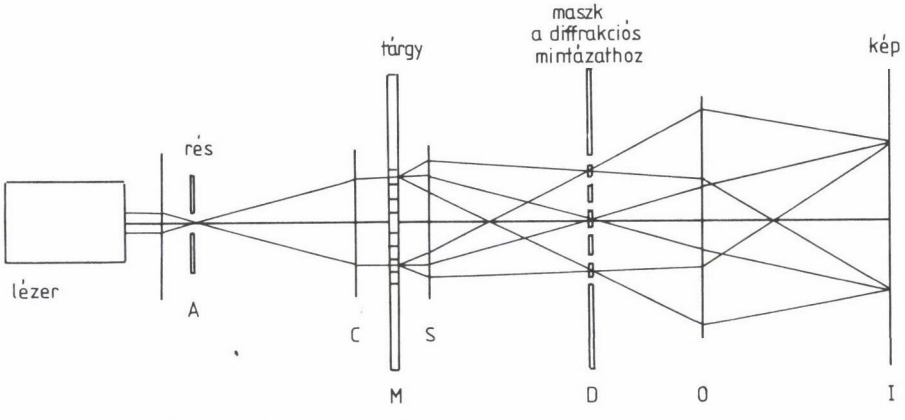
technikái közül a legelterjedtebb az ún. függő csepp módszer. Ennek során néhány μl 1-50 mg/ml koncentrációjú fehérjeoldatot a kristályosítószer hasonló térfogatú oldatával elegyítik egy mikroszkóp-fedőlemez felületén, vigyázva arra, hogy ott egy félgömb formájú csepp alakuljon ki, majd a fedőlemezzel — lehetőleg légmentesen — lezárnak egy, a kristályosítószer oldatát tartalmazó edénykét (1. ábra). A gőzdiffúzió kiegyenlíti a csepp és az oldat közötti koncentrációkülönbséget, ami kedvező esetben pár nap alatt — kismértékű túltelítettség kialakulása miatt — kristályok képződéséhez vezethet. Ilyenfajta kristályosítási próbából naponta egy-kétszáz készíthető, ami már a siker némi reményével kecsegtet.

A képződő fehérjekristályok mintegy 50% vizet tartalmaznak, ami nagyon törékennyé és érzékennyé teszi őket. A diffrakciós kísérletekhez ezért a kristályosítószerből alkotott "dugókkal" lezárt kapilláris csövekben kerülnek felszerelésre, mely védi őket a kiszáradástól és rendezett szerkezetük elvesztésétől (2. ábra).

A patkány fő vizeleti fehérjéjének kristályosításához a fenti módszerrel Mr = 3500 PEG-et használtam, 6-os pH környezetében, míg az egér megfelelő fehérjéje CdCl2 hatására képzett jó minőségű kristályokat (3. és 4. ábra) /12/.

A röntgendiffrakció elméleti alapjai

Az optikai — látható fény alkalmazásán alapuló — diffraktométer működési elvét szemlélteti az 5. ábra. Míg a képsíkban a tárgy azonos pontjaiból eltérő szögek alatt induló sugármenetek találkoznak újra, addig az ún. diff-

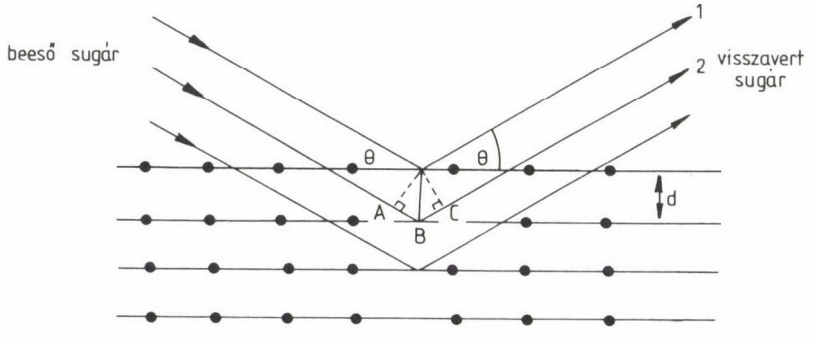


5. ábra. Az optikai diffraktométer vázlatos működési elve

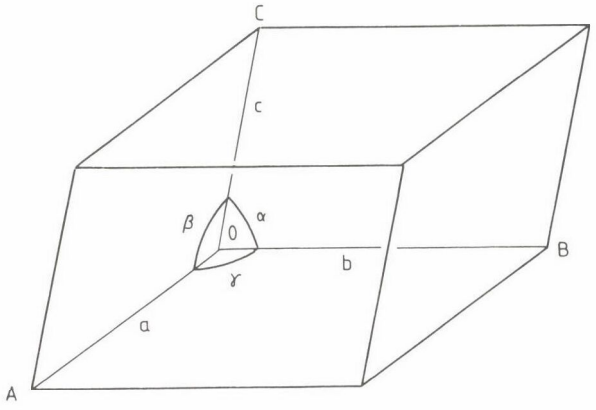
rakciós síkban a különböző pontokból azonos irányba szórt sugarak találkoznak. A diffrakciós mintázat — az atomi dimenziók vizsgálatára is alkalmasan rövid hullámhosszú — röntgensugarakkal is előállítható, a kép azonban — a röntgensugarakat hajlítani tudó lencsék hiányában — nem.

Azonban míg a kép ismeretében a diffrakciós mintázat mindig számítható, addig a diffrakciós mintából a tárgy képe csak abban az esetben rekonstruálható, ha ismerjük a diffrakciós sík egyes pontjaiba érkező sugarak egymáshoz viszonyított rezgési állapotát, fázisát. Sajnos a diffrakciós síkba érkező hullámok egymáshoz viszonyított fázisa a detektálás folyamán elvész. Ezek meghatározása a röntgendiffrakciós szerkezetanalízis központi problémája.

További problémát jelent azonban, hogy a röntgen-fotonok és a molekulák elektronfelhője között a kölcsönhatás nagyon gyenge, ezért — szemben például az elektrondiffrakciós kísérletekkel — egyedi molekulákról alkotott diffrakciós minta nem észlelhető. Ha azonban kristályrácsba rendezett molekulákat vizsgálunk, akkor azon θ szöggel jelzett irányokban, amelyekben a kristály párhuzamos rétegei által visszavert sugarak közötti útkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse (6. ábra), igen jelentős erősítés jön létre. Ezek az erősített sugárnyalábok jól észlelhető fizikai változásokat hoznak létre (pl. gázokat ionizálnak, filmeket megfeketítenek), azaz egyszerűen detektálhatók. Ilyen módon azonban a kristályrács, valamint annak alapegységét alkotó elemi paralellepipedonok, az ún. elemi cellák (7. ábra) tartalma diffrakciós mintázatának (Fourier-transzformációjának) kombinációját kapjuk (8.a és b ábra).



6. ábra. Bragg törvénye.
Amennyiben az egymást követő párhuzamos rácssíkok közötti távolság d, akkor az első és második sugármenet közötti útkülönbség: $AB + BC = 2d \sin\theta$. Konstruktív interferencia akkor várható, ha ez a különbség a hullámhossz egész számú többszöröse, azaz $2d \sin\theta = n\lambda$



7. ábra. Az elemi cella

Az általam vizsgált két fehérjekristály által adott diffrakciós mintázatok egy-egy metszetét a 9.a és b ábrák mutatják. Ezek a felvételek már tájékoztatást adnak a kristály minőségéről (a várható elektronsűrűségi térkép felbontásáról, élességéről), az elemi cella dimenzióiról, illetve a kristályrácsban helyet foglaló molekulák szimmetriaviszonyairól.

Fentiek alapján az **S** normálvektorral jellemezhető kristálysíksereghez tartozó diffraktált sugárnyaláb (ún. reflexió) ún. **F** szerkezeti tényezője (mely magában foglalja annak intenzitását és fázisát, tehát szintén vektor) az elemi cella $\varrho(\mathbf{r})$ elektronsűrűségéből a következőképpen számítható:

$$F(\mathbf{S}) = \int_{0}^{V_{cell}} \varrho(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{r}\,\mathbf{S}\,dv \qquad (1)$$

A megfelelő inverz művelet, tehát az elektronsűrűség számítása a diffrakciós mintázatból összegzéssé egyszerűsödik, mivel a szerkezeti tényező nem folytonos, csak egész helyeken — a diffrakciós mintázat ún. Laue-indexekkel jellemezhető pontjaiban — van nullától jelentősen eltérő értéke:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{h}) \exp - 2\pi i \mathbf{r}\,\mathbf{h} \qquad (2)$$

Az összegzés gyakorlati határát, az összegyűjthető reflexiók számát — és a később kapható elektronsűrűségi térkép felbontását, részletgazdagságát — a gyakorlatban fehérjekristályok esetén többnyire a kristály minősége néhány

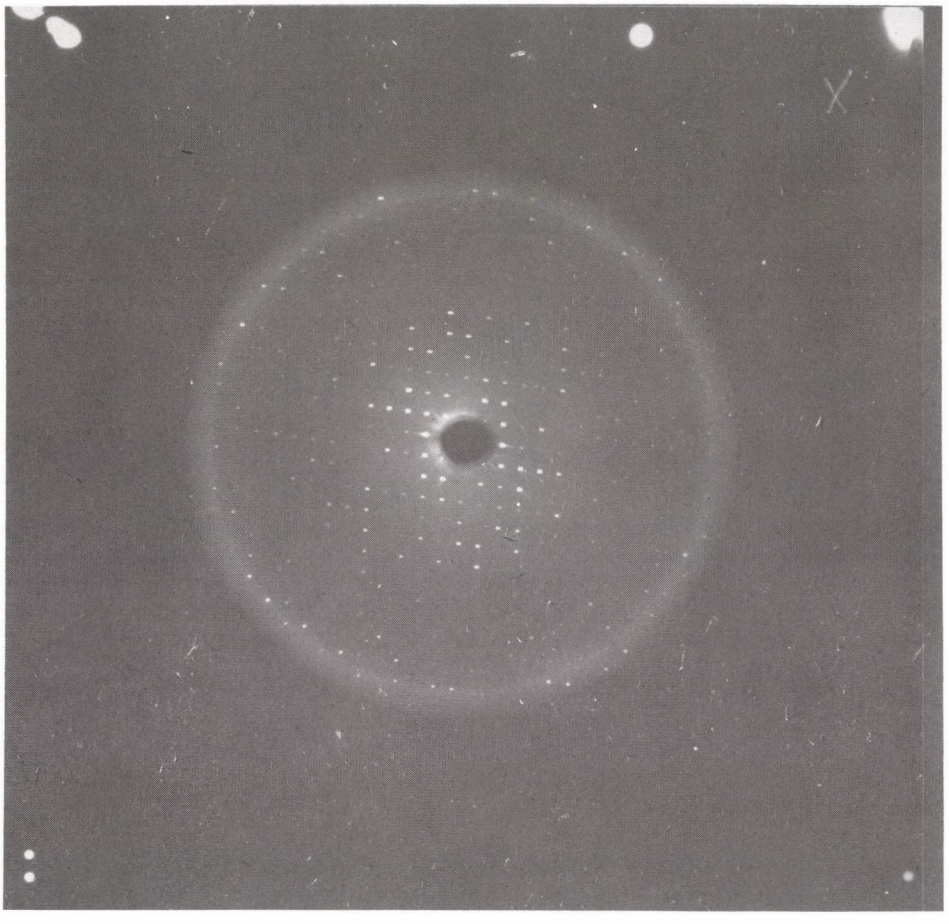
1 2 3

8.a ábra. Egy rács (1), egy "molekula" (2) és a "molekulából" felépített rács (3) diffrakciós mintázata

I II III

8.b ábra. A rács (1), a molekula (II) és a molekulából felépített rács (III)

Figyeljük meg, hogy míg a 8.b ábrán a rács molekulából való felépítése során minden rácspontba ugyanazon molekula kerül (I és II konvolúciója), addig a 8.a ábra (3) mintázatán a rácspontok intenzívek, amelyeknek megfelelő molekulának megfelelő diffrakciós mintázatban magas az intenzitása (1 és 2 szorzata)



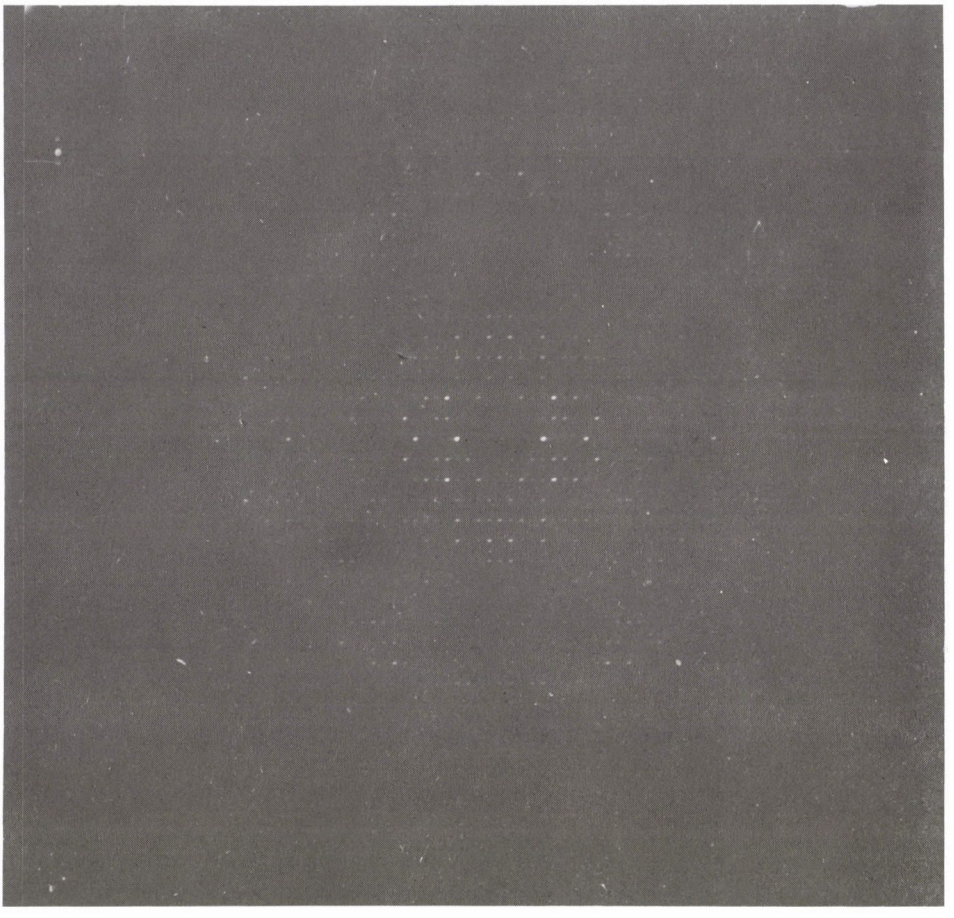
9.a és b ábra. Fehérjekristályok röntgendiffrakciós

(a) AMG: egy kétfogású forgástengely található a felvétel középpontjában, a lap síkjára merőlegesen. A felvétel alapján a cellaparaméterek (élek és szögek) a röntgensugár hullámhossza és a felvételi geometria ismeretében ugyancsak megállapíthatók: a = 57,3 Å, b = 103,8 Å, c = 62,7 Å, $\alpha = \gamma = 90^{o}$, $\beta = 95{,}5^{o}$, míg a szimmetriaviszonyokat jellemző krisztallográfiai tércsoport jele: $P2_1$

tízezerre korlátozza. Az elektronsűrűség számításához ismernünk kellene a szerkezeti tényezőt:

$$F(S) = F(S)\exp i\alpha(S) \qquad (3)$$

Míg azonban F(S) amplitúdóértéke (azaz F(S) vektor abszolút értéke) intenzitásméréssel könnyen meghatározható, addig fázisa $\alpha(S)$ a mérés során elvész. E probléma megoldására a fehérjekrisztallográfiában több módszer hasz-



mintázatáról készült felvételek.

(b) MUP: a felvételnek a lap síkjában vízszintesen haladó tengelye mentén csak minden negyedik reflexió található meg. Ez egy transzlációval kombinált négyfogású forgástengelyre utal, mely a vizsgált molekulát 90^{O} elforgatás után a tengely mentén a cellaél negyedének megfelelő távolsággal még el is tolja. A cellaparaméterek: a = b = 57,3 Å, c = 109,9 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{O}$, a tércsoport jele pedig $P4_32_12$

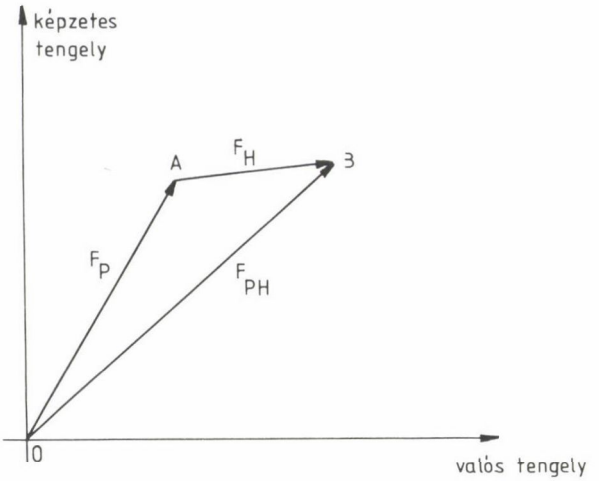
nálatos. Röviden mindegyiket említeni fogom, de az ab iníció szerkezetmeghatározások során eddig leggyakrabban alkalmazott stratégiát, az izomorf helyettesítés módszerét részletesebben is tárgyalom.

Az izomorf helyettesítés módszere

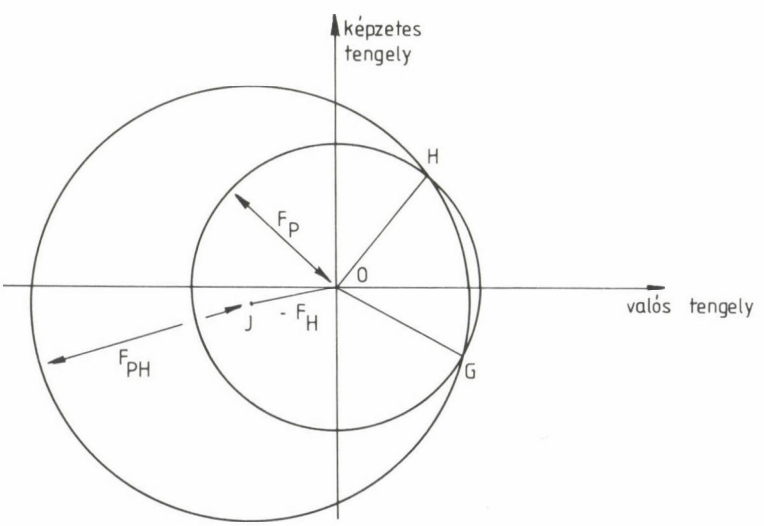
E módszert először Perutz és munkatársai alkalmazták /13/ sikeresen 1954-ben, húsz évvel azután, hogy a később életművéért Nobel-díjjal kitüntetett Dorothy Hodgkin és munkatársai először észlelték a diffrakció jelenségét fehérjekristályokon. További öt évre volt azonban szükség ahhoz, hogy 1959-ben előbb Kendrew csoportja Oxfordban a mioglobin /14/, majd kicsit később Perutz csoportja Cambridge-ben a hemoglobin /15/ térszerkezetének felderítését bejelentse. Érdekes anekdota, hogy Perutz 1937-ben utazott Bécsből Angliába, és doktori értekezésének témájául a hemoglobin térszerkezetének felderítését választotta. Szerencséjére vizsgáztatói nem ragaszkodtak szigorúan a munka befejezéséhez. Arra több mint húsz évre volt végül is szüksége.

Két izomorf kristály elektronsűrűsége közötti különbség mindössze egy vagy néhány új vagy megnövekedett csúcs a származék esetében. Kis molekulák esetén ez például megnyilvánulhat egy kén--szelén helyettesítésben. Fehérjék esetén az efféle direkt helyettesítés igen nehézkes, néhány kivételes esettől (pl. fémtartalmú fehérjék) eltekintve. Mint azonban korábban említettem, a fehérjekristályok magas oldószertartalmúak, és az oldószer csatornákat tölt ki a kristályokban. E csatornák többnyire lehetőséget adnak arra, hogy rajtuk keresztül nehéz atomok (pl. Hg, Pt, U, Pb, Au, I) ionjai diffundáljanak és kötődjenek a makromolekulák aktív, poláris felületi csoportjaihoz, és így az eredeti fehérjekristályokból izomorf származékok készíthetők. A nehézatom jelenléte a kristályban kissé megváltoztatja a kapható röntgendiffrakciós mintázatot, ami felhasználható a fázisprobléma áthidalására. Amint azt a 10. ábra mutatja ugyanis, a származékkristály szerkezeti tényezői (F_{PH}) vektorösszeadással számíthatók az eredeti kristályhoz (F_P), valamint a hozzákötött nehézatomokhoz tartozó (F_H) szerkezeti tényezőkből. A későbbiekben megmutatom, hogy F_H értéke klasszikus kismolekulás módszerekkel (direkt módszerek vagy gyakrabban a Patterson-függvény értékelése útján) kiszámítható, ami lehetővé teszi a fázisprobléma megoldását a 11. ábrán látható módon. Észrevehető azonban, hogy egy izomorf származék esetén a fázis meghatározása még kétértelmű. Ez további egy vagy kettő nehézatom-származék alkalmazásával tehető egyértelművé (12. ábra), vagy szerencsés esetben a nehézatom által okozott ún. anomális szórás jelensége is segíthet, ami azt jelenti, hogy ugyanazon síksereg első és hátsó lapjai által diffraktált sugárnyaláb intenzitása — a normális esettől eltérően, a nehézatom jelenléte miatt — egymástól némileg, rendszerint csak kis mértékben eltér. Ez azután ahhoz hasonló helyzetet hoz létre, mintha eleve két nehézatom-származékunk lenne.

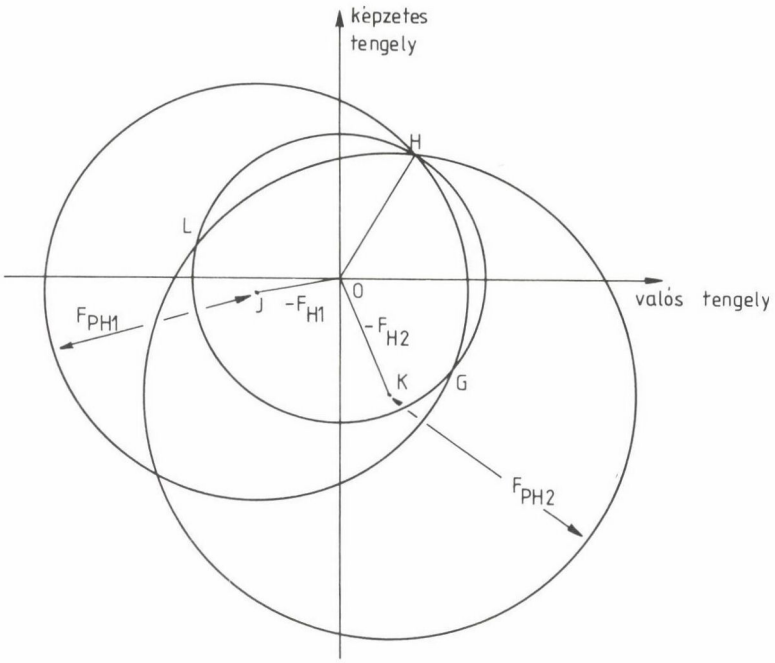
MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA



10. ábra. A vektordiagram bemutatja, hogy izomorf származékok esetén a származékolt kristályból származó szerkezeti tényezők, az eredeti kristály szerkezeti tényezői és egy, a nehézatom hozzájárulásnak megfelelő szerkezeti tényező vektorösszegeként állítható elő



11. ábra. A Harker-szerkesztés bemutatja, hogy a fázis kétértelműen meghatározható a 10. ábrán bemutatott összefüggés segítségével, amennyiben $\mathbf{F}_H$ vektort (annak nagyságát és fázisát, itt az abszcisszával bezárt szögét) előzőleg sikerült meghatározni. F_P és F_{PH} körzőnyílással kört rajzolva O, ill. J pontokból ugyanis a két kör két metszéspontja képviseli $\mathbf{F}_P$ és $\mathbf{F}_{PH}$ közös kiindulási pontjának két alternatíváját



12. ábra. A kétértelműség feloldható egy újabb nehézatom-származék felhasználásával

A kis intenzitáskülönbségek miatt az utóbbi esetben nagyon pontos adatgyűjtésre van szükség /16/.

A kristályosításon kívül a nehézatom-származékok készítése jelent még sebességmeghatározó lépést a fehérjekrisztallográfiában. Néha több tíz só tesztelésére van szükség. A gyakorlatban ez a kiválasztott só néhány millimolos koncentrációjú oldatának a kristályt tartalmazó folyadékhoz való óvatos hozzáadását jelenti. Néha ez a kristály szétesését okozza, valószínűleg azért, mert a nehézatom kötődése a kristály szerkezete szempontjából fontos kontaktusok megszűnését vonná maga után.

A patkány vizeletéből kivont fehérje vizsgálata során első próbálkozásaim a leggyakrabban alkalmazott reagensekkel sikertelenek voltak (p-klórmerkuri-benzol-szulfonát, K_2PtCl_4 és $UO_2(NO_3)_2$), ezután más, egzotikusabb fémsókat (ozmium, lantanida, iridium, arany stb.) próbáltam, szintén sikertelenül, majd visszatértem a Hg^{2+}-ionhoz, ezúttal $HgCl_2$ formájában. Ekkor az eredeti kristályhoz képest az intenzitáskülönbségek 25%-os relatív átlagát tapasztaltam. Jó nehézatom-származékok esetén ez a különbség 10 és 30% között van.

A Patterson-függvény

A Patterson-függvény az ún. konvolúció műveletének eredményeként az alábbi módon definiálható /10/:

$$P(\mathbf{u}) = \int_{0}^{V_{cell}} \varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}+\mathbf{u})dv \qquad (4)$$

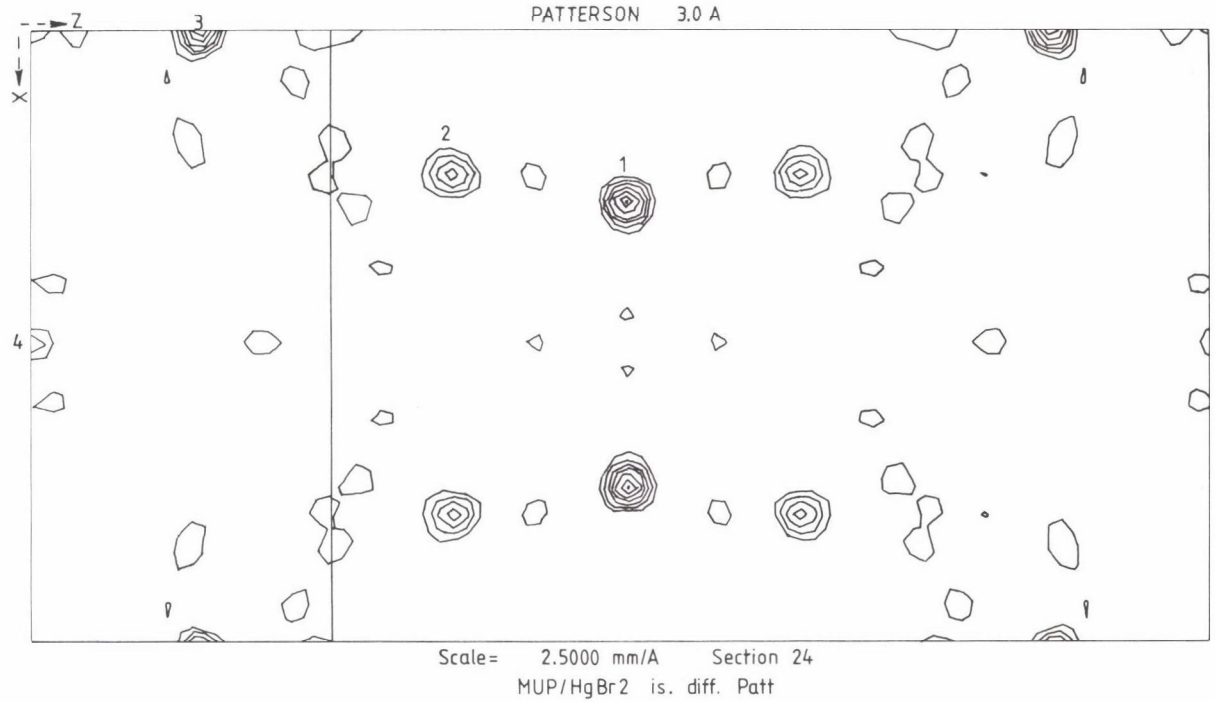
A függvény értéke egy adott **u** pontban tehát az elektronsűrűség **r**, valamint **r+u** pontban felvett értékeinek szorzata az egész elemi cellára összegezve.

Amennyiben az elektronsűrűségeket (2) formában írjuk fel, akkor a Patterson-függvény (4) alakja átalakítható **h** = (h,k,l), valamint **u** = (u,v,w) jelölések figyelembevételével:

$$U(uvw) = \frac{2}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} F(hkl)^2 \cos 2\pi(hu+kv+lw) \qquad (5)$$

(5) forma arra hívja fel a figyelmet, hogy a Patterson-függvény mindig számolható csupán az intenzitásadatok ismeretében, mivel -- az elektronsűrűségtől eltérően -- a fázis ismerete nem szükséges értékeléséhez. Az egyenértékű (4) formából pedig az látható, hogy a Patterson-függvényben azon esetekben találhatók csúcsok, maximumok, ha mind **x**, mind **x+u** atomi pozíciókat jelöl, vagy más szóval, ha **u** vektor atomi távolságnak felel meg. Ebből mindjárt következik, hogy a Patterson-függvény mindig tartalmaz egy nagyon magas csúcsot az origóban. Általánosságban, ha egy i atom Z_i, j atom pedig Z_j számú elektront tartalmaz, akkor a közöttük levő távolságvektornak megfelelő helyen található csúcsmagassága Z_iZ_j-vel arányos, azaz nehezebb atomok magasabb csúcsokat eredményeznek. Azt is megállapíthatjuk, hogy egy N atomot tartalmazó molekulának megfelelő N csúcs szuperponálódik az origóban az **u**=0 esetnek megfelelően, a további N(N-1) csúcs pedig eloszlik az elemi cella egyéb részein.

E technika alkalmazásával kis molekulák szerkezete -- az atomi pozíciók -- gyakran meghatározható, fehérjék esetén azonban a függvény nagyon sok átfedést tartalmaz, annak megfelelően, hogy egy átlagos fehérjemolekula nagyságrendileg ezer körüli nemhidrogén atomot tartalmaz, ami 1 millió körüli csúcsot jelent a Patterson-térben. Az 50--80 közötti rendszámmal rendelkező nehézatomok egymás közötti távolságának megfelelő Patterson-csúcsok 2500



13. ábra. A MUP Hg-származék Patterson-függvénye. Az elemi cella ez esetben nyolc fehérjemolekulát tartalmaz, melyeket krisztallográfiai szimmetriák kapcsolnak egymáshoz. Mindegyik fehérjemolekulához egy Hg-atom kapcsolódik. Elemi cellánként tehát nyolc Hg-atomunk van, ami az origón kívül 8x7=56 csúcsot eredményez a Patterson-függvényben. Látható, hogy ezek a csúcsok meglehetősen szignifikánsak

és 6400 közötti relatív magasságúak, míg a 6—8 rendszámú C, N, O atomok csak 36 és 64 közötti relatív magasságúak. A molekulánként rendszerint néhány nehézatomot megkötni képes fehérjék esetén a nehézatomok közötti távolságnak megfelelő pár csúcs tehát érthetően ki fog emelkedni az átlagos magasságú csúcsok tengeréből. Különösen igaz ez abban az esetben, ha a "hátteret" megpróbáljuk kiküszöbölni úgy, hogy valamilyen becslést adunk a nehézatomokhoz tartozó szerkezeti tényező abszolút értékére vonatkozóan, tekintetbe véve az eredeti és a származékolt kristály megfelelő reflexiói közötti intenzitáskülönbségeket.

A 13. ábra a MUP Hg-származék Patterson-függvényét mutatja. A csúcsok tehát ez esetben az elemi cellában lévő higanyatomok közötti távolságvektoroknak felelnek meg.

A nehézatomok atomi paramétereinek finomítása /10, 16/

Amennyiben valamilyen módszerrel sikerült közelítőleg meghatároznunk a nehézatomok koordinátáit, a megfelelő szerkezeti tényezők minél pontosabb számítása érdekében szükség van azoknak, valamint a pozíciók telítettségének pontosítására. Ez úgy végezhető el, hogy minimalizáljuk a

$$\sum w(F_{obs}-F_{calc})^2 \qquad (6)$$

függvényt, ahol w az illető reflexió statisztikai súlya, F_{obs} mért, F_{calc} pedig ugyanazon reflexió számított szerkezetitényező-amplitúdója, mely független változóként tartalmazza a pontosítandó paramétereket (nehézatom-koordinátákat, telítettségeket és hőmozgástényezőket).

A gyakorlatban e számítás kivitelezésére két lehetőség kínálkozik. Az egyik a minimalizálást a nehézatom, a másik pedig a nehézatom-származék szerkezetitényező-amplitúdói alapján végzi el.

Ilyenkor a mért és a számított értékek eltérése alapján számítható krisztallográfiai jósági tényező (R)

$$R = \sum|F_{(obs)}-F_{(calc)}|/\sum F_{obs} \qquad (7)$$

jellemzi a kapott szerkezet minőségét. Mivel ebben az esetben egyik tényező elég durván becsült érték, meglehetősen nagy R érték adódik az ilyen minimalizálások eredményeként.

A MUP-hoz kapcsolódó és leginkább izomorf származékot adó Hg-atomok paramétereinek finomítása során a jósági tényező 48%-nak adódott 2,8 Å felbontásnál, míg a kevésbé jó Pt-származékra 52% (4 Å), az uranilra pedig 54% (5 Å) adódott, míg egy teljesen véletlenszerű szerkezet 80% körüli értéket adna.

Fázisszámítás /17/

Miután a nehézatomok pozícióit megállapítottuk a Patterson-függvény értelmezése alapján, F_H kiszámítása nem okoz különösebb nehézséget. Amennyiben lenne tehát két nehézatom-származékunk, akkor úgy gondolhatnánk, hogy a 12. ábra alapján a fázisok, majd az elektronsűrűségi térkép kiszámítása nem jelenthet gondot. A helyzet azonban sosem olyan ideális, mint az a 12. ábrán látható, és gyakran előfordul, hogy a három kör nem egy pontban metszi egymást, sőt néha az is előfordul -- kísérleti hibák vagy az izomorfia hiánya miatt --, hogy a három kör egyáltalán nem is metszi egymást. A 12. ábrán H-val jelölt pont helyének egyértelmű meghatározására tehát ritkán van lehetőség. A fázis meghatározása ezért hibaszámítási, valószínűségi alapon történik úgy, hogy megbecsüljük a kísérleti hibák és a származék kristályok izomorfiatökéletlensége következtében előálló hibák összegét, valamint különböző α fázisokra az

$$\varepsilon_j(\alpha) = =F_{PH}(obs) - F_{PH}(calc)) \qquad (8)$$

ún. "záródási hiányt" (lack of closure), mely a mért és az α feltételezett fázisszög alapján számított szerkezetitényező-amplitúdó közötti különbség. Ezek ismeretében gaussi hibaeloszlást feltételezve értékeljük a

$$P_j(\alpha) = \exp[-\varepsilon_j(\alpha)^2/2E_j^2] \qquad (9)$$

j nehézatom-származékra. Több nehézatom-származék esetén a teljes valószínűség az egyedi valószínűségek szorzataként áll elő:

$$P(\alpha) = \prod_j P_j(\alpha) = \exp[-\sum_j(\varepsilon_j(\alpha)^2/2E_j^2)] \qquad (10)$$

Fázisként számításainkban azonban többnyire nem a legnyilvánvalóbb, ún. "legvalószínűbb fázist" vesszük, tehát azon α értéket, ahol $P(\alpha)$ értéke a legnagyobb, mivel ez túl nagy súlyt adna bizonytalan fázisoknak, hanem az ún.

"legjobb fázis"-t számítjuk ki, mely a valószínűségeloszlás centroidja. Ez szolgáltatja a legkisebb átlagos hibát az egész elemi cellára számított elektronsűrűségben. Az így kiszámított fázisok mindegyike jellemezhető egy 0 és 1 közötti megbízhatósági számmal (figure of merit), mely megmutatja, hogy az adott fázis értéke mennyire pontosan meghatározott. Amennyiben tehát m=1, akkor a fázis hibája 0, m=0,74 kb. 42^{o}, m=0,24 kb. 76^{o} hibának felel meg.

Differencia Fourier-technikák használata nehézatom pozíciók lokalizálására

Amennyiben egy "jó" (kevés nehézatomot tartalmazó, viszonylag nagy felbontású adatokat produkáló) nehézatom-származék alapján tudunk jó becslést adni az egyes reflexiókhoz tartozó fázisokra vonatkozóan, akkor az esetleges további származékok esetén az ún. differencia Fourier-technika alkalmazásával a nehézatomok helye sokkal könnyebben megállapítható. Ezt a Fourier-szintézist

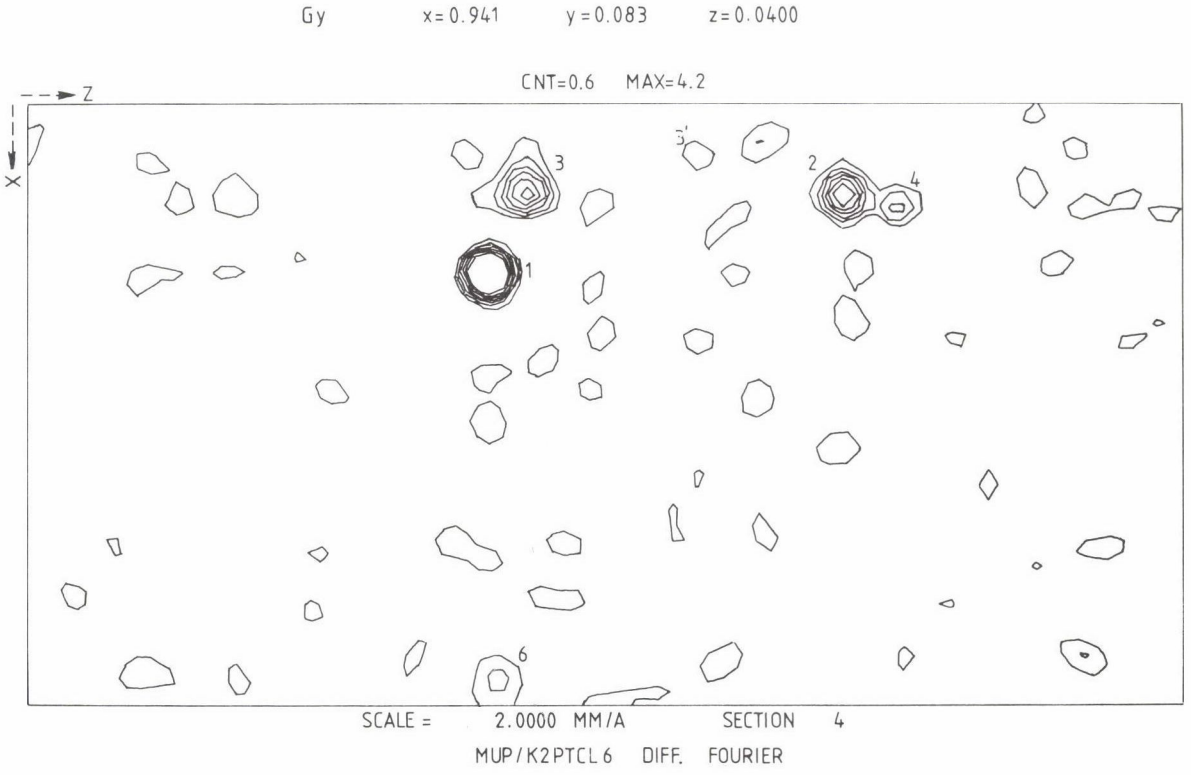
$$m(F_{PH} - F_P) \exp(i\alpha_p) \qquad (11)$$

együtthatókkal végezzük el. Eredményeképpen olyan térképet kapunk az elemi celláról, melyben a nehézatomoknak megfelelő pozíciókban csúcsok jelentkeznek. E módszer különösen akkor hasznos, ha egy molekulához sok nehézatom kapcsolódik, vagy a nehézatom-helyek alacsony telítettségűek és a megfelelő Patterson-függvény értelmezése megoldhatatlan vagy nagy nehézségekbe ütközik.

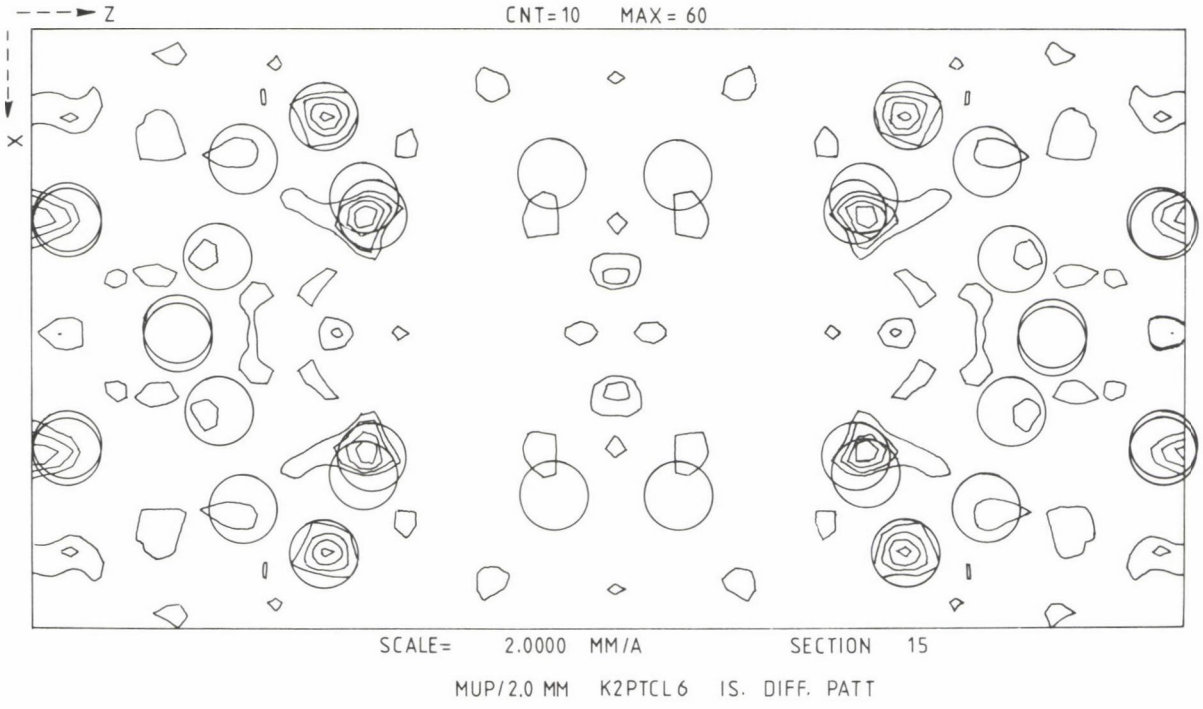
Hangsúlyozni kell azonban, hogy az ilyen differencia Fourier-vizsgálatokat nagyon óvatosan kell végezni, azaz eredményeiket mindig ellenőrizni kell olyan módon, hogy a meghatározott atomi pozíciókból kiszámoljuk a megfelelő Patterson-csúcsok helyét, és megvizsgáljuk, hogy a mért adatokból kapott Patterson-függvény tartalmaz-e azoknak megfelelő csúcsokat.

A MUP szerkezetmeghatározása során csak a Hg-származékra számolt Patterson-függvény volt könnyen értelmezhető, míg a Pt-, illetve az uranil-származék esetén differencia Fourier-technikák alkalmazásával 5, illetve 3 nem teljesen telített nehézatom-helyet sikerült lokalizálnom.

A 14. ábra a Pt-származékra számolt differencia Fourier-szintézis egy metszetét mutatja, míg a 15. ábrán a megfelelő Patterson-függvény látható.



14. ábra. A Hg-származék alapján kapott fázisokkal számolt differencia Fourier-szintézis egy metszete. A csúcsok a Pt-atomok pozícióinak felelnek meg



15. ábra. A Pt-származék Patterson-függvényében a csúcsok sokkal kisebbek, mint a Hg-származék esetén, valamint a Patterson-tér nagyon zsúfolt is a sok csúcs miatt, illetve azok egymást át is fedik. Az atomi pozíciók meghatározása csak a differencia Fourier-módszer segítségével válik lehetővé. Látható, hogy a köröknek megfelelő, számolt Patterson-pozíciók átfedik a mérések alapján kapott Patterson-függvényt

Elektronsűrűségi térkép számítása és javítása

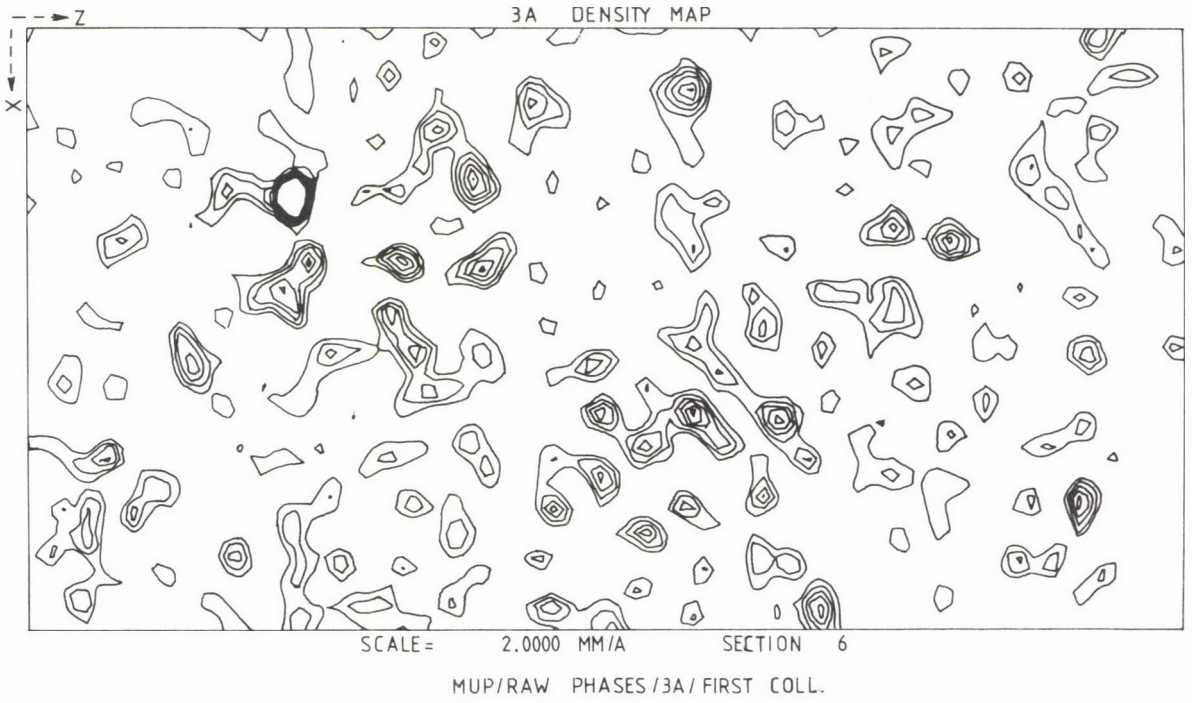
Az intenzitások, a fázisok és azok megbízhatóságának (figure of merit, m) ismeretében az elektronsűrűség számítása már nem ütközik különösebb nehézségbe:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum mF_P(\mathbf{h}) \exp(i\alpha_{1j}) \exp(-2\pi i\mathbf{rh}) \qquad (12)$$

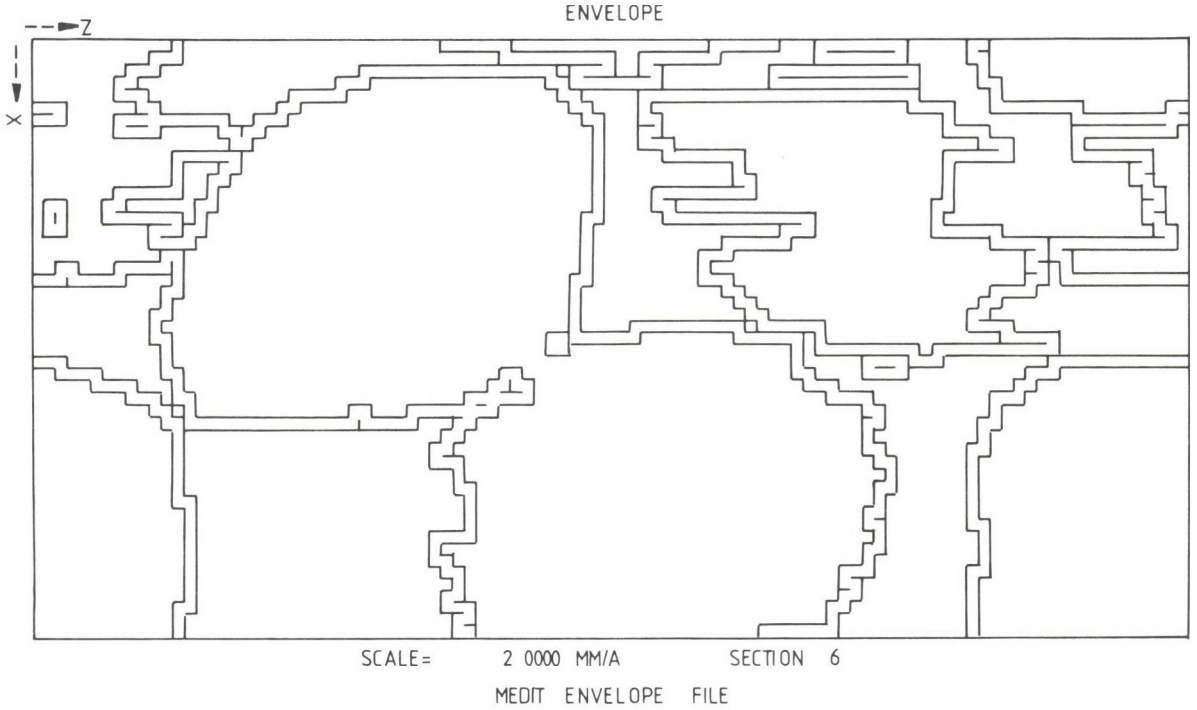
melyben F_P az eredeti fehérjekristályon mért szerkezetitényező-amplitúdót, α_{1j} pedig a már említett "legjobb fázis"-t jelenti.

A MUP-ra számított első — 3 Å felbontású — elektronsűrűségi térkép egy metszete a 16. ábrán látható. Az ennek számításához szükséges fáziskészlethez tartozó átlagos figure of merit értéke 0,48. Ennek megfelelően — minthogy az érték 1-től meglehetősen távol áll — a számolt elektronsűrűségi térkép meglehetősen zavaros, azonban az elemi cella fehérjemolekuláinak körvonalai viszonylag jól felismerhetők. Mégis, azokon a helyeken, ahol az oldószercsatornáknak megfelelően sima elektronsűrűségi függvényt várnánk, kisebb-nagyobb fodrok, csúcsok és völgyek találhatók. Amennyiben élünk tehát azzal a teljesen jogos feltételezéssel, hogy 1. a — némi ráhagyással megállapított — molekulahatárokon kívül az elektronsűrűség sima, a víznek megfelelő, helytől független érték, 2. a molekulahatárokon belül pedig legalábbis nem negatív (mivel rossz fázisokkal ilyen érték is adódhat), majd elektronsűrűségi függvényünket ennek megfelelően módosítjuk, akkor az (1) összefüggés alapján számítható új fázisok a kiindulásiaknál már sokkal jobbak lesznek (MUP-nál m=0,71 körüli érték, szemben a kiindulási m=0,48-dal) és a velük, valamint a mért intenzitások alapján számított térkép minősége, értelmezhetősége sokat javul. E módszert a szakirodalom oldószer-elsimításnak (solvent flattening) nevezi, és az ún. sűrűség-módosítási (density-modification) technikák közé tartozik /16/.

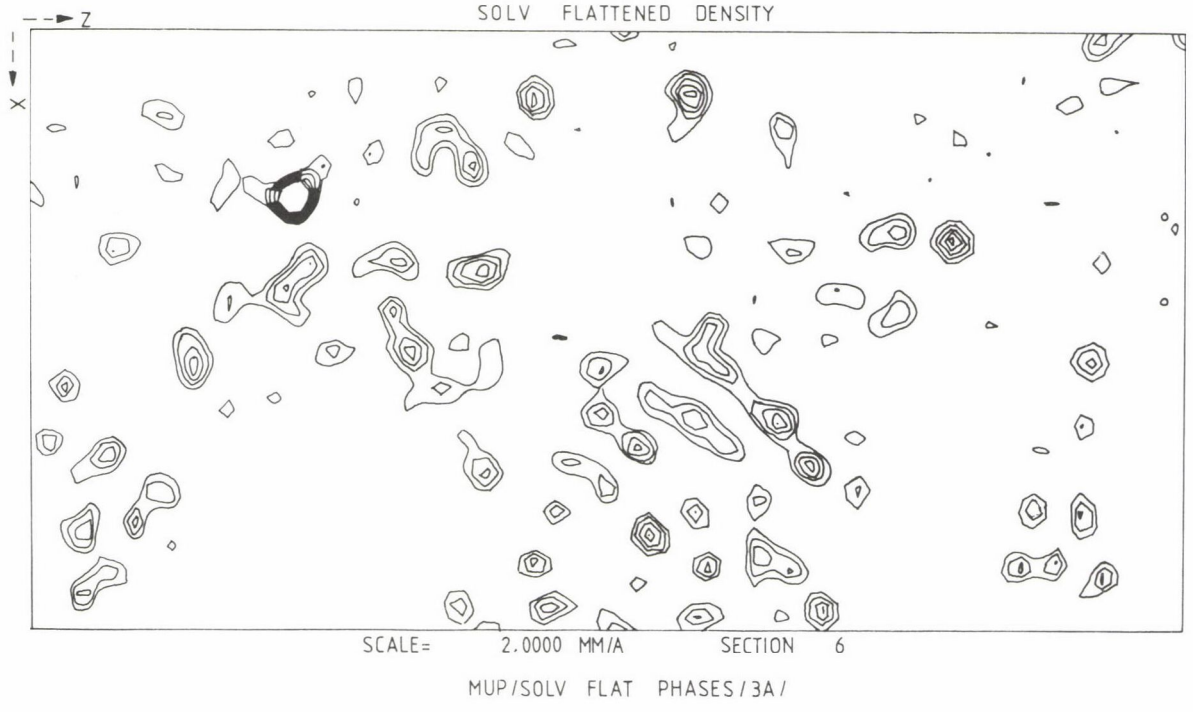
A molekulahatárok kijelölése többnyire számítógépes algoritmusok segítségével történik annak alapján, hogy a fehérjének megfelelő helyeken magasabb az elektronsűrűség átlaga, mint az oldószercsatornákban. MUP esetén ez a módszer nem hozott elfogadható eredményt, aminek az oka az lehetett, hogy 1. a kiindulási fázisok nem voltak elég jó minőségűek, így a hasznos jel (fehérjének megfelelő sűrűség) alig különült el a zajtól (csatornák helyén jelentkező fodrok); 2. a kristályosítás során használt $Cd2^+$ ionok specifikusan kötődtek a molekula felületén, igen magas átlagos elektronsűrűséget szolgáltatva olyan helyeken is, ahol valójában oldószercsatornák voltak. Ehelyett a MUP szerkezetmeghatározása során egy grafikus program segítségé-



16. ábra. Nyers elektronsűrűségi függvény egy metszetén többé-kevésbé észrevehetők az egyes molekulák körvonalai (magasabb elektronsűrűségű helyek)



17. ábra. A molekulahatárok manuális kijelölése a MEDIT nevű grafikus programcsomag segítségével

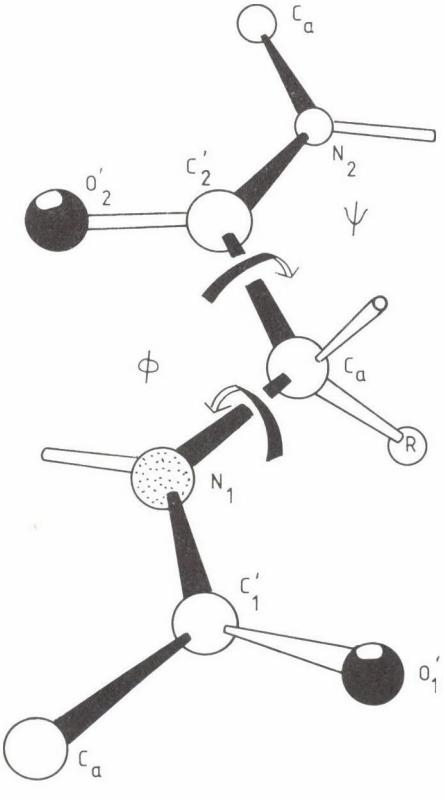


18. ábra. Az elektronsűrűség-módosítás után számolt szerkezeti tényezőkből az eredetinél jobb minőségű új térkép kapható (vö. 16. ábra)

vel kézzel húztam meg a molekulahatárokat az elektronsűrűségi függvény minden egyes metszetén (17. ábra). A 16. ábrának megfelelő új sűrűségi függvényt a 18. ábra mutatja.

Az elektronsűrűségi függvény értelmezése

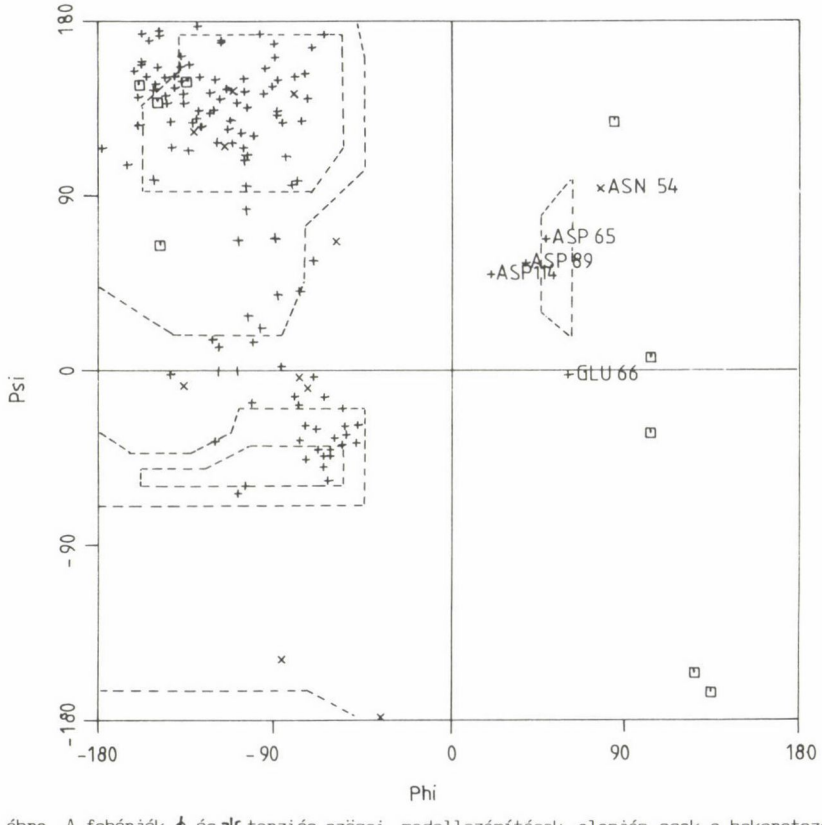
Az ilyen módon kiszámított elektronsűrűségi függvényt egy számítógép grafikus képernyőjén megjelenítjük /18/. A fehérjék aminosavsorrendje rendszerint sokkal korábban ismertté válik, mint 3-dimenziós szerkezetük, így az a fehérjemolekula modelljének építése során segítségünkre lehet. (Itt érdemes megjegyezni, hogy már mintegy 20 000 fehérje aminosavsorrendje ismert, míg a brookhaveni Fehérje Adatbankban /19/ nyilvántartott térszerkezetek száma nem éri el az ötszázat. Ez a tény is mutatja, hogy milyen fontos lenne



19. ábra. A polipeptidlánc torziós szögeinek jelölése

megismerni a fehérjék aminosavsorrendje (elsődleges szerkezet) és térszerkezetük (harmadlagos szerkezet) között fennálló nyilvánvaló kapcsolatot. Az erre irányuló munka azonban eddig meglehetősen kevés eredményt hozott /20, 21/.)

Atomi felbontású szerkezetmeghatározás a fehérjék körében csak azáltal válik lehetővé, hogy azok kisszámú, ismert építőelemből (a 20 aminosav) állnak, és többnyire teljes konnektivitásuk ismert. Fehérjékből ugyanis csak nagyon ritkán kaphatók 1,5 Å-nél jobb felbontású elektronsűrűségi térképek (sőt 2—2,5 Å jellemzőbb), szemben a kismolekuláknál elérhető kb. 0,8 Å (már egyedi atomokat mutató) felbontással. Az egyes aminosavak hozzárendelése az elektronsűrűségi térkép bizonyos szakaszaihoz valamely nyilvánvaló helyen



20. ábra. A fehérjék ϕ és ψ torziós szögei modellszámítások alapján csak a bekeretezett tartományokba eső értékeket vehetik fel. (A belső területek szigorúbb korlátozásoknak felelnek meg.) A grafikonon látható pontok a MUP-ban található torziósszög-pároknak felelnek meg. A négyzetek glicint, az x-ek aszrapagint, a keresztek pedig az összes többi aminosavat jelölik. A glicin szinte bárhol előfordulhat a grafikonon oldallánca (egy H-atom) kis térigénye miatt

kell, hogy kezdődjön. Ilyen eligazodást elősegítő lehet például az a tény, hogy Hg-atomok szívesen kötődnek cisztein oldalláncokhoz. A MUP esetén a molekulában levő 5 cisztein közül mindössze egy volt szabad, a másik négy két diszulfid hídban vett részt. Nagyon valószínű volt tehát, hogy az egyetlen szabad cisztein az ismert Hg-pozíció mellett helyezkedik el. Így az aminosavsorrend ismeretében a kismolekulás krisztallográfiai vizsgálatok alapján felállított aminosavmodulokból fölépítjük egy rövid peptidlánc modelljét a szabad cisztein környékén, és megpróbáljuk azt elhelyezni az elektronsűrűségi térképben olyan módon, hogy a peptidláncban a C-N torziós szög (ω) 180^{O}-tól jelentősen ne térjen el (19. ábra). Amennyiben az így épített modell és az elektronsűrűség jól fedi egymást, akkor megkezdhetjük további alkotóelemek beépítését mind az amino, mind a karboxi láncvég irányába. Ugyancsak jó eligazodási pontot jelenthet egy triptofán (legnagyobb térigényű aminosavoldallánc) lokalizálása. Mivel az első, nyers elektronsűrűségi térkép több helyen is tartalmazhat folytonossági hiányt (pl. gyakran hiányoznak flexibilis β-kanyaroknak (β-turn) megfelelő darabok azok esetleges túl nagy mozgékonysága, rendezetlensége miatt, illetve hasonló okokból gyakran nem látható az első és utolsó néhány aminosav sem), ezért több ilyen tájékozódási pontra is szükségünk lehet, amelyek rendszerint adódnak is a fehérjeszerkezetekben. Ellenőriznünk kell továbbá, hogy a felépített modellben a torziós szögek megfelelnek-e néhány korlátozó kritériumnak. Ilyen például az, hogy a 19. ábrán ϕ, illetve ψ betűkkel jelölt torziós szögek értéke csak a 20. ábra, az úgynevezett Ramachandran-térkép által megengedett értékeket vehet fel. Hasonló korlátozások állapíthatók meg az oldalláncok torziós szögeire nézve is /22, 23/. Amennyiben ezen feltételek figyelembevételével sikerül modellünket felépíteni, akkor a következő lépésben azt finomítás alá vetjük.

Finomítás

A finomítás szükségességét több tényező indokolja: 1. Bármely módszerrel meghatározott fázisok egyaránt terheltek a mérési pontatlanságoknak köszönhető véletlen hibákkal, valamint az eredeti és a származékkristály izomorfiahiánya következtében fennálló szisztematikus hibákkal. 2. Az esetek többségében az eredeti kristályról összegyűjtött reflexiók nagyobb felbontást tennének lehetővé, mint a származékról begyűjtött és a fázisok meghatározásához felhasználtak. 3. Nem biztos, hogy a modell a lehető legjobban illeszkedik az elektronsűrűségi függvényhez.

Az elmúlt 15-20 év során több finomítási módszert dolgoztak ki fehérjemolekulákra /16/. A nehézatomok paramétereinek finomításához hasonlóan itt is a modell alapján számított és a mért szerkezetitényező-amplitúdó közötti különbség csökkentése a cél az atomi paraméterek változtatása útján. Míg azonban kismolekulák esetén a minimalizálási probléma nagyjából 10-szeresen túlhatározott, addig fehérjék esetében a mért adatok száma némely esetben alig haladja túl a minimalizálandókét. Ezt a problémát az első finomítóprogramok úgy igyekeztek megoldani, hogy a kötéshosszakat, kötésszögeket, valamint az ω torziós szögeket standard, az egyedi aminosav-szerkezeteknek megfelelő értékeken tartották, lényegesen csökkentve ezáltal a finomítandó paraméterek számát /10/. Ez a módszer a mért, valamint a modellből számított szerkezetitényező-amplitúdók alapján számított elektronsűrűségek közötti különbséget minimalizálta, ezért hívják valós térben történő finomításnak, szemben a szerkezeti tényezők közötti különbségeket minimalizáló reciprok tér módszerekkel.

Majdnem minden fehérjekrisztallográfiai finomítóprogram rendelkezik azzal a hátránnyal, hogy a minimalizálást végző legkisebb négyzetes algoritmus konvergenciasugara meglehetősen kicsi, magyarán beleviszi a molekulát a potenciálfelület legközelebbi lokális minimumába és viszonylag nagy hibákat -- 1 Å-nél nagyobb eltéréseket -- képtelen korrigálni. Ez a modellszerkezet interaktív molekulagrafikával való többszöri átépítését igényli (a lokális minimum csapdájából való kiszabadulás céljából) és meglehetősen munkaigényes. Az átépítés során egyaránt vizsgáljuk a $(2F_o - F_c)$, illetve az $(F_o - F_c)$ amplitúdókkal számolt sűrűségi térképeket. Míg előbbi a teljes elektronsűrűségi térkép, utóbbi csak azon régiókban mutat pozitív vagy negatív csúcsokat, ahol a modell nem tartalmaz atomokat, noha kellene; illetve tartalmaz, de nem kellene. Így működik a "konvencionális" finomítóeljárások közül ma talán legelterjedtebbnek számító Hendrickson--Konnert "korlátozott" (restrained) módszer is /16, 24/, mely az $F_o - F_c$ különbség minimalizálását (reciprok tér módszer) úgy hajtja végre, hogy közben azt sem engedi meg, hogy a molekula kémiailag nem reális állapotba kerüljön. Ezt azonban nem úgy éri el, hogy a geometriai paramétereket szigorúan egy értéken rögzíti, hanem az ideális értékektől való eltérést -- különféle erőállandók bevezetésével -- a molekula energiájának növelésével bünteti. A minimalizálást pedig a diffrakciós tag $[\Sigma(F_o - F_c)]$, valamint az energia súlyozott összegén végezzük el. A számítógépek teljesítményének az utóbbi években bekövetkezett robbanásszerű növekedése napjainkra lehetővé tette nagyobb konvergenciasugárral rendelkező finomítási technikák kifejlesztését is.

Munkám során az XPLOR programcsomagot /25, 26/ használtam, mely a szimulált hőkezelésnek (simulated annealing) /27/ nevezett technikát használja. Ennek lényege, hogy a paraméterek véletlen mozgásokat is végeznek, azaz az energiát (mely a molekula belső energiáján kívül egy potenciális energia jellegű tagként a $\sum(F_o - F_c)$ különbséget is magában foglalja) csökkentő mozgásokon kívül $\exp[-\Delta f(X)/kT]$-vel arányos valószínűséggel előfordulhatnak energianövelő elmozdulások is a potenciáltérben. $\Delta f(X)$ a mozgás előtti és utáni (a diffrakciós tagot is tartalmazó) energiaértékek különbsége. T-t nem fizikai hőmérsékletként kell értelmezni, hanem egy olyan paraméterként, mely meghatározza, hogy egy rendszer kiszabadulhat-e egy helyi minimumból. A szimulált hőkezelés módszere által más problémák megoldására általában alkalmazott Monte Carlo algoritmus helyett az egyes lépések megválasztására a molekuladinamika eljárása /28/ eredményesebben alkalmazható. Ez ugyanis tekintetbe veszi, hogy egy belső szabadsági fokokkal rendelkező egység az optimalizálás célpontja, nem pedig egy folyadékszerű, sok azonos alegységből álló rendszer.

A molekuladinamikai szimuláció során igen rövid időközönként szimultán megoldjuk a klasszikus newtoni mozgásegyenleteket minden egyes atomra (azaz meghatározzuk pozícióit, sebességét, ill. gyorsulását), melynek során az erőket a fent már említett empirikus potenciális energia függvényéből nyerjük.

A konkrét számítások során először a diffrakciós és az empirikus energia közötti súlyfaktort állapítjuk meg. Ezt követően pedig energiaminimalizálást hajtunk végre, mely csökkenti az esetleges kezdeti feszültségeket, korrigál túl közel lévő atomi pozíciókat, ami problémát jelenthetne a molekuladinamikai szimuláció kezdetén. A harmadik lépés során magas hőmérsékletű (3000—5000 K) "edzésnek" vetjük alá a molekulát, azaz néhány ps-ig (10^{-12} sec) követjük a molekula belső mozgásait 1 fs-os (10^{-15} sec) (vagy némileg kisebb) lépésekben. Ez a lépés felel meg a konformációs térkép durva áttekintésének. Ekkor a molekula igen mély lokális minimumokból is kiszabadulhat. A negyedik lépésben a rendszert lassan "hűtjük" le 300 K körüli hőmérsékletre, ezzel biztosítva azt, hogy a molekula lehetőleg a potenciáltér legmélyebb minimumának környékére érkezzék. Befejezésül egy molekulamechanikai energiaminimalizálás optimalizálja tovább a krisztallográfiai jósági tényezőt (R-faktor), valamint a molekula sztereokémiáját.

Esetünkben az XPLOR módszer igen gyorsan elérte az R=30% értéket (a kezdeti 48%-ról), a hőmérsékleti tényezők finomítása nélkül. Utóbbiak finomításával R 25-26% körüli értékre csökkent. Ennél a pontnál azon helyeken, ahol az $(F_o - F_c)$ amplitúdókkal számolt elektronsűrűségi térkép pozitív csúcsokat

mutat, ahol tehát a modell által ki nem töltött elektronsűrűség volt található, kémiailag értelmezhető pozíciókban, azaz hidrogénkötésnyi távolságokban vízmolekulákat építettünk a modellbe. Ekkor vált nyilvánvalóvá az is, hogy a molekula belsejében nagy kitöltetlen elektronsűrűség található. Ez a fehérje által szállított ligandnak feleltethető meg. A továbbiakban a Hendrickson—Konnert-féle PROLSQ programmal R=18% értékig jutottunk el, majd ott a finomítást befejeztük.

Fehérjeszerkezetek megjelenítése és értelmezése

Miután a fehérjeszerkezetek gyakran több ezer atomból épülnek fel, megjelenítésük önmagában is egy külön probléma. Számos program áll azonban rendelkezésre napjainkban, melyek segítségével ez megoldható. A fent már említett FRODO — mely az akadémiai közösségekben leginkább elterjedt — mellett

21. ábra. A lipokalin család egy tagjának elnagyolt megjelenítése jól mutatja a molekula másodlagos szerkezetét. (Nyilak: β-szálak, vékony vonalak: β-kanyarok és másodlagos szerkezettel nem rendelkező részek, az α-hélix nem szorul magyarázatra.) Jól látható, hogy a molekula közepe üres, melyben a szállítandó molekula foglalhat helyet

ma már számos kommerciális program is kapható, melyek lehetőséget adnak a szerkezetek megjelenítésére különféle módokon: pálcikás, gömb és pálca (ball-and-stick) vagy térkitöltő modellek. Az egyes atomok vagy aminosavak tetszés szerint színezhetők (pl. atomok típusa, hőmérsékleti tényezője, aminosavak polaritása stb. alapján). Az aminosavak szénatomjain keresztülfektetett, simított görbék segítségével a másodlagos szerkezetek (α-hélixek, β-szálak) nyilvánvalóvá tehetők (21. ábra), és esztétikai élményt is nyújtó ábrák /16, 28, 29/ készíthetők. Sorrendanalógiák alapján mód van modellek építésére, azok finomítására molekuladinamikai, illetve -mechanikai módszerek segítségével; mutációs gondolatkísérletek elvégzésére; más analóg szerkezetekkel való összevetésre (ill. ezeknek megfelelően sorrend-, illetve szerkezeti adatbankok közvetlen elérésére); ligandumdokkolási gondolatkísérletekre; hidrogénkötés-rendszerek vizsgálatára, termodinamikai számítások végzésére stb. Az eredmények publikálása nagy felbontású grafikus számítógép-képernyőkről készült színes fotók vagy szintén nagyfelbontású plotterek (vagy lézerprinterek) által készített rajzok formájában történik.

További lehetőségek és a módszer jövője

A molekuláris helyettesítésnek (molecular replacement) /10, 16, 30/ nevezett módszer akkor alkalmazható fehérjeszerkezetek meghatározására, ha egy hasonló szerkezet ismeretes. Itt hasonlóság alatt legalább a másodlagos szerkezet azonosságát értik. A sikerhez néha 30% aminosavsorrend-azonosság is elegendő, máskor magasabb szükséges. E módszer remélhetőleg lehetőséget ad az általam kristályosított AMG szerkezet meghatározására a MUP szerkezet ismeretében. A munka jelenleg folyamatban van. A módszer előnye, hogy nincs szükség nehézatom-származékok előállítására, azaz kiesik az egyik sebességcsökkentő lépés. Alapelve az, hogy az ismert szerkezetű fehérjemolekulát elhelyezik az ismeretlen elemi cellájában, majd a különbségeket a finomítás során korrigálják. A molekula pozicionálására annak koordinátái, illetve az ismeretlen molekula diffrakciós intenzitásai alapján mindig számítható Patterson-függvények összehasonlítása alapján kerül sor.

A röntgendiffrakció alkalmazása során kezdettől fogva törekedtek a direkt sugár intenzitásának növelésére, mivel a diffraktált sugár intenzitása azzal egyenesen arányos. Míg a klasszikus elektronbombázásos röntgensugárgerjesztés csak kis lépésekkel haladt előre, addig az ún. elektronszinkrotronok (több kilométer kerületű alagutak, melyekben nagy sebességre felgyorsított elektronokat keringtetnek) melléktermékként olyan "fehér" röntgen-

sugárzást termelnek, melynek intenzitása két nagyságrenddel nagyobb, hullámhossza pedig hangolható. Ez a lehetőség egészen új utakat nyitott a röntgendiffrakció területén.

A már említett anomális szórás jelenségét több hullámhosszon elemezve a fázisprobléma ugyanúgy megoldható, mintha több nehézatom-származékunk lenne /31/. Fémtartalmú fehérjék esetén e módszer válhat általánossá.

Szintén a szinkrotron fehér röntgensugárzásának köszönhető az, hogy fel lehetett éleszteni a von Laue által alkalmazott első diffrakciós módszert, mely lehetővé teszi (majdnem) teljes adatkészletek gyűjtését anélkül, hogy a kristály pozícióját változtatni kellene. Ez többek között módot ad időbeli változások követésére, mivel egy felvétel nagyon gyorsan, a másodperc igen kicsiny törtrésze alatt elkészíthető. E módszer -- mely ilyen módon reakciók intermedierjeinek direkt megfigyelését teszi lehetővé -- kidolgozásában úttörő szerepet játszott Hajdú János Oxfordban /32, 33/. Problémát jelent az, hogy a kristály összes molekulájának összehangolt változása szükséges.

A membránfehérjék krisztallográfiai vizsgálata igen nagy nehézségekbe ütközik, mivel a sejtmembrán lipidrétegéből nagyon nehéz elkülöníteni őket. 1988-ban Huber, Deisenhofer és Michel Nobel-díjat kapott az első ilyen fehérjekomplex, egy baktérium-fotoszintézis reakciócentrumának szerkezetmeghatározásáért /34/. Azóta is csak egy további, nagyon hasonló szerkezet vált ismertté.

Jól ismert biológiai folyamatokat vezérlő enzimek szerkezetének ismeretében megfelelő inhibítorok tervezése válik lehetővé. Ezek minta- ("lead") vegyületek lehetnek új gyógyszerek kifejlesztéséhez /35—37/.

Peptid- (vagy fehérje-) tervezés alatt érthetjük egyrészt aminosavsorrendek keresését előre kigondolt szerkezetekhez /38, 39/, másrészt pedig ismert fehérjék mutánsainak (szerkezet)vizsgálatát adott oldalláncoknak a szerkezetben, ill, a biológiai működés során betöltött szerepének tisztázása, illetve számunkra kedvezőbb tulajdonságú fehérjék előállítása céljából.

Ugyancsak igen látványos eredményeket hoz napjainkban a kristályosítható vírusok vizsgálata /40, 41/.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom angliai munkám során nyújtott segítségükért főnökeimnek, Prof. A. C. T. Northnak és Dr. Simon Phillipsnek, valamint itthoni főnökömnek, Dr. Simon Kálmánnak, aki e kézirat elkészítése során is sok segítséget nyújtott észrevételeivel, javaslataival.

Összefoglalás

A fehérjék krisztallográfiai szerkezetvizsgálatának lépései kerülnek bemutatásra a cikkben. Az egyes lépésekhez az egér fő vizeleti fehérjéjének szerkezetvizsgálata során kapott eredmények szolgáltatnak példákat. A cikk említi a kristályosítás, a térdetektorral való adatgyűjtés, a nehézatom-pozíciók izomorf differencia Patterson-szintézissel való meghatározása, a fázisszámítás, elektronsűrűség-módosítás, a modellépítés és a finomítás néhány kérdését. Az eredmények bemutatásának módjai is említést nyernek. A cikket hivatkozások átfogó listája egészíti ki.

Summary

A summary of the steps of the protein crystallographic analysis is given with examples taken from the structure determination of the mouse major urinary protein. Crystallisation, data collection by area detector, preparation of heavy atom derivatives, determination of heavy atom positions by isomorphous differences Patterson synthesis, calculation of native phases, density modification, model building techniques and structure refinement are discussed. Presentation of the results is also mentioned. Comprehensive reference list is given.

Irodalom

1. **Zs. Böcskei, S. E. V. Phillips, A. C. T. North** et al., Nature-nek elküldve.
2. **A. C. T. North** (1989): Int. J. Biol. Macromol., **11**, 56—58.
3. **M. E. Newcomer** et al. (1984): EMBO Journal, **3**, 1451—1454.
4. **M. Z. Papiz** et al. (1986): Nature, **324**, 383—385.
5. **R. Huber** et al. (1987): J. Mol. Biol., **195**, 423—434.
6. **H. M. Holden** et al. (1987): EMBO Journal, **6**, 1565—1570.
7. **H. L. Monaco** et al. (1990): Ital. Biochem. Soc. Trans., **1**,
8. **S. Pervaiz** and **K. Brew** (1985): Science, **228**, 335.
9. **J. Godovac-Zimmermann** (1988): Trends Biochem. Sci., **13**, 64.
10. **T. L. Blundell** and **L. N. Johnson** (1976): Protein Crystallography, Academic Press.
11. **A. McPherson** (1982): The Preparation and Analysis of Protein Crystals, John Wiley and Sons.
12. **Zs. Böcskei** et al. (1991): J. Mol. Biol., **218**, 699—701.
13. **D. W. Green, V. M. Ingram** and **M. F. Perutz** (1954): Proc. Roy. Soc., **A225**, 287.
14. **J. C. Kendrew** et al. (1958): Nature, **181**, 662.
15. **A. F. Cullis** et al. (1961): Proc. Roy. Soc. **A265**, 15.
16. **H. W. Wyckoff, C. H. W. Hirs** and **S. N. Timasheff** (eds) (1985): Methods in Enzimology, Vols 114—115, Academic Press.
17. **D. M. Blow** and **F. H. C. Crick** (1959): Acta Cryst., **12**, 794.
18. **T. A. Jones** (1978): J. Appl. Cryst. **11**, 268—272.
19. **F. C. Bernstein** et al. (1977): J. Mol. Biol. **112**, 535—542.
20. **G. D. Fasman** (1989): TIBS **14**, 295—299.
21. **G. E. Schulz** and **R. H. Schirmer** (1979): Principles of Protein Structure, Springer Verlag.
22. **J. W. Ponder** and **F. M. Richards** (1987): J. Mol. Biol. **193**, 775—795.
23. **M. J. McGregor** et al. (1987): J. Mol. Biol., **198**, 295—310.
24. **J. H. Konnert** and **W. A. Hendrickson** (1980): Acta Cryst. **A36**, 614.
25. **A. T. Brünger** et al. (1987): Science **235**, 458—460.
26. **A. T. Brünger** et al. (1989): Acta Cryst., **A45**, 50—61.
27. **S. Kirkpatrick** et al. (1983): Science **220**, 671—680.
28. **J. S. Richardson** (1988): J. Appl. Cryst., **21**, 572—576.
29. **J. S. Richardson** (1981): Adv. Prot. Chem., **34**, 167—337.

30. **M. G. Rossmann** (ed.) (1972): The Molecular Replacement Method, Gordon & Breach.
31. **J. M. Guss** et al. (1988): Science **241**, 806—811.
32. **J. Hajdú** et al. (1987): Nature **329**, 178—181.
33. **K. Moffat** (1989): Ann. Rev. Biophys. Chem. 309--352
34. **J. Deisenhofer** et al. (1985): Nature **318**, 618—624.
35. **T. Blundell** (1990): New Scientist, 9 June, 61—64.
36. **W. G. J. Hol** (1986): Angew. Chem. **25**, 768—778.
37. **K. Appelt** et al. (1991): J. Med. Chem. **34**, 1925—1934.
38. **P. Hill** et al. (1990): Science **249**, 543—546.
39. **M. H. Hecht** et al. (1990): Science **249**, 884—889.
40. **M. G. Rossmann** et al. (1985): Nature **317**, 145.
41. **J. M. Hogle** et al. (1985): Science **229**, 1358.

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 225--238

AZ AMORF ANYAGOK SZERKEZETÉNEK KLASZTER-MODELLJE

PÓCSIK ISTVÁN

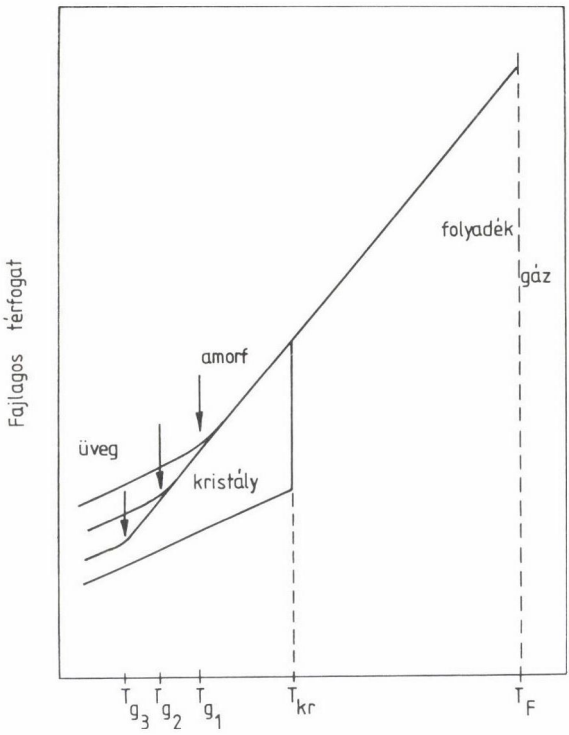
(Központi Fizikai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 49.)

Bevezetés

Jelen cikk keretei között szeretnénk röviden összefoglalni az elmúlt néhány év itthon végzett kutatási munkájának eredményeit, amelyek egy új nézőpontból kiindulva lehetővé tették az amorf anyagok szerkezetének jobb megértését. Az amorf anyagok szerkezete ugyanis az eddig dinamikusan fejlődő szilárdtestfizika első komolyabb kudarca, hiszen fogalomköre szinte alkalmatlannak bizonyult e terület vizsgálatára. Szélesebb körben, az egész fizika számára is érdekes kihívást jelent az anyagoknak ez a térbeli periodicitás nélküli formája, hiszen néhány olyan alapvető fizikai fogalom, mint a hőmérséklet használata is megkérdőjelezhető ezen a területen.

Az amorf állapot fogalmának értelmezése

Először is tisztáznunk kell a kérdéskört, amivel foglalkozni fogunk. Amorf anyag alatt a kristályos ráccsal nem rendelkező kondenzált anyagokat fogjuk érteni. Ebből a szempontból ide értjük a szorosan vett amorf anyagok mellett az üveg állapotú anyagokat, amiket időnként a T_g üvegesedési hőmérséklet alatt külön fázisnak is tekintenek, valamint a folyadékokat. A folyadékok besorolása ebbe a fogalomkörbe talán meglepő, de jól indokolható, hiszen ha a kristályos fázist mint csapdát ki tudtuk kerülni, akkor zérus hőmérséklettől egy folytonos úton, folyamatos mozgási korrelációs idő csökkentés mellett haladhatunk tovább, ahol is semmiféle fázisátmenetet nem tapasztalunk egészen a folyadék--gáz fázisátmenetig. Jól szemlélteti ezt a folyamatot az 1. ábra, ahol jól látszik a teljesen folytonos, monoton változás a legalacsonyabb hőmérsékletektől a gáz fázisig, ahol az üvegesedési hőmérséklet mint egy folyamatos meredekségváltozás jelenik meg.



1. ábra. A fajlagos térfogat vagy más derivatív termodinamikai jellemzők hőmérsékletfüggése a folyadék, az amorf, az üveg és a kristályos fázisok esetén, illetve e fázisok viszonya egymáshoz. Látható, hogy egy tényleges fázisátmenet létezik, a kristályos fázis fagyása és olvadása. A folyadék, az amorf és az üveg fázisok között nem találunk éles átmenetet. Három különböző hűtési sebességnek megfelelő üvegesedési átmenetet láthatunk, ahol T_{g_1}-hez tartozik a legnagyobb hűtési sebesség

A klaszterek

Klaszterek alatt atomok olyan kristályos rend nélküli csomóját értjük, amikor is minden atom egy, az illető atompárra jellemző első szomszéd távolságra van a klaszterhez tartozó legalább egy másik atomtól. A klaszterek igen széles változatosságot mutatnak térszerkezetben, amik között átmenetek lehetnek az illető térszerkezetektől, illetve a hőmérséklettől függően. Ebből a szempontból a molekulák a klaszterek speciális eseteinek is tekinthetők, amelyek a többnyire kovalens kötéseknek köszönhetően határozott szerkezettel és térbeli konfigurációval rendelkeznek. Az egy klaszterhez tartozó atomok között természetesen erős kölcsönhatás alakul ki, elektronszerkezetük közössé válik, kvantummechanikai értelemben koherenssé.

Ez a klaszterfogalom eléggé széles, talán csak a kristályok nem tartoznak bele, amikor is a valós térbeli periodicitás uniformizálja az atomok helyzetét és tulajdonságait, és kollektív viselkedésmódot hoz létre. A klaszterek esetében a kristályok eltolási szimmetriája nem jelenik meg, hanem sokkal inkább az a kompakt elrendezésre törekvés, amit legrészletesebben talán az atommagok esetében tanulmányoztak. A nukleonok igyekeznek a mag felületét minimalizálni, minél jobban megközelíteni a gömb alakot. Ennek megfelelően egy központi nukleon körül héjakat képeznek, 12 első szomszéddal záródik az első héj, amit továbbiak követnek. Ez a héjmodell sikeresen értelmezi az ún. mágikus nukleonszámú magokat, amelyekben egy héj éppen lezárásra került. Ezek a mágikus számok megjelennek a klaszterek esetében is, sőt, tanulmányozásukra sokkal jobb terepet biztosítanak a klaszterek, amelyek akár milliós számban tartalmazhatnak atomokat, szemben a háromszázas tömegszám körüli legnagyobb atommagokkal. A kristályok eltolódási szimmetriájával szemben tehát a klaszterek esetén egyféle gömbszimmetriára való törekvés jellemző.

A klaszterek képződési statisztikájának vizsgálatára az egyik legalkalmasabb vizsgálati módszer a tömegspektrometria. A képződött klaszterek eloszlása maximumot mutat ugyan, de dominánsan aszimmetrikus alakú. Ezeket a méreteloszlásokat vizsgálva arra a következtetésre jutottam, hogy a klaszterek létrejöttét vezénylő statisztika a lognormál /1/, ami aztán további széles körű alkalmazásra talál az amorf anyagok területén.

A lognormál statisztika

A lognormál eloszlás a matematikai statisztika egyik félreismert jelensége /2--4/. Lévén, hogy a valószínűségi változó logaritmusa normál, vagy másik ismert nevén Gauss-eloszlást mutat, ezt az eloszlást is besorolták a központi határeloszlás-tétel udvartartásába. A valóság az, hogy ez a besorolás nem jogos, mint ahogy ezt a topológiai viszonyok elemzésével mindjárt bizonyítani is fogjuk. A másik eretnek eredmény az, ahogy a normál eloszlás mint központi határeloszlás legalábbis nincs egyedül, hiszen a lognormál eloszlás is központi határeloszlás, saját központi határeloszlás-tétellel, csak más topológiai körülmények között.

Magának a lognormál eloszlásnak a sűrűségfüggvényét a következő kifejezés definiálja:

$$\frac{d\Lambda(x)}{dx} = \frac{1}{(x-\tau)\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x-\tau)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \qquad (1)$$

ahol $\Lambda(x)$ annak a valószínűsége, hogy a független valószínűségi változó x értéket vesz fel, μ az eloszlás átlagának logaritmusa, σ a szórása, τ pedig az eloszlás nulla pontjának helyzete az x-skálán. Figyelemre méltó tulajdonsága az eloszlásnak, hogy a kifejezésben szereplő átlag és szórás geometriai átlag és geometriai szórás, ellentétben a szokásos algebrai értékekkel. Az $M = \exp(\mu)$ értéket tehát az

$$M = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n} x_i} \qquad (2)$$

kifejezés határozza meg a szokásos összegzős képlet helyett.

Az az érzésem, hogy ezen a helyen szükséges egy kissé részletesebben kifejteni ennek a lognormál eloszlásnak néhány sajátosságát. Központi szerepe van ebben a statisztikában a szorzásnak. Kolmogorov /5/ mutatta meg, hogy ha a szorzás az a művelet, ami az elemi valószínűségi események valószínűségeit összekapcsolja bonyolultabb valószínűségi folyamatok eredményének leírására, akkor ez lognormál eloszlásra vezet. Mint jól tudjuk, a Gauss-féle központi határeloszlás-tételre vezető valószínűségek esetén ugyanezt az összekapcsoló szerepet az összeadás játssza. Legegyszerűbb szemléltetése ennek a szorzási típusú kapcsolatnak a kőtörés, amikor az aprítási folyamatban a kiindulási kődarab feleződik, az utódok negyedelődnek, majd nyolcadolódnak, tizenhatodolódnak és így tovább. Ez egyrészt érzékelteti masszív jelenlétét, másrészt azt a soros jellegű elrendeződést is, ahogy ezek az események szükségesek, hogy egymást kövessék, hiszen ilyen láncoknál nem lehet egy-egy lépést kihagyni. Minden kiinduló kődarabból indul egy kaszkád sorozat, ami egyfajta elágazásos hierarchiát mutat, de ebben nincsenek hurkok, szigorúan soros csatolás van a különböző elemek között.

Ugyancsak Kolmogorov /5/ mutatta meg, hogy pl. a felületarányos növekedés is egy speciális esete a szorzódó kapcsolatoknak, az is lognormál méreteloszlású termékre vezet. Szintén ő /5/ mutatta meg azt is, hogy a teljesen kifejlett disszipatív hidrodinamikai rendszerben az örvények méreteloszlása is lognormál eloszlást mutat, ami abból a szempontból fontos, hogy ilyen méreteloszlású elemekből kompakt szerkezeteket lehet összerakni.

Igen fontos tulajdonsága a lognormál eloszlásnak, hogy a legtöbb technológiai folyamat ilyen méreteloszlású termékre vezet, az őrlési, darabolási folyamatok szinte mindegyike /6, 7/, de a másik oldalról a kiváló új fázisok nukleálódása, majd további növekedése is ilyen statisztikának engedelmeske-

dik. A legtöbb technológiai folyamat a lognormál eloszlásfüggvényt mint sajátfüggvényt használja, változnak a paraméterek a folyamat során, de nem vezetnek ki a lognormál függvények teréből.

Az amorf állapot klasztermodellje

Bizonyítottam /1/, hogy a klaszterek képződésük során lognormál statisztikát követnek. Ennek a háttere az a szorzódási valószínűségi folyamat, amikor a klaszter növekedéséhez elengedhetetlen az első és a második és a harmadik... és így tovább szomszédok hozzákapcsolása egy központi atomhoz. Ez világosan mutatja, hogy a végeredmény az egy következő atom megragadásának valószínűsége szorzataként adódik, de másik oldalról ezt mint felületarányos növekedést is tanulmányozhatjuk, ugyanazon végeredménnyel.

Ezt azonban tovább is lehet vinni azon a módon, hogy lognormál méreteloszlású klaszterek sokaságából kompakt testet lehet létrehozni, ahol a végezetül fennmaradó üregek a legkisebb klaszterek mérettartományába esnek. Ez egy formális megfordítása annak az általános szabálynak, hogy mindenféle őrlési, darabolási folyamat lognormál méreteloszlású termékre vezet.

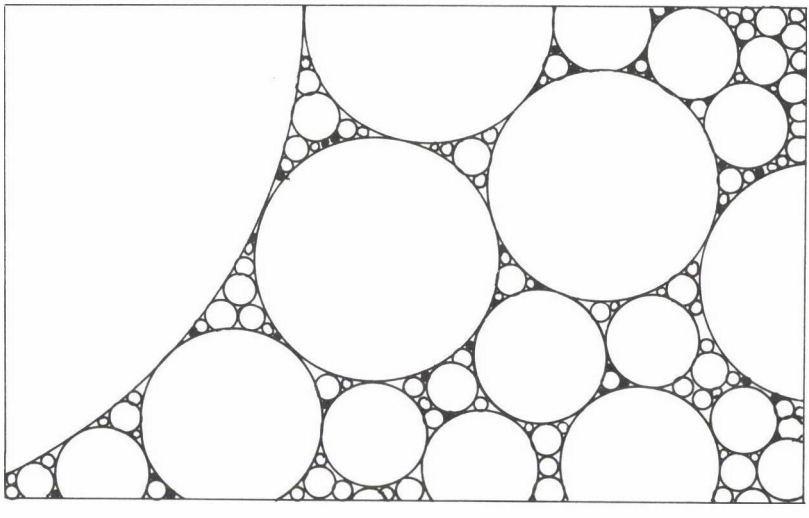
Egyszerűen bizonyíthatjuk a kompakt szerkezet létrehozására vonatkozó állításunkat azzal a gondolatkísérlettel, hogy az őrléssel kapott lognormál méreteloszlású anyagszemcséket a darabolás megkezdése előtti helyükre visszatéve megkapjuk az eredeti homogén anyagot. A bizonyítás nem teljesen korrekt, hiszen az őrlés eredménye nem vezet gömbszimmetrikus szemcsékre, viszont a gömbszimmetrikus klaszterek összerakásakor nem is volt szó teljesen homogén testről, csak annyit mondtam, hogy a fennmaradó üregek a legkisebb klaszterek mérettartományába esnek.

Tudjuk az amorf anyagokról, hogy bennük nyomát sem találjuk a kristályokra oly jellemző térbeli periodicitásnak, nincs bennük ún. hosszú távú rend. A rövid távú rendet, az első szomszédok elhelyezkedését tekintve pedig nem nagyon látunk különbséget a kristályos és amorf anyagok között, durván ugyanannyi és ugyanolyan távol lévő atom szomszédot találunk mindkét esetben. Ugyanakkor van valamiféle rejtett rendje az amorf anyagoknak, hiszen makroszkopikus tulajdonságaik széles tartományban változnak az előállítás körülményeitől, illetve a későbbi hőkezeléstől függően. Ennek a rejtett paraméternek, amit szokás rövid távú rendnek is nevezni, a mibenlétére a hagyományos szórási vizsgálati módszerek, mint röntgen, elektron és neutron szórás, nem tudtak mit mondani.

Ezen módszerek sikertelensége abban rejlik, hogy mindegyik valamiféle hullámot használ, amely kölcsönhat az anyagban lévő periodicitással, persze már ha van ilyen. A kristály lényege az efféle periodicitás, ott igen eredményesek is ezek a módszerek, az amorf anyagban azonban nyoma sincs a periodicitásnak, és ez magyarázza is ezeknek a módszereknek a gyenge teljesítményét ezeken a területeken.

Az amorf anyag szerkezetét tehát a következőképpen képzeljük el: építőelemeink a lognormál méreteloszlású klaszterek. A legnagyobbak érintkeznek egymással, és a köztük lévő üregeket a kisebbek töltik ki, majd az ismét fennmaradó kisebb üregeket a még kisebb klaszterek, mindaddig, amíg vannak. Valahogy úgy, ahogy azt kétdimenziós esetben a 2. ábrán szemléltetni igyekeztem.

Ez a modell magyarázni képes az amorf anyagok korábban emlegetett rejtett paramétereit, a középtávú rendet. Ezek a paraméterek a klaszterek méreteloszlásának jellemző paraméterei. Igen gyors lehűtés esetén igen kicsi lesz a klaszterek átlagmérete. A hűtés sebességének csökkentésével nő az átlagos klaszterméret. Ugyanez következik be utólagos hőkezelés esetében is. Az egy atomra vonatkoztatott átlagos energia ugyanis legmagasabb az izolált atomra. A klasztereket formáló atomok csökkentik ezt az átlagenergiát, és a klaszterek növekedésével ez tovább csökken. Ennek a csökkenő energiának az alsó korlátja az a kristályos állapot, ami egyféleképpen a legnagyobb klasz-



2. ábra. Az amorf anyagok felépülésének vázlata kétdimenziós esetben. A nagyobb elemek közötti réseket a kisebbek töltik ki

ter szerepét játssza. A hőkezelés tehát ezt a klaszternövekedést segíti elő.

Ezen a ponton értelmezni tudjuk az üvegesedési hőmérséklet körüli bizonytalanságokat is. Ahogy azt az 1. ábrán szemléltettük is, az üvegesedési hőmérséklet függ a hűtés sebességétől. Minél gyorsabb a hűtés, annál magasabb az üvegesedési hőmérséklet, ami a kisméretű klaszteres állapot befagyasztásának felel meg. Lassabb hűtéssel, mintegy hőkezeléssel segítjük a klaszterek növekedését, alacsonyabb üvegesedési hőmérsékletet érünk el, és maga az üvegállapot is alacsonyabb energiájú, a kristályoséhoz közelebbi értékű lesz. Az üvegesedési hőmérséklet tehát magának a klaszter méreteloszlásának a függvénye.

Ennek a modellnek a direkt bizonyítékát az ún. Boson-csúcs értelmezése szolgáltatta. A Raman-spektrum alacsony frekvenciás részében, a 0—200 inverz centiméter tartományban a kristályos anyagokban a fonon módusok jeleit találjuk. Ugyanebben a frekvenciatartományban az amorf anyagok spektrumában egy széles, aszimmetrikus, szerkezet nélküli csúcs található, ami gyakran az egész frekvencia tartományt kitölti. Ezt a csúcsot a Boson-csúcs névvel illetik, és értelmezésére több próbálkozás történt. Szovjet szerzők /8/ mutatták meg, hogy ezeket a széles tartományban változó szélességű csúcsokat maximumukra összenormálva egymást fedik, tehát jelalakuk univerzális.

Görbeillesztéssel bizonyítottuk, hogy ez az univerzális jelalak a lognormál eloszlás. Ugyanakkor értelmeztük is, hogy ez az egyidejűleg Raman- és infravörös aktív rezgési módus csak a hagyományos szimmetriasíkokkal nem rendelkező klaszterek független, merevtestszerű rezgéseitől származhat /9/. Ez az eredmény bizonyította, hogy az amorf anyag szerkezetét valóban klaszterek alkotják, ezek a klaszterek széles lognormál méreteloszlást követnek.

A kristályos és az amorf szerkezet főbb jellegzetességeinek összehasonlítása

Ezen összehasonlítást tömör formában összefoglaltam az 1. táblázatban is, és kicsit részletesebben fogom az itt következő szövegrészben tárgyalni. Mindenesetre a szöveg követésére is hasznos segítség lehet a táblázat. Öt lényeges területen tesszük meg ezt az összehasonlítást, az elemi valószínűségi folyamatok topológiája, a spektrumvonalak szimmetriája, azok homogenitása, relaxációs folyamatok hőmérsékletfüggésének Arrhéniusz-típusú vagy ennek meg nem felelő viselkedésmódja és a fluktuációk jellege területén.

1. táblázat

A kristályos és az amorf állapot jellegzetesen eltérő tulajdonságainak összevetése

	kristályos	amorf
Az elemi valószínűségi események összekapcsolódásának módja	összeadódik	összeszorzódik
Az elemi spektrumvonalak szimmetriája	szimmetrikus	aszimmetrikus
Az elemi spektrumvonalak homogenitása	homogén	inhomogén
A relaxáció hőmérséklet-függése	Arrhéniusz-típusú	nem Arrhéniusz-típusú
A fluktuációk jellege	fehér zaj	1/f zaj

Az elemi valószínűségi események egymáshoz kapcsolódásának topológiája

Az elemi valószínűségi események eredményei (pl. átjutás kapukon, ahol minden kapuhoz adott átjutási valószínűség tartozik) két alapvető kapcsolódási mechanizmus szerint kapcsolódhatnak egymáshoz, amelyek az összeadás és az összeszorzás. Az összeadásnak egymás melletti párhuzamos valószínűségi események felelnek meg (egymás melletti kapuk valamiféle hozzáférési valószínűséggel, amelyek bármelyikén átjuthatunk a továbbhaladás érdekében). A szorzásnak az egymás utáni, ún. soros elrendezés felel meg (kapuk soros elrendezése, amikor is mindegyiken át kell jutni, egyik a másik után, ha át akarunk az adott útszakaszon jutni).

Ezekre a topológiai különbségekre jó példa a diffúzió, ahol jól lehet szemléltetni, hogy egy zéró áthatolási valószínűségi kapu jelenlétének menynyire mások a következményei a kétféle topológiájú elrendezésben. Egy részecske diffúziója kristályrácsban jól példázza a párhuzamos kapuk esetét. Ha az atomsorok közötti csatornában, melyben mozog, a részecske előtt áthatolhatatlan akadály tornyosul (vagyis az áthatolás valószínűsége nulla), igen nagyszámú párhuzamos csatorna áll rendelkezésre, hogy útját folytassa.

A zéró átjutási valószínűség hozzáadódik a többi lehetőséghez. A Boole-algebrában ezt a többszörösen megengedő vagy kategóriának nevezik.

Ezzel szemben az amorf anyagban igen nagy az energiagátak közötti különbség, amely gátakat az egy adott potenciálminimumban ülő részecskének az első szomszédai túloldalán lévő következő potenciálminimumok felé vezető útjában, az első szomszédok alkotta hálón lévő lyukak nyeregpontjai képviselnek. Ezen a nagy energiagát-különbségek miatt az adott hőmérsékleten többnyire egy irányban találhat csupán továbbhaladási lehetőséget, ha talál egyáltalán. Ha nem, a hely mint igen hosszú élettartamú csapda fogva tartja a diffundáló részecskét. Lehet ugyanis az adott energiaminimum annyira mély is, hogy még az érkezési úton való visszajutás is lehetetlenné válik az adott hőmérsékleten. Ez a zéró továbbhaladási valószínűség nullává tette az átjutást az adott úton, ami jól példázza a szorzás jellegzetességeit.

Az elemi spektrumvonalak szimmetriája

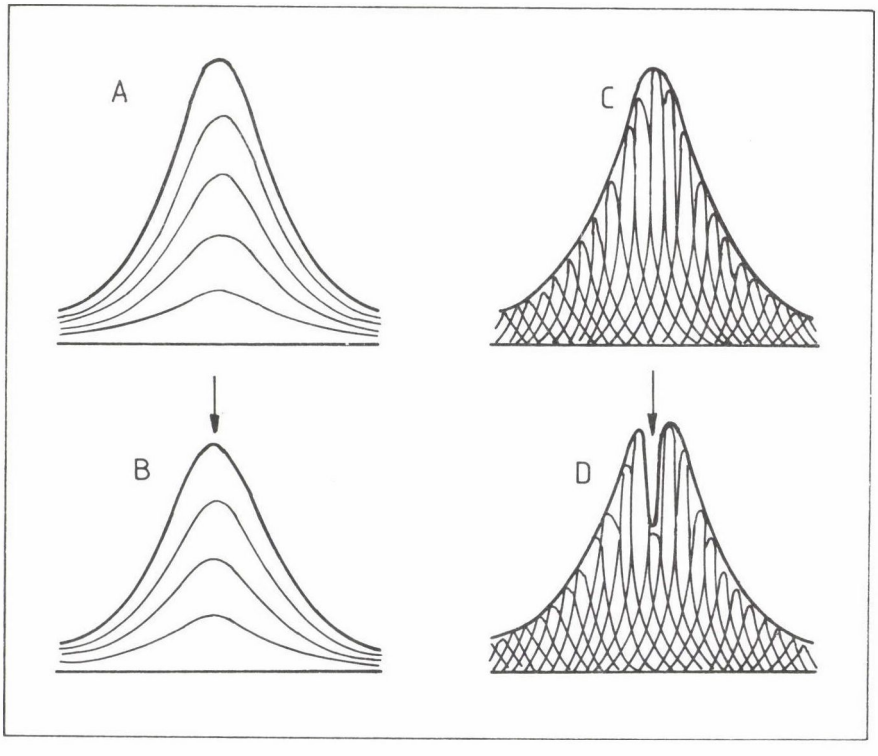
Jól ismert, hogy a legegyszerűbb harmonikus oszcillátor spektruma a Dirac-delta. Ha ennek az oszcillátornak az amplitúdója valamilyen élettartammal lecseng, könnyű igazolni, hogy a rezgés spektruma Lorentz-görbévé szélesedik. Ha különböző hatások perturbálják még ezt az esetet, akkor a jelalak tovább szélesedik, inkább gaussoiddá válik. Ezeket az alapeseteket találjuk a kristályos anyagok esetében. Föl szeretném hívni a figyelmet arra, hogy ezek a görbék mind szimmetrikusak a középpontjukra nézve.

Tapasztalati tény, hogy az amorf anyagok elemi spektrumvonala aszimmetrikus. Ez alól a magas hőmérsékletű határeset jelent kivételt, amikor már a mozgások olyan gyorssá válnak, hogy az időbeli átlagolás a jelalakot kellőképpen elkeskenyíti. Ugyanakkor megmagyarázatlan, hogy ezt az aszimmetriát mi okozza. Azok az alapvető fizikai kölcsönhatások, amelyek a spektrumvonalat elsődlegesen meghatározzák, illetve továbbszélesítik, néhány kivételtől eltekintve szinte mind szimmetrikus jelet határoznak meg.

Kiinduló problémám is erről a területről való. Nincs olyan fizikai kölcsönhatás, ami az amorf fém szerkezetben lévő feles spinek NMR jelét aszimmetrikussá tenné. Ugyanakkor állandóan aszimmetrikus jelet mértünk. Az egyetlen kiindulási pontról indultam el: maga a szerkezet kell hogy olyan legyen, amely ilyen aszimmetrikus statisztikájú környezeteket biztosít a spinek számára. Ezen az alapon értelmezni lehetett az amorf fémek hidrogéntartalmának NMR spektrumait /10/ és a relaxációs folyamatok több jellemzőjét /11/.

A spektrumvonalak homogenitása, illetve inhomogenitása

A spektrumvonal homogenitásán azt a tapasztalati tényt értjük, amit mint egy adott átmenet telítését jól ismerünk elemi kísérletekből. Ha egy adott spektrumvonalnak megfelelő átmenetet valamely frekvencián elég intenzív sugárzással gerjesztünk, akkor az átmenet telíthető. Ennek a telítésnek a jellege nem függ a gerjesztés frekvenciaspektrumától, gerjeszthetünk akár a spektrumvonal szélességénél szélesebb, akár lényegesen keskenyebb frekvenciaeloszlású sugárzással is. A telítés során a részecskék megoszlása az alap és a gerjesztett nívók között egyre jobban eltér a minta egyensúlyi hőmérsékletének megfelelő Maxwell--Boltzmann-betöltöttségtől, így a minta abszorpciója csökken, ahogy azt a 3. ábra a--b része mutatja. Az abszorpciós vonal intenzitása csökken, de alakját nem változtatja. Kristályos minták spektrumvonalai ilyen homogén jelleget mutatnak.



3. ábra. A homogén (A) és az inhomogén (C) spektrumvonal viselkedése monokromatikus telítés esetén (B és D)

Ugyanezt a telítési kísérletet amorf anyagon megismételve jelentős eltéréseket tapasztalunk. Nincs különbség a jel szélességénél szélesebb sávú gerjesztés esetén. Keskeny sávú gerjesztés esetén azonban, azt nem túl magas hőmérsékleten elvégezve drámai különbséget találunk. A keskeny sávú gerjesztés frekvenciasávjának szűk környezetében valóban találunk telítésre emlékeztető jelenséget, a spektrumvonal többi része azonban változatlan marad. Ezen a módon mintegy "lyukat égettünk" a spektrumvonalba. A spektrumvonal inhomogén kiszélesedésének ez a lyukégetés az egyik legjellegzetesebb bizonyítéka, a másik pedig annak a relaxáció során bekövetkező reverzíbilis bomlásnak a léte, ami a spinechó vagy fotonechó néven ismert jelenségeket teszi lehetővé. Szeretném megismételni tehát, hogy az amorf anyagok spektrumvonalainak jellemző tulajdonsága ez az inhomogenitás.

A lyukégetés a hagyományos termodinamika alkalmazhatóságának a határait is jelzi az amorf anyagok világában. Monokromatikus gerjesztéssel égetett lyuk szélessége megfelel annak a homogén spektrálszélességnek, amelyen belül olyan alapvető termodinamikai mennyiségek, mint hőmérséklet, egyáltalán kialakulnak. Ez azt jelenti, hogy egy adott spektrumvonalat alkotó átmenetnek a különböző frekvenciasávokhoz tartozó komponensei, vagyis a különböző homogén vonalszélességnek megfelelő alrendszerei a relaxáció során nincsenek termikus egyensúlyban. Az így égetett lyuk relaxációja is azt mutatja, hogy a rendszer egymással termikus kapcsolatban nem lévő alrendszerekre bomlott, és hogy ezek az alrendszerek erősebb termikus kapcsolatban vannak a külvilággal, mint a többi alrendszerrel.

A relaxációs folyamatok Arrhéniusz-típusú, illetve annak meg nem felelő hőmérsékletfüggése

Ez a különbség igen szoros kapcsolatban van a spektrumvonalak homogén vagy inhomogén jellegével. A homogén esetben a gerjesztett rendszer belső termikus egyensúlyok sorozatán keresztül kerül egyensúlyba a külvilággal. A relaxáció folyamata exponenciális időbeli lefutást mutat. Létezik valamiféle korrelációs idő, ami jellemzi a relaxációs folyamatot, és ez a korrelációs idő olyan formában függ a hőmérséklettől, hogy belőle aktivációs energia meghatározható. Az aktivációs energia meghatározásának jellegzetes módja a relaxációs idő értékének ábrázolása az inverz hőmérséklet függvényében, ahol az arrhéniuszi esetben a mérési pontok egy egyenest kell adjanak, és az egyenes meredeksége szolgáltatja az aktivációs energia értékét. Ezt az ese-

tet ismerjük azon a néven, hogy Arrhéniusz-típusú relaxáció, és ezt tapasztaljuk a kristályos anyagokat vizsgálva.

Alapjában különböző a helyzet az amorf anyagok esetében, ahol az aktivációs energia meghatározására fölvett mérési pontok nem esnek egy egyenesre (ezt szoktuk nem arrhéniuszi viselkedésmódnak nevezni). Az amorf anyagoknál az illető gerjesztett állapot relaxációja az előzőleg tárgyalt inhomogén környezetben megy végbe. Ilyenkor a homogén alrendszerek egymástól függetlenül relaxálnak, időfüggésük eltér az exponenciálistól (többnyire nyújtott exponenciális viselkedésmódot tapasztalunk). Nem értelmezhető korrelációs idő, a homogén alrendszerek hőmérsékletfüggése különböző, aktivációs energiát meghatározni nem lehet.

A fluktuációk

Jellemző különbségeket tapasztalunk a különböző fizikai mennyiségek egyensúly körüli fluktuációit tanulmányozva. A kristályos esetben jól ismert a fluktuációk jellege, amit többnyire fehér zajnak neveznek. A fluktuációk frekvenciaeloszlása konstans, innen a "fehér" jelző. Ebben az esetben a rendszert jól leírhatjuk a fluktuációk átlagával és a szórásával. Egy elvégzett mérést megismételve a mérés átlaga körül, a szórás által meghatározott Gauss-eloszláson belül, annak megfelelő valószínűséggel bárhol kaphatjuk az új mérés eredményét. Nincs korreláció az elvégzett mérések között.

Az amorf anyagokon végzett mérések fluktuációjának vizsgálatával a fluktuációk egy meglepően új formájával találkozunk, az ún. flicker zajjal, vagy közismertebb nevén az 1/f zajjal. Ennek a zajnak a frekvenciaspektruma fordítottan arányos a fluktuáció-frekvenciával. Az eddig elért legalacsonyabb frekvenciákig ez a frekvenciafüggés fennáll. Természetesen a frekvenciafüggés jellegéből következően van egy felső határfrekvencia, ahol ez az 1/f zaj intenzitása a szokásos fehér zaj intenzitása alá csökken. E fölött a határfrekvencia fölött a viselkedés a szokásos Gauss-zajnak megfelelővé válik. Ez az 1/f típusú fluktuáció az amorf anyagok általános jellemzőjének tűnik, megjelenik az elektromos vezetésben, a különböző optikai paraméterekben, de ugyanakkor komplex rendszerekben (pl. biológiai szabályozások, zene, közlekedés, földrengések) is megtalálható, ahol a hierarchikus szervezés megjelenése sokkal könnyebben nyomon követhető, mint az amorf anyagok esetében.

Ez a frekvenciafüggés jól magyarázható az amorf anyagok klasztermodellje alapján. Az elektromos vezetés az érintkező szomszéd klaszterek diszkrét energianívóinak egybeesése esetén fennáll, ellenkező esetben megszakad. Eze-

ket a klaszterek közötti átvezetéseket mint hierarchikusan szervezett alacsony dimenziójú inhomogén vezető fonalakat feltételezve, a fluktuációk alapvető jellemzőit magyarázni tudtuk /12--13/.

*

Egy több év munkáját összefogó eredményről adtam számot jelen munkámban, ami lehetővé tette egy új, az amorf anyagok szerkezetét és sok érdekes tulajdonságát magyarázni képes modell megalkotását. Ezen modell szerint az amorf anyagok egy lognormál eloszlást követő klaszter-sokaságból épülnek fel, amit kísérletileg is tudtunk igazolni. Fontos volt ezen eredmények eléréséhez a valószínűségszámítás egy új topológiájának a felismerése, amely megfosztotta egyeduralmi helyzetétől a központi határeloszlás tételét. A Gauss-eloszlás mint központi határeloszlás mellett a lognormál eloszlás is központi határeloszlás, és topológiai kapcsolatok teszik az egyik vagy a másik használatát szükségessé. Bizonyítást nyert, hogy a lognormál statisztika vezérli a klaszterek képződését, de ugyanez a statisztika írja le a különböző, nem kristályos fázisok szerkezetét és sok dinamikai tulajdonságát is.

A lognornál statisztika segítségével értelmezni tudtuk az amorf anyagok több olyan általános tulajdonságát, mint a spektrumvonalak aszimmetriája és spektrális inhomogenitása, a relaxáció hőmérsékletfüggésének nem arrhéniuszi típusú viselkedése és az 1/f zaj domináns jelenléte.

Összefoglalás

Az összetett valószínűségi folyamatok vizsgálata alapján azok sajátos topológiája vált ismertté. Ez alapján szét kell választani az összeadódó és az összeszorzódó kapcsolatban lévő elemi valószínűségi eseményeket, amelyek közül az elsők a Gauss-eloszlásra, a későbbiek pedig a lognormál eloszlásra mint központi határeloszlásra vezetnek. Ezeknek a felismeréseknek egyrészt a klaszterek képződésének vizsgálata, másrészt az ilyen klaszterekből felépülő szerkezetek vizsgálata területén van fontossága, ugyanis az ilyen szerkezetek az amorf anyagok szerkezetének kitűnő modelljének bizonyultak. Sikeresen tudtuk értelmezni ezen modell alapján az amorf anyagok olyan általános tulajdonságait, mint az aszimmetrikus spektrumvonalak, és ezek inhomogén jellege, a relaxációs idő nem arrhéniuszi típusú hőmérsékletfüggése, illetve az 1/f fluktuációk domináns jelenléte.

Summary

Special topological structure was discovered investigating the complex probability processes. We have to separate the added and the multiplied chains of the elementary probability events, which lead to the Gaussian or to the lognormal central limit distributions, respectively. These results are highly valuable on one hand in the cluster formation process,

and on the other hand in construction structures built from these clusters, because such structures seems to be excellent models of the amorphous matter. Such general properties could be explained successfully on the basis of this model, like the asymmetric spectral lines and their spectral inhomogeneous character, the non-Arrhenius type temperature dependence of the relaxation time, and the dominant presence of the $1/f$ fluctuation.

Irodalom

1. **I. Pócsik,** Z. für Physik D, 20, 395 (1991).
2. **J. Aitchinson, J. A. C. Brown,** The Lognormal Distribution. Cambridge University Press, Cambridge, 1973.
3. **C. G. Granquist, R. A. Buhrman,** J. Appl. Phys. 47, 2200 (1976).
4. **E. D. Crow, K. Shimizu,** Lognormal Distributions; Theory and Applications. Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
5. **A. N. Kolmogorov,** J. Fluid Mech. 54, 1 (1962).
6. **R. R. Irani, C. F. Callis,** Particle Size: Measurement, Interpretation and Application, John Wiley, New York, 1963.
7. **T. Allen,** Particle Size Measurements, in: Powder Techn. Series, Chapman and Hall, London, 1981.
8. **Malinovszkij, V. K. Sokolov,** Solid State Comm. 57, 757 (1986).
9. **I. Pócsik, M. Koós,** Solid State Comm. 74, 1253 (1990).
10. **I. Pócsik,** in: Proceedings of the Congress AMPERE on Magnetic Resonance and Related Phenomena; Ed. by M. Mehring, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, Springer-Verlag, Stuttgart, 1990. pp. 68—69.
11. **I. Pócsik,** ibid. pp. 70—71.
12. **I. Pócsik, M. Koós, L. Tóth,** Solid State Comm. 76, 103 (1990).
13. **I. Pócsik, M. Koós, L. Tóth,** in: Noise and Physical Systems and 1/f Fluctuations; Eds by T. Musha, S. Sato, M. Yamaoto, Ohmsha Ltd., Tokyo, 1991.

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 239—245

A FENOL ÉS A HIDROKINON NORMÁLKOORDINÁTA-ANALÍZISE CNDO-ERŐÁLLANDÓKKAL

KUBINYI MIKLÓS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, H-1521 Budapest)

Bevezetés

A hidroxibenzolok hidrogénkötéses kristályokat alkotnak, amelyekben a molekulák szerkezete a szabad molekulák szerkezetéhez képest jellegzetesen megváltozik. Ezt a jelenséget az utóbbi időben részletesen vizsgálták, összehasonlítva a röntgendiffrakcióval szilárd fázisban és az elektrondiffrakcióval gőzfázisban meghatározott molekulaszerkezeti adatokat /1/. Remélhető, hogy a hidroxibenzolok kristályaiban ható intermolekuláris erőkről a rezgési színképek is értékes információkkal szolgálnak. A fenol és a hidrokinon (HK) normálkoordináta-analízisét azzal a céllal végeztem el, hogy az eredményeket később felhasználjam intermolekuláris kölcsönhatások vizsgálatára.

A fenol infravörös és Raman-színképéről Evans írt részletes tanulmányt /2/. A sávokat az izotópeltolódások és az infravörös gőzszínképben észlelt sávkontúrok alapján rendelte hozzá normálrezgésekhez. A HK rezgési spektrumát hasonló mélységben még nem vizsgálták. Mindkét molekula rezgési frekvenciáit és a rezgésmódok közelítő leírását megtaláljuk Varsányi könyvében /3/.

Az eredmények egy részét a közelmúltban publikáltam /4/, de a deuterált hidroxibenzolokra vonatkozó számításokról /4/-ben csak érintőlegesen esett szó, mivel a munka ezen része még nem volt befejezve. Ebben a dolgozatban az izotópeltolódásokkal kapcsolatos eredményekről is beszámolok.

Kísérleti módszerek

A fenolról Evans munkájában /2/ megbízható kísérleti adatokat találunk, ezért csak a HK-ról vettem fel színképeket. Az utóbbi anyag rosszul oldódik apoláris oldószerekben. Végül benzolban, a forrásponthoz közeli hőmérsékleten sikerült felvenni róla elfogadható minőségű infravörös színké-

pet, a Raman-színkép jel/zaj viszonya viszont még ilyen körülmények között is rossz volt. Emellett felvettem a HK infravörös és Raman-színképét acetonitriles oldatban és szilárd fázisban. Az utóbbi célra a β-módosulatot választottam, amelyet úgy állítottam elő, hogy a stabilis α-módosulatot forró n-propanolban oldottam, és a lehűlő oldatot H_2S-HK-komplexszel beoltottam.

Az infravörös színképek Nicolet 170 sx FT spektrométeren készültek, a Raman-spektrumok Cary 82 berendezésen.

Számítási módszerek

A fenol molekulát C_s szimmetriájúnak tekintettem. A HK esetében a C_{2h} szimmetriájú anti-konformerre és a C_{2v} szimmetriájú szin-konformerre is elvégeztem a számítást. A molekulák térszerkezetét CNDO/2-módszerrel optimáltam, így kaptam a referencia-geometriákat, majd CNDO-erő-módszerrel /5/ kiszámítottam az erőállandókat, a Pulay által ajánlott koordináta-rendszerben /6/. A fenol erőállandóit szisztematikusan változtatott skálafaktorokkal szorozva minimalizáltam a számított és mért frekvenciák eltérését, és a legkisebb eltéréshez vezető skálafaktorokat használtam a HK két konformerének frekvenciaszámításához. A skálázott F-mátrixokat változatlanul hagyva kiszámítottam a fenol-(OD) és a HK-$(OD)_2$ rezgési frekvenciáit is.

Eredmények

A fenolra vonatkozó eredményeket az 1. táblázatban foglaltam össze. Az ott látható frekvenciákat a következő skálafaktorokat alkalmazva kaptam: rCC 0,337, rCO 0,28, rCH és rOH 0,44, α 1,15, βCO 1,00, βCH 0,83, δOH 1,11, γH 0,60, ϕ 0,69, τOH 1,00. (A belső koordináták jelölését l. az 1. táblázat alatt.) A kísérleti és a számított adatok közötti átlagos eltérés 9 cm^{-1}, az egyezés tehát lényegesen jobb, mint amit CNDO-erő-módszerrel más molekulák esetében elértek.

A hidroxicsoportot deuterálva a *-gal jelzett frekvenciák változtak meg legalább 5 cm^{-1}-gyel /2/. A helyükre lépő rezgések hullámszámát, összehasonlítva a számított értékekkel a 2. táblázatban tüntettem fel. Az 5 cm^{-1}-nél kevesebbet változó rezgésmódok számított eltolódása is kisebb, mint 5 cm^{-1}. Az eredmények minden tekintetben megerősítik, hogy a CNDO-módszerrel előállított erőállandók hűen tükrözik a fenolmolekula szerkezetét.

A HK szin- és anti-konformerjei között kicsi az energiakülönbség /7/, a forró benzolos oldatban feltehetően közel 1:1 arányban fordulnak elő.

1. táblázat

A fenol mért /2/ és számított rezgési frekvenciái cm^{-1}-ben

Mért	Számított	p.e.d. (%)
*3610	3600 a'	100 rOH
3074	3063 a'	99 rCH
3061	3061 a'	99 rCH
3052	3054 a'	99 rCH
3046	3045 a'	100 rCH
3021	3038 a'	100 rCH
*1608	1628 a'	58 rCC, 20 βH, 13 α
1600	1613 a'	63 rCC, 13 βH
1502	1492 a'	55 βH, 34 rCC
*1473	1469 a'	48 βH, 30 rCC, 15 δOH
*1344	1363 a'	72 βH, 21 δOH
*1290	1281 a'	39 βH, 36 rCC, 11 δOH
*1259	1269 a'	37 rCO, 23 rCC, 23 βH
*1179	1179 a'	38 rCC, 31 δOH, 29 βH
1167	1162 a'	74 βH, 25 rCC
1151	1155 a'	58 βH, 38 rCC
*1070	1054 a'	58 rCC, 35 βH
1026	1007 a'	72 rCC, 21 βH
1000	985 a'	61 α, 38 rCC
972	965 a"	122 γH, -22 ϕ
958	954 a"	114 γH, -14 ϕ
883	885 a"	102 γH, -10 ϕ
829	831 a"	100 γH
* 814	800 a'	40 rCC, 34 α, 23 rCO
753	750 a"	53 ϕ, 27 γH
691	701 a"	54 ϕ, 47 γH
619	634 a'	80 α, 15 rCC
* 530	519 a'	73 α, 13 rCO, 11 rCC
508	492 a"	53 ϕ, 43 γO
415	421 a"	112 ϕ, -14 γH
* 404	402 a'	82 βO
* 310	309 a"	98 τOH
* 242	229 a"	71 ϕ, 33 γO

A belső koordinátás jelölése:
rXY az XY kötések nyúlása
α a CCC szögek síkbeli deformációja,
βX a CCX szögek síkbeli deformációja,
δOH a COH szögek síkbeli deformációja,
ϕ gyűrűtorziók,
γX a CX kötések síkra merőleges deformációja,
τOH az OH csoportok torziója.

A β-HK-t felépítő molekulák az anti-konformerhez állnak közel /8/. A HK rezgési színképeit és a rezgésmódok asszignációját az anti-HK-ra vonatkozó számítások alapján a 3. táblázatban találjuk.

2. táblázat

A fenol-OD mért /2/ és számított rezgési frekvenciái cm^{-1}-ben

Mért	Számított	p.e.d. (%)
2670	2620 a'	100 rOH
1602	1628 a'	58 rCC, 21 βH, 13 α
1463	1451 a'	57 βH, 34 rCC
1303	1335 a'	87 βH
1289	1275 a'	41 rCO, 24 βH, 22 rCC
1249	1247 a'	67 rCC, 22 βH
1076	1067 a'	51 rCC, 41 βH
918	938 a'	72 δOD, 19 rCC
808	792 a'	38 rCC, 33 α, 21 rCO
522	513 a'	72 α, 14 rCO, 11 rCC
383	382 a'	80 βO
241	236 a''	45 τOD, 36 φ, 19 γO
220	220 a''	53 τOD, 35 φ

A szin-HK számított frekvenciái csak néhány esetben térnek el említésre méltó mértékben az anti-HK-étól. Nevezetesen az anti-konformer 456 cm^{-1} a_g, 442 cm^{-1} a_g, 295 cm^{-1} b_g és 294 cm^{-1} a_u hullámszámú, ill. szimmetriájú normálrezgéseinek helyére a szin-konformer alábbi rezgései lépnek: 450 cm^{-1} a_1 (71 α, 16 rCO, 12 rCC), 448 cm^{-1} b_2 (77 βO, 18 α), 294 cm^{-1} a_2 (101 τOH) és 294 cm^{-1} b_1 (95 τOH). Néhány CH-vegyértékrezgés 3-4 cm^{-1}-gyel tolódik el, a többi rezgésmód ennél is kevesebbel. Ennek alapján úgy tűnik, hogy csak a βO és a τOH koordinátákat tartalmazó rezgések érzékenyek a konformációra, és azok is csak kis mértékben.

Kiszámítottam a HK-$(OD)_2$ anti-konformerének frekvenciáit is. A számítások szerint legalább 5 cm^{-1}-gyel eltolódó normálrezgéseket (a 3. táblázatban *-gal jelölve) a 4. táblázatban gyűjtöttem össze. A HK-$(OD)_2$ rezgési spektrumainak mérése még nem fejeződött be, mivel a minta izotóptisztasága még nem kielégítő. Az eddigi vizsgálatok alapján úgy tűnik, hogy a kísérleti és a számított frekvenciaváltozások összhangban vannak.

A számítások alapján közelebbről értelmezhetjük a fenol és a HK színképében a deuterálás okozta változásokat. A νOH rezgések esetében, mivel azok nem keverednek más mozgásokkal, valóban egyszerű izotópeltolódásról van szó. "Tiszta" δOH rezgései egyik nem-deuterált molekulának sincsenek, ez a koordináta több normálrezgéshez járul hozzá. A hidroxicsoportokat deuterálva viszont mind a fenolnak (938 cm^{-1}-nél), mind a HK-nak (961 cm^{-1}-nél (a_g) és 925 cm^{-1}-nél (b_u) létrejön olyan normálrezgése, amelyben a δOH koordináta dominál, a többi normálfrekvenciában pedig kicsi a δOH járulék. A τOH belső

3. táblázat

A HK mért és számított rezgési frekvenciái cm^{-1}-ben

Mért frekvenciák benzolban β-HQ		Számított frekvenciák és p.e.d.-%-ok
Raman-színkép		Raman-aktív rezgések
	3203 gy,sz	×3599 a_g 100 rOH
	3067 ie	3060 a_g 99 rCH
	3050 e	
	3020 k	3047 a_g 100 rCH
	1612 gy	1650 a_g 56 rCC, 19 βH, 14 α
	1600 k	×1618 a_g 62 rCC, 12 δOH, 11 α
	1370 gy,sz	×1363 a_g 62 βH, 32 δOH
1262	1261 e	1272 a_g 56 rCO, 39 rCC
	1228 k	×1208 a_g 52 δOH, 29 βCH, 16 rCC
	1162 e	1161 a_g 75 βH, 24 rCC
	932 gy	925 b_g 115 γH, -21 φ
	855 ie	× 836 a_g 67 rCC, 17 rCO, 13 α
	835 e	826 b_g 100 γH
	815 k	
703	704 gy,sz	731 b_g 96 φ, 15 γO, -12 γH
648 ?	649 k	660 a_g 67 α, 20 rCC, 12 βO
	643 gy	
464	492	× 456 a_g 47 α, 33 βO
	478 k	
	460 k	× 442 a_g 43 βO, 42 α
363 ?	377 e	359 b_g 75 γO, 24 φ
295 ?		× 295 b_g 96 τOH
	220 k,sz	
	95 ie	
	82 ie	
	70 ie	
infravörös színkép		infravörös-aktív rezgések
3568 e	3154 ie	×3599 b_u 100 rOH
		3062 b_u 99 rCH
	3030 k	3045 b_u 100rCH
1512 ie	1518 ie	1522 b_u 43 βH, 34 rCC, 19 rCO
1447 gy	1469 ie	×1472 b_u 35 δOH, 30 rCC, 12 βO
	1450 v	
1331 e	1363 k	×1310 b_u 38 rCC, 30 βH, 27 δOH
	1345 gy	
	1330 k,sz	
1246 e	1246 e	×1273 b_u 38 rCO, 36 βH, 18 α
1168 e	1210 e	×1153 b_u 66 rCC, 25 δOH
	1120 gy	
1091 gy	1096 e	×1083 b_u 45 rCC, 42 βH
	1010 k	997 b_u 43 α, 41 rCC, 15 βH
	942 igy	946 a_u 115 γH, -15 φ
	920 igy	
	898 gy	
824 e	833 e	813 a_u 85 γH, 25 γO
	808 gy	
756 e		× 729 b_u 39 rCO, 34 α, 23 rCC

3. táblázat folytatása

Mért frekvenciák benzolban β-HQ		Számított frekvenciák és p.e.d.-%-ok
infravörös színkép		infravörös-aktív rezgések
513 e	525 e	503 a_u 48 γO, 35 ϕ, 15 γH
	421 k	427 a_u 12 ϕ, -15 γH
	386 k	* 341 b_u 82 βO
	684 k,sz	* 294 a_u 98 τOH
	201 e	* 152 a_u 74 ϕ, 28 γO
	132 v	
	113 e	
	59 k	

A sávintenzitások jelölése: ie = igen erős, e = erős, k = közepes, gy = gyenge, igy = igen gyenge, v = váll, sz = széles.

4. táblázat

A HK-$(OD)_2$ számított rezgési frekvenciái cm^{-1}-ben

Raman-aktív rezgések
2620 a_g 99 rOD
1600 a_g 68 rCC, 13 α
1324 a_g 82 βH
961 a_g 79 βOD, 13 rCC
828 a_g 61 rCC, 16 rCO, 15 α
442 a_g 69 α, 16 rCO, 11 rCC
426 a_g 74 βO, 16 α
219 b_g 96 τOD
infravörös-aktív rezgések
2620 b_u 99 rOD
1425 b_u 42 rCC, 37 βH, 12 βO
1280 b_u 35 rCO, 35 βH, 16 α, 10 rCC
1245 b_u 71 rCC, 10 βH
1101 b_u 53 βH, 39 rCC
925 b_u 74 δOD, 22 rCC
718 b_u 39 rCO, 32 α, 22 rCC
322 b_u 82 βO, 14 rCC
216 a_u 98 τOD
147 a_u 72 ϕ, 26 γO

koordináta a fenol-OH spektrumában egy normálrezgésre koncentrálódik, míg a fenol-OD-ében megoszlik két normálrezgés között. A HK-$(OH)_2$ τOH és a HK-$(OD)_2$ τOD mozgásai nem keverednek más mozgásokkal, így ebben az esetben megint egyszerű izotópeltolódásról van szó.

Köszönetnyilvánítás

Az ismertetett kutatásokban fontos segítséget kaptam Billes Ferenctől, Grofcsik Andrástól, Sztraka Lajostól, Keresztury Gábortól és Holly Sándortól, amelyet ezúton is megköszönök.

Összefoglalás

Elvégeztem a fenol, valamint a szin- az az anti-konformációjú hidrokinon normálkoordináta-analízisét. A rezgési erőállandókat CNDO-erő-módszerrel számítottam ki, és a frekvenciaszámítás során a három hidroxibenzol erőállandóit ugyanazokkal a skálafaktorokkal korrigáltam. Az eredmények alapján asszignáltam a fenol és a hidrokinon infravörös és Raman-színképét, továbbá hidroxicsoportok deuterálása okozta változásokat a színképekben.

Summary

In the normal coordinate analysis of phenol and the syn- and anti-conformers of hydroquinone the force constants have been computed by CNDO force method, and corrected with a common set of scaling factors. The results have been used for the assignment of the infrared and Raman spectra of the two molecules and for the interpretation of the frequency changes caused by the deuteration of the hydroxy groups.

Irodalom

1. **A. Domenicano, I. Hargittai, G. Portalone, G. Schultz,** Acta Chem. Scand., **42A,** 460 (1988).
2. **J. C. Evans,** Spectrochim. Acta, **16,** 1382 (1960).
3. **G. Varsányi,** Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives, Akadémiai Kiadó, Budapest (1973).
4. **M. Kubinyi, F. Billes, A. Grofcsik, G. Keresztury,** J. Mol. Struct. 266, 339 (1992).
5. **P. Pulay, F. Török,** Mol. Phys., **25,** 1153 (1973).
6. **P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs,** J. Amer. Chem. Soc., **101,** 2550 (1979).
7. **C. Puebla, T.-K. Ha,** J. Mol. Struct. (Theochem.), **204,** 337 (1990).
8. **S. V. Lindeman, V. E. Shkovler, Yu. T. Struchkov,** Cryst. Struct. Comm., **10,** 1173 (1981).

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 247—260

A METIL-AMIN NAGYFELBONTÁSÚ n = 1 ← 0 INVERZIÓS ÁTMENETEINEK HOZZÁRENDELÉSI PROBLÉMÁI

SZTRAKA LAJOS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, Budapest)

A metil-amin belső mozgásai közül kettő, a belső rotáció és az inverzió nagy amplitúdójú. Régóta ismeretes, hogy a metil-amin mikrohullámú és infravörös spektruma rendellenes szerkezetű a közönséges molekulák spektrumához viszonyítva. Ez a rendellenesség formailag úgy jelentkezik, hogy a rotációs-belső rotációs-inverziós energiaszintek periodikusan függenek a k rotációs kvantumszámtól. Ennek a periodicitásnak a mélyebb, fizikai okai a molekula rotációja, belső rotációja és inverziója között föllépő csatolások.

A belső rotáció és ennek csatolása a molekula forgásával kielégítően tárgyalható a metanol alapján, az így kapott belső rotációs gát reális /1/. Az inverzió leírása és az inverzió gátjának meghatározása a kísérleti átmenetekből nehezebb feladat. Az első számítást az inverzió gátjára Tsuboi és munkatársai végezték /2, 3/, akik az effektív gátmagasságra 1686, illetve 1688 cm^{-1}-t kaptak. Ezek viszonylag kis értékek az ammónia 2009,4 cm^{-1}-es effektív gátmagasságához viszonyítva /4/. A számítás olyan elméleten alapult, amely nem megfelelően veszi figyelembe a csatolásokat, valamint a felhasznált kísérleti átmenetek elég pontatlanok, mivel kisfelbontású spektrumból vették azokat. Kręglewski két számítást is végzett a metil-aminra alkalmazott Hougen—Bunker—Johns közelítés /5/ segítségével. Az első esetben /6/, amikor elhanyagolta a molekula forgását és Tsuboi pontatlan adatait használta, 1824 cm^{-1}-es effektív gátmagasságot kapott. A második meghatározásnál /7/ már figyelembe vette a molekula forgását, és megkísérelte optimalizálni a molekula térszerkezetét. Az ennél a számításnál használt átmenetek értékei is valamivel megbízhatóbbak, jobb minőségű és nagyobb felbontású (0,25 cm^{-1}) spektrumból valók /8/. Az így kapott inverziós gát 1943 cm^{-1}. Ohashi és Hougen tisztán matematikai meggondolások segítségével kidolgozott egy olyan empirikus formalizmust /9/, amely alkalmasnak bizonyult a metil-amin alapállapotú spektrumának a mérési pontossággal összhangban lévő reprodukálására /10/. A formalizmus nem tartalmazza a gátmagasságokat, azok

meghatározására közvetlenül nem alkalmas. A szerzők egy további közleményükben /11/ mégis megkísérelték az alapállapotú átmenetekből az effektív gátat megbecsülni. Eredményül 2324 cm^{-1}-t kaptak.

Fizikai alapokon nyugó elméletet és számítási módszert dolgoztam ki, amely megfelelő kísérleti adatok esetén alkalmas a metil-amin belső rotációs és inverziós gátjának, valamint a molekula legjobban illeszkedő térszerkezetének meghatározására /12/. A számításoknál alapállapothoz 108 mikrohullámú átmenetet használtam, a gerjesztett inverziós állapothoz pedig 150 infravörös átmenetet. Az infravörös spektrum felbontása 0,045 cm^{-1} volt, a leolvasás pontossága pedig kb. 0,01 cm^{-1}. Az infravörös felvétel az MTA KKKI Nicolet 170 SX FT spektrométerével készült. A küvetta hossza 10 cm, a gáz nyomása pedig 18 torr volt. Ezekből az adatokból az inverzió gátjára 2081 cm^{-1}-t kaptam.

Nyilvánvaló, hogy az elméletben és a számítási módszerben lévő lehetőségeket csak akkor lehet kihasználni, illetve a módszer korlátai csak akkor derülnek ki, ha nagyszámú, nagyon pontos -- tehát nagyfelbontású -- átmenetünk van. Ohashi és társai említett közelményükben /10/ 165 mikrohullámú átmenetet reprodukáltak (σ = 0,45 MHz), továbbá 729 távoli infravörös átmenetet (σ = 0,00064 cm^{-1}) és 128 olyan gyengébb távoli infravörös átmenetet (σ = 0,00085 cm^{-1}), amelyek vagy A típusúak ($\Delta J = 1, \Delta k = 0$), vagy a szigorú kiválasztási szabályt sértő Q ág átmenetei ($\Delta J = 0, \Delta k = -2$). Sikerült bizonyítanom, hogy az Ohashi--Hougen formalizmus levezethető elméletemből, tulajdonképpen annak véges tagszámú (levágott) sorbafejtése. Ezt bizonyítja a gyakorlatban az is, hogy elméletemet (és a megfelelő programjaimat) a közölt átmenetekre alkalmazva, hasonló szórásokkal reprodukáltam azokat (σ = 0,45 MHz, 0,00072 cm^{-1}, illetve 0,00090 cm^{-1}). A további számításoknál ezeket az átmeneteket, illetve a belőlük meghatározott alapállapotú paramétereket fogom használni.

A lehető legnagyobb pontosság érdekében hasonló számú és pontosságú $n = 1 \leftarrow 0$ inverziós átmenetet kell használni a gerjesztett állapotú paraméterek meghatározásához is. Jelenleg erre már lehetőségem van. A nagyfelbontású metil-amin spektrum az Oulu-i Egyetem (Finnország) Fizikai Tanszékén készült, egy Bruker 120 HR Fourier transzformációs spektrométerrel, 680 és 900 cm^{-1} közti tartományban. A küvetta hossza 20 cm volt, a gáz nyomása a küvettában 0,5 torr. A spektrum gyengébb vonalainak felbontása 0,0026 cm^{-1}. A sávkereső program 27 952 vonal helyét és intenzitását adta meg a vizsgált tartományban, de ezek egy része az alapvonal zaja. A felvételen kb. 12 000—13 000 vonal van.

A metil-amin molekula közel szimmetrikus, nyújtott pörgettyű. Energianívóit hat kvantumszámmal jellemezhetjük: a J, k, v, σ, n és s kvantumszámokkal. A J a molekula teljes forgási impulzusmomentumát kvantálja. A k az előjeles rotációs kvantumszám ($-J \leq k \leq J$), amelynek abszolút értéke adja a szimmetrikus pörgettyűk szokásos K kvantumszámát. A v a belső rotációs kvantumszám ($v = 0, \ldots, +\infty$), a σ a torziós kvantumszám. A σ csak három értéket vehet fel ($\sigma = 0, \pm 1$), de a k,σ és a -k,-σ-val jelölt nívók degeneráltak. Az n az inverziós kvantumszám ($n = 0, \ldots, +\infty$), és s az inverziós felhasadás kvantumszáma ($s = 0,1$). Ennek megfelelően a metil-amin energianívói a J,k kvantumszámokkal jelölt "merev" rotátor nívóihoz képest hatfelé hasadnak. Ezek a felhasadások periodikusan függenek a k kvantumszámtól.

Az egyes nívók közti megengedett kvantumszám-átmenetek az 1. táblázatban láthatók. Jól észlelhetők a metil-amin spektrumában a "merev" rotátoroknál tiltott $k = \pm 2$ átmenetekhez tartozó ágak is.

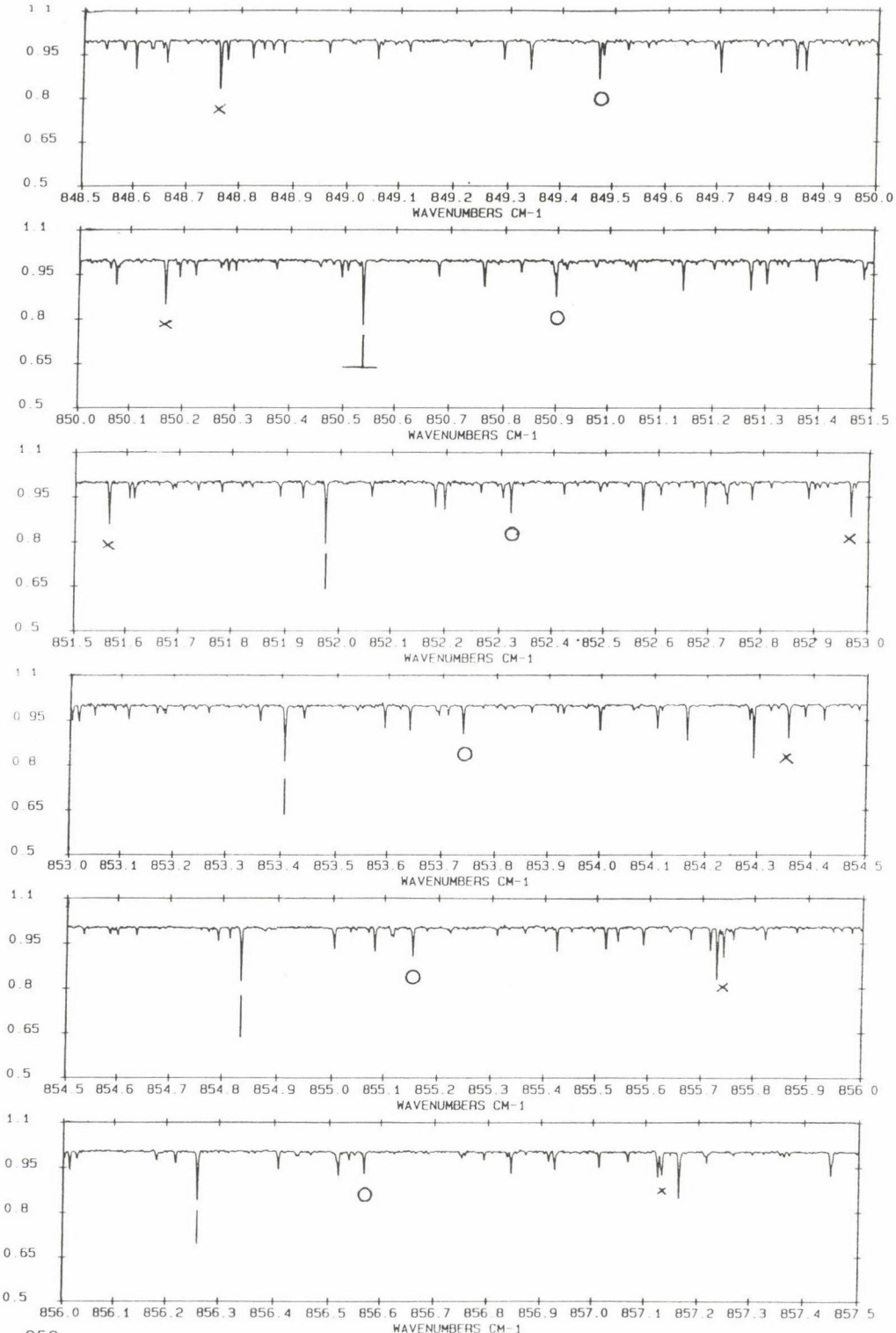
1. táblázat

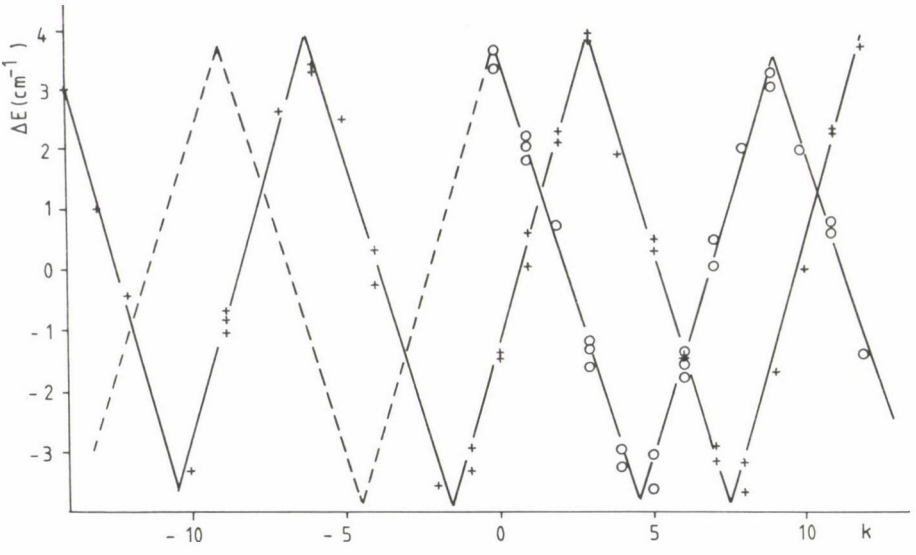
A metil-amin megengedett kvantumszám-átmenetei

σ		k' ⟷ k"	ΔJ	Δs
0	A sáv	$k \leftrightarrow -k, -(k\pm2)$	0	0
0	A sáv	$k \leftrightarrow k, k\pm2$	±1	0
0	B sáv	$k \leftrightarrow -(k\pm1), -(k\pm3)$	0	±1
0	B sáv	$k \leftrightarrow k\pm1, k\pm3$	±1	±1
1	A sáv	$k \leftrightarrow k, k\pm2$	$0, \pm1$	0
1	B sáv	$k \leftrightarrow k\pm1, k\pm3$	$0, \pm1$	±1

Jelen közleményben a hozzárendelés problémáiról és pillanatnyi állásáról kívánok beszámolni.

A hozzárendelés azzal kezdődik, hogy egymáshoz tartozó vonalakból álló sorozatokat, ágakat kell keresni. A "merev" rotátoroknál jól használhatók az úgynevezett Loomis–Wood-diagramon alapuló kereső programok (pl. /13/). Sajnos ezek nem alkalmazhatók a metil-amin rendellenes spektrumára. Szerencsére nem folytonosan regisztrálták a spektrumot, hanem 1,5 cm^{-1}-es darabokra tördelve. Mivel $2R_J \simeq 1{,}48$ cm^{-1}, ebben az ábrázolásban a közös ágba tartozó vonalak kis eltolódással egymás alá kerülnek. Az 1. ábrán három ágat jelöltem be. Az egyik ág (|) a bemutatott tartományon belül véget ér, jól látható az ágfej ($\perp$). Az ágfej ismeretében tudjuk hozzárendelni az ágat valamilyen J',k' ⟵ J",k" forgási kvantumszám-átmenethez. A másik két ág (x, o) csak


1.1
0.95
0.8
0.65
0.5
848.5 848.6 848.7 848.8 848.9 849.0 849.1 849.2 849.3 849.4 849.5 849.6 849.7 849.8 849.9 850.0
WAVENUMBERS CM-1
1.1
0.95
0.8
0.65
0.5
850.0 850.1 850.2 850.3 850.4 850.5 850.6 850.7 850.8 850.9 851.0 851.1 851.2 851.3 851.4 851.5
WAVENUMBERS CM-1
1.1
0.95
0.8
0.65
0.5
851.5 851.6 851.7 851.8 851.9 852.0 852.1 852.2 852.3 852.4 852.5 852.6 852.7 852.8 852.9 853.0
WAVENUMBERS CM-1
1.1
0.95
0.8
0.65
0.5
853.0 853.1 853.2 853.3 853.4 853.5 853.6 853.7 853.8 853.9 854.0 854.1 854.2 854.3 854.4 854.5
WAVENUMBERS CM-1
1.1
0.95
0.8
0.65
0.5
854.5 854.6 854.7 854.8 854.9 855.0 855.1 855.2 855.3 855.4 855.5 855.6 855.7 855.8 855.9 856.0
WAVENUMBERS CM-1
1.1
0.95
0.8
0.65
0.5
856.0 856.1 856.2 856.3 856.4 856.5 856.6 856.7 856.8 856.9 857.0 857.1 857.2 857.3 857.4 857.5
WAVENUMBERS CM-1



2. ábra. A korrigált ágfejek a k kvantumszám függvényében.
A σ = 0 kvantumszámhoz tartozó értékeket o jelöli, a σ = 1-hez tartozókat +

áthalad a bemutatott tartományon. Sajnos a spektrum nem minden része ilyen ritkás, a vonalakban gazdagabb részeken sokkal nehezebb az egymáshoz tartozó átmeneteket megtalálni. Ez az ágberendezés jól használható a B sávok P,R ágainál és az A sávok $\Delta J = \pm 1$ kvantumszám-változásokhoz tartozó ágainál. A Q ágaknál nyilván nincs jelentősége.

Ha sikerült valószínűsíteni, hogy a kérdéses ág milyen forgási kvantumszám-átmenethez tartozik, meg kell határozni az ághoz tartozó σ kvantumszámot ($\Delta\sigma = 0$) és a s' ← s" átmenetet. Az előzetes hozzárendelésnél kihasználtam, hogy a metil-amin spektrumában észlelhető periodicitást döntő mértékben a gerjesztett állapot inverziója okozza. Az észlelt átmenethez hozzáadva a nagyon pontosan számítható alapállapotú energiát, a gerjesztett állapot energiáját kapjuk. Ebből levonva a felhasadások közepét, valamint az $R_J J'(J'+1)$ és az $R_K (k')^2$ nulladrendű rotációs tagokat, k szerint periodikus értékeket kell kapni, feltéve ha jó a hozzárendelés. A a_o, R_J és R_K értékeket meglehetősen pontosan lehet még a részletes analízis előtt megbecsülni. A 2. ábra mutatja ennek a hozzárendelést segítő vizsgálatnak az eredményét. Valóban, a korrigált értékek némi ugrándozással periodikus függvényt követ-

←

1. ábra. P,R ágak egymáshoz tartozó vonalai

nek. A σ kvantumszám értékétől függően két periodikus görbét kaptam. A $\sigma = 0$-hoz tartozó görbét a negatív k értékek tartományában szaggatott vonallal folytattam ($E_{k\sigma} = E_{-k-\sigma}$). A módszer kb. $k = \pm 15$ között bizonyult használhatónak.

A második lépésben a hozzárendelt átmenetekre egy alkalmas fizikai-matematikai modell paramétereit illesztjük. A modell és a paraméterrendszer segítségével további ágakat lehet azonosítani. Saját elméletem és a hozzá tartozó programok túl bonyolultak ehhez a számításhoz, az Ohashi—Hougen formalizmust használtam, kibővítve a sorbafejtés néhány további tagjával.

Az Ohashi--Hougen formalizmus a Hamilton-mátrix elemeit adja meg. Ennek a Hamilton-mátrixnak a sajátértékei a rotációs-belső rotációs-inverziós energiák. Az Ohashi--Hougen mátrix pentadiagonális, és blokkokra esik szét a J, a v, a σ, az n és az s kvantumszámok szerint. Az elmélet elhanyagolja a különben fizikailag indokolt $\langle n'',n' \rangle$, $\langle v'',v' \rangle$ nemdiagonális blokkokat.

A diagonális elemek felépítése a következő:

$$H_{k,k} = a_0 + (-1)^s \sum_{m=1}^{+\infty} \{a_{2m}\cos(m\tau_i) + kb_{2m}\sin(m\tau_i)\}$$

$$+ a_1 + \sum_{m=1}^{+\infty} \{a_{2m+1}\cos(m\tau_{ir}) + kb_{2m+1}\sin(m\tau_{ir})\} . \qquad (1)$$

Az a_0 tag az inverziós és belső rotációs energiák J, k és σ kvantumszámoktól független részének összege, amelyet célszerű alapállapotban nullának választani. A többi páros indexű együtthatót tartalmazó összeg a J, k és a σ kvantumszámoktól függő inverziós felhasadást írja le. Az a_1 a szokásos rotációs tagokból áll:

$$a_1 = R_J J(J+1) + R_K k^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)k^2$$
$$- D_K k^2 + H_J J^3(J+1)^3 + H_{JK} J^2(J+1)^2 k^2 + H_{KJ} J(J+1)k^4 + H_K k^6. \qquad (2)$$

A többi páratlan indexű együtthatót tartalmazó összeg a belső rotáció J, k és σ kvantumszámtól függő részét adja meg.

Láthatóan az inverzió és a belső rotáció J, k és σ kvantumszámoktól függő részeit az Ohashi--Hougen közelítés Fourier-sorokkal írja le, amelyek argumentumaiban

$$\tau_i = \frac{2\pi}{6}[\varrho k - 2\sigma]$$

és

$$\tau_{ir} = \frac{2\pi}{3}[\varrho k + \sigma],$$

ahol ϱ periodicitási tényező. Az argumentumok csak két kvantumszámot tartalmeznak, a k és a σ kvantumszámokat. Az a_i és a b_i együtthatók viszont a J és a k kvantumszámoktól függenek, és ezt a függést Taylor-sor alakjában adják meg:

$$a_{2m} = h_{2mn} + h_{2mJ}J(J+1) + h_{2mk}k^2 + h_{2mJJ}J^2(J+1)^2 +$$

$$+ h_{2mJK}J(J+1)k^2 + h_{2mKK}k^4,$$

ahol n az inverzió kvantumszáma. (A felhasadások természetesen függenek az n, illetve v kvantumszámoktól is.) Ha az együttható indexe páratlan, az n helyébe a belső rotáció v kvantumszáma kerül. A kifejezés alakja b_i esetében is hasonló, csak h helyébe q írandó. A sorfejtést -- ha szükséges -- tovább lehet folytatni.

A nemdiagonális elemek az eredeti Ohashi--Hougen formalizmusban kevésbé kidolgozottak. Ebből adódik, hogy a nemdiagonális elemek magasabbrendű tagjainál kisebb eltérés van a saját, fizikai meggondolások alapján levezetett elméletemből és az Ohashi--Hougen formalizmusból következő eredmények között.

Ezért itt csak a használt tagokat írom fel, nem tudok általános kifejezéseket megadni:

$$H_{k,k+1} = (d_t + s_{3v}\cos\tau_i' - (-1)^S r_{2n}\cos\tau_i')(k + \tfrac{1}{2})f_{(J,k+1)}, \qquad (3)$$

$$H_{k,k+2} = \{d_{as} + d_J J(J+1) + d_K \tfrac{1}{2}[k^2+(k+1)^2] + f_J J^2(J+1)^2 +$$

$$+ f_K[\tfrac{1}{2}k^4 + (k+2)^4] + [f_{3v} + f_{3J}J(J+1)]\cos\tau_{ir}'' - \qquad (4)$$

$$- (-1)^S[f_{2n} + f_{2J}J(J+1)]\cos\tau_i''\}f_{(J,k+2)},$$

ahol

$$\tau_i' = \frac{2\pi}{6}[\varrho(k + \tfrac{1}{2}) - 2\sigma],$$

$$\tau'_{ir} = \frac{2\pi}{3}[\varrho(k + \tfrac{1}{2}) + \sigma],$$

$$\tau''_{i} = \frac{2\pi}{6}[\varrho(k + 1) - 2\sigma],$$

$$\tau''_{ir} = \frac{2\pi}{3}[\varrho(k + 1) + \sigma],$$

$$f_{(J,k+1)} = J(J+1)-k(k+1)^{1/2}$$

és

$$f_{(J,k+2)} = \{[J(J+1)-k(k+1)][J(J+1)-(k+1)(k+2)]\}^{1/2}.$$

Az Ohashi--Hougen formalizmus paramétereire illesztő programot FORTRAN-77 nyelven írtam, és egy IBM kompatibilis 386-os személyi számítógépen futott, amely 80387-es aritmetikai koprocesszorral volt kiegészítve. A forrásnyelvi programot NDP Fortran fordítóval fordítottam.

A program a $J \leq 30$ és $K \leq 18$ forgási kvantumszámokhoz tartozó energiaértékeket, illetve átmeneteket tudja számítani. Az alapállapot energiáját 31 paraméter felhasználásával határozza meg, felhasználva a /10/ irodalomból vett értékeket. A gerjesztett állapotú paraméterek körét kibővítettem, a program jelenleg 66 gerjesztett állapotú paramétert tud illeszteni a kísérleti átmenetekre.

A 2. táblázat tartalmazza az illesztett paramétereket. A finomítás még egyáltalában nem fejeződött be, ezért a paraméterek hibáját éppen csak érzékeltettem a tizedesek számával. A 3. táblázatban gyűjtöttem össze a számításnál felhasznált ágak ágfejeit és az eltéréseket. Az illesztés jósága láthatóan még messze van a kísérleti pontosságtól.

Az eddigi eredmények a következők: Nagyszámú vonalat (kb. 1300) sikerült ágba sorolni, ezek közül 65 ág hozzárendelése biztosnak tűnik. A 65 ág 749 vonalat tartalmaz ($J \leq 25$). Nagyon hasznosak az inverzió periodicitásának vizsgálata szempontjából a $\Delta J = 0$ kvantumszám-változáshoz tartozó A sávok. Ezek 780 cm^{-1} alatt vagy fölött helyezkednek el, egy kb. ± 4 cm^{-1} széles tartományban. A 3. és a 4. ábrákon ilyen sávok láthatók. A sávokat alkotó vonalak közti különbség a J-hez tartozó rotációs együtthatók alap- és gerjesztett állapotbeli eltéréséből ered. Ezeket az A sávokat kisfelbontású spektrumban nem lehetett megtalálni és azonosítani. Számos $\Delta J = \pm 1$ kvantumszám-változáshoz tartozó A sávot is sikerült azonosítani. Néhány olyan ágat is

2. táblázat

A gerjesztett állapotra illesztett Ohashi—Hougen paraméterek[a,b,c]

R_J	0,73667	h_{2JK}	0,0000089
R_K	2,70551	h_{2KK}	0,0000057
D_J	-0,0000045	q_{2n}	-0,03859
D_{JK}	0,000024	q_{2J}	-0,000077
D_K	0,0000005	q_{2K}	-0,000407
H_J	-0,000000008	q_{2JJ}	0,0
H_{JK}	0,00000002	q_{2JK}	0,0000007
H_{KJ}	0,00000002	q_{2KK}	0,0000002
H_K	-0,00000009	h_{4n}	0,25068
d_t	-0,042	h_{4J}	-0,00000003
d_{as}	0,00666	h_{4K}	-0,000073
d_J	-0,00003	h_{4JJ}	-0,0000009
d_K	0,00003	h_{4JK}	0,0
f_J	-0,000000004	h_{4KK}	0,000006
f_K	-0,00000009	q_{4n}	-0,03109
ϱ	0,63812	q_{4J}	0,00012
h_{3v}	-0,3310	q_{4K}	-0,00016
h_{3J}	0,00137	q_{4JJ}	-0,0000002
h_{3K}	-0,00150	q_{4JK}	0,00000009
h_{3JJ}	-0,000002	q_{4KK}	0,0000006
h_{3KK}	-0,000004	h_{6n}	0,12774
h_{5v}	0,0626	h_{6J}	-0,00000018
h_{5J}	-0,00006	h_{6K}	0,000067
h_{5K}	-0,00064	q_{6n}	-0,01268
h_{7v}	0,043	q_{6J}	-0,00000008
s_3	0,00054	q_{6K}	0,000087
f_3	0,00034	h_{8n}	0,07837
f_{3J}	-0,0000006	q_{8n}	0,004307
a_o	780,0846	h_{10n}	-0,1164
h_{2n}	3,2552	h_{12n}	0,00867
h_{2J}	0,00325	r_2	-0,0123
h_{2K}	-0,00514	f_2	0,00002
h_{2JJ}	-0,0000053	f_{2J}	0,0000002

[a] A paraméterek mértékegysége cm^{-1}. Kivétel a ϱ, amely dimenzió nélküli.

[b] A paraméterek hozzávetőleges pontosságát az illesztés jelenlegi szintjén a tizedesek számával érzékeltetem.

[c] A q_{3c} paramétert nullának tekintem, és nem mozgatom az illesztés során /10/. A táblázatban található 0,0 értékű paraméterek nagyon kicsik.

3. táblázat

A legjobban illeszkedő ágak ágfejei és a (mért-számított) eltérés[a,b]

n,v = 1,0 ← 0,0

σ	J'	k'	s' ←	J"	k"	s"	ν[cm^{-1}]	$\Delta\nu$[cm^{-1}]
0	3	-3	0	2	-2	1	799,4069	-0,0684
0	5	5	0	4	4	1	815,0072	-0,0838
0	7	7	0	6	6	1	825,7430	0,0398
0	8	8	0	7	7	1	830,3153	0,0718
0	11	11	1	10	10	0	854,2923	-0,0871
0	16	16	1	15	15	0	888,5696	0,0487
0	17	17	1	16	16	0	896,7925	0,0851
0	1	1	1	2	2	0	770,9908	0,0873
0	1	-1	0	2	-2	1	766,5888	0,0714
0	1	-1	1	2	-2	0	770,8864	0,0085
0	3	3	1	4	4	0	754,0836	-0,0740
0	5	5	0	6	6	1	744,5604	-0,0633
0	5	5	1	6	6	0	737,8085	-0,0591
0	7	7	0	8	8	1	727,9147	0,0402
0	7	7	1	8	8	0	728,4746	-0,0190
0	8	8	0	9	9	1	719,0899	0,0714
0	9	9	1	10	10	0	717,8422	0,0116
0	10	10	1	11	11	0	709,5158	0,0106
0	6	4	0	5	5	1	767,7371	0,0179
0	3	3	1	2	0	0	807,9943	0,0150
0	4	4	0	3	1	1	829,2968	0,0776
0	5	3	0	6	6	1	699,8763	-0,0053
0	4	-4	1	4	4	1	777,0011	0,0091
0	5	-5	0	5	5	0	783,1538	-0,0838
0	6	-6	1	6	6	1	778,6229	0,0242
0	3	2	1	2	2	1	785,0907	-0,0514
0	8	7	1	7	7	1	792,3790	0,0608
0	5	5	1	6	5	1	767,8674	-0,0359
0	1	0	1	1	-1	0	780,9339	0,0419
1	2	-2	1	1	-1	0	787,6382	-0,0117
1	5	5	0	4	4	1	811,2884	-0,0565
1	6	6	0	5	5	1	819,9717	0,0029
1	7	-7	0	6	-6	1	823,0638	-0,0831
1	10	-10	1	9	-9	0	843,0599	0,0355
1	11	11	0	10	10	1	851,0499	0,0947
1	14	-14	1	13	-13	0	876,4044	0,0302
1	16	16	0	15	15	1	890,5597	0,0201
1	17	-17	0	16	-16	1	893,8947	-0,4618
1	0	0	1	1	1	0	774,3507	0,0124
1	0	0	1	1	-1	0	774,5658	0,0576
1	1	1	1	2	2	0	769,7724	0,0311
1	1	-1	0	2	-2	1	772,2144	0,0439
1	2	2	0	3	3	1	759,9483	-0,0391
1	5	5	0	6	7	1	740,9523	-0,0934
1	7	7	0	8	8	1	730,8616	-0,0182
1	8	8	1	9	9	0	717,3221	0,0673
1	4	4	1	5	3	0	793,8595	-0,0249
1	6	-6	1	5	-3	0	865,1454	-0,0661
1	4	2	1	5	5	0	717,9906	0,0965

3. táblázat folytatása

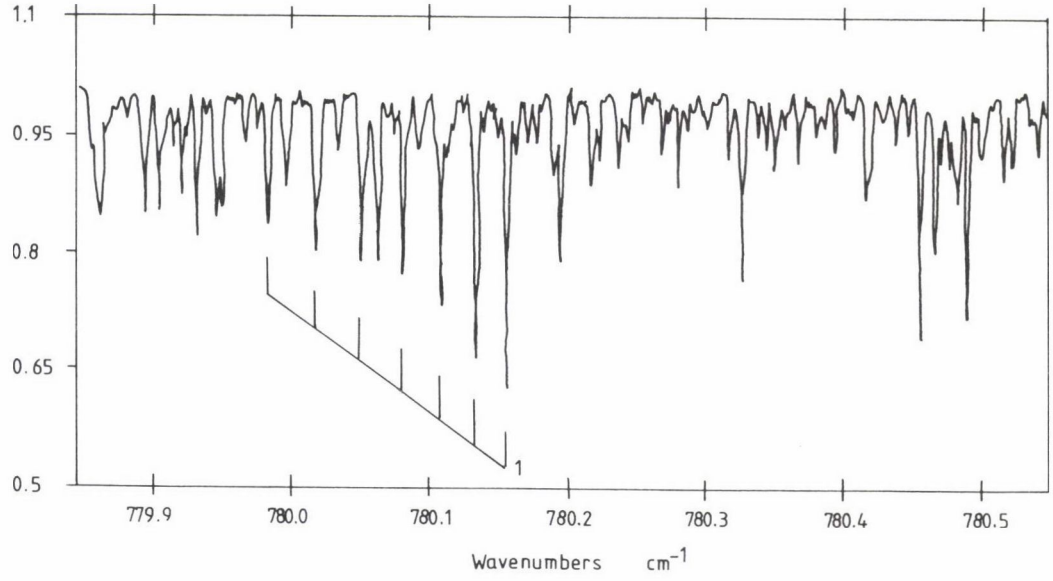
σ	J'	k'	s' ←	J"	k"	s"	ν[cm^{-1}]	$\Delta\nu$[cm^{-1}]
1	2	-2	1	2	-2	1	776,8411	0,0497
1	3	3	0	3	3	0	776,4137	-0,0851
1	4	-4	0	4	-4	0	780,1567	0,0617
1	6	6	0	6	6	0	781,4343	0,0300
1	6	-6	1	6	-6	1	783,6785	0,0617
1	7	7	0	7	7	0	783,0035	0,0584
1	7	-7	0	7	-7	0	777,6949	-0,0983
1	9	-9	1	9	-9	1	779,4600	-0,0298
1	14	-14	0	14	-14	0	778,4343	0,0126
1	3	2	0	2	2	0	782,3350	-0,0357
1	3	-2	1	2	-2	1	781,1723	-0,0259
1	3	3	0	4	3	0	770,6227	0,0396
1	5	5	0	6	5	0	770,7573	0,0756
1	1	-1	1	1	0	0	779,2971	0,0917
1	2	-2	1	2	-1	0	784,6629	-0,0387
1	2	-1	0	2	-2	1	775,1189	-0,0118

[a]Az átmenetek becsült pontossága jobb, mint 0,001 cm^{-1}.

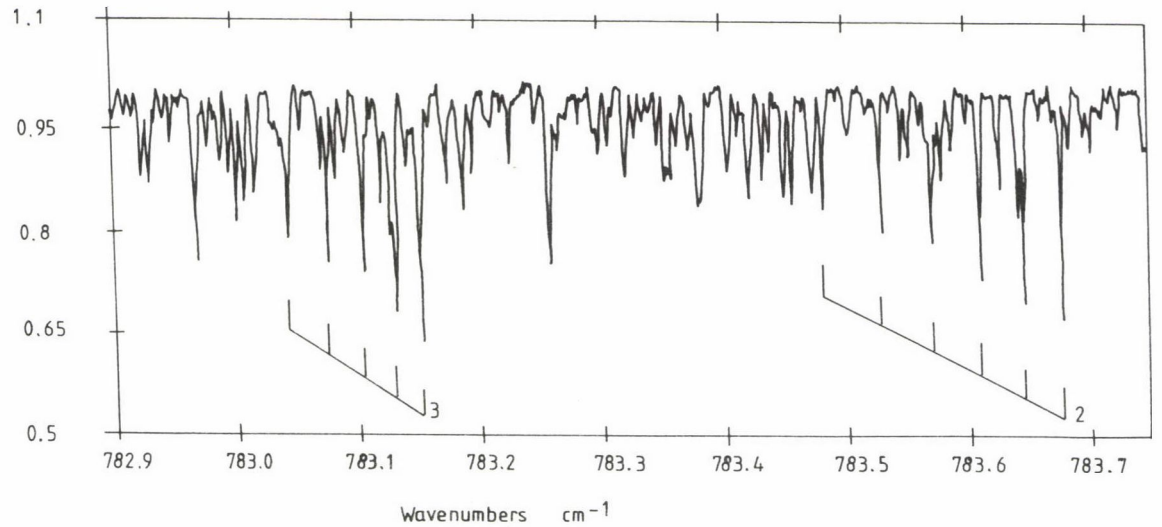
[b]A táblázat csak annak a 65 ágnak az ágfejeit tartalmazza, amelyeknek a számítottól való eltérése kisebb, mint 0,1 cm^{-1}. Ennél több ágat sikerült hozzárendelni.

találtam, amelyek a "merev" rotátorok szigorú kiválasztási szabálya szerint nem megengedettek. Ezeknél a k rotációs kvantumszám ± 3-mal változik.

Említettem, hogy az illesztés még nem kielégítő. Ez egyrészt azzal függ össze, hogy ilyen nagyszámú paraméternél nagyon lassan konvergál a számítás, nagyon tagolt az eltérés négyzetösszeg hiperfelület, tele van lokális minimumokkal. Másrészt úgy tűnik, hogy tovább kell növelni a paraméterek számát. Csak sokkal nagyobb tagszámú Fourier-sorral lehet leírni a kísérleti pontossággal összhangban a 2. ábrán látható háromszögfüggvényt. Ez természetesen megkérdőjelezi az Ohashi--Hougen formalizmus előnyét gerjesztett inverziós állapotban.



3. ábra. A típusú sáv, σ = 1, $J_k s = 4_{-4}0 \leftarrow 4_{-4}0$



4. ábra. A típusú sávok.

A 2. sávnál $\sigma = 0$, $J_k s = 6_{-6}1 \leftarrow 6_{-6}1$. A 3. sávnál $\sigma = 0$, $J_k s = 5_{-5}0 \leftarrow 5_{5}0$

Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm Rauno Anttila professzornak, hogy lehetővé tette a nagyfelbontású spektrum felvételét, valamint Seppo Alanko-nak és Matti Koivusaari-nak a felvétel elkészítését.

Összefoglalás

A közlemény ismerteti a metil-amin nagyfelbontású (0,0026 cm^{-1}) infravörös spektrumában megjelenő inverziós n = 1 ⟵ 0 átmenetek hozzárendelésének jelen állapotát, az elért eredményeket és a nehézségeket.

Summary

The results achieved during the assignment of the fundamental inversion transitions of methylamine obtained from a high resolution (0.0026 cm^{-1}) infrarea spectrum are summarized.

Irodalom

1. **Takagi, K., Kojima, T.:** J. Phys. Soc. Japan 30, 1135 (1971).
2. **Tsuboi, M., Hirakawa, A. Y., Tamagake, K.:** Proc. Japan Acad 42, 795 (1966).
3. **Tsuboi, M., Hirakawa, A. Y., Tamagake, K.:** J. Mol. Spectr. 22, 272 (1967).
4. **Špirko, V.:** J. Mol. Spectr. 101, 30 (1983).
5. **Hougen, I. T., Bunker, P. R., Johns, J. W. C.:** J. Mol. Spectr. 34, 136 (1970).
6. **Kręglewski, M.:** J. Mol. Spectr. 72, 1 (1978).
7. **Kręglewski, M.:** J. Mol. Spectr. 133, 10 (1989).
8. **Diallo, A. O., Nguyen van Thanh, Rossi, I.:** Spectrochim. Acta 41A, 1485 (1985).
9. **Ohashi, N., Hougen, I. T.:** J. Mol. Spectr. 121, 474 (1987).
10. **Ohashi, N., Takagi, K., Hougen, I. T., Olson, W. B., Lafferty, W. J.:** J. Mol. Spectr. 126, 443 (1987).
11. **Ohashi, N., Takagi, K., Hougen, I. T., Olson, W. B., Lafferty, W. J.:** J. Mol. Spectr. 132, 242 (1988).
12. **Sztraka, L.:** Acta Chim. Hung. 124, 865 (1987).
13. **Nakagawa, T., Overend, J.:** J. Mol. Spectr. 50, 333 (1974).

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 261—269

A MÖSSBAUER-EFFEKTUS VIZSGÁLATA SZILÁRD MIKROEMULZIÓKBAN

BURGER KÁLMÁN[1], az MTA levelező tagja, VÉRTES ATTILA[2], HARTMUD MEHNER[4], NEMESNÉ VETÉSSY ZSUZSANNA[1], DÉKÁNY IMRE[3], HOMONNAY ZOLTÁN[2]

[1](JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged, Pf. 440, 6701)
[2](ELTE Magkémiai Laboratórium, Budapest, Pf. 32, 1518)
[3](JATE Kolloidkémiai Tanszék, Szeged, Rerrich B. tér)
[4](Central Institute for Physical Chemistry, Analitical Centre, Berlin-Adlershof, Germany)

Bevezetés

Bár a Mössbauer-spektroszkópia tipikusan szilárd anyagok vizsgálatára alkalmas, Mössbauer-effektust folyadékokban is létrehozhatunk, ha a folyadék szubmikroszkopikus cseppecskék alakjában valamilyen hordozóban diszpergálva van. Ilyen hordozó lehet az ún. szomjas üveg, mely egy speciális porózus szilikát /1—4/ vagy egy szilárd szerves mikroemulzió /5/. A Mössbauer-modellanyag többnyire ón(IV)-klorid-oldat. Ezekben a rendszerekben szobahőmérsékleten is megfigyelhető a visszalökődésmentes magrezonancia-abszorpció és a mért Mössbauer-paraméterek jellemzőek a folyadékfázisra.

Ismeretes /6/, hogy egy vizes oldatban lévő hidratált molekula vagy ion hidrogén-hidakon keresztül szorosan kötődik a szomszédos vízmolekulákhoz, ezeken keresztül a vizes fázis belsejére jellemző hidrogén-hidas vízmolekula-klaszterekhez, amelyek pedig magához a hordozó falához is kötődhetnek, amennyiben az vízmolekulákat adszorbeál.

Az ón(IV)-klorid-oldatok eddigi szisztematikus Mössbauer-vizsgálatai megmutatták, hogy a folyadék belsejében fellépő Mössbauer-effektus előfeltételei a következők: a) a hordozó megfelelően kicsi pórusmérete /7, 8/; b) az oldat fent említett hidrogén-hidas szerkezete /3/; c) az oldószernek a hordozó falához való kedvezményezett kötődési hajlama /4/. Ily módon az oldott anyagot az oldószerfilm elválasztja a faltól, de mechanikusan mégis rögzíti hozzá a hidrogén-hidak láncolata. Ha a hidrogén-hidas klasztereket pl. erős sav hozzáadásával szétbontjuk /3/, vagy a falhoz való kötődést gátoljuk pl. a szilikáthordozó felületén lévő -SiOH-csoportok szililezéses blokkolásával /4/, akkor ez a Mössbauer-effektus dramatikus csökkenéséhez vagy eltűnéséhez vezet. Hasonló hatás érhető el akkor is, ha az $SnCl_4$-ot cseréljük ki hidrogénkötés létesítésére kevésbé hajlamos ón(IV)-vegyületre /4/, vagy a szilikát helyett kevésbé poláros szerves hordozót választunk /5/.

Mindezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy érdemes részletesebben megvizsgálni az oldószer és a fal kölcsönhatását. Annak érdekében, hogy különbséget tehessünk a tisztán elektrosztatikus és a hidrogén-hidas kötőerők szerepe között, a különböző kísérletekben változtattuk mind az oldószer, mind pedig a hordozó falának polárosságát, ill. hidrogén-hidas kapcsolódási hajlamát.

Első lépésként egy olyan mikroemulziót vizsgáltunk, amelyben paraffin-naftalin közegben diszpergáltuk a $SnCl_4$-oldatot /5/ hexadecil-piridinium-klorid (HDPCl) és pentanol emulzióstabilizátor segítségével. A rendszer 8% 0,1 mólos vizes $SnCl_4$-oldatot tartalmazott. Hasonlóan a szilikáthordozó -SiOH-csoportjaihoz, itt a pentanol -OH, ill. a HDPCl piridinium-klorid-csoportjához tudnak az oldószer (víz) molekulái H-hidasan kapcsolódni. Ugyanakkor, e mikroemulzióban a hordozó falának polárossága jóval kisebb, mint a szilikátos rendszerben, és így a fal és a vízmolekulák közötti elektrosztatikus kölcsönhatás szerepe is minimális.

A fentieket jól mutatják a Mössbauer-spektrumokban tapasztalható eltérések. Amíg a szomjasüvegben felvett óntetraklorid spektrumok mindössze egy, a folyadékfázis belsejét reprezentáló abszorpciós vonalat tartalmaznak, addig ugyanaz a vizes $SnCl_4$-oldat a mikroemulzióban kétvonalas spektrumot eredményez. Az egyik vonal továbbra is a folyadék belsejéhez rendelhető, míg a másik a falon adszorbeált $SnCl_4$-ot jelzi. A szilikátos rendszer esetén a poláros fal és a poláros vízmolekulák elektrosztatikus kölcsönhatásának és a H-hidas kötődésnek az együttes hatásaként az $SnCl_4$-nak nem jut hely a falon, azt összefüggően vízmolekulák borítják. A mikroemulzióban az elektrosztatikus kölcsönhatás csökkenése következtében a víz kedvezményezett kötődése nem tud már megvalósulni, az $SnCl_4$-molekulák is adszorbeálódnak a falon.

Jelen munkánkban arról a következő lépésről számolunk be, amikor a mikroemulziós hordozó falának alacsony polárosságát megtartva a rendszerben mind a hordozó, mind az oldószer H-kötő képességet változtattuk és vizsgáltuk ennek hatását a Mössbauer-spektrumokban.

Kísérleti rész

Óntetraklorid-oldatok készítése céljából ^{119}Sn-ban dúsított fémónt oldottunk 6 mólos sósavban, majd tömény hidrogén-peroxiddal biztosítottuk a teljes oxidációt. Vákuumos bepárlás után vízmentes metanollal, ill. etilénglikollal készítettünk 0,1 mólos, ill. 0,14 mólos oldatot. E két oldat szolgált folyadékfázisként a szilárd mikroemulziókban.

1. táblázat

A mikroemulziók összetétele

Összetevők	I	II	III	IV	O
Paraffin	9,4	7,5	13,1	12,5	12
Naftalin	37,5	30,1	52,2	50,1	48
Hexadecil-pridinium-klorid (HDPCl)	26,6	16,9	-	-	24
di(2-etil-hexil)szulfoszukcinát-nátrium (AOT)	-	-	19,6	26,6	-
n-pentanol	15,6	36,1	-	-	8
A oldat ($SnCl_4$ metanolban)	10,9	-	15,1	-	-
B oldat ($SnCl_4$ etilén-glikolban)	-	9,4	-	10,8	-

O — a mikroemulzió összetétele, mely 8% 0,1 mólos vizes $SnCl_4$-oldatot tartalmazott /5/.

Négy mikroemulziót (I—IV) preparáltunk 75 ^{o}C-on, a /7, 8/ hivatkozásban megadott általános eljárás szerint. Összetételüket az 1. táblázat tartalmazza, az összehasonlíthatóság kedvéért a korábbi munkánkban alkalmazott mikroemulzióéval együtt /5/. A megadott összetételek hosszas kísérletek eredményei, a tapasztalat szerint a mikroemulziók stabilitása nagyon érzékeny a koncentrációk kis változásaira is.

75 ^{o}C fölött mindegyik mikroemulzió folyékony, ez alatt megszilárdulnak, és előáll a szubmikroszkopikus folyadékcseppecskéket hordozó merev szerkezet. A folyadékcseppeket befogadó üregek közel gömbszerűek, átlagosan 10 nm átmérővel. Minden üreg egy folyadékcseppet fogad be.

Az üregek falában az emulgeátorok molekulái úgy helyezkednek, hogy hidrofil-csoportjuk közvetlenül érintkezik a folyadékkal, míg az alkilláncok a szilárd apoláros paraffin-naftalin közegben helyezkednek el. Egészen pontosan az I. és II. rendszerben a HDPCl nitrogénje és a hozzá kapcsolódó kloridionok, valamint a pentanol hidroxil-csoportja érintkezik a folyadékfázissal, míg a III. és IV. rendszerben a di(2-etil-hexil) szulfoszukcinát-nátrium (AOT) szukcinát-karboxilát-csoportja és a kapcsolódó nátriumionok játsszák ezt a szerepet.

A Mössbauer-mérések technikai részletei /5/-ben találhatók. A spektrumfelvételek szobahőmérsékleten és 77 kelvinen történtek.

A spektrumokat Lorentz-görbékre bontottuk fel, az izomereltolódások szobahőmérsékletű ón-dioxidra vonatkoznak. A Mössbauer-eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Tipikus spektrumokat mutat az 1. és 2. ábra.

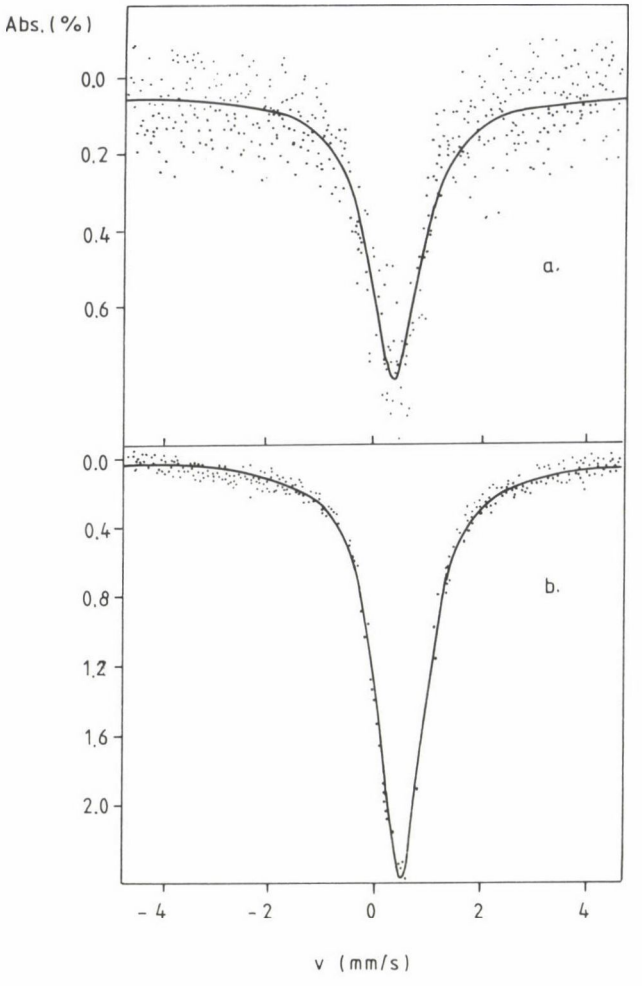
2. táblázat

Szilárd szerves mikroemulziókban rögzített $SnCl_4$-oldatok Mössbauer-izomereltolódás (IS) értékei

	Emulzióstabilizátor	Oldószer a folyadékfázisban	293 K		77 K			
			IS	Félérték-szélesség	IS	Félérték-szélesség	IS	Félérték-szélesség
I.	HDPCl+n-pentanol	Metanol	0,30	1,16	0,53	1,07	-	-
II.	HDPCl+n-pentanol	Etilén-glikol	0,27	1,05	0,52	1,09	-	-
III.	AOT	Metanol	0,02	0,96	0,16	0,90 (48%)	0,61	0,90 (52%)
IV.	AOT	Etilén-glikol	0,02	0,99	0,06	0,94 (51%)	0,50	0,94 (49%)
0	HDPCl+n-pentanol	Víz	-0,27 0,30	1,40 1,30	-0,23	1,02	0,36	1,08

A vízmentes $SnCl_4$ IS értéke 77 kelvinen 0,80 mms^{-1}, az $SnCl_4(H_2O)_2$-é 0,36 mms^{-1}.

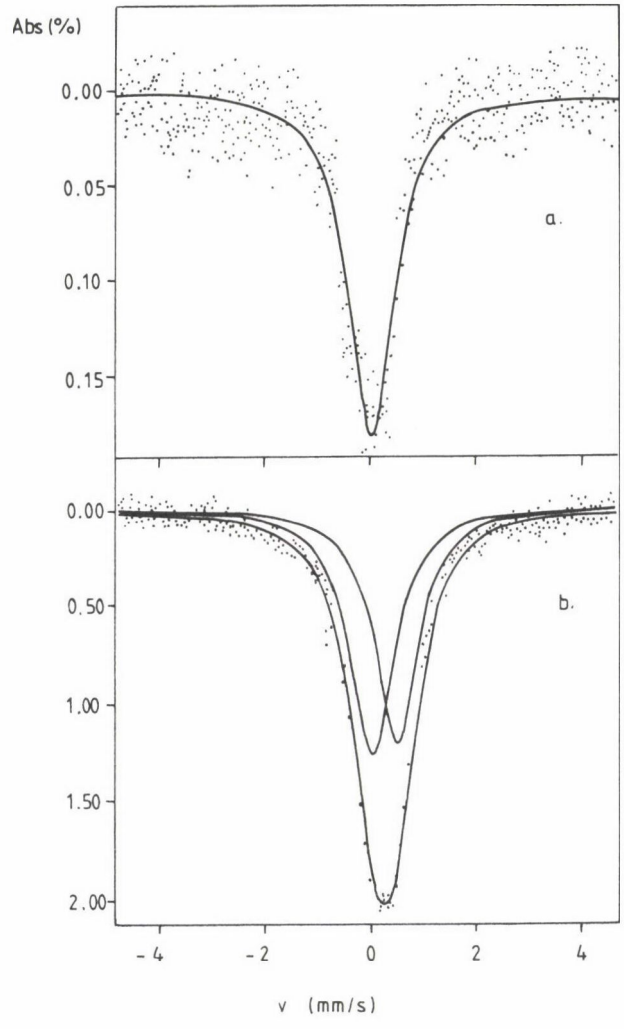
Az IS-értékek reprodukálhatósága 293 kelvinen: $\pm$0,15 mms^{-1}, 77 kelvinen: $\pm$0,08 mms^{-1}.



1. ábra. Az $SnCl_4$ Mössbauer-spektruma az I. mikroemulzióban (a) szobahőmérsékleten és (b) cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén

Diszkusszió

A HDPCl-t és propanolt tartalmazó mikroemulziós minták (I. és II.) mind a két oldószer esetén, tehát metanolos és etilénglikolos közegben is egyvonalas Mössbauer-spektrumot eredményeztek. Az izomereltolódás alapján egy az oldat belsejéből származó $SnCl_4D_2$ típusú specieszt azonosítottunk, ahol D valamilyen donor molekula vagy ion. (Az izomereltolódás csökkenése ugyanis úgy értelmezhető a tiszta $SnCl_4$-éhez képest (2. táblázat), hogy az ón 5pd



2. ábra. Az $SnCl_4$ Mössbauer-spektruma a IV. mikroemulzióban (a) szobahőmérsékleten és (b) cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén

pályáinak elektronsűrűsége növekszik valamilyen külső forrásból.) Az ezzel analóg vizes oldatos rendszerben két vonal is megjelent /6/, arra utalva, hogy ott a mikroemulzió üregeinek a falán adszorbeált $SnCl_4$ is jelen van a rendszerben.

Következésképpen megállapíthatjuk, hogy a víz mint oldószer felcserélése metanollal vagy etilénglikollal a hordozó fal oldószermolekulákkal történő szolvatációjának kedvezett, az így létrejövő oldószermolekula-réteg közremű-

ködik a folyadek belsejében elhelyezkedő Mössbauer-aktív $SnCl_4$ "lehorganyzásában", és ezáltal megteremti ott a Mössbauer-effektus feltételeit.

Az oldószercsere okozta változásnak számos oka lehet. A metanol és az etilénglikol H-kötést készséggel létesít ugyan, de relatív permittivitásuk a vízhet képest fele akkora sincs, így érthető a kevéssé poláros falhoz való nagyobb affinitásuk. Az oldószer relatív permittivitásának csökkenése közvetve növeli a falak H-kötő képességét. Az ilyen közegben ugyanis a HDPCl kloridja kevésbé disszociál, inkább a falon marad, a H-kötő helyek számát növelve. Végső soron mindkét hatás segíti az oldószermolekulák falhoz kötődését. Az oldószerek és hordozók megfelelő kombinálásával ez a tendencia valószínűleg még tovább erősíthető.

Megemlítendő, hogy a víz felcserélésével lehetővé és szükségessé is vált a pentanol koncentrációjának emelése 8%-ról 15,6, ill. 36,1%-ra), ami ugyancsak növelte az OH-csoportok révén a falak H-kötő képességét.

Az AOT emulzióstabilizátort tartalmazó rendszer esetén (III. és IV. minta) a szobahőmérsékleten felvett Mössbauer-spektrumok egyetlen, a falon kötött $SnCl_4$-ra jellemző komponenst mutattak. A megfagyasztott mintában (77 K-en) viszont mindkét komponens (tehát a folyadék belsejére jellemző is) megjelent.

A HDPCl--AOT-csere tehát azt eredményezte, hogy ebben a rendszerben a folyadék belsejében lévő $SnCl_4$-nak már nincs módja úgy rögzítődni, hogy a visszalökődésmentes magrezonancia-abszorpció feltételei szobahőmérsékleten előálljanak.

Ezt a változást a hordozó üregeinek falán lévő H-kötő helyek számának drasztikus csökkenésével magyarázhatjuk. Ebben a rendszerben a falon az AOT nátrium-karboxilát csoportja helyezkedik el, ami csak disszociált formában hajlandó részt venni H-hidas szerkezetben a szabad karboxilát oxigén mint pillératom révén. A kis relatív permittivitású közegben a csak kis mértékben disszociáló nátriumionok leárnyékolják az oxigéneket és gátolják a H-hidak létrejöttét.

Az izomereltolódások a metanolos és etilénglikolos rendszerekben a kísérleti hibán belül azonosnak bizonyultak. Ez azt jelzi, hogy a szolvátburok mindkét esetben hasonló, következésképpen a glikol esetén valószínűleg nincs kelátképződés.

Ugyanakkor a mikroemulzió stabilitása érdekében az AOT-s rendszerben is igaz, hogy etilénglikol esetében több AOT (26,6% 19,6%-kal szemben) és több pentanol (36,1% 15,6% helyett) szükséges, mint a metanol alkalmazásakor. Az

oldószercsere tehát általában a mikroemulzió összetételének módosítását igényli, amit a Mössbauer-eredmények értékelésénél figyelembe kell venni.

Következtetések

A Mössbauer-effektus feltételei szobahőmérsékleten folyadékfázisban is megteremthetők, olyan rendszerekben, ahol a folyadék mikrocseppecskék formájában van emulgeálva szilárd szerves hordozókban.

Már korábbi vizsgálataink során megállapítottuk /1--5/, folyadékfázis belsejében az az előfeltétele a Mössbauer-effektus létrejöttének, hogy erős kölcsönhatás legyen a hordozó pórusainak fala és az oldószermolekulák között. Így a falon kialakult oldószermolekula-réteg elválasztja az oldott Mössbauer-aktív molekulákat a faltól, ennek a rétegnek azonban hidrogén-hidas kapcsolatban kell lennie az ugyancsak H-hidas oldószermolekula-klaszterekkel, ezáltal valósul meg a szolvatált Mössbauer-aktív részeknek a Mössbauer-hatáshoz szükséges rögzítettsége. E cél érdekében azokban a mikroemulziókban, amelyek H-híd kötésre alkalmas hidrofilcsoporttal rendelhető emulzióstabilizátort tartalmaznak, elsősorban kevésbé poláris H-hidas oldószerre van szükség. Erősen poláris oldószer esetén (pl. víz) célszerű szilikát hordozót használni.

Összefoglalás

A Mössbauer-effektus mérésének folyadékfázisbeli lehetőségét vizsgáltuk ón-119 nuklid esetén szilárd szerves mikroemulziókban. Mössbauer-spektrumokat vettünk föl metanolos és glikolos $SnCl_4$-oldatokról, amelyek szilárd hordozóban voltak diszpergálva. A két különböző emulzióstabilizátorral előállított mikroemulziókról szobahőmérsékleten és 80 K-en felvett spektrumok összehasonlításából következtetni tudtunk arra, hogyan befolyásolja a visszalökődésmentes magrezonancia-abszorpció létrejöttének feltételeit az alkalmazott oldószer relatív permittivitása, a folyadék—szilárd-határfelület polaritása, ill. a H-kötés képzésére való hajlam.

Summary

Mössbauer-effect of ^{119}Sn in liquid phase was studied in rigid microemulsions. Methanolic and glycolic solutions of $SnCl_4$, dispersed in a rigid organic carrier, were measured at room temperature and at 80 K. From the comparison of the spectra, conclusions have been drawn on how the relative permittivity of the solvents, the polarity of the liquid-solid interface (determined by the applied surfactants), and their H-bridging ability influence the conditions for recoilles nuclear resonance absorption in the liquid phase.

Irodalom

1. **Burger, K., Vértes, A.:** Nature (London), 306, 353 (1983).
2. **Burger, K., Vértes, A., Suba, M., Dékány, I.:** Inorg. Chim. Acta 100, 17 (1985).
3. **Burger, K.:** Spectrochim. Acta Part A, 43, 1105 (1987).
4. **Burger, K., Nemes-Vetéssy, Zs., Vértes, A., Suba, M., Knausz, D.:** Inorg. Chim. Acta 148, 223 (1988).
5. **Burger, K., Vértes, A., Dékány, I., Nemes-Vetéssy, Zs.:** Struct. Chem. 2, 277 (1990).
6. **Horne, R. A.:** "Water and Aqueous Solutions", Wiley-Interscience, New York, 1972.
7. **Vértes, A., Burger, K., Takács, L., Horváth, I.:** Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 86, 195 (1984).
8. **Hietaniemi, J., Ikonen, E., Katila, T., Koskentalo, T., Niinistö, L., Tittonen, I.:** Hyperfine Interactions 56, 1689 (1990).
9. **Frieberg, S. E.:** in: "Microemulsion: Theory and Practice" (Ed.: **Prince, L. M.**), Academic Press, London, 1977, Chap. 6, p. 133.
10. **Langevin, D.:** in: "Microemulsions: Structure and Dynamics" (Eds: **Frieberg, S. E., Bothorel, P.**) CRC Press Florida, 1987, Chap. 7, p. 173.

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 271—278

ALKÁLIFÖLDFÉM-HALOGENIDEK ALAKJA

HARGITTAI MAGDOLNA, HARGITTAI ISTVÁN, az MTA levelező tagja,
KOLONITS MÁRIA, KNAUSZ DEZSŐ*

(ELTE—MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoport,
*ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék)

A háromatomos alkáliföldfém-halogenidek molekulaalakja olyan egyszerű kérdésnek tűnik, hogy azt gondolhatjuk, már régóta jól ismert. Érdekes módon ez távolról sincs így. Az utóbbi években is több dolgozat foglalkozik ezzel a kérdéssel, és sokszor ellentmondó eredménnyel. Valójában e téma jól illusztrálja azt, hogy a kísérleti technikák és elméleti módszerek fejlődésével hogyan nyílik lehetőség olyan problémák megoldására, amelyekkel korábban nem lehetett megbirkózni, vagy éppen a korábbi módszerek tökéletlensége miatt észre sem vették, hogy ezek problémák.

Az alkáliföldfém-halogenidek szerkezetét először az ötvenes években határozták meg Szpiridonov és munkatársai a Moszkvai Egyetemen (összefoglalót lásd pl. /1/). Munkájuk úttörő jelentőségű volt. Valamennyi idetartozó vegyületet megvizsgálták és, noha egyes molekuláknál a meghatározott kötésszög bizonytalansága a 30^{o}-ot is elérte, végül is mindegyiket lineárisnak találták.

A linearitás megállapítása nem okozott meglepetést, hiszen összhangban volt az ezekről a molekulákról kialakult általános képpel. Ettől kezdve tehát az alkáliföldfém-dihalogenidek geometriáját — különösképpen pedig alakját — ismertnek tekintették.

A következő fejezet kezdetét jelenti az a hatvanas évek közepén megjelent cikk, amely több alkáliföldfém-halogenidet hajlítottnak talált molekulanyaláb inhomogén elektromos térben történő elhajlításával végzett kísérletek nyomán /2/. Hamarosan ezután mátrix izolációs infravörös spektrumok alapján is a kalcium-, stroncium- és bárium-difluoridot hajlítottnak találták /3/. Később a korszerűbb elektrondiffrakció módszerével is több ide tartozó vegyületet újravizsgálták, csakúgy, mint infravörös spektroszkópiával. E vizsgálatok is arra mutatnak, hogy, noha a molekulák többsége lineáris, egyes fluoridok és a bárium halogenidjei hajlítottak. Az erre vonatkozó irodalmat 1988-ig bezárólag összefoglaló dolgozatokban tekintették át /4, 5/. Az

	F	Cl	Br	I
Be	l	l	l	l
Mg	l	l	l	l
Ca	b	l	l	l
Sr	b	b	(l)	l
Ba	b	b	b	b

1. ábra. Korábbi elképzelés az alkáliföldfém-dihalogenidek alakjáról
(l = lineáris, b = hajlított, ( ) = bizonytalan)

1. ábrán a legutóbbi időkig érvényes ismereteket foglaljuk össze az alkáliföldfém-halogenidek alakjáról. A jobb felső sarokban levő molekulák lineárisak, a bal alsó sarokban levők pedig hajlítottak.

Kérdés, hogy mi az oka a hajlított geometriának? Azért is érdekes ez a kérdés, mert a főcsoport-elemek szerkezetének leírására és magyarázatára szolgáló alapvető modellek, így a VSEPR modell, a Walsh-diagramok vagy az egyszerű ionos és molekulapálya-modellek szerint ezeket a molekulákat mind lineárisnak várhatjuk.*

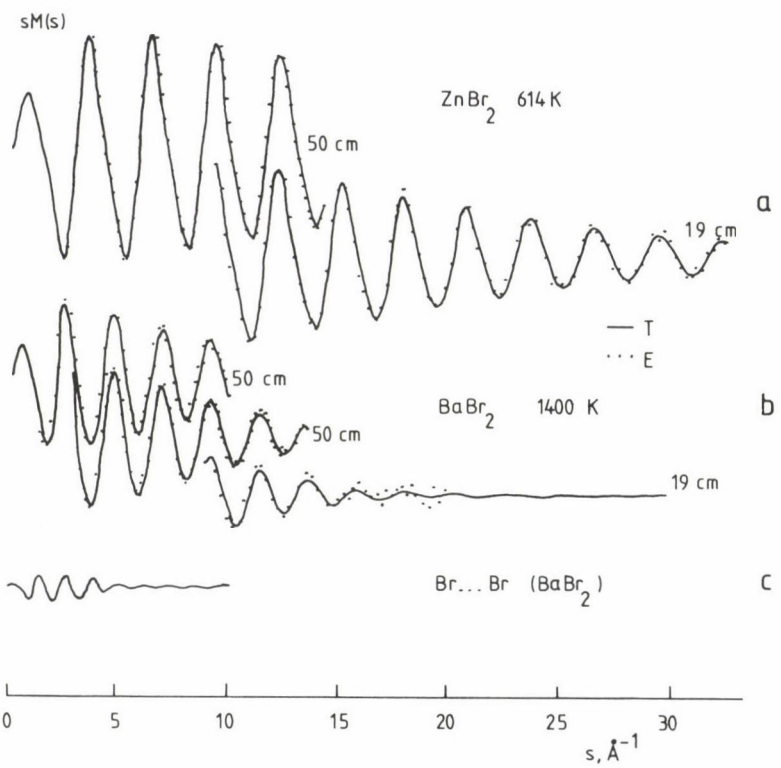
Az értelmezést nehezíti e molekulák kötésének átmeneti jellege, ugyanis részben ionos, részben pedig kovalens molekulákról van szó, és a kötésjelleg erősen változik a csoporton belül. Az egyik népszerű magyarázat a polarizáció változását veszi alapul. Eszerint a legerősebben polarizáló kation és a legkönnyebben polarizálható anion kapcsolódása esetén legvalószínűbb a lineáris konfiguráció és ez a kép felel meg a kovalenshez legközelebbi állapotnak. A kation polarizáló erejének csökkenésével, illetve az anion polarizálhatóságának csökkenésével erősödik az ionos kötésjelleg. Ionos kötésben pedig az irányítottságnak már nincs szerepe, és a lineáris konfiguráció már nem előnyösebb, mint a hajlított. A fentieknek megfelelően a legerősebben polarizáló kation, a berillium és a legjobban polarizálható anion, a jodid kapcsolódása vezet a legkovalensebb és a legvalószínűbben lineáris molekulá-

*Az alkáliföldfém-dihalogenidek molekulaalakját már differenciáltabban írja le a korszerű VSEPR elméletet és alkalmazását tárgyaló könyv /6/.

hoz. A másik véglet a BaF_2, ez a leginkább ionos és itt van a legnagyobb esély a hajlított alakra. Ez a leírás összhangban van a kísérletileg észlelt geometriákkal, noha csak a hajlított geometria lehetőségét magyarázza, igazi okát nem adja meg.

Az 1. ábra táblázatának közepén található molekulák szerkezete a legbizonytalanabb. Ezeknél nemcsak a magyarázat hiányzik, de a geometria sem ismert megbízhatóan. Éppen az $SrBr_2$ alakjára vonatkozó bizonytalanság késztetett bennünket e molekula szerkezetének a megvizsgálására elektrondiffrakciós módszerrel.

Érdemes itt megjegyezni, hogy egy olyan viszonylag egyszerű háromatomos molekula, mint a $SrBr_2$ vagy a $BaBr_2$ vizsgálata még a modern elektrondiffrakció számára sem rutin feladat. A két legfontosabb nehézség a magas kísérleti



2. ábra. Illusztráció a magas kísérleti hőmérséklet és a nagy amplitúdójú mozgások hatásának megértéséhez

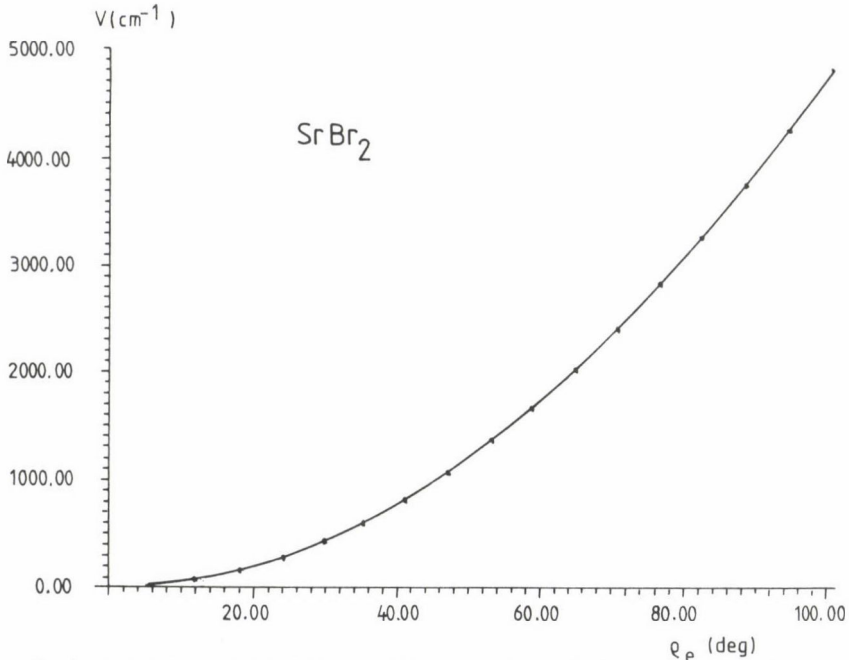
a) A $ZnCl_2$ molekula elektrondiffrakciós molekuláris intenzitáseloszlási görbéi /6/
b) A $BaBr_2$ molekula elektrondiffrakciós molekuláris intenzitáseloszlási görbéi
c) A Br...Br atomtávolság hozzájárulása a teljes intenzitáseloszlási görbéhez (a 2.b. ábrával azonos skálán)

hőmérséklet és a nagy amplitúdójú mozgás. Hatásukat a 2. ábra segítségével érthetjük meg. A 2.a. ábra a $ZnBr_2$ molekula elektrondiffrakciós intenzitáseloszlási görbéit mutatja be /7/, míg a 2.b. ábra a $BaBr_2$ intenzitáseloszlási görbéit. A két kísérlet hőmérséklete között mintegy 800^{o} a különbség, másrészt a bárium-bromid molekulákat (és hasonlóan a stroncium-bromid molekulákat is) különösen nagy amplitúdójú mozgások jellemzik. Míg a cink-bromid esetében a szokásos szórásszög-intervallumban ($s_{max} \approx 34$ $Å^{-1}$) vannak értékelhető intenzitásadatok, a bárium-bromid esetében a fenti két hatás nyomán fellépő erős csillapodás miatt már 20 $Å^{-1}$ körül gyakorlatilag elhal az intenzitás. Az pedig különösen kellemetlen, hogy az éppen a molekulaalakot meghatározó Br...Br távolság hozzájárulása a teljes intenzitáshoz már 5 $Å^{-1}$-nél majdnem teljesen megszűnik a rendkívül erős csillapodás miatt. Ezt a 2.c ábra illusztrálja. Éppen ezért a szokásos elektrondiffrakciós kísérleteken kívül a kísérleti körülmények változtatásával olyan felvételeket is készítettünk, amelyeknél az alsó intenzitáshatárt megpróbáltuk a lehető legkisebb $\underline{s}$ értékekig eltolni, hogy minél több értékelhető intenzitásadatot kapjunk.

A stroncium- és bárium-dibromid elektrondiffrakciós vizsgálatáról részletesen másutt számolunk be /8/. Itt csak röviden említjük meg ezeket az eredményeket. A bárium-dibromid alakja, a várakozásnak megfelelően, hajlítottnak adódik. A stroncium-dibromid analízisének eredménye nem ilyen egyértelmű. Az elektrondiffrakcióval közvetlenül meghatározott hőmérsékletre átlagolt szerkezet ugyan itt is hajlított, de figyelembe véve a molekula különösen nagy amplitúdójú mozgását, ez még megfelelhet lineáris egyensúlyi geometriának is az ún. rövidülési effektus miatt. (A rövidülési effektusról, a merőleges rezgések geometriára gyakorolt hatásáról lásd pl. /9/.) Ahhoz, hogy az egyensúlyi konfigurációt meghatározhassuk, a molekula mozgását jellemző rezgési frekvenciákat kellene ismernünk, de ezeket kísérletileg még nem határozták meg.

Az elektrondiffrakciós és rezgési spektroszkópiai adatok közös analízisére alkalmas program (lásd például /10, 11/) figyelembe veszi a merőleges rezgések hatását a meghatározott geometriára, és ezért ezzel elvileg meghatározhatjuk a molekula egyensúlyi geometriáját. Ezekben a vizsgálatokban kísérleti frekvenciák hiányában kiindulásként széles tartományban változó és megfelelően nagy hibával figyelembe vett frekvenciákat használtunk. Ezek a feltételezések nem befolyásolták a kapott szerkezeti eredményeket.

A kísérleti adatokkal legjobb egyezést lineáris modellel értünk el. Azonban több, kissé hajlított modell is viszonylag jó egyezést adott, amire



3. ábra. Lineárisnak feltételezett $SrBr_2$ molekula hajlítási potenciálgörbéje

a 3. ábra szolgál magyarázatul. Ez az ábra a lineárisnak feltételezett stroncium-bromid hajlítási potenciálgörbéjét mutatja be. A görbe rendkívül lapos, a molekula még viszonylag nagy, 30-40°-os behajlítása is csak néhány száz cm^{-1} (néhány kJ/mol) energiát igényel. Annak érzékeltetésére, hogy ez mennyire kis energia, gondoljunk arra, hogy egy telített szénhidrogén-molekula C-C-C kötésszögének 10°-os behajlítása 4 kJ/mol körüli energiát igényel; ezzel szemben a stroncium-dibromid 10°-kal történő behajlításához kevesebb, mint 1 kJ/mol energia kell. Az általunk talált hajlított modellekhez tartozó potenciálgát a lineáris konfigurációnál vagy kisebbnek, vagy közel akkorának adódott, mint a lineáris modellhez tartozó hajlítási frekvencia, $\approx$ 30 cm^{-1}. Annak ellenére tehát, hogy a lineáris modell adta a legjobb egyezést a kísérleti adatokkal, nem szabad ezt a molekulát szigorúan lineáris rendszerként leírnunk. Helyette sokkal megfelelőbb a **kvázilineáris** jelző.

Az elmúlt néhány évben újra feléledt az érdeklődés az alkáliföldfém-halogenidek iránt, amit az irodalomban megjelenő elméleti számítások jeleznek. Korábban csak félempirikus számításokat végeztek, ami az itt szereplő atomok nagy mérete miatt érthető. Az elmúlt két évben végre több ab initio számítás is megjelent e témában /12—17/. Megállapították, hogy ezek a számítások csak akkor jutnak a kísérleti adatokkal egyező eredményre, ha figyelembe ve-

	F	Cl	Br	I
Be	l	l	l	l
Mg	l	l	l	l
Ca	q	l	l	l
Sr	b	q	q	q
Ba	b	b	b	b

4. ábra. Az alkáliföldfém-dihalogenidek alakja jelenlegi ismereteink szerint (l = lineáris, b = hajlított, (q) = kvázilineáris)

szik a vegyértékhéj alatti héj üres d pályáit. A berillium- és magnéziumatom esetében a vegyértékhéj alatti héjban nincsenek d pályák, a halogenidek egyértelműen lineárisak. A negyedik sorban a CaF_2-tól kezdve viszont már az (n-1)-es héj üres pályái részt vehetnek a kötésben. Ez a kovalens hozzájárulás az egyébként erősen ionos kölcsönhatáshoz okozhatja a hajlított geometria kialakulását, amit a nagyméretű központi fématom-törzs erős polarizálhatósága is elősegít. Mindez elsősorban a bárium halogenidjeire és az erősen polarizáló kisméretű fluoridionokra érvényes. Az alkáliföldfém-dihalogenidek szerkezetét összefoglaló táblázat (lásd 1. ábra) közepén a helyzet bonyolultabb. A számítások szerint itt az energia annyira kevéssé változik a kötésszög változásával, hogy valójában csak a potenciálgörbe laposssága hangsúlyozható. Ez viszont a kötésszögek és hajlítási frekvenciák meghatározását olyan bizonytalanná teszi, hogy ezek a paraméterek elvesztik értelmüket. A szóban forgó molekulák tipikusan **kvázilineáris** molekulák. Saját eredményeink a $SrBr_2$-ra vonatkozóan ezzel teljes összhangban vannak. Mindez alátámasztja azt az elképzelést, hogy az 1. ábra helyett a 4. ábra írja le reálisan ezeknek a molekuláknak az alakját: középen foglalnak helyet a kvázilineáris molekulák.

Érdekes még megjegyezni, hogy a kalcium, a stroncium és a bárium távolról sem tekinthető tisztán az s mező elemének, vagyis tipikus főcsoportbeli elemnek. A vegyértékhéj alatti héj üres d pályái aktívan részt vehetnek — és láthatóan részt is vesznek — az általuk kialakított kötésekben. Ilyen értelemben a Ca, a Sr és a Ba a három átmenetifém sor természetes folytatásának tekinthető, talán sokkal inkább, mint a Zn, a Cd és a Hg, a betöltött

és így kevésbé aktív (n-1)-es d pályáikkal, holott azokat inkább szokták átmenetifémeknek tekinteni.

Összefoglalás

Az alkáliföldfém-halogenidek molekulaalakja régóta vitatott kérdés az irodalomban. A két szélső eset az egyértelműen lineáris berillium-jodid és az egyértelműen hajlított bárium-fluorid. Folyamatban levő gázfázisú elektrondiffrakciós vizsgálatunk a stroncium-bromid molekulaszerkezetének felderítésére irányul. Talán ezt a szerkezetet a legnehezebb előre jelezni az ismert szerkezetek és molekulageometriai modellek alapján. A vizsgálat az elektrondiffrakciós intenzitások és rezgési spektroszkópiai (mért vagy becsült) adatok kombinált analízise, amely az egyensúlyi kötésszöget, az atommagtávolságot és az erőtér paramétereit szolgáltatja. Eredményeink szerint a stroncium-bromidot egy kvázilineáris modell írja le, amelynek potenciális energiafüggvénye rendkívül lapos. A lineáris konfigurációban vagy nincsen gát, vagy még a lineáris konfigurációhoz tartozó hajlítási frekvenciánál (mintegy 30 cm^{-1}) is kisebb.

Summary

The question of linear versus bent geometry of alkaline earth dihalides has been a long-standing controversy in the literature. One extreme is beryllium iodide with an unambiguously linear configuration and the other is the unambiguously bent barium difluoride. Ongoing gas-phase electron diffraction analysis is aiming at the elucidation of the strontium bromide structure which is among the most difficult to predict on the basis of available structural information and various models of molecular geometry. The analysis is combining electron diffraction intensities and vibrational spectroscopic (measured or assumed) data. It yields the equilibrium bond angle, the internuclear distance and force field parameters. The best description for strontium bromide is quasilinear for which the bending potential energy function is very shallow. It may or may not have a barrier at the linear configuration, but at any rate this barrier appears to be either smaller than or as large as the bending frequency (about 30 cm^{-1}) ascribed to the linear model.

Irodalom

1. **Szpiridonov, V. P.:** Kém. Közlem., 37, 399 (1972).
2. **Wharton, L., Berg, R. A., Klemperer, W.:** J. Chem. Phys., 39, 2023 (1963).
3. **Snelson, A.:** J. Phys. Chem., 70, 3208 (1966).
4. **Hargittai, M.:** Metal Halides. In: Hargittai, I., Hargittai M. (Eds), Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, Vol. B. VCH Publishers: New York, 1988.
5. **Hargittai, M.:** Coord. Chem. Rev., 91, 35 (1988).
6. **Gillespie, R. J., Hargittai, I.:** The VSEPR Model of Molecular Geometry. Allyn and Bacon: Boston, 1991.
7. **Hargittai, M., Tremmel, J., Hargittai, I.:** Inorg. Chem., 25, 3163 (1986).
8. **Hargittai, M., Hargittai, I., Kolonits, M., Knausz, D.:** J. Chem. Phys., in press.
9. **Kuchitsu, K.:** Geometrical Parameters of Free Molecules: Their Definitions and Determination by Gas Electron Diffraction. In: Hargittai, I., Orville-Thomas, W. J. (Eds), Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances, Elsevier: Amsterdam and Akadémiai Kiadó: Budapest, 1981.
10. **Spiridonov, V. P., Gershikov, A. G., Lyutsarev, V. S.:** J. Mol. Struct., 221, 57; 79 (1990).

11. **Hargittai, M., Subbotina, N. Y., Kolonits, M., Gershikov, A. G.:** J. Chem. Phys., 94, 7278 (1991).
12. **Seito, L., Barandiaran, Z., Huzinaga, S.:** J. Chem. Phys., 94, 3762 (1991).
13. **Kaupp, M., Schleyer, P. v. R., Stoll, H., Preuss, H.:** J. Chem. Phys., 94, 1360 (1991).
14. **Salzner, U., Schleyer, P. v. R.:** Chem. Phys. Letters, 172, 461 (1990).
15. **Dyke, J. M., Wright, T. G.:** Chem. Phys. Letters, 169, 138 (1990).
16. **Szentpaly, L. v., Schwerdtfeger, P.:** Chem. Phys. Letters, 170, 555 (1990).
17. **DeKock, R. L., Peterson, M. A., Timmer, L. K., Baerends, E. J., Vernooijs, P.:** Polyhedron, 9, 1919 (1990).

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 279--281

TRIETANOLAMMÓNIUM-BROMID -- A SZILATRÁNVÁZ PREKURZORA

PÁRKÁNYI LÁSZLÓ, HENCSEI PÁL[1], NYULÁSZI LÁSZLÓ[1], VIKTOR P. BARYSHOK[2]

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest;
[1]BME Szervetlen Kémia Tanszék, Budapest;
[2]SZUTA Szibériai Részlegének Szerves Kémiai Intézete, Irkutszk)

A szerves szilíciumvegyületek egyik jellegzetes csoportját alkotják a szilatránok, a 2,8,9-trioxa-5-aza-1-szilatriciklo-[3,3,3,$0^{1,5}$]-undekánok /1/. Ezek a vegyületek trialkoxiszilánok és trietanolamin alkoholkilépéses kondenzációs reakciójával állíthatók elő. Munkánkban az egyik kiindulási anyag, a trietanolamin szerkezetmeghatározását végeztük el hidrogén-bromidos sójának formájában. Arra törekedtünk, hogy eredményeinkkel hozzájáruljunk a jellegzetes szilatrán-szerkezet kialakulási körülményeinek tisztázásához.

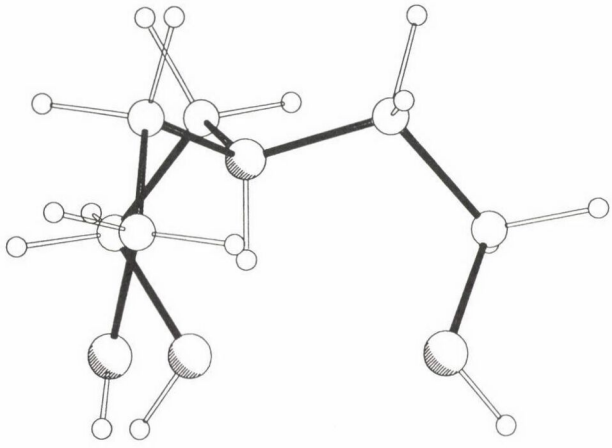
A szerkezetmeghatározást Enraf-Nonius CAD4 egykristály-diffraktométerrel végeztük. A legfontosabb adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A hasonló összetételű vegyületek közül háromnak ismeretes a szerkezete az irodalomból. Mootz és munkatársai /2/ 140 K-en határozták meg a trietanolamin szerkezetét. A trietanolammóniumiont tartalmazó származékok közül a

1. táblázat

A trietanolammónium-bromid szerkezetmeghatározásának adatai

Tapasztalati képlet	$C_6H_{16}NO_3Br$
Molekulatömeg	230,1
a (Å)	8,424 (1)
c (Å)	23,31 (2)
V (Å)	1432,5 (5)
Tércsoport	R3c
Z	6
D_x (g/cm^3)	1,57
2 θ tartomány (^{o})	3—150
Reflexiók száma	2040
ebből független adat	401
Átlagolás R faktora (intenzitásra)	0,021
R (328 reflexióra, $F_o < 2<\sigma(F_o)$)	0,017



1. ábra. Trietanolammónium-bromid molekula szerkezete

p-klórfenil-tioacetát /3/ és a tetraklór-antimonát /4/ sók geometriai adatai ismertek. Az általunk vizsgált trietanolammónium-bromid molekulában a három hidroxietil csoport a nitrogénatom körül endo formában helyezkedik el, hasonlóan az előzőekben említett vegyületekhez (1. ábra). Ez az elrendeződés geometriailag rendkívül kedvező a trialkoxiszilánokkal történő kondenzációs reakcióknak, a jellegzetes szilatránváz kialakulásának. A 2. táblázatban a trietanolammónium-bromid, a trietanolamin és a klórszilatrán néhány jellemző geometriai adatát tüntettük fel. A diszkusszióhoz a szilatránok közül azért választottuk a klórszármazékot, mert ebben a vegyületben a legrövidebb, legerősebb az Si ⟸ N kötés. Az adatokból látható, hogy a kötéstávolságokban

2. táblázat

A trietanolamin és származékainak néhány jellemző geometriai adata

	$\overset{+}{H}N(CH_2CH_2OH)_3Br^-$	$N(CH_2CH_2OH)_3$ /2/	$ClSi(OCH_2CH_2)_3N$ /5/
NC (pm)	150,7	146,7	144,9
CC (pm)	150,6	152,0	143,5
CO (pm)	141,7	143,0	141,6
CNC (°)	111,3	110,7	112,8
NCC (°)	110,7	113,5	111,5
CCO (°)	106,9	112,1	111,1
N/CC'C" (pm)	45,4	45,8	39,6

nagyobbak az eltérések, mint a kötésszögekben, azaz a szilatránváz kialakulásakor, a gyűrűzáráskor a szögek szinte változatlanok maradnak.

A kísérletileg meghatározott endo forma kedvezőbb energetikai állapotát kvantumkémiai számításokkal is igyekszünk alátámasztani.

Összefoglalás

Munkánkban meghatároztuk a trietanolammónium-bromid szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel. A molekula endo formája kedvez a szilatránképződési reakciónak, a jellegzetes szilatránváz kialakulásának.

Summary

The structure of trietanolammoniumbromide was determined by X-ray diffraction. The endo form of the molecule is advantageous for the synthesis of silatranes for the formation of the characteristic silatrane skeleton.

Irodalom

1. **Hencsei P.:** Szilatránok szerkezete és tulajdonságai. A kémia újabb eredményei (Szerk.: Csákvári B.), 69. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989. p. 7.
2. **Mootz, D., Brodalla, D., Wiebcke, M.:** Acta Cryst. C45, 754 (1989).
3. **Shklover, V. E., Gridunova, G. V., Sztrucskov, Ju. T., Voronkov, M. G., Krjukova, Ju. I., Mirszkova, A. N.:** Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR 269, 387 (1983).
4. **Brodalla, D., Lipka, A.:** Z. Naturforsch. 39b, 1167 (1984).
5. **Kemme, A. A., Blejdelisz, Ja. Ja., Pesztunovics, V. A., Barisok, V. P., Voronkov, M. G.:** Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR 243, 688 (1978).

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 283—288

POLICIKLUSOK TÉRSZERKEZET-FELDERÍTÉSE NMR VIZSGÁLATOKKAL

SOHÁR PÁL

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék,
1518 Budapest 112, Pf. 32.)

SZABÓ JÁNOS, STÁJER GÉZA, BERNÁTH GÁBOR

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

1. Aliciklussal kondenzált tiazin-β-laktámok konfigurációja és konformációja /1/

Korábban beszámoltunk /2, 3/ lineárisan és angulárisan kondenzált benzotiazin β-laktámok szerkezetvizsgálatáról. Ennek folytatásaként homológ telített aliciklusokkal lineárisan cisz és transz kondenzált tiazin β-laktámok (**2a-d, 4a-e**) vizsgálatát ismertetjük.

A négy aszimmetriacentrumot (C-2,4a,8a,9) tartalmazó vegyületeknek elvileg 8-8 diasztereomerje lehet, de a mérlegelendő térszerkezetek száma nagyobb, mert a flexibilis tiazingyűrű több kedvezményezett konformációt vehet fel. Mivel az azetidinon-gyűrű transz anellációja sztérikus okokból nem jöhet szóba, a nitrogén mint ötödik aszimmetriacentrum nem növelheti a térszerkezetek számát. A ciklohexán-homológok (**2b, 4b,e**) térszerkezet-felderítését egyszerűbbé teszi, hogy a hattagú aliciklus szék-konformációi kedvezményezettek, s e vegyületek így konformatíve homogénnek tekinthetők.

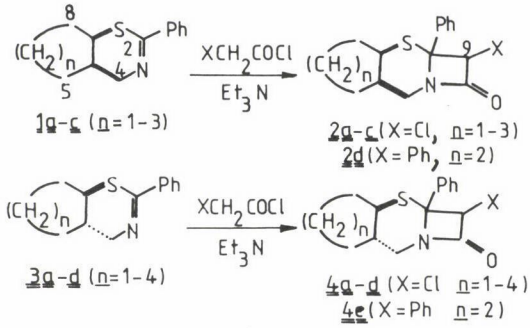
A térszerkezet-meghatározás az alábbi kérdések tisztázását kívánja meg:

1. Az előállítás (1. képletábra) során változatlan marad-e az aliciklus **1** és **3** kiindulóvegyületekbeli amellációja?

2. Van-e, s ha igen, milyen a tiazingyűrű kedvezményezett konformációja?

3. Milyen (cisz vagy transz) térhelyzetben vannak a C-2 atomhoz kapcsolódó fenil és a 9-es X (klór vagy fenil) szubsztituensek az azetidinon gyűrűhöz viszonyítva?

4. Mi a 2-es fenil és/vagy 9-es X szubsztituens, illetve a H-4a és/vagy H-8a anellált hidrogének relatív tárállása (cisz vagy transz) a tiazingyűrűhöz képest?



1. képletábra

A két első kérdésre a H-8a és H-4,4' atomok vicinális proton--proton csatolásaiból következtettünk, korábban leírt alapelvekből /4/ kiindulva. A cisz-kondenzált ciklohexán-homológoknál (**2b,d**) két, az aliciklust székformában tartalmazó relatíve stabil konformáció lehetséges /4--7/, melyek közül az egyikben a kénatom ekvatoriális, a másikban axiális az aliciklushoz képest. E probléma megoldásához elengedhetetlen a H-8a és H-4,4' multiplettek biztos azonosítása, amit szükség esetén kettősrezonancia (DR) és kétdimenziós heteronukleáris sift-korrelációs (2D-HSC) vizsgálatokkal tisztáztunk.

A harmadik kérdés a 2-es és 9-es fenilgyűrűk kölcsönös anizotróp szomszédcsoport hatása alapján válaszolható meg. Megállapítottuk, hogy valamenynyi vizsgált vegyületben cisz helyzetű a két szóban forgó szubsztituens.

A legbonyolultabb feladat a negyedik kérdés eldöntése, amit az előző pontok szerinti szerkezeti elemek (a hatos gyűrűk anellációja, a tiazingyűrű konformációja és a 2,9-szubsztituensek relatív térállása) ismeretében, DNOE (differential nuclear Overhauser effect) mérésekkel oldottunk meg, ami lehetővé teszi a térben egymáshoz közel elhelyezkedő atomok (esetünkben hidrogének) azonosítását.

Végeredményben megállapítottuk, hogy a **3a-e** kiinduló vegyületekhez képest változatlanul transz-anellált **4a-e** homológokban egységesen cisz-helyzetű egyrészt a 2-es fenil csoport és a 9-es X szubsztituens, másrészt előbbi és a H-4a atom a 4-es, ill. 6-os heterogyűrűhöz képest, a tiazingyűrű pedig olyan csavart kád konformációban van, amelyben egyrészt az S és a C-4, másrészt a C-2,4a atompárok a "lapos" molekulavázhoz illeszthető sík ellentétes oldalain helyezkednek el.

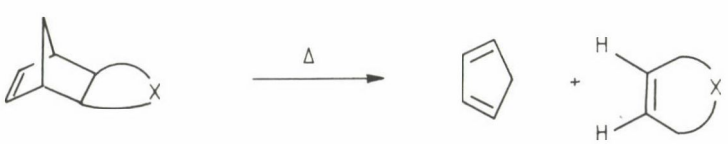
A **2b,d** ciklohexán izomerekben -- hasonlóképpen, mint a **4** transz vegyületeknél -- változatlan a hatosgyűrűk cisz-anellációja az **1** kiinduló vegyüle-

tekhez képest és ekvatoriális az alikciklushoz viszonyítva a kénatom, továbbá ugyancsak analóg módon, mint a **4** transz-izomereknél, cisz-helyzetűek a 2-es és 9-es helyettesítők, ill. a H-4a és a 2-es fenilcsoport.

A **2a,c** homológok konfigurációja és konformációja viszont eltérő a **2b,d** ciklohexán-származékhoz képest, ellentétben a **4** transz-sorozattal, ahol a homológok térszerkezete analóg. A **2a,c** vegyületekben a H-4a és a 2-es fenilcsoport transz-állásúak a tiazingyűrűhöz viszonyítva, s egyidejűleg változik a domináns konformáció is: a kénatom kváziaxiális helyzetbe kerül, ami sztérikus okokkal indokolható. Változatlan viszont az aliciklus cisz-anellációja az **1a,c** kiindulóvegyületekhez képest, ugyanúgy, mint a többi vizsgált β-laktámnál, s ugyancsak a többi vegyülettel megegyezően, a 2-es és 9-es szubsztituensek cisz-térállásban vannak.

2. Egy kondenzált norbornán és norbornén szerkezeti elemeket tartalmazó pentaciklusos izoxazolin származék szerkezetfelderítése szisztematikus NOE mérésekkel /8/

Különféle heterogyűrűkkel kondenzált triciklusos nonbornén-vegyületek (**5**) melegítéssel járó reakcióiban, a tervezett átalakulás helyett két szomszédos szénatomon szubsztituálatlan egyszerű heteromonociklusok (**6**) keletkezését tapasztaltuk (2. képletábra). A reakció ciklopentadién-lehasadással

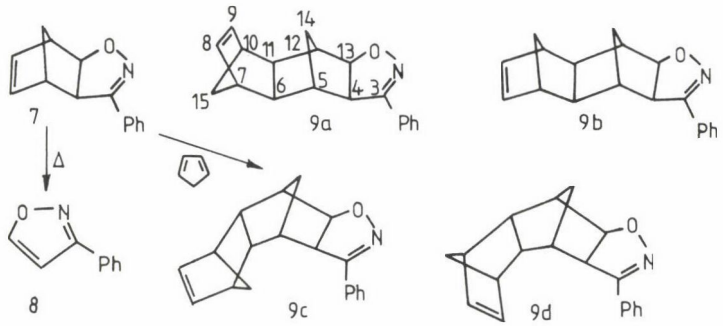


5 6

2. képletábra

lejátszódó retro-Diels-Alder (RDA) folyamatként értelmezhető és hasznos, egyszerű módszer két szomszédos telítetlen szénatomon nem-szubsztituált, részben új heterociklusok előállítására, amelyek korábban nem, vagy csak körülményesebb úton voltak hozzáférhetők /9--13/.

E reakciók egyikében a várt heterociklus (**8**) mellett, a kiinduló vegyület (**7**) és a kihasadó ciklopentadién részvételével lejátszódó, ellentétes Diels-Alder addíció révén pentaciklusos melléktermék is keletkezik, amelyben egy-egy norbornán és norbornén szerkezeti elem fordul elő (3. képletábra). Elvileg négy sztereoizomer képződésére van lehetőség, amelyekben a két ali-



3. képletábra

ciklus diexo-diendo-, diexo-diexo-, diendo-diexo- vagy diendo-diendo-kondenzált lehet (**9a-d**). E szerkezetek között kellett döntenünk NMR-vizsgálatokkal /8/.

A rutin ^{1}H- és ^{13}C-nmr spektrumok egyértelműen igazolták a konstitúciót. A norbornán és norbornén szerkezeti elemek kölcsönös helyzetét a H-6,11 jelek multiplicitása alapján lehet valószínűsíteni /14/. A H-11 jel kettős dublett szerkezete 1,96 ppm-nél a diexo-diendo- vagy a diendo-diexo-konfiguráció mellett szól [a H-6 jel átfedésben van a H-14(endo) jellel, így multiplicitása biztosan nem állapítható meg], ekként kizárva a **9b** diexo-diexo és **9d** diendo-diendo szerkezeteket (ezeknél a H-6,11 jelek dublett, ill. háromszoros dublett felhasadása volna várható). A **9a** és **9c** diasztereomerek között szisztematikus DNOE-vizsgálatokkal döntöttünk.

A relatíve nagy eltolódás (4,54 ppm) révén egyértelműen hozzárendelhető H-13 jel besugárzásával könnyen kiválaszthatók az egymástól alig eltérő kémiai eltolódású és hasonló (szingulett, ill. kettős dublett) szerkezetű H-5,12 és H-6,11 jelpárok közül az utóbbiakhoz (a H-11 és H-12 atomokhoz) tartozó jelek.

A két áthidaló (14-es és 15-ös) metiléncsoport AB-spektrumának megfelelő (két-két összetartozó) dublettet kettősrezonanciával azonosítottuk és a legárnyékoltabb dublett (0,93 ppm) telítésével nyert DNOE-jelek alapján megállapítottuk, hogy ez a dublett az exo-helyzetű H-14 atomtól származik. Ez a H-5,12 jelpár DNOE-jeléből, ill. a fenilgyűrű orto-hidrogénjeinek térközelségüket igazoló reagálásából következett (vö. az 1. táblázattal).

A **9a** szerkezetet az egymáshoz igen közeli H-8 és H-9 jelek ($\Delta\delta$: 0,09 ppm) besugárzásával igazoltuk. Mindkét esetben erős DNOE jelet adott ui. a H-14(endo) atom [ennek hozzárendelése a H-14(exo) párjával fennálló csato-

1. táblázat

A **9a** vegyülettel végzett DNOE-mérések eredménye

DNOE-jel[a]		Besugárzott jel (hozzárendelés, kémiai eltolódás[b])				
Hozzá-rendelés	Kémiai eltolódás[b]	H-14(exo) 0,93	H-15(exo) 1,25	H-13 4,54	H-8[c] 5,93	H-9[c] 6,02
H-4	3,42			+		
H-5	2,38	+			++	+
H-6	2,18		+			
H-7,10	2,92		+		+	+
H-11	1,96		+	+		
H-12	2,47	+		+	+	++
H-14(endo)	2,15	+			+	+
H-15(endo)	1,42		+		+	+
H-orto(Ph)	7,9	+				

[a] A NOE kísérletben megnövekedett intenzitással fellépő (DNOE) jelek jelzése: "+".

[b] δ, ppm.

[c] A H-5,12 jelpár nagyobb intenzitásnövekedést (intenzívebb DNOE jelet) adó tagját "++" jelöli.

lásból egyértelműen következik, amit viszont a DR-mérés bizonyított], mely csak a **9a** szerkezetben van térbelileg elegendően közel az olefinhidrogénekhez. Ugyanezen két mérés lehetővé tette a kisebb, ill. nagyobb eltolódású olefinjelek asszignációját a H-8 és H-9 atomokhoz, a H-5, ill. H-12 jelek nagyobb mértékű intenzitásnövekedése révén.

A szerkezet (**9a**) ismeretében ezek után már csak az alig eltérő kémiai eltolódású C-8 és C-9 vonalak (135,5 és 135,7 ppm) egyértelmű hozzárendelése maradt tisztázandó. Ezt a 2D-HSC vizsgálat tette lehetővé, amelyből kitűnt, hogy az árnyékoltabb olefinhidrogénnek az ugyancsak árnyékoltabb szénvonal felel meg. Tehát C-8: 135,5 és C-9: 135,7 ppm.

Összefoglalás

Cisz és transz ciklopenta-, -hexa-, -hepta- és -oktafeniltiazinok és klór- vagy fenilacetilklorid cikloaddíciójával előállított aliciklussal kondenzált háromgyűrűs tiazin-β-laktámokat tanulmányoztunk ^{1}H és ^{13}C nmr spektroszkópiával. Az új vegyületek konfigurációját és kedvezményezett konformációját a spektrumadatokból határoztuk meg, beleértve kettősrezonancia (DR), mag-Overhauser effektus-különbség (DNOE) és kétdimenziós heteronukleáris sift-korrelációs (2D-HSC) méréseket is.

Meghatároztuk egy pentaciklusos addukt térszerkezetét, amely a norbornénnel kondenzált 3-fenil-izoxazol retro-Diels-Alder reakciójának melléktermékeként keletkezett, felhasználva DR, DNOE, DEPT és 2D-HSC mérések eredményeit.

Summary

Alicycle-fused tricyclic thiazine-β-lactams synthesized by cycloaddition reactions of cis and trans cyclopenta-, -hexa-, -hepta- and -octa-phenylthiazines and chloro- or phenylacetyl chloride were studied by ^{1}H- and ^{13}C-nmr spectroscopy. The configurations and the preferred conformations of the new compounds were determined from the spectral data, including results of double resonance (DR), differential nuclear Overhauser effect (DNOE) and two dimensional heteronuclear shift correlation (2D-HSC) measurements.

The steric structure of a pentacyclic adduct formed as by-product in a retro-Diels-Alder reaction of norbornene fused 3-phenyl isoxazole was elucidated by ^{1}H- and ^{13}C-nmr spectroscopy, making also use of DR, DNOE, DEPT and 2D-HSC experiments.

Irodalom

1. **P. Sohár, J. Szabó, L. Simon, G. S. Talpas, E. Szűcs, G. Bernáth,** Magn. Reson. Chem., 1991, 29, 687.
2. **L. Fodor, J. Szabó, P. Sohár,** Tetrahedron, 1981, 37, 963.
3. **P. Sohár, L. Fodor, J. Szabó, G. Bernáth,** Tetrahedron, 1984, 40, 4387.
4. **P. Sohár, G. Bernáth,** Org. Magn. Reson., 1973, 5, 159.
5. **P. Sohár, L. Gera, G. Bernáth,** Org. Magn. Reson., 1980, 14, 204.
6. **P. Sohár, F. Fülöp, G. Bernáth,** Org. Magn. Reson., 1984, 22, 527.
7. **P. Sohár, L. Simon, G. Bernáth,** Org. Magn. Reson., 1984, 22, 597.
8. **P. Sohár, I. Kövesdi, S. Frimpong-Manso, G. Stájer, G. Bernáth,** Magn. Reson. Chem., 1990, 28, 1023.
9. **G. Stájer, A. E. Szabó, J. Szúnyog, G. Bernáth, P. Sohár,** Chem. Ber., 1987, 120, 259.
10. **G. Stájer, A. E. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár,** Synthesis, 1987, 290.
11. **G. Stájer, A. E. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár,** J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1987, 237.
12. **G. Bernáth, G. Stájer, A. E. Szabó, Zs. Szőke-Molnár, P. Sohár, Gy. Argay, A. Kálmán,** Tetrahedron, 1987, 43, 1921.
13. **G. Stájer, A. E. Szabó, J. Pintye, G. Bernáth, P. Sohár,** J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1985, 2483.
14. **P. Sohár, G. Stájer, G. Bernáth,** Org. Magn. Reson., 1983, 21, 512.

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 289--298

TUDOMÁNYOS ÖSSZEJÖVETELEK SZERVEZÉSÉNEK LÉPCSŐZETES ELŐKÉSZÍTÉSI NAPTÁRA

LODOVICO RIVA DI SANSEVERINO

(Dipartimento di Scienze Mineralogiche,
Piazza Porta San Donato 1, 4026 Bologna, Italia)

HENK SCHENK

(Laboratorium voor Kristallographie,
Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam, Netherlands)

Húszévi gyakorlat kvintesszenciáját tartalmazza a következő néhány oldal. A résztvevők között szétosztott kérdőívek feldolgozása javíthatja az ismétlődő szervezések hatékonyságát.

Előszó

Az összeállítás egy részét Henk Schenk a Nemzetközi Krisztallográfiai Unió, Krisztallográfiai Számítások Albizottsága számára készítette -- alapul véve azt a jól bevált, 1974 óta évente rendszeresen alkalmazott sémát, amelyet az ERICE-i nyári iskolák szervezésében használtunk. Ezt az anyagot egészítettük ki a magyar olvasók számára.

Az egyes szervezési lépések a tervezett összejövetel időpontjától visszaszámolva, "negatív" időben következnek egymás után.

A tudományos összejövetel szervezését a TERVEZETT IDŐPONT ELŐTT 30 hónappal érdemes elkezdeni. Ekkor kell kiválasztani:

1. az összejövetel címét:

a cím az érintett terület vonzóan megfogalmazott, széles szakmai közönség érdeklődésére számot tartó, lehetőség szerint időszerű problémáját tartalmazza.

2. a szervezőket:

a programbizottságot, a helyi szervező munkatársakat, valamennyi magasan kvalifikált, dinamikus, lehetőség szerint mozgékony, jó kapcsolatteremtő képességű és tapasztalt legyen.

A helyi szervezőknek tudniuk kell, legalább általánosságban, hogy hogyan kell összejövetelt szervezni, kezdettől fogva tiszta képpel kell rendelkezniük arról, hogy a kiválasztott helyen hogyan lehet és kell az összejövetelt

szervezni és lebonyolítani. Az összejövetel elnökének és a programbizottságnak (vagy küldöttének) jó előre szemrevételeznie kell a lehetőségeket.

3. az összejövetel időpontját:

Rögzíteni kell az érkezés és távozás időpontját, meg kell jelölni a munkanapok számát (pl. első napon csak érkezés, regisztráció vagy már megnyitó is), külön figyelmet kell szentelni a kívánatos és nemkívánatos időpontegyezéseknek: így például helyi, nemzeti és nemzetközi ünnepek.

4. az összejövetel helyét:

A kiválasztásnál látszólag ellentmondó szempontok optimális összhangjára kell törekedni: a helynek könnyen elérhetőnek kell lennie akár repülővel, (vonattal) hajóval, akár autóval. Ugyanakkor lehetőleg elszigeltnek kell lennie annak érdekében, hogy a résztvevők figyelmét az általunk szervezett eseményről semmi ne vonhassa el.

A legfontosabb szempontok egyike a technikai felszerelések színvonala — mennyisége — elérhetősége (diavetítő, írásvetítő, video, számítógépek, kommunikációs lehetőségek stb.).

Nem érdektelen az összejövetel helyének gazdasági-kereskedelmi ellátottsága és ezeknek árszínvonala (pl. hány személyt lehet elhelyezni, hány helyre szétosztva és milyen összegért stb.).

5. A helykiválasztással egy időben legalább előzetes helyfoglalást kell eszközölni.

6. az összejövetel nyelvét:

A hivatalos nyelv napjainkban okszerűen az angol. Ezzel kapcsolatban természetesen fordítási költségek felmerülésével kell számolni.

7. az összejövetel típusát:

El kell dönteni, hogy elsősorban gyakorlati vagy elméleti kérdéseket kívánunk-e az összejövetel céljául kitűzni, tudományos képzés vagy magas szintű tudományos eszmecsere megvalósítása vagy esetleg az előbbiek kombinációja a cél. Eszerint érdemes workshopokat, kongresszusokat, nyári iskolákat (alap-továbbképzési vagy gyakorlati programmal) szervezni.

8. A szervezésnek ebben a korai szakaszában érdemes összegyűjteni hasonló összejövetelek tapasztalatait -- (az összefoglaló jelentések értékelései) --, ennek egyik legkorszerűbb módja, hogy a szervező- és programbizottság egy-egy tagja az előző, illetve a következő összejövetel elnöke.

9. A határidők kijelölése:

Egy közelítő menetrend kialakítható az alábbi teendők ismeretében.

10. Propaganda: típusát. Ez idő tájt el kell kezdeni gondolkozni azon, hogy hogyan hozzuk a potenciális érdeklődők tudomására a tervezett összejövetelt.

Így például, hogyan gyűjthetők össze a megfelelő címek, hogyan környékezzük meg a tudományos folyóiratokat az összegyűjtött tudományos anyag közreadása céljából, hogyan szervezzünk megfelelő számú résztvevőt a nemzeti, nemzetközi összejövetelekre.

Tapasztalat szerint a leghatékonyabb propaganda a névre szóló körlevél.

11. A bejövő és kimenő információk feldolgozásának, időzítésének megfelelő módját, annak érdekében, hogy elkerülhessük a felesleges, dupla munkát, mindenkit időben informálhassunk, a problémákat időben felfedezhessük és megoldhassuk.

Legalább a helyi szervezőbizottság elnöke tagja kell hogy legyen a programbizottságnak -- és az összejövetel elnöke is meg kell hogy kapjon minden, a helyi szervezők számára elérhető információt.

12. a PROGRAM lehetséges összetevőit:

a programbizottság elnöke elkezdheti gyűjteni és rendszerezni a bizottság, valamint a terület elismert tudósainak ötleteit és javaslatait. Az összegyűjtött javaslatoknak tartalmazniuk kell megbízható információkat az előadás/előadó különleges értékeire nézve, pl.: általános tájékoztató, új terület, ifjú tehetség, hatásos előadókészség stb.

A végső kiválasztás általában személyes találkozásokon, tapasztalatokon alapszik, ifjú tehetségek esetében segít a témavezetővel folytatott konzultáció.

13. A tervezett összejövetel időpontja előtt 24 hónappal szét kell osztani a kötelezettséget, világosan, személyre szólóan, megjelölve az egyéni feladatokat. Az összes (még az 1--12. pontokra vonatkozó) határozatot listába kell foglalni, mindenkihez eljuttatni -- és állandóan frissen kell tartani.

14. A tudományos összejövetel tartalmát, a meghívott előadók és résztvevők számát ekkor már nagyjából meg kell határozni.

15. El kell készíteni a költségvetés első változatát. Meg kell határozni a meghívott személyek költségtérítésének mértékét és módját. A részvételi díjat ezekből, a várható résztvevők létszámából kell megállapítani -- fontos a részvétel reális becslése --, így nem érhet bennünket a bevétel alacsony mértékét illető meglepetés.

Érdemes rugalmas költségvetési kategóriákat is létesíteni, váratlan kiadások fedezésére.

16. Pénzügyi források és támogatók:

A költségvetés egyes tételeit érdemes különböző forrásokból biztosítani -- ugyanakkor meg kell találni az olcsó vállalkozókat is, pl. nyomtatás, la-

kás, étkeztetés stb. A szponzorok köre és színvonala különböző -- a nemzetközitől a nemzetiig, a kormányzatitól a helyi önkormányzatig, bankokon, biztosítókon át légitársaságokig, ipari cégekig terjedhet. Némely cég jobban szeret "címkézett" pénzt adományozni, pl. nyomtatási költségekre, büfére, ismerkedési estre, reklámtáskára, irattartóra, noteszra stb. A szponzorokat a pénzügyi év elején célszerű megkörnyékezni, általában január elején. Esetenként célszerű a személyes kapcsolatokat is igénybe venni. A célba vett intézmények listáját célszerű a siker függvényében módosítani, felfrissíteni. Tartalék összeget is célszerű kérni, arra az esetre, ha az összejövetel veszteségesnek bizonyulna.

17. A "munkarend" kialakítása:

Az összejövetel munkarendjének kialakítása során felmerülő tipikus problémák: hány munkanapra szervezzük, mennyi szünetet tartsunk, hány kirándulást szervezzünk és hova (ezeknek költségvonzata mekkora legyen?), milyen hosszút (fél- vagy egész naposat), milyen hosszúak legyenek az előadások, poszter-szekciók legyenek-e. Mivel az összejövetel végére a résztvevők elfáradnak, célszerű érdekes előadókat, érdekes témákat a program végére is hagyni.

18. Az összejövetel elnöke elkészíti a program első nyers változatát, megvitatja az előadások sorrendjét a programbizottsággal és a helyi szervezők elnökeivel. Rögzíteni kell a válaszok be- és visszaérkezésének pontos idejét, még a leglelkesebb emberek sem mindig válaszolnak, ha nem figyelmeztetik őket a határidő túllépésének következményeire.

19. Amennyiben a helyfoglalás korábban csak feltételes volt, ezt most véglegesíteni kell: szállás -- összejövetel helye.

Az összejövetel tervezett időpontja előtt 21 hónappal

20. a programbizottság elnöke véglegesíti a programot. Ha lehetséges, minden előadó nemleges vagy elmulasztott válasza esetére egy tartalék előadót kell jelölni.

21. A meghívások a szervezés nagyon kényes pontját képezik. Meg kell jelölni az összejövetel célját, szándékát, a program fő célját oly módon, hogy nyitott legyen a meghívott esetleges egyéb javaslatai számára.

Az előadó számára érdemes készíteni egy általános útmutatót, amely tartalmazza az előadó kötelezettségeit is (például: írott, előzetesen szétosztásra kerülő vagy megjelentetendő anyagok méretére, küllemére vonatkozó világos utasításokat, pl.: A4 formátum, ábrák a szöveg fölött, oldalszámozás, margók stb., továbbá a határidőket, didaktikai szempontokat, a hallgatóság

várható összetételéből következő színvonalat, a gyakorlati bemutatókhoz szükséges segédanyagot stb.),

— az előadónak felajánlható anyagi támogatást (érdemes előre fizetett repülőjegyet ajánlani),

— a "proceeding" formáját vagy hiányát,

— a hasonló vagy vele összefüggő témájú előadások sorrendiségét,

— a válasz határidejét és ennek elmulasztása esetén várható következményeket,

— esetleges utalást az elhelyezésre és a számítógép-használati lehetőségekre.

22. Az első körlevél elkészítése az elnök és a helyi szervezők által, teendők 18 hónappal az összejövetel előtt.

23. PROGRAM

Az elnök végleges formába önti a programot, amely már magában foglalja a 17. pontban kidolgozott információkat — és körbeküldi a programbizottság a helyi szervezők és a meghívott előadók között —, egy utolsó átnézés, esetleges finomítás céljából.

24. Pénzügyi egyeztetés — részvételi díj és részvételi költségek megállapítása — az összes számba vett költség és a szponzorált összeg ismeretében.

25. A határidők végleges rögzítése.

26. A helyfoglalások ellenőrzése.

27. Az első körlevél végleges formába öntése — és néhány ezer példányban történő kinyomtatása —, kiküldése, lehetőleg nemzeti bizottságokon keresztül. Ha a téma interdiszciplináris, akkor érdemes gondot fordítani az "ellenfelek" ésszerű számban történő meghívására (lásd 10. pontot).

28. HÍRVERÉS

Érdemes az összejövetelt tömör formában szakfolyóiratokban meghirdetni. Ne vegyük figyelembe azokat az újságokat, amelyek ezért a tevékenységért pénzt kérnek (ez a hírverési forma a legkevésbé hatékony). A nemzeti újságok is szóba jöhetnek — valamint az "Email meeting news".

29. EGYEZTETÉS

A programbizottság és a helyi szervezők részletes jelentésben értesítik egymást az előrehaladásról és a további teendőkről.

30. Hasonlóan a szponzorokkal folytatott tárgyalások eredményeit is rögzítik.

TEENDŐK az összejövetel előtt 15 hónappal:

31. Szponzorok: l. 30.

32. Program: az elnök elkészíti a végleges programot és emlékezteti az előadókat az írott anyaggal kapcsolatos követelményekre.

TEENDŐK az összejövetel előtt 12 hónappal:

33. Költségvetés és pénzügyek:

Újabb pénzügyi terv készítése, a szponzorok válaszának birtokában, utolsó kérvények ösztöndíjak, támogatás céljaira, a költségek naprakész értékelése.

34. Koordinálás:

A helyi szervezők jelentést készítenek az előkészületekről a programbizottság számára.

35. Második körlevél: a tudományos programmal, szállásköltséggel, címekkel — elküldve az előzetes jelentkezőknek.

A meghívott előadóknak ekkor kell információt kapni az előadóterem méreteiről, a dia-méretekről, az előadás formájáról, a hallgatóság színvonaláról, a résztvevői listáról; a résztvevők kor, tudományos terület és munkahely szerinti megoszlásának ismerete előnyös lehet.

TEENDŐK az összejövetel előtt 8 hónappal:

36. Jelentkezések beérkezése: célszerűen mindkét helyre, mind a programbizottsághoz, mind a helyi szervezőkhöz. Ez utóbbiak elnöke nyugtázza a jelentkezés beérkeztét.

A jelentkezési adatokat célszerű számítógépre vinni, így megkönnyítve a későbbi munkát.

Érdemes fejléces formanyomtatványokat készíteni, fejlécén a hasznos címekkel, külön az elfogadott, az elutasított és a várólistás személyek számára (utóbbiaktól meg kell kérdezni, meddig tartják fenn jelentkezési szándékukat, hiszen sokan az utolsó pillanatban lépnek vissza).

TEENDŐK az összejövetel előtt 7 hónappal:

37. A résztvevők kiválasztása.

— A jelentkezőket a programbizottság és a helyi szervezők elnöke választja ki kölcsönös konzultációk alapján. Közös kritérium a tudományos értékek és érdeklődés, koreloszlás, földrajzi eloszlás (még országon belül is), a támogatási kérelem (mennyisége, ésszerűsége, szenior tudósok támogatása stb.), férfi/nő arány.

— Pénzügyi támogatásban részesülő személyek részére — kétes esetekben — támogató nyilatkozatot kérhetünk a munkahelyi vezetőktől, megjelölve a kért támogatás pontos összegét.

— Elkészítjük a résztvevők előzetes listáját (amely a későbbiek során akár 30%-ban is változhat).

38. A program utolsó — lehetőleg block-diagram formában történő — elkészítése (elnöki feladat).

TEENDŐK az összejövetel előtt 6 hónappal:

39. Részvétel: a jelentkezők végleges választ kapnak (36. pont). A résztvevők, a meghívott előadók és a bizottsági tagok megkapják a következő információkat: program (1. 38. pont); orális vagy poszter előadás bejelentésének formája, utazási információk, helyi lehetőségek, érkezés ideje és módja — hogy segítséget nyújthassunk az összejövetel színhelyének megközelítésében.

Az elfogadás akkor végleges, ha az előleget letétbe helyezték. A siker érdekében világos, érthető, egyértelmű legyen az információ arra nézve, hogy az átutalás hogyan, hova, milyen számlára, milyen határidő lejárata előtt történjen.

40. Írott anyag:

A meghívott előadók munkaülések segédanyagaival együtt küldik — a beérkezést az ELNÖK köszöni meg.

TEENDŐK az összejövetel előtt 4 hónappal:

41. A résztvevők előlegeinek beérkezése bankszámlára vagy csekken. A helyi szervezők nyugtázzák a beérkezést.

42. Az előadások kivonatai (ABSTRACT) beérkeznek és témánként rendszerezzük őket.

43. Kiadványelkészítés: a 40. és 42. pontokban beérkezett anyagot megszerkesztjük, oldalszámozzuk, indexszel látjuk el és fénymásolóba küldjük.

44. Tudományos koordinálás: végleges program a programbizottsággal történő egyeztetés után — átfedések és hiányok egyeztetése —; kínosan pontos, gondos munkát igényel a programbizottság elnökétől, aki esetleg egyeztetést javasol a "szomszédos" területen dolgozó előadóknak.

45. A várólistás jelentkezőkkel az előlegbeküldés határidejének lejárta után lehet és kell újra foglalkozni. Az új jelölteknek gyors cselekvést kell javasolni, pl. FAX, E-mail.

46. A nem szakmai események részleteiben történő megszervezése, szállítás, technikai felszerelés az előadókba és munkatermekbe.

47. Költségvetés további finomítása a résztvevők, az ösztöndíjasok számának ismeretében és az előadók igényének tükrében.

48. Kérdőív.

Az összejövetel célkitűzéseinek függvényében érdemes megfogalmazni egy kérdőívet, melynek birtokában a tudományos és szervezési szempontokból történő utólagos értékelés lehetővé válik.

A kérdőívet nem kell aláíratni -- névtelenül több, értékesebb információt kaphatunk.

TEENDŐK 30—10 nappal az összejövetel előtt:

49. Költségvetés: mivel a részletes bevételi források és kiadások már körvonalazódtak, a köztük mutatkozó különbség előjele szükségessé tehet még pénzszerző akciókat.

50. Helyi szervezők:

Részletes ellenőrzés (szobafoglalás, előadótermek, kirándulás, kulturális események).

51. A helyi szervezőknek az összejövetel időtartamára vonatkozó feladatlistát kell készíteni.

52. Az érkezési nyomtatványokat összegyűjteni — kiértékelni --, hogy szívélyes fogadást és problémamentes bejelentkezést tehessünk lehetővé.

53. ÉRKEZÉS idejére

busz, autók stb. a helyi bizottság szervezésében.

54. Helyi információk -- közlekedés, boltok nyitva tartása, étkezési szokások, szórakozási lehetőségek, szolgáltatások -- összegzése.

-- A résztvevők postai címe, FAX, telefon, E-mail száma listáját számítógéppel elkészíthetjük.

— Igen hasznos lehet tudományterületük és munkahelyük címe is.

-- Különböző színű papírok használata megkönnyíti a kapott információk "megemésztését".

55. Nem szakmai programok: kirándulás és más programok időzítése, kísérők programjainak összeállítása.

56. Hirdetőtáblát kell állítani minden fontosabb helyre (főbb szállás-hely, előadótermek, titkárság stb.). A hirdetéseket el kell azonnal távolítani, ha már érvényüket vesztették. A hivatalos hirdetéseket érdemes előre elkészíteni (programváltozás, időpontok stb.).

3—4 nappal az összejövetel előtt:

57. Névkártyák és irattartók.

Nagy, kövér betűkkel szedett névkártyát érdemes csináltatni.

Minden, a résztvevőknek szánt anyagot (programkönyv, résztvevői lista (l. 54. pont), helyi információk, turisztikai információk, hirdetések, ajándék) az irattartókba helyezünk.

58. Helyi szervezés: az elnök megérkezése. A helyi szervezők teljesen aktivizálódnak, személyre szólóan felelősek az egyes transzportokért, nem szakmai eseményekért, a kísérő személyek programjáért stb.

Az összejövetel

59. Fő szempontok: mindig mindenütt türelmesen mosolyogva jelen lenni -- mindenről informáltnak lenni -- dinamikusan.

Saját személyünkről el kell felejtkezni.

Ne felejtsük el, hogy a résztvevők 2%-a okozza a problémák 50%-át, és az igazi problémákkal küszködők gyakran szégyenlősek ahhoz, hogy a figyelmet felkeltsék!

60. Utolsó perces programigazítás: visszalépések és késések miatt. Ezeket az információkat naprakészen közzé kell tenni.

61. Ellenőrzések: az elnökök (helyi és programbizottsági) minden részletet és technikai ellátottságot gondosan ellenőriznek folyamatosan -- jóllehet ez néha megrémiszti a helyi szervezőket --, de ez mégis szükséges az elképzelések sikeres megvalósításához.

Az elnök köteles odafigyelni, hogy az előadások és az azt követő viták időtartama az előzetes tervektől ne térjen el, ügyelni kell a nyelvezetre, szleng használata, hadarás nem engedhető meg, mert a nem anyanyelvű hallgatóság látja kárát.

Az elnököt ebben a tevékenységében a helyi szervezők segítik.

62. Pontosság. Az egész program szándékosan időzítve van, és ezt közzétettük az írott anyagban. Ezt maximális pontossággal kell teljesíteni, késés még a kiránduláson sem engedhető meg -- az előadók sem kaphatnak extra időt (ez a szekcióelnök hatásköre). Ha erről az előadók és munkatársak meggyőzhetők, a siker már 100%.

63. Ismételt információk: még ha az irattartó tartalmazza is, nem árt az egyes eseményeket, feladatokat kihirdetni, kiplakátozni az előadóteremben -- olyan időpontban, amikor várhatóan mindenki megfordul.

64. A kérdőív szétosztása:

Az összejövetel vége előtt nem sokkal. Érdemes megkönnyíteni a válaszadást totó rendszerű kérdésekkel.

TEENDŐK az összejövetel után:

65. A kérdőív értékelése -- a jelentés összeállítása.

66. Elszámolás: a helyi szervezők elkészítik a pénzügyi mérleget, és jelentik a programbizottság elnökének.

67. PROCEEDING

-- Ha ez volt a megállapodás, az összegyűjti és megszerkeszti a címeket, és nyomdába küldi.

— Az ELNÖK egyoldalas szakmai jelentést készít.

68. Köszönet és jelentés.

A szponzoráló intézmények és testületek köszönő levelet kapnak, amelyhez a tudományos jelentés, a pénzügyi beszámoló, a kérdőív értékelését, a címlistát, a tudományos programot és az összegyűjtött előadási anyagot is csatoljuk. Ez megkönnyíti jövőbeni megkörnyékezésüket.

Összefoglalás

Összejövetelek szervezése mindennapos feladattá válik az emberi tevékenység számos területén. A gyakorlatlan szervezőnek sokáig sötétben kell tapogatóznia, mielőtt kemény munkájának gyümölcsét leszedhetné.

Summary

Organization of meetings has become an everyday task on several fields of human activity. The unexperienced organizers face serious problems and have to work hardly until they have success.

Kémiai Közlemények 73. kötet 1991, p. 299--310

ELŐADÁSOK ISMERTETÉSE RÖVIDÍTETT FORMÁBAN

KÍSÉRLETI ÉS SZÁMÍTOTT GEOMETRIÁK

HARGITTAI ISTVÁN
az MTA levelező tagja

(ELTE—MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoport)

A molekulaszerkezet meghatározásának pontossága és reprodukálhatósága egyre nő, és az elméleti számítások a legkorszerűbb fizikai módszerek egyenrangú partnereivé válnak. Ma már nem elégedhetünk meg azzal, hogy a kísérleti és számított geometriákat a paraméterek egybevetésével egyszerűen összehasonlítsuk. Mielőtt az egyezés meglétét vagy az eltérést és mértéket megállapítanánk, részletesen meg kell vizsgálni a szóban forgó paraméterek fizikai tartalmát. Eltekintve az ún. operációs határoktól, amelyeket még az igényes összehasonlítás előtt el kell távolítani, a fizikai tartalmukat tekintve legfontosabb atommag-távolságok a következők: átlagos távolság (r_g), átlagos maghelyzetek közötti távolság (r_α) és egyensúlyi távolság (r_e). Ezek között az eltérések viszonylag merev molekulák esetében is elérhetik az 1-2 pm-t, míg kisfrekvenciás, nagy amplitúdójú deformációs intramolekuláris mozgás esetében 10-20 pm-es eltérések is előfordulhatnak. A kísérleti hiba, ezzel szemben, a legjobb esetekben, mindössze néhány tized pikométer. A fizikai tartalombeli különbség tehát egy vagy több nagyságrenddel meghaladja a kísérleti hibát. Az igényes összehasonlításhoz a geometriai paramétereket, nemcsak a távolságokat, a szögeket is, közös nevezőre kell hozni a megfelelő harmonikus és esetleg anharmonikus korrekciókkal, amihez a molekula erőterének ismeretére is szükség van. A különböző módszerek pontossági lehetőségeit és a kapott adatok összehasonlításának kritériumait lásd például: A. Domenicano, I. Hargittai, eds, Accurate Molecular Structures. Their Determination and Importance. Oxford University Press, 1992.

EXPERIMENTAL AND COMPUTED MOLECULAR GEOMETRIES

Today's capabilities of molecular structure research are characterized by ever-increasing precision and accuracy, and by the state-of-the-art computational techniques becoming equal partners to the best experimental

techniques. It is no longer sufficient to simply compare measured and computed geometrical parameters. A detailed analysis of the physical meaning of the parameters is mandatory to carry out prior to a demanding comparison. Their most important kinds are the following: average distance ($\underline{r}_g$), distance between average nuclear positions ($\underline{r}_\alpha$), and equilibrium distance ($\underline{r}_e$). Incidentally, all quantum calculations yield the latter. The differences between these may be around 1 to 2 pm for relatively rigid molecules. However, they may amount to 10 to 20 pm in case of low-frequency, large-amplitude deformation intramolecular motion. Experimental errors, on the other hand, may be as little as a few tenths of a picometer, in the best cases. Thus the geometrical parameters, and not only distances but angles too, must be reduced to a common meaning before comparison can and should be made, true to the present level of requirements. Harmonic, and in many cases anharmonic, corrections are to be applied in such procedures which presupposes the knowledge of molecular force field. For a comprehensive discussion, see, e.g., A. Domenicano, I. Hargittai, eds, Accurate Molecular Structures. Their Determination and Importance. Oxford University Press, 1992.

A BISZ(TRIMETIL-SZILIL)-ACETILÉN MOLEKULASZERKEZETE

ROZSONDAI BÉLA, ANDREI Y. GROMOV,* HARGITTAI ISTVÁN

(ELTE—MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoport)

A szilíciumatom és pi-kötésrendszerek kölcsönhatása megnyilvánulhat a molekula különböző kémiai, spektroszkópiai, szerkezeti sajátságaiban. A trimetil-szilil-csoport a benzolgyűrűt mint elektronküldő szubsztituens jelentősen deformálja. Így például az ipszo CCC szög a p-bisz(trimetil-szilil)-benzolban 115,7 $\pm$ 0,6° /1/. Viszont az acetilén szén--szén kötéshosszát a szililcsoport alig befolyásolja /2/.

A bisz(trimetil-szilil)-acetilén, $(CH_3)_3Si-C\equiv C-Si(CH_3)_3$, molekulageometriáját gázfázisú elektrondiffrakcióval tanulmányozzuk. Az előzetes eredmények szerint az Si-C(metil) kötés mintegy 0,05 Å-mel hosszabb, mint az Si-C≡ kötés, összhangban más molekulák, pl. a tetrametil-szilán /3/ és az acetilénszármazékok /2/ adataival, és más elemek $C(sp^3)$, ill. C(sp) atomhoz irányuló egyszeres kötéseinek hosszával. Az elektrondiffrakciós adatok jelzik a lineáris SiCCSi lánc hajlító rezgéseinek következtében fellépő rövidülési effektust, melynek figyelembevételére spektroszkópiai számítások vannak folyamatban. Az Si...Si tengely körül közel szabad forgás feltételezhető.

Irodalom

1. **Rozsondai, B., Zelei, B., Hargittai, I.:** J. Mol. Struct., 95, 187 (1982).
2. **Cradock, S., Nicoll, K. A. S., Rankin, D. W. H.:** J. Mol. Struct., 216, 213 (1990) és hivatkozásai.
3. **Beagley, B., Monaghan, J. J., Hewitt, T. G.:** J. Mol. Struct., 8, 401 (1971).

MOLECULAR STRUCTURE OF BIS(TRIMETHYLSILYL)ACETYLENE

The molecular geometry of bis(trimethylsilyl)acetylene, $(CH_3)_3Si-C\equiv C-Si(CH_3)_3$, is being investigated by gas-phase electron diffraction. This work is an extension of our studies of the impact of the trimethylsilyl group on pi-electron systems /J. Mol. Struct., 95, 187 (1982)/. Preliminary results show the Si-C(methyl) bond to be longer by some 0.05 Å

*Tanulmányúton a Moszkvai Állami Egyetemről (1991. január—április).

than the Si-C≡ bond. This is in agreement with known bond length differences in similar bonding situations. The electron diffraction data indicate appreciable shrinkages in the SiCCSi chain due to bending vibrations. Spectroscopic calculations are in progress in order to account for these shrinkages in the structure analysis. It seems probable that there is nearly free rotation about the Si...Si axis.

93/1283

A CISZ-$Pd(PMe_3)_2Cl_2$ MOLEKULA SZERKEZETÉNEK MEGHATÁROZÁSA ELEKTRONDIFFRAKCIÓS MÓDSZERREL

SCHULTZ GYÖRGY, N. Y. SUBBOTINA, HARGITTAI ISTVÁN

(ELTE-MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoport)

A jelen vizsgálat része egy kombinált elektrondiffrakciós röntgendiffrakciós vizsgálatnak.

Az elektrondiffrakciós kísérletet 205 ^{o}C fúvóka hőmérsékleten végeztük. E viszonylag bonyolult molekula térszerkezetének teljes felderítése pusztán elektrondiffrakciós módszerrel nem lehetséges, ezért feltettük, hogy a Pd atom körül C_2, a P és C atomok körül C_{3v} szimmetriájú kötéskonfiguráció valósul meg. Az azonos típusú kötéshosszaknak és kötésszögeknek csak az átlagértékét finomítottuk.

A vizsgálat kimutatta, hogy a molekula gáz állapotban cisz-konformációjú, a Pd atom körül közel sík konformáció jön létre. Az egyik Pd-P kötés közel fedő helyzetű az egyik P-C kötéshez képest, a másik Pd-P kötés pedig anti helyzetű az egyik P-C kötéshez képest, így a C-P-Pd-P-C lánc közel sík szerkezetű.

A kötéshosszakra (r_g, Å) és a kötésszögekre (^{o}) a következő értékek adódtak:

C-H	1,126 ± 0,005	Pd-P-C	116,4 ± 0,7
P-C	1,822 ± 0,004	Cl-Pd-Cl	88,9 ± 4,0
Pd-P	2,264 ± 0,013	P-Pd-P	90,1 ± 4,6
Pd-Cl	2,357 ± 0,029	P-C-H	103,5 ± 2,8
		$P-Pd-Cl_{cisz}$	91,3 ± 4,0

THE DETERMINATION OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF cis-$Pd(PME_3)_2Cl_2$ BY ELECTRON DIFFRACTION METHOD

The present study is a part of a combined ED/XD study of the title molecule.

The electron diffraction experiment was carried out at 205 ^{o}C nozzle temperature. The complete determination of geometrical parameters of this relatively complicated molecule was not possible by only electron diffraction method. It was assumed that the bond configuration around the Pd atom has C_2 symmetry, and around the P and C atoms C_{3v} symmetry. Only a mean

parameter was refined for each bond length type and bond angle type. The molecule in the gas phase takes cis conformation. One of the Pd-P bonds is nearly syn to one of the P-C bonds, and the other Pd-P bond is nearly anti to one of the P-C bonds, giving a nearly planar C-P-Pd-P-C chain.

The following values were obtained for bond lengths (r_g, Å) and bond angles (°):

C-H	1.126 ± 0.005	Pd-P-C	116.4 ± 0.7
P-C	1.822 ± 0.004	Cl-Pd-Cl	88.9 ± 4.0
Pd-P	2.264 ± 0.013	P-Pd-P	90.1 ± 4.6
Pd-Cl	2.357 ± 0.029	P-C-H	103.5 ± 2.8
		$P\text{-}Pd\text{-}Cl_{cis}$	91.3 ± 4.0

AZ ORTO-SZUBSZTITÚCIÓ GEOMETRIAI KÖVETKEZMÉNYEI

CSÁKVÁRI ÉVA, VAJDA TAMÁSNÉ, HARGITTAI ISTVÁN

(ELTE—MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoport)

A szisztematikus benzolgyűrű-deformációs vizsgálatok /1/ tárgya általában a mono-, ill. a szimmetrikusan szubsztituált vegyületek sora. Az orto-szubsztituált benzolszármazékok nem tartoznak az elektrondiffrakciós szempontból ideális molekulák közé. Minél kisebb az egymástól alig különböző hosszúságú atomtávolságok száma, annál megbízhatóbb a szerkezetvizsgálat eredménye. Így pl. a para-diszubsztituált benzolszármazékok gázfázisú ED-vizsgálata általában egyszerűbb és sikeresebb a megfelelő monoszubsztituált származékokénál.

Orto-szubsztitúció esetén a szubsztituensek közötti kölcsönhatás is bonyolíthatja a szerkezetmeghatározást. Aromás vegyületekről lévén szó, a szubsztituensek kölcsönhatása nem korlátozódik feltétlenül a benzolgyűrűn kívüli hatásokra, pl. hidrogénkötés képződésre. A várható gondok ellenére nem mondhatunk le az orto-szubsztituált vegyületek gázfázisú szerkezetének meghatározásáról, mivel ezek a vegyületek különösen érdekesek lehetnek a szerkezet—kölcsönhatás (aktivitás) összefüggés felderítésében.

Az előadásban négy orto-szubsztituált benzolszármazék folyamatban lévő elektrondiffrakciós szerkezet-vizsgálatáról számolunk be. Ezek a következők: 2-fluor-anilin, 2,6-difluor-anilin, 2,6-difluor-fenol és tetrafluor-hidrokinon.

A szerkezetvizsgálat két alapkérdése a gyűrűdeformáció és a szubsztituensek kölcsönhatása.

Az orto-szubsztitúció geometriai következményei szempontjából e két kérdés nem választható el egymástól, hacsak a vizsgált molekula egyértelműen nem jellemezhető egy olyan modellel, amelyben a szubsztituensek gyűrűdeformációs hatása additív. A vizsgálat jelenlegi szakaszában ilyennek a 2,6-difluor-anilin tűnik.

A 2,6-difluor anilin szerkezetvizsgálata alapján eddig a következőket állapítottuk meg:

1. A kísérleti adatok jellemezhetők olyan C_s szimmetriájú modellel, amelyben a HNH kötésszöget felező szimmetriasík merőleges a benzolgyűrű síkjára.

2. A jelentős mértékű gyűrűdeformációt elsősorban a fluor szubsztituensek okozzák. A gyűrűben lévő kötésszögek közül az F szubsztituenshez kapcso-

lódók nagyobbak 123°-nál, míg az amincsoporttal szomszédos kötésszög kisebb 116°-nál. A szubsztituensek gyűrűdeformáló hatása mindössze 0,5°-kal tér el az additivitás feltételezésével becsült értékektől, ami összemérhető a kísérleti hibával.

3. Az F-C kötés enyhén (1÷1,5°-kal) az amincsoport felé hajlik.

A szubsztituensek közötti kölcsönhatások között felmerült a hidrogénkötés kialakulásának lehetősége. A 2-fluor-anilin és a 2,6-difluor-anilin a várakozásnak megfelelően nem mutat intramolekuláris hidrogénkötés kialakulására utaló szerkezeti vonásokat.

Irodalom

1. **A. Domenicano,** "Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction", Szerk.: I. Hargittai, M. Hargittai, Part B, 281. VCH, New York, 1988.

STRUCTURAL CONSEQUENCES OF ORTHO-SUBSTITUTION IN BENZENE DERIVATIVES

Necessity and difficulties of gas electron diffraction studies on ortho-substituted benzene derivatives have been discussed. Some detailes of the structure analysis in progress concerning four ortho-substituted benzene derivatives: o-fluorobenzenamine, 2,6-difluorobenzenamine, 2,6-difluorophenol and tetrafluoro-hydroquinone have been presented. Emphasis was placed on benzene ring deformation and intersubstituent effects.

RÖNTGENDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATOK A PERMETRIN NÖVÉNYVÉDŐSZER TÉMAKÖRBEN

SIMON KÁLMÁN, BERTÓK BÉLA

(Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára)

A cipermetrin nevű növényvédőszer az alábbi nyolc geometriai, illetve optikai izomer keveréke:

1. (αS), (1R,cisz)-α-ciano-3-fenoxibenzil-3-(2,2)-diklórvinil)-2,2-dimetil-ciklopropanekarboxilát
2. (αR), (1S,cisz)-...
3. (αS), (1R,transz)-...
4. (αR), (1S,transz)-...
5. (αR), (1R,cisz)-...
6. (αS), (1S,transz)-...
7. (αR), (1R,transz)-...
8. (αS), (1S,transz)-...

Az 1-2, 3-4, 5-6 és 7-8 enantiomer párokból álló racém vegyületek (triviális nevük rendre CISZMIX, TRANSZMIX, ANTICISZMIX, ANTITRANSZMIX) közül elvégeztük az első három röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározását. Az ANTITRANSZMIX szerkezete az irodalomból ismeretes (J. D. Owen, Acta Crystallogr. B37, 1981, 1311—1314.).

A kristálytani és szerkezetmeghatározási adatok

	CISZMIX	TRANSZMIX	ANTICISZMIX	ANTITRANSZMIX
a (Å)	11,502	15,363	13,722	9,632
b	14,063	7,512	9,612	10,365
c	13,057	19,590	15,918	12,855
α (°)				85,39
β	98,09	111,82	102,95	109,72
				116,96
V (Å^3)	2091	2084	2056	1073
tércs.	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Z	4	4	4	2
N_{refl}	2113	3098	3263	2724
R	0,062	0,049	0,059	0,074

A négy szerkezetben az azonos fenoxibenzil csoport konformációja jelentősen eltér.

X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF PERMETHRIN TYPE INSECTICIDES

The insecticide Cypermethrin is a mixture of eight geometric and optical isomers:

1. (αS), (1R,cis)-α-cyano-3-phenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylate
2. (αR), (1S,cis)-...
3. (αS), (1R,trans)-...
4. (αR), (1S,trans)-...
5. (αR), (1R,cis)-...
6. (αS), (1S,trans)-...
7. (αR), (1R,trans)-...
8. (αS), (1S,trans)-...

Crystal structure determinations have been carried out for the first three racemic compounds: 1-2, 3-4, 5-6 (the trivial names are CISMIX, TRANSMIX, ANTICISMIX, respectively). The crystal structure of 7-8 (ANTITRANSMIX) is known from the literature (J. D. Owen, Acta Crystallogr. B37, 1981, 1311–1314).

Crystallographic data

	CISMIX	TRANSMIX	ANTICISMIX	ANTITRANSMIX
a (Å)	11.502	15.363	13.722	9.632
b	14.063	7.512	9.612	10.365
c	13.057	19.590	15.918	12.855
α (°)				85.39
β	98.09	111.82	102.95	109.72
				116.96
V (Å^3)	2091	2084	2056	1073
s.g..	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Z	4	4	4	2
N_{refl}	2113	3098	3263	2724
R	0.062	0.049	0.059	0.074

In the four structures the conformation of the common phenoxybenzyl group differs significantly.

KIS GERJESZTÉSI ENERGIÁJÚ KONJUGÁLT POLIMEREK TERVEZÉSE

SURJÁN PÉTER

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémia Laboratórium és
Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Intézet, Kvantumelméleti Kutatócsoport)

A kis gerjesztési energiájú, azaz kicsiny tiltott sávszélességgel rendelkező konjugált polimerek keresése jelenleg az érdeklődés középpontjában áll, mert ezeknek az anyagoknak szokatlan, érdekes optikai és elektromos tulajdonságai vannak. Az ilyen rendszerek prototípusa a polién, $(CH)_x$, régi s a fizikai szakirodalomban ma is elterjedt nevén poliacetilén. Ennek gerjesztési energiája 1,5 eV körül van. A jelen munkában olyan polimerek tervezéséről számolok be, amelyek tiltott sávszélessége ennél lényegesen kisebb. A ma ismert legkisebb gerjesztési energiájú konjugált polimer, amit elő is állítottak, a poli-izo-thianaftén, 1,0 eV tiltott sávszélességgel.

A tervezés fő iránytűje az a felismerés, hogy számos anyag esetében a szomszédos kötések hosszának különbsége, az ún. alternálás, közvetlen összefüggésben van a gerjesztési energiával: minél kisebb az alternálás, annál kisebb a gap. Az ideális fém határesetében a gap eltűnik. Természetes ötletnek tűnik, hogy kémiai módszerek segítségével csökkentsük a kötéshosszak alternálását, azaz növeljük a konjugációt. Ez megvalósítható a láncokba épített heteroatomok, gyűrűk, ill. kondenzált gyűrűk segítségével /1, 2/. A gyűrűs vegyületek esetében különleges szerep jut az ún. aromás és kinoidális kapcsolódási sémák versenyeztetésének, hiszen az egyik a hosszú egyes kötéseket, a másik a rövid kettős kötéseket preferálja.

Ezen meggondolásokból kiindulva javasoltuk az ellentétes elektronegativitású anyagokkal felváltva szennyezés kipróbálását, valamint egy új anyag szintetizálását, amely felváltva tiofén és naftotiofén monomereket tartalmazna egy lineáris lánc mentén. Ez utóbbi polimer gerjesztési energiája számításaink szerint 0,5 eV körül adódna.

/1/ P. R. Surján, Solid State Communications 77875 (1991).
/2/ J. Kürti, P. R. Surján and M. Kertész, J. Am. Chem. Soc. 1139865 (1991).

DESIGN OF SMALL BAND GAP POLYMERS

At present, there is a continuous effort in searching conjugated polymers with low excitation energy, i.e., small band gap. This search is motivated by the unusual and interesting optical and electronic properties of these materials. The prototype of such systems is polyacetylene, $(CH)_x$ having an excitation energy of 1.5 eV. The present study reports for the construction of polymers having significantly smaller excitation energies. Among conjugated polymers already synthesized, poly-iso-thianaphtene, PITN, shows the smallest gap of 1.0 eV.

The guideline of the band structure design is the observation that the differences between lengths of neighboring bonds, called alternation, is in a close relationship with the gap. Namely, the smaller is the alternation, the smaller is the gap. In the limit of an ideal metal, the gap diminishes. It appears to be a straightforward idea to make the alternation smaller by chemical means, increasing the conjugation along the polymer backbone. This can be achieved by heteroatoms, rings, or fused rings /1, 2/ built into the chains. In the case of rings, it is very useful to consider the competition of aromatic and quinoidal structures, as the former prefers long single bonds while the latter leads to short double bonds between unit cells.

On this basis it has been proposed to build impurities with alternating electronegativities (tetramerization) into the chains, as well as to synthesize a new material which contains one thiophene and one naphto-thiophene ring in its unit cell. This latter polymer will have an excitation energy as low as 0.5 eV according to our calculations.

/1/ P. R. Surján, Solid State Communications 77875 (1991).
/2/ J. Kürti, P. R. Surján and M. Kertész, J. Am. Chem. Soc. 1139865 (1991).

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai kiadó és Nyomda Vállalat végezte
Felelős vezető: Zöld Ferenc
Budapest, 1993. - Nyomdai táskaszám: 21108
Felelős szerkesztő: Csákvári Béla
Műszaki szerkesztő: Sándor István
Megjelent: 16,1 (A/5) ív terjedelemben
HU ISSN 0022--9814

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

CONTENTS

Lectures held on the session of the Working Party of Matter and Molecular Structure; 23—24 May, 1991 (VIth Conference on the Research of the Structure of Matter)

Kálmán, A., Argay, Gy.: Account on the molecular associations formed in the crystals of organic compounds with special attention to the isostructural formations 129
Böcskei, Zs.: Atomic structure study of proteins by X-ray diffraction 191
Pócsik, I.: A cluster model of amorphous structure 225
Kubinyi, M.: Normal coordinate analysis of phenol and hydroquinone by CNDO force method 239
Sztraka, L.: Assignment problems of high resolution $n = 1 \leftarrow 0$ inversion transitions of methylamine 247
Burger, K., Vértes, A., Mehner H., Nemes Vetéssy Zs., Dékány I., Homonnay, Z.: The study of the Mössbauer effect in solid microemulsions 261
Hargittai, M., Hargittai, I., Kolonits, M., Knausz, D.: Molecular shape of alkaline earth dihalides 271
Párkányi, L., Hencsei, P., Nyulászi, L., Baryshok, V. P.: Triethanol ammonium bromide — the precursor of the silatraue skeleton 279
Sohár, P., Szabó, J., Stájer, G., Bernáth, G.: Stereo-strukture elucidation of polycyeles by NMR-investigations 283
Riva di Sanseverino, L., Schenk, J.: Stepwise preparative agenda for organizing scientific meetings 289

Lecture presentations in shortened form

Hargittai, I.: Experimental and computed molecular geometries 299
Rozsondai, B., Gromov, A. V., Hargittai, I.: Molecular structure of bis(trimethylsilyl)-acetylene 301
Schulz, Gy., Subbotina, N. Y., Hargittai, I.: The determination of the molecular structure of cis-$Pd(PMe_3)Cl_2$ by electron diffraction method 303
Csákvári, É., Vajda, T., Hargittai, I.: Structural consequencies of ortho-substitution in benzene derivatives 305
Simon, K., Bertók, B.: X-ray diffraction studies of permethrin type insecticid 307
Surján, P.: Design of small band gap polymers 309

Ára: 150,—Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1991 május 23—24-i ülésének előadásai

Kálmán A., Argay Gy.: Értekezés a szerves vegyületek kristályaiban kialakuló molekulatársulásokról, különös tekintettel az izostrukturalitásra 129
Böcskei Zs.: Fehérjemolekulák atomi szerkezetének vizsgálata röntgendiffrakcióval 191
Pócsik I.: Az amorf anyagok szerkezetének klaszter-modellje 225
Kubinyi M.: A fenol és a hidrokinon normálkoordináta analízise CNDO-erőállandókkal .. 239
Sztraka L.: A metil-amin nagyfelbontású n = 1 ← 0 inverziós átmeneteinek hozzárendelési problémái 247
Burger, K., Vértes A., Mehner, H., Nemesné Vetéssy Zs., Dékány I., Homonnay Z.: A Mössbauer-effektus vizsgálata szilárd mikroemulziókban 261
Hargittai M., Hargittai I., Kolonits M., Knausz D.: Alkáliföldfém-halogenidek alakja 271
Párkányi L., Hencsei P., Nyulászi L., Baryshok, V. P.: Trietanol-ammónium-bromid — A szilatránváz prekurzora 279
Sohár, P., Szabó, J., Stájer, G., Bernáth, G.: Policiklusok térszerkezet-felderítése NMR vizsgálatokkal 283
Riva di Sanseverino, L., Schenk, H.: Tudományos összejövetelek szervezésének lépcsőzetes előkészítési naptára 289

Előadások ismertetése rövidített formában 299

Hargittai I.: Kísérleti és számított geometriák 299
Rozsondai B., Gromov, A. Y., Hargittai I.: A bisz(trimetil-szilil)-acetilén molekulaszerkezete 301
Schultz Gy., Subbotina, N. Y., Hargittai I.: A cisz-$Pd(PMe_3)_2Cl_2$ molekula szerkezetének meghatározása elektrondiffrakciós módszerrel 303
Csákvári É., Vajda T.-né, Hargittai I.: Az orto-szubsztitúció geometriai következményei 305
Simon K., Bertók B.: Röntgendiffrakciós vizsgálatok a permetrin növényvédőszer témakörben 307
Surján P.: Kis gerjesztési energiájú konjugált polimerek tervezése 309