

Tisztelt Olvasóink!

Immár napvilágot látott a megújult *Magyar Kémiai Folyóirat* harmadik, a kezdettől számítva 112. évfolyama. Az előző két évfolyammal kapcsolatos tapasztalatokat felmérve a Magyar Kémikusok Egyesülete 2006. évi közgyűlése döntött a lap további fenntartásáról, illetve támogatásról. A közgyűlés és az Egyesület elnöksége úgy ítélte meg, hogy az új szerkesztőbizottság lényegében megvalósította terveit, a lap továbbra is életképesnek bizonyult és így fennmaradhat a *Magyar Kémiai Folyóirat* képviselte hagyomány.

A megjelentetés összes költségeinek fedezetét továbbra is sikerült előteremteni és ez a jövőre nézve is biztosítottnak látszik: a folyóirat ezután sem fogja növelni a Magyar Kémikusok Egyesületének anyagi terheit. A lap tehát jelenleg „önfenntartó” hála az előfizetőknek, a *Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya* és a *Teva Magyarország Rt.* folyamatos és jelentős támogatásának. Köszönet érte!

A Szerkesztőbizottság elgondolásaival összhangban a negyedévente megjelenő számok anyagát összefoglaló közlemények, az MTA különböző fórumain elhangzott előadások összefoglalói, s csak jóval kisebb részben eredeti közlemények teszik ki. Utóbbiak megfelelő szakmai színvonalára a Szerkesztőség nagy figyelmet fordít és csak eredeti, új tudományos eredményeket is tartalmazó kéziratok közzétételét engedi meg. Idegen nyelven már megjelent dolgozatok magyar fordítását továbbra sem vállaljuk. Mindhárom „új” évfolyamban megjelent egy-egy tematikus szám, illetve helyet kaptak az MTA közgyűléseihez kapcsolódó tudományos ülések előadásainak összefoglalói. A 109-110. kötet 4. száma geokémiai, a 111/4 füzet gyógyszerkémiai, a 112/4 szám pedig molekula-, legnagyobb részt infravörös spektroszkópiai témájú közleményeket tartalmaz. A 109-110. kötetben kaptak helyet a 2004. évi akadémiai közgyűlés NMR-tárgyú előadásai, a 111. kötetben a 2005., illetve 2006. évi közgyűlésekhez csatlakozva sorra került előadások szövege jelent meg, analitika témakörből a 111., és a „Kémia a fenntartható fejlődés szolgálatában” című ülés programjából a 112. kötetben.

Hála a tucatnyi „kettős előfizetőnek”, a lap ingyenes példányai eljutnak néhány határainkon kívül élő magyar anyanyelvű vegyész kollegához, illetve a szomszédos országokban működő intézményhez is. Köszönjük a „kettős előfizetőknek” önzetlen segítőkészségüket, amellyel egyúttal a *Magyar Kémiai Folyóirat* további megjelenéséhez is hozzájárulnak és továbbra is számítunk segítségükre.

A Szerkesztőbizottság köszöni a kéziratok bírálatát a lektoroknak. Fáradságos, hozzáértő és gyakran hálátlan munkájukkal biztosítják legfőbb célunk elérését, a lap szakmai színvonalának megőrzését, illetve reményeink szerint folyamatos emelését is.

A 112. kötet lektorai:

Antus Sándor, Bakó Imre, Bernáth Gábor, Billes Ferenc, Czvikovszky Tibor, Deák György, Dékány Imre, Gelencsér András, Gilányi Tibor, Guzzi László, Hajós György, Horvai György, Horváth Attila, Huszthy Péter, Inczedy János, Kálai Tamás, Keresztúri Gábor, Kiss Éva, Kollár László, Kürti Jenő, Mink János, Poppe László, Rockenbauer Antal, Sipos Pál, Solyom Sándor, Szalay Péter, Tarcazy György

Végül a Szerkesztőbizottság nevében megköszönöm szerzőink, előfizetőink és olvasóink bizalmát, erkölcsi és anyagi támogatását. Bizom benne, hogy a *Magyar Kémiai Folyóirat*, a magyar vegyésztársadalom e nagy tradíciójú tudományos orgánuma továbbra is betöltheti hivatását, szolgálhatja a magyarországi kémiai tudományt, a magyar kémikusokat.

Sohár Pál főszerkesztő

In memoriam Nyiredy Szabolcs



Nyiredy Szabolcs

1950-2006

Súlyos veszteség érte a magyar vegyész és gyógyszerész társadalmat. Türelemmel és bizakodással viselt hosszú és súlyos betegség után fiatalon, 56 éves korában elhunyt Nyiredy Szabolcs, a Gyógynövény Kutató Intézet elnök-igazgatója, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagja.

Személyében olyan tudós és tudományos szervező távozott közülünk, aki rendkívül széles területen alkotott maradandót. Gyógyszerész diplomájával saját köreiben legmagasabbra jutott, hiszen a Magyar Gyógyszerészeti Társaság főtitkára, majd az éppen az ő kezdeményezésére végrehajtott névváltozás után a Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság elnöke volt. A névváltozás nem volt merő formalitás: vezetése alatt a Társaság soha nem látott színvonalat ért el a tudomány, tudományos szervezés, nemzetközi kapcsolatok és továbbképzés területein.

Akárcsak példaképe, az ugyancsak gyógyszerész végzettségű Schulek Elemér, aki az MTA Kémiai Tudományok Osztályának első elnöke volt, Nyiredy Szabolcs is nagy tekintélyt vívott ki magának a vegyész társadalomban. Ennek köszönhető, hogy az MTA Kémiai Tudományok Osztálya 2004-ben levelező tagjává választotta. Ennek az eseménynek nem csak az ő személyes tudományos pályafutása és a magyar gyógyszerésztudomány akadémiai reprezentációja szempontjából volt nagy jelentősége, de pozitív fejlemény volt a Kémiai Tudományok Osztálya számára is, amelynek bázisa a Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság akkori főtitkárának tagjai közé választásával jelentősen kiszélesedett.

Az általa 10 évvel ezelőtt alapított Magyar Elvlasztástudományi Társaság rövid idő alatt nagy tekintélyt vívott ki magának a hazai és nemzetközi tudományos életben. A Társaság elnökeként kezdeményezője és fő szervezője volt két nagyszerű hazai, nemzetközi konferencia-sorozatnak (Balaton Symposium on High-Performance Separation Methods 1995, 1997, 1999, 2001, 2003, 2005; Planar Chromatography 1998, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005). Ezek a sorozatok a szakterület legfontosabb nemzetközi rendezvényeivé közé kerültek; előadók között üdvözölhettük a legnagyobb nemzetközi szaktekintélyeket. Az általa rendezett konferenciákra a magas szakmai színvonal mellett a pontos, elegáns rendezés és a kitűnő hangulat volt jellemző.

Tudományos pályáján az első eredményeket a Semmelweis Egyetem Gyógynövény- és Drogismereti Intézetének tanársegédjeként majd adjunktusaként a gyógynövény-kutatás területén érte el. Ezt a vonalat szélesítette ki 8 éves svájci tevékenysége során a Swiss Federal Institute of Technology (ETH, Zürich), tudományos ösztöndíjasaként, majd egyetemi docenseként. Innen hazatérve lett 1990-ben a Gyógynövény Kutató Intézet (GyNKI) igazgatója majd 1991-ben elnök-igazgatója. Az általa vezetett intézet éppen abban az időben erősödött meg és lett a hazai gyógynövény- és analitikai kutatás meghatározóan fontos műhelye, amikor a hazai kutatóintézetek sorra szűntek meg. Az ezen a területen végzett sokrétű munka és az elért fontos eredmények közül kiemelést érdemel gyógynövényfajták bevezetése és standardizálása, ami hivatalos állami elismerést eredményezett, valamint a mák nemesítési eredmények, amelyek jelentős gazdasági eredményt hoztak morfin alkaloidok ipari méretű kinyerése területén.

Tudományos munkásságának fő területe azonban az analitikai kémia, ezen belül elsősorban a kromatográfia. Ez is a gyógynövény-kutatás igényeinek kielégítéséből indult ki, de a későbbiekben ennél sokkal szélesebb alapokra helyeződött. Az általa kifejlesztett „PRIZMA” folyadék-kromatográfias optimalizálási rendszert széles körben alkalmazzák; minden jelentősebb folyadék-kromatográfias monográfia ismerteti. Ezután érdeklődése egyre inkább a planáris kromatográfia irányába fordult. Különösen a kényszeráramlásos planáris kromatográfia (rotációs planáris kromatográfia, on-line analitikai HPTLC, preparatív OPLC) területén ért el jelentős eredményeket. Aktívan bekapcsolódott a világszerte magyar területnek elismert túlnyomásos réteg-kromatográfia (OPLC) második generációs, kereskedelmi forgalomba hozott készülékének kifejlesztésébe és gyakorlati alkalmazási területeinek kiszélesítésébe. Ez is jelzi, hogy tudósi profiljához szorosan hozzátartozott a magas szintű tudomány és a gyakorlat szoros kapcsolata. Széleskörű tudományos publikációs tevékenységén túlmenően 13, túlnyomó

részben megvalósult szabadalomnak is tulajdonosa. Ezek közül az analitikai és preparatív elválasztásra is alkalmas Rotachrom®, ExtraChrom® és ChromaJet DS 20 berendezések a gyakorlatban is kitűnően beváltak. Szabadalmi segítségével megvalósítható gyógynövény-extraktumok komponenseinek folyadék-folyadék- valamint szilárd-folyadék-kromatográfiás elválasztása.

Nyiredy Szabolcs publikációs tevékenysége is kiemelkedő volt. 5 könyve közül külön figyelmet érdemel az általa részben írt, részben szerkesztett, a Springer Kiadónál 2001-ben megjelent „Planar Chromatography – A Retrospective View for the Third Millennium” c. könyve, amiben a szakterület legjobb nemzetközi szakértőit nyerte meg közreműködőnek. A vezető kiadóknál megjelent 22 könyvfejezetének megírására viszont a kromatográfiás szakterület legnagyobb szaktekintélyei kérték fel. Rendszeresen kapott meghívást plenáris és „keynote” előadások tartására az analitikai/kromatográfiás valamint gyógyszerészeti/gyógynövény témakörű konferenciákon.

Igen eredményes volt folyóirat szerkesztői tevékenysége is. Főszerkesztője volt a Journal of Planar Chromatography,

szerkesztőbizottsági tagja pedig a Chromatographia, Acta Chromatographica, Planta Medica, Acta Universitatis Cibaiensis, Annales Pharmacia, Acta Pharmaceutica Hungarica, Gyógyszerészet folyóiratoknak.

Nyiredy Szabolcs a Semmelweis Egyetem c. egyetemi tanáraként (1991) és az ELTE egyetemi magántanáraként rendszeresen oktatott egyetemeken. Vendégprofesszorként oktatott egyebek között Helsinki, Innsbruck, Moszkva, Saarbrücken, Tartu, Tübingen egyetemein. Külföldi elismertségét mutatja, hogy a Central European Group for Separation Science elnöke, az International Society for Planar Separation főtitkára, az European Society for Separation Sciences elnökségi tagja és az European Federation for Pharmaceutical Societies vezetőségi tagja volt.

Nyiredy Szabolcs halálával a magyar és nemzetközi kémikus és gyógyszerész társadalom pályája csúcspontján álló, kiemelkedő személyisége távozott közülünk. Emlékét kegyelettel megőrizzük.

Görög Sándor

Észteresítési reakciók nyomonkövetése in situ Fourier-transzformációs IR spektroszkópiával

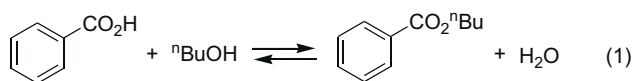
KEGLEVICH György,^{a,*} CSONTOS István,^a NOVÁK Tibor,^b MUCSI Zoltán,^a
MAROSI György^a és GREINER István^c

^aBudapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémiai Technológia Tanszék, 1521 Budapest

^bMTA-BME Szerves Kémiai Technológia Tanszéki Kutatócsoport, 1521 Budapest

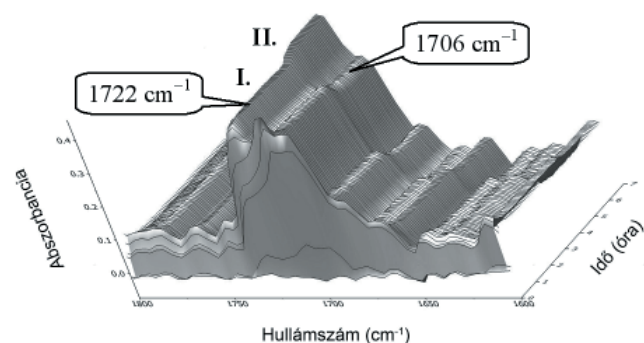
Napjainkban az IR- és Raman spektroszkópia reneszánszát éli. Az in situ Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát (FTIR-t) egyre szélesebb körben alkalmazzák szerves kémiai reakciók vizsgálatára.¹⁻⁵ A módszer lényege, hogy egy arra alkalmas, csillapított totálreflexió (ATR) elven működő DiCompTM gyémánt mérőfejjel tetszőleges reakcióelegyekben az idő függvényében rögzíti a komponensek együttesen jelentkező IR spektrumát.^{1,2} Ezáltal lehetővé válik a reakciók nyomonkövetése, vagyis a kiindulási anyag(ok) és a termék(ek) koncentrációváltozásának követése és ezáltal formalkinetika meghatározása,^{3,4} az esetlegesen fellépő intermedierek megfigyelése és a reakciók optimális körülményeinek meghatározása.^{4,5} Ily módon az in situ FTIR technikának zöldkémiai szempontból is jelentősége van. Homogén és heterogén, korrozív és erozív reakcióelegyek egyaránt vizsgálhatók, mindez széles hőmérséklet-tartományban (–80 – 250 °C), akár nyomás alatt is. Tudomásunk szerint hazánkban jelenleg három, in situ Fourier-transzformációs IR spektrométer (pl. a Mettler-Toledo által forgalmazott ReactIR) található, így a Chinoin Gyógyszergyárban, az ELTE Kémiai Technológia Tanszékén és a BME Szerves Kémiai Technológia Tanszékén, amely tipikusan számítógéppel vezérelt intelligens reaktorhoz (pl. a Mettler-Toledo Labmax készüléke) kapcsolható. Agyógyszer-, finomkémiai- és műanyagiparban világszerte terjed az in situ FTIR reakciók követésében és optimalizálásában való rutinszerű alkalmazása. Az eddig leginkább tanulmányozott reakciók különféle acilezéseket, fémorganikus átalakításokat, polimerizációkat és polikondenzációkat ölelnek fel.

Jelen közleményben a benzoésav és a ftálsavanhidrid butilalkohollal megvalósított savkatalizált észteresítését tanulmányoztuk ReactIRTM 1000 műszerrel, ami egy bemerülő DiCompTM gyémánt mérőfejjel volt ellátva. Vizsgáltuk a reakciók lejátszódását, követhetőségét és meghatároztuk a végpontot. Egyrészt egyensúlyi elegyeket, másrészt az egyensúly eltolásával teljessé tett reakcióelegyeket képeztünk. Először a benzoésav észterrel alakítása szolgált modellreakcióként (1).



Összemértük a komponenseket (74 ml (0,81 mól) butanolhoz adtunk 26,5 g (0,22 mól) benzoésavat, majd 2 ml cc. kénsavat); ezt követően 15 perc kevertetés után további 20 perc alatt a forráspontig (~125 °C) emeltük a hőmérsékletet. Az első kísérlet esetén (1. ábra) az egyensúlyi állapot elérése céljából 4 órán át forraltuk az elegyet, majd csak ezután tettük fel a lombikra a vízleválasztó feltétet. A szükséges

mennyiségű víz (4,0 ml) 3 óra után távozott el az elegyből. A második kísérlet esetében kezdetétől fogva biztosítottuk a víz azeotropkénti kidesztillálását. Ez esetben 4 óra volt a reakcióidő.



1. Ábra. A benzoésav és butanol két szakaszban (I és II) megvalósított észteresítési reakciójának követése FTIR spektroszkópiával

Az észteresítés követésére a benzoésav karboxilcsoportjának és a butil benzoát C=O-csoportja vegyértékrezgésének 1706 ill. 1722 cm⁻¹-nél jelentkező elnyelése a legalkalmasabb. Jól látható az 1. ábrán az előbbi elnyelés intenzitásának csökkenése, míg az utóbbi növekedése. Az 1706 cm⁻¹-nél jelentkező benzoésav-elnyelés azért nem csökkenhet meredekebben, illetve tovább, mert a sáv a butilészter 1722 cm⁻¹-nél jelentkező, egyre intenzívebbé és szélesebbé váló sávjára szuperponálódik. Töréspontként érzékelhető az intenzitások ugrásszerű megváltozása az egyensúlyi állapot desztillációval való eltolásának megkezdésekor (1. ábra I és II szakaszok).

Azzal a feltételezéssel élve, hogy a benzoésav és a butilészter C=O-vegyértékrezgési sávjának abszorpciós koefficiense azonos és figyelembe véve, hogy a butanolt feleslegben alkalmaztuk, a következő közelítő egyensúlyi állandót (K-t) határoztuk meg (1) reakcióra.

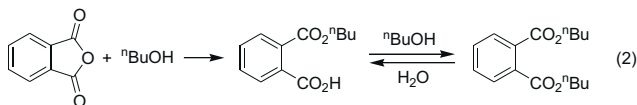
$$K = \frac{(A_{CO_2Bu}^\infty)^2}{(A_{CO_2H}^\infty) \cdot (C \cdot A_{CO_2H}^0 - A_{CO_2Bu}^\infty)} = 1,77$$

ahol A a különböző komponensek abszorbiációja,
∞ az egyensúlyi állapot, 0 a kezdeti állapot,
C a kezdeti alkohol-karbonsav mólarány

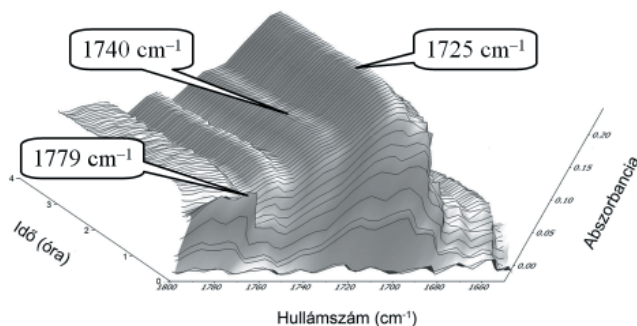
Az egyensúlyi abszorbiációkat az állapotfelületből dekonvolúció (azaz a reakciókomponensek spektrumainak szétválasztását megvalósító matematikai művelet) után nyerhető abszorbiáció-idő diagramból olvastuk ki. A

kezdeti sav-abszorbanciát megfelelő koncentrációjú, de kénsav-katalizátort nem tartalmazó benzoészter-butanol elegy segítségével határoztuk meg 120 °C-on.

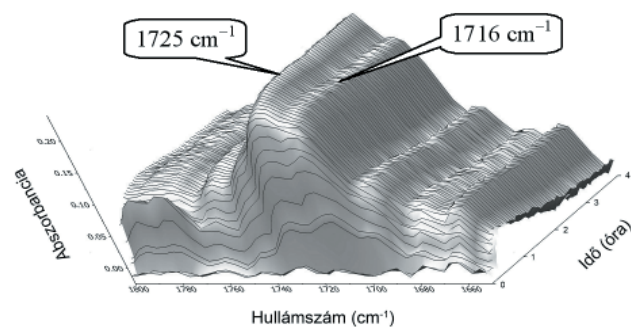
A következőkben a ftálsavanhidrid \rightarrow dibutilftalát átalakítását tanulmányoztuk. A gyakorlati szempontból is fontos reakció első lépése egy addíció, míg a második lépés egy egyensúlyi észteresítés (2).



A komponenseket (123 ml (1,35 mól) butanol + 10 g (0,068 mól) ftálsavanhidrid) ez esetben katalizátor nélkül mértük össze. Amint látható, a butanol ez esetben 20-szoros mennyiségben mértük be, tehát viszonylag híg oldatban dolgoztunk. A fűtést úgy végeztük, hogy a 43. percben kezdődött meg a forrás. A vízleválasztó Marcusszon-feltét kezdettől fogva működésben volt, amiben 4 óra reakcióidő után 1,2 ml víz gyűlt össze. Az állapotfelület jellegzetes szegmensének két különböző nézetét a 2A. és 2B. ábrákon láthatjuk.



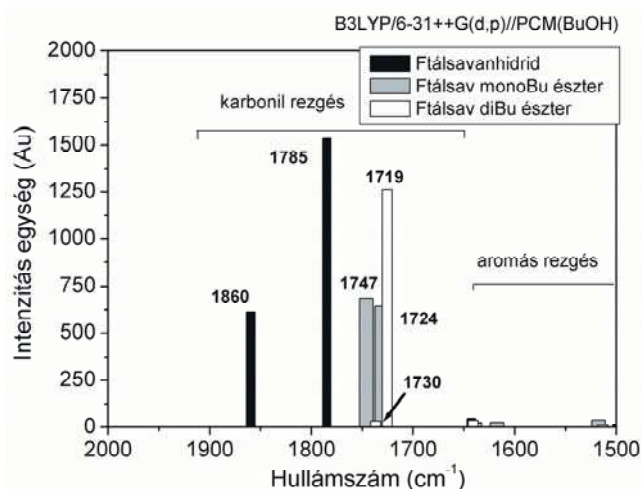
2A. Ábra. A ftálsavanhidrid és butanol egy lépésben megvalósított észteresítési reakciójának követése FTIR spektroszkópiával – baloldali nézet



2B. Ábra. A ftálsavanhidrid és butanol egy lépésben megvalósított észteresítési reakciójának követése FTIR spektroszkópiával – jobboldali nézet

A kiindulási butanol és anhidrid, valamint diészter IR spektrumát természetesen külön is felvettük, az utóbbiakét butanol közegben. Az előbbieken kívül, annak előállítását után,⁶ még a ftálsav-észter intermedier IR spektrumát is regisztráltuk. A reakcióelegy állapotfelületeit tanulmányozva figyelemreméltó, hogy a kezdetben 1779 és 1860 cm^{-1} -nél jelentkező anhidrid C=O-elnyelések viszonylag gyorsan eltűnnek, míg 1725 cm^{-1} -nél a diészter C=O-jele fokozatosan intenzifikálódik (2A. ábra). Két további elnyelés 1740

ill. 1716 cm^{-1} -nél (2A. ill. 2B. ábrák) a ftálsav-félészter intermedierhez tartozhat, amelyek abszorbanciája a reakció előrehaladtával valószínűleg azért nem csökkenhet, mert a dibutilftalát 1725 cm^{-1} -nél jelentkező intenzívebb, ráadásul egyre növekvő és szélesedő sávja oldalára szuperponálódnak. A Gaussian 03W programmal⁷ végzett, megbízható B3LYP/6-31++G(d,p)//PCM⁹ (Polarizable Continuum Model) (BuOH) számítások azt jósolták, hogy a ftálsavanhidrid nem korrigált C=O-elnyelése 1785 cm^{-1} -nél, a diészteré 1719 cm^{-1} -nél, míg az intermedieré 1747 és 1724 cm^{-1} -nél várható. A számítások szerint ez utóbbi elnyelések közel fele olyan intenzitásúak mint a diészter C=O-elnyelése, már csak ezert sem tudnak önállóan „érvényesülni”. A ftálsavanhidrid, az intermedier és a diészter 1:1:1 arányú keverékének számított IR spektrumrészletét a 3. ábrán láthatjuk.

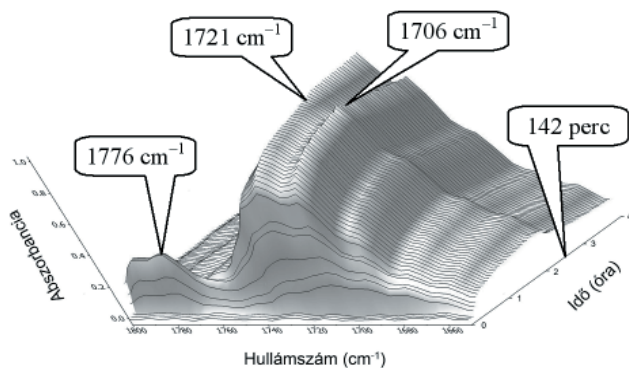


3. Ábra. A ftálsav észteresítés komponenseinek számított IR spektruma (Au: Atomic unit)

A következőkben – abban bízva, hogy az egyensúlyi elegyben talán jobban kivehetők a ftálsav-félészter jelei – egy olyan kísérletet is végeztünk, hogy 4 órán át a víz kidesztillálása nélkül forraltuk a reakcióelegyet és csak ezután töltük el az egyensúlyt azeotrop desztillációval. Ez esetben sem emelkedtek ki azonban jobban és mentek át csökkenőbe az intermedier sávjai.

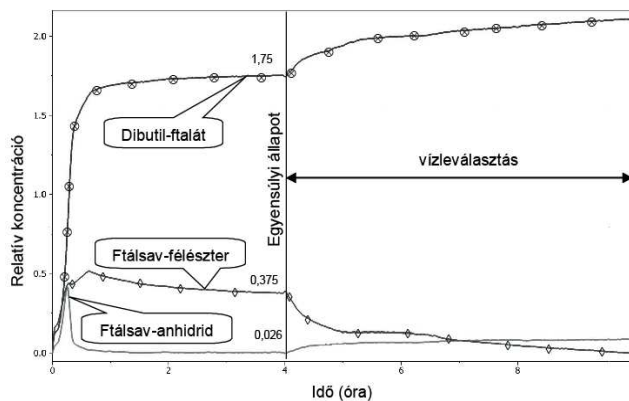
Mivel töményebb oldatban általában markánsabban jelentkeznek a komponensek IR elnyelései, a ftálsavanhidrid észteresítését számított butanolmennyiség (50 g (0,34 mól) butanol) mellett is elvégeztük, amikor is a vízleválasztó feltétet 2 óra elteltével tettük fel (4. ábra). Az észteresítés teljessé válása 5 órát igényelt, ami után 6,1 ml víz gyűlt össze. Meg kell jegyezni, hogy a reakcióelegy kb. 1 óra elteltével kezdett homogénné válni.

Amint az ábrán látható 1706 cm^{-1} -nél jól azonosítható egy időben csökkenő IR-elnyelés, ami a ftálsav-észter intermedierhez tartozhat. A másik jellemző C=O-sávot azonban nem tudtuk beazonosítani, amit feltehetőleg az 1720 cm^{-1} -nél jelentkező intenzívebb elnyelés nyom el. Megállapítható tehát, hogy a koncentrációviszonyok helyes megválasztása lehetővé tette, hogy egy kisebb intenzitású, időben csökkenő elnyelést megbízhatóbban azonosítsunk. Az észteresítést 3,1:1 butanol-ftálsavanhidrid mólarány mellett is elvégeztük, amikor is 4 órát hagytunk az egyensúly



4. Ábra. A ftálsavanhidrid és butanol 1:2 mólaránya mellett megvalósított észterezés követése FTIR spektroszkópiával

beállítására. Azt tapasztaltuk, hogy ebben az esetben is jelentkezett 1706 cm^{-1} -nél az intermedier sávja, viszont a csökkenés – az 1721 cm^{-1} -nél jelentkező intenzívebb és növekvő elnyelésre való szuperponálás miatt – kisebb mértékű volt az idő előrehaladtával. Ebben az esetben is elvégeztük az állapotfelület dekonvolúcióját és az ennek eredményeképpen kapott abszorbancia–idő diagramot az 5. ábrán mutatjuk be. Jól látható, hogy a ftálsavanhidrid fél órán belül eltűnik a reakcióelegyből, viszont az intermedier ftálsav-félesztér koncentrációja 40 perc körül éri el a maximumot. A víz kidesztillálásának kezdetét töréspontok jelzik.



5. Ábra. A ftálsavanhidrid–butanol észterezési reakció komponenseinek abszorbancia–idő diagramja

Végezetül arra voltunk kíváncsiak, hogy a sav-katalizátor mennyire gyorsítja meg a kétlépéses észterezést. Ezért a 2. ábrán bemutatott reakcióhoz hasonló kísérletet végeztünk, de 10% (1,2 g) p-toluolszulfonsavat is bemértünk. Azt tapasztaltuk, hogy katalizátor jelenlétében valamivel gyorsabban játszódott le az észterezés, mint annak távollétében (1,5 vs 2 óra reakcióidő), tehát az alkalmazott katalizátornak az adott esetben mérsékelte a gyorsító hatása.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik a GVOP-3.2.2.-2004-07-0006/3.1. és a GVOP KMA 0346/04 sz. támogatásokat. N.T. háliját fejezi ki a Bolyai ösztöndíjért.

Hivatkozások

- Jenkins, F. A.; White, H. E. *Fundamentals of Optics*, McGraw–Hill, New York, **1976**, 4th Ed.
- Sheridan, R.; Rein, A. *Research & Development* **1991**, *33*, 100.
- Pintar, A.; Batista, J.; Levec, J. *The Analyst* **2002**, *127*, 1535.
- Rein, A. *SPIE – Optically Based Methods for Process Analysis*, Vol. 1681, **1992**, p. 49.
- Ende, D. J.; Preigh, M. J. *Current Opinion in Drug Discovery & Development*, **2000**, *3*, 699.
- Leung, M.; Fréchet, J. M. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1993**, 2329.
- Frisch M. J., at al. *Gaussian 03 6.0*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- Beke A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Foresman, J. B.; Keith, T. A.; Wiberg, K. B.; Snoonian, J.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098.

Monitoring of esterifications by in situ Fourier transformation spectroscopy

In situ Fourier transform spectroscopy is an up to date method of monitoring a wide variety of organic chemical reactions, such as acylations, metal organic transformations, polymerizations and polycondensations. The time dependent IR spectra are useful as show the concentration profile of the components allowing to establish formal kinetics and optimization of the reaction monitored. It is also possible to point out intermediates from the mixture. The esterification of benzoic acid and phthalic acid anhydride with butanol served as model reactions to be investigated by a ReactIR 1000 spectrometer on the basis of the corresponding C=O-absorptions. The second model is a two-step reaction including addition of the alcohol followed by a direct esterification. Equilibrium step of the esterifications was shifted by azeotropic distillation of the water formed. The direct esterification of benzoic acid with butanol was characterized by a formal equilibrium constant (K). The phthalic ester-acid intermediate of the two-step phthalic acid anhydride esterification revealing absorptions at 1716 and 1740 cm^{-1} could be pointed out reliably from relatively concentrated reaction mixtures. IR absorptions of the components were predicted by quantum chemical B3LYP/6-31++G(d,p)/PCM calculations. According to the absorbance–time diagram obtained after deconvolution (that is the separation of the overlapping absorption bands of the reaction components), the phthalic acid anhydride disappeared after 30 minutes, while the concentration of the phthalic ester-acid intermediate was maximum at 40 minutes in the experiment aiming at the production of an equilibrium mixture. The theory and practise were in quite good agreement. Using 10% of p-toluene-sulfonic acid as the catalyst, the reaction time became moderately shorter.

Kiroptikai spektroszkópiai kutatások az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén 1992-2006

HOLLÓSI Miklós,* MAJER Zsuzsanna és VASS Elemér

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék, Kiroptikai Szerkezetvizsgáló Laboratórium, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország.

1. Bevezetés

Az ELTE Kiroptikai Spektroszkópiai Laboratóriumát, a mai Kiroptikai Szerkezetvizsgáló Laboratórium (KSzL) elődjét a néhai Kajtár Márton alapította a múlt század 60-as éveinek közepén. A KSzL működését egy Zeiss gyártmányú optikai rotációs diszperzió (ORD) mérésre alkalmas spektropolariméterrel kezdte meg. Az első cirkuláris dikroizmus (CD) spektrométer (Jobin-Yvon Mark III dikrográf) üzembehelyezésére a hetvenes évek elején került sor. A laboratórium széleskörű nemzetközi és hazai együttműködés keretében a legkülönbözőbb királis molekulák kirottikai tulajdonságait és konformációját vizsgálta. A KSzL teljes publikációs tevékenysége 1965-2001 között megismerhető Kucsman Árpád „Hetvenéves az ELTE Szerves Kémiai Tanszéke (1934-2003)” című munkájának részletes publikációjegyzékéből. (A könyv az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén korlátozott számban rendelkezésre áll.) Kajtár Márton érdeklődése a királis szerves komplexek kirottikai tulajdonságainak jellemzésétől a fehérjék és nukleinsavak konformációanalíziséig terjedt. Alig van az országban olyan kutatóhely, amelynek munkatársaival ne dolgozott volna együtt, akinek bonni laboratóriumában hosszabb-rövidebb időre többször is megfordult, majd később bochumi laboratóriumában nemcsak ő, hanem munkatársai is (Majer Zsuzsa, Samu János).

Kajtár professzor 1991-ben bekövetkezett tragikus hirtelenséggű halála után a KSzL vezetését jelen publikáció első szerzője vette át. A Laboratórium továbbra is arra törekedett, hogy kielégítse a hazai CD spektroszkópiai igényeket a szintetikus és természetes szénvegyületek kutatása területén, de egyre inkább előtérbe került a peptidok és fehérjék kirottikai és konformációs jellemzése.

2. A KSzL működése 1992 után és a jelenlegi kutatások előzményei

Gráf Lászlóval (ELTE Biokémiai Tanszék) és másokkal együttműködve a 70-es évek közepétől dolgozunk az opiát peptidok, a β -endorfin és enkefalinok térszerkezetének feltérképezésén.¹ A ciklopeptidek, vagyis a gyűrűs peptidok szerkezetvizsgálata irányította figyelmünket a fehérjék kanyar (turn) szerkezeti elemeinek vizsgálata felé. A CD spektroszkópia mellett itt már Kálmán Alajossal (MTA KKKI) együttműködve röntgenkrisztallográfiát és elsősorban NMR spektroszkópiát alkalmaztunk, itt a néhai Radics Lajos (MTA KKKI) és Kövér Katalin (KLTE Szerves Kémiai Tanszék) voltak a partnereink.²⁻¹⁰

A 80-as évektől foglalkozunk antigén, T és B sejt építő peptidok vizsgálatával. Az első hazai vizsgálatokat

Rajnavölgyi Éva (ELTE Immunológiai Tanszék, jelenleg DE Immunológiai Intézet) kezdeményezte, később a munkába bekapcsolódott az ELTE Peptidkémiai Kutatócsoport részéről Hudecz Ferenc, Szegedről Penke Botond és Tóth Gábor (SZTE Orvosvegytani Intézet), valamint Laczkó Ilona (MTA SZBK, Biofizikai Intézet). A peptidok flexibilis szerkezetű molekulák, vizsgálatuk nem könnyű. Ezért fejlesztettük ki a CD spektroszkópia mellett a vibrációs (infravörös) spektroszkópiát is felhasználó CD/FT-IR módszert. A módszer kifejlesztésében a néhai Holly Sándor (MTA KKKI) volt segítségünkre. (Az 1992 után megjelent fontosabb közlemények hivatkozási számai az 1. és 2. táblázatban találhatók.)

Napjainkban a peptidmimetikumok térhódításának eredményeként a β -aminosavak peptid-konformációra gyakorolt hatását vizsgáljuk német együttműködés keretében (Norbert Sewald, Bielefeld-i Egyetem). Ciklopeptid modellekben a CD/FTIR módszer, valamint NMR alkalmazásával új típusú kanyarszerkezeteket írtunk le (pszeudo- β illetve $-\gamma$), amelyek megjelenését a β -aminosavak beépítése indukálta.

A CD/FT-IR módszert sikeresen alkalmaztuk az Alzheimer-kór (AK) szerkezeti biológiájával kapcsolatos kutatásainkban. A vizsgálatok 1985-ben kezdődtek a Wistar Institute (Philadelphia, USA) munkatársaival folytatott együttműködés keretében. Az AK lassan népbetegségnek számít, az egyik legrégebben ismert konformációs betegség. Normális funkciójú és szerkezetű fehérjék különböző okok miatt szokatlan szerkezetű aggregátumokat, plakkokat vagy fonadékot képeznek, amelyek elpusztítják a sejteket és szöveteket, legyenek azok neuronok vagy izületi szövetek.

Kutatásaink során eljutottunk a bioinorganikus kémia óriási kihívást jelentő területére. A különböző fémionok komplexképző tulajdonságait elég jól ismerjük. Nincs is baj addig, amíg a fémionhoz azonos ligandumok kapcsolódnak: a fémion ligandumtere és a ligandum együttesen meghatározzák a komplex szerkezetét. Más a helyzet két vagy több ligandum esetében, itt már több geometria lehetséges. Ezt igazolja aminosavak illetve aminosavszármazékok átmeneti fémekkel alkotott komplexek kirottikai vizsgálata, melyet Jadwiga Frelek professzorral (Lengyel Tudományos Akadémia) együttműködve végzünk. Még tovább bonyolódik a helyzet, ha a ligandum egy flexibilis oligopeptid, amely az aminosavszekvencia függvényében különböző ligandumok – idesorolva a peptidgerinc amidcsoportjait is – széles választékát nyújtja. Természetesen biológiai közegben

* Hollósi Miklós. Tel.: +36-1-372-2611 fax: +36-1-372-2620; e-mail: hollosi@chem.elte.hu.

1. Táblázat. Peptidek, peptidszármazékok és fehérjék kiroptikai spektroszkópiái és térszerkezeti jellemzése (1992-2006)

Kutatási témák	Válogatott közlemények
1992- Peptidek és fehérjék kanyar (turn) szerkezeti típusainak kiroptikai, FTIR és NMR spektroszkópiái, valamint krisztallográfiai jellemzése	11-16, 84
1992- Antigén, T és B sejt epitóp peptidek CD jellemzése	17, 18
1992- Peptidek és fehérjék CD spektrumának felbontása (konvex peremfeltételű analízis)	28
1992- Glikopeptidek, foszfopeptidek és peptidmimetikumok CD vizsgálata	24, 29-36, 53
1992- A CD/FTIR módszer kifejlesztése és alkalmazása	14, 84
1992- Az Alzheimer-kór szerkezeti biológiájában szerepet játszó peptidek CD/FTIR spektroszkópiái jellemzése	38-45, 81
1992- Micellák és liposzómák hatása a peptidek térszerkezetére	29, 39, 46
1992- Peptid-kation és fehérje-kation kölcsönhatások CD/FTIR spektroszkópiái vizsgálata	38, 40, 41, 43, 47-53
1991- A peptidkonformáció számítástechnikai módszerekkel történő vizsgálata	10, 12, 54
2001- Laktalbumin fehérje mutánsok térszerkezetének és a Ca-ion kötésének vizsgálata CD spektroszkópiával	52, 83, 85

2. Táblázat. Királis kis és közepes méretű molekulák CD spektroszkópiái jellemzése (1992-2006)

Kutatási témák	Válogatott közlemények
1992- Akirális kromofort tartalmazó királis molekulák	55-58
1992- Királis kromofort tartalmazó molekulák	59, 60
Alkaloidok, antibiotikumok	61-63
1997- Szupramolekuláris (koronaéter stb.) komplexek kiroptikai spektroszkópiája	64-70
Egyéb királis vegyületek CD spektroszkópiái jellemzése	71-73
Enantiomerkeverékek HPLC kromatográfiás szétválasztása királis töltetű oszlopon on-line CD detektálás mellett	74-76
Kriokémiai vizsgálatok	77
2003- VCD vizsgálatok	78-80

mindig jelen van nagyszámú vízmolekula, szerves ion, valamint kisméretű szerves molekula is. Mindez a prebiogén és biogén evolúció során nagyfokú specifitással rendelkező fémionkötőhelyek kialakulásához vezetett.

Spektroszkópiái vizsgálatainkat kiterjesztettük peptidek és fehérjék kation-komplexeire. Az ösztönzést az adta, hogy egyes feltételezések szerint az AK aggregátumok – fonadékok vagy plakkok kialakulásában, vagyis a fehérjék „összegubancolódásában” fémionok is résztvesznek. A gyanú az alumíniumra terelődött. Ez a fémion az ember természetes földi környezetéhez tartozik, de az élő szervezetekbe bejutó Al^{3+} -ionok mennyisége az utóbbi időben jelentősen megnőtt. Az Al^{3+} -ionok elsősorban a Ca^{2+} kötőhelyeire tudják „befészkelni” magukat. A Ca^{2+} másodlagos hírvivő, ligandumtere flexibilis, a koordinációs szám 6 és 8 között változhat. A CD/FT-IR módszerrel sikerült igazolnunk, hogy nagyobb ionkoncentráció esetén a Ca^{2+} - és fokozott mértékben az Al^{3+} -ionok elősegítik háromdimenziós β aggregátumok képződését elsősorban a negatív töltésű Asp és Glu oldalláncok COO-csoportjai közötti taszítás megszüntetése révén.

Flamand együttműködés keretében (Ignace Hanssens professzor, Leuven-i Katolikus Egyetem Kortrijk-i Központja) kezdtünk el foglalkozni a laktalbumin fehérjével, amely jó példa a fehérje „folding” vizsgálatokra. A fehérje az átlagosnál stabilisabb a denaturációval szemben, amely a Ca^{2+} -ion kötődésével is magyarázható. Vizsgálataink egy része a fehérje mutánsok különböző Ca^{2+} -ion kötőképességének vizsgálatára, valamint a Ca^{2+} -kötőhely ciklopeptidekkel történő modellezésére irányult. Ugyancsak aktuális kérdés a fehérjék, peptidek UV fény hatására bekövetkező károsodása, itt a triptofán szerepét vizsgáljuk szintén laktalbumin mutánsok és kisméretű peptidek segítségével. A mutánsok tanulmányozása során rávilágítottunk arra, hogy a diszulfidhidak hasadásával járó szerkezeti és biológiai károsodás mechanizmusa közvetett és közvetlen úton is lejátszódhat.

A kis és közepes méretű királis molekulák vizsgálata is folytatódott. Kutatási témáink közé tartozik az úgynevezett szupramolekuláris komplexek kiroptikai tulajdonságainak vizsgálata Huszthy Péterrel és a Műegyetem Szerves Kémia Tanszékével folytatott kollaboráció keretében. Huszthy Péter és munkatársai az elmúlt két évtizedben nagyszámú királis

piridino-, fenazino-, akridino- és akridono-18-korona-6 vegyületet állítottak elő enantiomertiszta formában. A mi feladatunk az arilalkilammónium sókkal képezett szupramolekuláris komplexek CD spektroszkópiai vizsgálata volt. A heterokirális – pl. *(R,R)*-korona/*(S)*-ligandum – fenazino- és akridino-komplexek spektrumára az exciton csatolás jellemző. Az exciton csatolás vagy felhasadás két ellentétes előjelű, nagy intenzitású ($|\Sigma\Delta\epsilon| > 50$) CD sávot eredményez az exciton kölcsönhatásban résztvevő kromoforok elnyelési tartományában. A komplex spektrumában jelentkező exciton sávok intenzitása jóval nagyobb, mint a komponenseké. Pedig itt nincs kovalens kapcsolat a koronaéter és a vendégmolekula között! A homokirális – pl. *(R,R)*/*(R)* – komplex CD spektruma is exciton kölcsönhatásról árulkodik, bár itt a stabilitási vagy térkémiai viszonyok kevésbé kedvezőek, ezért a sávok intenzitása kisebb.

Kézenfekvő volt, hogy megvizsgáljuk, milyen koronaéter komplexek képződnek gömbszimmetrikus töltéssűrűségű „közönséges” kationokkal. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , valamint néhány átmenetifém ion (Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) hatását vizsgáltuk. A CD spektrumok alapján a kationok jelentős részénél stabilis komplexek képződésére lehetett következtetni. Voltak azonban kivételek is. Az akridono-18-korona-6 vegyület CD spektruma alig változott a vizsgált kationok szokásos feleslegének jelenlétében, ami a komplexképzés elmaradására, vagy a komplex kis stabilitására engedett következtetni. Más volt a helyzet Pb^{2+} -ionok jelenlétében. Itt a spektrum stabilis komplex képződésére és nagy szelektivitásra utalt. A szek-butyl-csoportokkal szubsztituált (*S,S*)-fenazino-18-korona-6 ligandum Na^+ , K^+ és Pb^{2+} ionokkal 1:1 komplexet képez. Meglepő, hogy a CD spektrumban exciton felhasadásra utaló sávpar jelenik meg. Ez csak úgy lehetséges, hogy az 1:1 fémionkomplexek szuperkomplexet képeznek. Ebben a makrociklusok illeszkedése vagy parallel vagy pedig antiparallel. Az exciton kölcsönhatás kialakulásához a heteroaromás gyűrűknek közel kell kerülniük egymáshoz. A feltételezett szuperkomplexet még nem sikerült kristályos formában előállítani. Ab initio szintű geometriaoptimalizálás sal próbálunk a legvalószínűbb illeszkedésre következtetni.

A BMGE Szerves Kémia Tanszékén folyó koronaéter-kutatások egyik nem titkolt célja királis HPLC és egyéb kromatográfias töltetek kifejlesztése. Nemrég egy allilcsoporttal módosított piridino-18-korona-6 étert sikerült szilika-hordozóhoz kapcsolni, majd királis állófázisú HPLC oszlopot készíteni. Az oszlop kiválóan működik, sikerült több racém aralkilammónium-sót és racém aromás aminosavat jó retenciós idő különbséggel szétválasztani. További terveink között fiziológiás aril-aminok elválasztása és más koronaéter-alapú állófázisok kifejlesztése szerepel.

Az ELTE spektroszkópiai műhelye sokáig az egyetlen kémia-orientált kiroptikai kutatóhely volt az országban. Ma már közel tíz CD spektrométer működik Magyarországon, ami jól mutatja a módszer növekvő jelentőségét és népszerűségét.

3. Vibrációs (rezgési) cirkuláris dikroizmus (VCD) spektroszkópia

A kiroptikai jelenségek nemcsak az elektromágneses sugárzás

látható és ultraibolya tartományában tanulmányozhatók. A CD/FT-IR módszer kapcsán már szóba került az infravörös spektrumtartomány. Ez rendkívül információgazdag területe az elektromágneses spektrumnak és ami rendkívül fontos: a vibrációs spektrumok *ab initio* (DFT) elméleti kémiai szinten viszonylag pontosan számíthatók.

A vibrációs optikai aktivitás (VOA) a molekulák vibrációs átmeneteinek „balra” cirkulárisan polarizált (bcp) és „jobbra” cirkulárisan polarizált (jcp) elektromágneses sugárzással szembeni különböző viselkedésére vezethető vissza. Két fő mérés technikai változata van: az infravörös és a Raman. Az IR változat a vibrációs cirkuláris dikroizmus (VCD), a Raman pedig a Raman optikai aktivitás (ROA). A VCD a bcp és jcp IR sugárzás elnyelésének különbsége ($\Delta\epsilon = \epsilon_b - \epsilon_j$), legegyszerűbb alkalmazása a királis minta optikai tisztaságának meghatározása. A két módszer sikere annak köszönhető, hogy alkalmasak abszolút konfiguráció és a konformáció, biopolimerek esetében a másodlagos szerkezet meghatározására. Minden remény megvan arra, hogy a VCD spektroszkópia a közeljövőben lehetőséget teremt a rutinszerű abszolút konfiguráció meghatározásra oldatfázisban. Nincs szükség egykristályra, vagy hosszadalmas retro-szintézisre. Elég, ha a méréssel párhuzamosan elvégezzük a szükséges kvantumkémiai számításokat. A VCD módszer lényege az egyik vagy másik enantiomer spektrumának *ab initio* szintű kiszámítása és a számított valamint a mért spektrum összehasonlítása. Mivel a VCD spektrum nagyszámú váltakozó előjelű sávot tartalmaz, az összehasonlítás rendkívül megbízható. Ha a mért és számított spektrum sávjainak helyzete és előjelmintázata megegyezik, úgy az abszolút konfiguráció megegyezik a választott enantiomer konfigurációjával, ha tükörképi, úgy a konfiguráció ellentétes. Az 1990-es években a sűrűség-funkcionál elmélet (density functional theory, DFT) és a számítástechnika olyan sokat fejlődött, hogy drámai mértékben megnőtt az alap elektronállapottal kapcsolatos tulajdonságok (ideértve az egyensúlyi geometriát, a molekuláris erőtereket és az IR és VCD spektrális jellemzőket is) kiszámításának pontossága. Ha az építőkövek abszolút konfigurációja ismert – ez a helyzet biopolimerek esetében – úgy a VCD spektrumok és a számítások alapján az abszolút konformációra lehet következtetni.

2003-ban sikerült beszerezniünk egy vibrációs CD spektrométert a szükséges számítógépekkel együtt. A műszer – amely unikális az országban – azóta már rutinszerűen működik. Egyik legkorábbi alkalmazásként egy flexibilis királis molekula, a 2,2-dietil-3-propenil-ciklobutanon egyik enantiomerjének abszolút konfigurációját határoztuk meg. A szerkezet mozgékonyága tükröződött a kis intenzitással társuló viszonylag nagy zajsztintben. Szerencsére a szubsztituált ciklobutanon karbonilcsoportja minden fontosabb konformer esetén pozitív VCD sávot adott 1775 cm^{-1} táján. Ez a számítások szerint a propenilcsoportot hordozó kiralitáscentrum (*S*)-konfigurációját jelentette.

A Fülöp Ferencsel (Szegedi Tudományegyetem Gyógyszerkémiai Intézete) folytatott együttműködés keretében eddig összesen 10, racém aliciklusos β -laktámból kiinduló, lipolázzal katalizált enantioszelektív enzimatis hidrolízis során nyert királis aliciklusos β -laktám abszolút konfigurációjának meghatározását végeztük el VCD spektroszkópia és kvantumkémiai számítások segítségével.

A vizsgálatok lehetővé tették a vegyületek konformációs viszonyainak feltárását, valamint bizonyos esetekben a kloroformos oldatban kialakuló hidrogénkötéses ciklusos dimerek azonosítását is.

Az ELTE Kémiai Intézetének Molekulaspektroszkópai Laboratóriumával együttműködve elsőként sikerült a VCD spektroszkópia és az alacsony hőmérsékletű (9-12 K), szilárd argon hordozót alkalmazó mátrixizolációs technika kombinálásával egy bonyolult konformációs egyensúlyban levő és hidrogénkötéses asszociációra hajlamos királis molekula, az R-2-amino-1-propanol VCD spektrumát a legfontosabb konformerek spektrális hozzájárulásának súlyozott összegeként értelmezni.

A biopolimerek VCD spektroszkópiája az α -helikális homopolipeptidek vizsgálatával kezdődött. Ahogy az IR spektrumban, a VCD spektrumban is az amid I tartomány vizsgálata szolgáltatja a legtöbb adatot. AVCD spektroszkópiai sávgazdagsága, változatos előjel és intenzitás mintázata következtében alkalmas egyes konformációs altípusok megkülönböztetésére. Legfontosabb alkalmazási területe a különböző hélixek megkülönböztetése és a rendezetlen szerkezet azonosítása. A kizárólag β -aminosavakból felépülő ún. β -peptidek VCD spektroszkópiái jellemzése viszont eddig feltáratlan terület volt. Egyik legújabb eredményünk a cisz- β -amino-ciklopentánkarbonsav (cisz-ACPC) alternáló kiralitású enantiomerjeiből felépített H-[(1S,2R)-cisz-ACPC-(1R,2S)-cisz-ACPC]_n-NH₂ (n=2, 3) típusú heterokirális oligomerek vizsgálatához fűződik, melyet Fülöp Ferenc csoportjával (Szegedi Tudományegyetem Gyógyszerkémiai Intézete) együttműködve végeztünk. VCD spektroszkópiával egyértelműen igazoltuk, hogy az ilyen típusú alternáló oligomerek igen stabilis jobbmenetes H10/H12-hélixet képeznek.

Hivatkozások

- Hollósi, M.; Kajtár, M.; Gráf, L. *FEBS Letters* **1977**, *74*, 185.
- Hollósi, M.; Radics, L.; Wieland, Th. *Int. J. Peptide Protein Res.* **1977**, *10*, 286.
- Czugler, M.; Sasvári, K.; Hollósi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *104*, 4465-4469.
- Kajtár, M.; Hollósi, M.; Kajtár, J.; Majer, Zs.; Kövér, K.E. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3931.
- Hollósi, M.; Kövér, K.E.; Holly, S.; Fasman, G.D. *Biopolymers* **1987**, *26*, 1527.
- Hollósi, M.; Kövér, K.E.; Holly, S.; Radics, L.; Fasman, G.D. *Biopolymers* **1987**, *26*, 1555.
- Hollósi, M.; Kollát, E.; Kajtár, J.; Kajtár, M.; Fasman, G.D. *Biopolymers* **1990**, *30*, 1061.
- Hollósi, M.; Perczel, A.; Fasman, G.D. *Biopolymers* **1990**, *29*, 1549.
- Hollósi, M.; Zewdu, M.; Kollát, E.; Majer, Zs.; Kajtár, M.; Batta, G.; Kövér, K.; Sándor, P. *Int. J. Peptide Protein Res.* **1990**, *36*, 173.
- Perczel, A.; Hollósi, M.; Foxman, B.M.; Fasman, G.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9772.
- Mantsch, H.H.; Perczel, A.; Hollósi, M.; Fasman, G.D. *Biopolymers* **1993**, *33*, 201.
- Perczel, A.; Hollósi, M.; Sándor, P.; Fasman, G.D. *Int. J. Peptide Protein Res.* **1993**, *41*, 223.
- Hollósi, M.; Majer, Zs.; Rónai, A.Z.; Magyar, A.; Medzihradszky, K.; Holly, S.; Perczel, A.; Fasman, G.D. *Biopolymers* **1994**, *34*, 177.
- Perczel, A.; Hollósi, M. *In Circular Dichroism and the Conformational Analysis of Biomolecules. Ch. 9*; Fasman, G.D., Ed.; Plenum Publ. Co, New York, **1996**; pp 285-380.
- Vass, E.; Hollósi, M.; Besson, F.; Buchet, R. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1917.
- Vass, E.; Kurz, M.; Konat, R.K.; Hollósi, M. *Spectrochim. Acta Part A*, **1998**, *54*, 773.
- Hollósi, M.; Ismail, A.A.; Mantsch, H.H.; Penke, B.; Váradi, I.G.; Tóth, G.K.; Laczkó, I.; Kurucz, I.; Nagy, Z.; Fasman, G.D.; Rajnavölgyi, É. *Eur. J. Biochem.* **1992**, *206*, 421.
- Holly, S.; Majer, Zs.; Tóth, G.K.; Váradi, Gy.; Rajnavölgyi, É.; Laczkó, I.; Hollósi, M. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1993**, *193*, 1247.
- Rajnavölgyi, É.; Nagy, Z.; Kurucz, I.; Gogolák, P.; Tóth, G.K.; Váradi, Gy.; Penke, B.; Tígyi, Z.; Hollósi, M.; Gergely, J. *Molecular Immunol.* **1994**, *31*, 1403.
- Nagy, Z.; Rajnavölgyi, É.; Hollósi, M.; Tóth, G.K.; Váradi, G.; Penke, B.; Tóth, I.; Horváth, A.; Gergely, J.; Kurucz, I. *Scand. J. Immunol.* **1994**, *40*, 281.
- Majer, Zs.; Holly, S.; Tóth, G.K.; Váradi, Gy.; Nagy, Z.; Horváth, A.; Rajnavölgyi, É.; Laczkó, I.; Hollósi, M. *Arch. Biochem. Biophys.* **1995**, *322*, 112.
- Tóth, G.K.; Laczkó, I.; Hegedüs, Z.; Vass, E.; Hollósi, M.; Janáky, T.; Váradi, Gy.; Penke, B.; Monostori, É. *Peptides in Immunology*. **1996**, 223.
- Holly, S.; Laczkó, I.; Tóth, G.; Majer, Zs.; Hollósi, M. *Mikrochim. Acta [Suppl]* **1997**, *14*, 445.

3. Következtetések és további kutatási irányok

Munkánk során eljutottunk a végső kérdéshez: mi a földi egykezesesség, vagyis a homokiralitás oka? És miért „balkezesek” az aminosavak és „jobbkezesek” a cukrok? Ezek a kérdések az optikai aktivitás előtérbe kerülésével egyre többet foglalkoztatják a kutatókat. Valósággal sokkolta a szakmai közvéleményt az, hogy az ausztráliai Murchison meteoritban olyan egyszerű szerves molekulákat is találtak, amelyek megtalálhatók a biomolekulák építőkövei között. És ezek a molekulák az egyik optikailag aktív formából egy kis felesleget tartalmaznak a vizsgálatok szerint.

Vajda Tamás (ELTE Szerves Kémiai Tanszék) kriokémiai módszerekkel vizsgálja azt a kérdést, hogy racém aminosavak N-karboxianhidridjeinek polimerizációja a jégkristály üregeiben eredményezhet-e enantiomerfelesleget mutató polipeptideket. Úgy tűnik, hogy igen: ez lokális enantiomerfelesleget előidézhető fluktuációkra vezethető vissza a jégkristályok üregeinek felületén.

1992-2006 között a KSzL legfontosabb eredményei közé a CD/FT-IR módszer kifejlesztését, a peptidek és fehérjék fémionkomplexeinek CD jellemzését és a szupramolekuláris komplexek kiroptikai spektroszkópiái vizsgálatát soroljuk. Jelenleg az ECD/FT-IR/VCD kombinált módszer kidolgozásán dolgozunk, amely várhatóan alkalmas lesz lineáris és gyűrűs peptidek, valamint fehérjék gyors konformációs szűrésére.

Köszönetnyilvánítás

Ez a munka az OTKA T049792 és T047186 számú pályázatok támogatásával készült.

24. Laczkó, I.; Hollósi, M.; Vass, E.; Hegedűs, Z.; Monostori, É.; Tóth, G.K. *Biochem and Biophys. Res. Comm.* **1998**, *242*, 474.
25. Uray, K.; Kajtár, J.; Vass, E.; Price, M.R.; Hollósi, M.; Hudecz, F. *Arch. Biochem. Biophys.* **1999**, *361*, 65.
26. Tóth, G.K.; Holly, S.; Majer, Zs.; Hollósi, M.; Rajnavölgyi, É.; Laczkó, I. *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, *56*, 215.
27. Uray, K.; Kajtár, J.; Vass, E.; Price, M.R.; Hollósi, M.; Hudecz, F. *Arch. Biochem. Biophys.* **2000**, *378*, 25.
28. Perczel, A.; Hollósi, M.; Tusnády, G.; Fasman, G.D. *Protein Engineering* **1994**, *4*, 669.
29. Laczkó, I.; Hollósi, M.; Üрге, L.; Mantsch, H.H.; Thurin, J.; Ötvös, L. Jr. *Biochemistry* **1992**, *31*, 4282.
30. Hollósi, M.; Ötvös, L. Jr.; Üрге, L.; Kajtár, J.; Perczel, A.; Laczkó, I.; Vadász, Zs.; Fasman, G.D. *Biopolymers* **1993**, *33*, 497.
31. Ötvös, L., Jr.; Hollósi, M. In *Biologically active peptides: Design, synthesis and utilization*; Williams, W.V; Weiner, D.B.; Eds, Technomic Publ. AG, **1993**; Vol. 1, pp 155-186.
32. Perczel, A.; Kollát, E.; Hollósi, M.; Fasman, G.D. *Biopolymers* **1993**, *33*, 665.
33. Láng, E.; Hargittai, B.; Majer, Zs.; Perczel, A.; Mák, M.; Kajtár-Peredy, M.; Radics, L.; Fasman, G.D.; Hollósi, M. *Protein and Peptide Letters* **1996**, *3*, 9.
34. Tóth, G.K.; Laczkó, I.; Hegedűs, Z.; Vass, E.; Hollósi, M.; Janáky, T.; Váradi, Gy.; Penke, B.; Monostori, É. *Peptides in Immunology* **1996**, 223.
35. Vass, E.; Láng, E.; Samu, J.; Majer, Zs.; Kajtár-Peredy, M.; Mák, M.; Radics, L.; Hollósi, M. *J. Mol. Struct.* **1997**, *440*, 59.
36. Martinek, T.A.; Tóth, G.K.; Vass, E.; Hollósi, M.; Fülöp, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1718.
37. Heber-Katz, E.; Hollósi, M.; Dietzschold, B.; Hudecz, F.; Fasman, G.D. *J. Immunology* **1985**, *135*, 1385.
38. Hollósi, M.; Üрге, L.; Perczel, A.; Kajtár, J.; Teplán, I.; Ötvös, L. Jr.; Fasman, G.D. *J. Mol. Biol.* **1992**, *223*, 673.
39. Laczkó-Hollósi, I.; Hollósi, M.; Lee, V.M.-Y.; Mantsch, H.H. *Eur. Biophys. J.* **1992**, *21*, 345.
40. Hollósi, M.; Shen, Z.M.; Perczel, A.; Fasman, G.D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 4902.
41. Shen, Z.M.; Perczel, A.; Hollósi, M.; Nagypál, I.; Fasman, G.D. *Biochemistry* **1994**, *33*, 9627.
42. Laczkó, I.; Holly, S.; Kónya, Z.; Soós, K.; Varga, J.L.; Hollósi, M.; Penke, B. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1994**, *205*, 120.
43. Farkas, Ö.; McAllister, M.A.; Ma, J.H.; Perczel, A.; Hollósi, M.; Csizmadia, I.G. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *369*, 105.
44. Laczkó, I.; Vass, E.; Soós, K.; Varga, J.L.; Száraz, S.; Hollósi, M.; Penke, B. *Arch. Biochem. Biophys.* **1996**, *335*, 381.
45. Jákli, I.; Perczel, A.; Farkas, Ö.; Hollósi, M.; Csizmadia, I.G. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, *455*, 303.
46. Laczkó, I.; Hollósi, M.; Vass, M.; Tóth, G.K. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1998**, *249*, 213.
47. Hollósi, M.; Holly, S.; Majer, ZS.; Laczkó, I.; Fasman, G.D. *Biopolymers* **1995**, *36*, 381.
48. Likó, Zs.; Botyánszki, J.; Bódi, J.; Vass, E.; Majer, Zs.; Hollósi, M.; Süli-Vargha, H. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1996**, *227*, 351.
49. Vass, E.; Besson, F.; Majer, Zs.; Volpon, L.; Hollósi, M. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2001**, *282*, 361.
50. Kiss, T.; Hollósi, M. Exley, C., Ed.; Elsevier, in *Aluminum and Alzheimer's Disease The Science that Describes the Link*, Exley, C., Ed.; Elivser: Amsterdam, **2001**; pp 361-392.
51. Kiss, T.; Kilyén, M.; Lakatos, A.; Evanics, F.; Körtvélyesi, T.; Dombi, Gy.; Majer, Zs.; Hollósi, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *228*, 227.
52. Farkas, V.; Vass, E.; Hanssens, I.; Majer, Zs.; Hollósi, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 5310.
53. Hollender, D.; Károly-Lakatos, A.; Forgó, P.; Körtvélyesi, T.; Dombi, Gy.; Majer, Zs.; Hollósi, M.; Kiss, T.; Odani, A. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 351.
54. Jákli, I.; Perczel, A.; Farkas, Ö.; Hollósi, M.; Csizmadia, I.G. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, *455*, 303.
55. Kajtár, M.; Kajtár, J.; Majer, Zs.; Zewdu, M.; Hollósi, M. *Spectrochim. Acta* **1992**, *48A*, 87.
56. Majer, Zs.; Hollósi, M.; Kirin, S.I.; Sunjic, V. *Chirality*, **1996**, *8*, 244.
57. Kontrec, D.; Vinkovic, V.; Lesac, A.; Šunjic, V.; Hollósi, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 1935.
58. Zsila, F.; Hollósi, M.; Gergely, A. *Chirality* **2000**, *12*, 720.
59. Szendeffy, Sz.; Szarvas, Sz.; Szabó, D.; Kapovits, I.; Hollósi, M. *Enantiomer* **1998**, *3*, 323.
60. Varga, J.; Szabó, D.; Hollósi, M. *Enantiomer* **2000**, *5*, 513.
61. Likó, Zs.; Botyánszki, J.; Bódi, J.; Vass, E.; Majer, Zs.; Hollósi, M.; Süli-Vargha, H. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1996**, *227*, 351.
62. Sztaricskai, F.; Dinya, Z.; Batta, Gy.; Mocsári, A.; Hollósi, M.; Majer, Zs.; Masuma, R.; Omaru, S. *J. Antibiotics* **1997**, *50*, 866.
63. Honty, K.; Demeter, Á.; Szántay, Cs. Jr.; Hollósi, M.; Kolonits, P.; Szántay, Cs. *Heterocycles* **1999**, *50*, 169.
64. Somogyi, L.; Huszthy, P.; Bradshaw, J.S.; Izatt, R.M.; Hollósi, M. *Chirality* **1997**, *9*, 545.
65. Somogyi, L.; Huszthy, P.; Köntös, Z.; Hollósi, M. *Enantiomer* **1998**, *3*, 439.
66. Samu, E.; Huszthy, P.; Somogyi, L.; Hollósi, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2775.
67. Somogyi, L.; Samu, E.; Huszthy, P.; Lázár, A.; Ángyán, J.G.; Surján, P.; Hollósi, M. *Chirality* **2001**, *13*, 109.
68. Hollósi, M.; Majer, Zs.; Raza, Z.; Tomišić, V.; Portada, T.; Piantanida, I.; Zinic, M.; Šunjic, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *8*, 1.
69. Szarvas, Sz.; Majer, Zs.; Huszthy, P.; Vermes, B.; Hollósi, M. *Enantiomer* **2003**, *7*, 241.
70. Szarvas, Sz.; Szalay, L.; Vass, E.; Hollósi, M.; Samu, E.; Huszthy, P. *Chirality* **2005**, *17*, 1.
71. Horvat, S.; Jakas, A.; Vass, E.; Samu, J.; Hollósi, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 1523.
72. Praly, J.-P.; Stéfano, C.Di.; Somsák, L.; Hollósi, M.; Majer, Zs.; Voelter, W. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 901.
73. Szabó, D.; Nemes, A.; Kövesdi, I.; Farkas, V.; Hollósi, M.; Rábai, J. *Journal of Fluorine Chemistry* **2006**, in pres.
74. Szókán, Gy.; Szarvas, Sz.; Majer, Zs.; Szabó, D.; Kapovits, I.; Hollósi, M. *J. Liq. Chrom. and Rel. Technol.* **1999**, *22*, 993.
75. Szarvas, Sz.; Szókán, Gy.; Hollósi, M.; Kiss, L.; Antus, S. *Enantiomer* **2000**, *5*, 535.
76. Farkas, V.; Tóth, T.; Orosz, Gy.; Huszthy, P.; Hollósi, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1883.
77. Vajda, T.; Hollósi, M. *CMLS Cell. Mol. Life Sci.* **2001**, *58*, 343.
78. Vass, E.; Hollósi, M.; Forró, E.; Fülöp, F. *Chirality* **2006**, *18*, 733.
79. Tarczay, Gy.; Magyarfalvi, G.; Vass, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1775.
80. Martinek, T.A.; Mándity, I.M.; Fülöp, L.; Tóth, G.K.; Vass, E.; Hollósi, M.; Forró, E.; Fülöp, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13539.
81. Shanmugam, G.; Polaravapu, P. L.; Hallgas, B.; Majer, Zs. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, *335*, 712.
82. Zupan, K.; Herenyi, L.; Majer, Zs.; Csik, G. *Biochemistry* **2004**, *43*, 9151.
83. Vanhooren, A.; Chedad, A.; Farkas, V.; Majer, Zs.; Joniau, M.; Van Dael, H.; Hanssens, I. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, **2005**, *60*, 118.
84. Malescovic, M.; Majer, Zs.; Vass, E.; Huber, T.; Strijowski, U.; Hollósi, M.; Sewald, N. *Int. J. Pept. Res. Therapeutics*, **2006**, *12*, 165.
85. Vanhooren, A.; Illyés, E.; Majer, Zs.; Hanssens, I. *Biochim. Biophys. Acta* **2006**, *1764*, 1586.

Chiroptical spectroscopy at the Department of Organic Chemistry of Eötvös Loránd University

The Chiroptical Spectroscopic Laboratory (later named Laboratory for Chiroptical Structure Analysis) of the Eötvös Loránd University was founded by Márton Kajtár (Professor of Organic Chemistry) in the mid-sixties of the last century. After his early death in 1991,

Miklós Hollósi (Professor of Organic Chemistry) became the leader of the laboratory. This publication gives an overview of the main scientific research fields of the laboratory together with the most relevant papers.

A földi üvegházhatás és a víz teljes spektroszkópiája

CSÁSZÁR Attila,^{a,*} FURTENBACHER Tibor^a és CZAKÓ Gábor^a

^aMolekulaspektroszkópiai Laboratórium, Kémiai Intézet,

Eötvös Loránd Tudományegyetem, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

1. Bevezetés

A Földön megjelenő élet kialakulása, fennmaradása és fejlődése szempontjából a légkör kialakulása és összetételének változása meghatározó fontosságú. Manapság a légkörben lejátszódó változások közül a legtöbbit az ún. üvegházhatással foglalkoznak. Az elmúlt évszázadban észlelt kismértékű felmelegedés okaként a napilapokban és magazinokban szinte kizárólag a CO₂ molekula növekvő légköri koncentrációja szerepel, ezzel azt az érzetet keltve, mintha a légkörben lejátszódó folyamatokat, beleértve az üvegházhatást és a klímaváltozást maradéktalanul értenénk.

Arrheniusnak a Millenium évében megjelent klasszikus közleményét¹ is beleszámítva már több mint egy évszázada modellezik kutatók mérvadó módon a Föld légkörében végbemenő fizikai, kémiai, sugárzási és dinamikai folyamatokat,¹⁻⁶ köztük az egyre inkább előtérbe kerülő biológiai és emberi⁷ hatásokat. Elfogadott, hogy a Nap által kisugárzott összenergiából – mely a Föld atmoszférájának „tetején” felületátlagoltan mintegy 340 W m⁻² – az atmoszféra kb. 70 W m⁻² bejövő sugárzás elnyeléséért felelős. A teljes sugarterhelés mintegy felét a nagy hőkapacitású földfelszín és a hasonló tulajdonságú óceánok nyelik el, majd azt visszasugározzák. A feketetest sugárzóként viselkedő Nap magas hőmérséklete (5 800 K) miatt a Föld atmoszféráját elérő bejövő sugárzás maximuma a látható tartományba (500 nm), míg a visszasugárzás, a földfelszín mintegy 290 K-es hőmérséklete miatt az infravörös (IR) tartományba (10 μm) esik. Ennek megfelelően a sugárzási egyensúly megértéséhez mindkét elektromágneses (EM) sugárzási tartományban a lehető legteljesebb információval kell rendelkezniünk a lehetséges radiatív – továbbá természetesen a nemradiatív – folyamatokkal kapcsolatban.

A légkörben lévő felhőkön (folyékony illetve szilárd halmazállapotú víz) bekövetkező szóródás miatt a felhők alapvetően csökkentik a felszín felmelegedését. Az atmoszférában jelenlévő anyagok IR elnyelése jelentősen melegít. Utóbbi hatás nélkül életterünk több mint 30 fokkal hidegebb lenne. Továbbá, a kialakuló hőmérsékletkülönbségek miatt a levegő folyamatosan áramlik. Alapvetően a fenti három tényező, pontosabban az atmoszféra, a litoszféra, a hidroszféra, a krioszféra és a bioszféra kölcsönhatásaként alakul ki az éghajlat és az időjárás. Elfogadott, hogy még a legmodernebb modellszámítások is a légkörben elnyelt napsugárzás mennyiségét akár 30 W m⁻² értékkel is alulbecsülik.⁵ Egyes vizsgálatok az eltérések okát a felhők által szórt illetve elnyelt sugárzás nem megfelelő modellezésének tulajdonították. Alapos korrelációs vizsgálatok megmutatták, hogy a felhők mennyisége az elnyelt sugárzás horizontális és vertikális eloszlását nagymértékben befolyásolja ugyan, de az integrális hatás kicsi. Azaz a felhők nem megfelelő

modellezése nem magyarázhatja az abszorpciós anomáliát. A többnyire rövid élettartamú és alapvetően szintén hűtő hatású aeroszolok (pl. tengeri só, szulfátok, füstködök és ásványi porok) hatásának modellezési hibája is lehetne a keresett magyarázat. Elemzések alapján kiderült, hogy ez sem lehet az anomália oka. Ha sem a felhőknek, sem az aeroszoloknak a modellezés eredményeire gyakorolt hatása nem magyarázza az abszorpciós anomáliát, akkor azt az atmoszféra túl nagy átláthatóságával kell magyarázni. Tehát az ellentmondás kiküszöböléséhez a molekuláris radiatív folyamatok teljesebb megértése szükséges.

A bejövő illetve kimenő sugárzás között kialakuló és az évmilliók során természetes módon (lásd pl. a jégkorszakok és a sokkal (7-8 °C) melegebb interglaciális időszakok változásait) is változó „egyensúly” megértéséhez tehát meg kell vizsgálnunk, mely molekulák képesek a különböző EM sugárzási tartományokban elnyelésre és az elnyelés pontos mértékét is meg kell határozni. Ez az elnyelések frekvenciájának, intenzitásának, valamint a megfelelő sávalaknak a pontos modellezését követeli meg.

A bolygók atmoszférájában többnyire a kis, egyszerű szerkezetűnek tekintett molekulák dominálnak. Ugyanakkor nyomokban nagyobb molekulák is megtalálhatóak, bár ezeknek döntő szerepet nem szokás tulajdonítani a légkör radiatív tulajdonságainak vizsgálatakor. A földi atmoszférát döntően kitevő kétatomos molekulák nem rendelkeznek állandó dipólusnyomatékkal, és az a rezgő és forgó mozgások hatására sem keletkezik. Tehát ezek a kétatomos molekulák csak elektrongerjesztés kapcsán képesek az EM sugárzással történő számottevő kölcsönhatásra, így a kilépő sugárzás elnyelése szempontjából elhanyagolhatóak. Az N₂ az energiacsere folyamatában gyakorlatilag semmilyen szerepet nem játszik, a némileg bonyolultabb elektronszerkezettel rendelkező O₂ is csak mintegy 2%-ban felelős a légkörben a bejövő sugárzás elnyeléséért. A víz az üvegházhatás több mint 60%-áért, a CO₂ kevesebb mint negyedéért felelős. Az ózon (O₃) közel 8%-ért, míg a szintén az emberi civilizáció következtében növekvő koncentrációjú metán és a nitrogén-oxidok további mintegy 8 %-ért felelősek. A víz abszorpciója az alsó troposzférában, míg az ózoné a sztratoszférában bír meghatározó jelentőséggel.⁸

Minek tulajdonítható a víz speciális szerepe az üvegházhatásban? Miért képes a vízgőz lényegében a teljes EM sugárzási tartományban elnyelésre? A válasz egyszerű: az említett molekulák közül a hajlított szerkezetű, aszimmetrikus pörgettyű típusú víz az egyetlen, amely viszonylag jelentős koncentrációban van jelen a légkörben, rendelkezik rezervoárral (az óceánok vize), képes a légkörben halmazállapot váltásra, és kettőt is tartalmaz a legkönnyebb

* Főszerző. Tel.: 372-2929; fax: 372-2592; e-mail: csaszar@chem.elte.hu.

elemből, a hidrogénből. Az utóbbi tulajdonság különösen fontos, hiszen ennek következtében a víz molekulájának kicsi a tehetetlenségi nyomatéka, és így a spektrum jelentős részét elfoglaló és felettebb bonyolult szerkezetű a forgási színeképe. A két hidrogén jelenléte a felelős azért is, hogy a vízmolekula rezgései nagy amplitúdójúak. Ez ahhoz vezet, hogy a vízmolekula színeképe nagy tartományban bonyolult rezgési szerkezettel rendelkezik. A már alacsony gerjesztéseknél is összetett spektrum segít a kimenő sugárzás elnyelésében, míg a hat-nyolc vagy akár több kvantummal történő rezgési-forgási gerjesztéseknek komoly szerepe van a bejövő sugárzás elnyelésében.

Végezetül még két tényezőt fontos megemlíteni. (1) Nem minden modellszámítás eredményez hibás légköri abszorpciót. De ehhez egy molekuláris szinten (egyelőre) magyarázhatatlan elnyelést, a sugárzás teljes blokkolódását kell feltételezni bizonyos kritikus EM tartományokban. Ezen modellezési anomália kiküszöbölése is a víz teljes spektroszkópiájának rendkívül pontos – kísérletileg nem kivitelezhető – feltérképezését igényli. (2) Az abszorpciók anomáliánál több mint egy nagyságrenddel kisebb az üvegházhatásnak a CO₂ kibocsátás csökkentése révén megváltoztatni kívánt része.

2. A víz teljes spektroszkópiája

A víz szinte teljes spektroszkópiája megérthető mindössze az elektron alapállapot segítségével, hiszen a végbemenő átmenetek döntő többsége erre az elektronállapotra korlátozódik. Ennek oka az, hogy a víz elektrongerjesztett állapotainak energiája sokkal magasabb az alapállapoténál. Nagypontosságú kísérletek és számítások szerint a víz első disszociációs energiája (D₀) 41 145,94 ± 0,15 cm⁻¹,⁹ míg a víz alapállapotú egyensúlyi szerkezeténél az első vertikális gerjesztési energia legalább 59 700 cm⁻¹.¹⁰

2.2. MARVEL: kísérleti rezgési-forgási energiaszintek

Természetesen rendkívül nagy számú spektroszkópiai mérést végeztek a legfontosabb többatomos molekula, a víz izotóphelyettesített származékai színeképeinek vizsgálatára. A víz mellett az előzőekben említett molekulák (CO₂, O₃ és CH₄) jelentős számú rezgési-forgási gerjesztését (például azok helyét és intenzitását), részben légkörmodellezési célokból, adatbázisokban (pl. HITRAN,¹¹ GEISA,¹² GPL¹³ és egyéb adatbázisok¹⁴) is rögzítették. Ezek közül jelenleg a legelfogadottabb a széleskörűen alkalmazott HITRAN adatbázis.¹¹ Míg az átmenetek száma milliárdos nagyságrendű, az azokat meghatározó energiaszintek száma csupán néhány százezer. Így már korábban is tettek erőfeszítéseket az energiaszintek pontos meghatározására.¹⁵

Különösen Flaud és munkatársai,¹⁶ de Frenklach és mtsai,^{17,18} Tashkun és mtsai,¹⁹ valamint Ruscic és mtsai^{20,21} munkásságára is építve eljárást fejlesztettünk ki²² a kísérletileg mérhető és asszignált átmenetekből az ún. kísérleti rezgési-forgási energiaszintek egyszerű „inverzióval” történő meghatározására. Az eljárás neve MARVEL, melynek jelentése Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels. Aktívnak azért nevezzük az inverzióval kapott energiaszinteket, mert amint újabb

kísérleti adatok állnak rendelkezésre, az inverziót újra el lehet végezni, s az eredmények természetesen javulni, az energiaszintek hibája pedig csökkenni fog.

A MARVEL eljárás lényege:

- (1) Gondos validálást követően az összes releváns, asszignált²³ és megfelelő hibával ellátott rezgési-forgási átmenet összegyűjtése és elhelyezése egy adatbázisban.
- (2) Azon energiaszintek megkeresése az adott speciesz esetén, melyek a kvantummechanika szabályai szerint olyan átmenetekben vehetnek részt, melyek egymással összefüggenek, spektroszkópiai hálózatot (SN, spectroscopic network) alkotnak. (A víz szimmetrikus izotóphelyettesített származékai esetén az SN-ek száma kettő, ún. orto illetve para).
- (3) A validált, adott SN-hez tartozó átmenetek összegyűjtése egy vektorba. Az átmenetek bizonytalanságától is függő inverziós mátrix felépítése.
- (4) Az inverzió végrehajtása (ez mindössze egy lineáris egyenletrendszer megoldását jelenti), a megfelelő rezgési-forgási energiaszintek (és bizonytalanságuk) meghatározása, esetlegesen a kísérleti adatok finomítása a kirívóan nagy kísérleti eltérések figyelembe vételével és korrigálásával.

A MARVEL eljárás segítségével meghatározott energiaszintek kis részét, a J = 1 – 5 tiszta forgási energiaszinteket az 1. táblázat tartalmazza, a megfelelő hibákkal együtt, a H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, H₂¹⁸O és D₂¹⁶O izotopológokra.²⁴ Az átmeneteket és hibáikat a HITRAN adatbázisból¹¹ vettük.

2.3. Rezgési-forgási energiaszintek kvantumkémiai számításokból

Bár a pontos kísérleti energiaszintek meghatározása jelentős lépés a víz teljes spektroszkópiájának megértése felé, nem várható el, hogy a több mint 1 milliárd átmenetet valaha is meg lehessen mérni és asszignációval ellátni. A kísérletileg nem vagy csak nehezen illetve költségesen mérhető átmenetek meghatározása így az elmélet feladata. Ehhez elengedhetetlenek az utóbbi két évtizedben kifejlesztett pontos elektronszerkezet és magmozgás számítások.

Pontos rezgési-forgási energiaszint számításokat a vízre, egy próbálkozás kivételével,²⁵ korábban senki nem végzett. Így az induláskor nem volt világos, hogy a kvantumkémia közelítései közül melyeket lehet biztonságosan meghagyni és melyeken kell mindenképpen túllépni a potenciális energia felület (PES) kívánatos pontosságú számításokor. A számítások egy része már közlésre került.²⁶⁻³² A kapott adiabatikus PES elnevezése CVRQD.^{26,28} A víz spektroszkópiájára vonatkozó számításaink az elsők a szakirodalomban, amelyek egy többelektronos és többatomos molekula esetén az összes izotopológóra az összes mért rezgési-forgási szintet ún. spektroszkópiai pontossággal reprodukálják, azaz átlagosan 1 cm⁻¹-nél pontosabbak.²⁷

Következzen egy rövid összefoglaló az elektronszerkezet számításokról. A hullámfüggvények meghatározása multireferencia konfigurációs kölcsönhatás (MRCI) módszerrel történik, így biztosítva azt, hogy az átfogott

nagy konfigurációs tartományban az elektronszerkezet leírása egyenletesen pontos maradjon. A számítások során manapság is csupán extrapolációval^{33,34} lehet elérni a teljes bázis (CBS) határt. A vegyértékelektronok korreláltságának figyelembe vételén kívül szükség van a törzselektronok korrelált mozgásának pontos számítására is.³⁵ A számítások további fontos tanulsága, hogy még olyan könnyű molekula esetén is, mint a víz, a relativisztikus hatások³⁶ nem hanyagolhatóak el. A relativisztikus hatások figyelembevétele során a spektroszkópiai pontosság eléréséhez nem elegendő az egyszerűsített egy-elektron közelítés,³¹ a két-elektron (Breit)^{30,36} energiaoperátor-tagokból jövő hozzájárulások is jelentősek. Érdekes még, hogy a számítások először adtak példát arra, hogy a kvantumelektrodinamikának (QED, quantum electrodynamics) kémiai érzékelhető hatása lehet.³² A víz esetén a magasabban gerjesztett rezgési-forgási szintekre a QED korrekció elérheti az 1 cm⁻¹-es értéket. A Born–Oppenheimer diagonális korrekció (BODC),^{37,38} ahogy az várható is volt, nem okozott túlságosan nagy különbséget a számolt rezgési-forgási szintekben, azonban figyelembe vétele fontosnak bizonyult a spektroszkópiai pontosság eléréséhez.

A rezgési-forgási energiaszintek számításához az általunk kifejlesztett, variációs alapon működő DOPI programot³⁹ használtuk fel. Ez a program rendkívül egyszerű módon teszi lehetővé az energiaszintek pontos számítását a PES és a magtömegek ismeretében. A számított rezgési-forgási energiaszintek konvergencia hibája kisebb 0,001 cm⁻¹-nél. A legnagyobb méretű Hamilton mátrix, melynek alsóbb sajátértékei meghatározásra kerültek, 36 864×36 864-es méretű (a J = 5 esetben, ahol J a forgási kvantumszám). A számítások során felhasznált magtömegek a következők: m(¹H) = 1,00727647 u, m(²H) = 2,013553214 u, m(¹⁶O) = 15,990526 u, m(¹⁷O) = 16,9947425 u és m(¹⁸O) = 17,9947714 u.

Összefoglalva, a spektroszkópiai pontosság eléréséhez szinte minden fizikailag releváns adiabatikus hatást, beleértve a relativisztikus és kvantumelektrodinamikai effektusokat, figyelembe kell venni a víz izotopológok molekulaszínképeinek variációs alapú számítása során. Tanulságos, hogy egy látszólag könnyen átlátható elektronszerkezettel rendelkező molekula, a víz ab initio spektroszkópiája milyen nagy bonyodalmakat és kihívásokat rejt magában.

2.4. Rezgési-forgási energiaszintek empirikus számításokból

Természetesen egy közelítően pontos potenciális energia felület, pontos variációs alapú magmozgás számítási eljárás, valamint a mért átmenetek ismeretében a közelítő energiefelület javítható a kísérleti energiaszintekhez történő illesztés segítségével. Ez az eljárás a számított energiaszintek hibájának egy nagyságrenddel történő javulását eredményezheti, mint azt nemrégiben a víz molekulájának esetére megmutattuk.⁴⁰ Az illesztéssel kapott adiabatikus potenciált, mely az energiaszinteket a H₂¹⁶O, H₂¹⁷O és H₂¹⁸O izotopológokra átlagosan jobb mint 0,07

cm⁻¹ eltéréssel adja meg az összes mért átmenetre, FIS3-nak nevezzük. A FIS3 potenciál segítségével számított tiszta forgási szinteket szintén az 1. táblázat tartalmazza.

2.5. A CVRQD, a FIS3 és a MARVEL energiaszintek

A MARVEL eljárásban rejlő lehetőségeket kiválóan mutatja, hogy milyen rendkívüli pontossággal sikerült a rezgési-forgási energiaszinteket meghatározni a víz négy izotopológjára. A legnagyobb hiba is kisebb 5×10⁻⁵ cm⁻¹-nél, de az átlagos hiba jóval kisebb 1×10⁻⁵ cm⁻¹-nél. Ez a pontosság megközelíti az átmenetek mérése során jellemzően megadott pontosságot, alátámasztva a tiszta forgási átmenetek mérésének rendkívül kicsi bizonytalanságát.

Az 1. táblázatban közölt adatokból levonható további fontos következtetés a számítási eredmények kiemelkedő pontossága. A víz CVRQD PES-e az alacsonyabb tiszta forgási energiaszinteket 0,01 cm⁻¹-nél is pontosabban adja meg. Érdekes azt is megfigyelni, hogy a legalsó forgási energiaszintekre az empirikus, súlyozatlan illesztéssel javított FIS3 PES pontossága valamivel kisebb, mint a tisztán ab initio PES-é.

Érdekes következtetéseket lehet levonni a kísérleti (MARVEL), valamint az adiabatikus potenciálok (CVRQD illetve bizonyos értelemben a FIS3) segítségével meghatározott forgási energiaszintek elemzése segítségével. Bár az empirikus FIS3 potenciál részben korrigálja az ab initio PES-ben figyelembe nem vett nemadiabatikus hatásokat, a vizsgált alacsony forgási állapotokra nem tűnik úgy, hogy ez a hatás jelentős lenne. Mindazonáltal a meggyőző, 0,001 cm⁻¹-es egyezés kísérlet és elmélet között a H₂¹⁶O és D₂¹⁶O 1₁₀ szintjére 0,04 cm⁻¹-re nő az S₅₀ szint esetén. A különbség egy része nemadiabatikus hatásoknak tulajdonítható. Magasabb rezgési és különösen jóval magasabb forgási szintekre a nemadiabatikus hatások jelentős lehet, de ennek vizsgálatára jelen adatok alapján nem nyílik lehetőség.

2.6. Intenzitások

A kvantumkémiai számítások lehetőséget biztosítanak még a legkevésbé elnyelő sávok intenzitásának pontos, megbízható számítására is a PES és a dipólusnyomatékfelület (dipole moment surface, DMS) ismeretében.⁴¹ A vízre végzett intenzitászámítás során sem bizonyultak elhanyagolhatónak a relativisztikus hatások. Az ab initio elektron- és magmozgás számítások végeredménye, hogy a mintegy százezer abszorpciós vonalat, amelyet az adatbázisok a víz izotopológjaira tartalmaznak, ki lehet egészíteni sok milliárd további átmenettel. A számított intenzitások pontossága többnyire meghaladja a nagyfelbontású kísérleti spektroszkópiai módszerekkel meghatározható értékeket, míg a sávok helyének pontossága lehetővé teszi a színképből a megfelelő sávok azonosítását, és így a spektroszkópiai adatbázis továbbépítése során a kísérleti és elméleti információ optimális felhasználását. Jelen közleménynek nem témája a rezgési-forgási szintek intenzitásának számítása, így a további részletek taglalásától eltekintünk.

1. Táblázat. A víz egyes izotóphelyettesített származékainak a rezgési alapállapotra rakódó kísérleti (MARVEL), elméleti (CVRQD), valamint empirikus (FIS3) tiszta forgási energiaszintjei $J = 1-5$ esetekre^a

$J K_a K_c$	$H_2^{16}O$			$H_2^{17}O$			$H_2^{18}O$			$D_2^{16}O$	
	CVRQD	FIS3	MARVEL	CVRQD	FIS3	MARVEL	CVRQD	FIS3	MARVEL	CVRQD	MARVEL
1 0 1	23,795	23,795	23,794350	23,774	23,774	23,773510	23,756	23,756	23,754902	12,117	12,117020
1 1 1	37,138	37,139	37,137125	36,932	36,933	36,931110	36,749	36,750	36,748650	20,257	20,258999
1 1 0	42,372	42,373	42,371735	42,188	42,188	42,186934	42,024	42,024	42,023431	22,682	22,684326
2 0 2	70,094	70,094	70,090815	70,007	70,008	70,004668	69,930	69,930	69,927441	35,877	35,878025
2 1 2	79,499	79,500	79,496379	79,230	79,231	79,227336	78,991	78,992	78,988652	42,067	42,069311
2 1 1	95,178	95,179	95,175939	94,973	94,974	94,970540	94,791	94,791	94,788651	49,337	49,339402
2 2 1	134,903	134,906	134,901633	134,147	134,149	134,145262	133,478	133,480	133,475801	73,669	73,676394
2 2 0	136,165	136,168	136,163920	135,433	135,435	135,431180	134,785	134,788	134,783120	74,135	74,142010
3 0 3	136,767	136,768	136,761652	136,543	136,544	136,537616	136,342	136,342	136,336668	70,445	70,447530
3 1 3	142,284	142,285	142,278487	141,907	141,909	141,902407	141,573	141,574	141,568061	74,503	74,506243
3 1 2	173,371	173,372	173,365802	173,115	173,116	173,110085	172,888	172,889	172,882910	88,968	88,971355
3 2 2	206,306	206,309	206,301428	205,486	205,489	205,481819	204,760	204,763	204,755912	110,026	110,034052
3 2 1	212,161	212,163	212,156359	211,440	211,443	211,435775	210,804	210,806	210,799277	112,244	112,251552
3 3 1	285,222	285,227	285,219345	283,565	283,570	283,561659	282,099	282,103	282,094583	156,590	156,605455
3 3 0	285,422	285,426	285,418571	283,772	283,776	283,767754	282,311	282,316	282,307084	156,647	156,662859
4 0 4	222,062	222,063	222,052765	221,630	221,631	221,620811	221,243	221,244	221,234010	114,982	114,986532
4 1 4	224,847	224,849	224,838381	224,313	224,315	224,304227	223,838	223,839	223,828559	117,307	117,312065
4 1 3	275,506	275,507	275,497044	275,139	275,140	275,130549	274,812	274,813	274,803213	141,082	141,086952
4 2 3	300,370	300,373	300,362282	299,447	299,450	299,438913	298,628	298,631	298,620176	158,101	158,111012
4 2 2	315,788	315,790	315,779534	315,087	315,089	315,078490	314,467	314,470	314,459461	164,169	164,177714
4 3 2	382,523	382,529	382,516887	380,813	380,818	380,805924	379,299	379,304	379,291618	205,870	205,886272
4 3 1	383,849	383,854	383,842520	382,183	382,188	382,175989	380,710	380,715	380,702518	206,260	206,276519
4 4 1	488,113	488,1121	488,107704	485,215	485,223	485,209022	482,651	482,659	482,643566	269,349	269,375263
4 4 0	488,140	488,147	488,134186	485,243	485,251	485,236844	482,681	482,688	482,672619	269,355	269,381170
5 0 5	325,362	325,363	325,347905	324,674	324,676	324,660986	324,060	324,061	324,046752	169,032	169,038538
5 1 5	326,639	326,641	326,625474	325,894	325,895	325,880233	325,229	325,231	325,215739	170,236	170,243014
5 1 4	399,471	399,473	399,457520	398,892	398,894	398,879394	398,373	398,375	398,360518	204,930	204,937592
5 2 4	416,221	416,225	416,208752	415,140	415,144	415,128021	414,181	414,184	414,168191	217,574	217,585513
5 2 3	446,523	446,526	446,510669	445,806	445,808	445,793436	445,171	445,173	445,158578	229,982	229,991946
5 3 3	503,979	503,985	503,968117	502,191	502,197	502,179683	500,608	500,613	500,596273	267,512	267,530474
5 3 2	508,824	508,829	508,812063	507,186	507,191	507,174387	505,741	505,746	505,728836	268,992	269,010106
5 4 2	610,124	610,133	610,114450	607,170	607,178	607,159289	604,556	604,564	604,544222	331,044	331,071835
5 4 1	610,351	610,359	610,341184	607,408	607,416	607,397397	604,804	604,813	604,792941	331,095	331,123552
5 5 1	742,082	742,093	742,073052	737,631	737,642	737,620600	733,692	733,702	733,679395	411,501	411,541561
5 5 0	742,085	742,096	742,076310	737,635	737,645	737,624144	733,696	733,706	733,683100	411,502	411,542110

^a Minden energiaszint cm^{-1} -ben került megadásra. A tiszta forgási energiaszintek jelölésére a szokásos⁴² $J K_a K_c$ értékeket alkalmaztuk. Az adiabatikus CVRQD potenciális energia felületek²⁶⁻²⁸ segítségével számolt tiszta forgási energiaszintek az alábbi zérusponti energiájú rezgési alapállapotra (cm^{-1}) rakódnak rá: 4638,306 ($H_2^{16}O$), 4630,367 ($H_2^{17}O$), 4623,323 ($H_2^{18}O$) és 3389,962 ($D_2^{16}O$). A FIS3 empirikus potenciál segítségével számolt tiszta forgási energiaszintek az alábbi zérusponti energiájú rezgési alapállapotra (cm^{-1}) rakódnak rá: 4638,108 ($H_2^{16}O$), 4630,168 ($H_2^{17}O$) és 4623,125 ($H_2^{18}O$). A nagy pontosságú kísérleti energiaszintek a MARVEL eljárással kerültek meghatározásra (további részletekért ld. a szöveges részt), az összes energiaszint bizonytalansága kisebb mint $1 \times 10^{-5} cm^{-1}$, kivéve az alábbi szinteket: $H_2^{16}O$ (5 1 5, 5 2 4, 5 3 3, 5 4 2 és 5 5 1), $H_2^{17}O$ (4 0 4, 4 1 3, 4 2 2, 4 3 1, 4 4 0, 5 1 5, 5 2 4, 5 3 3, 5 4 2, 5 5 1, 5 5 0) és $H_2^{18}O$ (4 4 0, 5 1 5, 5 2 4, 5 3 3, 5 4 2, 5 5 1), ahol a bizonytalanság $1-5 \times 10^{-5} cm^{-1}$.

3. Összefoglalás

A dolgozat bevezetésében érveket sorakoztattunk fel amellett, hogy a földi üvegházhatást nem lehet megérteni kis molekulák teljes rezgési-forgási szinképeinek részletes megismerése nélkül. Modellvizsgálatok eredményei és elméleti megfontolások azt mutatják, hogy a radiatív folyamatok megértésében ezen kis molekulák közül messze a víz szerepe a legfontosabb. A vízmolekula izotopológiai teljes rezgési-forgási szinképe, mely több milliárd átmenetet tartalmaz, kísérleti úton történő meghatározása nem kivitelezhető, így ez a feladat az elméletre marad.

Kísérleti rezgési-forgási energiaszinteket származtattunk mért átmenetek invertálásával. Az energiaszintek hibája a mért átmenetek hibájától függ. A rendelkezésre álló lehetőségek közül a bemutatott MARVEL eljárás adja a legpontosabb energiaszinteket, melyeket fel lehet használni például az elméleti potenciális energia függvények javítására. Egy ilyen empirikus, adiabatikus PES-sel (FIS3) készült variációs alapú szinkép számítás eredményeit is bemutattuk, együtt egy tiszta ab initio adiabatikus potenciállal (CVRQD)

számolt eredményekkel. Az elméleti eredmények rendkívüli pontossága jól látszik a bemutatott, valamint az irodalomban közölt adatainkból. Ez a pontosság azt mutatja, hogy az utóbbi évtizedben elért eredmények hatására megnyílt az út kis molekulák teljes szinképeinek elméleti úton történő pontos számítása felé. A vízre és további kis molekulákra (pl. CO₂, O₃ és CH₄) kísérleti, elméleti, illetve empirikus úton származtatható spektroszkópiai információk együttes felhasználása remélhetően rövidesen lehetővé fogja tenni a földi üvegházhatás sokkal pontosabb megértését.

Köszönetnyilvánítás

A leírt kutatási munkát az OTKA (T047185), az NKTH és az Európai Unió MC RTN (QUASAAR) programja támogatta. A víz spektroszkópiája kapcsán kiemelendő az a majd egy évtizedes együttműködés Jonathan Tennyson professzorral (UCL, London), amely az eredmények jelentős részéhez hozzájárult. A MARVEL program kapcsán köszönjük Dr. Turányi Tamásnak (ELTE, Budapest) az értékes konzultációkat.

Hivatkozások és megjegyzések

- Arrhenius, S. *Phil. Mag.* **1896**, *41*, 273–276. Megjegyzendő, hogy a földi légkör üvegház hatását Jean Baptiste Joseph Fourier már az 1820-as években megértette, majd 1838-ban Pouillet részletesen kifejtette.
- (a) Cess, R. D.; Zhang, M. H.; Minnis, P.; Corsetti, L.; Dutton, E. G.; Forgan, B. W.; Garber, D. P.; Gates, W. L.; Hack, J. J.; Harrison, E. F.; Jing, X.; Kiehl, J. T.; Long, C. N.; Morcrette, J. J.; Potter, G. L.; Ramanathan, V.; Subasilar, B.; Whitlock, C. H.; Young, D. F.; Zhou, Y. *Science* **1995**, *267*, 496–499. (b) Li, Z.; Barker, H. W.; Moreau, L. *Nature* **1995**, *376*, 486–490. (c) Ramanathan, V. B.; Ramanathan, V.; Subasilar, B.; Zhang, G. J.; Conant, W.; Cess, R. D.; Kiehl, J. T.; Grassl, H.; Shi, L. *Science* **1995**, *267*, 499–503. (d) Pilweskie, P.; Valero, F. P. J. *Science* **1995**, *267*, 1626–1629. (e) Arking, A. *Science* **1996**, *273*, 779–782. (f) Satheesh, S. K.; Kroshna Moorthy, K. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 2089–2110. (g) <http://www.ipcc.ch>.
- Imre, D. G.; Abramson, E. H.; Daum, P. H. *J. Appl. Meteor.* **1996**, *35*, 1991–2010.
- (a) Papp, S. *Magy. Kém. Lapja* **2001**, *56*, 144–147. (b) Papp, S. *Biogeokémia*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, **2002**.
- Arking, A. *J. Climate* **1999**, *12*, 1589–1600.
- Ramanathan, V.; Vogelmann, A. M. *Ambio* **1997**, *26*, 38–46.
- A Nobel-díjas Paul Crutzen javasolta, hogy a modern gőzgép 1784-es bevezetésével kezdődő korszakot nevezzük antropocén kornak, utalva az emberi tevékenységnek a környezet rendkívüli mértékű megváltozását eredményező hatására.
- Az üvegházhatásnál messze nagyobb a bonyolult elektronszerkezetű ózon szerepe a sztratoszférában a Nap ultraibolya (UV) sugárzásának szűrésében.
- Maksyutenko, P.; Rizzo, T. R.; Boyarkin, O. V. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 181101.
- (a) Ashfold, M. R. N.; Bayley, J. M.; Dixon, R. N.; *Can. J. Phys.* **1984**, *62*, 1806–1833. (b) Warken, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5554–5564. (c) Christiansen, O.; Nymand, T. M.; Mikkelsen, K. V. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8101–8112.
- Rothman, L. S.; Jacquemart, D.; Barbe, A.; Benner, D. C.; Birk, M.; Brown, L. R.; Carleer, M. R.; Chackerian, C.; Chance, K.; Coudert, L. H.; Dana, V.; Devi, V. M.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Goldman, A.; Hartmann, J. M.; Jucks, K. W.; Maki, A. G.; Mandin, J. Y.; Massie, S. T.; Orphal, J.; Perrin, A.; Rinsland, C. P.; Smith, M. A. H.; Tennyson, J.; Tolchenov, R. N.; Toth, R. A.; Vander Auwera, J.; Varanasi, P.; Wagner, G. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2005**, *96*, 139–204.
- Jacquinet-Husson, N.; Arie, E.; Ballard, J.; Barbe, A.; Bjoraker, G.; Bonnet, B.; Brown, L. R.; Camy-Peyret, C.; Champion, J. P.; Chedin, A.; Chursin, A.; Clerbaux, C.; Duxbury, G.; Flaud J.-M.; Fourrie, N.; Fayt, A.; Graner, G.; Gamache, R.; Goldman, A.; Golovko, V.; Guelachvili, G.; Hartmann, J. M.; Hilico, J. C.; Hillman, J.; Lefevre, G.; Lellouch, E.; Mikhailenko, S. N.; Naumenko, O. V.; Nemtchinov, V.; Newnham, D. A.; Nikitin, A.; Orphal, J.; Perrin, A.; Reuter, D. C.; Rinsland, C. P.; Rosenmann, L.; Rothman, L. S.; Scott, N. A.; Selby, J.; Sinitsa, L. N.; Sirota, J. M.; Smith, A. M.; Smith, K. M.; Tyuterev, V. G.; Tipping, R. H.; Urban, S.; Varanasi, P.; Weber, M. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1999**, *62*, 205–254.
- Pickett, H. M.; Poynter, R. L.; Cohen, E. A.; Delitsky, M. L.; Pearson, J. C.; Muller, H. S. P. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1998**, *60*, 883–890.
- Rothman, L. S.; Jacquinet-Husson, N.; Boulet, C.; Perrin, A. M. *Compt. Rend. Phys.* **2005**, *6*, 897–907.
- Tennyson, J.; Zobov, N. F.; Williamson, R.; Polyansky, O. L.; Bernath, P. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2001**, *30*, 735–831.
- Flaud, J.-M.; Camy-Peyret, C.; Maillard, J. P. *Mol. Phys.* **1976**, *32*, 499–521.
- Feeley, R.; Seiler, P.; Packard, A.; Frenklach, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9573–9583.
- Frenklach, M.; Packard, A.; Seiler, P.; Feeley, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 57–66.
- Tashkun, S. A.; Perevalov, V. I.; Teffo, J.-L.; Rothman, L. S.; Tyuterev, V. G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1998**, *60*, 785–801.
- Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Morton, M. L.; Von Laszewski, G.; Bittner, S. J.; Nijssure, S. G.; Amin, K. A.; Minkoff, M.; Wagner, A. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9979–9997.
- Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Morton, M. L.; Srinivasan, N. K.; Su, M. C.; Sutherland, J. W.; Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6592–6601.
- Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Tennyson, J. *J. Mol. Spectry.* **2006**, beküldés alatt.
- Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Savin, V. A.; Shirin, S. V.

- Atmos. Oceanic Opt.* **2000**, *13*, 1024-1028.
24. Bár az elfogadott magyar szakmai elnevezés izotóphelyettesített származék, jelen helyen kísérletet teszünk a lényegesen egyszerűbb és a nemzetközi gyakorlattal jobban összehangban lévő angol eredetű elnevezés, az izotopológ meghonosítására a magyar szakmai köznyelvben.
 25. Partridge, H.; Schwenke, D. W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4618-4739.
 26. Császár, A. G.; Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Tennyson, J.; Szalay, V.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214305.
 27. Polyansky, O. L.; Császár, A. G.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Barletta, P.; Tennyson, J.; Schwenke, D. W.; Knowles, P. J. *Science* **2003**, *299*, 539-542.
 28. Barletta, P.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 204307.
 29. Tarczay, G.; Császár, A. G.; Klopper, W.; Szalay, V.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11971-11981.
 30. Barletta, P.; Császár, A. G.; Quiney, H. M.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *361*, 121-128.
 31. Császár, A. G.; Kain, J. S.; Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 317-323; *ibid.* **1999**, *312*, 613-616 (E).
 32. Pyykkö, P.; Dyal, K.; Császár, A. G.; Tarczay, G.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 4502-4505.
 33. Császár, A. G.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751-9764.
 34. Császár, A. G.; Allen, W. D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. In *Computational Molecular Spectroscopy*, szerk. Jensen, P.; Bunker, P. R., Wiley, New York, **2000**.
 35. Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Phys.* **1994**, *104*, 2746-2748.
 36. Tarczay, G.; Császár, A. G.; Klopper, W.; Quiney, H. M. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1769-1794.
 37. Handy, N. C.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4481-4484.
 38. Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; LeSueur, C. R.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 381-387.
 39. (a) Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Szalay, V. *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2411-2423. (b) Furtenbacher, T.; Czakó, G.; Sutcliffe, B. T.; Császár, A. G.; Szalay, V. *J. Mol. Struct.* **2006**, *780-781*, 283-294.
 40. Shirin, S. V.; Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Ovsyannikov, R. I.; Császár, A. G.; Tennyson, J. *J. Mol. Spectry.* **2006**, *236*, 216-223.
 41. Lynas-Gray, A. E.; Lodi, L.; Tolchenov, R. N.; Tennyson, J.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Császár, A. G.; van Stralen, J. N. P.; Visscher, L. *J. Chem. Phys.* **2007**, beküldés alatt.
 42. Zare, R. *Angular Momentum*; Wiley-Interscience, New York, **1988**.

The greenhouse effect on Earth and the complete spectroscopy of water

The changes in the atmosphere of Earth have been crucial for the appearance and sustained development of life on our planet. In recent years newspapers and magazines have been presenting the small but detectable global warming and the associated climate changes as if they were caused solely by the increased level of CO₂ in the atmosphere, thereby suggesting that we fully understand the radiative and nonradiative processes taking place in our atmosphere. In fact this is not the case. A large amount of work, including development of sophisticated modeling tools, needs to be done before we can truly claim that we have a more or less complete quantitative understanding of the greenhouse effect on Earth, making our planet habitable by present-day life forms.

Detailed studies have proved that neither changes in the modeling of clouds (condensed water) nor that of natural or anthropogenic aerosols (e.g., sea salt, sulphates, and mineral dust) are capable to explain the substantial so-called absorption anomaly, of about 30 W m⁻² in magnitude, characterizing even the most sophisticated atmospheric models developed. If the absorption anomaly cannot be explained by changing the absorption of and scattering from clouds and aerosols, one must investigate the molecular radiative processes responsible for most of the greenhouse effect. The most important molecular absorber, responsible for about 60% of the greenhouse effect on Earth, is water. Carbon dioxide is only the second most important greenhouse gas, having an overall effect about one third of that of water. The relatively small role CO₂ plays in the greenhouse effect can easily be understood by considering the quantum mechanics of the related molecule-radiation interactions. As a consequence, to understand the greenhouse effect on Earth one must understand the complete rotational-vibrational spectroscopy of all the relevant isotopologues of water, including line positions, line intensities, and line shapes. Only such a detailed understanding would allow a much improved line-by-line modeling of the effect of water on absorbing the incoming short-wave and the outgoing long-wave electromagnetic radiations.

AS a small step to a better understanding of the greenhouse effect, measured rotational-vibrational levels of H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, H₂¹⁸O,

and D₂¹⁶O have been obtained through an inversion procedure called MARVEL (Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels). Based on measured transitions and a well-defined protocol, MARVEL allows the determination of "experimental" rotational-vibrational energy levels and their associated uncertainties. The accuracy of the energy levels determined for the four isotopologues mentioned is usually better than 10⁻⁵ cm⁻¹ in the region considered.

The energy levels obtained by MARVEL have been compared to purely first-principles (ab initio) ones obtained from high-accuracy adiabatic potential energy surfaces (PESs) CVRQD and a variational solution of the nuclear motion problem using the code DOPI (the abbreviation stands for Discrete variable representation – Oorthogonal coordinates – direct Product basis set – Iterative diagonalization) developed by us. In order to obtain the CVRQD PESs of water, providing so-called spectroscopic accuracy, defined as 1 cm⁻¹ for the average prediction of all measured transitions, one needs to consider effects otherwise considered to be minor, such as relativistic and quantum electrodynamic (QED) effects as well as procedures allowing for the breakdown of the Born–Oppenheimer approximation. Having a highly accurate ab initio PES at hand, one can empirically adjust the surfaces to match experimental transitions better. Results obtained with an empirically adjusted PES called FIS3 are also presented. Agreement between the measured and first-principles levels is very impressive, for the purely rotational levels up to J = 5 (0-750 cm⁻¹ interval) on the vibrational ground state the deviations are less than 2×10⁻² cm⁻¹.

The protocols and the related computations presented make us hope that the understanding of the complete rotational-vibrational spectroscopy of the water molecule, i.e. its spectrum from the microwave to the ultraviolet range, is within reach. Understanding the energy levels and the transitions of all the major isotopologues of water would settle the important questions and debates related to the exact role of this molecule in the greenhouse effect and in the absorption anomaly.

A rezgési átmeneti momentum irányok szerepe az IR spektroszkópiai molekulaszervezet-kutatásban

KERESZTURY Gábor*

MTA Kémiai Kutatóközpont, Szerkezeti Kémiai Intézet, Pusztaszeri út 59-67., 1025 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A kémiai szerkezetfelfedezés és anyagazonosítás egyik fontos fizikai módszere az infravörös (IR) spektroszkópia,¹ amely a molekulák rezgéseinek gerjesztésekor lejátszódó energiaátmeneteket vizsgálja. Az infravörös spektumban mért elnyelési sávokat általában a sávmaximumok helyével, azaz frekvenciájával, valamint intenzitásával jellemezzük. Molekuláris szinten az infravörös abszorpció (fényelnyelés) irányfüggő jelenség: az adott frekvenciánál mérhető elnyelés mértéke attól is függ, hogy milyen irányból és milyen polarizációval érkezik a sugárzás a molekulára. A szokásos kémiai anyagminták (porszerű szilárd anyagok, tiszta folyadékok, vagy odatok, és gázok) IR spektroszkópiai mérése során azonban az irányfüggést általában nem érzékelhetjük, mert az anyag molekulái rendezetlenül vannak jelen a mintában és a méréshez is természetes fényt használunk. Ha viszont rendezett felépítésű mintával van dolgunk, amelyben a molekulák valamilyen irány mentén orientálódnak, akkor érdemes lineárisan polarizált fényt alkalmazni, mert ezáltal lehetővé válik az elnyelési sávok irányfüggő, ún. polarizációs jellemzőinek tanulmányozása is. A sávpolarizációs irányok nagyon értékes anyagszerkezeti információt hordoznak: ismeretük perdöntő lehet bizonyos molekulaszervezeti, illetve sávhozrendelési kérdések eldöntésében.

Egy N -atomos molekula $3N-6$ normálrezgése közül csak azok jelenhetnek meg az IR elnyelési spektrumban, melyek gerjesztése során változik a molekula dipólmomentuma. Kettős harmonikus közelítésben ekkor teljesül az a feltétel, hogy a molekula elektromos dipólmomentuma (μ) bármely komponensének (μ_i) az adott normálkoordináta (Q_f) szerinti deriváltja (az egyensúlyi helyzetnél) különbözik nullától:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_f} \right)_0 \neq 0, \quad i = x, y, z \quad (1)$$

A fenti képlettel köztüntetett ún. átmeneti dipólmomentum (vagy átmeneti momentum) vektormennyiség, melynek nagysága és iránya (a molekulához rögzített koordináta-rendszerben) jellemző az adott rezgésmódra, akárcsak a ν_f frekvencia. Az IR spektrumban ν_k frekvenciánál megjelenő elnyelési sáv intenzitása a megfelelő átmeneti momentum négyzetével arányos, míg a vektor iránya az elnyelési sáv polarizációs viselkedését határozza meg. Ennek alapján elvileg lehetőség van az átmeneti momentum vektorok kísérleti meghatározására polarizációs IR spektroszkópiai mérések segítségével. Másrészt, az átmeneti momentum vektorok várható iránya és nagysága a molekulamodellből kiinduló elméleti számításokkal is meghatározható, nevezetesen a kvantummechanikai szerkezetoptimalizálás és erőtérszámítást alkalmazó rezgési analízis segítségével.

A jelen összefoglaló dolgozat célja, hogy főleg a szerző saját munkásságából vett példák segítségével - de az idevágó legfontosabb irodalmi forrásokra is hivatkozva - bemutassa a rezgési átmeneti momentumok meghatározási módszereit, azaz: kísérleti oldalról a polarizációs infravörös spektroszkópia lehetőségeit és korlátait, másrésztől a kvantumkémiai *ab initio*, vagy sűrűségfüggő (DFT) elméleti megközelítésen alapuló számítások (előrejelzések) és spektromszimulációk jelentős kiegészítő szerepét.

2. Infravörös lineáris dikroizmus (IR-LD) és polarizáció

A IR-LD spektrumok méréséhez lineárisan polarizált infravörös fényre van szükség, amit a polarizálatlan fényt kibocsátó fényforrás (Globar) alkalmazásával a fényútba helyezett polarizátorral állíthatunk elő. A fémrács-típusú transzmissziós polarizátorokkal, amelyek a teljes infravörös tartományban közel 99%-os hatékonysággal működnek, a polarizáció síkja (a fény haladási iránya és elektromos vektora által alkotott sík) tetszés szerinti szögbe forgatva $\pm 2^\circ$ -os pontossággal beállítható.

Ha egy minta spektrumában különböző polarizátorállások mellett az elnyelési sávok intenzitása változást mutat, akkor optikailag anizotróp mintával van dolgunk. Az ilyen mintákban a sávok polarizációs viselkedését az ún. dikroikus aránnyal (R) jellemezzük:

$$R_f = A_{\parallel}(\tilde{\nu}_f) / A_{\perp}(\tilde{\nu}_f) \quad (2)$$

ahol $A_{\parallel}(\tilde{\nu}_f)$ és $A_{\perp}(\tilde{\nu}_f)$ az adott hullámszámnál a minta egy kitüntetett irányával párhuzamos, illetve arra merőleges polarizációval mért intenzitása (abszorbanciája).

3. Orientált minták típusai, orientáció-eloszlás

A transzmissziós IR spektroszkópiai vizsgálatok céljára a kondenzált fázisú, tiszta anyagokból néhány mikrométeres vastagságú és közel 1 cm^2 -es egybefüggő réteget kell kialakítani ahhoz, hogy a méréshez ideális feltételeket teremtsünk. Szerves anyagok körében ez $0,3\text{--}0,5 \text{ mg/cm}^2$ (tömegben kifejezett) rétegvastagságot jelent. A rutin mérésekhez a szokásos folyadékfilm, vagy KBr-pasztillás (KBr-porral elkevert és összepréselt) szilárd minta általában rendezetlen szerkezetű, izotróp anyag, amelyben nincs kitüntetett irány a fény polarizációja szempontjából.

A szerves anyagok körében rendezett felépítésűek és így optikai anizotrópiát mutatnak viszont az egykristályok, vagy pl. az extrúderrel előállított (nyújtott) polimerfóliák.

Bár a kristályokban, ill. fóliákban eltérő típusú rendezettség figyelhető meg, mindkettőben vannak optikailag kitüntetett irányok: az egykristályokban több ilyen irány is lehet, pl. a (szimmetriatengelyekkel párhuzamos, vagy a tükörsíkokra merőleges) kristálytani tengelyek iránya, polimerfóliákban viszont csak egy, a nyújtás iránya. Egy valódi egykristályt azonban többnyire nem lehet olyan méretűre növeszteni, vagy úgy elvékonyítani, hogy az megfeleljen a méretbeli követelményeknek. Ezért a gyakorlatban jobban bevált az anyag olvadékból KBr lapok között képzett vékony réteg hőmérsékleti gradiens hatására történő kristályosítása; így sok esetben jó minőségű *izoorientált* polikristályos rétegek állíthatók elő. Viszont a szerves vegyületek molekuláinak orientálására más megoldásokat is lehet alkalmazni. Ilyen, viszonylag széles körben alkalmazható mintaorientálási módszer például a vizsgálendő molekulák beágyazása polimerfóliába és azok rendezése/orientálása nyújtással,^{2,3} vagy a nematikus folyadékkristályos anyagban való oldás és a nematikus oldat orientálása.^{4,5} A dipólmomentummal rendelkező molekulák esetében szóba jöhet az elektromos tér alkalmazása is orientálás céljából.

Az IR-LD vizsgálat eredményessége szempontjából a mintakészítés technikájának meghatározó szerepe van abban, hogy milyen *típusú* rendezettség és milyen *mértékű* orientáció áll elő. Mindenekelőtt meg kell különböztetni az orientált egykristályok esetét és az egyéb molekulaorientálási módszereket. Az egykristályokban a molekulák egymáshoz viszonyított orientációját az elemi cella szimmetriája szabja meg, míg a többi mintaorientálási módszer alkalmazása esetén elvileg is legfeljebb uniaxiális orientáció létrehozhatjuk fel.

3.1. Orientált kristályminták

A spektroszkópiai vizsgálat szempontjából az lenne az ideális, ha a mintát alkotó összes molekula azonos térbeli orientációban lenne jelen. Egykristályok esetében ez csak akkor valósulhat meg, ha a kristály elemi cellájában egyetlen molekula foglal helyet. A rezgési átmeneti momentumok iránya ekkor makroszkópicusan közvetlenül mérhető; azokat a molekulaszimmetria, annak hiányában pedig a normálrezgések konkrét alakja határozza meg.

Az infravörös és Raman aktivitásra vonatkozó kölcsönös kizárási szabály értelmében ezzel közel egyenértékű az az eset is, amikor az elemi cellában szimmetriacentrummal összekapcsolt két molekula van. Ilyenkor a két molekula azonos rezgési közötti rezgési csatolódás miatt a két csatolt rezgésmód közül mindig csak az egyik (az ellenkező fázisú csatolt rezgés) jelenik meg az IR spektrumban. Ezekben az esetekben néhány fok pontossággal megmérhető az egyes sávok polarizációs iránya (a maximális elnyelés szöge), amely megegyezik az átmeneti momentum vektoroknak a minta síkjába eső vetületével. (Megjegyzendő, hogy triklin vagy monoklin kristályokban a mért polarizációs irányokat vagy diroikus arányokat torzíthatja az optikai kettőtörés jelensége és a dielektromos tengelyek diszperziója.⁶⁻⁸)

A bonyolultabb kristályszerkezetekben, amikor az elemi cellában több molekula foglal helyet, a molekulaorientáció és az egyes rezgések IR aktivitásának és polarizációjának kérdése csak konkrét esetben tárgyalható. Mindig a szabad molekula szimmetriájából indulunk ki, de szükség van a

kristályszerkezet ismeretére is. A kristályspektrumokra vonatkozó egyedi kiválasztási szabályok a *faktorcsoportanalízis* alapján vezethetők el, ami a korrelációs módszer⁹ szerint végezhető el a legkönnyebben. Itt kétféle hatást kell figyelembe venni: előbb a kristálytér sztatikus hatását vizsgáljuk a molekula egyensúlyi geometriájára, azaz a molekulaszimmetria esetleges csökkenését a kristályrács adott helyén (az adott szituszon); majd a primitív elemi cellában található és a kristálysztatikus szempontjából ekvivalens molekulák rezgéseinek csatolódását és felhasadását, továbbá az elemi cella szimmetriaszempontjai közötti megoszlását vezetjük le a rezgések lehetséges aktivitásának és polarizációjának megállapításához. A molekularezgések annyi komponensre hasadhatnak fel, ahány molekulát tartalmaz a primitív elemi cella (Z_p), ezek közül azonban maximum három lehet csak IR aktív, amelyek rendre a kristálytani tengelyek mentén polarizáltak.⁹ Molekulakristályokban a várt felhasadások mértéke gyakran jóval kisebb, mint a mért sáv szélességek, így a komponensek erős átfedésben maradnak egymással és a polarizációs vizsgálat sem lehet elég hatékony.

3.2. Uniaxiálisan orientált oldatok

Az utóbbi egy-két évtizedben előtérbe kerültek az egyéb mintaorientálási módszerek. Thulstrup és munkatársai munkássága nyomán terjedt el a nyújtott polimerfilmben, mint mátrixban való orientálás módszere.^{2,3} Ennek lényege, hogy egy tiszta poli(etilén), vagy poli(oxi-etilén) fóliát - amelyek apoláros, ill. poláros molekulák mátrixanyagaként leggyakrabban használatosak - a vizsgálendő folyadékba (vagy a szilárd anyag oldatába) áztatunk be, hogy az anyag molekulái a fólia belsejébe diffundálhassanak. A fóliát ezután eredeti hosszának kb. 4-5-szörösére nyújtjuk, ami a polimerláncokat és egyúttal a közejük beékelte vizsgálendő molekulák hosszabb tengelyeit is a húzás iránya mentén orientálja. A mintában csak egy kitüntetett irány van tehát: a fólia nyújtásával párhuzamos irány. A molekulák elfordulása a nyújtásirány körül egyenletes eloszlást mutat, amit kísérletileg is igazoltak.¹⁰ Az ilyen orientáció-eloszlást *uniaxiális orientációnak* nevezzük.

Ugyancsak uniaxiális orientációra vezet, de technikailag jóval egyszerűbb a nematikus folyadékkristályban (LC), mint anizotróp mátrixanyagban való oldás és mintaorientálás módszere, amelyet Korte és Lampen kísérletei¹¹ nyomán Jordanov és munkatársai^{4,5} fejlesztettek ki az IR-LD mérések céljára, s amelyet mi is tőlük vettünk át. Jól bevált nematikus folyadékkristályos oldószer a Merck-gyártmányú ZLI-1695 jelű anyag (4-ciano-4'-alkil-biciklohexil keverék). Itt az orientálás elengedhetetlen kelléke a speciálisan előkészített folyadékküvetta, melynek IR-áteresztő (pl. KBr) ablakain a minta betöltési irányával párhuzamos mikrobarázdákat kell kialakítani, amelyek megvezetik és uniaxiálisan orientálják a hosszúkás alakú oldószer-molekulákat a nematikus direktor-irányban.

Az oldott molekulák orientálódásának mértéke függ azok alakjától: a hosszúkás molekulák állnak be legjobban a húzás irányába, míg a gömbszerű molekulák egyáltalán nem orientálódnak. A három eltérő hosszúságú tengellyel rendelkező (pl. sík alkatú) molekulákra jellemző, hogy a leghosszabb tengelyük orientálódik legjobban, a legrövidebb (síkra merőleges) tengely pedig a legkevésbé a húzás iránya

mentén. Az említett módszerekkel a gyakorlatban csak részleges uniaxiális orientációt lehet elérni, de ez is elegendő az eredményes IR-LD méréshez.

3.2.1. Orientációs paraméterek

Uniaxiális orientáció esetén az adott átmeneti momentum átlagos orientációjának jellemzésére a K_f orientációs paraméterek (másnéven orientációs faktorok) szolgálnak:³

$$K_f = \langle \cos^2(\mathbf{M}_f, \mathbf{Z}) \rangle = \sum_{u,v} K_{u,v} \cos\phi_u^f \cos\phi_v^f, \quad (3)$$

ahol $u, v = x, y, z$; a csúcsos zárójelek $\langle \rangle$ az oldott molekulák összes orientáció szerinti átlagolását jelölik, $(\mathbf{M}_f, \mathbf{Z})$ pedig az \mathbf{M}_f átmeneti momentum és a laboratóriumi koordináta-rendszer Z -tengelye közti szöveget jelenti (a gyakorlatban a folyadékkristály direktorát, vagyis az uniaxiális tengely irányát jelöljük Z -vel); $K_{u,v}$ a \mathbf{K} orientációs tenzor elemei, $\cos\phi_u^f$ az iránykoszinuszok, amelyek az f -edik átmeneti momentum orientációját adják meg a molekula x, y és z tengelyeihez képest.

Az orientációs paramétereknek meghatározó szerepük van a párhuzamos, illetve merőleges polarizációnál mérhető spektrumokra felírható kifejezésekben:

$$A_{//}(\tilde{\nu}) = \sum_f K_f A_f^0(\tilde{\nu}), \quad (4)$$

$$A_{\perp}(\tilde{\nu}) = 1/2 \sum_f (1 - K_f) A_f^0(\tilde{\nu}), \quad (5)$$

ahol A_f^0 a közönséges abszorbanancia.

Ha a vizsgálandó molekula szimmetriája megfelelően nagy (pl. C_{2v} vagy D_{2h}), azaz 3 ortogonális tengelyt jelöl ki, akkor az egyes \mathbf{M}_f átmeneti momentum vektorok iránya egybeesik az ortogonális x, y és z tengelyek valamelyikével. Ekkor a \mathbf{K} orientációs tenzor diagonális alakúvá válik, míg a tenzor nyoma (spurja) egységnyi marad:

$$K_x + K_y + K_z = 1, \quad (6)$$

ahol az indexelésben a $K_x = K_{xx}$, $K_y = K_{yy}$, $K_z = K_{zz}$ egyszerűsítést vezetünk be. Konkrét esetben a molekulatengelyek orientációs paraméterei kísérletileg egyszerűen megállapíthatók az IR elnyelési sávok mért dikroizmusai alapján:³

$$K_u = R_u / (R_u + 2) \quad (7)$$

ahol R_u ($u = x, y, z$) a (2)-ben definiált dikroikus arány.

3.2.2. A dikroikus arány mérése és a redukált IR-LD spektrumok

Az egyes sávokra jellemző dikroikus arányok számszerű meghatározása a (2) képlet szerint triviálisnak tűnik, hiszen csak a párhuzamos és merőleges polarizációnál mért sávintenzitások arányát kell képezni. Nagyobb molekulák sávdús spektrumaiban azonban ezeknek az adatoknak a meghatározása időigényes és (sávátfedések esetén) nem is egyszerű feladat. A számítógépes spektrumadat-feldolgozó programokban viszont adódik egy igen frappáns megoldás a dikroikus arányok közvetlen meghatározására - interaktív spektrumkivonás segítségével. A Thulstrup és Eggers² által javasolt ún. lépcsőzetes sáveliminációs módszer szerint

a párhuzamosan polarizált ($A_{//}$) spektrumból kivonjuk a merőlegesen polarizált (A_{\perp}) spektrumot és a képernyőn figyeljük, hogy az m kivonófaktor fokozatos változtatása közben mikor tűnnek el az egyes sávok. Ekkor ugyanis

$$A_{//}(\tilde{\nu}) - m A_{\perp}(\tilde{\nu}) = 0, \quad (8)$$

és látható, hogy egy sáv eliminálásának pillanatában m értéke (amely a képernyőről leolvasható) éppen egyenlő lesz az adott sáv dikroikus arányával ($m = R_u$).

Ha a vizsgált molekula legalább C_{2v} szimmetriájú, vagyis IR-aktív rezgései három különböző szimmetriaspéciesbe sorolhatók (melyekben a rezgések átmeneti momentumai különösen merőlegesek egymásra), akkor az interaktív kivonás során az azonos szimmetriaspéciesekhez tartozó elnyelési sávok mind egyszerre tűnnek el a spektrumból. A megfelelő m -értékek így mindössze 3-féle dikroikus arányt ($R_x \leq R_y \leq R_z$) eredményeznek és ezekből a három tengelyirány orientációjának mértékére jellemző három orientációs paramétert kapunk ($K_x \leq K_y \leq K_z$). Ekkor a spektrumkivonás egyúttal három ún. redukált IR-LD spektrumot eredményez (A_{yz} , A_{xz} és A_{xy}), melyekből rendre hiányoznak valamelyik IR-aktív speciésekre tartozó sávok, amelyek ez alapján egyértelműen asszignálhatók.

Alacsonyabb molekulaszimmetria esetén, amikor legfeljebb csak C_s vagy C_{2h} pontcsoportról van szó, akkor az interaktív kivonás során csak a *síkra merőleges* rezgések sávjaira kapunk mind azonos dikroikus arányt (egyszerre tűnnek el a spektrumból, mert párhuzamosak az átmeneti momentumaik), de a síkre rezgések mind egyedi polarizációs irányokat mutatnak, mert átmeneti momentum vektoraik az adott normálrezgés alakjától függően a síkon belül elvileg bármilyen *egyedi* irányt felvehetnek.

Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a sík alkatú, de azon belül aszimmetrikus molekuláról nehéz megállapítani, hogy a síkon belül pontosan milyen irányban van a leghosszabb dimenziója, amely az uniaxiális mintakészítés során preferáltan orientálódik. Ez nehezen kezelhető kérdés, amellyel később még külön foglalkozunk: megoldásához a kvantumkémiai számításokon alapuló rezgési analízist és spektrumszimulációt hívjuk segítségül.

A kétféle módszer alkalmazására a következőkben látunk néhány példát.

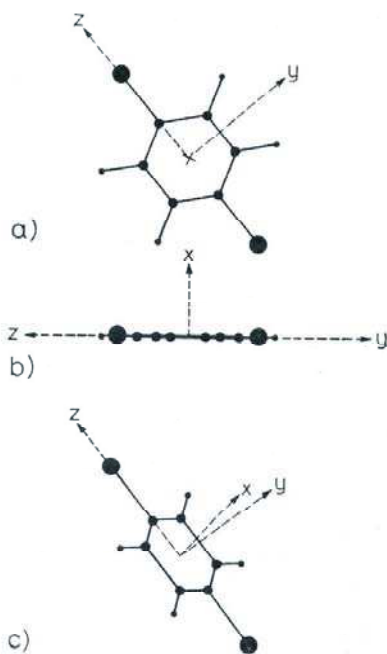
4. Kristályrétegekben orientált molekulák polarizációs IR spektroszkópiai vizsgálata

Itt példaképpen néhány olyan korábbi vizsgálatra kívánok csak visszautalni, amelyek részletesen dokumentálásra kerültek a kandidátusi disszertációmban.¹² Először vegyük a legegyszerűbb esetet, amikor nem kell az intermolekuláris rezgési csatlódásokkal foglalkozni, mert csak egyetlen szimmetrikus molekula van az elemi cellában; majd pedig tekintsünk egy kicsit komplikáltabb rendszereket.

4.1. Egyetlen szimmetrikus molekula ($Z=1$) triklin rácsban: p-diklór-benzol

Először nézzünk egy olyan kristályt, amely legalább C_{2v} szimmetriával rendelkező molekulából épül fel, azaz az

IR-aktív rezgések átmeneti momentum vektorai három egymásra merőleges irány valamelyike mentén fekszenek és az elemi cellában csak egyetlen molekula foglal helyet ($Z=1$). Ilyen a triklin p-diklór-benzol kristály, melynek polarizációs IR spektroszkópiai vizsgálatát^{12,13} olvadékból növesztett izoorientált polikristályos mintákban végeztük. Az anyagból két különböző orientációjú réteget sikerült előállítani. Az első kristályrétegben a molekulák síkja merőleges a minta síkjára, vagyis élből látjuk a molekulát (lásd: 1/b. ábra). Ennek megfelelően egymásra merőleges polarizációnál észleltük a síkrezgésekhez (y és z), ill. a síkra merőleges rezgésekhez (x) tartozó sávokat. A második mintában a molekula hossz tengelye (z) közel párhuzamos a minta síkjával, de a molekula síkjára kb. 40° -os szögben rálátunk. Ebben a nézetben a polarizáció segítségével egyértelműen elválaszthatók voltak egymástól a kétféle sítrezgések: a z -, ill. az y -irányú átmeneti momentummal rendelkező rezgések. Vagyis a két minta polarizált IR spektrumainak vizsgálata alapján a sávok egyértelműen



1. Ábra. A p-diklórbenzol molekulák orientációja a vizsgált egykristály-rétegekben: a) A koordinátatengelyek jelölése; b) a molekulák orientációja az 1. mintában; c) a molekulák orientációja a 2. mintában.

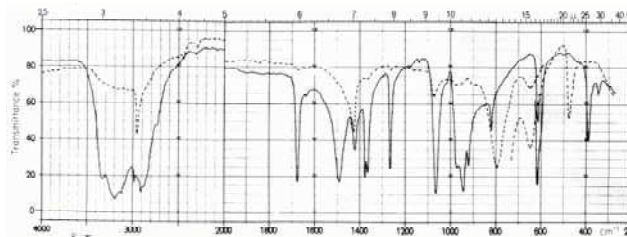
hozzárendelhetők a molekula három egymásra merőleges tengelye mentén polarizált, IR-aktív $B_{1u}(z)$, $B_{2u}(y)$, és $B_{3u}(x)$ speciesekhez. Az eredmények összhangban vannak azzal, hogy a triklin ($P\bar{1}$) kristályrács elemi cellájában egyetlen molekula található ($Z=1$),¹⁵ de az a spektroszkópiai mérés hibahatárán belül effektíve D_{2h} szimmetriájúnak látszik, azaz ortogonális rendszernek tekinthető - annak ellenére, hogy az elemi cellának csak C_1 szimmetriája van.

4.2. Alacsonyabb szimmetriájú molekulák

4.2.1. Kis szimmetriájú molekula nagy szimmetriájú rácsban: aceton-oxim, $(CH_3)_2C=NOH$

Nagyon érdekes eredményekre vezetett az aceton-oxim olvadékból növesztett izoorientált kristályréteg vizsgálata, amely lehetővé tette, hogy döntsük a korábban publikált

asszignációk közötti ellentmondás kérdésében.¹⁴ A kétféle polarizált IR spektrum (2. ábra) elég egyszerű képet mutat, hiszen minden sáv gyakorlatilag teljesen polarizált. Érdeemes megfigyelni a hidrogénhidás νOH sávot a $3400\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ tartományban, amely a 90° -os polarizációnál ad részmaximumokkal tagolt, széles, erős sávot, illetve a 800 cm^{-1} körüli síkra merőleges OH deformációs rezgés sávját, amely csak a 0° -os spektrumban jelentkezik. Ez azt jelenti, hogy a molekulák és hidrogénhid-kötéseik is sík alkatúak a kristályban (C_s szitusz-szimmetria) és mind koplanárisak, a molekulák szimmetriasíkja pedig merőleges a minta síkjára és a kristályréteg növekedési irányára is.



2. Ábra. Az aceton-oxim egykristály réteg polarizált IR spektrumai:¹⁴ az elektromos vektor párhuzamos a kristálynövekedés irányával (0° , szaggatott vonal), illetve merőleges rá (90° , folytonos vonal).

Két további fontos megfigyelés: a minta függőleges tengely körüli elforgatásakor nem változik a spektrumban a sávok relatív intenzitása - ami degeneráltságra utal; az anyag IR és Raman sávhelyeinek különbözősége pedig a kristályban szimmetriacentrum jelenlétét bizonyítja. Ezek a fontos spektroszkópiai adatok jól kiegészítik a röntgendiffrakciós mérések eredményét:¹⁵ a lehetségesnek talált $P6_3$ vagy $P6_3/m$ hexagonális tércsoport közül az utóbbit igazolják.

1. Táblázat. Az aceton-oxim kristályrezgéseinek korrelációs diagramja

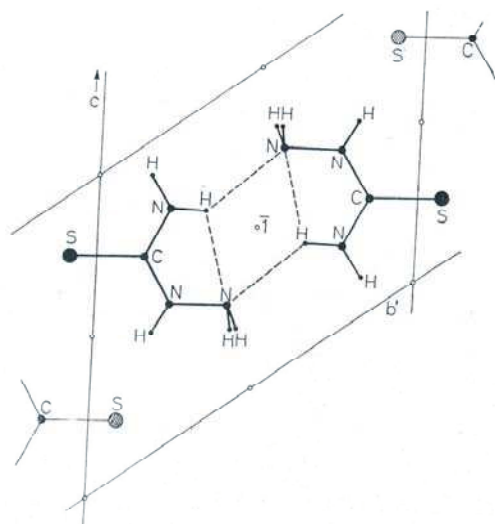
Szabad mol.	Kristály, helyi szimmetria	Faktorcsoporthoz ($P6_3/m$)	Aktivitás
C_s	1 mol., C_s	trimer, C_{3h}	C_{6h} ($Z=6$)
$19 A'$	$19 A'$	$19 A'$	$19 A_g$ Raman
$11 A''$	$11 A''$	$11 A''$	$11 B_g$ inaktív
		$19 E'$	$11 E_{1g}$ Raman
		$19 E''$	$19 E_{2g}$ Raman
		$11 A_u$	$11 A_u$ IR (x)
		$19 B_u$	$19 B_u$ inaktív
		$19 E_{1u}$	$19 E_{1u}$ IR (y, z)
		$11 E_{2u}$	$11 E_{2u}$ inaktív

A hexagonális kristályrácsban az aceton-oxim molekulák hidrogénhidak által alkotott ciklikus trimereket képeznek, két trimert pedig egy S_6 giroid és egy szimmetriacentrum is összeköt. A kristály normálrezgéseinek a korrelációs módszerrel elvégzett faktorcsoporthozatolását mutatja az 1. táblázat. A szokásos diagramot a jobb érthetőség kedvéért itt egy trimerre vonatkozó oszloppal bővítettük. Az utolsó két oszlopban látható, hogy bár a belső rezgések száma az elemi cellában meghatszorosodik, a kiválasztási szabályok értelmében az IR spektrumban a molekulának sem a síkra merőleges rezgései ($11 A''$), sem a síkrezgései ($19 A'$) nem hasadnak fel, noha az utóbbiak a trimer szerkezet miatt kétszeresen degenerálttá válnak (E_{1u} species). Emiatt a síkrezgések átmeneti momentum irányai az (x, y) síkon belül ebben a szerkezetben kísérletileg nem határozhatók meg. Mindez összhangban van a mérési eredményekkel.

4.2.2. Alacsony szimmetriájú rendszerek

Lehetőség nyílt C_s szimmetriájú molekulák síkrezgéseinek részletesebb IR spektroszkópiai tanulmányozására orientált kristályrétegben, a tioszemikarbazid¹⁵ és a dimetilglioxim¹⁶ esetében, amelyek triklin $P\bar{1} \equiv C_i^1$ kristályrácsot képeznek.

A tioszemikarbazid ($\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHNH}_2$) primitív elemi cellájában két molekula van ($Z=2$) általános helyzetben, szimmetriacentrummal összekötve.¹⁷ Az egyes molekulák szerkezete azonban közel síkszimmetrikus (C_s), sőt még az elemi cellában elhelyezkedő dimer (3. ábra) is gyakorlatilag C_{2h} szimmetriájúnak tekinthető. A molekulák közelítőleg a kristálytani ($1\bar{1}0$) síkkal párhuzamosan fekszenek.



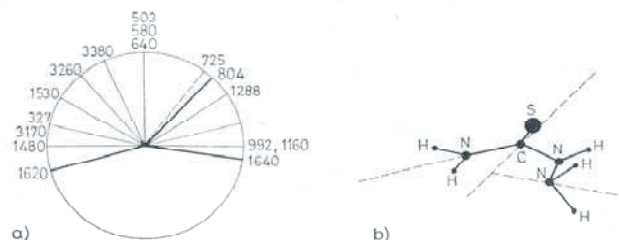
3. Ábra. A két tioszemikarbazid molekula elhelyezkedése a kristály triklin elemi cellájában.¹⁵ a dimer közelítő szimmetriája C_{2h} (a valódi csak C_i).

A kristályrezgések kiválasztási szabályait mind a valódi C_i , mind pedig a közelítő C_{2h} faktorcsoport feltételezésével levezettük.¹⁵ A kölcsönös tiltási szabály az IR és Raman spektrumban mindkét megközelítés szerint érvényes, de a közelítő C_{2h} faktorcsoportból az is következik, hogy a sík és síkra merőleges rezgések sem keverednek egymással. A polarizációs IR spektroszkópiai vizsgálatok¹⁵ gyakorlatilag megerősítették ezt a várakozást. Itt is két különböző orientációjú kristályréteget sikerült előállítanunk: az egyik esetben a kristálytani (110) síkkal, a másikban az (120) síkkal párhuzamos a minta síkja. Az első mintában így szerencsésen éppen élből látszottak a molekulák, és a fény polarizációs síkjának változtatásával a 90° -os és 0° -os állásnál gyakorlatilag elváltak egymástól a sík, illetve a síkra merőleges rezgések sávjai. A másik mintában, az (120) síkban, ferde szögből látszott a molekulák síkja, így lehetővé vált, hogy meghatározzuk a síkrezgések sávjainak individuális polarizációs irányait. Ezt szemlélteti a 4. ábra.

Amint az ábra mutatja, néhány csoportrezgés esetén a mért polarizációs irányokat viszonylag jól összhangba lehetett hozni a szerkezet alapján várható irányokkal. Ugyanakkor a sávok többsége nem volt asszignálható a polarizációs adatok alapján, mivel az egész molekulára kiterjedő, bonyolultabb rezgésalakokhoz tartozó átmeneti momentum irányokra nem lehet egyszerű becslést adni.

Felmerült az igény, hogy elméleti számításokkal próbáljuk megjósolni a síkrezgések átmeneti momentum irányait.

Kísérletet tettünk arra, hogy normálkoordináta-számítás és az átmeneti momentum kvantumkémiai számítása alapján interpretáljuk a kristályokon végzett polarizációs mérések eredményeit.¹⁸ Abban az időben (az 1970-es években) azonban a rendelkezésünkre álló számítási módszerek (hagyományos, empirikus erőter, szemiempirikus CNDO/2 kvantumkémiai közelítés) nem voltak alkalmasak arra, hogy reális predikciót adjanak.



4. Ábra. a) A tioszemikarbazid (120) kristálytani síkjában a síkrezgések sávjainak mért polarizációs irányai (a kör kerülete mentén a frekvenciák vannak megadva cm^{-1} egységekben); b) a molekula vetülete a minta síkjában (a szaggatott vonalak a két dNH_2 és a vCS csoportrezgések várt polarizációs irányait mutatják; ezek az 1640 , 1620 , ill. 804 cm^{-1} -es sávoknak felelnek meg a bal oldali ábrán).¹⁵

Ezeken a mintákon egy korábban le nem írt megfigyelést tettük, miszerint a síkrezgésekhez tartozó sávok a polarizáció szögének változtatásával jelentős ($5\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ közötti) sáveltolódást szenvedtek. Hasonló viselkedést, de kisebb eltolódásokat tapasztaltunk az ugyancsak triklin dimetil-glioxim kristályban is,¹⁶ melynek elemi cellájában egyetlen centruszimmetrikus molekula foglal helyet, jó közelítéssel szintén C_{2h} szimmetriájú térszerkezettel. Az előállított egykristályréteg polarizációs IR mérése szerint valamennyi síkrezgés 10° -os tartományon belül 0° és 90° -os polarizációnál mutatott maximális intenzitást, noha az átmeneti momentumokat nem korlátozta semmilyen szimmetriamegkötés. A polarizációs sáveltolódási jelenség alaposabb vizsgálata után arra a kvalitatív magyarázatra jutottunk, hogy ez az azonos szimmetriaspécieshez tartozó, de nem kolineáris átmeneti momentumok kölcsönhatásának következménye, amelyben döntő szerepet játszik a sávok közelsége és részleges átfedése.¹⁶ A téma folytatásaként olasz kollégáink egy monoklin kristályban egy széles és egy éles sáv kölcsönhatására kialakuló hasonló jelenséget figyeltek meg és kíséreltek meg mennyiségileg is kezelni.¹⁹

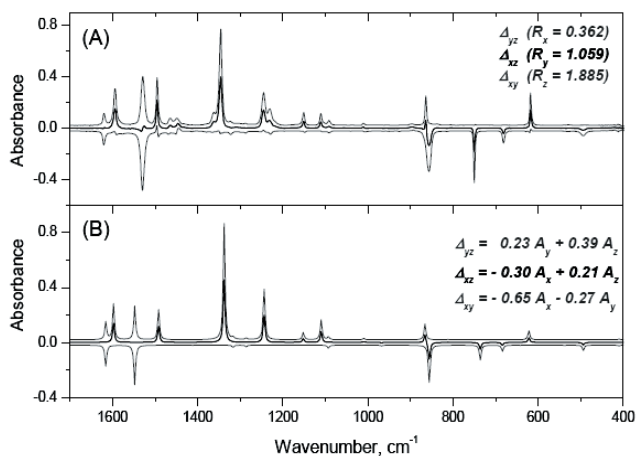
5. Nematikus folyadékkristályban uniaxiálisan orientált molekulák IR-LD vizsgálata

Az egykristályok vizsgálatában felmerült technikai és elvi nehézségek miatt a későbbiekben előnyben részesítettük a nematikus folyadékkristályban uniaxiálisan orientált minták infravörös lineáris dikroizmus vizsgálatát. A módszert sík alkatú és többnyire szimmetrikus molekulákra alkalmazva Jordanov és munkatársai kezdték propagálni az 1990-es évek első felében.⁴⁻⁵ Számos példán mutatták be a módszer hasznosságát, de a kisebb szimmetriájú molekulák esetén csak az egyes sáv polarizációs jellemzőknek az ortogonális tengelyek orientációs paramétereitől való eltéréseire hívták fel a figyelmet - számítások segítségével nem próbálták értelmezni, vagy szimulálni a mérési eredményeket. 1995 után alakult ki együttműködésünk Dr. B. Jordanov szófiai

laboratóriumával, egyrészt a módszer gyakorlati fogásainak elsajátítása érdekében, másrészt azzal a céllal, hogy az IR-LD méréseket most már magasabb szintű, ún. skálázott kvantummechanikai erőter (SQM FF) módszerrel²⁰ végzett számításokon alapuló normálkoordináta-analízissel és az átmeneti momentum irányok számításával egészítsük ki.

5.1. C_{2v} típusú modellvegyületek: nitro-benzolok

A C_{2v} szimmetriájú *para*-szubsztituált nitrobenzolok vizsgálatával²¹ elsősorban arra kerestük a választ, hogy mennyire sikerül szimulálni a mért redukált IR-LD spektrumokat elméleti számításos módszerekkel. Az anyagok megfelelő koncentrációjú folyadékkristályos (5-10 % m/m) oldata jó nematikus fázisként viselkedett és jó minőségű polarizált IR spektrumokat adott. Ezekből a 3.2.2. pontban leírt módon állítottuk elő a redukált IR-LD spektrumokat. Példaként a *p*-F-nitro-benzol redukált IR-LD spektrumait mutatjuk be a 5. ábrán, az elméletileg számított redukált IR-LD spektrumokkal összehasonlítva.



5. Ábra. A *p*-F-nitro-benzol három kísérleti (A), illetve számított (B) redukált IR spektruma: Δ_{yz} , Δ_{xz} és Δ_{xy} .

Mint a 5. ábra példája mutatja, a mért és számított IR-LD spektrumok közti egyezés igazán kitűnőnek mondható: a skálázott kvantumkémiai DFT/B3LYP/6-311G** erőterrel számított frekvenciák 1% alatti hibával reprodukálhatók, és bár a relatív intenzitásokban láthatók jelentősebb eltérések is, a sávok dikroikus arány, vagy orientációs faktor szerinti osztályozása (negatív, ill. pozitív irányú sávok a redukált spektrumokban) pontosan tükrözi a szimmetriaszempont szerinti besorolást.²¹ A harmonikus közelítésben végzett számítás csak az alaprezgéseket szimulálja, vagyis a számított spektrumokból hiányoznak a gyenge kombinációs és felhang-sávok; emiatt nem adhatják vissza a Fermi-rezonancia miatti felhasadást sem (l. az 5. ábrán 1240 cm^{-1} környékén).

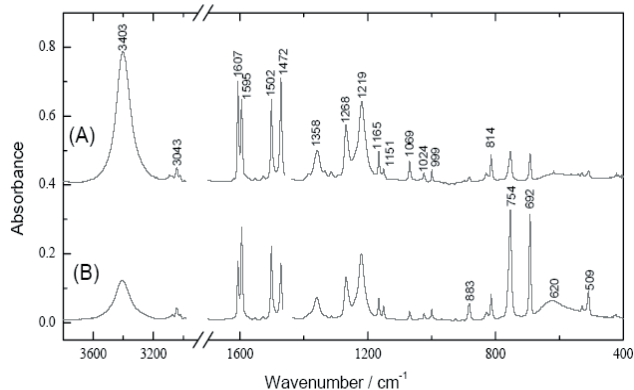
Az IR-aktív alaprezgések átmeneti momentum irányainak meghatározására, a szimmetria szerinti sávhozrendelésre tehát kiválóan alkalmas ez a vizsgálati módszer, amely esetenként geometriai/konformációs kérdések eldöntésére is jól használható. Jó példa erre a rezorcin (2,5-dihidroxinitrobenzol) esete, ahol a mért polarizált IR spektrumokból nyert redukált spektrumok bizonyították a molekula sík alkatát, vagyis hogy a nitro-csoport és a vele erős H-hídban lévő szomszédos hidroxil-csoportok a benzolgyűrűvel egy

síkban vannak.²² Kisebb szimmetriájú rendszereken végzett vizsgálataink (pl. tioszemikarbazid és N,N-dimetil-S-metil-tiokarbamát) viszont nem voltak elég meggyőzőek,²³ aminek oka talán a hajlékony molekulavázban keresendő.

5.2. Átmeneti momentumok a fenol molekulában

Érdeklődésünk homlokterébe az alacsonyabb szimmetriájú (C_s) molekulák vizsgálata került, amelyek közül a *fenol* volt az első, ahol sor került az IR-LD mérések és az SQM számítások viszonylag sikeres együttes alkalmazására.²⁴ A fenol molekula IR és Raman spektroszkópiai vizsgálatának és rezgési analizisének tetemes irodalma van, amelyre fent idézett közleményünkben részletes hivatkozás található; polarizációs IR mérésnek azonban korábban nem vetették alá. A molekula érdekessége számunkra abban állt, hogy úgy véltük, a C_s szimmetriájú molekulák közül itt lehet a legcsekélyebb a benzol váz rezgéseinek eltérése a C_{2v} típusú ortogonalitástól, hiszen a C-O kötés mentén haladó tengelyből csak az OH-kötés kis tömegű H-atomja lóg ki, ami kevésbé torzíthatja a váz rezgéseinek szimmetriáját.

A nematikus oldatban végzett mintaorientálás és IR-LD mérés eredményeképpen a 6. ábrán látható polarizált IR spektrumokat kaptuk a minta nematikus direktor irányával párhuzamos, ill. arra merőleges polarizátor-állásnál.



6. Ábra. A nematikus oldatban uniaxiálisan orientált fenol polarizált IR spektruma: (A) párhuzamos polarizáció, (B) merőleges polarizáció.

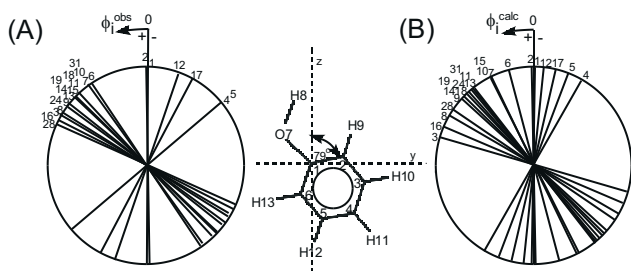
A sávok dikroikus arányainak kiértékelése során könnyen azonosíthatók voltak a síkra merőleges rezgések sávjai a legkisebb dikroikus arányok ($R_x=0.325$), vagy a legkisebb orientációs faktorok ($K_x=0.14$) alapján. A sikeregéséknél azonban széles határok közt nagyon sokféle individuális K_z -értéket kaptunk. Ezeknek a további felhasználásához Michl és Thulstrup³ módszerét alkalmaztuk, melynek értelmében a preferált orientáció iránya (a molekula hossz tengelye, z) és az adott átmeneti momentum vektor által bezárt szög (φ_f) a mért orientációs paraméterek alapján a következő képlettel adható meg:

$$\tan^2 \varphi_f = (K_z - K_f)/(K_f - K_y) \quad (9)$$

ahol $K_z = K_{\text{OH}} = 0.65$, és $K_y = 0.21$, a síkbeli hosszú ill. rövid tengely orientációs paramétere, vagyis a legnagyobb észlelt K_f értéket fogadtuk el K_z -nek, K_y -t pedig a (6) feltétel segítségével állapítottuk meg. Sajnos a (9) képlet alapján a φ_f szögnek az előjelét nem lehet meghatározni. Itt jut fontos szerep az *ab initio* elméleti számításnak, amely természetesen megadja a számított szögek előjelét, amely

így kölcsönözhető onnan az IR-LD mérés kiértékeléséhez.

A teljes spektrum részletes analízise és a síkrezgések átmeneti momentum vektorainak molekulán belüli mért és számított orientációja (φ_f értékek) az eredeti publikációban található meg.²⁴ Ezekből az adatokból az alábbi szerkezeti következtetések vonhatók le: 1) A fenolos OH-csoport torziós rezgésének sávja (620 cm^{-1}) a fenil-csoport síkra merőleges rezgéseivel együtt tűnik el a redukált IR spektrumból, tehát az OH-csoport a molekula síkjában fekszik; 2) A síkrezgések átmeneti momentumai nem két egymásra merőleges irány mentén helyezkednek el, hanem széles szögterületen belül szóródnak szét, ezért a fenil-csoport rezgéseinek C_{2v} pontcsoport szerinti osztályozása nem lehet megfelelő közelítés aszimmetrikus szubsztituens esetén. Ezt utóbbi megállapítást mind a mérés, mind pedig az SQM FF számítás igazolja, amint azt a 7. ábrán látjuk.



7. Ábra. A fenol síkrezgéseinek mért (A) és számított (B) átmeneti momentum irányai. A kör mentén az alaprezgések sorszáma látható.²⁴

A mért, illetve a DFT módszerrel B3P86/6-311G** szinten számított átmeneti momentum irányok között – ha nem is jó egyezés, de - határozott korreláció állt fenn. A várt lineáris korrelációtól való eltérésnek két lehetséges forrását tudjuk valószínűsíteni: 1) Nem pontosan ismert a molekula effektív hossz tengelyének iránya és orientációs faktora (K_z), amely a kiértékelésnél referenciaként szolgál; 2) Az molekulák uniaxiális orientációját itt megzavarhatja, hogy a fenolos OH-csoport H-hidat tud képezni a folyadékkristály oldószer/mátrixanyag nitril-csoportjával.

5.3. Új módszer a K_z paraméter meghatározására síkszimmetrikus molekulákban

Több más síkszimmetrikus molekula IR-LD vizsgálata (mint például a p-nitro-benzaldehid,^{25,26} a tereftáaldehid,²⁷ a furfural²⁸ és a 2-klór-benzaldehid²⁹) során alkalmaztuk a kombinált kísérleti és elméleti számításos megközelítést az orientációs paraméterek és átmeneti momentum irányok meghatározásában. Világosan kirajzolódott az a tapasztalat, hogy az erős elnyelési sávok átmeneti momentumának mérése és számítása néhány fokon belül egyező eredményt ad, ehhez azonban megbízható K_z értékre van szükség.

K_z értékének pontosabb meghatározására egy kombinált módszert dolgoztunk ki, amely két erős sáv mért és számított átmeneti momentum irányát és az általuk bezárt γ szög elméleti (DFT) számításból kapott értékét használja fel támpontnak. A két átmeneti momentum orientációs paramétereire a (3) egyenlet szerint felírt két összefüggést

$$K_1 = K_z \cos^2 \varphi_1 + K_y \sin^2 \varphi_1 \quad (10)$$

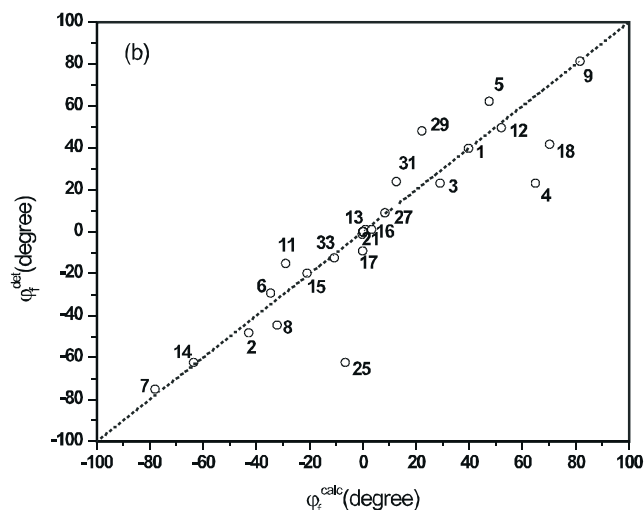
$$K_2 = K_z \cos^2 \varphi_2 + K_y \sin^2 \varphi_2 \quad (11)$$

(ahol φ_1 és φ_2 a két átmeneti momentum z-tengellyel bezárt szöge a (9) egyenlet szerint) olyan egyenletrendszernek tekinthetjük, amelyben csak K_z az ismeretlen. Ebből az ismertnek tekintett $\tan(\gamma)$ -ra egy bonyolult kifejezést kapunk:

$$\tan(\gamma) = f(K_z) = \frac{\sqrt{\frac{K_z - K_2}{K_2 - (1 - K_x - K_z)}} - \sqrt{\frac{K_z - K_1}{K_2 - (1 - K_x - K_z)}}}{1 + \sqrt{\frac{K_z - K_2}{K_2 - (1 - K_x - K_z)}} \sqrt{\frac{K_z - K_1}{K_2 - (1 - K_x - K_z)}}} \quad (12)$$

amelyből K_z korrigált értéke grafikusán (de analitikusan is) meghatározható.^{26,28} Analitikus megoldásnál a többszörös gyökök közül azt kell választani, amelyre teljesül a $\max(K_f) \leq K_z \leq 1 - 2K_x$ feltétel.

A módszert alkalmazva a p-nitro-benzaldehid²⁶ és a p-klór-acetofenon²⁹ esetében is teljesen kielégítő korrelációt találtunk a síkrezgésekre kísérletileg, illetve elméleti számításból kapott átmeneti momentum irányok között. Példaként az előbbit mutatjuk be a 8. ábrán. Ha azonosítjuk a korrelációban szereplő pontokat a spektrumban észlelt sávokkal, kiderül, hogy valóban az erősebb sávok esnek az ideális helyre, a pontozott vonallal jelzett átló közelébe ($\pm 5^\circ$ -on belül), míg a messzebb eső pontok kivétel nélkül nagyon gyenge elnyelési sávokhoz tartoznak.



8. Ábra. A p-nitro-benzaldehid síkrezgéseinek mért (A) és számított (B) átmeneti momentum irányai közötti „javított” korreláció.²⁶

Az eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy nem ortogonális rendszerekben az IR-LD mérésekből nyert adatok teljes interpretálásához pótolhatatlan segítséget és kiegészítő információt nyújtanak az elméleti számítások. A kombinált módszer alkalmazásával lehetővé válik az IR-LD adatok megbízható alkalmazása sávasszignációs, vagy akár térszerkezeti kérdések eldöntésében. Megjegyzendő, hogy ez az „ideális” helyzet síkszimmetrikus molekulákra áll fenn, teljesen aszimmetrikus esetben több a bizonytalanság.

6. Kitekintés - újabb fejlemények

A rezgési átmeneti momentum irányok mérése és elméleti alapon történő predikciója tárgyában a közelmúltban néhány említésre méltó közlemény született. Cappelli *et al.*³⁰ az infravörös intenzitások és átmeneti momentum

irányok elméleti predikciója szempontjából fontosnak tartja a molekulát körülvevő dielektrikus közeg hatását és annak figyelembevételét javasolja a folyadékkristályban, illetve a polimerfilmben orientált molekulák esetén is. (A korábbi munkákban mi is és tudomásom szerint mások is szabad molekulával számoltak.) Közleményünkben az ismert szolvatációs modellek közül a polarizálható kontinuum modell (PCM) ³¹ egy továbbfejlesztett változatának, az ún. integrál egyenlet formalizmus PCM-nek (azaz: IEFPCM) alkalmazását javasolják. Bizonyos amino-purinok példáján bemutatják, hogy az átmeneti momentum irányok számításakor a molekulát körülvevő környezet hatásának korrekt figyelembevételére van szükség, mert az akár 12°-os eltérés is okozhat a gázfázisra vonatkozó számításához képest.

Ennél is izgalmasabb fejlemény kísérleti vonalon Dong és Miller közleménye,³² amely izolált biomolekulák egységes

orientálásáról és polarizációs IR méréséről számol be. A molekulákat szuperfolyékony hélium nanocseppekben 0,37 K-re hűtve izolálják, majd erős egyenáramú elektromos erőterrel orientálják. Ezután hangolható polarizált IR lézert alkalmaznak az infravörös spektrum mérésére és a rezgési átmeneti momentum irányoknak a molekula permanens dipólmomentuma irányához viszonyított meghatározására. Az *ab initio* számítások eredményével való összehasonlítás dönt arról, hogy melyik szerkezeti modell egyezik a kísérleti adatokkal. Ily módon nyertek kísérleti bizonyítékot például arról, hogy az adenin molekulában az NH₂ csoport 20°-kal kihajlik a molekulaváz síkjából, vagyis, hogy az általánosan elfogadott nézettel szemben az adenin molekulának nem planáris a szerkezete. Az NH₂ szimmetrikus nyújtási rezgés átmeneti momentum irányára kísérletileg mért adat itt perdöntőnek bizonyult, mert az csak az MP2 *ab initio* számítással kapott átmeneti momentum irányokkal egyezett, míg a sík szerkezetet adó magas szintű DFT számítások hibás eredményre vezettek.

Hivatkozások

- Holly, S.; Sohár, P. *Infravörös spektroszkópia*, Műszaki Könyvkiadó: Budapest, **1968**.
- Thulstrup, E.W.; Eggers, J. H. *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *1*, 690.
- Michl, J.; Thulstrup, E.W. *Spectroscopy with Polarized Light. Solute alignment by photoselection, in liquid crystals, polymers, and membranes*, VCH Publishers: New York, **1986**.
- Belhakem, M.; Jordanov, B. *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 309.
- Jordanov, B.; Nentchovska, R.; Schrader, B. *J. Mol. Structure* **1993**, *297*, 401-406 (és hivatkozásai).
- Susi, H. *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 1257-1260.
- Turrell, G. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press: London, **1972**.
- Herranz, J.; Delgado, J.M. *Spectrochim. Acta* **1975**, *31A*, 1255-1263; **1976**, *32A*, 821-829.
- Fateley, W.G.; Dollish, F.R.; McDevitt, N.T.; Bentley, F.F. *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*, Wiley- Interscience: New York, **1972**.
- Steenstrup, F.R.; Christensen, K.; Svane, C.; Thulstrup, E.W. *J. Mol. Structure* **1997**, *408-409*, 139-148.
- Korte, E.H.; Lampen P. (*magánközlés*), **1988**.
- Keresztury, G. *Molekulakristályok infravörös spektroszkópiái vizsgálata polarizált fényvel*, Kandidátusi értekezés, MTA KKKI: Budapest, **1976**.
- Keresztury, G. *Kémiai Közlemények* **1976**, *46*, 447-453.
- Keresztury, G. *J. Mol. Structure* **1977**, *36*, 155-157.
- Keresztury, G.; Marzocchi, M.P. *Chem. Phys.* **1974**, *6*, 117-123.
- Keresztury, G.; Holly, S.; Marzocchi, M.P. *Spectrochim. Acta* **1977**, *33A*, 29-36.
- Andreotti, G.D.; Domiano, P.; Gasparri Fava, G; Nardelli, M; Sgarabotto, P. *Acta Cryst.* **1970**, *B26*, 1005.
- Keresztury, G. *J. Mol. Structure* **1978**, *46*, 127-132.
- Marzocchi, M.P.; Angeloni, L.; Sbrana, G. *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 349-354.
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J. E.; Vargha, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7037.
- Jurányi, F.; Keresztury, G. *J. Mol. Structure* **1999**, *482-483*, 443-447.
- Kovács, A.; Keresztury, G.; Izvekov, V. *Chem. Phys.*, **2000**, *253*, 193-204.
- Keresztury, G.; Paizs, B. *J. Mol. Structure* **1999**, *410-411*, 331-337.
- Keresztury, G.; Billes, F.; Kubinyi, M.; Sundius T. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1371-1380.
- Keresztury, G.; Jordanov, B.; Sundius, T. *Proceedings of the 12th ICOFTS*, Paper no. Th65, pp. 531-532, Waseda University Enterprise Press: Tokyo, **1999**.
- Rogojev, M.; Keresztury, G.; Jordanov, B. *J. Mol. Structure* **2003**, *661-662*, 227-234.
- Rogojev, M.; Jordanov, B.; Keresztury, G. *J. Mol. Structure* **2000**, *550-551*, 455-465.
- Rogojev, M.; Keresztury, G.; Jordanov, B. *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, *61*, 1661-1670.
- Keresztury, G.; Rogojev, M. *Bulgarian Chem. Comm.* **2005**, *37*, 327-331.
- Capelli, C.; Corni, F.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *104*, 716-726.
- Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210.
- Dong, F.; Miller, R.E. *Science* **2002**, *298*, 1227-1230.

The role of vibrational transition moment directions in IR spectroscopic structural research

The aim of this paper is to give an overview of the use of vibrational transition moment directions for more reliable interpretation of infrared absorption spectra and for extraction of structural information, mainly through the author's contribution to the field. Different examples of preparation of oriented single crystal layers and orientation of solute molecules in a nematic liquid crystal solution are presented. It is shown that in case of molecules with lower than C_{2v} symmetry (lacking orthogonal axes),

individual, non-orthogonal transition moment directions occur and their interpretation requires theoretical calculation (prediction) of these quantities. A recently proposed combined experimental and theoretical/computational approach for determination of orientation of the molecular long axis in the nematic solutions is discussed, that leads to better correlation between calculated and observed transition moment directions. Finally, a short outlook is given for the recent literature, referring to the most relevant theoretical and experimental advances.

A mátrixizolációs technika: molekulakomplexektől reaktív gyökökig

BAZSÓ Gábor^a, MAGYARFALVI Gábor^{a,*} és TARCZAY György^{a,*}

^aMolekulaspektroszkópiai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem

1. Bevezetés

Az anyag megismerésének a legelső és egyik legmeghatározóbb lépése a külső kölcsönhatásoktól és az esetleges reakcióktól védett, azaz az izolált és sztatikus kémiai specieszek szerkezetének felderítése. Első megfontolásra az izolált specieszek kísérleti megfigyelésére a gázfázisú vizsgálatok tűnhetnek legkézenfekvőbbnek. Gázfázisban, sztatikus cellában azonban a specieszek egymással, illetve a cella falával történő ütközései alatt fellépő intermolekuláris kölcsönhatások bonyolíthatják a képet. Reaktív anyagok, pl. gyökök vagy reakcióintermedierek vizsgálata pedig – a komplikáltabb és költségesebb időfelbontásos kísérleteket leszámítva – sokszor teljességgel lehetetlen ilyen körülmények között.

Ezeket a problémákat ki lehet küszöbölni, ha kellően nagy mintatartót (gázcellát) használunk és kellően alacsony nyomású és hőmérsékletű körülmények között végezzük a megfigyeléseket, amelyek elsősorban spektroszkópiai vizsgálatokat jelentenek. A természetben ilyen szempontból ideális rendszerek pl. a csillagközi ködök. A földi laboratóriumokban azonban – például helyhiány miatt – hasonló körülmények megteremtéséhez trükkökhöz kell folyamodni. Többek között ilyen lehetőség a multireflexiós (akár több ezerszeres visszaverődésű, így akár több száz méteres vagy km-es fényúthosszú) cellák, vagy az ezzel némileg rokon, de jóval fiatalabb technika, az üregrezonátoros lecsengési spektroszkópia (Cavity Ringdown Spectroscopy, CRDS)¹ alkalmazása. Különösen lézerspektroszkópiai vizsgálatokban elterjedten használják a szuperszonikus fűvóka (jet) technikát, amelynek segítségével alacsony hőmérsékletű, egymással nem ütköző molekulák áramát (molekulasugár) lehet létrehozni.² Végül kézenfekvő lehetőség az is, ha a kölcsönhatásmentes körülményeket úgy közelítjük, hogy a vizsgált specieszeket egy merev, a diffúziót gátló és mindemellett inert mátrixba zárjuk. Ez utóbbi módszerrel, az úgynevezett mátrixizolációs technikával foglalkozik összefoglalónk.

Mivel már számos angol nyelvű könyv és összefoglaló jelent meg a mátrixizolációs technikákról,^{3–11} így azon felül, hogy a módszerről elsőként magyar nyelven is közreadjunk egy rövid írásos áttekintést, néhány speciális célt is kitűztünk a közlemény írásakor. Törekedtünk arra, hogy a technika lényegét, alkalmazási lehetőségeit a nem molekulaspektroszkópiára specializálódott szakemberek és vegyészhallgatók számára is közérthetően bemutassuk. Külön fejezetben kitérünk a rokon módszerekre (vizsgálatok kriogén folyadékokban, jet technika és héliumnanocsepp technika). A legérdekesebb nemzetközi eredményeken, a jelenlegi és perspektivikus kutatási irányokon kívül bemutatjuk a

laboratóriumunkban felépített berendezést, lehetőségeinket, eddigi főbb eredményeinket, továbbá fejlesztési és kutatási terveinket.

2. A mátrixizoláció rövid története

A mátrixizolációs technika előzményei az 1930-as évekig nyúlnak vissza, amikor Gilbert Lewis és munkatársai olyan oldószerek után kutattak, amelyek lehűtve üvegesen fagnak ki, ennél fogva jó optikai tulajdonságokkal rendelkeznek és spektroszkópiai vizsgálatokhoz alkalmazhatók. Az első ilyen folyadék a dietiléter, az izopentán és az etilalkohol 5:5:2 arányú elegye, az EPA volt. Az EPA 77 K-en üvegszerűen fagy ki, továbbá jó áteresztő az UV-látható tartományban. Az EPA alkalmazásával Lewis-nek és munkatársainak sikerült többek között előállítani, csapdázni és spektroszkópiai úton vizsgálni az 1,4-bis(dimetilamino)benzil-kation-gyököt, az ún. Wurster-kéket.¹² Az 1960-as években pedig George Porter és Arnorst Reiser kutatócsoportjának EPA üvegben sikerült triplétt arilnitréneket vizsgálnia.¹³ Broida és Meyer könyvei jó összefoglalást adnak a témáról.^{14,15}

Az alacsony hőmérsékletű szerves (pl. EPA, metilciklohexán) és szervetlen (pl. SF₆, CCl₄, CO₂) üvegek, mint mátrixok ugyan nem igényelnek drága kísérleti berendezéseket, ugyanakkor hátrányuk, hogy nem elég inertek, sőt a reaktívabb gyökök reakcióba is léphetnek a mátrixszal. Lényeges előrelépést jelentett ezért a nemesgázok, mint mátrixanyagok használata. Az első ilyen kísérletet George Pimentel végezte a Kaliforniai Egyetemen, Berkeley-ben.¹⁶ (George Pimentelről, „a mátrixizolációs technika szülőatyjáról” érdemes megjegyezni, hogy tudományos munkássága mellett nagy energiát fordított tudományszervezésre, a tudomány népszerűsítésére és oktatásra is. Elnöke volt az Amerikai Kémiai Egyesületnek, az amerikai Nemzeti Kutatási Alapítványnak. Ő indította útjára az Egyesült Államokban a kémiát népszerűsítő napot, amely időközben 'Chemistry Week'-ké nőtte ki magát.) Az 1950-es években Pimentel és csoportja 66 K hőmérsékletet tudott elérni. Ezen a hőmérsékleten a nemesgázok közül kizárólag a Xe fagy meg, de még az is lazább, képlékeny szerkezetet alkot, amely nem akadályozza meg a mátrixba zárt anyagok diffúzióját. Így pl. az NO₂ molekulák és a HN₃/NH₃ keverék vizsgálatok is aggregációt lehetővé tehetnek megfigyelni.

Alacsonyabb hőmérsékletet a mátrixizoláció hajnalán nyitott Dewar-edénybe töltött folyékony hidrogén (20 K) vagy hélium (4,2 K) alkalmazásával tudtak elérni. Ezek használata igazán izgalmassá tette a korabeli kísérleteket,

* Főszerző. Tel.: 1-209-0555; fax: 1-372-2592; e-mail: gmagyarf@chem.elte.hu.

* Főszerző. Tel.: 1-209-0555; fax: 1-372-2592; e-mail: tarczay@chem.elte.hu.

amelyek nem egyszer a laboratórium entrópiáját növelve komoly robbanásokban végződtek.¹⁵ Ezzel szemben a mai modern mátrixizolációs technikák már zártkörös He töltetű kompresszoros hűtőberendezésekre épülnek, amelyek 2–3 fokozatban 8–10 K, illetve 4–5 K hőmérsékletre való hűtésre is alkalmasak. Ennek megfelelően legelterjedtebb a ~10 K-es Ar, Kr és Xe, valamint az ~6 K hőmérsékletű Ne és H₂ mátrixok használata. Újabban elterjedőben van a speciálisabb, különleges tulajdonságú *para*-H₂-mátrix használata. Nemesgázok és hidrogén mellett, például mátrixban végbemenő reakciók vizsgálata alkalmával, ma is gyakran alkalmaznak más, többek között O₂, N₂, CO, CH₄ és SF₆ mátrixokat is.

Az egyre kényelmesebben megvalósítható technikai követelmények következtében a mátrixizolációs módszernek mind tágabb az alkalmazási területe. Mint ahogy azt a 6. fejezetben bemutatjuk, kiválóan alkalmazható flexibilis molekulák konformációs viszonyainak felderítésére, van der Waals komplexek vagy erősebb kötésű klaszterek szerkezetvizsgálatára, fotokémiai folyamatok, gyökök és reakcióintermedierek, valamint reakciómechanizmusok kutatására. A mátrixizolációs eredményekről, a rendszeres időközökkel megjelenő összefoglalókon és monográfiákon kívül, az e területtel foglalkozó kutatók saját levelező listán, valamint az 1977 óta két évente megrendezésre kerülő Gordon konferenciákon informálódhatnak. A legutóbbi konferencia 2005-ben Madeirán volt.

3. A mátrixizoláció alapjai

Mint ahogy az már a fentiekből is kiderül, a mátrixizolációs mérések technikai alapja a kriosztát. Emellett elengedhetetlen a nagyvákuum-rendszer, amelynek kettős szerepe van. Egyrészt elzárja a környezettől a hidegpontokat, amelyekre a levegő a mérés hőmérsékleten kifagyva, másrészt hőszigetel a hidegpontok és a környezet között. A mérésekhez szükséges 10⁻⁴–10⁻⁶ mbar nyomást a gyakorlatban turbómolekuláris vagy diffúziós szivattyúval lehet elérni.

A mátrixgázzal előkevert mintát effúziós, fúvókás (jetes), vagy gyökök előállítására alkalmas pirolízises mintabeeresztőn keresztül lehet a hideg felületre (pl. optikailag áteresztő ablak, vagy reflektáló felület) irányítani. A beeresztési sebességet – a kriosztát és a hővezetés függvényében – úgy kell megválasztani, hogy a mátrix lokálisan se tudjon megolvadni a leválasztás során. A hideg felület hőmérséklete nem lehet nagyobb, mint a mátrixgáz fagyáspontjának fele-harmada. Magasabb hőmérsékleten ugyanis a mátrix lágy, képlékeny lesz, amiben megindulhat az anyagok diffúziója, így komplexek, aggregátumok képződhetnek. A magasabb hőmérsékletű, lágy mátrixokban fellépő diffúziót ugyanakkor hasznosítani is lehet, például az argonmátrixok 30–35 K-re történő melegítésével, majd visszahűtésével kontrolláltan lehet komplexálni a mátrixban levő anyagokat vagy reaktív specieszeket. A hőkezeléssel a komplexáláson kívül átkristályosodást és az alacsony konformációs gátú konformerek közötti arány eltolódását is ki lehet váltani.

Hőkezelés segítségével lehetőség van mátrixban kismolekulás reakciókat is végezni. Ilyenkor a prekursor

és mellette a reagenst nagy feleslegben tartalmazó mátrixot állítunk elő. Ha szükséges, ez megtehető külön mintabeeresztő segítségével, de sok esetben maga a mátrixalkotó gáz a reagens. A melegítésre a reagens diffúziója beindul, és a nagy felesleg miatt gyakorlatilag az összes prekursor átalakul.

A mátrix szerkezetét tekintve két alapvető lehetőség kínálkozik: az amorf vagy kristályos. Amorf szerkezet esetében a mátrix nagy viszkozitású folyadékhoz hasonlóan befolyásolná a vizsgált molekula tulajdonságait, vagyis a spektrumvonalak kiszélesedését okozná. A tapasztalat azonban ezzel ellentétes, így az amorf szerkezetet el lehet vetni. A gyors, viszonylag nagy felületre történő kifagyás viszont nem kedvez az egykristály szerkezet kialakulásának. A valóságban sok kristályképződési gócon megindulva apró kristályok növekedése indul meg, így mikrokristályos szerkezet alakul ki. A mikrokristályos szerkezet kialakulását elősegíti az is, hogy a vizsgálandó minta specieszei 'szennyezés' módjára épülnek be a mátrix kristályrácsába. A mátrix anyaga és az izolált specieszek között természetesen gyenge kölcsönhatás lép fel, ami gyengén perturbálhatja az izolált speciesz energiaszintjeit, így spektrumvonalai a szabad speciesz átmeneteihez képest kismértékben eltolódhatnak (lásd részletesebben a 4. fejezetben.)

Előfordulhat, hogy a mátrixatomok (vagy molekulák) rácsába a vizsgált speciesz különféle orientációkban épülhet be, ami – az eltérő kölcsönhatások, vagy az eltérő lokális szimmetria miatt – a spektrumvonalak felhasadását eredményezheti. Az ilyen alternatív pozíciók, illetve a spektrumvonalak ún. „üregfelhasadása” (site splitting) – legalábbis az esetek egy részében – a mátrix hőkezelésével megszüntethető. További fontos hatása a mátrixnak, hogy az üregbe beékelődő molekula forgása általában gátolt. Ennek fontos következménye, hogy a befagyott molekulák forgási átmenetei nem gerjeszthetők. Ez jelentősen leegyszerűsíti a mért spektrumokat. (Ez utóbbi alól képez kivételt a *para*-hidrogén mátrix. A kvantumtulajdonságokat mutató szilárd *para*-hidrogén mátrixként való használata az 1990-es évek közepén terjedt el. A *para*-hidrogénbe fagyasztott specieszek IR sávjainak szélessége még az egyéb mátrixokban felvett IR sávok szélességéhez képest is igen kicsi, akár 0,01 cm⁻¹ is lehet.^{17,18})

Végül fontos megfontolni, hogy milyen hígításban kell elkészíteni a mátrixot, hogy a mátrixba zárt molekulák tényleg izolálódjanak. A szükséges hígítást természetesen meghatározza a mátrixgáz és a minta molekuláinak méretaránya, illetve a mintaspecieszek közötti kölcsönhatás jellege és erőssége. A mátrixgáz atomjaival összevethető méretű részecskék esetében azonban egyszerű geometriai modell segítségével is megbecsülhetjük az izoláció valószínűségét, ha a minta a tércentrált köbös nemesgázkristályába, a nemesgázatomok helyére épül be.³ A modell alapján 1:100 hígítárányra ~89%-os valószínűségű, 1:1000 hígítárányra pedig ~99%-os valószínűségű szeparáció adódik. Az optimális hígítárányt anyagról–anyagra kell meghatározni, úgy, hogy különböző hígításokkal választunk le mátrixot, majd felvesszük a spektrumot. Az egyszerű modell alapján ugyanakkor elmondható, hogy a gyakorlatban legalább 1:1000 arányú hígítást kell alkalmazni.

4. Mátrixizolációval csatolt spektroszkópiai módszerek

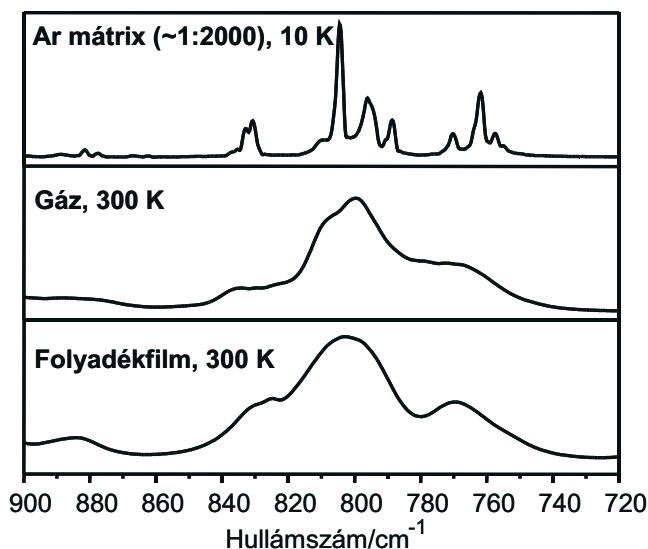
4.1. Rezgési spektroszkópia

A mátrixban izolált anyagok jellemzésére messze legtöbbször használt módszer az infravörös spektroszkópia. A rezgési spektrum a molekula minden részéről ad információt, ugyanakkor eléggé összetett ahhoz, hogy kismértékben, akár csak egy funkcionális csoport részletében eltérő specieszek is egyértelműen megkülönböztethetőek legyenek.

A fagyott nemesgázok, vagy a mátrixalkotónak használt N_2 és O_2 nem mutatnak elnyelést a molekularezgések spektrumtartományában. Az alkalmanként használt más gázok (CH_4 és SF_6) egyszerű spektruma is széles tartományokban engedi át az IR sugárzást. Az IR tartományban átlátszó alkáli-halogenid ablakok közül hűtött felületként a CsI a legelterjedtebb, elsősorban nem a szélesebb spektrumtartománya ($40\,000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$), hanem azért, mert kevésbé rideg, így a hőmérsékleti ingadozás által keltett feszültségek ellenére sem hajlamos az elrepedésre.

A mátrixban jelentősen redukált intermolekuláris kölcsönhatások, illetve az alacsony hőmérséklet éles, egymástól jól elkülönülő spektrumsávokat eredményeznek. Mindazonáltal a módszer nem támaszt különös követelményeket az infravörös spektrométer felbontásával szemben, hisz a jelenleg használt Fourier-transzformációs készülékekkel a jellemző, 1 cm^{-1} körüli sávszélesség rutinszerűen elérhető. A hidegűj és vákuumköpenye a spektrométerek módosítása nélkül elhelyezhető egy tipikus mintatérben, egyedül a légköri CO_2 és H_2O zavaró hatását csökkentő berendezéseket kell módosítani.

Mint ahogy azt az előző fejezetben már tárgyaltuk, a spektrumokat tovább egyszerűsíti az is, hogy a nemesgáz mátrixba fagyott molekulák forgása néhány kivételtől (mint pl. NH_3) eltekintve gátolt. Így rezgési-forgási átmenetek helyett tisztán rezgési átmenetek figyelhetők csak meg. A különbségeket jól mutatja az 1. ábrán látható *n*-propil-nitrit spektrumrészlet, amit gázban, folyadékfilmben és Ar mátrixban rögzítettünk.



1. Ábra. Az *n*-propil-nitrit IR spektrumának egy részlete különböző körülmények között

Kellően nagy hígítás és megfelelő mátrixanyag esetén az izolált molekula tulajdonságai megközelítik a kölcsönhatásmentes állapotot, így jól modellezhetőek az intermolekuláris kölcsönhatásokat számításba nem vevő kvantumkémiai módszerekkel is. Az egyes elnyelések asszignációja a mérések és számolások egyezése alapján elfogadhatóan nagy bizonyossággal megtehető. Hasonló specieszek, vagy egymáshoz közel várt, gyengébb jelek esetén a teljes bizonyosságot izotóphelyettesített anyagok vizsgálatával lehet megszerezni.¹⁹ Bizonyos szerkezetek egyértelmű azonosításához ez sem lehet elég. Pl. gyengén csatolt, laza molekulakomplexek esetében csak a nehezen mérhető kis hullámszámoknál levő, a komplexet kialakító kötésekhez rendelhető rezgésekben lehet csak a különbség észlelhető.

A döntően pozitív hatásokat (az érzékenység, a felbontás és a pontosság növekedése) kísérhetik kedvezőtlen változások is. A mátrix atomjaival kialakuló kölcsönhatás elkerülhetetlen, ez megjelenhet a sávok eltolódásában és felhasadásában is. A tipikus eltolódások nagyságrendje 1% alatt van argon mátrix esetén, neon mátrix esetén 0,5 %-nál is kisebb.²⁰ Ez számottevően kisebb, mint a jelenleg rutinszerűen elérhető kvantumkémiai számítások (sűrűségfüggő, illetve akár nagy pontosságú *ab initio* módszerek) és a mérések tipikus eltérése, ami 10 cm^{-1} nagyságrendű.²¹

A felhasadások magyarázatára általában a különböző szerkezetű mátrixüregekben történő elhelyezkedéssel lehet érvelni. Az ilyen felhasadások nagyságrendje csupán néhány cm^{-1} , és a molekulaszervezetből adódó spektrális felhasadásokkal ellentétben függenek a mátrix leválasztásának körülményeitől.

Infravörös méréseket nem csak transzmissziós elrendezésben lehet mérni. Polírozott, hűtött fémlapra leválasztott mátrixon reflexiós-abszorpciós mérés is végezhető. Hasonló elrendezésre van szükség a Raman-spektroszkópiai mérésekhez is, melyek kivitelezését a szórás kis intenzitása eléggé megnehezíti. Rezonancia közeli gerjesztő frekvenciákat használva a jelek erőssége megnő.

Különleges, az infravörös spektroszkópiával rokon eljárás a rezgési cirkuláris dikroizmus (VCD) spektroszkópia. A mérés során jobbra és balra cirkulárisan polarizált infravörös fény elnyelésének különbségét mérik. Királis anyagok esetében a különbségspektrumban az egyes rezgésekhez pozitív és negatív intenzitású sávok tartoznak, enantiomerek esetében ellenkező előjellel. A VCD spektrumot számításokkal összevetve a vizsgált molekulák abszolút konfigurációja meghatározható, valamint a mérésekből kapott többlet információ sokat segíthet a rendszer konformereinek analizálásában. Az effektus elég gyenge (a tipikus abszorbancia-különbségek 10^{-5} egység nagyságrendben vannak), ezért a mátrixban tapasztalható vonalélesedés a spektrumok minőségét is jelentősen javítja. A módszer további tárgyalását ld. a 7. fejezetben.

4.2. UV-látható spektroszkópia

A szokványos spektrofotométerekkel szintén igen könnyen elvégezhető a mátrix UV-látható tartománybeli vizsgálata. Az alkáli-halogenid ablakok itt is átlátszóak, így az IR

mérésekhez használt mintán is elvégezhető a mérés, de kvarc ablak is alkalmazható külön vizsgálatokra. Az IR spektroszkópiához képest itt komolyabb gondokat okozhat a leválasztott mátrix optikai minősége, ugyanis a kisebb hullámhosszú sugárzás intenzív szóródása még az eleve érzékenyebb UV-látható spektrométereket is próbára teheti. Az óvatos hőkezelés, illetve a lépcsőzetes, szakaszos mintabeeresztés csökkentheti a mátrix fényszórását.

A spektrumok finomszerkezete az UV-látható tartományban is leegyszerűsödik, aminek az az oka, hogy alacsony hőmérsékleten szinte csak a rezgési alapállapotok vannak benépesülve. Így az egyes sávok rezgési finomszerkezetét csupán egy-egy sáv sorozat uralja. Ugyanakkor a gázfázisú mérésekhez képest az egyes vonalak valamennyire kiszélesednek a különböző üregekbe, pozícióba kerülő molekulák apró szerkezeti különbségei miatt.

Az elnyelések megfeleltetése és azonosítása ebben az esetben nehezebb, mint az IR spektroszkópia esetén. Egyrészt a spektrumok egyszerűbbek, és paramétereik elméleti becslése sem annyira megbízható, mint a rezgések esetén, így nehezebb a hasonló specieszek közti különbségtétel. Másrészt a specieszek moláris abszorbanciája jóval szélesebb tartományon belül mozog, így előfordulhatnak olyan szennyezők, amelyek a fontosabb összetevők jeleit is elnyomják.

4.3. Elektronspin rezonancia spektroszkópia

A mátrixizolációval kapcsolva használt módszerek között a legérzékenyebb módszer – femtomol alatti kimutatási határral – az ESR spektroszkópia, ami értelemszerűen csak paramágneses specieszekre érzékeny. A mintát itt zafír vagy fém szubsztrátra kondenzáltatva helyezik egy mágnes pólusai közé.

Az érzékenység sajnos nem jelent könnyű azonosíthatóságot, ugyanis különböző specieszek spektrumai gyakorta az elektrongerjesztési spektrumokhoz hasonlóan nehezen megkülönböztethetőek, hisz molekulánként két fő paraméter határozza meg őket: a g-tenzor, illetve a mágneses magokkal való hiperfinom csatolások tenzorjai. Az mindenesetre kedvező, hogy legalább a diamágneses kiindulási anyagokra, melléktermékekre nem érzékeny az eljárás, illetve a mátrix perturbáló hatása is általában kicsi. Ez utóbbi miatt különösen a szerves gyökök ESR spektrumának felvételéhez gyakran elég magasabb hőmérséklet, illetve kevésbé inert mátrix (pl. szerves üvegek) is, a lényeg csak a vizsgált gyökök stabilizálása.

4.4. Egyéb spektroszkópiai módszerek

Számos más spektroszkópiai eljárással is vizsgálnak mátrixban izolált részecskéket, de ezen módszerek zöme csak néhány kutatócsoport számára elérhető. Néhány mérés, pl. a lézer-indukált fluoreszcencia (LIF)²² az IR spektroszkópiánál jóval érzékenyebb és szelektívebb. A módszerek zömének (NMR,²³ Mössbauer-spektroszkópia,²⁴ röntgenabszorpciós finomszerkezet: EXAFS,²⁵ mágneses cirkuláris dikroizmus: MCD,²⁶ ultraibolya fotoelektron spektroszkópia: UPS) esetében a gyengébb jeleket a beszerezhető információk specifikussága ellensúlyozza.

5. Rokon technikák

A mátrixizolációs módszerek legközelebbi rokonának a kriogén nemesgázoldatokban végzett kísérletek tekinthetők.^{27,28} A kísérletet úgy végzik, hogy a mintát egy nyomásálló mérőcellába helyezik, majd lehűtés után a cellába nagynyomású gázt eresztenek be, amely lehűléskor kondenzálódik és feloldja a mintát. A módszer használhatóságát limitálja a minta hideg nemesgázoldatban való oldhatósága. Mivel a rendszerben a diffúzió nem gátolt, ezért reaktív anyagok közül csak azok tarthatók el és vizsgálhatók ezzel a módszerrel, amelyek reakcióját csak kis valószínűséggel érhető el a vizsgálat hőmérsékletén. A szabad diffúzió következtében aggregáció és komplexálódás is felléphet. A módszer rendkívül nagy előnye viszont az, hogy a hőmérséklet tág határok (Ar-, Kr- és Xe-oldatok egymás utáni alkalmazásával 77 K és 170 K) között változtatható, így rendkívül alkalmas konformációs viszonyok, azon belül a különféle konformerek relatív szabadentalpiájának meghatározására. A mátrixizolációhoz hasonlóan ebben az esetben is jóval gyengébbek az intermolekuláris kölcsönhatások, mint hagyományos oldatokban, így a spektrumvonalak élesek. A rotációs átmenetek ennél a módszernél sem jelentkeznek.

Molekulák lehűtését fűvókával (jettel) kivitelezett szuperszonikus expanzióval is el lehet érni.^{2,29,30} Ez olyankor jön létre, ha egy gáz (gyakorlatban minta + vivő-/hűtőgáz) egy nagy nyomású térrészből egy kis nyomásúba (a vákuumtérbe) terjed ki egy kis nyíláson keresztül a hangsebességnél nagyobb sebességgel. Ekkor az expanzió irányára merőleges két translációs szabadsági fok lehül. (A gyakorlatban az expanziót általában impulzus üzemmódban végzik, mivel ekkor kisebb teljesítményű vákuumszivattyúkra van szükség.) Ha az expanzió szuperszonikus, akkor a kiterjedés kezdeti szakaszában nagyon gyakoriak az ütközések a részecskék között, és ezáltal ez a hűtés más – forgási, rezgési és elektronikus – szabadsági fokokra is áterjed. Ennek eredménye, hogy a különböző szabadsági fokok között nem áll fenn a termodinamikai egyensúly. Jellemzően 1 K körüli hőmérséklet érhető el az expanzió irányára merőleges két translációs szabadsági fokra, 3–10 K a rotációs szabadsági fokra, míg 10–100 K a rezgési szabadsági fokra. Mivel a konformációs átalakulások is egyes rezgési koordinátákhoz köthetőek, ezért a konformerarányok is megváltoznak a hűtés során. A konformerek között sem jön létre egyensúly, a hűtés hatékonysága attól függ, hogy az adott konformert milyen magas gátak kötik össze más, kisebb energiájú konformerekkel.

A szuperszonikus kiterjedés után tehát egy hideg molekulásugár jön létre, amelyben a gázzészecskék ütközése ritka esemény. Ez lehetőséget nyújt reaktív gyökök vizsgálatára is. A reaktív gyököket elő lehet állítani közvetlenül az expanzió előtt, vagy közben (kisüléssel^{31,32} és pirolízis-jet,^{33,34} lásd 6. fejezet), vagy a már lehűlt molekulásugárban (pl. lézerfotolízissel).

A szuperszonikus jet technikát elterjedten használják különféle lézerspektroszkópiai technikákkal kapcsolva. A mátrixizolációs IR technikához elvben a jet-FT-IR technika hasonló. (Praktikus okokból az impulzus üzemmódú jet-FT-IR felvétele alapvetően kétféle módon történhet.

Vagy olyan hosszú impulzusokat használnak, amely alatt fel lehet venni egy interferogramot – és ennek megfelelő nagy puffer vákuumteret és nagyteljesítményű szivattyúkat alkalmaznak –,³⁵ vagy rövid impulzusokat használnak és az interferogramot részletekben, az ún. 'step-scan' technikával veszik fel.^{36,37)}

Megfelelő körülmények között (meghatározó a nyomás, a hőmérséklet, a hígítás mértéke és a vivőgáz anyagi minősége) végrehajtott szuperszonikus expanzió esetén molekulaklaszterek is kialakulhatnak. A gyakorlatban meg lehet valósítani azt is (pl. a vivőgázelegy He:Ar arányának változtatásával), hogy a vizsgálandó molekulát különböző méretű argonburokba „csomagoljuk”.³⁸ Ezek a klaszterek folytonos átmenetet jelentenek a szabad, szuperszonikusan hűtött, valamint a mátrixizolált specieszek között.

A szuperszonikusan hűtött molekulásugárhoz héliumgázt adagolva a héliumatomok is „kondenzálódhatnak” a molekulákra. Ez az ún. hélium nanocsepp izolációs (Helium NanoDroplet Isolation, HENDI) spektroszkópia.³⁹ A HENDI technika legjellemzőbb alkalmazási területei közé tartozik pl. a nemegyensúlyi aggregátumok és „kvantumklaszterek” tanulmányozása, vagy a homogén oldószer hatásának vizsgálata a nagyamplitúdójú molekularezgésekre.

6. A mátrixizolációs spektroszkópia vizsgálati körei

A módszer rendkívül szerteágazó alkalmazásai közül csak néhány, remélhetően reprezentatív témát tudunk itt kiemelni.

6.1. Konformerek

A mátrixizoláció alkalmazásának alapvető feltételezése a konformációs analízis során az, hogy a leválasztás olyan gyors, hogy az effúziós mintabeeresztő hőmérsékletén fennálló konformációs egyensúly megőrződik a mátrixban. Változtatható hőmérsékletű beeresztés esetén az intenzitásváltozások alapján az egyes, megváltozott populációjú konformerek jeleinek asszignálása elvégezhető, sőt még a konformerek relatív szabadentalpiái is megbecsülhetőek.⁴⁰

A konformációs egyensúlyok akkor maradnak változatlanok alacsony hőmérsékleten, ha az átalakulások energiagátja legalább néhány kJ mol⁻¹ felett van. Az ennél némileg magasabb gáttal rendelkező átalakulásokról és az egymásba átalakuló konformerekről a mátrix hőkezelése útján lehet információt szerezni. Ilyenkor az enyhe melegítés hatására fellazuló mátrixban az alacsonyabb energiájú szerkezetek felé mozdulnak el az egyensúlyok. Az ilyen, kontrollált konformációs hűtéssel igen flexibilis, sok konformerrel rendelkező rendszerek is tanulmányozhatóak.⁴¹

A konformációs hűtés az 5. fejezetben ismertetett szuperszonikus expanzió segítségével is megvalósítható. Ilyenkor a hűtés során a konformer arányok megváltozása sok tényezőnek a függvénye; a rendszer nem kerül termodinamikai egyensúlyba,⁴² de a sávok intenzitásainak változásai sokat segíthetnek a jelek hozzárendelésében.

A különböző technikák közül számosat alkalmaztak az

aminosavak, származékaik és komplexeik vizsgálatára, ami talán a téma jelenleg legintenzívebben művelt területe. Sikeresen derítették fel pl. jónéhány izolált aminosav, vízzel képezett komplexeik, és még a komplexálás során kialakuló ikerionok konformációs viszonyait is.⁴³

6.2. Molekulakomplexek

Az intermolekuláris kölcsönhatások egyedi jellemzésére elég kevés módszer áll a kutatók rendelkezésére. A dinamikus módszerek mellett egy-egy jól meghatározott összetételű komplex stabilizálásához, alapos vizsgálatához az izoláció szinte elkerülhetetlen. A két összetevőt megfelelő hígítású együttes leválasztással lehet a mátrixba juttatni, és hőkezelés során alakulhatnak ki a komplexek. Természetesen ez a folyamat eléggé nehezen irányítható, továbbá nem szabad elfeledkezni a homodimerek jelenlétéről sem, amelyek az eredeti jelek közelében levő dimerek elnyelését akár el is fedhetik. Nagyobb molekulák esetén az eredmények analízise igen nehezen megoldható.

A legtöbb figyelmet eddig kis molekulák hidrogénkötéses kapcsolataira fordították. Mátrixban is előállították a HF₂⁻ aniont,⁴⁴ valamint sok hidrogén-halogenid – bázis komplexet^{45,46}. Gyengébb asszociátumok is azonosíthatók és stabilizálhatók. Ilyenek a fématom-szénhidrogén komplexek, mint pl. a Li-hidat tartalmazó acetilén-komplex⁴⁷ vagy a H₂ és az ammónia asszociátuma, amiben a hidrogén molekula sugárirányban kapcsolódik a nitrogénatomhoz.⁴⁸

6.3. Gyökök

Reaktív molekulák és reakció-köztermékek vizsgálata a módszer kidolgozása óta a mátrixizoláció legelterjedtebb alkalmazása. Számos párosítatlan elektront tartalmazó speciesz, gyök kimutatását ez a módszer tette lehetővé. A mátrixba kétféleképpen juttatható gyök: vagy a mátrixban állítjuk elő *in-situ*, vagy a már előállított szabad gyököt izoláljuk; ez utóbbit nevezük csapdázásnak (trapping). *In-situ* módszereknél gyök előállítására alkalmas prekurzort tartalmazó mátrixot állítunk elő, majd a prekurzort átalakítjuk (leggyakrabban UV, röntgen vagy γ sugárzással). Ekkor a prekurzor bomlik, leggyakrabban kisebb fragmensek szakadnak le róla, és képződik a reaktív részecske. A leszakadó fragmens gyakran nem inert a képződött gyökkel szemben és reagál vele (néha ez kedvező, de általában nem). Szerencsés esetben a fragmens, valamint a képződött gyök üregbeli kölcsönös helyzete nem teszi lehetővé a reakciót, vagy a fragmens meg tud szökni az üregből, mielőtt reagálna a számunkra érdekes gyökkel. Erre akkor van mód, ha méreténél fogva képes diffundálni a mátrixban, vagy ha elég nagy az energiája, és helyileg megolvastva a mátrixot képes eltávolodni. Az eljárás egyszerűsége és jó kézben tarthatósága mellett tehát sok nehézséggel is kell számolni.

A csapdázandó gyökök keltésére alkalmaztak már hőbontást, besugárzást, és plazmakisülést is. Ha a prekurzor vegyület a párolgási (szublimációs) hőmérsékletén elbomlik érdekes gyökök képződése mellett, akkor az anyagot ún. Knudsen-cellában hevíthetjük. Amennyiben a prekurzor valamilyen sugárzással (általában UV, röntgen, γ) gyökké alakítható, akkor a besugárzást gázfázisban, közvetlenül a kifagyás előtt is alkalmazhatjuk. Ezzel elkerülhetjük az *in-situ* fotolízis nehézségeit, hiszen a fragmensek külön

mátrixüregekbe kerülnek. Az eljárás egyetlen szépséghibája, hogy a kis prekursor-koncentráció és a rövid besugárzási idő miatt nagyon intenzív, emiatt nagyon drága sugárforrásokat (pl. lézereket) igényel.

A gyökök generálására alkalmazott eljárások közül a legdrasztikusabb eljárás a kisüléses. A prekursor – mátrixgáz elegyét elektródok között létrehozott elektromos íven, vagy mikrohullámú kisülésen keresztül fűjva a prekursor apró fragmensekre (gyakran atomokra) töredezik, melyek a kisülést elhagyva lassan rekombinálnak. Az így képződő részecskék befagynak az inert mátrixba, így eltarthatók és vizsgálhatók. Az eljárás alkalmazhatóságának előállítására van mód megfelelő koncentrációban, a folyamat ugyanis gyakorlatilag irányíthatatlan. Ugyanakkor ez előny is, hiszen nagyon egzotikus részecskék is keletkezhetnek.

Gyökök generálhatók a kellően illékony prekursor gázfázisú hőbontásával is. Ekkor az alkalmazott hőmérsékletet a kiindulási anyag leggyengébb kötésének elszakításához elegendő értékre érdemes beállítani. A pirolízist a prekuzort tartalmazó gázkeveréket közvetlenül fagyasztás előtt végezzük, forró kapillárison történő áteresztéssel. Jól alkalmazható az eljárás olyan anyagoknál, ahol egy kötés lényegesen könnyebben hasítható a többinél. Technikai megvalósítását tekintve két lényegesen különböző változata ismert: a vákuum-pirolízis⁴⁹ és a jet-pirolízis.

Vákuum-pirolízis alkalmazásakor a prekursor-vivőgáz elegyet egy effúziós mintabeeresztő szelepen át lassan, egyenletes gázáramban engedik be a nagyvákuumtérbe, ahol a hidegablakra fagyás előtt keresztülhalad egy forró (max. 1000°C-os), általában kvarcból készült kapillárison. Ekkor alacsony nyomáson, lassú gázáramban történik a pirolízis, ami több problémát vet fel: a prekursor molekulák és a képződő gyökök is sokszor ütköznek a kapilláris falával, ahol reagálhatnak a fal anyagával, vagy az azon lévő szennyezőkkel. Továbbá a hosszú (néhány száz 10 ms) pirolízis-idő miatt a képződött gyökök egymással is ütközhetnek, reagálhatnak, így sok mellékreakcióra nyílik lehetőség. Ezért, bár használatos a módszer, nehezen optimalizálható.

A jet-pirolízis a hagyományos pirolízis és a jet-mintabeeresztő rendszer keresztezésével létrejött technika^{33,34}. Lényege, hogy egy akár 1500 °C-ig felfűthető kapillárisban történik a gázelegy pirolízise, nagy nyomáson, a gázelegy nagy sebességű mozgása mellett. Ez rendkívül rövid ideig tartó pirolízist eredményez (tipikusan néhány száz 10 μs) amely önmagában is hatalmas előny, hiszen a nagy nyomás miatt a prekursor csak kis valószínűséggel ütközik a fallal, gyakorlatilag a mátrix-gáz a hőkövetítő közeg. A képződött gyök pedig unimolekulás reakcióban sem tud elbomlani, a nagyon rövid pirolízis-idő miatt. A módszer további előnye, hogy a forró kapilláris elhagyva a gáz adiabatikus tágulásba kezd, melynek eredményeként megvalósul a képződő gyökök hűtése, ami tovább csökkenti a monomolekulás bomlás esélyét is. Az eljárás az alkalmazott magas hőmérsékletnek köszönhetően különösen eredményesen alkalmazható alkil és aril vázról I-atom lehasítására, és ilyen módon pl. alkil, ill. aril gyökök jó hatásfokkal történő előállítására.⁵⁰ A módszer egy lehetséges technikai megvalósításáról a 7. fejezetben írunk.

A mátrixban még gyökionok stabilizálása is lehetséges. Ezek előállítására általában a leválasztás közbeni ionizáció a legcélszerűbb módszer, hisz a mátrixban végezve csak a felülethez közeli részecskék ionizálhatóak.⁵¹ A leválasztandó keveréket kisülésen átvezetve, vagy fotoionizációnak alávetve ionok is képződnek, amelyek a mátrixban csapódhatnak. Ha a tiszta mátrixgázt vezetik át a kisülésen, és a kapott plazmaáramhoz adják a prekuzort, a fragmentáció csökken és kevésbé összetett keverék jut a mátrixba.⁵² A keverékek problémáját két kutatócsoport is az ionáramot kvadrupólus tömegszelektoron átvezetve, csak bizonyos ionokat leválasztva oldotta meg.^{53,54}

6.4. Egzotikus molekulák

A mátrixizoláció tankönyvekig is eljutott eredményei közül a legtöbb olyan molekulák előállítása, szerkezet-felderítése, amelyeknek a szerkezete, kötési elméletileg fontosak, érdekesek, de szokványos körülmények között nem előállíthatóak.

Talán a két legismertebb ilyen molekula az antiaromás téglalap formájú ciklobutadién,⁵⁵⁻⁵⁷ és az igen feszült tetrakisz-*t*-butil-tetrahedrán⁵⁸, amelyeket prekuzoraik fotolízisével mátrixban állítottak elő. A ciklobutadién egyértelmű szerkezetbizonyítása⁵⁹ a melléktermékek (pl. a CO₂) mátrixüregbeli komplexképzése miatt éveken át tartott. A tetrahedrán viszont minden várakozással ellentétben szobahőmérsékleten, a mátrix elpárolgása után is stabil maradt.⁶⁰

A szerves kémia hasonló példák (HOF,⁶¹ SiH₂,⁶² Cr(CO)₅,⁶³) sokaságával szolgálhat. A fotolízis mellett legelterjedtebb szintézismódszerek egyike az ún. fématom-szintézis,⁶⁴ aminek során prekuzor molekulákat Knudsen-cellás vagy lézeralblációs eljárással elpárologtatott fématomokkal együtt kondenzáltatnak a mátrixba, és hőkezelés segítségével reakciókat indítanak. Az így elpárologtatott fématomokból megfelelő körülmények között felépülő klaszterek vizsgálata magában is érdekes.⁶⁵

A legújabb keletű felfedezések közé tartozik az első, argonatomot kovalens kötésben tartalmazó molekula, a HARF előállítása.⁶⁶ Ez és jó néhány más, nehezebb nemesgázokat tartalmazó vegyület (HXeOH, HKrCCH) megfelelő molekulák (HF, H₂O és acetilén) fotolízise során állt elő a nemesgáz mátrixban, amikor is egy-egy nemesgázatom beépült a molekula egy kötésébe.⁶⁷

6.5. Egyéb alkalmazások

Léggöri nyomszennyezők analitikájának érzékenységét is javították mátrixizolációs típusú mérésekkel. Jellemzően a léggöri szén-dioxid vagy víz mátrixába fagyasztva dúsították a levegő mikro-összetevőit, és így akár ppt érzékenységgel is tudtak mérni. Magasléggöri mintákban, reaktív gyökök (NO₂, NO₃, HO₂, alkil-peroxi) vizsgálatokhoz ezt pl. ESR mérésekkel érték el. Repülőgépekre szerelt folyamatos mintavevővel és mátrixizolációs berendezéssel az 1980-as évek óta végeznek rendszeres méréseket a felső troposzférában és az alsó sztratoszférában. Például freonokat, a COCl₂, COFCl, COF₂, stb. specieszeket detektálták így nagy érzékenységgel.⁶⁸

Gázkromatográfok eluenség mozgó szubsztráton mátrixba kifagyasztva a folyamatos analízis is lehetséges nanogrammos kimutatási határral.⁶⁹ A kromatográfias csúcsokról igen gazdag információt adó berendezés kereskedelmi forgalomba is került (Mattson).

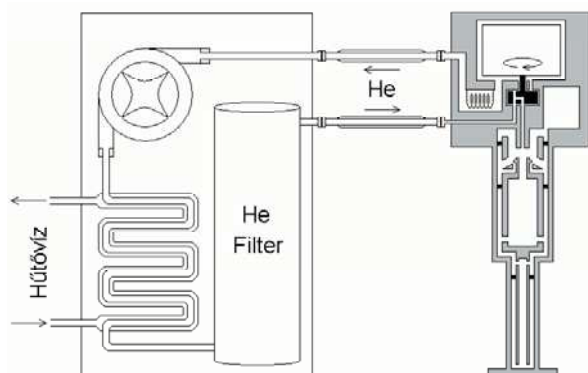
Mátrixizolációs mérések adják sok, a csillagközi térben megtalált molekuláris speciesz azonosításának kísérleti háttérét. A legnagyobb, így igazolt molekulák között poliacetilén fragmensek és poliariomás szénhidrogének és ionjaik vannak.^{70,71}

7. Mátrixizolációs spektroszkópia az ELTE-n

Az ELTE Kémiai Intézetén működő berendezés építése 2002-ben kezdődött. A hazai műszerépítési lehetőségekből következően az első mátrixizolációs kutatások 2005 elején indulhattak el. A műszer építésében jelentős segítséget nyújtott a debreceni Atommagkutató Intézet (ATOMKI) mechanikai műhelye.

7.1. A mátrixizolációs berendezés és a spektroszkópiai háttér

A berendezés lelke egy kétfokozatú, zártkörös, vízűtéses CTI Cryogenics 22 típusú He-kriosztát, amelynek vázlatja a 2. ábrán látható.

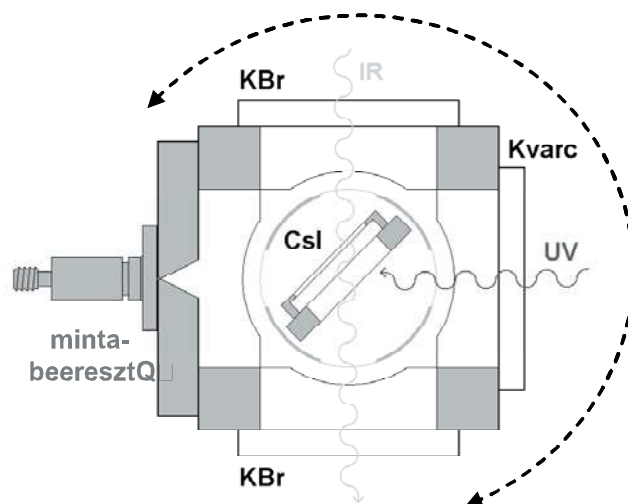


2. Ábra. Kétfokozatú, zártkörű vízűtéses He kriosztát

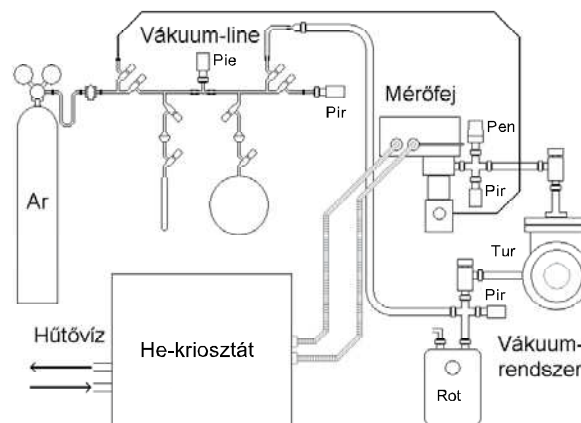
A kriosztáttal 8–9 K hőmérsékletet lehet elérni, azaz Ne és H₂ kivételével minden egyéb mátrixképző anyag használható. (A gyakorlatban eddig kizárólag Ar-mátrix-szal végeztünk kísérleteket.) A kriosztát hidegújához indium tömítésen keresztül spektroszkópiai ablak (kísérlettől függően CsI vagy BaF₂) vagy polírozott reflexiós felület csatlakoztatható. A hidegújjat egy, a kriosztát első köréhez szerelt, kb. 70 K hőmérsékletű, a fényutak irányában megfelelő kivágásokkal ellátott alumínium hőpajzs veszi körül. A hidegújj hőmérsékletét egy szilícium dióda méri, míg hőkezelések alkalmával az ellenállásfűtést egy Lake Shore 321 típusú termosztát szabályozza.

A hidegújjat és a hőpajzsot (lásd 3. ábra) egy általunk módosított Janis CCS-350R típusú forgatható optikai mérőfej foglalja magába és zárja el a nagyvákuumteret a külső környezettől. A fejen ablakok (IR spektroszkópiai mérésekhez KBr, Raman és UV-látható mérésekhez,

valamint fotolízishez pedig kvarc) és egy vagy két (akár anyagok együttes leválasztására is alkalmas) mintabeeresztő rendszer található. A nagyvákuumot egy rotációs és egy turbómolekuláris szivattyú biztosítja (lásd 4. ábra).



3. Ábra. A mérőfej

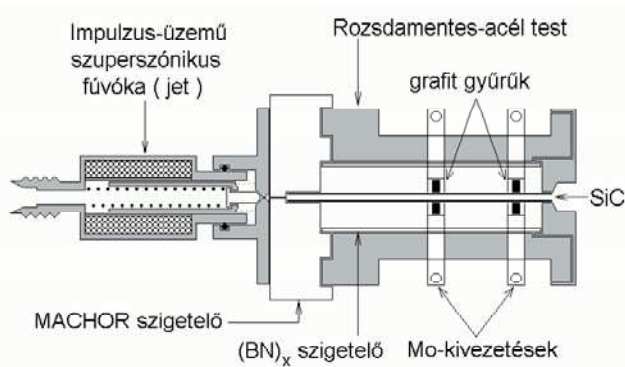


4. Ábra. Az ELTE Kémiai Intézetében működő mátrixizolációs berendezés vázlatos rajza (Pir: Pirani-, Pen: Penning-, Pie: piezokristályos nyomásmérő, Rot: rotációs szivattyú, Tur: turbómolekuláris szivattyú)

Kellően nagy tenziójú (szobahőmérsékleten $p \geq 1$ mbar) minta (vagy prekursor) és az Ar megfelelő (1:500 – 1:10 000) arányú elegyének elkészítésére egy üveg és egy rozsdamentes acél vákuumline áll rendelkezésre. (A 4. ábra csak az üvegrendszert mutatja.) Az előkevert minták beeresztése és leválasztása történhet effúziósan egy kézi vezérlésű szelepen vagy – egy jelenleg próbaüzem alatt álló – elektronikus vezérlésű áramlásszabályozón keresztül, de lehetőség van impulzusüzemű szuperszonikus fűvőkás beeresztésre is. Erre a célra egy 100 vagy 200 μ m átmérőjű kúpos geometriájú réssel ellátott és Parker Iota One vezérlő egységű General Valve típusú jet szolgál. A tipikus beeresztési sebesség 1–3 mmol/h (jet esetében tipikusan 100–300 μ s nyitási idő és 1–10 Hz), ami – mintától és kísérlettől függően – 2–20 órás mátrixleválasztási időt eredményez. Mindkét mintabeeresztő hatékonyan használható konformációs vizsgálatokhoz, ugyanis az effúziós mintabeeresztő kb. 200 °C-ig fűthető, a jettel pedig – mint ahogy arról a 6. fejezetben szó volt –nemegyensúlyi konformációs hűtés érhető el.

Kevésbé illékony szilárd minták vizsgálatához jelenleg egy kb. 300 °C-ig fűthető Knudsen-effúziós mintabeeresztő használható. Ebben az esetben az argon áramlási sebességét a szokásos 1–3 mmol/h-ra állítjuk be, a megfelelő minta:mátrixgáz arány pedig a cella hőmérsékletével szabályozható. A minta és az argon a cella és a mátrixablak között keveredik el, amelyet speciálisan kialakított áramlási csatornák, valamint egy terelő teflonkúp segít elő.

Fejlesztés alatt áll egy Chen-típusú,³³ Ellison és munkatársai által mátrixizolációs vizsgálatokhoz továbbfejlesztett pirolízis-jet³⁴ gyökök leválasztás előtti generálására (5. ábra). A berendezés jelenleg kb. 1000 °C-ig működik megbízhatóan.



5. Ábra. Hozzávetőleg 1300 °C-ig fűthető pirolízis-jet

Gyökök *in situ* generálásához, fotokémiai kísérletekhez egy Cathodeon HPK 125 W típusú nagynyomású, léghűtéses Hg-lámpa áll rendelkezésünkre. A lámpa legintenzívebb vonalainak (580, 578, 548, 440, 405, 365, és 310 nm) szelektív kiválasztása interferenciaszűrővel történhet. A fotolízis ideje tipikusan 1–120 perc közé esik.

IR spektrumok felvételéhez a mátrixizolációs berendezést egy Bruker IFS 55 típusú FT-IR spektrométerhez illeszthetjük. (Amennyiben a mátrixablak 45°-os szögű zár be az IR fényútra, akkor a mintabeeresztő a fényútra merőlegesen irányítható az ablakra. Ebben az esetben a leválasztást folyamatosan lehet követni spektroszkópián. 90°-os elrendezésnél a fej forgathatóságát kell kihasználni.) A spektrumok felvételénél általánosan 1 cm⁻¹-es műszerfelbontást alkalmazunk, a mérési idő 5–30 perc.

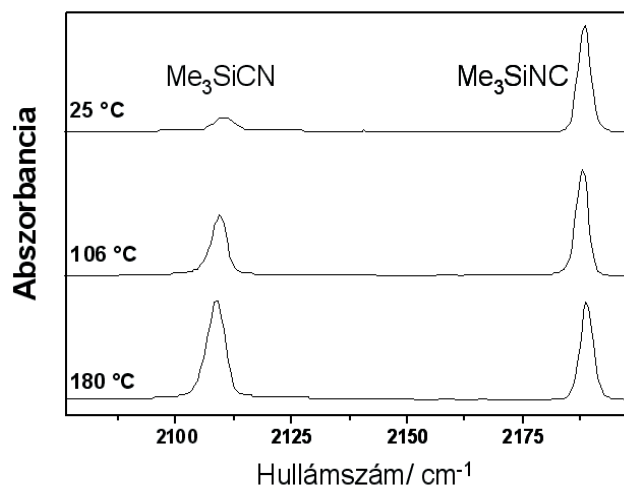
Mivel laboratóriumunkat az ELTE Kémiai Intézetének Kiroptikai Szerkezetvizsgáló Laboratóriumával osztjuk meg, ezért lehetőségünk volt dr. Vass Elemérrel együttműködve ezen laboratórium VCD spektrométerével is illeszteni a mátrixizolációs készüléket. Ez a berendezés egy Equinox 55 FT-IR spektrométerből és az ehhez kapcsolódó Bruker PMA 37 egységből áll. A mátrixizolációs VCD mérések nehézségét az adja, hogy inhomogén mátrix, sérült, feszülő vagy nem a sugárútra párhuzamosan álló ablakok polarizációt okozhatnak, ami artifaktumok megjelenését eredményezheti a spektrumokban. E problémákat elkerülendő ezeknél a méréseknél lassú leválasztási sebességet alkalmazunk, kizárólag 90°-os mátrixablak-fényút elrendezést, és – lehetőség szerint – CsI helyett kevésbé karcos, keményebb BaF₂ ablakot. A spektrumok felvételéhez 1 cm⁻¹-es műszerfelbontást, valamint 10–20 órás mérési időt alkalmaztunk. A hosszú és nehéz kísérletek ellenére

a módszer előnyeit az alkalmazásával nyerhető extra információk indokolják. (Lásd 89. referencia és 7.2. fejezet.) A laboratóriumunkban végzett mátrixizolációs kísérletek a világon is az elsők közé tartoznak.

Megteremtettük a lehetőségét a mátrixizolációs Raman, valamint UV-látható spektrumok felvételének is. Erre a célra egy a Bruker IFS 55 spektrométerhez csatolt Raman FRA-106/S egység, illetve egy üvegszál-optikás Ocean Optics HR2000 UV-látható spektrométer alkalmazható.

7.2. Jelenlegi kutatási irányok, eredmények

Mátrixizolációs készülékünk építésekor a berendezés, valamint a fűthető effúziós mintabeeresztő rendszer egyik első tesztjét a trimetilszilil-cianid–trimetilszilil-izocianid rendszer vizsgálatával végeztük.⁷² A trimetilszilil-cianid és a trimetilszilil-izocianid között szobahőmérsékleten egyensúly áll fenn. Az izomerizáció gyorsan játszódik le, az ¹H-NMR időskáláján a két izomer nem különböztethető meg.

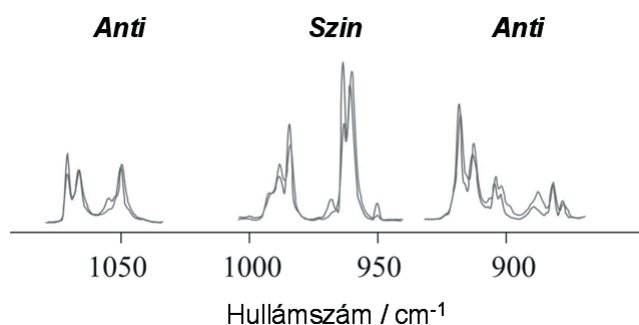


6. Ábra. A hidegablakra kifagyasztott Me₃SiCN/Me₃SiNC spektrumának változása az effúziós mintabeeresztő rendszer hőmérsékletének függvényében

Az IR spektrumban kondenzált fázisban is jól elkülönülnek a két izomer C-N nyújtási rezgéséhez tartozó sávok. Mivel így az egyensúlyi vizsgálatokhoz mátrixizolációra nem is volt szükség, ezért elegendő volt – a hirtelen, izomerarányokat konzerváló kifagyasztást kihasználva – a tömény mintát ~100 K hőmérsékletű ablakra kondenzálni. A különböző hőmérsékletű minták kifagyasztása után felvett IR spektrumok (6. ábra) feldolgozásával megkaptuk a két izomer relatív abszorpciós koefficiensét: $\epsilon_{\text{NC}}/\epsilon_{\text{CN}}=47\pm 30$, valamint a két izomer közötti szabadentalpia különbséget: $\Delta G_{298\text{K}}^{\circ}=13,7\pm 2$ kJ mol⁻¹. (Hasonló eredményeket kaptunk, amikor a méréseket 9 K-es ~1:1000 minta:Ar mátrixban ismételtük meg.)

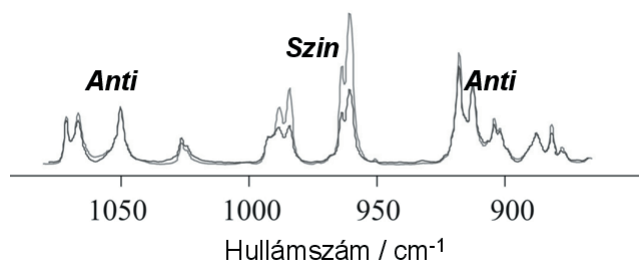
Abban az esetben azonban, amikor a különböző izomerek vagy konformerek spektruma között kisebb a különbség – és/vagy sok konformer létezik – elengedhetetlen a mátrixizoláció használata.^{73,74} Az *i*- és *n*-propil-nitritek pl. a nitritesoport helyzete (*szin* vagy *anti*) és az alkilánc téralkata (pl. *gauche* és *transz*) szerint több, hasonló spektrumú konformációt vehetnek fel. Kvantumkémiai számításaink szerint az *i*-propil-nitritnek négy, míg a *n*-propil-nitritnek

nyolc konformere van, amelyek döntő többsége a szobahőmérsékletű elegyben kimutatható arányban jelen van. A kvantumkémiai számítások eredményeiből azonban az is világos volt, hogy a konformerek közötti csekély különbségek miatt az IR spektrumok egyértelműen nem asszignálhatók – és így a konformerek nem mutathatók ki – pusztán a számított és mért IR spektrumok összevetése alapján. A konformációs viszonyok felderítéséhez tehát további kísérleteket kellett végezni. A felmerülő lehetőségek közül a változtatható hőmérsékletű effúziós mintabeeresztést el kellett vetni, hiszen az alkil-nitritek hőre bomlanak. A spektrumok értelmezéséhez így a szupersonikus jetes konformációs hűtést, valamint azt a tapasztalatot lehetett felhasználni, hogy az alkil-nitritek UV fényel történő besugárzás hatására végbemenő bomlása konformerfüggő. A kísérleti eredmények feldolgozása, valamint a konformerek közötti gátmagasságok számítása után megállapítható volt, hogy a jetes hűtés az alkil-lánc mentén tudja hűteni a molekulákat (7. ábra).



7. Ábra. Az *n*-propil-nitrit mátrixizolációs IR spektrumának részletei effúziós és szupersonikus jetes mintabeeresztést alkalmazva

A nitritcsoport szin-anti átrendeződése túl nagy energiájú gát mentén mehet végbe, így a jetes hűtés nem hűti e „reakciókoordináta” mentén a molekulákat. Ezzel ellentétben UV besugárzás esetében a konformerek bomlási sebessége között csak akkor észleltünk számottevő különbséget, ha a két konformerben a nitritcsoport térszerkezete eltérő, azaz *szin* és *anti* (8. ábra). Az IR spektrumok teljes analízise alapján az *i*-propil-nitrit esetében két (esetleg három), míg a *n*-propil-nitrit esetében nyolc konformert sikerült kimutatni.

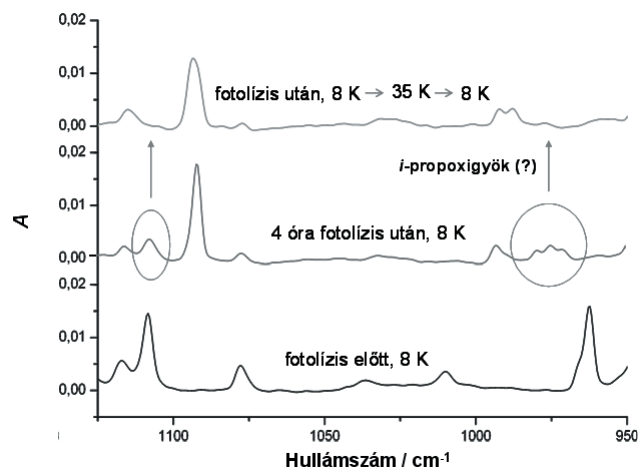


8. Ábra. Az *n*-propil-nitrit mátrixizolációs IR spektrumának részlete közvetlenül leválasztás után, illetve pár perces UV fotolízis után

A propil-nitritekkel folytatott kísérletek során nem csak a konformációs viszonyokat derítettük fel, hanem a fotolízis során képződő termékeket is azonosítottuk.^{73,74} Korábbi, más alkil-nitritekkel végzett mátrix fotolízises vizsgálatokban feltételezték, hogy a fotolízis első lépése az NO gyök kihasadása és alkoxi gyök képződése. Mivel a két reaktív gyök ugyanabban a mátrixüregben képződik, ezért

gyorsan tovább is reagálnak egymással HNO (tercier nitritek esetében RNO), valamint a megfelelő aldehid vagy keton képződése közben.⁷⁵⁻⁸³ A gyors reakció miatt az így képződő alkoxi gyököket kizárólag egy korábbi lézer-indukált fluoreszcenciás kísérlettel sikerült kimutatni mátrixban.⁸⁴ A körülményektől függően a HNO és az oxovegyületek is tovább reagálhatnak az üregben, amikor nitrozovegyületek képződnek. Ezekkel a korábbi megfigyelésekkel összhangban főtermékként sikerült kimutatnunk HNO-t, acetont, HNO-aceton komplexet, valamint acetaldehidet és nitrozó-metánt az *i*-propil-nitrit fotolízisekor, míg HNO-t, propanolt és *cisz*-1-nitrozó-propanolt az *n*-propil-nitrit fotolízisekor. A fotolízált *i*-propil-nitrit mátrixizolációs IR spektrumának kisintenzitású sávjai között azonban találtunk olyanokat, amelyek pozíciója jó egyezést mutat a gázfázisban diszperz fluoreszcenciával megállapított⁸⁵ rezgési átmenetek energiájával. Ezek a sávok tehát tartozhatnak az *i*-propoxigyökhöz. Ezzel az is összhangban van, hogy amikor a mátrixot 35 K-re melegítettük, azaz lehetővé tettük a diffúziót, akkor ezek a sávok eltűntek a spektrumból (9. ábra). Ahhoz, hogy ezeket a sávokat teljes bizonyossággal gyökökhöz tudjuk rendelni, további vizsgálatokra van szükség, hiszen a hőkezelés hatására más okból is eltűnhetnek sávok, pl. akkor, ha a kedvezőtlen helyzetben képződött termékek átrendeződnek, relaxálódnak a mátrixban.

Ilyen igazoló kísérlet lehet a gyökök más módszerrel, pl. pirolízis-jettel történő előállítása. Propil-nitriteket már pirolizáltunk ilyen módszerekkel, de még mind a kísérletek, mind a spektrumok analízise folyamatban van. Különösen fontos ezekben a kísérletekben a megfelelő paraméterek (hőmérséklet, nyomás, koncentráció) pontos optimalizálása, hiszen az alkil-nitritek a körülményektől függően hő hatására többféleképpen bomolhatnak el, többek között képződhet alkoxi gyök és NO,⁸⁶ vagy alkil gyök és NO₂,⁸⁷ de előfordulhat nitrit–nitro izomerizáció is.⁸⁸



9. Ábra. Az *i*-propil-nitrit fotolízise Ar-mátrixban, illetve az ezt követő hőkezelés (az IR spektrum részlete)

Legérdekesebb vizsgálataink közé tartoznak a mátrixizolációs VCD (MI-VCD) mérések. Eddig két királis molekulát vizsgáltunk ezzel a technikával, az *R*-2-amino-1-propanolt⁸⁹ és az acetyl-L-N-metil-L-alanint (Ac-Ala-NHMe)^{72,90}. Mindkét vizsgálat fő tanulsága az volt, hogy sokkonformeres, hígítatlan fázisban vagy oldatban erős intermolekuláris kötések kialakítására képes molekulák

esetében az MI-VCD spektrumok mind a hagyományos VCD, mind a mátrixizolációs IR spektrumok információit kiegészítik. A hagyományos VCD spektrumok esetében ugyanis a különböző konformerek hasonló energianál megjelenő széles, konformerfüggő előjelű sávjai teljesen kiolthatják egymást, amely szerkezetnélküli elmosódott spektrumokat eredményez. Kondenzált fázisban vagy oldatban további probléma lehet, hogy komplexek képződnek, amelyek befolyásolják a VCD sávok előjelét, így a monomerre végzett kvantumkémiai számítások segítségével a kísérleti spektrumot nem lehet értelmezni. MI-VCD technika használatakor ez a probléma kiküszöbölődik. (Ezt tapasztaltuk az Ac-Ala-NHMe CH_2Cl_2 -oldatban, illetve Ar mátrixban felvett spektruma esetében.) Végül fontos megemlíteni, hogy az MI-VCD spektrumok a mátrixizolációs IR spektrumok asszignációját is segíthetik. A közepes és nagyintenzitású VCD sávok előjele ugyanis nagy megbízhatósággal számítható kvantumkémiai módszerekkel.⁹¹ Így két egymáshoz közel eső rezgési átmenet könnyen megkülönböztethető, ha a megfelelő VCD sávok intenzitása viszonylag nagy, de előjelük ellentétes. (A MI-VCD technika további előnyeit és egyéb részleteket az érdeklődő olvasó a 89. és a 91. referenciákból ismerheti meg.)

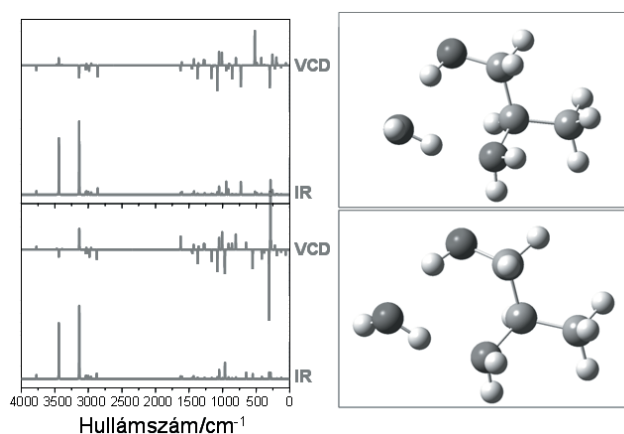
7.3. Perspektívák

Mátrixizolációs kutatásainkban mind a technikai lehetőségeket, mind a vizsgálandó rendszerek körét szeretnénk tovább bővíteni.

A technikai fejlesztési tervek között rövid távú célként említhető a pirolízis-jet megbízható működésének megteremtése kb. 1300 °C-ig, valamint kisülési jet építése gyökök generálásához. Klaszterek, nagyobb bioorganikus molekulák, valamint szervesetlen vegyületek vizsgálatához egy magas hőmérsékletű grafitkemencés Knudsen-cella építését tűztük ki célként. Hosszú távú céljaink egyike a mátrixizolációs IR méréssel rokon jet-FT-IR mérési technikai feltételeinek megteremtése. Szintén hasznos bővítési irány lehet a kisülési fúvóka technikához kapcsolódó kvadrupól tömegszelekció kiépítése más laboratóriumok hasonló berendezései alapján. Kevésbé illékony bioorganikus minták mérése céljából el lehet gondolni az elektropray és a mátrixizolációs technikák csatolásának lehetőségén.

A mintabeeresztő rendszerek fejlesztésével lehetőség nyílik egyre nagyobb bioorganikus molekulák vizsgálatára. Ezek közül a közeljövőben védett dipeptidok, szabad és védett β -aminosavak vizsgálatát tervezzük. A pontos konformációs viszonyok felderítéséhez – a korábban ismertett kísérleti technikák mellett (pl. hőkezelés) – elengedhetetlenek a pontos *ab initio* és/vagy sűrűségfüggő számítások. Az izolált bioorganikus vegyületek mellett ezek egymással, illetve vízzel alkotott komplexek is szeretnénk vizsgálni. Ezek közül különösen érdekesek lehetnek a királis-királis, illetve a királis-akirális/prokirális komplexek vizsgálata. Példaként a lehetséges homo- és heterodimerek szerkezetének felderítésén keresztül a királis felismerés molekuláris alapjait érthetjük meg. Jelentős segítséget nyújthat a királis komplexek vizsgálatában az MI-VCD technika. Mint ahogy az a 10. ábrán is látható, királisakirális komplexek esetében nemcsak a királis vegyület rezgései, de a királis környezet

miatt a királis molekulával komplexálódott molekula rezgései, valamint a komplex intermolekuláris kötéseikhez tartozó rezgéseknek is lehet jelentős rotátorerőssége. A példán bemutatott (*R*-2-amino-1-propanol) esetében, a kvantumkémiai számítások szerint, a mátrixizolációs IR spektrumok alapján nem, a mátrixizolációs VCD spektrumok alapján viszont könnyen megkülönböztethető két olyan komplex, amelyben a királis molekulának ugyanaz a konfigurációja és konformációja, de a víz más térállásban komplexálódik (ugyanazon a kötőhelyen) a királis molekulához. Királis komplexek mellett érdekes lehet a királis gyökök mátrixizolációs vizsgálata is. Ezekre a rendszerekre azonban egyelőre még nemcsak a kísérlet nehézkes, de az elmélet és a kvantumkémiai programok sincsenek felkészülve (az elektronspin kölcsönhatása miatt) VCD spektrumaik számítására.



10. Ábra. Az *R*-2-amino-1-propanol egyik konformerének két különböző térszerkezetű vízzel képzett komplexének számított IR és VCD spektruma

A pirolízis-jet alkalmazási határának 1300 °C-ra való növelésével lehetőség nyílik majd alkil- és aril-jodidok C–I kötésének szelektív hasítására. Az így előállított alkil- és arilgyökök mátrixban tovább reagáltathatók, pl. a mátrixba oxigént keverve, majd az alkilgyököt is tartalmazó mátrixot hőkezelve az atmoszférikus folyamatokban is fontos szerepet betöltő alkil és arilperoxi gyökök állíthatók elő.⁹² Szintén szerepel terveink között a hidroxil-subsztituált alkil-peroxi gyökök, illetve ezek vizes komplexek vizsgálatára.

Mátrixizolációs kísérleteinket szeretnénk teljesen új vizsgálati irányokba is kiterjeszteni, ilyen pl. a csillagközi térben potenciálisan előforduló molekulák (poliaromás szénhidrogének, PAH-k) és (hosszú szénláncú C_nH vagy aromás) gyökök vizsgálata, egzotikus, csak vizes oldatokban közismert szervesetlen molekulák (pl. H_2CO_3 , H_2SO_3) előállítására, valamint fémorganikus klaszterek és intermedierek vizsgálata.

Köszönetnyilvánítás

Az ELTE mátrixizolációs berendezésének építéséhez, illetve a mátrixizolációs kutatásokhoz a következő alapítványok és szervezetek nyújtottak anyagi segítséget: FKFP (0131/2001), GVOP-KMA (GVOP-3.2.1-2004-04-0010/3.0), OTKA (F049722 és T047186), OTKA Műszerpályázat, valamint a Magyar Zoltán Felsőoktatási Közalapítvány. A szerzők

köszönetet mondanak Pöpl Lászlónak, Szepes Lászlónak és Torkos Kornélnak a berendezés építése során kapott tanácsokért és alkatrészekért, valamint Mátyus Edit és Pohl Gábor doktoranduszoknak a laborban végzett munkájukért.

Hivatkozások

- Scherer, J. J.; Paul, J. B.; O'Keefe, A.; Saykally, R. J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 25–52.
- Levy, D. H.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1980**, *31*, 197–225.
- Cradock, S. and Hinchcliffe, A. J. *Matrix Isolation: A Technique for the Study of Reactive Inorganic Species*, Cambridge University Press, **1975**.
- Chemistry and physics of matrix-isolated species*, Andrews, L. and Moskovits, M., Ed.; North-Holland, **1989**.
- Matthew J. A. *Short-Lived Molecules*, Ellis Horwood, **1990**.
- Low Temperature Molecular Spectroscopy*; Fausto, R. Ed., Kluwer Academic: Boston, **1996**.
- Dunkin, I. R. *Matrix-Isolation: A Practical Approach*; Oxford University Press: USA, **1998**.
- Perutz, R. N. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 77–96.
- Perutz, R. N. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 97–127.
- Almond, M. J. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect C*, **1997**, *93*, 3–45.
- Almond, M. J.; Wiltshire, K. S. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect C*, **2001**, *97*, 3–60.
- Lewis, G. N. and Lipkin, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2801–2808.
- Reiser, A. and Marley, R. *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 1806–1815; and references therein.
- Formation and Trapping of Free Radicals*; Bass, A. M., Broida, H. P. Eds., Academic Press: New York, **1960**.
- Meyer B. *Low Temperature Spectroscopy*; Elsevier: New York, **1971**.
- Whittle, E.; Dows, D. A.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- Momose, T.; Miki, M.; Wakabayashi, T.; Shida, T.; Chan, M.C.; Lee, S. S.; Oka, T. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 7707–7716.
- Momose, T.; Hoshina, H.; Fushitani, M.; Katsuki, H. *Vibr. Spectrosc.* **2004**, *34*, 95–108.
- Lugez, C. L.; Thompson, W.E.; Jacox, M. E.; Snis, A.; Panas, I. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10345–10358.
- Jacox, M. E. *Chem. Phys.* **1994**, *189*, 149–170.
- Byrd, E. F. C.; Sherrill C. D.; Head-Gordon M. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *42*, 9736–9747.
- Miller, T.A.; Bondybey, V. E.; Tuckett, R. P. *Phil. Trans. Roy. Soc. Series A* **1982**, *307*, 617–631.
- Zilm, K.W. and Grant, D.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *103*, 2913–2922.
- Nagarathna, H. M.; Choi, H. J.; Montano, P. A. *Trans. Faraday Soc.* **1982**, *78*, 923.
- Purdum, H.; Montano, P. A.; Shenoy, G. K.; Morrison, T. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 4412.
- Douglas, I. N.; Grinter, R.; Thomson, A. J. *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 1377–1388.
- Bulanin, M. O. *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 73–82.
- Durig, J. R.; Zheng, C.; Deeb, H.; Guirgis, G. A. *J. Mol. Struct.* **2005**, *744*, 3–17.
- Smalley, R. E. Wharton, L.; ; Levy, D. H. *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10*, 139–145.
- Ito, M.; Ebata, T.; Mikami, N.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1988**, *39*, 123–147.
- Lovejoy, C. M.; Nesbitt, D. J.; *Rev. Sci. Instrum.*, **1987**, *58*, 807–811.
- Schlata, R.; Lask, G.; Tsay, S. H.; Bondybey, V. E. *Chem. Phys.* **1991**, *155*, 267–274.
- Kohn, D. W.; Clauberg, H.; Chen, P. *Rev. Sci. Instrum.*, **1992**, *63*, 4003–4005.
- Zhang, X.; Friderichsen, A. V.; Nandi, S.; Ellison, G. B.; David, D. E.; McKinnon, J. T.; Lindeman, T. G.; Dayton, D. C.; Nimlos, M. R. *Rev. Sci. Instrum.*, **2003**, *74*, 3077–3086.
- Häber, T.; Schmitt, U.; Suhm, M. A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5573–5582.
- Hirabayashi, S. and Hirahara, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *361*, 265–270.
- Hirabayashi, S. and Hirahara, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 28–33.
- Borho, N.; Suhm, M. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2885–2890.
- Callegari, C.; Lehmann, K. K.; Schmied, R.; Scoles G. J. *Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10090–10110.
- Borba, A.; Gomez-Zavaglia, A.; Lapinski, L.; Fausto, R. *Vibr. Spectrosc.* **2004**, *36*, 79–88.
- Reva, I. D.; Lopes-Jesus, A. J.; Rosado, M. T. S.; Fausto, R.; Eusebio, M. E.; Redinha, J. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5339–5349.
- Godfrey P.D.; Brown R. D.; Rodgers F.M. *J. Mol. Struct.* **1996**, *376*, 65–81.
- Ramaekers, R.; Pajak, J.; Lambie, B.; Maes, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4182–4193.
- McDonald, S. A.; Andrews, L. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3134–3136.
- Ault, B.S.; Steinback, E.; Pimentel, G.C. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 615–620.
- Nxumalo, L. M.; Andrzejak, M.; Ford, T. A. *Vibr. Spectr.*, **1996**, *12*, 221–235.
- Manceron, L.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 563–568.
- Jacox, M. E.; Thompson, W. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 204304.
- Cryochemistry*; Moskovits, M.; Ozin, G. A.; Eds., Wiley: New York, **1976**, Ch. 2.
- Friderichsen, A. V.; Radziszewski, J. G.; Nimlos, M. R.; Winter, P. R.; Dayton, D. C.; David, D.E.; Ellison, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1997–1998.
- Jacox, M. E. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 108–115.
- Jacox, M. E.; Thompson, W. E. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1410–1416.
- Maier, J. P. *Mass. Spec. Rev.* **1992**, *11*, 119–135.
- Smith-Gicklhorn, A. M.; Lorenz, M.; Kolos, R.; Bondybey, V.E. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7534–7542.
- Lin, C. Y.; Krantz, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, *1316*, 1111–1112.
- Chapman, O. L.; McIntosh, C. L.; Pacansky, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 244–246.
- Pong, R. G. S.; Shirik, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 248–249.
- Maier, G.; Pfriem, S.; Schafer, U.; Matusch, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 520–521.
- Masamune, S.; Sonto-Bachiller, F. A.; Machiguchi, T. Bertie, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4889–4891.
- Iringarter, H.; Goldmann, A.; Jahn, R.; Nixdorf, M.; Rodewald, H.; Maier, G.; Malsch, K. D.; Emrich, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 993–994.
- Noble, P. N.; Pimentel, G. C. *Spectrochim. Acta Part A* **1968**, *24A*, 797–806.
- Fredin, L.; Hauge, R. H.; Kafafi, Z. H.; Margrave, J. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3542–3545.
- Graham, M. A.; Poliakov, M.; Turner, J. J. *J. Chem. Soc. A* **1971**, *36*, 2939–2945.
- Ozin, G. A.; Vander Voet, A. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 313–318.
- Ozin, G. A.; Mitchell, S. A.; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* **1983**, *22*, 674–694.
- Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Rasanen, M. *Nature* **2000**, *406*, 874–876.
- Gerber, R. B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 55–78.

68. Griffith, D. W. T. *In Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*; Ed. Sigrist, M. W.; Wiley: New York, **1994**, 471–514.
69. Reedy, G.T.; Ettinger, D.G.; Schneider, J.F.; Bourne, S. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1602–1609.
70. Kaiser, R. I.; Osamura, Y. *Astrophys. J.* **2005**, *630*, 1217–1223.
71. Mattioda, A. L.; Hudgins, D. M.; Bauschlicher, C. W.; Allamandola, L. J. *Adv. Space Res.* **2005**, *36*, 156–165.
72. Pohl, G. MSc Thesis, Eötvös University, Budapest, **2006**.
73. Mátyus, E. MSc Thesis, Eötvös University, Budapest, **2006**.
74. Mátyus, E.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 450–459.
75. Brown, H. W.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.*, **1958**, *29*, 883–888.
76. Jacox, M. E. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 3373–3379.
77. Jacox, M. E.; Rock, F. L. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 2899.
78. Müller, R. P.; Russegger, P.; Huber, J. R. *Chem. Phys.*, **1982**, *70*, 281–290.
79. Müller, R. P.; Huber, J. R. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 2460–2462.
80. Müller, R. P.; Huber, J. R.; Hollenstein, H. *J. Mol. Spectrosc.*, **1984**, *104*, 209–225.
81. Müller, R. P.; Nonella, M.; Huber, J. R. *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 953–958.
82. Barnes, A. J.; Hallam, H. E.; Waring, S.; Armstrong, J. R. *J. Chem. Soc. – Farad. Trans. 2*, **1976**, *67*, 1–10.
83. Puchowicz, D.; Adamus, J.; Gebicki, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, *N9*, 1942–1945.
84. Chiang, S.-Y.; Hsu, Y.-C.; Lee Y.-P. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 81.
85. Jin, J.; Sioutis, I.; Tarczay, G.; Gopalakrishnan, S.; Bézant, A.; Miller, T. A. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 11780–11797.
86. Wang, J.; Sun, Z.; Zhu, X. *J. Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 98–102.
87. Eberhard, J.; Howard, C. J. *Int. J. Chem. Kin.* **1996**, *28*, 731–740.
88. Nguyen, M. T.; Le, H. T.; Hajgató, B.; Veszprémi, T.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4286–4291.
89. Tarczay, G.; Magyarfalvi, G.; Vass, E. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1775–1777.
90. Pohl, G.; Perczel, A.; Vass, E.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G., to be submitted.
91. Stephens, P. J.; Devlin, F. J. *Chirality* **2000**, *12*, 172–179.
92. Nandi, S; Blanksby, S. J.; Zhang, X.; Nimlos, M. R.; Dayton, D. C.; Ellison, G. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7547–7556.

The Matrix-Isolation Technique: From Complexes to Radicals

The article gives a concise introduction to matrix isolation and its applications. After an introduction and historical overview we describe the main spectroscopic methods usually applied in the study of matrices. A chapter introduces the fundamentals of related techniques, such as cryogenic solutions, supersonic jet studies and helium nanodroplets. The main application areas of the method: conformational analysis, studying radicals, reaction intermediates and exotic species are illustrated with a few examples.

The matrix isolation apparatus built recently at the Eötvös Loránd University is described. The results produced so far with the instrument are presented. including the conformational analysis and photochemistry of propyl-nitrites, the first applications of matrix isolation vibrational circular dichroism spectroscopy to flexible molecules capable of hydrogen bonding in the condensed phase. The presently available experiments with the setup and our future research and instrument building plans are also sketched.

Biológiai alapú kémia

SEVELLA Béla*

a BME Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék, Szt.Gellért tér 4.1111 Budapest, Hungary

1. Bevezetés

Ma a világon a kemikáliáknak több mint 90%-át a kőolajipar által szolgáltatott alapanyagok átalakítása útján nyerjük, ez a szám az USA-ban 98%. Könnyű megérteni azt hatalmas elánt, amellyel az alternatívák keresésébe kezdtek a múlt század végén, amikor elemzők kimutatták, hogy 2025-re olajuknak 70 %-át már importálni lesznek kénytelenek. A fosszilis energiailletve nyersanyag készletek lassú (de lehet, hogy gyors) kimerülése elodázásának szándéka tehát az alternatív, megújuló alapanyag és energetikai források kutatásának fő hajtóereje. Mielőtt a szén- illetve kőolaj alapú vegyipar kialakult volna, a mezőgazdasági biomassza alapú mikrobiális fermentációk jelentették a magától értetődő forrását egy sor kémiai tömegterméknek, szerves vegyületnek. E technológiák a már évezredek óta használt és a 19.sz-ban tudományos alapot nyert régi-régi élelmiszeripari fermentációkból (sör, bor, ecet, sajt) fejlődtek ki.

Ma ezek újrafelfedezésének lehetünk tanúi, egyre nagyobb figyelem fordul kémiai alapanyagok előállításának területén a mikroorganizmusok tevékenységét kihasználó un. *bioalapú ipari eljárások* felé, elterjedt a „biorefinery” koncepció¹ illetve kifejezés, aminek alapján megújuló alapanyag bázison (gabona, fa, olajos magvak) kémiai alapanyagok tucatjai majd ezekből további vegyipari termékek százai állíthatók elő.

2. A biotechnológiák jellemzői

A 21. század a biotechnológia százada, és sokak szerint ma már az un „biotársadalom” kialakulásának lehetünk tanúi. A biotársadalom fogalma azt jelenti, hogy az élet valamennyi területét átszövi a biotechnológia: a felhasznált nyersanyagok, alapanyagok, a felhasznált energia és az alkalmazott technológiák jelentős része is valamiképpen kapcsolódik a biotechnológiákhoz. E biotechnológiákat manapság három fő csoportba sorolják, az egyik az un piros v. vörös biotechnológia, ez az emberi és állati egészséggel összefüggő biotechnológiai termékekre és szolgáltatásokra utal, a második a zöld biotechnológia, amely a mezőgazdasági és élelmiszergazdasági biotechnológiai felhasználásokat jelenti és végül a fehér biotechnológia az ipar (beleértve az energiaipart is) biotechnológiája. Ezen „színes” területek közül itt csupán a *fehér biotechnológiát* érintem, azon belül is csupán a kémiai ipari vonulattal, a bioenergiáról nem szólva. Mielőtt azonban erre rátérnénk, magukkal a biotechnológiák jellemzőire illetve a nyersanyagbázisra vessünk egy pillantást. A bio-iparok és így a jövő kémiai iparainak is alapvető nyersanyaga a biomassza, ez az évenként megújuló és a napfény kimeríthetetlen energiáját csapdába ejtő és kémiai energiává alakító fotoszintetikus növényi biomassza, ami évente sokmillió tonnányi mennyiségben áll rendelkezésre akár elsődleges növényi termék keményítő vagy növényi olaj vagy másodlagos, lignocellulóz tartalmú

mezőgazdasági hulladékok formájában.

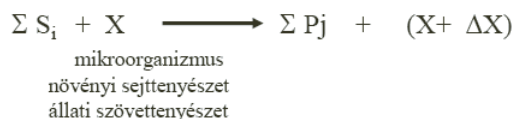
A cukor- illetve növényolaj-alapú kemikáliák előállításának rendkívül kedvezőek a társadalmi hatásai, ezek közül néhányat az alábbiakban lehet összefoglalni:

- A mezőgazdaság és erdőgazdaság számára ma még kiaknázatlan termelési lehetőségeket nyújt,
- környezeti illetve klimatikus hatása kedvező, hiszen nem termel plusz szén-dioxidot,
- csökkenti az olajtól való függőséget, ezáltal nagyobb politikai/gazdasági biztonságot nyújt,
- funkcionálisan magasrendű, nagy hozzáadott értéket képviselő termékeket állít elő,
- és feltehetően a génmanipuláltságot is elnézőbben fogadja a közvélemény, mint az élelmiszercélú mezőgazdasági termények esetén.

Fontos felismerni, hogy a kémiai alapanyagokat előállító, a környezetvédelemmel foglalkozó és a humán vagy egyéb gyógyszereket gyártó vállalatok (vagyis a valamennyi színű: piros, fehér, zöld termékeket előállítók is) ugyanazt a biotechnológiát (rekombináns technikát, genomikát, proteomikát stb., valamint biomérnökialapokat) alkalmazzák, egy egységes biotechnológiai tudományos háttér és mérnöki alkalmazási metodológia alakult ki.

A biotechnológiai eljárások alapvetően kétfélék, *de novo* fermentációk és biotranszformációk (1. ábra), mindkettő felhasználása jellemző a fehér biotechnológiára is.

De novo FERMENTÁCIÓK



BIOTECHNOLÓGIAI ELJÁRÁSOK

BIOTRANSZFORMÁCIÓK



1. Ábra. A biotechnológiai eljárások két típusa

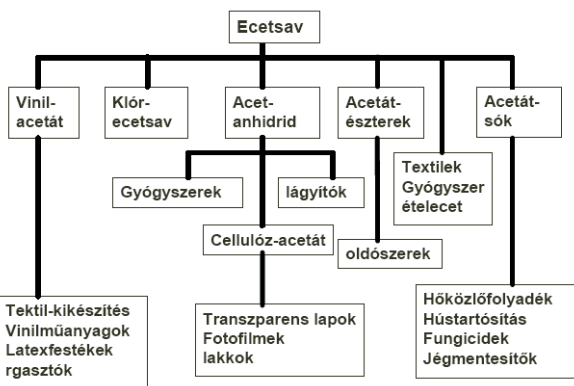
Ezek a technológiák többek között az alábbiakkal jellemezhetőek:

- Egyetlen fermentációs lépésben komplex, szintetikus csak több lépésben előállítható molekulák termelhetők.
- Az előállítások nagymértékben specifikusak: pl. tiszta optikai izomerek állíthatók elő.
- A reakciókörülmények tipikusan enyhék: un. fiziológiás körülmények között zajlanak, rendszerint vizes oldatokban. (De enzimekkel pl. extrém körülmények is megvalósíthatóak: szerves oldószer, magas hőmérséklet stb).
- Nagy hozam, kisebb energiaigény jellemzi ezeket az eljárásokat.

3. Biotechnológiai eredetű platformok

Általánosságban elmondható, hogy a biotechnológiai alapú vegyipar alapvetően a mikroorganizmusok ún. primer anyagcseretermékeinek *de novo* szintézisére épül és ebben a legegyszerűbb két anyagcserefolyamat, a glikolízis és a citrátkör játszanak fő szerepet. Átugorva az **etanolt** legyen egyik példának az **ecetsav**, mint a glikolízis ezer évek óta ismert és előállított egyik lehetséges anyagcsereterméke. Ezen egyszerű szerves sav egy sor további vegyület, illetve termék alapanyaga lehet (2. ábra).

A három-szénatomú alapvegyületek közül a **tejsav** példáját szükséges megemlíteni, mert ez az egyik már jelenleg is hatalmas vegyipari jelentőségű anyagcseretermék. A tejsav platformnak olyan jelentős elemei vannak, mint az akrilsav (polimer alapanyag), a tejsavészterek (az etil- és butil-laktát), amelyeket zöld oldószereként tartanak számon illetve legjelentősebbnek a dimer laktid tűnik, amelyből a politejsav (PLA) állítható elő. Ez maga már egy 1932-es DuPont szabadalomról ismert, de igazi termelési technológiát az amerikai Cargill (ami egy kukorica termeltető és feldolgozó vállalat) a Dow Chemical-lel közös vállalatban fejlesztett ki és egy 140 000 t/év kapacitású PLA üzemet valósított meg 1997-ban a Nebraska állam béli Blair-ben. A PLA egy fantasztikus perspektívájú polimer, amely termoplastikus

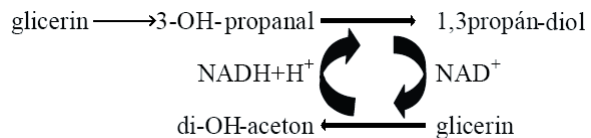


2. Ábra. Az ecetsav platform

csomagoló műanyagként, textilipari szálanyagként, és mivel biokompatibilis, implantátumokként illetve DDS (Drug Delivery System)-ként hasznosítható. Rendkívül kedvező tulajdonságai vannak, többek között összeolvastatás után újra hasznosítható vagy komposztálható (=biodegradábilis!). Előállítása is kedvezőbb egy sor hagyományos műanyagnál, pl. fosszilis energiaigénye

30-50 %-kal kisebb mint a polisztirolé illetve a PET-é. Továbbá, amit szintén fontosnak tarthatunk, fermentációja során nem képződik szén-dioxid, azaz a fotoszintézissel a légkörből kivont CO₂ mindaddig nem kerül oda vissza, amíg a tejsav le nem bomlik.

A három szénatomos glicerín kétféleképpen is képbe kerül, ha a fehér biotechnológia lehetőségeit vizsgáljuk. Egyrészt a glicerín maga fermentációs úton, cukor alapon előállítható. Ez azonban ma már, amikor a bioenergia egyik letéteményese a biodízel, lényegében jelentőségét veszítette. A biodízel előállításakor ugyanis nagy mennyiségű glicerín képződik a növényi trigliceridek átszterezésekor, tehát a probléma inkább az, hogy milyen hasznos termékké alakítható át ez a glicerín felesleg. Ismert, hogy az 1,3-propándiol tereftálsavval képzett kopolimerje a poli-trimetilén-tereftalát egy igen ígéretes műanyag, amelyet a Shell (Corterra[®]) is és a DuPont (Sorona[®]) is nagymennyiségben gyárt. Az 1,3PD-t ezek a vállalatok részben szintetikusán, részben ma már biotechnológiai úton, glükózból kiinduló *de novo* fermentációval állítják elő. Laboratóriumunk egy olyan eljárás kidolgozását célozta meg, amely az 1,3PD-t enzimes úton glicerínből állítja elő oly módon, hogy az alapanyag glicerín egyidőben két különböző terméké diszproporcionálódik: az 1,3PD mellett ekvimolárisdihidroxi-aceton is képződik (3. ábra).



3. Ábra. Az 1,3-propán-diol enzimes előállítása

A biotechnológiában tehát – akár a *de novo* eljárások akár a biotranszformációk tekintetében - nagy lehetőség rejlik a hagyományosan petrokémiai alapon gyártott egyes alapanyagoknak a cukoralapú előállításában. Egy ilyen alapvegyület egy egész kémia-fejezetnyi intermediér illetve végtermék előállítását teszi lehetővé.

A bioalapú eljárások területén nagyon gyors fejlődés várható, aminek következtében a kémiai ipar jelentősen át fog alakulni és a ma technológiáinak meghatározó része bioipari technológiává fog válni. A vizsgált eljárások zöme már ma is adott, csupán gazdasági kérdés, hogy mikor kerülnek bevezetésre. Ezt a gyors fejlődést az teszi lehetővé, hogy a biotechnológiában hihetetlen sebességgel keletkeznek új tudományos eredmények, a genomikai és proteomikai technológiák új enzimekhez, biokatalizátorokhoz vezetnek, amelyeket alapanyagok, intermediérek és termékek előállítására lehet felhasználni. Rekombináns technológiával és a genetikai mérnökség eredményeinek felhasználásával új mikrobákat állítanak elő, illetve extremofileket és más új exotikus mikrobákat vonnak be az ipari, illetve környezeti eljárásokba, amelyekkel kémiai alapanyagok, polimerek, enzimek, üzemenyanyagok állíthatók elő. A várható fejlődési ütemet jelzi, hogy az USA egy kormányzati bizottsági jelentése szerint a ma kb. 5%-nyi biomassza részesedést a kemikáliák és „anyagok” területén 2010-re 12, 2020-ra 18 és 2030-ra 25%-ra kívánatos emelni.^{2,3}

Hivatkozások

1. NREL: What is a Biorefinery? <http://www.nrel.gov/biomass>
2. M. Gavrilescu, Y. Chisti : *Biotechnology Advances* **23** (2005) 471–499.
3. Vision 2002: Vision for Bioenergy and Biobased Products in the US, Biomass Technical Advisory Committee, Washington DC, Oct **2002**

Biobased chemistry

Recently more than 90% of the chemicals are produced from mineral oil or earth gas. The possible increase in the shortage of fossil raw materials is the driving force of looking for alternative, renewable raw materials and energy sources. Before the oil based chemical industry became general, agricultural origin biomass and microbial fermentations were the main sources of a series of bulk chemical products. These biotechnologies have been developed from the brewing industrial fermentations that are known since thousands of years.

Today we are facing to a new renaissance and rediscovery of these technologies: biotechnology is an “old wine in a new barrel”.

Fortunately biochemical activity of microorganisms serves an almost unlimited possibility to produce simple (but platform forming) chemicals (acetic acid, lactic acid etc.) from which hundreds of further chemicals can be synthesized. This fact and the unforeseeable and enormously fast upraise of new biotechnical (genetics, bioinformatics) methods result in a fast increase in the proportion of bio-based chemicals of the whole chemical industry that may be as much as 25% in 2030.

This short paper shows some important features of the biotechnologies in the territory of “white chemistry” and through several examples focuses onto the huge possibilities of these kinds of biomass chemical raw → material conversions.

Fenntartható fejlődés – ipari ökológia – kémia

SZÉPVÖLGYI János^{a,b,*}

^a MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezatkémiai Intézet, Pusztaszeri út 59-67. 1025 Budapest, Magyarország

^b Pannon Egyetem, Műszaki Informatikai Kar, Műszaki Kémiai Kutatóintézet, Egyetem u. 2. 8200 Veszprém, Magyarország

Egyetlen probléma sem oldható meg abban a szemléletben, amelyben létrejött.

(Albert Einstein)

1. Bevezetés

A modern gazdaság a természeti hatásokkal összemérhető módon befolyásolja a Föld ökoszisztémáját. A bioszféra emberi tevékenységből eredő terhelése napjainkban megközelíti, esetenként felül is múlja a természet megújuló képességéből adódó határértékeket. A problémát súlyosbítja, hogy modern piacgazdaságban a növekedési kényszer mind mikro-, mind makroszinten igen erős; a gazdaság emiatt nem hajlandó önkorlátozásra sem az erőforrások igénybevétele, sem a termelés nagyságát illetően.¹

Konrad Lorenz már az 1980-as években a következőket írta:² „Miközben az emberiség az öt körülvevő természetet vandál módon pusztítja, saját magát is ökológiai katasztrófával fenyegeti. Ha már a gazdasági vonzatait is érzi, talán felismeri hibáit, de akkor valószínűleg már túl késő lesz.“

A WWF nemzetközi természetvédelmi alapítvány *Living Planet Report 2006*³ című tanulmányában arra figyelmeztet, hogy az emberiség jelenleg 25%-kal több természeti erőforrást használ el, mint amennyi a Földön megújulni képes. Ezzel összecsengenek a *New Economics Foundation* nevű brit szervezet számításai:⁴ az emberiség 2006-ban október 9-ig elhasználta a természeti erőforrások által „rendelkezésre bocsátott“ éves víz- és energiamennyiséget, ráadásul a természeti környezet éves befogadó kapacitásánál több hulladékot termelt már addig is. Ettől, az Ökológiai Fekete Napnak nevezett időponttól az év végéig az emberiség - egy valójában nem létező - környezeti hitelből él.

Egyre nyilvánvalóbbá válik, hogy természeti erőforrásaink végesek. Számos jel utal arra, hogy korlátlanul nem terhelhetjük környezetünket. Az emberiségnek ebben a külső energiaforráson (a napenergián) alapuló, ciklikusan megújuló ökológiai rendszerben, a Föld - Úrhajón kell megtalálnia a helyét.⁵ Az alkalmazkodást nehezíti, hogy a társadalom lassan és nehézkesen reagál az ökológiai problémákra, és az idő múlásával a környezeti kockázatok egyre nagyobbak lesznek.

2. Fenntartható fejlődés

Mindeme problémákra a társadalom, a gazdaság és a természeti környezet működésének összehangolása, e három elem fenntartható rendszerének megvalósítása jelenthet megoldást. A társadalmi vonatkozások közé az életminőség javítása, a fejlődés és a növekedés konfliktusának feloldása, a jövő generációk érdekeinek figyelembe

vétele, a környezettudatos gondolkodásmód elterjesztése és a megfelelő ellenőrzési, döntési és beavatkozási mechanizmusok kialakítása sorolható. A gazdasági jellegű elemek közül a piacgazdaság növekedési kényszerének mérséklését, a nyitott termelési rendszerek zárttá való átalakítását, a környezeti költségek figyelembe vételét és a vállalatok környezeti viselkedésének megváltoztatását emeljük ki. Végül a környezeti tényezők közé a környezeti hatások minimalizálása, a nem megújuló erőforrások felhasználásának csökkentése, a megújuló erőforrások kimerülésének elkerülése, a gazdasági és természeti folyamatok időállandóinak egymáshoz közelítése és az újrahasznosítás gyakorlatának kiszélesítése tartozik.

A társadalom – gazdaság – környezet hármasszögletének összehangolásának igényét és alapelveit először az ENSZ által létrehozott ún. Brundtland bizottság 1987-es, *Our Common Future* című jelentése fogalmazta meg. Ezek az elvek később a fenntartható fejlődés alapelveiként terjedtek el világszerte. A fenntartható fejlődés olyan fejlődést jelent, amely biztosítja a jelenkor igényeinek kielégítését, miközben nem veszélyezteti a jövő generációk lehetőségeit saját szükségleteik kielégítésére.

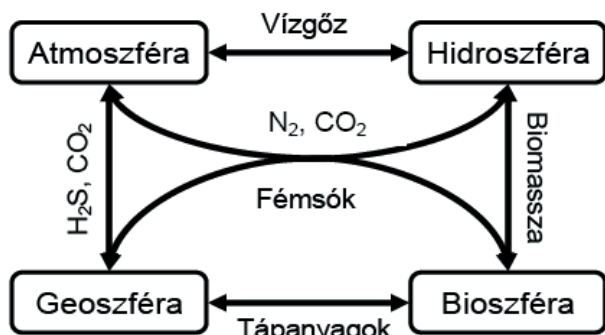
Daly⁶ és Opschorr⁷ szerint a fenntartható fejlődésnek a következő négy alapfeltétele van:

- A megújuló erőforrásokat nem használhatjuk nagyobb ütemben, mint ahogy azok újraképződnek.
- A nem megújuló erőforrásokat nem használhatjuk nagyobb ütemben, mint ahogy a megújuló helyettesítők újraképződnek.
- Nem bocsáthatunk ki több szennyező anyagot annál, amennyit környezetünk be tud fogadni.
- Az emberi beavatkozások időtényezőjének összhangban kell lenni a természeti folyamatok időtényezőjével, azaz a megújuló nyersanyagok képződési ütemével és a hulladékok lebomlási sebességével.

3. Ipari ökológia

A mai ipari technológiák döntően nyitott rendszerként, a természeti erőforrások (nyersanyagok és energia) intenzív igénybevétele és a környezet számottevő terhelése mellett működnek. Ezzel szemben a természeti környezet nem lineáris rendszerként, hanem körfolyamatként funkcionál (1. ábra). Működésének számos olyan sajátossága van, amelyeket az ipari termelésben is érdemes volna alkalmazni. Ezek közül néhány:

- A természetben hulladék, mint olyan, nem létezik; nem képződik ugyanis olyan anyag, amelyet a természeti rendszer valamely más eleme ne hasznosítana (példa: az állatok által kilélegzett szén-dioxidot a növények a fotoszintézis alapanyagaként használják fel).
- Az egyes élőlények által igényelt táplálékot más élőlények elpusztulása és lebomlása szolgáltatja (példa: a talajban levő baktériumok és gombák lebontják az állati és növényi eredetű hulladékokat, és tápanyagot szolgáltatnak a növényeknek).
- Az anyag és energia állandóan és folyamatosan áramlik a természetben, és „környezetbarát” módon alakul át egyik állapotból a másikba. A rendszer működéséhez szükséges energiát a napsugárzás biztosítja (példa: a nitrogén körforgalma a légkörből a fehérjékbe és vissza a légkörbe a bakteriális, növényi és állati tápanyagláncokon keresztül).
- A természet dinamikusan, folyamatos információáramlás mellett működik. A szereplők identitását a folyamatokban betöltött szerepük határozza meg (példa: az egyes egyedek ösztönös tevékenységének kódját génjeik tartalmazzák).
- A természetben minden egyed önálló identitásként, ugyanakkor más egyedekkel összhangban létezik; a fajok együttműködése és a versengése egymással összekapcsolódik, és egyensúlyban van (példa: a fajok viselkedését interaktív módon befolyásolja a táplálék hozzáférhetősége, az időjárási körülmények alakulása, vagy új fajok megjelenése).



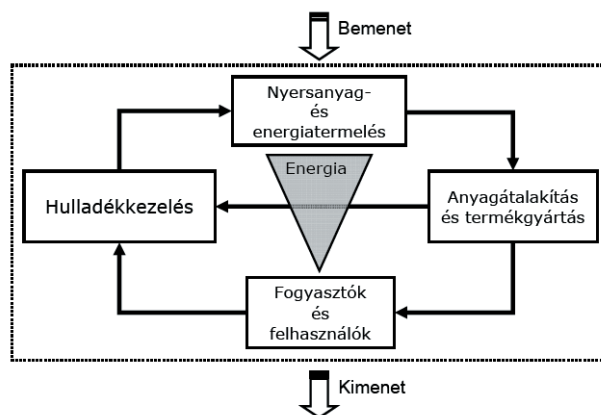
1. Ábra. A földi ökoszisztémák zárt láncokat alkotnak

Az ipari ökológia célja, hogy a természeti rendszerek működési elveit részletesen megismerjük, és azokat célszerűen alkalmazzuk az ember által létrehozott, mesterséges rendszerekre, adott esetben az ipari technológiákra. Így a biológiai rendszerekhez hasonló módon, azokkal összehangoltan működő, zártciklusú, műszakilag és gazdaságilag hatékony, a természeti környezet tűrőképességét figyelembe vevő, ezáltal hosszabb távon is fenntartható termelési rendszereket lehet megvalósítani. Egy, a fenti elvek figyelembe vételével kialakított ún. ipari ökoszisztémák elvi elépítését a 2. ábra mutatja.

Az ipari ökológia lényegében tehát a műszaki fejlesztés, valamint a folyamat- és terméktervezés újfajta közelítése. Legfontosabb sajátosságai, amelyek egyúttal alapvető feladataira és lehetőségeire is utalnak, a következők:

- az ipari és környezeti rendszerek kölcsönhatásainak rendszerszemléletű vizsgálata;
- a technológiai és környezeti problémák sokoldalú megközelítése;

- az anyag- és energiaáramok, és ezek átalakulásainak együttes figyelembe vétele;
- a nyitott termelési rendszerek átalakítása zárt rendszerekre úgy, hogy az egyik technológiában képződő hulladék egy másik technológiában alapanyagként hasznosulj;
- törekvés az ipari folyamatok környezeti hatásainak csökkentésére;
- az ipari rendszerek és a környezet működésének összehangolása;
- az ipari és természeti rendszerek hierarchiaszintjeinek meghatározása és azok összehasonlítása a további vizsgálódások és teendők meghatározása érdekében.



2. Ábra. Az ipari ökoszisztémák elvi felépítése

4. A kémia szerepe

A gazdaság és környezet közötti kapcsolatrendszerben a kémiai folyamatoknak és eljárásoknak kitüntetett szerepe van: a gazdaság környezeti kapcsolatai döntően kémiai folyamatokon keresztül valósulnak meg. A kémia emiatt meghatározó módon járulhat hozzá a fenntartható fejlődéshez, elsősorban három területen. Ezek közül elsőként a gazdaság növekvő energiaigényének kielégítése említhető, újszerű, elsősorban megújuló energiaforrások bevonásával. Új kémiai eljárásokra van szükség ahhoz, hogy a napenergiát az eddiginél lényegesen jobb határfokkal lehessen átalakítani elektromos energiává, továbbá gazdaságos megoldásokat kell kidolgozni a napenergia kémiai energiává való átalakítására. Ide sorolhatók a hidrogén- és/vagy a metanolgazdaság megalapozásával kapcsolatos kémiai kutatások és fejlesztések is. A másik nagy terület a jelenleg döntően szénhidrogénekre alapozott vegyipari és rokonipari termelés megújuló alapanyagokra való átállítása, ezzel együtt a kémiai folyamatok hatékonyságának növelése jelenti. Új szintézis utakat és új technológiákat kell kidolgozni, különös hangsúlyt helyezve a környezetbarát („zöld”) katalizátorok és oldószerek alkalmazására. A harmadik nagy terület a környezetterhelő technológiák felváltása környezetbarát megoldásokkal. Ennek keretében törekedni kell a káros vagy toxikus, az élő szervezetekben felhalmozódó anyagok használatának elkerülésére, a kémiai és technológiai folyamatok hatékonyságának és szelektivitásának növelésére, és a környezetbarát folyamat- és technológiatervezés elveinek és gyakorlatának minél szélesebb alkalmazására.

Hivatkozások

1. Lorenz, K. *A civilizált emberiség nyolc halálos bűne*. IKVASZÁMALK: Budapest, **1988**.
2. Schumacher, E. *Jó munkát*. KJK: Budapest, **1994**.
3. *Living Planet Report 2006*. WWF International: Gland, **2006**.
4. www.neweconomics.org/gen/ecologicaldebt091006.aspx
5. Boulding, K. *The Economics of the Coming Spaceship Earth*. The MIT Press: London, **1993**.
6. Daly, H. E. *Steady-State Economics*. Island Press: Washington, DC, **1991**
7. Opschoor, H.; Opschoor, J.B. *Sustainable development, the economic process and economic analysis*. In: Opschoor, J.B., Ed. *Environment, Economy and Sustainable Development*. Wolters-Noordhoff: Groningen, pp. 25–53. **1992**

Sustainable Development – Industrial Ecology – Chemistry

The environmental impacts of modern economies are close to or - in some cases - above the capacity of the global ecosystem to regenerate. Nowadays there is a date each year, the *ecological debt day* from which the global economy operates with an ecological deficit. In 2006 the overshoot day fell on October 9. From this day until the end of the year we live well beyond our environmental means. Accumulation of the ecological deficit from year to year involves a serious risk of global resources and the natural environment. In order to overcome problems from the excessive use of resources and from the serious environmental impacts of human activities, we have to synchronize the functioning of our society with the economic activities and with the processes occurring in the natural environment on global scale. The needs and the main principles of such a coordination later on designated as sustainable development were first formulated in the *Our Common Future* report of the *Brundtland Committee* in 1987. The Report let it be distinctly understood that (i) all human beings have the fundamental

right to an environment adequate for their health and well being and (ii) states shall conserve and use the environment and natural resources for the benefit of present and future generations. There are four principal conditions of sustainable development including careful and sophisticated use of non-renewable and renewable natural resources, limitation of environmental impacts due to waste formation and synchronization of the time constants of human activities with those of environmental processes. A promising tool of sustainable development is industrial ecology which tries to apply the main specialties of natural ecosystems in industrial technologies. The main features and goals of industrial ecology are briefly outlined in the paper. Chemistry and chemical engineering have crucial roles in the industrial ecosystems, and hence, in the sustainable development: many environmental impacts due to human activities are realized through chemical processes. Tasks and possibilities of chemical R+D in the realization and operation of industrial ecosystems are discussed, as well.

Biogeokémiai körfolyamatok és antropogén módosításuk

PAPP Sándor

Pannon Egyetem, Veszprém, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék, Egyetem u. 2. 2800 Veszprém, Magyarország

Az emberi értelem a természetet – pusztán célszerűségi okokból – fizikára, kémiára, biológiára, geológiára osztja fel, ám figyelemmel kell lennünk arra, hogy a természetnek erről a felosztásról nincs tudomása.

R. Feynman

1. Bevezetés

Földünk ökológiai rendszereinek állapotát az emberi aktivitás – különösen a 20. század második felének kezdete óta – korábban nem tapasztalt mértékben és kiszámíthatatlanul módosítja. Ez a beavatkozás – a többi között – nyomon követhető a kémiai elemek biogeokémiai körforgásának változásaiban is, amely ciklusok a földi életet és a globális éghajlatot meghatározó módon befolyásolják.

Egy kémiai elem biogeokémiai körforgása – definíció szerint – a következőket jelenti: (1) az adott elem milyen mennyiségben, koncentrációban és mely vegyület (részecskefajta) formájában van jelen az egyes ökológiai rendszerekben (rezervoárok); (2) az egyes rezervoárok között milyen mértékű az anyagtranszport; (3) melyek azok a kémiai, biológiai és fizikai (geológiai) mechanizmusok, amelyek az anyagtranszportot szabályozzák; (4) a természeti vagy az antropogén anyagtranszport milyen környezeti változásokat hoz létre; (5) az utóbbiak hatására a természetben létrejövő szabályozó, kiegyenlítő mechanizmusok.

A biogeokémiai körfolyamatok vizsgálata nemcsak a természetről, annak komplexitásáról kialakított tudományos képünket bővíti, hanem számos gyakorlati kérdés megoldása szempontjából is kulcsfontosságú (globális éghajlatmódosulás, élelmiszertermelés, peszticidek és szintetikus anyagok globális jelenléte, transzportjuk, lebomlásuk stb.).

A körfolyamatok megértése – összetett voltuk miatt – számos diszciplína integrációját feltételezi. Enélkül a társadalmi kérdések egész sorának megoldása kétségessé válik.

2. Körfolyamatok a természetben

A Föld fizikai (geológiai), kémiai és biológiai állapotát olyan transzport-, illetve átalakulási folyamatok összességével jellemezhetjük, amelyek közül számos körfolyamatként írható le. A körfolyamatok jellemzésére alapvetően két paramétert használunk: (1) az egyes rezervoárokból található elem-, illetve vegyület mennyiségek; (2) a rezervoárok közötti anyagtranszport mértéke. Alapvető kérdés, hogy a rezervoárok közötti anyagtranszport sebessége mi módon függ a bennük található anyagmennyiségtől, továbbá a külső tényezőktől. Sok esetben egy komponens rezervoáron belüli eloszlása figyelmen kívül hagyható.

A földi környezet spontán folyamatainak (transzportfolyamatok) körfolyamatként történő leírása elvileg abból a tényből kiindulva kézenfekvő, hogy a Föld ún. zárt rendszer, azaz környezetével (csillagközi tér)

csupán jelentéktelen anyagcserét folytat (szemben a Nap-Föld, Földcsillagközi tér energiacsérével). A körfolyamat közelítés számos előnnyel jár, ám a kezelésmódnak kritikus pontjai is léteznek.

A Föld bármely önkényesen választott, természetes vagy csak elvi határokkal rendelkező része a folyamatos anyagés energiaáramlás alapján nyitott rendszernek tekinthető, amelyben, szigorú értelemben véve, kémiai egyensúly nem alakul ki. Tetszőleges térfogatú rész, ún. „dobozként” kezelhető, amelybe anyag és energia áramlik, ezt követően fizikai (geológiai), kémiai és biológiai állapotváltozások játszódhatnak le, majd a térből anyag és energia távozik.

Bármely, a rendszerben tartózkodó, véges koncentrációjú anyag számára a stacionárius rendszer meghatározott kapacitású *rezervoárt* jelent. A rezervoár tehát adott mennyiségű anyaghalmozék, amelyet meghatározott sajátosságok jellemeznek, és amelyet adott esetben homogén eloszlású halmaznak tekinthetünk (oxigén az atmoszférában, kén az üledékes kőzetekben, stb.). Ha a rezervoár fizikai határainak méretével adjuk meg, akkor anyagtartalmát mennyiségével (M) jellemezhetjük (tömeg vagy mólszám). Azokat a folyamatokat, amelyek a rendszerben egy anyag koncentrációjának növekedéséhez vezetnek, *forrásnak* (Q), amelyek csökkenéséhez, *nyelőnek* (S) nevezzük. Az anyagáram nagyon gyakran arányos a rezervoárban lévő anyagmennyiséggel ($S=k \cdot M$). Jellemző paraméterek: az *anyagáram* ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), illetve az *anyagáram sűrűsége* ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$). Tetszőleges anyagfajta *tartózkodási idejét* – nem tekintve a kémiai reakciót, mint lehetséges forrást vagy nyelőt – *átlagos áthaladási időként* definiálhatjuk, τ (turnover); reciproka az *áthaladási sebesség*: $\tau_i = M_i/Q_i$; Si. (Az átlagos áthaladási idő azon idő, ami alatt a rezervoár anyagkoncentrációja nullára csökken, ha $Q = 0$, és a nyelő (S) anyagárama állandó marad.) Stacionárius állapotban egy komponens koncentrációjára: $dc_i/dt = Q - S = 0$.

Ciklusról olyan rendszerek esetében beszélünk, ahol két vagy több rezervoár kapcsolódik össze, s körfolyamat jelleggel nagy mértékű anyagcsere játszódik le.

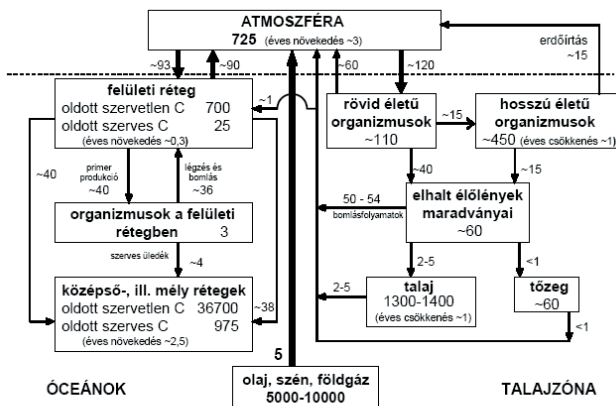
A *biogeokémiai körfolyamat* megnevezést alapvetően a biológiailag esszenciális elemek – C, O, N, S, P, H – globális, illetve regionális körforgásának leírására alkalmazzuk, bár az elv más elemek (pl. fémek) környezeti transzportjára is alkalmazható. A körfolyamatok modellezése – a rezervoárok jellegétől függően – lineáris, illetve nem lineáris rendszerként közelíthető meg. (Az utóbbira példa lehet a CO_2 -csere az atmoszféra és az óceánok felületi rétege között.)

A ciklusok jellemzésére az anyagmérleg – természetesen – nem elegendő. Fontos, hogy az ökológiai rendszerben lehetséges átalakulási és lebomlási mechanizmusokat is megismerjük, ily módon a kiindulási anyagok, a közttermékek és a végtermékek koncentrációjának időbeli változását felderíthessük.

3. A karboniumciklus

A karboniumciklus két meghatározó folyamata a fotoszintézis és a biomassza lebomlása. A fotoszintézis három fő folyamatból áll: ciklikus foszforilezés, nemciklikus foszforilezés, szén-dioxid-asszimiláció. A két első folyamat fotokémiai reakció, a harmadik ún. sötétreakció. Oxidáló körülmények között a környezetben valamennyi szerves vegyület termodinamikailag instabil. Heterotróf mikroorganizmusok a szénvegyületeket asszimilatív (tápanyagfelvétel) valamint disszimilatív (légzés) folyamatban egyaránt lebonthatják. A reakció redoxipotenciálja a glükóz és a CO_2 standard állapotára vonatkoztatva $\text{pH} = 7$ -nél $U_{\text{H}} = -0.425 \text{ V}$ ($\text{pE} = -7.2$), tehát az oxidáció csupán olyan elektronakceptorok jelenlétében megy végbe, amelyek $\text{pH} = 7$ esetében pozitívabb redoxipotenciállal rendelkeznek. (A sor az aerob légzéstől a metán-, illetve hidrogénképződésig terjed). A szén ciklus meghatározó folyamatait az elmondottak mellett még a fázisátmenetek is.

A szén ciklus legfontosabb lépéseit a következő ábra mutatja be.



Rezervoárak és anyagáramok a karboniumciklusban
(10^{15} gC ; 10^{15} g a^{-1}), Bolin (1986)

Az emberi tevékenység során az egyszerű szénvegyületek globális mobilizációja mellett lokális vagy regionális karbonium-transzportra, továbbá az anyagáramot meghatározó biokémiai mechanizmusok módosítására is sor kerülhet. A különféle vegyipari technológiák révén előállított szerves vegyületek alkalmazása együtt járhat a különböző szinteken (sejt, organizmus, populáció, életközösség, ökológiai rendszer, bioszféra) megnyilvánuló igen jelentős hatással. Ehhez társul a fosszilis tüzelőanyagok energiahordozóként, illetve nyersanyagként történő felhasználása is. A karbonium körforgásának „kémiai módosítása” és az abból származó következmények felmérése a természeti környezetbe jutó antropogén anyagok környezeti viselkedésének minél pontosabb megismerését kívánja meg. A kérdések teljes körű megoldását tekintve – a jelentős haladás ellenére – ismereteink ma még meglehetősen hiányosak. A megfelelő kezelésmód kiválasztásához a tudományos-technológiai, a gazdasági és ökológiai szempontok szigorú egyeztetése vezethet el.

Hivatkozások

1. Papp Sándor: Biogeokémia – körfolyamatok a természetben. Veszprémi Egyetemi Kiadó 2002, 1-276. o.

Biogeochemical cycles and their anthropogenic modifications

Anthropogenic activity is affecting the natural environment in a profound way. Many of these human effects now occur on a scale capable of changing the global biogeochemical cycles upon which life and Earth's climate depend.

The term „biogeochemical cycles” is used to mean the study of the transport and chemical geological and biological transformation of substances in the natural environment.

Although biogeochemical cycles are important for their own sake and theoretically also, they also connect with important regional and global scale issues: (1) Food production and its dependence on temperature and other climatic factors, the availability of nutrients and the presence of toxic substances; (2) Global climate and the extent to which it may be affected by natural and technical factors; (3) Importance of stratospheric ozone for human health; (4) The behaviour of trace levels of synthetic chemicals and the pathways by which these compounds are dispersed and will be destroyed in the natural environment.

Many of the issues are important to society and it seems most unlikely that solutions to problems will be derived before nature and processes of the systems are understood.

Polimerek, mint a jövő másodlagos alapanyagai

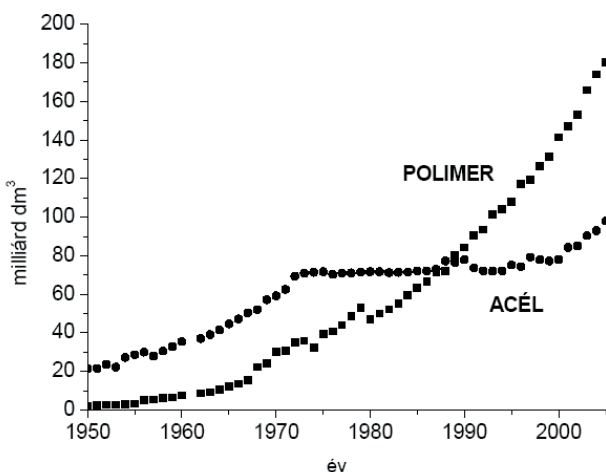
IVÁN Béla

MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály, 1025 Budapest, Pusztaszeri u. 59-67.

1. Bevezetés

Amint azt egy a kémia XX. századi fejlődésével foglalkozó tanulmány¹ is megállapította, az elmúlt 50 év kétségtelenül egyik, a mindennapi életben is jól észlelhető változása a polimer (műanyag) termékek egyre nagyobb mennyiségű megjelenése és egyre szélesedő körű alkalmazása volt. Így korunkat méltán nevezhetjük a polimerek korának – kettős értelemben is. Egyrészt a biomakromolekulák (DNS, RNS, fehérjék), másrészt pedig szintetikus polimerek terén elért fejlődés alapján. Ha számba vesszük az emberiség korszakait, akkor annak egyik felosztása a történelem során megjelenő új anyagok szerint történik. Így a következő korszakok különböztethetők meg: kőkorszak, rézkorszak, bronzkorszak, vaskorszak és végezetül napjaink kora, a *polimer korszak*.

Ez utóbbi, vagyis a „polimer korszak” elnevezés jogosságát tükrözi az a tény is, hogy példátlanul rövid idő – mintegy 50 év – alatt a polimerek termelése és egyúttal felhasználása kétszázszorosára nőtt. Napjainkban évente több mint 200 millió tonna polimert állítanak elő és használnak fel a világon. Ez térfogatában (~200 milliárd dm³) mintegy kétszer akkora, mint a megtermelt nyersacél térfogata (~110-120 milliárd dm³). A polimer gyártás növekedési ütemét mutatja az 1. ábra. Az összehasonlítás kedvéért a nyersacél termelésének az alakulása is szerepel ezen az ábrán. Erről az ábráról egyértelműen kitűnik, hogy míg a nyersacél termelésének növekedése az 1970-es évektől kezdődően jelentősen lecsökkent, a polimerek (és az ezekből előállított műanyagok) termelése – és egyre bővülő területeken való felhasználása – gyakorlatilag exponenciálisan nőtt az elmúlt 50 évben. Ez a növekedés napjainkban is folytatódik, mégpedig a fejlett országok gazdasági növekedésénél jelentősen nagyobb, évente közel 7%-os mértékben.



1. Ábra. A polimerek és az acél termelésének alakulása az idő függvényében.

A szintetikus polimereken alapuló műanyagipar nem hagyhat – és nem is hagy – figyelmen kívül két alapvető tény: (1) a polimer gyártás alapját képező monomerek kőolajtermékek vagy azok származékai, és mint ismert a Föld kőolaj készlete véges; (2) a rendkívül nagy mennyiségű polimer termék felhasználása igen nagy mennyiségű hulladékot is eredményez, ami környezeti szempontból lehet aggályos. Mindezek következtében a polimerek elsődleges alapanyagként történő alkalmazása mellett egyre jelentősebbé válik a polimerek – mint műanyag hulladékok – másodlagos alapanyagokként történő felhasználása.

2. A polimerek előállításának, feldolgozásának és alkalmazásának rövid áttekintése

A polimerek nagyszámú ismétlődő molekuláris egységekből, monomer egységekből felépülő makromolekulák. Előállításuk monomerek kémiai kötésekkel történő egymáshoz kapcsolásával, polimerizáció révén történik. Kétféle fő polimerizációs eljárást különböztetünk meg: (1) láncpolimerizáció és (2) lépcsős polimerizáció. Az iparban az első folyamatban nagyrészt vinil-vegyületeket és egyes oxigén- illetve nitrogéntartalmú gyűrűs vegyületeket, míg a másodikban különféle, heteroatomot tartalmazó vegyületeket alkalmaznak monomerként a polimerek gyártásához. A közzismertebb monomerek közül az első csoportba tartozik az etilén, propilén, butadién, izobutilén, sztirol, vinilklorid, (met)akrilátok, valamint az epoxidok. A második csoport monomerjei között többértékű savakat, alkoholokat, savkloridokat, észtereket, fenolokat, aminokat stb. találunk. Leszögezhetjük, hogy napjaink vegyipara ezeket az anyagokat (monomereket) szinte kizárólag kőolajból kiindulva nyeri. Ma még elenyésző – bár növekedésre lehet számítani – a megújuló nyersanyagforrásokból származó monomerek felhasználásával előállított polimerek mennyisége.

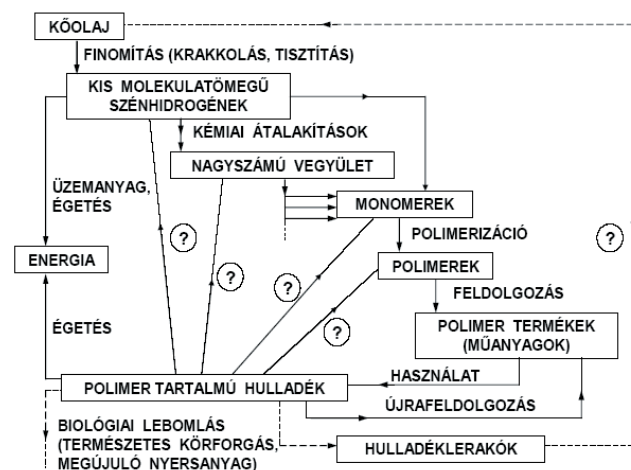
A több tízezer fajta polimer és a többféle monomerből felépülő kopolimerek feldolgozása – elsősorban a polimerek viskoelasztikus tulajdonságait kihasználva – többféle módon történhet, pl. préselés, fröccsöntés, extrudálás, hengerlés, palackfűvés, szálfézés, filmkézés, fóliafűvés stb. Az így kapott termékek többnyire nem homogén anyagok, hanem adalékanyagokat is tartalmaznak. Ezek lehetnek töltőanyagok, társítószerke, stabilizátorok, égésgátlók, lágyítók, csúsztatók, színezékek stb. Ennek következtében a polimereket (műanyagokat) nagyon sok területen alkalmazzák. A teljesség igénye nélkül csak néhány nagyobb volumenű alkalmazást említek meg: textilipar, cipőgyártás, csomagolóanyagok (pl. palackok, dobozok, tasakok stb.), elektrotechnika, építőipar, sportszerke stb. A speciális alkalmazások körébe tartozik a mikroelektronika, gyógyászat, biotechnológia és a hadiipar.

Tekintettel arra, hogy nem gyakran esik szó a polimereknek a mikroelektronika és az információs technológia rendkívül gyors fejlődésében betöltött alapvető szerepéről, említésre érdemes, hogy az úgynevezett *reziszt polimerek* nélkül nem alakulhatott volna ki napjaink számítógépeken alapuló információs világa. A jelenleg használt számítógépes chippek integrált áramköröit ugyanis egy ilyen polimer rétegben lejátszódó irányított fotokémiai reakció segítségével alakítják ki². Ugyancsak igen jelentősek – sőt egyre jelentősebbé válnak – a szintetikus polimerek gyógyászati alkalmazásai. Ezek az igen széles spektrumot felölelő segédeszközöktől, szemlencsétől, protézisektől, implantátumokig, mesterséges erekig, szabályozott gyógyszerleadást biztosító gyógyszerhordozókig, sőt újabban az úgynevezett génterápiában alkalmazott DNS-hordozóig stb. terjednek³.

A polimerek nagy volumenű és igen sokféle területen való – immár sok esetben nélkülözhetetlen – alkalmazása nemcsak a jövő, de a jelen szempontjából is felvet két alapvető kérdést: (1) Mivel a polimer gyártás kőolaj alapú, mi történik a kőolaj források kiaknázása után? (2) Tekintettel arra, hogy a nagy mennyiségű felhasználás nagy mennyiségű polimer tartalmú műanyag hulladékot eredményez, mi legyen ennek a sorsa?

3. A kőolaj – polimer – műanyag hulladék ciklus

A Föld jelenleg ismert, a jelenlegi technológiákkal gazdaságosan kitermelhető kőolajkészletét mintegy 160000 Mt-ra becsülik. Évente a világ kőolaj-felhasználása 3500 Mt. Könnyen kiszámolható, hogy a jelenlegi gazdasági és technológiai körülményeket változatlanul tételezve fel, ez a kőolaj mennyiség szűk 50 esztendőre elegendő. Napjainkban a kitermelt mennyiség több mint 80 %-át energiatermelésre használják fűtőanyagként és jármű hajtóanyagként. A fennmaradó hányad legnagyobb részét, azaz több mint 200 millió tonnát polimer gyártásra fordítják.



2. Ábra. A kőolaj – polimer – műanyag hulladék ciklus.

A 2. ábra összefoglalja azokat a folyamatokat, amelyek a kőolajból kiindulva a műanyag hulladékokig vezetnek. A kőolaj finomítás (krakkolás és tisztítás) kis molekulatömegű szénhidrogéneket eredményez, amit frakcionálva főleg benzin, gázolaj és kerozin formájában üzemanyagként használnak fel. A kisebb molekulatömegű frakciókban azonban megtalálható az etilén (C2-frakció), a propilén

(C3-frakció), valamint a butadién és az izobutilén (C4-frakció), melyeket monomerként felhasználva nagy mennyiségben gyártanak polietilént, polipropilént, polibutadiént és poliizobutilént. A szerves kémiai vegyipar a kis molekulatömegű szénhidrogénekből kiindulva igen nagyszámú vegyületet állít elő⁴. Ezek közé tartoznak azok a vegyületek is, amelyeket monomerként polimer gyártásra használnak fel.

Az iparilag legnagyobb mennyiségben gyártott homopolimerek ismétlődő egységének (monomer egységének) a szerkezetét mutatja a 3. ábra. Egyértelműen szembeötlik erről az ábráról, hogy összetételük szempontjából két nagy csoportba sorolhatók ezek a polimerek: (1) szénhidrogének és (2) heteroatomot (N, O, Si, Cl) tartalmazó polimerek. Más megközelítésben poláros és apoláros monomer egységekből felépülő polimerekre történő felosztás is lehetséges, aminek – mint a későbbiekben látni fogjuk – az elegyíthetőség szempontjából van nagy jelentősége. A polimerek feldolgozása eredményezi a műanyag termékeket. Ezek – mint már említésre került – igen nagy hányadban nem tisztán csak polimerekből állnak, hanem többféle, a feldolgozás és alkalmazás szempontjából fontos segédanyagot tartalmaznak (pl. csúsztatók, lágyítók, stabilizátorok, színezékek, töltőanyagok stb.). Használat után ez a sokféle műanyag termék a hulladékba kerül. A műanyag hulladék mennyiségét nehéz becsülni, leszögezhető azonban, hogy az előállított polimerek mennyiségének növekedésével egyre nagyobb mennyiségű műanyag hulladék is keletkezik.

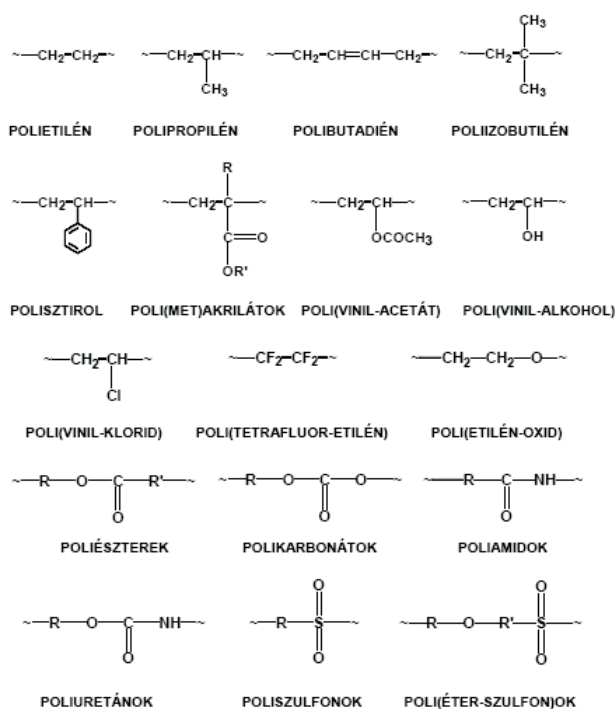
4. A polimerek újrahasznosítása másodlagos alapanyagként

Amint az a 2. ábrán látható, a polimer termékek (műanyagok) használat után hulladékként jelennek meg. A biológiai lebomlásra képes, úgynevezett biodegradábilis polimerek bomlástermékei visszakörülnek a természetes körforgásba vagy nyersanyagként újból felhasználhatók. Ugyan intenzív kutatás és fejlesztés folyik az ilyen típusú polimerek terén, jelenleg azonban ipari jelentőségük még elenyésző⁵. A napjainkban legnagyobb mennyiségben gyártott polimerek, azaz a poliolefinok (polietilén és polipropilén), poli(vinilklorid) (PVC), polisztirol és származékai, a műgumik alapanyagai (polibutadién, polikloroprén, poliizobutilén), a polimetakrilátok stb., a természetben nem vagy csak részlegesen – akkor is igen hosszú idő alatt – bomlanak le. Mint azt a 2. ábrán is feltűntettük, a polimer tartalmú hulladékok geológiai/geokémiai folyamatok révén ugyan ismét kőolajjává alakulhatnak, azonban ez több százmillió évet igényel.

A legkézenfekvőbb és környezetvédelmi szempontból is legelőnyösebbnek tűnik a már egyszer előállított és felhasznált polimerek újrahasznosítása másodlagos alapanyagokként. A legegyszerűbb a polimer tartalmú hulladékok *élegetése*, vagyis energiatermelésre való alkalmazása. Mint azt a 3. ábrán látható polimer szerkezetek is sugallják, a polimerek égéshője gyakorlatilag megegyezik az olajéval, azaz ily módon fajlagosan több energiát lehet nyerni, mint a kőszén elégetésével. Ennek megfelelően napjainkban már jelentős energiatermelés folyik polimer hulladékok elégetésével a szeméttételekben, kohókban

és cementgyárakban. Megjegyzendő, hogy a fejlett ipari országokban immár előírás, hogy ezekben az üzemekben a termelt energia mekkora hányadának kell polimer tartalmú hulladék (pl. gumiabroncs) elégetéséből származnia.

A másik újrahasznosítási lehetőség a polimer tartalmú hulladékok újrafeldolgozása különféle termékek⁶⁻¹⁵. Ezeket a lehetőségeket kérdőjellel jelöltük a 2. ábrán, jelezve, hogy kis volumenű alkalmazással már mindegyik irányban lehet találkozni, számos lehetőség és probléma azonban még mindig sok nyitott kérdést vet fel. Az elhasznált polimer alapú termékek polimerként történő újbóli feldolgozása újra műanyag termékeket eredményezhet. Ennek azonban két jelentős előfeltétele van: (1) a polimer tartalmú hulladékok újrahasznosítása szelektív hulladékgyűjtést igényel; (2) az így kapott hulladékot válogatni kell polimer fajtánként. Ez utóbbi azért szükséges, mert a nagyszámú műanyag sokféle polimerből áll, és ezeknek, valamint a sokféle segédanyagoknak többnyire igen korlátozott az elegyíthetősége. Mint azt már említettük is, a különböző szerkezetű polimerek csak ritkán elegyednek egymással. A már ugyancsak említett feldolgozási eljárásokkal a nem elegyíthető polimerekből olyan anyagokat kapunk, amelyek fizikai tulajdonságai az elkülönülő fázisok miatt annyira előnytelenek (könnyen repednek, törnek), hogy felhasználásra nem alkalmasak. A műanyag hulladékok *mechanikai újrahasznosítása* tehát szelektív gyűjtést majd ezt követően szelektálást igényel. Ezt általában őrlés, granulálás majd a megkívánt feldolgozási eljárás követi. A műanyag hulladékok mechanikai újrahasznosítása ha lassan is, de egyre bővül világszerte. Hazánkban ezt a tevékenységet több testület koordinálja, 40 körüli begyűjtő és több mint 20 újrahasznosító cég foglalkozik műanyag hulladékok szelektív gyűjtésével és mechanikai újrahasznosításával.



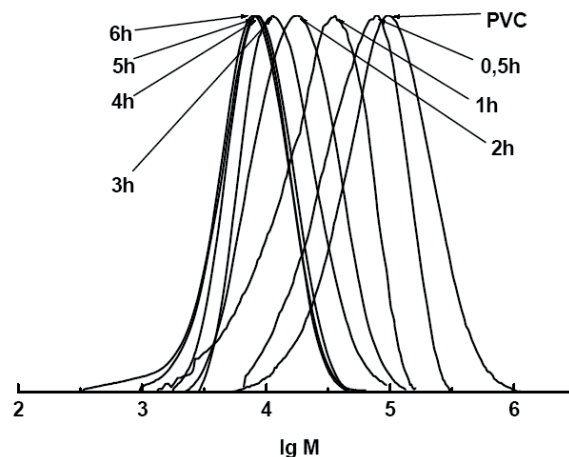
3. Ábra. Az iparilag leggyakoribb polimerek szerkezete.

A fejlett országokban máris számos üzem működik, amelyek *kémiai újrahasznosítás* révén igyekeznek kihasználni a

hulladék polimereket, mint alapanyagokat különböző vegyületek előállítására. A legtöbb, különösen szénhidrogén alapú polimerből *pirolizissal* gázolaj nyerhető 40-80 % kitermeléssel⁹. Hazánkban például a Veszprémi Egyetemen folynak ilyen irányú kutatások¹⁰. A polimerek *gázosítása* főleg CO + CO₂ gázkeveréket eredményez⁶. *Depolimerizálás* révén monomerek nyerhetők. Ilyen eljárás például a poliészterek és poliamidok hidrolízise, amely a megfelelő monomereket eredményezi⁶⁻⁸. Működnek olyan üzemek, amelyekben a többkomponensű műanyagokból szelektív *kioldással* megtisztított polimert nyernek, és ezt használják fel újra. Ilyen például a PVC újrahasznosítására kidolgozott úgynevezett „VinyLoop” eljárás¹¹. Megállapíthatjuk, hogy az egyre növekvő mennyiségű műanyag hulladék polimer tartalmát másodlagos alapanyagként lehet tekinteni. Az így felhasznált polimerek egyrészt csökkentik a környezeti terhelést, másrészt pedig kiváltják az előállításukhoz szükséges kőolaj mennyiségét. Napjainkban máris jelentősnek mondható az energiatermelésre felhasznált polimer tartalmú hulladék. Egyre növekvő mértékű a mechanikai és kémiai újrahasznosítás is. Ez utóbbiaknak korlátokat szab az, hogy szelektív hulladékgyűjtést majd ezt követő további szelektálást igényel, vagyis ezek az eljárások a legtöbb polimer esetében még nem gazdaságosak. Várható azonban, hogy a kőolaj források véges volta valamint a kőolaj ár függvényében egyre inkább előtérbe kerül a polimerek, elsősorban a polimer hulladékok másodlagos alapanyagként történő felhasználása.

5. A PVC környezetileg előnyös termikus oxidációja újrahasznosítható polimerre

A poli(vinil-klorid) (PVC) a világon a harmadik legnagyobb mennyiségben gyártott és alkalmazott polimer. Így újrahasznosítási lehetőségeinek kutatása és fejlesztése is igen nagy jelentőséggel bír¹². A polimerek alapanyagként történő hasznosításával kapcsolatos saját kutatásaink is a PVC-vel kapcsolatosak, annak oxidatív átalakítására irányulnak¹³⁻¹⁶. Eddigi munkánk során kidolgoztunk egy eljárást a PVC láncban az elsődleges feldolgozás során elkerülhetetlenül képződő kettős kötések epoxidációjára¹³. Erről bebizonyosodott, hogy feldolgozási körülmények között is kivitelezhető¹⁷.



4. Ábra. A poli(vinil-klorid) termooxidatív kezelésének hatása a molekulatömeg-eloszlásra a reakcióidő függvényében (1 % PVC dioktil-fátalban, 5 dm³/min oxigén áram, 200°C).

A PVC degradációjával kapcsolatos kutatásaink során felismertük, hogy a PVC oldatban kivitelezett termooxidatív degradációja láncszakadást eredményez¹⁵. Ezt mutatja a 4. ábra. Látható ezen az ábrán, hogy a PVC molekulatömegeloszlása enyhe oxidatív körülmények között a kisebb molekulatömegek felé tolódik el, azaz a termooxidatív kezelés a polimer láncok jelentős szakadását idézi elő. Egyidejűleg poláros oxo csoportok képződnek a polimer láncban, és az így kialakult módosított PVC elegyíthetősége jelentősen kiszélesedik. Ez azt jelenti, hogy az így kezelt PVC a tiszta PVC-től eltérően jóval szélesebb körű újrahasznosítási területeken alkalmazható.

Összefoglalás

Jelen tanulmány áttekinti a polimerek előállításának és felhasználásának rohamos fejlődését, amely alapján korunkat polimer korszaknak tekinthetjük. Az évente előállított több mint 200 millió tonna polimer többnyire köolaj alapú

Hivatkozások

1. Márta, F. *Magyar Tudomány* **1999**, 6. 651.
2. Handbook of Semiconductor Technology. Eds., K. A. Jackson, W. Schröter, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
3. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. Eds., B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. S. Schoen, J. E. Lemons, Academic Press, New York, **1996**.
4. Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Ipari szerves kémia*, Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, **1993**.
5. Biodegradable Polymers. Ed., D. Platt, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, **2006**.
6. Scheirs, J.: Polymer Recycling - Science, Technology and Applications. John Wiley & Sons Ltd., New York, **1998**.
7. Földes, E. *Műanyagok és környezetvédelem*, BMGE, egyetemi segédanyag, **2005**.
8. Farkas, F. *Műanyagok és a környezet*, Akadémiai Kiadó: Budapest, **2000**.

Polymers as secondary raw materials in the future

This study summarizes the rapid developments of polymer production and applications. More than 200 Mt of polymeric material is produced yearly. This is manufactured by using natural resources (oil) and produces large amount of waste. Plastic wastes as secondary raw materials are subjects of several recycling processes like energy production by combustion, mechanical

and chemical reprocessing. The latter two are intensively studied research fields involving the procedures of pyrolysis, gasification and selective dissolution leading to useful products. Research carried out in our laboratories focuses on the environmentally friendly oxidative transformation of poly(vinyl chloride) resulting in novel reprocessable polymers.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki ennek a tanulmánynak az elkészültében nyújtott segítségükért a következő kollégáknak: *Dr. Fónagy Tamás, Dr. Földes Enikő, Dr. Groh Werner Péter, Kovács Barbara, Dr. Máthé Árpád, Pálfi Viktória, Pollreisz Ferenc, Dr. Szakács Tibor, Dr. Szesztay Andrásné, Tyroler Endréné.*

9. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel or Other Fuels. Eds., J. Scheirs, W. Kaminsky, John Wiley & Sons Ltd.: New York, **2006**.
10. Miskolczi, N.; Bartha, L.; Deák, G. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91. 517.
11. <http://www.vinyloop.com>
12. Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste. Ed., F. P. La Mantia, ChemTec Publishing: Toronto, **1996**.
13. Szakács, T.; Iván, B. *Polym. Prepr.* **2000**, 41. 1540.
14. Szakács, T.; Iván, B. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 85. 1035.
15. Szakács, T.; Pollreisz, F.; Iván, B. *Polym. Prepr.* **2001**, 42. 838.
16. Szakács, T.; Iván, B. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2004**, 91. 502.
17. Biczak, N.; Serkai, B. F.; Gazi, M. *Polym. Bull.* **2003**, 51. 231.