

## In memoriam Pais István



**Pais István**

**1923-2007**

Pais István vegyész diplomáját 1945-ben, kémia-fizika szakos középiskolai tanári oklevelét pedig 1946-ban szerezte – mindkét esetben kitűnő eredménnyel – a Pázmány Péter Tudományegyetemen, Budapesten. Doktorrá ugyanitt avatták, 1947-ben. A magas szintű alapokon nyugvó szakmai felkészültségét Schulek Frigyes korán felismerte, és meghívta tanszékére, a Pázmány Péter (később: Eötvös Lorand) Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetbe. Itt hamarosan világossá vált, hogy nemcsak az analitikai kémiában való jártassága kimagasló, de kiváló oktatónak és jó előadónak is bizonyult. Időközben a Kémiai Szakmódszertani Tanszéki Csoport vezetői feladatot is ellátta. Összesen 20 évig dolgozott ebben az Intézetben.

Tanszékvezető egyetemi tanárrá 1964. augusztus 1-i hatállyal nevezték ki az akkori Kertészeti Főiskola (ma: Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszer-tudományi Kar) Kémiai Tanszékére. A Tartósítói Kar dékánhelyettesévé 1972-ben választották meg, amely tisztséget 8 éven át látta el. A tanszéken 1988-tól nyugdíjasként, 2000 óta Professor Emeritus-ként dolgozott.

A 2005/2006. évben a 61. tanévet töltötte oktatóként egyetemi katedrán.

A „Kémiai tudományok kandidátusa” minősítést 1961-ben, a „Mezőgazdasági tudományok doktora” fokozatot 1976-ban szerezte.

Tudományos kutatói tevékenysége során a mikroelemekkel, elsősorban azok növényélettani hatásaival foglalkozott. Legnagyobb érdeklődést a titánvegyületek biológiai hatásaival kapcsolatos eredményei váltottal kitétek szert, amelyekre a világ csaknem minden részén felfigyeltek. E témakörben kidolgozott találmányai szabadalmi oltalomban részesültek hazánkban és külföldön is. Kutatási eredményeiről mintegy 250 előadást tartott, 170 tudományos cikket közölt. Társszerzőkkel, illetve szerkesztésében megjelentetett tankönyvek, szakkönyvek száma 32, egyetemi jegyzeteinek száma 15, felsőoktatási és módszertani közleményei: 39, egyéb szakmai közleményei: 112. Szabadalmainak száma 14.

Pais István tevékenyen részt vállalt a tudományos közéletben. Az MTA Mikroelem Munkabizottságában 1981-1985 között titkárként működött közre, majd elnökké választották. Ebben a minőségben két évenként, összesen 10 alkalommal szervezett Budapesten nemzetközi mikroelem szimpóziumot, amelyek anyaga az ő szerkesztésében, Proceedings formában is megjelent. 2003-ban tiszteletbeli elnökké választották.

Az MTA Élelmiszer-tudományi Komplex Bizottság munkájában alelnökként, az MTA Nemzetközi Geoszféra, Bioszféra Program Nemzetközi Bizottságában, valamint a FAO Európai Mikroelem Bizottságában tagként vett részt. Tagja volt a Communications in soil science and plant analysis, valamint a Journal of plant nutrition szerkesztői bizottságának.

A Tudományos Ismeretterjesztő Társaságban, ill. jogelődjénél 1947 óta tagként és különböző tisztségeket betöltve, örökös tiszteleti tagként végzett elismeréseket kiváltó tevékenységet.

Pais István kimagasló szakmai, közéleti tevékenységéért 25, különböző magas szintű kitüntetésben – köztük Széchenyi díj, Apáczai-Csere János-díj, MTA Eötvös József-koszorú – részesült.

Amire pedig dr. Pais István professor kitüntetései közül a legbüszkébb volt: összesen 10 alkalommal kapta meg – a hallgatók titkos választása alapján – a Magister Optimus megtisztelő címet.

Szilágyi Mihály

## In memoriam Pungor Ernő



**Pungor Ernő**

**1923-2007**

Ismét eltávozott a magyar kémikus társadalom, a hazai tudomány és a közélet egyik emblematikus alakja, az itthon és világszerte elismert és tisztelt tudós, iskolateremtő pedagógus, a kémiai elmélet terén és a gyakorlatban, iparban is alkalmazható egyaránt kimagasló kutatási eredményeket elért kiváló kutató, a távlatosan gondolkodó, mindenkor a szakterülete, hazája és az egyetemes emberiség érdekében tevékenykedő patrióta, a magyar hagyományokat tisztelő és sohasem feledő, a világban szétszóródott magyar kémikusokat és mérnököket, tudósokat összefogó, de ugyanakkor más népek, nemzetek iránt megértő, toleráns és nyitott, kapcsolatépítő tudománypolitikus.

A nagy ívű pálya egy apró nyugat-magyarországi faluból, Vasszécsényből indult 1923-ban és egészen a Magyar Tudományos Akadémia rendes és több külföldi akadémia tiszteletbeli tagságáig, miniszterségig, számos nemzetközi és hazai tudományos egyesület elnöki pozíciójának betöltéséig, magas kitüntetések és más elismerések egész halmazának elnyeréséig ívelt. Bármennyire is elhalmozták azonban elismerésekkel, bármily nagyra is nőtt tekintélye, bármekkora távolsáig jutott hírneve, szülőhelye, az ott élő egyszerű emberek, családjára iránti szeretete, ragaszkodása, közvetlen és természetes viselkedése megmaradt, aminek megható megnyilvánulásait sokan és sokszor megtapasztalhattuk.

Pungor Ernő karizmatikus személyiség volt, túlcsoorduló tetterő, gyors elhatározások, határozott, magabiztos fellépés, kitűnő szervezőképesség, kezdeményező-

készség, ötletgazdagság, bátor véleményalkotás, nagy munkabírási és higgadt, céltudatos viselkedés, gyakorlatias gondolkodás jellemezték. Az értékteremtés, a minőség volt a fő szempontja mások megítélésében, s magával szemben is ezeket tekintette legfőbb követelményeknek. Törekedett a teljesítmények becsületes, tárgyilagos és szakszerű elbírálására, s másoktól, munkatársaitól is ezt várta el. Nagy követelményeket támasztott, de önmagával szemben is épp oly igényes volt, mint másokkal. Elvárta a megérdemelt tiszteletet, ám ezt maga is megadta mindenkinek, barátságos, előzékeny és nagyvonalú volt beosztottjaival, fiatalabb, kevésbé tekintélyes kollegáival, munkatársaival. Aki kapcsolatban volt vele, óhatatlanul befolyása alá került, de legalábbis életre szóló, mély benyomást hagyott maga után a pályatársakban, tanítványokban és mindenkiben, akivel csak összetalálkozott.

E rövid megemlékezésben az életpálya állomásainak, a Pungor professzor úr által betöltött tisztségeknek, a tudományos pálya fő állomásainak és a kitüntetések esetében igencsak terjedelmes felsorolása nem szerepel. Ezek a száraz, bár sokat mondó és rendkívül imponáló adatok sok más nekrológban és egyéb róla szóló dokumentumban fellelhetők. Mindezeknél azonban talán többet mond a rokonszenves emberről, a tiszteletet parancsoló személyiségről az a néhány visszamaradó benyomás, emlékkép, élmény, amelyeket e sorok kísérelnek meg rögzíteni.

Ha tudományos munkásságát, kutatói habitusát egy mondatba sűrítve szeretnénk jellemezni, leginkább a hasznos, a mindennapi élet, a gyakorlat számára is felhasználható eredményekre törekvést kell kiemelni. Nem tudni, olvast-e a Landerer Mihály „költésével és betűivel” Pozsonyban 1774-ben kiadott „Bölcsességnek Könyve” sorait, de méltán választhatna volna tudósi működése mottójául az abban olvasható egyik gondolatot: „A’ mely tudománynak leg nagyobb haszna vagon, azt tartsd jobbnak.”

A Pungor akadémikusról szóló egyetlen visszaemlékezésből sem maradhat ki legnagyobb horderejű tudományos teljesítménye, amellyel az ionszelektív membránelektrodok előállítására és alkalmazására terén nemzetközi elismerést szerzett, olyannyira, hogy ez a tudományág elválaszthatatlanul forrott össze nevével. Nem maradhat említetlenül tudományos közéleti tevékenységének talán legfontosabb két hazai mozzanata az OMFB elnökeként kifejtett munkássága és a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Alapítvány, a melynek létrehozója és főigazgatója volt. Mint OMFB elnök elsőként vezette be, még a kommunista diktatúra éveiben az addig kegyúri módon osztogatott és hitbizományként kezelt kutatási támogatások igazságosabb, minőség-alapú, pályázati úton való, független szakértők kompetens és elfogulatlan bírálatára épülő szétosztását. E tettének erkölcsi értéke még többre becsülendő, mint az,

hogyan a pályázati rendszer a támogatások jobb hasznosulását és a tehetségesebb, szorgalmasabb és eredményesebb kutatók méltóbb munkakörülményeinek létrejöttét, megérdemelt nagyobb megbecsülését eredményezte. A Bay alapítványok lehetővé tették az alap kutatások teljesebb és gyorsabb hasznosulását a gazdaságban és annak a kutatást segítő nagyobb pénzügyi támogatásnak az átmentését, amelyet a tudományért felelős tárca-nélküli miniszterként harcolt ki, s amelynek nyújtására a kormányok csak ritkán szánják rá magukat és ha mégis megteszik, akkor is a lehető leghamarabb beszüntetik.

Pungor Ernő mindenütt ott volt és aktívan közreműködött, ahol valamit tehetett hazánk vissza-tagozódásáért a keresztény kultúrára épülő Európába, a diktatúra évtizedeiben mélyre süllyedt társadalmi morál felélesztéséért, az anyaországból kiszakadt, s a Világban szerte-szétszóródott magyarság szellemi újraegyesítéséért. Elnöke volt a Magyar Mérnökök és Építészek Világszövetségének, tagja számos karitatív és az etika és jó erkölcs társadalmi rangjának visszaállításáért tevékenykedő civilszervezetnek, így pl. az 50 évnyi tilalom után – elsőként az egykori szocialista tömb országai közül Hazánkban – újra éledő Rotary mozgalomnak.

E sorok írója a Magyar Kémiai Folyóirat főszerkesztőjeként közvetlen utóda e feladat körben Pungor Ernőnek, aki 1977-től három évtizeden át látta el ezt a feladatot. Pungor tanár úr szívügyének tekintette, hogy az évszázados hagyományt

megtestesítő, Than Károly alapította lap eredeti hivatását – a magyar kémiai szaknyelv ápolását, folyamatos megújulását, a gyors szakmai információ-csere biztosítását, s azt, hogy segítsen az egymást követő kémikus nemzedékeknek a kémiai tudomány anyanyelven való megismerésében, a kémiai ismeretek megtanulásában, továbbá, hogy tegye hozzáférhetővé a hazai és külföldön élő magyar kémikusok kiemelkedő kutatási eredményeit, sikereit és mutassa be a kémia világszerte bekövetkező fejlődését – betölthesse. A lap szerkesztőbizottságába beválasztva a határokon Trianont követően kívül rekedt magyar pályatársak legjobbjait és a nyugati országokba, tengeren túlra kivándorolt, s ott kiemelkedő elismerésszerzett kémikusokat ápolta, élesztette erősítette a magyar-magyar kapcsolatokat, összetartást és az anyaországhoz való ragaszkodást azokban az években, amikor a hivatalos Magyarország nem csak hogy nem folytatott effajta tevékenységet, de egyenesen ellenségesen nézte, nem egyszer akadályozta azt. Ez akkortájt nemcsak a politikát évekkel megelőző, bölcs előrelátás, hazafias tett, de bátor kiállás, a nemzettestből kiszakadtaknak lelki támasz, vigasz és kárpótlás is volt.

Ezért e helyen nemcsak több évtizedes, fáradhatatlan és odaadó munkájáért tartozunk hálával és köszönettel visszagondolni a Főszerkesztő úrra, de tisztelettel fejet hajtunk a hagyományörző és merész, a kémia, illetve a tudomány terén nemzet-újraegyesítő hazafi, nagy formátumú tudományszervező és politikus előtt is.

Sohár Pál

## In memoriam Réffy József



**Réffy József**

**1939-2006**

Megdöbbenő hírről értesültünk: dr. Réffy József egyetemi tanár augusztus 5-én, 67 éves korában váratlanul elhunyt. A szárazéletrajzi adatok a következők. 1939-ben, Szombathelyen született, pedagógus család negyedik gyermekeként. 1962-ben a Műegyetemen szerzett vegyészmérnöki diplomát, majd a BME Szervetlen Kémia Tanszékre került és itt oktatott 44 éven át, haláláig. Volt tanszékvezető (1991-98), dékánhelyettes, rektorhelyettes, minisztériumi főosztályvezető (1998-2002), 1994-től egyetemi tanár. Megszerezte a kandidátusi fokozatot (1977), 1995-ben habilitált doktor lett. Tudományos téren elemorganikus vegyületek szerkezetvizsgálatával, spektroszkópiával, kvantumkémiai számításokkal foglalkozott.

Sokrétű tevékenységéből oktatói munkáját kell kiemelni. Kiváló oktató volt, érdekes, színes előadásokat tartott nemcsak az elsőéveseknek, hanem a felsőbb évfolyamokon, a korróziós szakmérnök-képzésben, a gépészmérnöki karon a termék-tervezőknek, valamint az angolnyelvű képzésben is. Munkáját a hallgatók is nagyon értékelték, javaslatukra többször kapott elismerést és elnyerte „A Kar legnépszerűbb oktatója” címet is. Vezetői beosztásaiban is értékes és rendkívül hasznos munkát végzett a tantervek, tantárgyprogramok kialakításában, a képzések átalakításában. A kreditrendszer elismert, legnagyobb hazai szakértője volt.

Hosszasan sorolhatnánk tudományos munkájának eredményeit is. Több mint 100 publikációja jelent meg, számos nemzetközi konferencián tartott előadást, egy évet töltött Japánban és eljutott Kínába is. Tudományos, műszaki és civil szervezetek aktív tagja, illetve vezetője volt. Alapító tagja, majd titkára, hat évig elnöke volt az MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottságának, részt vett a Magyar Mérnöki Kamara munkájában, tagja volt a professzorok Batthyány Körének.

Mindezek mellett rendszeresen sportolt, szinte naponta teniszezett vagy futballozott. Többször nyert egyetemi teniszbajnokságot, tanárelnöke volt a MAFC legeredményesebb szakosztályának, a röplabdázóknak.

Igazi közösségi ember volt. Már egyetemista korában is kirándulások, színházlátogatások és más összejövetelek kezdeményezője és szervezője volt. Tanszéki rendezvények programjainak összeállítója, a kari Vegyész Napok aktív résztvevője volt. Ugyanakkor jutott ideje családjá számára is, felesége, három gyermeke, hét unokája mindig számíthatott rá.

Réffy József váratlan halála mindenki számára nagy veszteség. Kedves Dódi! Emlékedet megőrizzük, nyugodj békében!

Hencsei Pál



# Szerves fémvegyületek és molekulakomplexek tanulmányozása fotoionizációs módszerekkel

CSONKA István, SZTÁRAY Bálint, TARCZAY György, VASS Gábor és SZEPEŠ László\*

*ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország*

A vákuum UV fotoionizációs módszerek alapvetően két csoportba oszthatók. Az egyik csoportba azok a módszerek tartoznak, amelyek a fotoelektronok kinetikus energia analízisén, vagy nulla kinetikus energiájú elektronok detektálásán alapulnak; legismertebb képviselőjük a fotoelektron-spektroszkópia (UPS)<sup>1</sup>, amely ionizációs energiák (IE) igen pontos meghatározását teszi lehetővé. A fotoionizáció másik „termékének”, az ionoknak a vizsgálata a fotoionizációs tömegspektrometria (PIMS)<sup>2</sup> területét jelöli ki, ahol energiafüggő tömegspektrumok felvételével a molekulaionok fragmentációs mechanizmusa és energetikája tanulmányozható. A két módszer összekapcsolása a fotoelektron–fotoion koincidencia (PEPICO) spektroszkópiát<sup>3</sup> eredményezi, ahol adott ionizációs esemény során keletkező elektronokat és ionokat mérünk koincidenciában. A mérési adatokból meghatározott belső energiájú molekulaionok unimolekulás bomlásának kinetikájára és energetikájára vonatkozóan juthatunk igen részletes és pontos ismeretekhez.

Mindezeket a módszereket széleskörűen alkalmazták stabilis molekulák vizsgálatára, ugyanakkor a mintakezelési és -beeresztési technikák fejlődésével új anyagi rendszerek vizsgálatára is lehetőség nyílt. Ezek között kell megemlíteni a rövid élettartamú átmeneti termékeket (gyökök és tranziensek), valamint a gyenge kötésekkel (pl. hidrogénkötés, elektronhiányos többcentrumú, donor–akceptor, vagy van der Waals kötések) összetartott képződményeket. Gyökök gázfázisú előállítására ideális prekursorok a szerves fémvegyületek, amelyekben viszonylag gyenge fém–szén kötések mellett a szerves molekularész erős szén–hidrogén és szén–szén kötései találhatók. Ennek következtében a fém–szén kötés viszonylag kis energiaközlés – pl. termikus gerjesztés – hatására hasítható. Ez megvalósítható például a spektrométerhez közvetlenül kapcsolódó pirolizátorban, ahol a fűtött kvarcsőből – mint mintabeeresztőből – kilépő termékek közvetlenül az ionizációs kamrába kerülve tanulmányozhatók. Ez a módszer azonban nem eredményez egységes terméket, ugyanis a prekursorok egy része változatlanul megmaradhat, továbbá a pirolízis során legtöbbször termékelegy keletkezik. Így például az elsődlegesen felvett fotoelektron-spektrum az összes részecske spektrumának szuperpozíciója, amelyből a kívánt színképhez kivonással jutunk. Ennek a problémának a pirolízis PEPICO jelentheti a megoldását, ugyanis ezzel a módszerrel részecsketömeg szerint felbontott spektrum nyerhető, tehát az egyes komponensek spektruma szétválasztható. Ezzel kapcsolatban előzetes kísérleteket folytattunk fémorganikus prekursorból kiindulva.

Gyengébb kötésekkel összetartott, nagy belső energiájú molekulakomplexek vákuumban igen rövid idő alatt elbomlanak. Ilyen rendszerek vizsgálatát a szuperszonikus

fűvóka<sup>4</sup> („supersonic jet”) alkalmazása teszi lehetővé. Ez a technika a minta nagy nyomásról (1–10 bar) kis átmérőjű (50–500  $\mu\text{m}$ ) lyukon (vagy vékony, hosszúságú résen) keresztül nagyvákuumba történő adiabatikus kiterjesztésén alapul. A kiterjesztés eredményképpen a mintatérbe kerülő molekulák – Boltzmann-eloszlásból számolható – translációs hőmérséklete 1 K, rezgési hőmérséklete 10 K, míg forgási hőmérséklete 100 K nagyságrendű. A hűtés hatékonyságát a mintához nagy arányban kevert vívőgázzal (általában He, Ne vagy Ar) lehet növelni. A kis hőmérsékletnek köszönhetően a – kiterjesztés során képződő – kis kötési energiájú, másodrendű kötésekkel összetartott molekulakomplexek vizsgálata is lehetővé válik. A technika további előnye az, hogy a molekulák ionizációja így nem a szobahőmérsékleten betöltött állapotok sokaságáról, hanem egy jól meghatározott alapállapotról történik, következésképp az így felvett színek felbontása jobb, mint a hagyományos mintabeeresztés esetén. Ugyanakkor vákuumtechnikailag gondot jelent a nagy anyagbeáramlási sebesség, amit a fűvóka – és a spektrométer vagy csak az adatgyűjtés – impulzus üzemi használatával lehet megkerülni.

A következőkben olyan egzotikus anyagi rendszerek vizsgálatáról számolunk be, amelyek a fentebb említett speciális mintabeeresztők használata révén állíthatók elő és tanulmányozhatók. A bemutatott vizsgálatok egy másik csoportja az UPS és PEPICO mérési eredmények kombinált alkalmazásának hatékonyságát példázza. Végül áttekintésünkben helyet kapnak olyan modellvegyületek is, amelyek előállítása rendkívül igényes preparatív eljárásokon alapul és reaktív molekulák ligandumként történő stabilizálására szolgálnak példát.

## Ligandum–fém kölcsönhatás energetikája

Fémorganikus katalizátorok, illetve a legfontosabb szerkezeti jellegzetességeiket mutató modellvegyületek szisztematikus fotoelektron-spektroszkópiás és fotoelektron–fotoion-koincidencia-spektroszkópiás vizsgálata elősegítheti a katalitikus folyamatokban lényeges szerepet játszó elektronszerkezeti tényezők megértését, valamint konkrét kötéserősségi adatok birtokában hatékonyabb katalizátorok előállítását. Csoportunk egyes átmenetifém-karbonilvegyületek ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiás (UPS) és küszöb fotoelektron–fotoion koincidencia spektroszkópiás (TPEPICO) vizsgálatával foglalkozott, ugyanis a katalitikusan aktív fémorganikus vegyületek nagyon gyakran tartalmaznak karbonil-ligandumot. A központi fém és a karbonilcsoport közötti kötés általában kellően erős ahhoz, hogy a vegyület stabilis legyen, ám a katalitikus folyamatok bevezető lépéseként a szén-

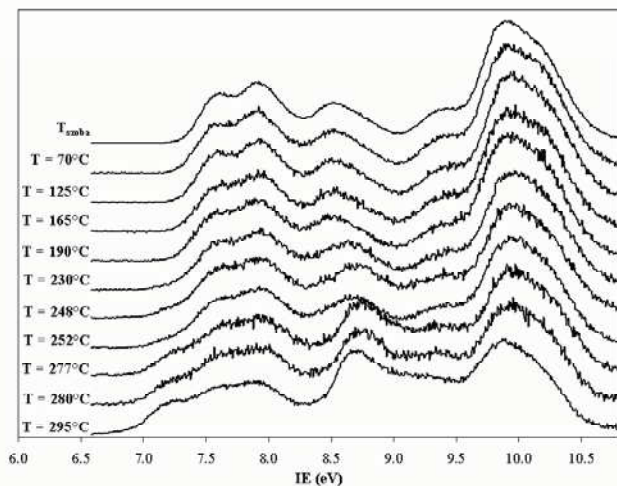
\*Telefon: (+36-1) 209-0555/1608, fax: (+36-1) 372-25-92, e-mail: szepes@chem.elte.hu

monoxid könnyen elhagyja a komplexet, ami által a fém koordinációs telítetlenné válik, és így képes a katalizált folyamatban szerepet játszó ligandum asszociációjára. A fém és a karbonil közötti kötés erősségét a többi ligandum elektronikus és szterikus hatása befolyásolja, így ezek szisztematikus változtatásával olyan vegyületsorokat állíthatunk elő, melyeknek fotoelektron-spektroszkópiás mérésével a fém–karbonil kötés természete, fotoelektron–fotoion incidenciaspektroszkópiás kísérletekkel pedig a konkrét kötési energiák vizsgálhatók.

Az alábbiakban ezek közül mutatunk be néhány érdekesebb vizsgálati eredményt.

### Ciklopentadienil-kobalt-dikarbonil – Pirolízis UPS<sup>5</sup>

A közelmúltban foglalkoztunk a ciklopentadienil-kobalt-dikarbonil ( $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ) TPEPICO-vizsgálatával, meghatároztuk a fotoionizációval keletkező  $\text{CpCo}(\text{CO})_2^+$  ionban a két karbonil kötési energiáját<sup>6</sup>. Ez a vegyület egyébként széles körben használatos mind katalizátorként, mind pedig kémiai gőzleválasztás (CVD) prekursoraként. Mindkét esetben az egyik elemi lépés a karbonilcsoport távozása a komplexből, így tehát a fém–karbonil kötés energetikája és természete komoly érdeklődésre tarthat számot. PEPICO vizsgálatokkal az ionban sikerült meghatározni a kötési energiát. Ha elő lehet állítani a (nem stabilis)  $\text{CpCoCO}$  16-elektronos komplexet, akkor annak fotoelektron-spektrumából – a PEPICO mérés eredményével együtt – a semleges  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  komplex Co–CO kötési energiája is megkapható. A tanszékünkön működő fotoelektron-spektrométerhez kapcsolódó pirolizátor segítségével hőmérsékletfüggő spektrumokat vettünk fel. Ennek során 250 °C felett megfigyelhető volt a szén-monoxid jellegzetesen éles  $1^2\Sigma^+$  sávja, miközben a kisenergiájú tartományban új sávok jelentek meg a  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  szülőmolekula sávjai mellett. Szerencsére (és nem meglepő módon) a 16 elektronos  $\text{CpCoCO}$  fragmens ionizációs energiája kisebb, mint a rendkívül stabilis szülőmolekuláé, tehát az első ionizációs energia viszonylag pontosan megállapítható volt. Ennek az adatnak a felhasználásával a  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  molekula Co–CO kötési energiájára  $1,91 \pm 0,05$  eV adódott.



1. Ábra. Új sávok megjelenése a  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  He-I pirolízis fotoelektron-spektrumában szobahőmérséklet és 295 °C között.

### A $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ és foszfánszubsztituált származékai – szubsztitúciós energiák<sup>7, 8</sup>

Fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk a trikarbonil-nitrozil-kobaltot, valamint foszfán- illetve foszfítszármazékait ( $\text{PR}_3\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ ; R = Me, Et, Pr, Bu, OMe, Ph, Cy) mint katalizátor modellvegyületeket. Az alapvegyület és származékainak HeI és HeII spektrumából a foszfánligandumok elektrondonor, illetve -akceptor szerepéről nyertünk információt.<sup>7</sup>

A spektrum legkisebb energiájú tartományában jelentkező sávok relatív intenzitása a HeII fotonenergiára térve növekszik, ami alapján ezek az erősen d-karakterű  $\text{Co}_d\text{--CO}_{\pi^*}$  viszontkoordinációs pályákhoz rendelhetők. A foszfán-, illetve foszfítiligandumot tartalmazó komplexek spektrumában 10 és 13 eV között megjelenő csúcsok relatív intenzitásának csökkenése a HeII spektrumokban pedig azt a feltételezést erősíti, hogy ezek a sávok elsősorban a  $\text{Co}_d\text{--P}_{lp}$ , illetve a ligandumon lokalizált P–C kötésként leírható pályákhoz tartoznak.

A spektrumokból kitűnik, hogy foszfánszubsztitúció hatására a  $\text{Co}_d\text{--CO}_{\pi^*}$  viszontkoordinációs pályák több mint 1–1,5 eV-tal destabilizálódnak. Ez a foszfánligandumok jó elektrondonor tulajdonságával magyarázható. A destabilizáció mértéke az alkylcsoport méretével, és így térigényével együtt növekszik. Az oxigénatomot tartalmazó  $\text{P}(\text{OMe})_3$  komplexének első ionizációs energiája csak mintegy 0,6 eV-tal kisebb az alapvegyület ionizációs energiájánál, azaz nagy elektronegativitású atommal a foszfánligandum elektrondonor képessége csökkenthető, miközben térigénye közel változatlan.

A Koopmans-elv mellett a Kohn–Sham pályae energiákat is felhasználtuk a spektrumok hozzárendelésében. Ennek elméleti háttérét csak nemrég írták le az irodalomban<sup>9</sup>, és átmenetifém-komplexekre még nem alkalmazták. A közönséges kvantumkémiai programcsomagokban is megtalálható funkcionálok használva, az első számolt pályae energiát a kísérleti ionizációs energiához eltolva a többi számított pályae energia is meglepően jó egyezést mutat a kísérleti ionizációs energiákkal, így ezek a viszonylag olcsó számítások jól használhatóak fémorganikus vegyületek fotoelektron-spektrumának értelmezéséhez<sup>10</sup>.

TPEPICO-vizsgálatokat is végeztünk a  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ -ra és egyes foszfánszármazékaira.<sup>8</sup> Az alapvegyület szülőionja ( $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}^+$ ) az első két disszociációs lépésben karbonilcsoportot veszít, majd a harmadik lépésben a  $\text{CoCONO}^+$  ion párhuzamosan karbonilt, illetve nitrozilt is veszíthet. Érdekes módon a karbonilvesztés aktiválási energiája itt is kisebb, mint a nitrozilvesztésé, pedig a hagyományos, nagyobb ionizáló energiát használó EI tömegspektrumban főképp a  $\text{CoCO}^+$  a fő fragmens. A TPEPICO spektrométer fotonenergia-tartománya három ligandum eltávolítását teszi lehetővé, ám az így előállt  $\text{CoCO}^+$  képződéshője már ismert volt, így a folyamatban szereplő ionok, valamint a semleges komplex képződéshőjét is meg tudtuk határozni.

A foszfán-szubsztituált származékok a TPEPICO spektrométer energiatarományán belül először a két karbonil-, majd a nitrozil-ligandumot veszítik el. Az így keletkező  $\text{CoPR}_3^+$ -ionok képződéshője azonban nem volt

ismert, így együttműködés keretében Peter Armentrout kutatócsoportja küszöb-ütközésindukált disszociációs (TCID) mérésekkel meghatározta a  $\text{Co-PR}_3^+$  kötési energiákat; ebből kiindulva a semleges komplexek képződéshőjét is ki tudtuk számítani. A  $\text{Co(CO)}_3\text{NO}$  képződéshője segítségével pedig meghatároztuk karbonil $\rightarrow$ foszfán szubsztitúciós entalpiákat is.

### Szénmonoxid-analóg, nem stabilis molekulák mint ligandumok: kalkokarbonil komplexek<sup>11</sup>

A szén-monoxiddal ellentétben, mely rendkívül stabilis molekula, a CS és a CSe önmagában nem stabilis. Stabilizálható azonban fémorganikus komplexekben, ahol a karbonilhoz hasonlóan viselkedik, a pontos elektron-szerkezeti és különösen az energetikai adatok azonban hiányosak. Valójában arra sincs egyértelmű válasz, hogy a fém-kalkokarbonil kötési energia hogy viszonyul a fém-karbonil kötési energiához; erre vonatkozóan csak közvetett adatok vannak az irodalomban. Elsőként az önmagában már vizsgált  $\text{CpMn(CO)}_3$  egyszerűen szubsztituált tio- és szelenokarbonil származékát állítottuk elő, majd elektronszerkezetüket fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk.

Az így nyert eredményekből megállapíthatjuk, hogy a kalkokarbonil ligandumok  $\pi$ -akceptor szempontból a CO-ot jól helyettesítik, a szubsztitúció hatására a  $\text{Mn}_d\text{-CX}_{\pi^*}$  pályák nem destabilizálódnak és nem is stabilizálódnak. Bebizonyosodott, hogy a karbonil ligandummal szemben a tiokarbonil és szelenokarbonil  $\pi$ -donor ligandumnak is mondható. Míg a CO  $\pi$ -pályája a komplexben is a ligandumon lokalizálva található, addig a CS és CSe  $\pi$ -pályájának átfedése a központi fématom pályáival nem hanyagolható el. A CO, CS, CSe sorban a  $\sigma$ -donor jelleg némileg erősödik, mivel szubsztitúció hatására a  $\text{Mn}_d\text{-CX}_{\sigma^*}$  pályák destabilizálódnak.

### Fémorganikus asszociátumok és szervetlen molekulák intermolekuláris komplexei

A fotoelektron-spektroszkópia legnagyobb érdeklődésre számot tartó területei közé tartozik a fémes, kovalens vagy ionos klaszterek ionizációs energiáinak és elektron-szerkezetének, valamint az erősebb másodlagos kötéssel összetartott (pl. Lewis-típusú vagy erős hidrogénkötésű) molekulakomplexek tanulmányozása<sup>12</sup>. Ennek keretében foglalkoztunk olyan elektronhiányos fémorganikus rendszerekkel, amelyek elpárologtatásakor – nem túl magas hőmérsékleten – asszociátumok, klaszterek spontán képződnek, így nem igényelnek speciális mintabeeresztési technikát (pl. szuperszonikus fűvóka vagy lézeres elpárologtatás). Ezek a rendszerek az alkallítumok (EtLi, n-PrLi, i-PrLi, n-BuLi, s-BuLi, i-BuLi, t-BuLi)<sup>13</sup>, valamint a trialkilaluminiumok ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ), illetve a dialkilalánok ( $\text{AlMe}_2\text{H}$ ,  $\text{AlEt}_2\text{H}$ )<sup>14</sup>.

Vizsgáltuk az asszociációs fok, valamint a szubsztituensek elektronszerkezetének hatását az ionizációs energiákra, továbbá a dialkilalán és a trialkilaluminium vegyületek esetében a színképek hőmérsékletfüggését. A színképek értelmezésének érdekében Hartree-Fock/

Koopmans<sup>15</sup>, OVGF (Outer Valence Green's Function)<sup>16</sup> és EOM-CCSD (equation-of-motion coupled cluster)<sup>17, 18</sup> kvantumkémiai számításokat hajtottunk végre. A mérési és a számítási eredmények alapján a következő fontosabb megállapításokat tettük: *i)* Az első ionizációs energia az alkallítum klaszterekhez hasonlóan a trialkilaluminium és a dialkilalán vegyületek esetében is csak kis mértékben függ az asszociáció mértékétől. Az általunk vizsgált esetekben az első ionizációs energia változása az asszociációs fokkal nem haladta meg a 0,1–0,2 eV-ot. *ii)* Ezzel szemben mind az alkallítum klaszterek, mind a trialkilaluminium és a dialkilalán vegyületek fotoelektron-színképében észleltünk olyan sávokat, amelyek az asszociációs fokra jellemzőek. *iii)* Ezek a sávok, illetve a relatív ionizációs energiák már az alacsony elméleti szintet képviselő Hartree-Fock/Koopmans közelítéssel is előre jelezhetőek voltak, míg a pontosabb OVGF és EOM-CCSD módszerekkel történt számítások az ionizációs energiák abszolút értékét is jól becsülték. 6-31G\*\* bázist használva az utóbbi módszerek átlagos hibája 0,2 eV körül van, csak kivételes esetben haladja meg a 0,4 eV-ot. *iv)* A trimetilaluminium monomer és dimer első ionizációs energiájának különbségére sűrűségfüggő módszerek segítségével adott, az irodalomból elérhető becslés viszont jelentősen eltér az általunk kísérletileg meghatározott értéktől. Ez az eltérés a sűrűségfüggő módszerek gyenge teljesítőképességét sugallja gyengén összetartott klaszterek relatív ionizációs energiáinak becslésére. *v)* Az asszociációs fokkal ellentétben – és a várakozásoknak megfelelően – az alkilszubsztituens jelentős befolyással van az első ionizációs energiára. *vi)* Mind az alkallítum klaszterek, mind a trialkilaluminium és a dialkilalán vegyületek esetében széles sávokat észleltünk a fotoelektron-színképekben. A széles sávok a vegyületek ionizációjakor bekövetkező nagymértékű geometriaváltozással magyarázhatók. A nagymértékű geometriaváltozás pedig a semleges és az ionos molekula kötéserősségeinek különbségére, valamint szimmetrikus klaszterek esetében a molekulaion Jahn-Teller torzulására vezethető vissza.

Az elektronhiányos fémorganikus klaszterekkel kapcsolatos tanulmányaink kibővítése folyamatban van. Jelenleg vegyes alkallítum-alkilaluminium, valamint dialkil-galliumhidrid klasztereket vizsgálunk.

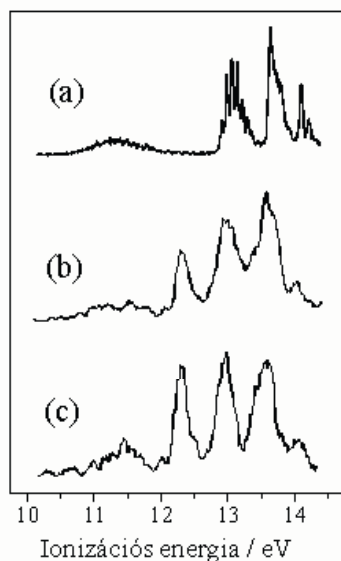
Molekulakomplexek tanulmányozására fotoelektron-spektrométerünkhöz impulzus üzemű szuperszonikus fűvóka mintabeeresztő-rendszert alakítottunk ki egy Bosch típusú porlasztóból, melyet házi építésű (ATOMKI) elektronika vezérel. A szuperszonikus fűvóka-hoz tartozik egy pozícionáló-, valamint egy gázelőkeverő-rendszer gázminták, és egy buborékoltató illékony folyadékminták vizsgálatához. A meglévő rendszer mellett egy General Valve típusú fűvóka üzembe állítása is folyamatban van, amelyet kevésbé illékony folyadékok és szilárd minták beeresztésére is alkalmassá szándékozunk tenni. Ebben az összefoglalóban a gyenge kovalens kötéssel összetartott  $\text{N}_2\text{O}_4$  (azaz  $\text{NO}_2$  dimer)<sup>19</sup> és  $\text{CO}_2$  klaszterek<sup>20</sup> vizsgálatát mutatjuk be.

A  $\text{N}_2\text{O}_4$  fotoelektron-színképének felvétele hagyományos direkt mintabeeresztő-rendszert alkalmazva nem lehetséges, mivel így a nagyvákuumba érkező  $\text{N}_2\text{O}_4$  molekulák teljes mértékben  $\text{NO}_2$ -dá bomlanak. A 70-es évek végén több



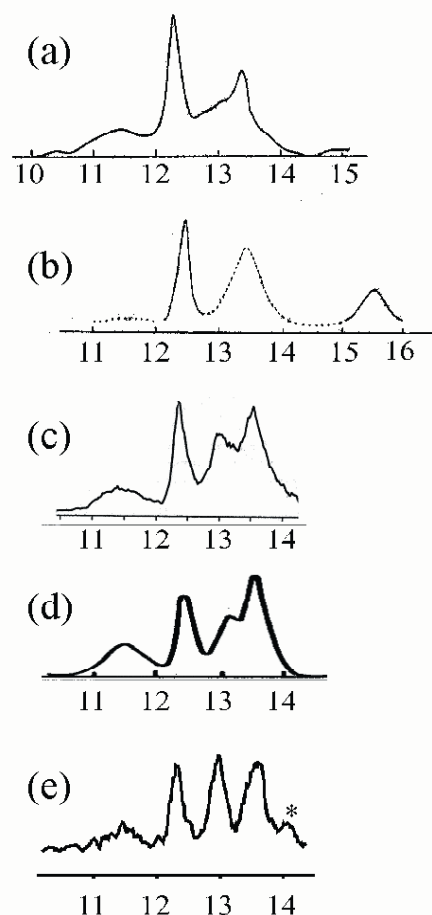
csoport is felvette az  $N_2O_4$  fotoelektron-színképét. Ezekben a kísérletekben vagy (kb.  $-60^\circ C$ -ra) hűtötték a mintatartó- és mintabeeresztő rendszert<sup>21, 22</sup>, vagy – viszonylag kisebb hűtési határfokú – folytonos üzemmódu szuperszonikus fúvóka technikát<sup>22, 23, 24, 25</sup> alkalmazták. Ezekkel a módszerekkel az  $NO_2/N_2O_4$  keverék színképét sikerült felvenniük, a tiszta  $N_2O_4$  színképét az  $NO_2/N_2O_4$  keverékről készült színképből a tiszta  $NO_2$  színképének levonásával állították elő. Az itt bemutatott két színkép (2.b és c ábra) nemcsak az általunk épített impulzus üzemmódu fúvókával felvett első két spektrum, de egyben az első ilyen technikával felvett  $N_2O_4$  fotoelektron-színkép is.

A 2. ábrán látható három színkép három különböző módon készült az  $NO_2/N_2O_4$  gázkeverékről. Az elsőnél (2.a ábra) hagyományos gázcellás mintabeeresztést alkalmaztunk, az utolsó kettőnél (2.b és 2.c ábrák) pedig impulzus üzemmódu szuperszonikus fúvóka technikát. Az utóbbi kettőnél az  $NO_2$ -t tisztán, vívógáz nélkül eresztettük be, közel 1 bar nyomásról.\* A két felvétel között a különbség az, hogy míg a (b) kísérletben a detektálás folytonos volt, addig a (c) kísérletben a detektorjelet kapuztuk arra az időtartamra, amelyenél a fúvókából érkező molekulák koncentrációja közel azonos volt, azaz az impulzus közepére. A (b) és a (c) színképben jól látszik az  $N_2O_4$ -hez rendelhető sáv 12,31 eV-nál, míg az (a) színképből ez teljesen hiányzik. Az is szembevetendő, hogy a (c) színkép sávjai keskenyebbek, mint a (b) színkép sávjai. Ez több tényezőnek is köszönhető: egyrészt annak, hogy (i) ennél a mérésnél az impulzusok elején és végén levő kevésbé „lehűlt” molekulákat kizártuk a mérésből; másrészt annak, hogy (ii) szintén nem mérünk akkor, amikor az impulzus után a szétterjedő molekulák jobban szórják az elektronokat; (iii) végül nem járul hozzá a kiszélesedéshez az impulzus üzemmódu miatt fellépő periodikus nyomásingadozás sem. (A (b) és (c) színkép sávjainak intenzitása közötti kis különbség a színkép felvételekor bekövetkezett kis mértékű – nem periodikus – nyomásingadozásnak a következménye.)



2. Ábra. Az  $NO_2/N_2O_4$  rendszer fotoelektron-színképe (a) hagyományos gázcellás, (b) és (c) szuperszonikus fúvókás mintabeeresztést alkalmazva; (a) és (b) folytonos, (c) kapuzott detektálással; az  $Ar\ 2P_{3/2}$  vonalára adott (a) kb. 20 meV-os, (b) és (c) kb. 100 meV-os felbontással.

\*Megfelel az  $NO_2/N_2O_4$  rendszer szobahőmérséklethez tartozó tenziójának.



3. Ábra. Az  $N_2O_4$  fotoelektron-színképe: a (a) 23., (b) 21., (c) 22. és (d) 24. referenciából, valamint (e) saját vizsgálatok.

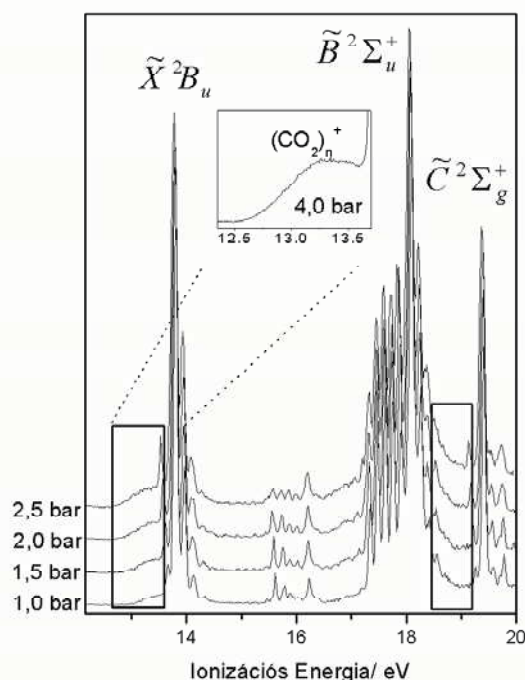
Az általunk felvett színképet az irodalomból ismert más – az  $NO_2/N_2O_4$  keverék színképéből az  $NO_2$  színkép levonásával készült – színképekkel összevetve (3. ábra) látható, hogy az általunk felvett színkép tisztán, de legalábbis nagy arányban  $N_2O_4$ -et tartalmaz. Az  $NO_2$  esetleg a színkép 13,0 eV és 13,5 eV-nál látható sávjaihoz járulhat hozzá, és egyelőre bizonytalan, hogy a 14,0 eV-nál (a 3.e ábrán csillaggal jelölve) észlelt sáv valójában az  $NO_2$  felbontatlan\*\* sávja-e, vagy az  $N_2O_4$  eddig nem észlelt kis intenzitású sávja.

A  $(CO_2)_n$  klaszterek vizsgálata nemcsak elméleti szempontból érdekes összefüggésekre deríthet fényt, de hasznos lehet azért is, mert az ionos  $(CO_2)_n^+$  klaszterek szerepet játszanak a Föld, a Mars és a Vénusz atmoszférájának kémiájában,<sup>25</sup> valamint megfigyelték ezeket a specieszeket – a preparatív kémiában is egyre fontosabb szerepet játszó – szuperkritikus  $CO_2$  radiolízise során is<sup>26, 27</sup>. A  $(CO_2)_2$  dimer ionizációs, valamint stabilizációs energiáját először tömegspektrometriai módszerekkel vizsgálták<sup>25, 28, 29, 30</sup>. Ezeket az eredményeket egészítette ki Mitsuke és munkatársainak PEPICO kísérlete<sup>31</sup>. Ebben a munkában nemcsak a dimer ( $\bar{X}^2B_g$  állapotához tartozó) első ionizációs energiáját sikerült pontosítani, hanem a dimer – a  $CO_2$  degenerált alapállapotából ( $\bar{X}^1A_g$ ) levezethető – négy első állapotához tartozó ionizációs energiáját ( $\bar{X}^2B_g$ :  $13,53 \pm 0,03$  eV,  $\bar{A}^2B_g$  és  $\bar{B}^2A_g$ :  $13,610,03$  eV,  $\bar{C}^2A_g$ :  $13,71$  eV) is megadták. A közelmúltban szintén egy japán

\*\*A szuperszonikus fúvókával végzett kísérleteknél a jobb jel/zaj viszony érdekében viszonylag kis műszerfelbontással dolgoztunk.



csoport vizsgálta a  $\text{CO}_2$  klasztereket Penning ionizációs elektron-spektruskópiával<sup>32</sup>, akik ugyan a szinkép széles tartományát felvették, de magasabban fekvő (pl. a  $\text{CO}_2^+$  monomer  $\tilde{A}^2\Pi_u$ ,  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  és  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  állapotából levezethető) ionállapotokat nem sikerült kimérniük. Ezt azzal magyarázták, hogy a Penning ionizáció során először gerjesztett állapotba kerül a semleges klaszter, majd autoionizációs folyamatban képződik a klaszterion. Ez a folyamat pedig szelektíven csak a klaszterion – a  $\text{CO}_2^+$  monomer alapállapotából levezethető – legalacsonyabban fekvő négy állapotához vezet. A klaszter magasabban fekvő ionállapotainak megfigyelése különösen érdekes lenne, mivel a gázfázisú monomer  $\text{CO}_2$  és a szilárd  $\text{CO}_2$  fotoelektron-spektruma között nemcsak a kisenergiájú (13–15 eV) régióban mutatkozik különbség, de jellemzően eltérő a  $\text{CO}_2^+$   $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  és  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  sávja közötti régió (~ 19 eV) is. Mivel a klaszter a gázfázisú monomer és a szilárd  $\text{CO}_2$  közötti átmenetet képviseli, ezért – amennyiben az adott ionállapotok nem disszociatív állapotok – a klaszter fotoelektron-spektrumának is átmenetet kell mutatni a gáz és a szilárdfázisban felvett szinkép között.



4. Ábra. A  $\text{CO}_2$  szupersonikus fűvókával, különböző beeresztési nyomásokon felvett He(I) fotoelektron-spektruma. Azokat a spektrumrészleteket, ahol klaszterképződés miatt változás figyelhető meg keretvonalakkal jelöltük. A kiemelt (4,0 bar beeresztési nyomáson felvett) spektrumrészleten a klaszterek legalacsonyabb ionizációs energiájánál jelentkező sávjai figyelhetők meg.

A 4. ábrán a  $\text{CO}_2$  szupersonikus fűvóka mintabeeresztéssel, különböző háttérnyomásánál felvett fotoelektron-spektrumát mutatjuk be. A háttérnyomás növelésével a klaszter/monomer arányának növekedése, valamint a nagyobb klaszterek képződése várható. Ez jól követhető a klaszterek kisenergiájú – korábban más technikákkal megfigyelt – sávjának (12,5 és 13,8 eV között) változásán. A szinképek további érdekessége, hogy a  $\text{CO}_2^+$   $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  állapotához tartozó sávnál kisebb energiáknál is megjelenik egy újabb, korábban még nem észlelt sáv. Ez nagy valószínűséggel a klaszterek

– a  $\text{CO}_2^+$  monomer  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  állapotból levezethető – magasabb energiájú állapotaihoz tartoznak. A megfigyelt sáv átmenetet mutat a gázfázisú és a szilárd  $\text{CO}_2$  megfelelő sávjai között.

A gyenge kötésű molekulakomplexek vizsgálatát jelenleg más szeretlen rendszerekre, pl. Lewis-kötésű komplexekre terjesztjük ki.

## Köszönetnyilvánítás

A közleményben bemutatott kutatások OTKA támogatással készültek (szerződés szám: OTKA T 032489).

## Hivatkozások

- Rabalais, J. W. *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York, **1977**.
- Browning, R. *In Comprehensive Analytical Chemistry*; Svehla, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1979**; pp 1–88.
- Baer, T.; Booze, J.; Weitzel, K.-M. *In Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, World Scientific, **1991**, pp 259–296.
- Levy, D. H. *Science* **1981**, *214*, 263.
- Sztáray, B.; Szepes, L.; Baer, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9486–9490.
- Sztáray, B. and Baer, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9219–9226.
- Gengeliczki, Zs.; Bodi, A.; Sztáray, B. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9957–9961.
- Gengeliczki, Zs.; Sztáray, B.; Baer, T.; Icceman, C.; Armentrout, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9393.
- Chong, D. P.; Gritsenko, O. V.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1760.
- Gengeliczki, Zs.; Sztáray, B. to be published
- Pongor, Cs. I.; Szepes, L.; Sztáray, B. to be published
- Ng C. Y. (Ed.) *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, World Scientific, 1991.
- Tarczay, G.; Vass, G.; Magyarfalvi, G.; Szepes, L. *Organometallics* **2000**, *19*, 3925.
- Vass, G.; Tarczay, G.; Magyarfalvi, G.; Bodi, A.; Szepes, L. *Organometallics* **2002**, *21*, 2751.
- Koopmans, T. *Physica* **1934**, *1*, 104.
- Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6348.
- Nooijen, M. Snijders, J. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *S26*, 55.
- Stanton, J. F. and Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8938.
- Tarczay, G. PhD értekezés, ELTE TTK, 2001.
- Csonka, I. P.; Vass, G.; Bódi, A.; Tarczay, G.; Szepes, L. nem publikált eredmények, **2004**.
- Yamazaki, T.; Kimura, K. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 502.
- Forst, D. C.; McDowell, C. A.; Westwood, N. P. C. *J. Electron Spectrosc.* **1977**, *10*, 293.
- Ames, D. L.; Turner, W. D. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **1976**, *348*, 175.
- Nomoto, K.; Achiba, Y.; Kimura, K. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 277.
- Meot-Ner (Mautner), M.; Field, F. H. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4527.
- Shkrob, I. A.; Sauer Jr. M.C.; Jonah C. D.; Takahashi K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11855.
- Shkrob, I. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11871.
- Jones, G. G.; Taylor, J. W. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 4527.
- Linn, S.H.; Ng, C. Y. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 4921.
- Illes, A.J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2889.
- Mitsuke, K.; Ohno, K.; Kato, S. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2313.

32. Maruyama, R.; Tanaka, H.; Yamakita, Y.; Misaizu, F.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 104.
33. Campbell, M. J.; Liesegang, J.; Riley, J. D.; Jenkin, J. G. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, *15*, 2549.

### Investigation of Organometallic Compounds and Molecular Complexes by Photoionization Methods

UV photoelectron spectroscopic (UPS) as well as photoelectron-photoion coincidence (PEPICO) spectroscopic studies on organometallics are described and discussed. The presented examples involve the energetic and electronic aspects of metal–ligand interaction in  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ,  $\text{LCo}(\text{CO})_2\text{NO}$  (L= phosphanes), and  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$  (L = CS, CSe). The UPS of organolithium, and organoaluminum associates as well as that of intermolecular complexes of  $\text{NO}_2$  and  $\text{CO}_2$  is also surveyed. In the case of  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ , 16-electron molecule  $\text{CpCoCO}$  was prepared by pyrolysis UPS and adiabatic as well as vertical ionization energies

were determined. By using a thermodynamic cycle, which included the appearance energy of  $\text{CpCoCO}^+$ , the dissociation energy of  $\text{CpCoCO-CO}$  was obtained to be  $1.91 \pm 0.05$  eV. Systematic UPS study of the series  $\text{PR}_3\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$  provided detailed information concerning the electron-donor/acceptor properties of phosphane and phosphite ligands. Furthermore, by combining TPEPICO and TCID results, heats of formation and carbonyl→phosphane substitution enthalpies were determined for the latter group of compounds. The UPS investigation of  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$  molecules (L= CS, CSe) revealed that in addition to the increased  $\sigma$ -donor ability of CS and CSe, also their  $\pi$ -donor properties should be taken into consideration. The He(I) photoelectron spectroscopy of alkyllithium clusters showed two distinct types of spectra explained by the different degree of association as determined by the steric demand of the alkyl substituent. By the temperature dependent UPS measurement of organoaluminum oligomers the spectra of pure monomers, dimers, and trimers (in some cases) have been obtained. By combining the supersonic jet technique with photoelectron spectrometer we were able to produce and investigate – in some detail – the electronic structure of  $\text{N}_2\text{O}_4^+$  and  $(\text{CO}_2)_n^+$  clusters.

# Vegyésszmérnöki tudomány szerepe a fenntartható fejlődésben

## I. rész. Energia-, anyag takarékos technológiai folyamatok tervezése

INCZÉDY János

Pannon Egyetem, 8201 Veszprém, Pf. 158

A hazánkban úttörő munkát végzett, fiatalon elhunyt,  
Fonyó Zsolt emlékének tiszteletére

A vegyésszmérnöki tudomány a *kémiai folyamatok tudománya*<sup>1</sup>. Kialakulásának kezdeti szakaszában, elsősorban a mesterséges úton létrehozott, rendszerekben, laboratóriumokban, üzemekben lejátszódó kémiai folyamatok tervezése és megvalósítása volt a feladata, de napjainkban már —egyre fokozódó mértékben—magában foglalja a bennünket körülvevő természetes élettelen és élő világrendkívül bonyolult (komplex) rendszereiben lejátszódó kémiai folyamatok megismerését, leírását, modellezését (azonosítását), a folyamatoknak beavatkozással történő irányítását, szabályozását, ellenőrzését, és tervezését is.

### I. Kémiai technológiai folyamatok tervezése.<sup>2</sup>

Kémiai technológiai folyamatok tervezésére nemcsak a kémiai termékeket (nagy tömegben gyártott kémiai alapanyagokat, kismennyiségben előállított finomkémiai termékeket, hatóanyagokat, stb.) gyártó *vegyiparban*, de az élelmiszereket, italokat gyártó *élelmiszeriparban*, és a különböző funkciós tulajdonságokkal rendelkező anyagokat (mikroelektronikai eszközöket, fényvezetőszállakat, kémiai érzékelőket, rugókat, mágneseket, hőálló szerkezeti anyagokat, stb.) előállító *anyag-iparban* is.

Kémiai technológiai folyamatok során az alapvető feladat az, hogy bizonyos alap-, ill. nyersanyagokból meghatározott kémiai összetételű és/vagy szerkezetű terméket állítunk elő. A megvalósítás több, egymást követő, műveleti lépésben történik. A műveletek: kémiai reakció, elválasztás, keverés, hűtés, fűtés, nyomásváltoztatás, aprítás, vagy szemcseméret-növelés, stb. A műveletek sorrendjének van egy uralkodó hierarchiája, ami azonban szükség szerint változtatható. A hierarchikus sorrend a következő: reaktor, elválasztás és recirkulációs rendszer, hőhasznosító hőcserélő rendszer, víz-, oldószer, hulladék kezelés, feldolgozás. A tervezés az előállításához (szintézishez) szükséges műveletek kijelölésével, a megvalósításhoz szükséges módszerek, készülékek vagy eszközök megválasztásával, majd azok összekapcsolásával, a technológiai folyamathálózat elkészítésével kezdődik. A hálózat ismeretében a teljes folyamat-rendszer szimulációját leíró, matematikai modell elkészítése következik. Ehhez természetesen szükségesek valamennyi műveleti lépéshez, részfolyamathoz tartozó, áramlási sebesség-, összetétel-, hőmérséklet-, nyomás-, stb. változásoknak az adatai is. A modell segítségével tervezhető, a műveletekhez szükséges készülékek típusa, mérete, kapacitása, a szükséges alap-, vagy nyersanyagok mennyisége, az energiafogyasztás nagysága, a termék mennyisége stb. és végül, becsülhetők a tervezett rendszer működésének jóságát (hatékonyságát) jellemző mérőszámok is. A működés hagyományos, nagyon fontos, de nem egyetlen jósági kritériuma a *gazdaságosság*.

Fontos elengedhetetlen további feltétel a *biztonság*, a dolgozók egészségvédelme is. Ha a tervezett rendszerrel több, hasonló termék előállítása, vagy más esetben, többféle nyersanyag felhasználhatósága is követelmény, úgy a rendszer *jó flexibilitása* is lényeges. Legújabbban pedig, a *fenntartható fejlődés megvalósítása* érdekében az *ökológiai követelmények betartása*: az anyagtakarékosság, a környezet (levegő, víz, termőföld, vegetáció stb.) szennyezésének minimálisra történő csökkentése, sőt kizárása is, a folyamattervezés fontos kritériumává vált.

Figyelembevéve a felsorolt, döntő fontosságú szempontokat, a korszerű kémiai technológiai hálózatok tervezésében kiemelten fontos szerepet kap az integráció, vagyis a hőenergia, a nyersanyag, adalékanyag, hulladék stb. integrált hasznosítása. Eszerint a technológiai hálózatban a készterméket biztosító, szintézis lánc főcsapása mellett, helyett kell kapjanak, az integrálást lehetővé tevő, hőcserélőt, anyagcserélőt, elválasztó elemet, segédreaktort, stb. tartalmazó, recirkulációs hálózati körök is.

A legjobb hatékonysági jellemző értékek elérése és meghatározása céljából, végül, a tervezett folyamat rendszer működését, először alternatív belső szerkezeti változtatásokkal (különböző konfiguráció, kapcsolási sorrend, vagy más elválasztási módszer, segédanyag, eljárás, újabb recirkuláció beiktatása, stb.) elvégzett, összehasonlító számítások útján, (hálózati szerkezet optimalálás), majd azt követően, a különböző működési feltételek között elvégzett, összehasonlító számítások segítségével (paraméter optimalálás), optimalálni kell.

Nem említettük eddig, hogy a kémiai technológiai rendszerek napjainkban is két nagy csoportra oszthatók: 2 lehetnek folyamatos (pl. csőreaktorral működő) vagy szakaszos (pl. keverő üst reaktorral működő) üzeműek. A tervezés során természetesen a különböző reaktor típusok működési adatait, az időben lejátszódó kémiai folyamatok változásait, figyelembe kell venni, De a teljes rendszert magábanfoglaló tervezéshez, optimaláláshoz szükséges számítások során,— tekintettel arra, hogy a szakaszos reaktort tartalmazó folyamat lánc is rendszerint ciklikus (félfolyamatos) működésű, és a folyamatos reaktort tartalmazó folyamatlánc pedig rendszerint tartalmaz ciklikus működésű elemeket is,—a különbséget gyakorlatilag nem kell figyelembe venni.

Mint feljebb láttuk, az optimalálás, elsősorban *szerkezeti optimalálás*, mikoris különböző belső konfigurációjú, és különböző alternatív módszert alkalmazó műveleteket tartalmazó folyamathálózatok működésének jóságát és hatékonyságát kell összehasonlítani, a lehetséges kombinációk rendkívüli nagy száma miatt, szinte



megvalósíthatatlannak tűnő, számítást igényel, még akkor is, ha valamennyi változat műveleti elemeinek működési paramétereit (kapacitás, sebesség, idő, stb.) jól, és nagyon pontosan ismerjük, és az alkalmazott optimálási algoritmus különlegesen nagy teljesítményű. A legújabb, elsősorban statisztikus matematikai és alapvetően termodinamikai kutatások eredményeképpen azonban a folyamat-tervezés teljes optimálása véges idő alatt elvégezhető, ha nem (hagyományos módon) egyetlen, alaposan átgondolt és szakértők szerint is hatékony működésű, nem kibővíthető szerkezetű, rendszer tervet, hanem u.n. „szuperszerkezetű hálózat tervet” készítünk, melyben minden számbajöhető művelet típus, minden kapcsolati lehetőség, stb. benne van, és a hálózat, a számítások eredménye révén, optimális méretre kibővíthető. Az optimálására azonban ilyen esetben, egy olyan különleges algoritmus szükséges, mely a betáplált, nagyszámú működési paraméterek birtokában, a célfüggvény (pl. költség, szennyező kibocsátás, stb.) minimalizálását úgy végzi, hogy mindazokat az elemeket, melyek a cél szempontjából nem relevánsak, kitörli, és így egy kevésbé komplex szerkezethez jutunk. A számítás során, egyúttal a működési feltételek, a készülék méretek optimálása is megtörténik.

Az optimális folyamatrendszer tervének elkészítéséhez szorosan hozzátartozik a *folyamatellenőrzés* tervének elkészítése, és megvalósítása is. Enélkül ugyanis nemcsak a tervezés jósága nem igazolható, de a gyártásfolyamat irányítása, szabályozása sem valósítható meg. Az irányításhoz, szabályozáshoz szükséges mérési adatok folyamatos biztosítása a folyamatrendszer megfelelő pontjain elhelyezett mérőműszerek segítségével történik. Ezeknek egy része a közvetlenül mérhető (hőmérséklet, nyomás, áramlási sebesség, sűrűség, összetétel, pH, stb.) tulajdonságának mérőszámát adja meg, míg más része a termék minőségének megítélése, vagy a környezetet károsító hulladék kibocsátása szempontjából legfontosabb, de közvetlenül nem mérhető tulajdonságokat. Utóbbiak esetén van nagy szerepe a *kemometriás* módszereknek, mikoris a mérőszámot, több mérhető változó adatából, alakfelismerő algoritmus segítségével számítjuk ki. Az *ellenőrző rendszer* jó működése és minőségi teljesítménye az egész technológiai rendszer jó és megbízható működésének alapfeltétele.<sup>3</sup>

## II. Energia takarékos kémiai technológiai folyamat rendszerek tervezése

### Hőcserélő hálózat tervezése (hőintegrálás)

„hőmérséklet intervallum” módszer.<sup>4</sup>

Kémiai technológiai műveletekben a hőmérsékletnek fontos szerepe van. Ezért hálózati terv készítése során a hulladék hő hasznosítása, a hőforgalom ésszerű tervezése. (fűtés, hűtés, hőcsere integrációja) jelentős gazdasági haszonnal jár. Az elérhető maximális hőenergia hasznosítás kiszámítása, mely a hőcserélő alrendszerek (kaszádok) sorrendjétől is függ, a termodinamika törvényeinek felhasználásával valósítható meg. Az I. törvény lehetővé teszi a hőcserélőn áthaladó áramok energiatartalom-változásának kiszámítását, a II. törvény pedig megszabja az áramlás irányát. A forró

víz nem hűthető a hűtővíz hőmérséklete alá. Optimum esetén a felhasznált gőz, víz és üzemeltetési költség összege minimális.

Az integrálás nemcsak energia, fűtőanyag-, víz megtakarítást jelent, de a CO<sub>2</sub> kibocsátást is csökkenti. A fűtés rendszerint gőzzel a hűtés hideg vízzel történik. A rendelkezésre álló, fűtésre vagy hűtésre felhasználható, belső szolgáltató hőáramok hőmérsékletének jelölése:  $T_{sz}$ , a cél hőmérsékleté pedig:  $T_{cél}$ . Ha  $T_{sz} > T_{cél}$ , úgy forró, ha  $T_{sz} < T_{cél}$  úgy hideg áramról beszélünk. Hőátadás esetén, a hőmérséklet megközelítés értéke: a legkisebb alkalmazható hőmérsékletkülönbség:  $\Delta T_{min}$ .

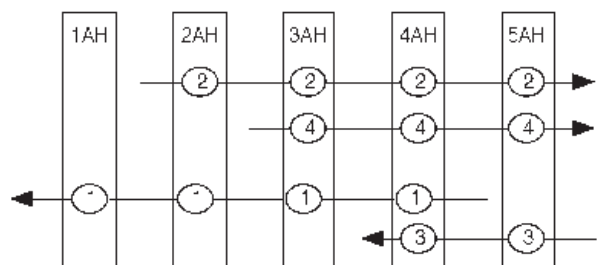
Számítás céljából a  $z$  számú, ismert hőmérsékletű és tömeg sebességű, ismert állandó hőkapacitású áramokból, hálózati alrendszereket állítunk össze valamennyi olyan áramból, melynek hőmérséklete a kérdéses hőmérséklet tartományon belül van. Az áramokat a csökkenő hőmérséklet sorrendjében ( $T_1, T_2, \dots$ ) állítjuk sorba azután, hogy a forró áramokból  $\Delta T_{min}$  értékét levontuk. Így  $n$  számú alrendszerhez (alhálóhoz) jutunk.

$$n \leq 2z - 1 \quad (1)$$

I. Táblázat Hőáramok és adataik<sup>4</sup>

áram és típusa	hőkapacitás áramsebesség kW / C °	T <sub>betáp</sub> C °	T <sub>cél</sub> C °	hőmennyiség c <sub>p</sub> (T <sub>betáp</sub> -T <sub>cél</sub> ) kW
(1) hideg	3.0	60	180	- 360
(2) forró	2.0	180	40	280
(3) hideg	2.6	30	105	- 195
(4) forró	4.0	150	40	140
				Σ = 165

Ha összesen 4 hőáramunk van és azok jellemzői az I. táblázatban látható értékek, úgy 5 alháló állítható össze, melyeket sorrendben, 1AH, 2AH, stb. -vel jelölünk. Az alhálók sorrendbe állítása egyszerű: az 1AH-ban csak egyetlen, hideg áram, (1), van, mely üzemeltetésre szorul. A 2AH-ban van egy forró (2) és egy hideg (1) áram. Itt üzemeltetésre ugyancsak lesz szükség, mert a hideg áram a nagyobb hőkapacitás sebességű, fennmaradó részét el kell látni hővel. A fűtést, természetesen a hőcserélő forró oldalán kell végezni. A 3AH-ba két forró (2), (4) és egy hideg (1), a 4AH-ba két forró (2), (4) és két hideg (1), (3), végül az 5AH-ba két forró (2),(4) és egy hideg áram (3) jut. Lásd az 1. ábrát.



1. Ábra. Hőcserélő hálózat összeállítása alhálózatokból.<sup>4</sup>

Itt jegyezzük meg, hogy abban az esetben, ha bonyolultabb rendszerről van szó, vagyis a hőáramok száma 20 fölött van, következőképpen járunk el: A forró és hideg áramokat csökkenő kapacitássebesség szerint állítjuk sorba. Ezután kijelöljük rendre az első forró és első hideg áram, majd a második forró és második hideg áram találkozását, és folytatjuk a sort mindaddig, amíg a visszamaradó áramok mind forrók, vagy mind hidegek. Ezután utóbbiak közül, a legnagyobb maradék áramot oda csatoljuk, ahol az első csatolás után a legnagyobb hiány mutatkozott. A sort folytatjuk, mindaddig, amíg készlet és igény van. Ha már hasznosítható, szolgáltató áram nincs, úgy a megfelelő üzemi áramot csatoljuk az illető hőcserélőre.

Az egyes alhálók nettó hőigényének kiszámítása a (2) entalpia mérlegegyenlet megoldásával történik:

$$D_K = I_K - O_K = (T_K - T_{K+1})(\Sigma C_{p(hid)} - \Sigma C_{p(forr)}) \quad (2)$$

$D_K$  (deficit) a különbség, a bemenő áram által szolgáltatott  $I_K$  hőmennyiség és az  $O_K$  kimenő hőmennyiség között (vagyis a hűtés során elvitt, vagy fűtés során bevitt hőmennyiség) a  $k$ -adik alhálóban.  $C_p$  a hőkapacitás sebesség (kW / C°). Lásd: II. táblázat 1. oszlop. A 2. és 3. oszlop értékeinek kiszámítása rendre a (3) és (4) egyenlet segítségével történik, és feltételezzük, hogy  $I_1 = 0$ .

$$I_{K+1} = O_K \quad (3)$$

$$O_{K+1} = O_K - D_{K+1} \quad (4)$$

A II. táblázat 4. és 5. oszlopa adatainak kiszámítása úgy történik, hogy a 3. oszlop legnegatívabb bemenő értékét hozzáadjuk a 2. és 3. oszlop valamennyi bemenő értékéhez. Ha nincs a 3. oszlopban negatív bemenő érték, úgy a 4. és 5. oszlop értékei megegyeznek a 2. és 3. oszlop értékeivel.

A II. táblázat 4. és 5. oszlopa adatainak kiszámítása úgy történik, hogy a 3. oszlop legnegatívabb bemenő értékét hozzáadjuk a 2. és 3. oszlop valamennyi bemenő értékéhez. Ha nincs a 3. oszlopban negatív bemenő érték, úgy a 4. és 5. oszlop értékei megegyeznek a 2. és 3. oszlop értékeivel.

## II. Táblázat Hőintegrálás feladat megoldásának részeredményei

		O s z l o p o k :					1	2	3	4	5
AH	forró áram		hideg áram			deficit	összesített		megengedhető		
	(2)	(4)	hőmérséklet C°	(1)	(3)		bemenet kW	kimenet kW	bemenet kW	legnagyobb kimenet kW	
1AH			180	170		+ 30	0	- 30	+ 60	+ 30	
2AH			150	140		+ 30	- 30	- 60	+ 30	0	
3AH			115	105		- 105	- 60	+ 45	0	+ 105	
4AH			70	60		- 18	+ 45	+ 63	+ 105	+ 123	
5AH			40	30		- 102	+ 63	+ 165	+ 125	+ 225	

A II. táblázat számozott oszlopainak adatai megadják a teljes folyamatrendszer fűtő- és hűtőáram mennyiségének szükségletét, abban az esetben, ha a megkívánt, maximális energia hasznosítás (visszanyerés) érvényesül. (Lásd 3. oszlop legelső érték). Megadják az alhálók megengedett legnagyobb, üzemi forrásból származó, fűtő- és hűtő áram mennyiségének értékét, melyeket— figyelembe véve a teljes rendszer optimális energiahasznosításának feltételét— túllépni nem szabad.

A II. táblázat oszlop adatai közül a 3, 4, és 5 oszlopban lévő, három bekeretezett adat a legfontosabb, ugyanis ezek adják meg a teljes rendszer optimális működésének számított értékeit. A 3. oszlop legelső értéke adja meg a teljes rendszer *netto hűtés igényét*, figyelembevéve a teljes entalpiamérleget. Lásd az I. táblázatot. A 4. oszlop legfelső értéke adja meg az *üzemi forrásból igénybeveendő, minimális hőigényt*. Az 5. oszlop legelső értéke pedig a megfelelő *hűtés igényt*.

Bonyolult, nagy rendszerek tervezése során a számítási eredmények pontossága fokozható, ha figyelembe vesszük a  $\Delta T_{\min}$  értékek szerkezetétől, anyagtól, stb. függő változását, a fajhőnek hőmérséklettől függő változását, és a nem linearitást. A tervezett rendszer teljesítménye bizonyos esetekben fokozható egyes áramok megosztásával, vagy ciklusok képzésével.

### Pinch analízis, (grafikus módszer)

maximális hőenergia hasznosítás tervezése céljából

Az előző alfejezetben ismertetett, Linhoff és Flower<sup>4</sup> által kidolgozott, u.n. *hőmérséklet-intervallum* módszer a hagyományos művelettervezés gondolatmenetét követve, a hőcserélők típusának és számának ismeretében, olyan *feladat megoldó algoritmust* (Problem Table Algorithm, PTA) ajánl, melynek segítségével a legésszerűbb és legtakarékosabb hőgazdálkodást biztosító hálózat megtervezhető. Ezzel szemben a japán Itoh, Shiroko és Umeda<sup>5</sup> által kidolgozott eljárás, a *Pinch analízis*, legelső teendőként, az áramok adatainak ismeretében, az elméletileg elérhető maximális energiafelhasználásnak grafikus úton történő meghatározását végzi el. Ezek után tér rá a hőcserélő rendszerek megválasztására, az optimális üzemeltetési

paraméterek megválasztására, a hálózat megtervezésére. A módszer nevében szerepelő analízis szó arra is utal, hogy a grafikus eljárás működő hőcserélő rendszerek vizsgálatára, és annak eredménye alapján, teljesítménynövelést biztosító változtatások tervezésére is alkalmazható.

A teljes, illetve az általunk kiválasztott és vizsgálni kívánt, hőcserélő-hőáram rendszer teljes termodinamikai mérlegét tükröző, *egyesített kompozitgörbe* diagram elkészítése a következő: Első lépésben a rendszer valamennyi hőáramának adatait ( $T_s$ ,  $T_{cél}$ , hőkapacitás sebesség) gyűjtjük össze. Az áramokat három csoportra bontjuk. Az első két csoportban vannak, egymástól elválasztva, a forró és hideg áramok, melyeknek gazdaságos hasznosítása fontos. A harmadik csoportba soroljuk a külső, üzem által előállított, fűtő, hűtő áramokat, melyeket indításra, pótlásra, stb. használhatunk fel. Ezután a teljes rendszer működése során szereplő legalacsonyabb és legmagasabb hőmérséklet értékeket határozzuk meg.

A grafikus szerkesztést az első két csoport kompozit görbéjének elkészítésével kezdjük. Célszerű elsőként a hideg áramok kompozitgörbéjét elkészíteni. Az áramokat  $T_s$  növekedő sorrendje szerint rendezzük, mégpedig a feljebb megállapított legalacsonyabb hőmérsékletnél kezdve. A hűtésre szolgáló hideg áramok, hőmérsékletük emelkedése során hőenergiát vesznek fel a hőcserélőben. A felvett hőenergia mennyisége a hőmérsékletváltozásnak  $k$ -adik,  $T_{ka} - T_{kf}$  szakaszán, abban az esetben, ha a hőmérséklet szakaszon párhuzamosan  $n$  számú, különböző hőkapacitás sebességű, hideg áram megy át, az alábbi egyenlet segítségével számítható ki:

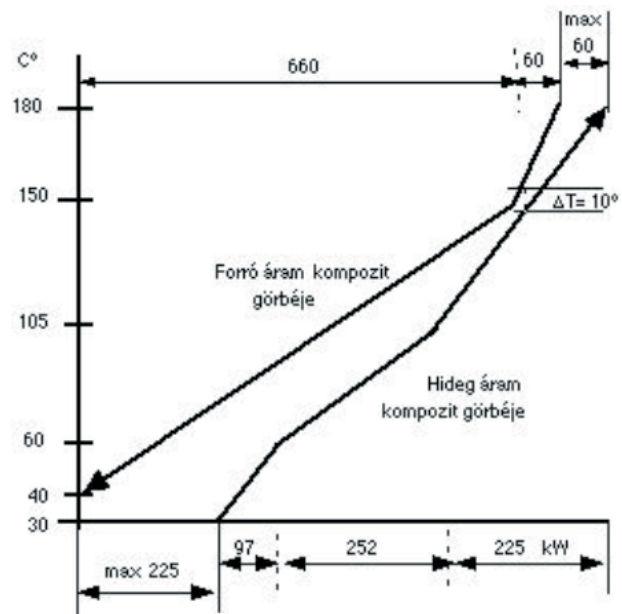
$$Q_{k,n} = \sum_n C_{pn} (T_{kf} - T_{ka}) \quad (5)$$

A hőmérséklet és energia koordinátákkal készült diagramban a változás egyetlen emelkedő egyenes szakasszal írható le. Lásd a 2. ábrát. A legelső, egyenes, hőmérsékleti szakasz a legelső hőmérsékleti értéktől a szakasz felső hőmérsékleti határáig tart (30–60°). A két ponthoz tartozó abszcissa érték különbsége: 97 kW.

Az egymást követő hőmérsékleti szakaszok kezdeti és végpontját az áramok  $T_s$  és  $T_{cél}$  értékei adják meg. Ha a hideg kompozit görbe szerkesztését a legfelső méréshatárig elvégeztük, a forró kompozitgörbét szerkesztjük meg. Ez esetben a legfelső hőmérsékleti ponttól indulunk el, és az egymást követő, egyre alacsonyabb hőmérsékletű szakaszokon *leadott hőenergia* mennyiségét számítjuk ki. A számíthatóhoz ugyancsak az (5) egyenletet alkalmazzuk.

A két kompozitgörbe elhelyezése egyetlen diagramban, úgy kell történnjen, hogy azok egymást át ne fedjék, és a közöttük levő egyetlen szűkületben, a *Pinch pontban* a hőmérsékletkülönbség,  $\Delta T_{min}$ , a két görbe között optimális legyen. Ha ugyanis  $\Delta T_{min}$  értéke nagyobb, mint az optimális, úgy a teljes rendszer külső üzemi forrásból származó energiaigénye nagyobb és az energia megtakarítás mértéke kisebb. Ha pedig kisebb, úgy az egyszerű, csöves hőcserélők már nem használhatók, és jóval költségesebb, nagyteljesítményű, nagy érintkező belső felületű, lemez,

vagy bordás hőcserélőket kell beszerezni. A hagyományos csöves hőcserélők alkalmazása esetén  $\Delta T_{min}$  elméleti értéke 3-5 °C körül van, a vegyipari gyakorlatban pedig, 10-20 °C.



2. Ábra. Pinch analízis. Forró és hideg kompozit áramok kombinációjának diagramja. (Az alapáramok adatait lásd az I. táblázatban).

A 2. ábráról leolvasható eredmények összhangban vannak a korábban ismertetett, „feladat tábla” segítségével végzett számítások eredményeivel. Az ábra felső jobb sarkán található, max 60 érték, megegyezik a II. táblázatban levő, megengedhető legnagyobb bemenet értékével. Hasonlóképpen a 2. ábra bal alsó sarkán található 225 érték a II. Táblázat megengedhető legnagyobb kimenet értékével..

### III. Anyagtakarékos kémiai technológiai folyamat rendszerek tervezése

Az anyag (nyersanyag, alapanyag) felhasználás és anyaggal történő ésszerű gazdálkodás, megtakarítás, a kémiai technológiai tervezéseknél, hasonlóképpen azok megvalósításánál is mindig központi szerepet játszott. Napjainkban azonban a múlt század felfokozott ütemű, természettudományos és műszaki, gazdasági fejlődése, majd az annak nyomán kialakult, fokozódó globalizációs törekvések hatásai oda vezettek, hogy az emberi tevékenységből származó, egész Földünkre kiterjedő anyagáramlások mérete meghaladja a Föld saját természetes folyamataiból és az éghajlati változások hatásából eredő anyagmozgások összességét<sup>6</sup>. Az anyag-gazdálkodás ellenőrzésének, irányításának fontossága ezért ma a korábbinak sok százszorosára növekedett. Egyrészt a természetes anyagforrások egyre fokozottabban fenyegető kimerülésének, másrészt a környezetet elárasztó, haszontalan, és legtöbb esetben károsító, mérgező és romboló hatású, mellék-termékek szédületes iramban növekedő, mindent elárasztó, fullasztó burjánzása megakadályozásának, vagy lassításának érdekében.

Az anyagtakarékosságot is célzó folyamat tervezés első fázisában, egy előzetesen választott háló modell ismeretében, integrált termodinamikai számítások felhasználásával,



becsüljük meg az elérhető maximális anyag megtakarítást, majd ezt követően alakítjuk ki a hálózat végleges, optimális konfigurációját. Vagyis első lépésben a Pinch analízist végezzük el, és azt követi a feladattábla segítségével történő részletes számítás, optimalás.<sup>7</sup>

A számítások az energiatakarékos tervezések során alkalmazott módszerekhez hasonlóak, de nagy mértékben eltérnek egyrészt az anyagtranszport mechanizmusának alapvető különbsége, másrészt pedig az egyensúlyt megszabó kritériumok különbözősége miatt. Jelentős eltérést okoz az is, hogy az anyagátvitel során — szemben a hőenergia átvittel — rendszerint többféle különböző jellegű anyag egyidejű átvitele következhet be. A gondolatmenet alapja és célja azonban, hasonlítható egymáshoz: Egyik esetben a hőenergia megtakarításhoz szükséges, *hőcserélők közötti hőátvitelt*, másik esetben pedig egy, kiválasztott *anyag, vagy anyagsorozat, dús áramokból híg (vagy üres) áramba történő átvitelét (cseréjét)* kell optimális módon megvalósítani. Ez a gondolatmenet érvényesül akkor, ha egy fő termék előállításánál, a terméket a reakcióelegyből tisztán kívánjuk megkapni, de akkor is, ha egyetlen alkotót — legyen az káros, vagy nagyon értékes — sok alkotó mellől kívánjuk összegyűjteni. Hőcserélő rendszereknél a folyamat hajtóereje a hőmérsékletkülönbség, az anyag cserélő rendszereknél pedig a koncentrációkülönbség. Mindkét esetben a működés feltétele, hogy a különbség  $\Delta_{\min}$  —nál nagyobb legyen.

### Anyagcserélő rendszerek hálózatának tervezése

A feladat: olyan anyagcserélő egységek hálózatának megtervezése, mely  $n_D$  számú *dús* (átadó) anyagáramot,  $n_H$  számú *híg* (befogadó) áramot és  $n_E$  számú *külső* segéd áramot tartalmaz, és bizonyos  $n_p$  számú *anyagnak (alkotónak)* dús áramokból híg áramokba történő hatásos és minimális költségű átvitelére alkalmas. ( $n_E \geq n_H$ ); Minden dús áramnak van  $G_i$  *tömegsebessége*, bemenő  $Y_i^s$  *összetétele*; hasonlóképpen minden híg áramnak van  $L_j$  *tömegsebessége* és *bemenő összetétele*:  $X_j^s$ . A kicserélődő P anyagnak (alkotónak) van  $y_{i,p}^s$  *bemenő* és  $y_{i,p}^{cél}$  *célkoncentrációja* a dúsfázisban,  $x_{j,p}^s$  *bemenő* és  $x_{j,p}^{cél}$  *célkoncentrációja* a híg fázisban, mely utóbbi nem léphet túl egy bizonyos  $x_{j,p}^{hat}$  határkoncentrációt (oldhatósági, vagy környezeti, vagy gazdasági, stb, okból); Valamennyi híg áram sebességére áll az alábbi, „elérhetőségből adódó” fontos megkötés:

$$L_j \leq L_j^{hat} \quad (6)$$

Minden kiegészítő, külső híg áramnak is van bemenő (szolgáltató)  $X_j^s$  összetétele, melynek cél értékére ugyanúgy érvényes a fellebb említett, híg áramokra vonatkozó megkötés. Az alkotók szétválasztására alkalmazott *reagenst* tartalmazó külső áramok sebességének határait megkötések nincsenek. Ezeket a hatékonyság és gazdaságosság figyelembevételével kell megválasztani.

Anyag és költség takarékos technológia tervezésének bemutatására szolgálhat egyszerű példaként egy petrokémiai üzem szennyvizéből történő benzol-kinyerési technológia tervének elkészítése.<sup>8</sup>

A benzolt tartalmazó szennyvíz két forrásból származik. Az egyik ülepítési, műveletből ( $D_1$ ), a másik pedig gyártás során végzett, termék elválasztásból ( $D_2$ ). A két dús áram adatai a III. Táblázatban láthatók. ( $10^{-6}$  kg/kg  $\sim$  1 ppm).

III. Táblázat. Benzolt tartalmazó szennyvizek (dúsáramok) adatai<sup>8</sup>

áram	sebesség $G_i$ kg / s	bemenő koncentráció $y_1^s$ (m/m)	cél koncentráció $y_1^{cél}$ (m/m)
$D_1$	80	$800 \cdot 10^{-6}$	$150 \cdot 10^{-6}$
$D_2$	140	$1500 \cdot 10^{-6}$	$300 \cdot 10^{-6}$

A benzol kivonása folyadék-folyadék extrakcióval történik. A kicserélő fázis két anyagot: hexánt és heptánt tartalmaz. Az anyagcserében résztvevő híg áramok adatait a IV. táblázatban láthatjuk.

IV. Táblázat. Benzol kivonásához alkalmazott híg áramok adatai<sup>8</sup>

áramok	sebesség $L_j$ kg / s	bemenő koncentráció $x^s$ (m/m)	cél koncentráció $x^{cél}$ (m/m)	átviteli hajtóerő $\Delta_{\min}$
H1 hexán	0.5	$5 \cdot 10^{-6}$	-	$25.000 \cdot 10^{-6}$
H2 heptán	0.6	$10 \cdot 10^{-6}$	$170.000 \cdot 10^{-6}$	$15.000 \cdot 10^{-6}$

Fentiekén kívül, külső anyagelválasztó reagensként (E) alkalmazható az aktív szén. Az anyagcserét, a benzol átvitelét biztosító *megoszlási egyensúlyok* egyenletei az alábbiak:

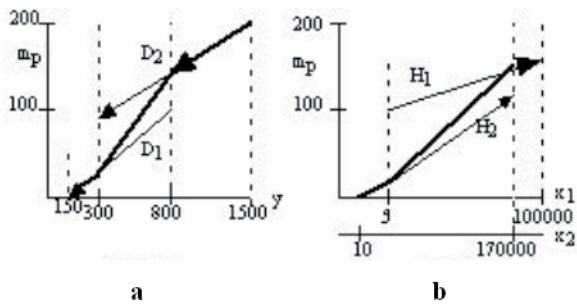
$$y = 0.012x_1 \quad (7) \quad y = 0.007x_2 \quad (8)$$

A technológiai folyamat tervezésének első lépéseként a *Pinch analízist* végezzük el. Az analízis eredménye alapján ugyanis meg tudhatók, hogy a rendelkezésre álló, termodinamikai adatok és folyamatjellemzők ismeretében, mi az az ideális esetben elérhető, maximális hatásfok, mellyel a feladat megoldható. Hasonlóképpen, mint azt a II. fejezetben láttuk, az áramok adatainak, és a termodinamikai adatoknak felhasználásával, egyfelől a dús áramok *kompozitgörcs*jét, másfelől pedig a híg áramok *kompozitgörcs*jét szerkesztjük meg. Mindkét esetben olyan diagramot szerkesztünk, melynek ordinátáján a kicserélő anyag — esetünkben a benzol — időegységre eső mennyisége, abszcisszáján pedig a dús áramok és híg áramok benzol tartalmának ( $x_p$ ) kumulált koncentrációja szerepel. Első esetben a dús áramból távozott, második esetben pedig az extraháló fázis által felvett benzol mennyiségének alakulását ábrázoljuk az egymást követő koncentrációszakaszok sorrendjében. A szakaszokban kicserélő anyagmennyiség,  $m_p$  kiszámítása az (5) egyenlethez nagyon hasonló, alábbi egyenletekkel számítható ki:

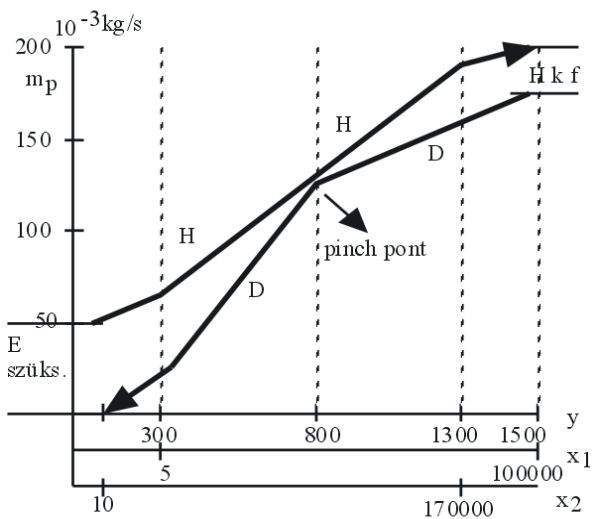
$$m_{p[n-(n-1)]} = \sum G_i \cdot (y_n - y_{n-1}) \quad (9)$$

$$m_{p[n-(n-1)]} = \sum L_j \cdot (x_n - x_{n-1}) \quad (10)$$

A 3a. ábrán a dús áramok, a 3b. ábrán a híg áramok kompozit görcsjeinek szerkesztési diagramját, a 4. ábrán pedig a két görcsöt összefoglaló, *Pinch diagramot* láthatjuk.



3a. Ábra. Dús áramok kompozit görbéjének szerkesztése.<sup>8</sup> 3b. Ábra. Híg áramok kompozit görbéjének szerkesztése<sup>8</sup>



4. Ábra. Szennyvízből történő benzolkivonás anyagcseréjének Pinch diagramja.<sup>8</sup>

A Pinch diagramból az alábbi fontos megállapítások kaphatók meg: (1) a Pinch pontban anyagátvitel, anyagcsere nem játszódik le. A kritikus koncentrációérték:  $800 \cdot 10^{-6}$  (2) A Pinch diagramból leolvasható az is, hogy a termodinamikai és anyagátviteli adatok segítségével történt számítások szerint, mekkora a kicserélhető anyag mennyisége, és mekkora az a mennyiség, amely csak külső, segéd reagens segítségével, esetünkben aktív szénrel, távolítható, illetve választható el. Utóbbi a diagram alsó bal sarkában: E szüks. ( $52 \cdot 10^{-6}$  kg/s). A jobb felső sarokban pedig, a Hkf felirattal jelölt odinátá hossza a híg áramok kapacitásfeleslegét adja meg. ( $14 \cdot 10^{-6}$  kg/s).

Aműveleti eszközök megválasztását, méretezését, és a hálózat konfigurációjának megtervezését, végül a legmegfelelőbb, leghatékonyabb hálózatnak kiválasztásához szükséges számításokat, az előző fejezetben ismertetett „feladat-tábla” elkészítéséhez hasonlóan, célszerű mindig a Pinch analízist követően elvégezni.

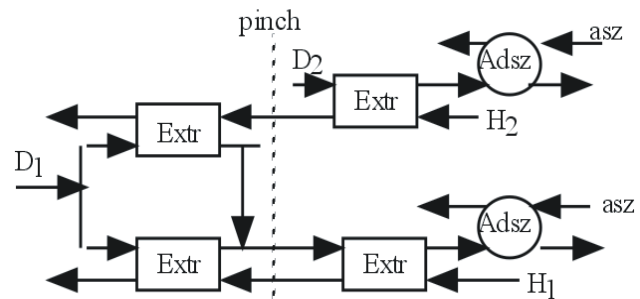
Az alháló és a hálózat tervezése során— ha maximális anyag és költség megtakarításra törekszünk, úgy a pinch pont feletti és pinch pont alatti anyagcserélő egységek tervezésénél figyelembe kell venni azt, hogy a pinch felett a dús áramok száma nagyobb legyen, vagy megegyezzen a híg áramokéval, a pinch alatt viszont éppen fordított a

követelmény. Ha szükséges, az áramok megosztásával lehet kedvező folyamattervet összeállítani. Az anyagcserélők térfogatának növelésével a megosztás elválasztás hatékonysága növelhető, de ugyanakkor a beruházási és üzemelési költségek is növekednek.

A (9) és (10) egyensúlyi egyenleteken kívül, a számításokhoz szükséges, egyes cserélő egységekre érvényes munka vonal egyenlet az alábbi:

$$G_i(y_{pj}^{be} - y_{pj}^{ki}) = L_j(x_{pj}^{ki} - x_{pj}^{be}) \quad (11)$$

A tervekészítés részleteinek ismertetése nélkül, az 5. ábrán mutatjuk be a szennyvízből történő benzol visszanyeréshez szükséges, anyagtakarékos folyamat optimális hálózati tervét.<sup>8</sup>



5. Ábra. Benzolkivonás hálózati terve.<sup>8</sup> Extr = anyagcserélő extraktorok; Adsz = adszorpciós cserélők; asz = aktív szén.

A  $D_1$  áram megosztása: 54 és 26 kg/s; a  $D_2$  sebessége 140 kg/s; a  $H_1$ -é és  $H_2$ -é rendre: 0,5 és 0,6 kg/s.

A közlemény második részének fejezetcímei a következők: Környezetbarát kémiai technológiai rendszerek tervezése tulajdonság integrációval. Függelék: 1. Új típusú kémiai segéd anyagok és technológiák 2. Optimalás korszerű matematikai módszerei.

## Hivatkozások

1. Inczédy, J.: Dinamikus kémiai rendszerek működésének ellenőrzése (2002. Január 12.-én elhangzott székfoglaló előadás); MTA Székfoglaló előadások
2. Smith, R. *Chemical Process: Design and Integration*, J. Wiley & Sons, 2005.
3. Inczédy, J. *Kémiai folyamatok műszeres ellenőrzése* Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém 2001. ISBN 963 9220 752.
4. Linhoff, B.; Flower, J.R. *Synthesis of Heat Exchanger Networks*, *AIChE Journal* 1978, 24, 633-653.
5. Umeda, T.; Itoh, J.; Shiroko, K. *Heat Exchange System Synthesis* *Chem. Eng. Progress* 1978, 70-76.
6. Pomázi, I.; Szabó, E. *Anyagáramlások a világ legfejlettebb országaiban az Egyesült Államok és Japán példáján*. *Magyar Tudomány* 2006, 10, 1225-1236.
7. El-Halwagi, M. M.; Maanousiouthakis, V. *AIChE Journal* 1989, 35, 11233-1244.
8. Dunn, R.F.; El-Halwagi, M. M. *Design of Cost Effective VOC Recovery Systems* 1996.

## The essential role of the chemical engineering science in the sustainable development

Both the new results of the chemical engineering sciences in the fields of designs and realisations of chemical technological processes, and the high extension of the area of the utilisation of chemical processes in the human activities, were of great importance in the last decades of the last century. The chemical technology become an indispensable part of the requirements, to assure the modern life standard, taking part in the production of articles, materials, tools, used in everyday life. Not only pharmaceuticals, or beverages, drinks, etc. but also in the manufacturing of new, intelligent, microelectronic parts, which are essential in the production of tools, used in communication as well as in information technology. For the changes, in the design of chemical technology not only the high diversification of the types of products are responsible, but also the increasing demands concerning the formation of a "sustainable development" in the whole world, which of introduction can not be postponed any more. Beside the costs of the necessary investments, the economies of the processes were always crucial points of the designs and developments of chemical technologies, in which mainly the consumption's of the energy and that of the raw materials were taken into consideration. Today these requirements are extremely extended and imperative. Due to the increasing complexity of the processes, and also to the frightfully increasing polluted areas of the environment, the prediction of the harmlessness of the technological processes become extremely difficult. Therefore, to the control and evaluation of the operation of the existing technological processes, and also to the design of the processes the use of sophisticated mathematical statistical methods, and algorithms, working with high number variables, and multi dimensions are indispensable. Due to the high efficiency of the mentioned algorithms, used at the optimisation of the technologies, they are promising in the control and investigations on the natural, biological or living systems as well.

The design of the technological processes starts with formulation of the problem, and thereafter the traditional operation units are connected to a network, which of structure is to be optimised. To receive an objective value of the effectively accessible maximum efficiency both in the energy and material mass consumption, the recently developed *thermodynamic integration methods*, in which the all potential energy and material sources and streams are included, serve as the most excellent tools. By the use of the

methods the maximum accessible effectively in percent can be estimated. (Very recently integration methods were developed also for the maximum accessible properties of the functional material products. See later in part II.) The next step of the design is the determination of the best configuration and sizes of the units, i.e. the best structure of the network. For the optimisation of the structure, it is a rational way, to prepare a *superstructure*, in which the all possible, or promising connections are inserted, and by the use of the optimisation algorithm, developed to find the best structure configuration of the operation units, the superstructure is decreasing, step by step, and gives as a result the most optimal one, assuring the best efficiency. If the structure optimisation has been done, the parameter optimisation is the next step. Finally, the design of the *instrumental control system*, for the continuous control of the realised, working technological system is to be done. In the second chapter the heat energy integration and optimisation is introduced, on the basis of the paper of Linhoff and Flower.<sup>4</sup> In the chosen example, two hot and two cold streams are available, to find how many heat exchanger units (subnets), and in what order should be they connected to give optimal utilisation of the system, using the Problem Table Algorithm (PTA). Using thereafter the graphic Pinch method, introduced by Umeda, Itoh, Shiroko,<sup>5</sup> it was shown, that the results of the two methods, are in full agreement with each other. In the third chapter economy of the mass management, based on the synthesis of the *mass changing units* is introduced, according to the paper of El Halwagi,<sup>7</sup> and with an example, given by Dunn and El Halwagi:<sup>8</sup> design of benzene containing wastewater treatment process, using liquid-liquid extraction-, and absorber units. The instructive conclusions of the results of the Pinch analysis are discussed and emphasised its importance, because the problem table preparation and calculation, to find the optimal configuration, can be carried out only, if the position of the pinch point is already known.

In the second part of the paper will be presented the chapter with title: Design of technological systems used for pollution prevention with property integration. Appendices, (1) concerned with some new type chemicals and new type technologies, and (2) mathematical statistical methods of high efficiencies, useful for the explorations and optimisation of non linear, multivariable, complex dynamic systems.



# Szén nanocsövek kémiai módosítása

GERGELY András, JAKAB Emma, MÉSZÁROS Erika, PÁSZTI Zoltán,

TÁRKÁNYI Gábor, TELEGDI Judit és KÁLMÁN Erika

Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutatóközpont, Pusztaszeri út 59-67, 1025 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

Iijima<sup>1</sup> munkája után váltak a szén nanocsövek széles körben ismertté. Többféle szén nanocső típus létezik, a falak száma szerint lehet egy (SWNT), két (DWNT) vagy többfalú (MWNT), a grafitcsík és a cső tengelye szerint pedig karosszék, cikk-cakk vagy királis. A nanocsövek funkcionálizálása következtében számos előnyös alkalmazási lehetőség válik megvalósíthatóvá<sup>2</sup>. A tulajdonságok közül említést érdemlő a nagy szakító szilárdság és kémiai ellenálló képesség (inertség), valamint kiváló elektromos és hővezető képesség. A szakító szilárdság növelésére inkább egyfalú szén nanocsöveket<sup>3</sup>, míg a vezetési tulajdonságok javítására - gazdasági megfontolásból - inkább többfalú szén nanocsöveket alkalmaznak<sup>2</sup>.

A szén nanocsövek felhasználásának alapfeltétele, hogy a szén nanocsöveket megfelelően lehessen diszpergálni a felhasználni kívánt közegben. A rossz szuszpendálhatóságnak elsősorban nem a nanocsövek hossza az oka, hanem az, hogy a csövek a gyenge szolvatálhatóság miatt kötegekbe rendeződnek. A hidrofób vagy hidrofil csoportokkal módosított szén nanocsövek diszpergálhatósága jelentősen növekszik, így biztosítva homogén eloszlást a szerkezeti anyagban, kismennyiségű alkalmazás esetén is. A kívánt homogenitású kompozit előállítására elsősorban a módosító oldalláncok helyes megválasztásán múlik.

A gyakorlati problémák megoldására is alkalmas funkcionálizációs eljárásnak tehát egyfelől kellőképpen hatékonynak kell lennie, másfelől azonban biztosítania kell a nanocsövek mechanikai vagy vezetési tulajdonságainak megőrzését. Olyan módosítási eljárást kellett találni, amely kellőképpen hatékony, de gyakorlatilag nem változtatja meg a szén nanocső vezetőképességét. Nehéz egy olyan kémiai módosítási eljárást kidolgozni, amely ezen kettősségnek képes eleget tenni.

Számos szén nanocső funkcionálizációs eljárás - irodalmi példa is arra utalnak, hogy jól diszpergálható anyagot állítsanak elő későbbi felhasználás céljára<sup>4</sup>. A legegyszerűbb lehetőség az, ha fizikailag, egyenesen vonjuk be a nanocsöveket polimerrel, pl.: polisztirolszulfonáttal vagy polivinil-pirrolidonnal<sup>5</sup>, kémiai kötés létrejötte nélkül. Ezzel a módszerrel igen jó nanocső diszpergálhatóságot, ill. oldhatóságot lehet elérni. Thionin adszorbeálódása a nanocsövek felületén<sup>6</sup> hasonlóan az előzőhöz, igen jó nanocső felhasználhatóságot eredményezett szerves oldószerben és vízben, de az adszorbens és szén nanocső között lévő erős kölcsönhatás jelentősen csökkentette a nanocső termikus stabilitását.

A szén nanocsövek konjugált kettős kötésű elektronrendszere alkalmas Diels-Alder típusú reakcióra. A ciklopentadién bár

nem elektron szegény reagens, de kémiailag rendkívül aktív és nagy sebességgel reagál konjugált elektronrendszerű vegyületekkel. Az előállított termék ugyan kis termikus stabilitású, de jelentős mennyiségben tartalmaz módosító reagenst<sup>7</sup>.

Többfalú szén nanocső módosítása alkoxi-aminból kiindulva, gyökös bontással, kovalensen kötött polisztirolal és poli-ε-kaprolaktonnal eredményesnek bizonyult és szerves oldószerben igen jól diszpergálható nanocsövet eredményezett<sup>8</sup>.

A perfluoro-azo-oktán lassú fotolízisével nyert perfluoroalkil gyökökkel funkcionálizált szén nanocső<sup>9</sup> módosítási reakció igen hatékonyan bizonyult. A kiindulási, funkcionálatlan egyfalú szén nanocső visszanyerhető inert atmoszférában történő hevítéssel. Az eljárás hátránya, hogy az oldallánc nem tartalmazhat gyökfogót, ami megakadályozhatná a szén nanocső és reaktáns reakcióját. Hasonlóan az azovegyületek bontásához, diacil-peroxidok termikus kezelésével kapott gyökökkel is sikerült eredményesen módosítani nanocsövet<sup>10</sup>.

Feltételezhető, hogy az olefinek és a konjugált elektronrendszerű szénhidrogének készséggel reagálnak aromás gyökökkel, illetve aromás diazónium gyökökkel, az egymással reagáló vegyületek kedvező pályaátfedése következtében. Az erősen feszült szerkezetű egyfalú szén nanocsöveket könnyedén lehet funkcionálizálni különféle aromás diazónium vegyületek gyökös bontásával kapott reaktánssal, melyek előállíthatók elektrokémiai redukcióval<sup>11</sup> vagy a nanocső funkcionálizáló reagens redoxi reakció eredményeként<sup>12</sup>.

Hátránya az említett módszereknek, hogy a funkcionálizációs reakciók csak a kémiailag reaktív, nagy szögfeszültséggel rendelkező egyfalú szén nanocsővel ad jó hozamot, és a reakció eredményeként kapott módosított szén nanocső többnyire elveszíti fémes vezetését. A nagy átmérőjű, ill. kevésbé feszült, többfalú nanocsövekkel a diazónium ion (gyökös) reakciók többsége általában nem eredményes.

Célunk volt egyszerű funkcionálizáló eljárás kidolgozása többfalú szén nanocsövekre, amely módosítással a nanocső diszpergálhatósága megnövekszik, és vezetőképessége nem változik. Fontosszempontra volt, hogy az eljárás környezetbarát, az előállított termék pedig termikusan elegendően stabil legyen. Az előkísérletek alapján a módosító eljárás alkalmas kisüzemi vagy ipari méretben való előállításra. A módosított nanocsövek egyik típusa közvetlenül vezető polimerrel, más típusa szerkezeti polimerrel történő elegyítést tesz lehetővé.

## 2. Kísérleti rész

A kísérleteink során használt rendezett többfalú szén nanocső jellemzői:

A-MWNT (MWNTs-10, Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd.), amelyben a szén nanocső mennyisége több mint 95 térfogatszázalék, átlagos átmérő 10nm, átlagos hossza 5-15 $\mu$ m, amorf szén tartalma kisebb, mint 2 tömegszázalék, szabad felülete (BET): 182m<sup>2</sup>/g.

A hosszú, többfalú szén nanocső: L-MWNT (L.MWNTs-1030), átlagos átmérője 10-30nm, átlagos hossza 5-15 $\mu$ m, amorf széntartalma kisebb, mint 3 tömegszázalék, megadott felület (BET): 86m<sup>2</sup>/g, lantan és szilikát katalizátor nyomokat és más szennyezés nyomokat tartalmazott kisebb mint 0,2%-ban.

A vegyszereket további tisztítás nélkül használtuk fel (szulfanilsav (Aldrich, 99%), 1-naftilamin (98%), hidrokinon (98%), nátrium-nitrit (99%), nátrium-hidroxid (99%), óleum (20%), hexán, kloroform, toluol, tetrahydrofuran, dioxán, aceton, etanol, acetonitril, dimetilformamid, szén-tetraklorid, etil-acetát (Reanal), 1-amino-2-hidroxi-4-naftalinsulfonsav (98%) (Chinoïn), ecetsav (96%) (Acidum GMK), ammónium-vas(II)-szulfát (98%), vas(II)-szulfát (98%), réz(I)-klorid (98%), ruténium(III)-klorid•3H<sub>2</sub>O (99%), alumínium-klorid (99%), nátrium- (meta)perjodát (Fluka, 99%), ez alól a szublimációval kétszer tisztított 1-naftilamin kivétel. Az oldatok és a módosított szén nanocső előállításához, tisztításához és mosásához desztillált vizet használtunk.

### 2.1. Módosított szén nanocsövek előállítása

*L-MWNT funkcionálizálása maleinsavanhidriddel (DA1) oldatban:* 65g maleinsavanhidridet (nagy feleslegben véve, biztosítva ezzel a reakcióközeget) elegyítettünk 1,5g hidrokinonnal és kevertünk el benne 0,5g szén nanocsövet. Az elegyet megolvastottuk és 130°C-on 40 órán át kevertettük.

*L-MWNT funkcionálizálása maleinsavanhidriddel (DA2) oldatban:* 15ml dioxánban oldott 1g maleinsavanhidridet elegyítettünk 0,6g alumínium-kloridot tartalmazó 15ml tetrahydrofuranal. A 80mg szén nanocsövet 20ml tetrahydrofuranban diszpergáltuk 10 perc ultrahangos rázatással, majd ezt a maleinsavanhidrides és alumíniumkloridos oldathoz adtuk. A reakcióelegyet intenzív kevertetés közben 110°C-ra fűtöttük és 48 órán át refluxáltuk.

*L-MWNT funkcionálizálása fumaril-kloriddal (DA3) oldatban:* 0,1ml fumaril-kloridot és 0,6g alumíniumkloridot oldottunk 25ml tetrahydrofuranban. 80mg szén nanocsövet diszpergáltunk 25ml dioxánban 10 perc ultrahangozással, majd ezt egyesítettük a fumaril klorid és alumínium klorid oldatával. A szuszpenziót 110°C-ra melegítettük és 48 órán keresztül refluxáltuk. A reakció végeztével 1ml glicerint adtunk a reakció elegyhez, melyet még 2 órán át kevertettünk.

A Diels-Alder típusú módosítás után, a módosított szén nanocső preparátumokat aceton és etil-acetát elegyével

ötször, végül hexánnal alaposan mostuk, szűrtük és szárítottuk.

*A-MWNT funkcionálizálása benzol-szulfonsavval (SM1):* 0,1g szén nanocsövet 10 perc ultrahangos rázatással 40ml tömény ecetsavban diszpergáltunk. Az előzőleg elkészített 10g szulfanilsav tömény, 30ml vizes oldatát a nanocsöves szuszpenzióhoz adtuk. Az elegyet 0°C-ra hűtöttük, majd 1 óra kevertetés után az 5g nátrium-nitrit 10ml oldatát a reakcióelegyhez adtuk. A szuszpenzió 1 óra kevertetése után a diazónium só 14g ammónium-vas(II)-szulfát 10ml jeges-vizes kásával bontottuk el<sup>13</sup>.

*A-MWNT funkcionálizálása  $\beta$ -naftolszulfonsavval (SM2):* 0,1g szén nanocsövet 10 perc ultrahangos rázatással 40ml tömény ecetsavban diszpergáltunk. 13g  $\alpha$ -amino- $\beta$ -naftolszulfonsav tömény, 30ml vizes oldatát a nanocsöves szuszpenzióhoz adtuk. Az elegyet 0°C-ra hűtöttük és egy órán át kevertettük, majd az 5g nátrium-nitrit 10ml oldatát a reakcióelegyhez adtuk. A szuszpenzió 1 óra kevertetése után a diazónium só 10g vas(II) szulfáttal bontottuk el.

*A-MWNT funkcionálizálása naftilaminnal (SM3):* 4g  $\alpha$ -naftilamint oldottunk 60ml tömény ecetsav és 10ml víz elegyében, majd ehhez adtuk a 0,2g szén nanocsövet tartalmazó 20ml ecetsavas szuszpenziót, amelyet 10 percig ultrahangos rázatással diszpergáltunk. Az  $\alpha$ -naftilamin oldatát elegyítettük a nanocsöves szuszpenzióval, majd a reakcióelegyet még félóráig, hűtés közben kevertettük. A diazotálást 0°C-on végeztük, 2g nátrium-nitrit 10ml vizes oldatával. Egy órás kevertetés után 9g vas(II)-szulfát 10ml jeges-vizes elegyét adtuk a reakcióelegyhez, melyet még további egy órán át kevertettünk. A módosított nanocsövet szűrtük, ecetsavval, acetonnal és etanollal tisztítottuk, végül hexánnal szárítottuk. A módosított nanocsövet óleummal (20%, 15ml) elegyítettük és 150°C-on refluxáltuk, 8 órán át. A nagyon finom szén nanocső, tömény savas szuszpenziót jégre öntöttük, semlegesítettük, dialízissal tisztítottuk, végül bepároltuk.

*A-MWNT katalitikus oxidációja (OX):* 0,1g szén nanocsövet diszpergáltunk 10ml szén-tetraklorid, 10ml acetonitril, 10ml víz és 10ml ecetsav elegyében 10 perc ultrahangos rázatással, majd intenzív kevertetéssel. 1g nátrium-(meta)perjodát és 20mg ruténium(III)-kloridot oldottunk a reakcióelegyben, szobahőmérsékleten és kevertettük három órán át.

A Sandmeyer funkcionálizálás után a módosított nanocsövet vízzel, acetonnal és ennek elegyével tisztítottuk. A katalitikus oxidáció során kapott anyagot acetonnal és vízzel mostuk, öt lépésben. A módosított szén nanocsövek szűrésére és tisztítására, hidrofil (poliamid, 0,20 $\mu$ m pórusátmérő) és hidrofób membránt (politetrafluoroetilén, 0,22 $\mu$ m pórusátmérő, Millipore), dialízishez MF Millipore membránt (0,025 $\mu$ m) használtunk. A módosított és tisztított szén nanocsöveket 120°C-on, vákuumban szárítottuk.

Két mintát készítettünk oldatfázisú NMR vizsgálatra. Az első minta kémiailag módosított szén nanocső volt, amit nem tisztítottunk meg az adszorptív szennyezőktől, bomlástermékektől. A második minta az előzőekben ismertetett eljárással előállított és megfelelően tisztított, kémiailag módosított szén nanocső volt.

## 2.2. Kísérleti módszerek és értékelés

**Diszpergálhatóság:** Minden mérésorozat elején megvizsgáltuk a módosított szén nanocsövek diszpergálhatóságát kilenc, különböző polaritású oldószerben. A diszperziók előállításához 1mg szén nanocsövet ultrahangoztunk 3ml oldószerben, szobahőmérsékleten. A diszperziók értékelését két hét után végeztük el, ahogy a szuszpenziók állagáról felvételeket készítettünk. Ezzel a módszerrel a szén nanocső polaritásának és diszpergálhatóságának változását lehetett kvalitatív felbecsülni.

**Termogravimetria/tömegspektrometria (TG/MS):** A termoanalízis méréseket egy Perkin-Elmer TGS-2 termomérleg segítségével végeztük, mely egy Hiden HAL quadrupol tömegspektrométerrel volt kapcsolva a bomlástermékek azonosítása érdekében.

A méréseket argon atmoszférában végeztük. Minden mérés során, a vivőgáz áramlási sebessége 140ml min<sup>-1</sup> volt. A mérések megkezdése előtt a berendezés tisztítását 45 percen át tartó vivőgáz átfuvatással biztosítottuk. Az átlagos minta bemérési tömeg 3 mg volt.

A mintákat platina mintatartókon fűtöttük 20°C-tól egészen 900°C-ig, 20°C min<sup>-1</sup> felfűtési sebességgel. A termikus bomlás során keletkezett kistömegű, illékony komponenseket a tömegspektrométerbe vezettük egy fűtött kapillárison keresztül. A berendezéssel csak a kistömegű molekulák azonosítása lehetséges nagy biztonsággal. A tömegspektrométer elektronütközéses ionforrással működött, névlegesen 70eV kinetikus energiájú ionizáló elektronnyalábbal. Az egyes ionintenzitások az <sup>38</sup>Ar izotóp vivőgáz jelére lettek normálva.

**XPS:** A röntgen fotoelektronspektroszkópiás mérésekre acetonos szén nanocső szuszpenziókat üveglapok felületére cseppentettük fel és szárítottuk meg. A méréseket egy OMICRON Nanotechnology GmbH (Germany) típusú elektronspektrométerrel végeztük.

A fotóelektronokat AlK $\alpha$  sugárzással (1486,6eV) gerjesztettük, a spektrumokat a műszer FAT (Fixed Analyser Transmission) üzemmódjában vettük fel. Az áttekintő spektrumokat 50eV, a nanocsövekhez rendelhető csúcsokat 30eV transzmissziós energiával vettük fel, ami kielégítő érzékenységet biztosított 1eV-nál jobb energiafelbontás mellett.

A spektrumokat Shirley vagy lineáris háttér levonását követően Gauss-Lorentz összeg csúcsokkal illesztettük. Az üveghordozón fellépő töltődés miatt szükséges volt a kötési energia skála kalibrálása, amelynek során a kötési energiákat a szén 1s spektrum fő komponenséhez (284,6eV, a grafit<sup>14</sup> és a többfalú nanocsövek<sup>15</sup> C 1s elektronjainak tipikus kötési energiája) viszonyítva határoztuk meg.

**NMR:** Az NMR méréseket 25°C-on végeztük, egy 400 MHz (<sup>1</sup>H) Varian INOVA spektrométerrel, amely Varian 5mm <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F/{<sup>15</sup>N-<sup>31</sup>P} Z-gradiens indirekt detektálású szondával volt felszerelve. <sup>1</sup>H kémiai eltolódásának mérésére nátrium 3-(trimetil-szilil)-propionát-2,2,3,3-d<sub>4</sub> (TSP)

referenciát használtuk. 20mg mintát állítottunk elő az NMR mérési sorozathoz, 1ml 5w/w% NaHCO<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O oldatban ultrahangozva.

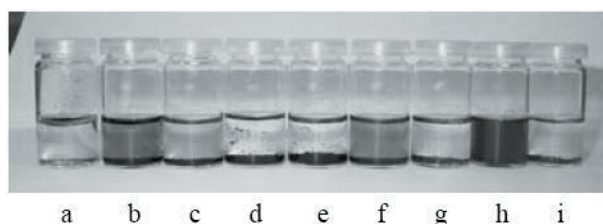
A szuszpenziókat Rotilabo®-Spritzenfilter típusú, 0,45 $\mu$ m pórusátmérőjű, politetrafluoroetilén membránal szűrtük (Carl Roth GmbH®). Oldószerként 99,5atom% deuterált vizet (Merck GmbH) használtunk.

A vízelnyomáshoz a DPGSE Hwang, Shaka<sup>16,17</sup> eljárást alkalmaztuk, 32000 pontot gyűjtve, 2 másodperc ismétlési idő alatt. 10 másodperc második (ismétlési) időt használtunk a vak minta mérésekor.

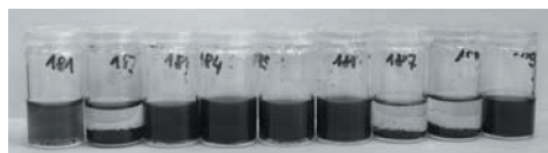
## 3. Kísérleti eredmények

### 3.1. Diszperziós vizsgálatok

Ezzel a vizsgálattal lehetővé válik a módosítási reakció által bekövetkezett szén nanocső diszpergálhatóság, szolvatálhatóság ill. polaritás változás nyomon követése különböző oldószerekben, azaz a módosítási reakció hatékonyságának ellenőrzése.



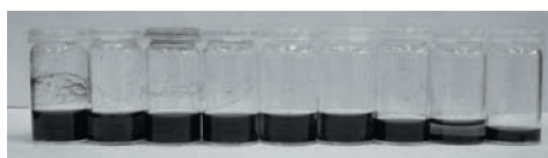
**1. Ábra.** A módosítatlan szén nanocsövek szuszpenziói különböző oldószerekben [víz (a), dimetil-formamid (b), etanol (c), acetone (d), dioxán (e), tetrahidrofuran (f), toluol (g), kloroform (h), hexán (i)].



**A)** a g b c d e f h i



**B)** a b c d e f g h i



**C)** a b c d e f g h i

**2. Ábra.** A Diels-Alder cikloaddíció szerint olvadékban és oldatfázisban maleinsavanhidriddel módosított szén nanocsövek (**A:** DA1-L-MWNT; **B:** DA2-L-MWNT), és az oldatfázisban fumársav-kloriddal módosított szén nanocsövek (**C:** DA3-L-MWNT) szuszpenziói, különböző oldószerekben [víz (a), dimetil-formamid (b), etanol (c), acetone (d), dioxán (e), tetrahidrofuran (f), toluol (g), kloroform (h), hexán (i)].

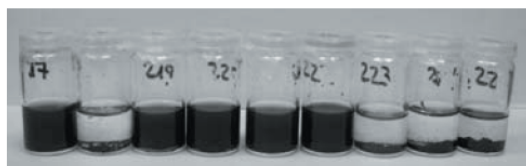


Ahogy azaz 1. ábrán látható, a módosítatlan szén nanocső csak kloroformban, tetrahidrofuránban és dimetilformamidban diszpergálódott egészen kis mértékben.

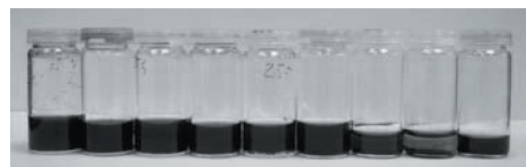
A szén nanocsövek maleinsavanhidriddel történő módosítása után a szén nanocsövek diszpergálhatósága jelentősen javult, ahogy az a 2. ábrán látható. Az oldatfázisú módosítási reakció (2.A ábra) jól diszpergálható anyagot eredményezett elsősorban a poláris oldószerekben, mint a dimetil-formamidban, etanolban, acetoneban, dioxánban és tetrahidrofuránban.

Az oldatfázisban módosított szén nanocső jobb diszpergálhatóságot mutatott (2.B), mint az oldadék fázisban funkcionizált változat (2.A).

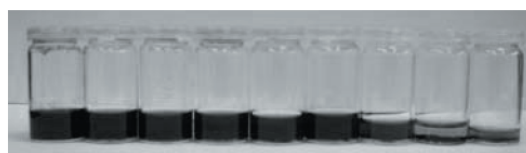
A glicerín észter fumársav dikloriddal addicionáltatott nanocső diszpergálhatósága (2.C ábra) nagyjából megegyezett a maleinsavanhidriddel módosított mintával vagyis a minta vízben, kloroformban és hexánban csak duzzadt, de a többi oldószerben finom szuszpenziót lehetett vele előállítani.



A) a g b c d e f h i



B) a b c d e f g h i



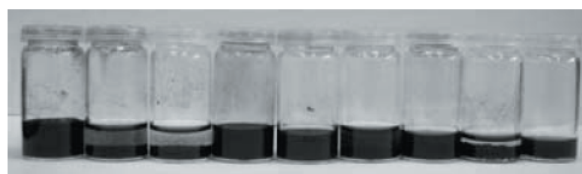
C) a b c d e f g h i

**3. Ábra.** A Sandmeyer reakció szerint benzol-szulfonsavval (A: *SM1-A-MWNT*),  $\beta$ -naftolszulfonsavval (B: *SM2-A-MWNT*), és a naftalinszulfonsavval (C: *SM3-A-MWNT*) módosított szén nanocső szuszpenziói, különböző oldószerekben [víz (a), dimetil-formamid (b), etanol (c), acetone (d), dioxán (e), tetrahidrofurán (f), toluol (g), kloroform (h), hexán (i)].

A poláris csoportot tartalmazó, benzol-szulfonsavas oldalánccal módosított többfalú szén nanocsövek diszpergálhatósága igen jó poláris oldószerekben (víz, dimetil-formamid, etanol és acetone, 3.A, B ábra). Az arilszulfosavas funkcionizálás egyértelműen javította a nanocsövek diszpergálhatóságát poláris és apoláris közegben egyaránt.

A naftolszulfonsavval módosított nanocső a legtöbb oldószerben kiválóan diszpergálódott (3.B ábra), csak a nagyon apoláris oldószerek kivételével (kloroform, hexán) kevésbé. A naftolszulfonsav módosító csoporttal kapsolt nanocső toluolban diszpergálva jobb eredményt adott, mint

a benzol-szulfonsavval funkcionizált nanocső, ami a megnövekedett apoláris, aromás karakterrel magyarázható. Abban az esetben, ha a naftalin gyűrű több szulfonsavat is tartalmaz, a poláris fokozottabb jellege miatt, a nanocsövet minden poláris oldószerben kiválóan lehet szuszpendálni. Az apoláris oldószerekben viszont gyengén szuszpendálható a nanocső (3.C ábra).



a b c d e f g h i

**4. Ábra.** A katalitikus oxidációval módosított szén nanocső (*OX-AMWNT*) szuszpenziói különböző oldószerekben [víz (a), dimetil-formamid (b), etanol (c), acetone (d), dioxán (e), tetrahidrofurán (f), toluol (g), kloroform (h), hexán (i)].

A szén nanocső katalitikus oxidációja az anyag drasztikus polaritás növekedését eredményezte, finom eloszlású szuszpenziót adva vízben, acetoneban, dioxánban, tetrahidrofuránban és toluolban (4. ábra). A szuszpenziók stabilak voltak, csak kis mennyiségű nanocső ülepedett ki két hét után. A szén nanocső polaritásában bekövetkezett változást jelezte az, hogy a reakció kezdetén a nanocsövek az apoláris (szerves) fázisban helyezkedtek el, de a reakció végére a poláris (vizes) fázisba mentek át.

A szilárd nanocső minták vezetőképesség mérése üvegre párologtatott arany fésűelektródok között történt.

#### 1. Táblázat

Minta	Mért ellenállás (ohm)	Geometriai tényező (1/cm)	Vezetés (S/cm)
L-MWNT	35-200	23	0,7-0,12
A-MWNT	32-150	22	0,7-0,15
DA1	70-180	9	0,13-0,05
DA2	33-47	11	0,37-0,23
DA3	54-270	12	0,22-0,04
OX	53-137	20	0,37-0,15
SM1	27-270	14	0,52-0,05
SM2	23-76	19	0,83-0,25
SM3	25-31	17	0,68-0,55

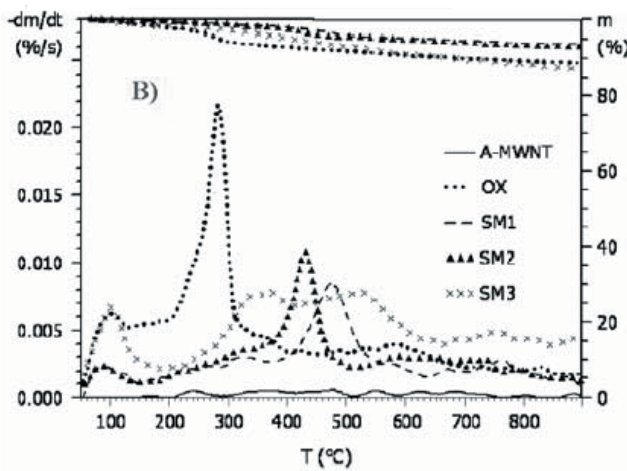
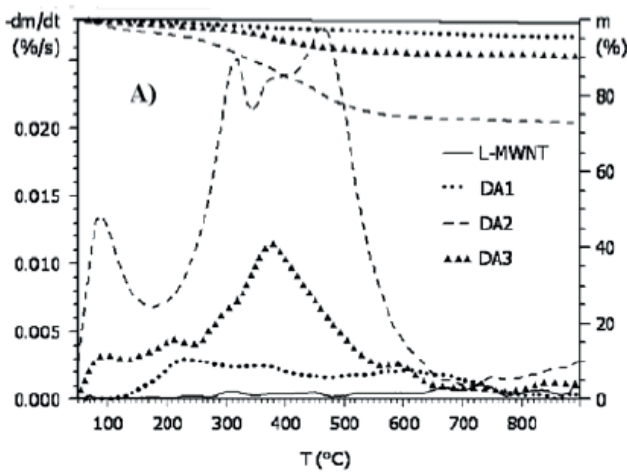
Ahogy az első táblázatban bemutatott - mért és számított értékek - tanúsága szerint a mérési eljárás hibahatárain túl, a kémiai funkcionizálás mérhetően nem változtatta meg a nanocső vezetőképességét.

#### 3.2. TG/MS vizsgálatok

A módosítatlan és a módosított szén nanocsövet TG/MS módszerrel megvizsgáltuk, mivel ez a módszer lehetővé teszi a vizsgált anyag összetételének és stabilitásának tanulmányozását, és a módosító csoport azonosítását úgy, hogy közben behatárolható a vizsgált minta termikus stabilitása és bomlási sebessége a hőmérséklet függvényében<sup>18</sup>.

A minták felfűtésekor keletkező illékony komponenseket, illetve bomlástermékeket tömegspektrométerrel azonosítottuk.





5. Ábra. A módosítatlan és módosított szén nanocsövek termogravimetriai és derivált termogravimetriai mérési eredményeinek (A: L-MWNT, DA1-L-MWNT, DA2-L-MWNT, DA3-L-MWNT, B: A-MWNT, OX-A-MWNT, SM1-A-MWNT, SM2-A-MWNT, SM3-A-MWNT minták) összehasonlítása.

Az 5.A, B ábra a rendezetlen (L-) és a rendezett szerkezetű (A-) módosítatlan és a módosított szén nanocsövek termikus bontási görbéit mutatja. Az eredeti, módosítatlan szén nanocső tömegváltozása elhanyagolható volt (kevesebb, mint 2 tömegszázalék) az 120–900°C hőmérséklet tartományban.

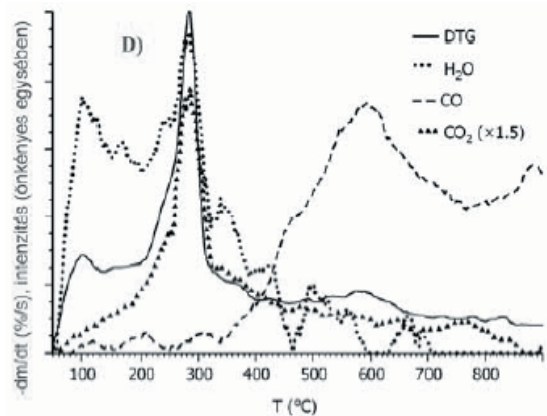
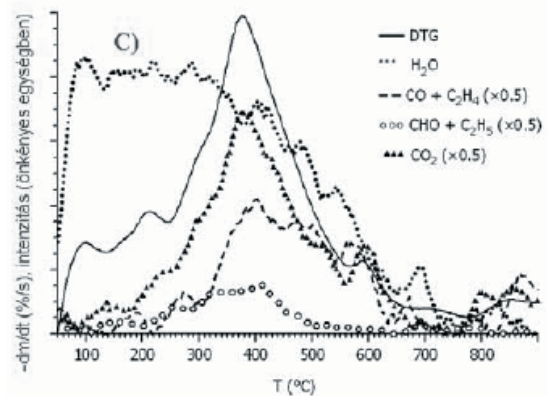
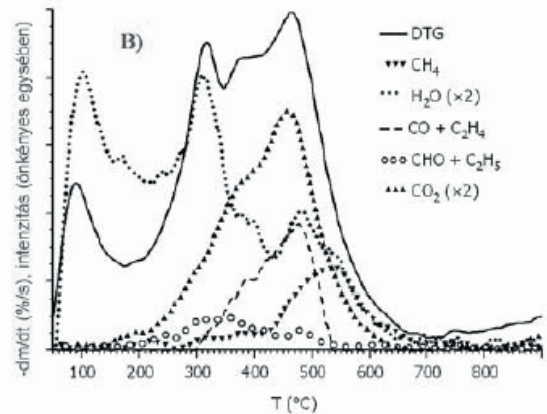
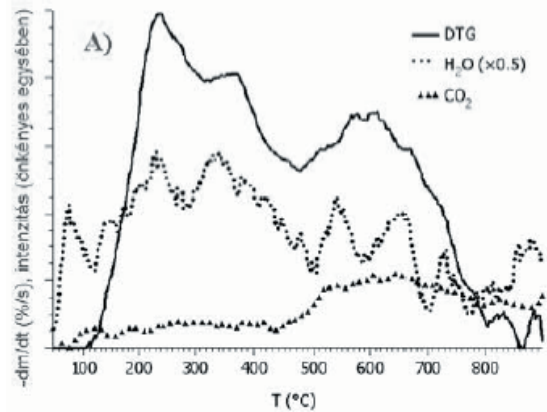
A módosított szén nanocsövek teljes tömegváltozása ellenben ennél jóval nagyobb a felfűtés közben, amely a nanocsövek felületéről eltávolítható molekula részekhez rendelhető. A minták bomlási görbéi jelentős különbséget mutatnak.

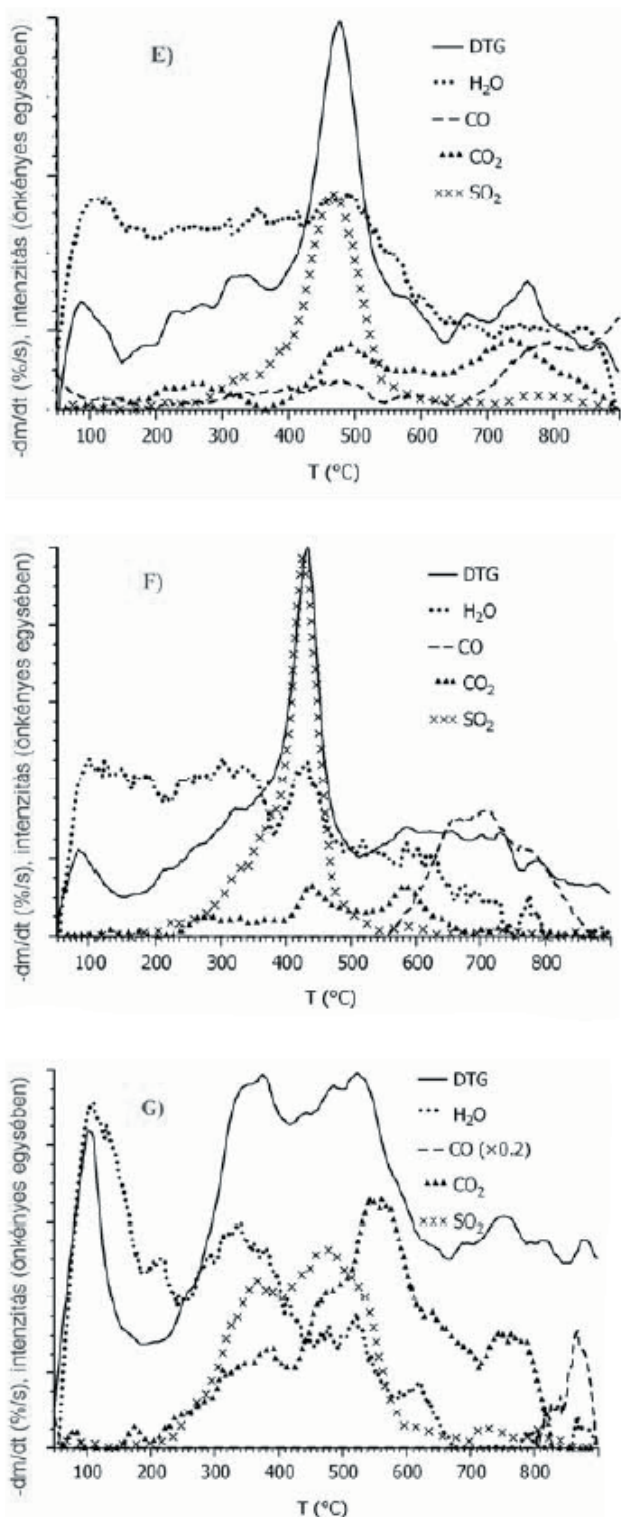
Az olvadákfázisban maleinsavanhididdel cikloaddíciós reakcióval módosított szén nanocső adta a legkisebb tömegváltozást (5.A ábra, DA1), körülbelül 5%-ot, míg a homogén katalizátorral (alumínium-klorid) oldatfázisú reakcióval módosított nanocső viszont a legnagyobb (6.B, DA2) tömegcsökkenést mutatta.

Az elemzett minták derivált termogravimetriás (DTG) görbéi teljesen más képet mutatnak a megváltozott anyagi tulajdonságok miatt, ami a kémiai módosítás típusára és jellegére vezethető vissza.

Ezek között megtalálható gyors bomlási karakterisztikát mutató (6.D ábra; OX, E; SM2, F; SM3), lassú és nagy

hőmérsékletig tartó (5.A; DA1) és több, gyors bomlási reakció eredőjeként széles, kiterjedt DTG görbét mutató bomlási reakció (6.B; DA2, C; DA3, G; SM3).





6. Ábra. A minták termikus bontás eredményeként kapott illékony (derivált) termoanalitikai tömeg grafikonjai.

Azért hogy jobban észrevehető legyen a különbség a többféle módon módosított nanocső minták között, az illékony bomlástermékek termogravimetriás és tömegspektrometriás görbéit mutatjuk be a 6.A–G ábrán. A cikloaddícióval oldatfázisban módosított minta (DA1) bomlása széles hőmérséklet tartományban megy végbe. A fő bomlástermék a víz és a szén-dioxid 450°C-nál (6.A ábra). A minta 200°C-ig elveszíti adszorbeált víz tartalmát, e felett már kémiailag

kötött vízvesztésről van szó, amely minden bizonnyal a kovalensen kapcsolt vegyület karboxil csoportjától származik. A dehidratálódás ill. savanhidrid képződése után, elegendően nagy hőmérsékleten a dekarboxileződés is lejátszódik. Telített karbonsavaktól talán szokatlanul is nagy hőmérsékletű a bomlási tartomány, nagy termikus stabilitásra enged következtetni (DA1).

A DA1 minta többlépcsős bomlási mechanizmusa (dehidratálódás, majd dekarboxileződés 300, 400 és 530°C), arra enged következtetni, hogy a keletkezett termék kémiailag nem egységes (nem csak Diels-Alder addukt keletkezett a folyamat során). A DA1 és a DA2 minta összehasonlításából egyértelműen kiderül, hogy a nagy hőmérsékleten keletkező bomlástermék (a DA2 minta esetén 380–480°C körül, 400 és 530°C a DA1 esetén), a fő reakció termék, cikloadduktum bomlásával van összefüggésben. A DA1 minta esetén tapasztalt dekarboxileződés (260–300°C) és bomlás valószínűleg más típusú, acil-addíció jellegű reakció következményeként létrejött adduktum bomlása lehet, amely közelítőleg egyezik a katalitikusan oxidált (6.D ábra, OX), a direkt karboxilezett<sup>8</sup> és peroxo-trifluorocetsavval<sup>9</sup> módosított szén nanocsövek bomlására. Ebből következik, hogy az olvadákfázisú, nagy hőmérsékletű funkcionálizálási reakció szelektivitása (katalizátor nélkül) nem kielégítő. Az oldatfázisban módosított szén nanocső (6.B ábra, DA2) bomlási karakterisztikája, mely egységesebb és intenzívebb, szinte teljesen eltér az olvadékból módosított nanocső bomlási jellegétől (DA1). Jól több illékony termék szabadul fel, bár a fejlődő bomlástermékek mindkét esetben ugyanazok (víz és szén-dioxid).

A derivált termoanalitikai görbe első csúcsa 100°C-on a fizikailag kötött, adszorptív víz eltávolításával magyarázható. Három döntő fontosságú csúcs uralja a termogravimetriai görbét, amelyek egyike 220–470°C hőmérséklet tartományban egy elnyújtott, de jellegzetes bomlási görbeként jelzi a víz eltávozását a mintából. A telítetlen sav addíciójából származó karboxil vagy anhidrid csoport bomlása (dekarboxileződés, 350–470°C) adja a 6.B ábrán látható szén-dioxid görbét, jó egyezést mutatva a 450°C-nál a fejlődő szén-monoxiddal (ami ugyancsak jellemző ebben az esetben, de nem egyeztethető össze közvetlenül a DA1 cikloaddíciós preparátum bomlási viselkedésével).

Mindkét esetben a dekarboxileződést dehidratálódás előzi meg. A mintából fejlődő a három fő bomlástermékén kívül egyéb alkotók is detektálhatók voltak, pl. aldehid és alifás fragmens ionok. Az aldehid és alkil molekula fragmensek valószínűleg a telített módosító vegyület bomlásából ill. a szennyezésként visszamaradt és jelenlevő adszorptív szennyezőkből eredhetnek. Érdekes azonban, hogy a különböző módszer (elvileg azonos módosítás) mennyire más tulajdonságú terméket eredményez, hiszen az olvadék és oldatfázisú cikloaddíciós minta termikus bontási görbéje karakterisztikusan eltér egymástól.

Az oldatban addicionáltatott fumsav-klorid glicerin észtere (6.C ábra, DA3), minta termikus bomlása a maleinsavanhidrid cikloadduktumhoz nagyon hasonló (DA2, 6.C), de jellemzően kisebb termikus stabilitású minta.



A bomlási görbe legfontosabb része az intenzív szén-dioxid jel 400°C körüli, amely alig kisebb, mint fele intenzitással volt mérhető 500°C-on (gyakorlatilag megegyezik az oldatfázisban előállított maleinsavanhidrid cikloadduktum bomlásával, 480°C körül). A keletkező összes szén-dioxid minden bizonnyal a telített sav karboxil csoportjának bomlásából származik. Az izzítás során megjelenő illetve megnövekedett mennyiségű etil, aldehid csoportok és szénmonoxid nyilván a glicerin bomlásának eredményeként volt detektálható. Az érdekes az, hogy DA2 minta termikus bomlása során is felfedezhetők ezek a fragmensek – kis intenzitással, pedig ez a minta nem lett észterezve.

Tapasztalatunk szerint a funkcionizáló reagens polimerizációja, mint mellékreakció, inkább a maleinsavanhidrides olvadásfázisú reakció esetén volt tapasztalható, de a keletkezett polimert viszonylag könnyedén el lehetett távolítani a terméktől kevert oldószeres tisztítással, pár lépésben.

Az hogy a kísérletekhez alkalmazott nanocső nem fizikai módosításon esett át az is alátámasztja, hogy a DA1 és DA2 minta előállítására alkalmazott reakciót megpróbáltuk az AMWNT funkcionizálására felhasználni, de kémiai reakciót nem tapasztaltunk.

Ha polimerizációról lett volna szó, akkor ugyanazt az eredményt kellett volna kapjuk az A- többfalú szén nanocsővel. Az a tény viszont, hogy a rendezett többfalú szén nanocsővel ilyen reakciót nem tudunk kivitelezni azt is jelenti, hogy a hibahelyektől mentes, kis szögfeszültségű, kompakt szerkezetű nanocsöveket cikloaddícióval nem lehet eredményesen funkcionizálni. Ugyanakkor az is biztosra vehető, hogy a rendezetlen nanocsövek esetében a cső végeken és hibahelyeken mehetett végbe a cikloaddíciós reakció zöme (DA1). Ezt látszik alátámasztani az a tény is, hogy az olvadék fázisban módosított nanocső fajlagosan nagyon kevés módosító csoportot tartalmaz. Ezzel ellentétben ez már nem mondható el az alumínium-kloriddal katalizált reakció termékeire (DA2 és DA3), amely sokkal több funkcionizáló csoportot tartalmazott (TG a cikloaddíciós reakció zöme (DA1). Ez az eredmény jól egyezik a korábbiak során elméleti számításokkal és gyakorlati tapasztalatokkal<sup>19-23</sup>, mely arról számol be, hogy a nagy átmérőjű, kis szögfeszültségű és hibahelyektől mentes (rendezett) többfalú nanocső felületén a cikloaddíció termikusan nem kedvezményezett.

Az előbbieken ismertetett vegyületeken kívül a tetracianoetilént és N-fenil-maleimidet is megkíséreltük a rendezetlen szén nanocsővel cikloaddíciós reakcióba hozni, de a reakciók sikertelenek voltak.

A Lewis-savval katalizált oldatfázisú reakciók esetében (DA2 és DA3) gyakorlatilag kizárt, Friedel-Crafts típusú reakció (mint fő reakció) lejátszódása, az általunk alkalmazott fizikai-kémiai paraméterek mellett. Ennek alátámasztására végeztünk kísérleteket ftálsavanhidriddel és ftálsav-kloriddal, alumínium-klorid homogén katalizátor jelenlétében, de semmilyen változás sem volt tapasztalható a kiindulási szén nanocsőhöz képest.

A Diels-Alder [4+2] cikloaddíciós reakciót sikerrel vittek végbe reaktív mikrohullámú gerjesztéssel, egyfalú szén nanocsövekkel o-kinodimetán<sup>24</sup> (reaktív dién), mely reakció első lépésben oxidáció és észterezés, hogy a kísérlethez felhasznált egyfalú nanocsövet megfelelően oldatba lehessen vinni. Egy másik eljárás szerint az egyfalú nanocsöveket első lépésben fluorozták, majd, mint 'elektronhiányos' reagens, egy elektrondús (mint aktivált monoén), és 2,3-dimetil-1,3-butadién, antracén és 2-trimetilsziloxil-1,3-butadién, mint elektrondús dién<sup>25</sup>. Az egyfalú nanocsövek feszültebb szerkezete és az előnyösebb szterikus feltételek miatt, ezek a funkcionizálási reakciók sikeresek voltak, de egyetlen TG vagy DTG ábrát sem mutattak be a módosítás eredményét alátámasztandó, és a termék termikus stabilitását bizonyítandó. A reaktív ciklopentadiént ugyancsak hatékonyan lehetett addicionáltatni a kisebb reaktivitású, többfalú nanocsőre<sup>7</sup>, de a termék termikus stabilitása nem volt kielégítő.

Mindezen tapasztalatokat összegezve, úgy véljük, hogy az előzőekben említett reakciók esetében, döntően Diels-Alder (faciális) [4+2] cikloaddíció ment végbe, ahol az elektrofil reaktáns a monoén és az elektrondús dién a szén nanocső.

Elképzelhető, hogy az oldatfázisú reakció során a cikloaddíció reakción kívül más folyamatok is lejátszódhattak, mint pl.: polimerizáció, nem Diels-Alder típusú addíció, minek eredményeként csak hasonló de nem azonos tulajdonságú termék nyerhető. A kötődésbeli eltérések, és egyéb különbségek a reakció végbemenetelében természetesen nem mutathatók ki az általunk alkalmazott módszerekkel (különböző diszperzió készítésekor, termikus stabilitás mérésekor, stb.). Csak a bomlási jelleg eltérése tapasztalható, ami arra enged következtetni, hogy van eltérés az olvadék és oldatfázisú reakciók (mechanizmusa) között.

Mindazonáltal a TG/MS eredményekből arra következtethettük, hogy az oldatfázisban funkcionizált nanocső egységesebb bomlási jelleget mutat, mint az olvadék fázisú minta.

A katalitikusan oxidált szén nanocső (OX) bontási görbéjének deriváltja egyetlen rendkívül karakteres bomlási csúcst mutat 280°C-nál, miután már minden adszorbeált vizet elveszített a minta 200°C-ig (6.D Ábra). A DTG görbét uraló csúcst, ami egyértelműen szén-dioxidtól ered, tökéletesen korrelál a vízzel (ami csaknem ugyanott jelenik meg), de figyelembe kell venni, hogy 240°C-nál a kémiailag kötött víz nagyon kis mértékben előzi meg a karbonsavak szén-dioxid megjelenésével járó bomlását. A 300°C körüli dekarboxileződési folyamat minden cikloaddíciós reakció eredményeként kapott minta, 300°C körüli bomlásával mutat hasonlóságot. Minden bizonnyal a Diels-Alder reakciókkal párhuzamosan végbemenő mellékreakciók eredményeként képződő acil-addukt típusú termék<sup>9</sup>.

Az addicionáltatott mintáknál általában a víz kisebb hőmérsékleten jelent meg, mint a széndioxid. Itt úgy tűnik, ha a szén nanocső felületi oxidált szén atomja bomlik, akkor ez kevésbé hajlandó egymástól jól elkülöníthető dehidratálódási

és dekarboxileződési szakaszokban degradálódni. 340°C felett már a szén-monoxid fejlődése vált uralkodóvá, mely minden bizonnyal a felületen található karbonil csoportok bomlásából származik. Megállapítható, hogy a közvetlenül oxidált szén nanocső termikus stabilitása általában kisebb (OX), mint a nanocső felületére addíciónáltatott, telített savaké (DA1, DA2, DA3).

A 6.E ábra a benzol-szulfonsavval módosított szén nanocső (SM1) termoanalitikai görbét ábrázolja. A minta körülbelül 150-200°C-ig elveszíti adszorbeált víz tartalmát, és ezután következik a kémiai kötött komponensek megjelenése. Egyetlen bomlási csúcs uralja a termoanalitikai ábrát 470°C-nál, ami a nyilvánvalóan az aromás szulfonsav bomlásából származó kén-dioxidhoz rendelhető. A kéndioxid csúcsa jól korrelál a kismennyiségben keletkező szén-dioxiddal (szén-monoxiddal) és vízzel, melyek ugyancsak a szulfonsav bomlásából származó hidroxil gyök, ill. a kén-dioxid termikus bomlásából eredő kénmonoxidok - szuboxidok - oxigén további reakciójának termékei (szénnel vagy hidrogénnel reagálva). Ugyanakkor az mindenképpen megjegyzendő, hogy sem benzol, sem pedig ciklopentadién vagy más aromás vegyületet nem lehetett detektálni a teljes felfűtési tartományban. Ez pedig azt jelenti, hogy az aromás vegyület, amely közvetlen aromás-aromás kémiai kötést létesített egy többfalú szén nanocső felületén található szén atommal, az nem távolítható el inert atmoszférában történő hevítéssel (vagy beépül a nanocső legkülső, hajlott síkjába a bomlás során).

Az addíciónáltatott mintáknál általában a víz kisebb hőmérsékleten jelent meg, mint a széndioxid. Itt úgy tűnik, ha a szén nanocső felületi oxidált szén atomja bomlik, akkor ez kevésbé hajlandó egymástól jól elkülöníthető dehidratálódási és dekarboxileződési szakaszokban degradálódni. 340°C felett már a szén-monoxid fejlődése vált uralkodóvá, mely minden bizonnyal a felületen található karbonil csoportok bomlásából származik. Megállapítható, hogy a közvetlenül oxidált szén nanocső termikus stabilitása általában kisebb (OX), mint a nanocső felületére addíciónáltatott, telített savaké (DA1, DA2, DA3).

A 6.F ábra a naftolszulfonsavval (SM2) módosított szén nanocső TG/MS görbét mutatja be. A bomlási görbe lefutása nagyon hasonló a benzolszulfonsavval módosított szén nanocső (6.E ábra, SM1) görbéjének lefutására. Az első lépés itt is a fizikailag kötött víz eltávolítása 150-200°C-ig. A 300°C körül tapasztalható szén-dioxid jel intenzitásának növekedése valószínűleg a naftalin hidroxil funkció csoportjának termikus bomlása miatt volt észlelhető, amit a benzol-szulfonsavas minta bontásakor nem észleltünk. A legfontosabb és legjelentősebb a kén-dioxid fejlődésével járó bomlás 410°C-on következik be, amely a naftalin szulfonsav módosító csoport szulfonsav bomlásának eredménye. A kén-dioxid jele ismét jól korrelál a vízzel és szén-dioxiddal, nyilván a keletkezett hidroxil-gyök hidrogént

leszakítva magának vízként, vagy szénnel reakcióba lépve széndioxidként távozik.

Minden minta közül talán a szulfonált naftalinnal módosított szén nanocső (6.G ábra, SM3) termikus bontási görbéje a legérdekesebb. A bontási görbe lefutása ugyanis karakterisztikusan eltér az SM1 és SM2 görbe jellegétől. Az ábrán jól nyomon követhető a minta 200°C-ig történő száradása. A kémiai bomlás 270-290°C-tól válik intenzívvé a kén-dioxid és szén-dioxid megjelenésével. A két fő bomlási termékkel jól korrelál a víz képződése. Amiben eltér a karakterisztikája ennek görbének az az, hogy nem egyetlen csúcsot találunk benne, hanem több csúcsot egymás mellett. A magyarázat minden bizonnyal az, hogy a többszörösen szulfonált aromás naftalin származékok termikusan kevésbé stabilak, ezért az első lépésben kisebb hőmérsékleten bomlanak (nem 480 vagy 420°C-on hanem csak 370°C-on). Az időközben bomlott, kevésbé elektronszegény naftalin gyűrű (mivel kevesebb szulfonsavat tartalmaz) már termikusan stabilabb, mint az egyszerűen szulfonált naftalin (SM2, 6.F ábra) amelynél a bomlás befejeződött 430°C-ig, de a többszörösen szulfonált minta 550°C-ig mutatott szulfonsav bomlást, ill. kén-dioxid fejlődést. Ugyanakkor a mintában jóval nagyobb a kémiai kötött oxigén mennyisége (az XPS vizsgálati módszerrel egybehangzóan, ami a minta előállítás oxidatív jellegére vezethető vissza), amely szén-dioxidként távozik a vizsgált anyagból. A diszperziós kísérletek alapján kijelenthető, hogy ez a minta volt a leghidrofilebb, az összes közül. A bontási görbén a legnagyobb mennyiségű poláris csoporttal közvetlenül összefüggő bomlástermék volt mérhető.

A 6.F ábra a naftolszulfonsavval (SM2) módosított szén nanocső TG/MS görbét mutatja be.

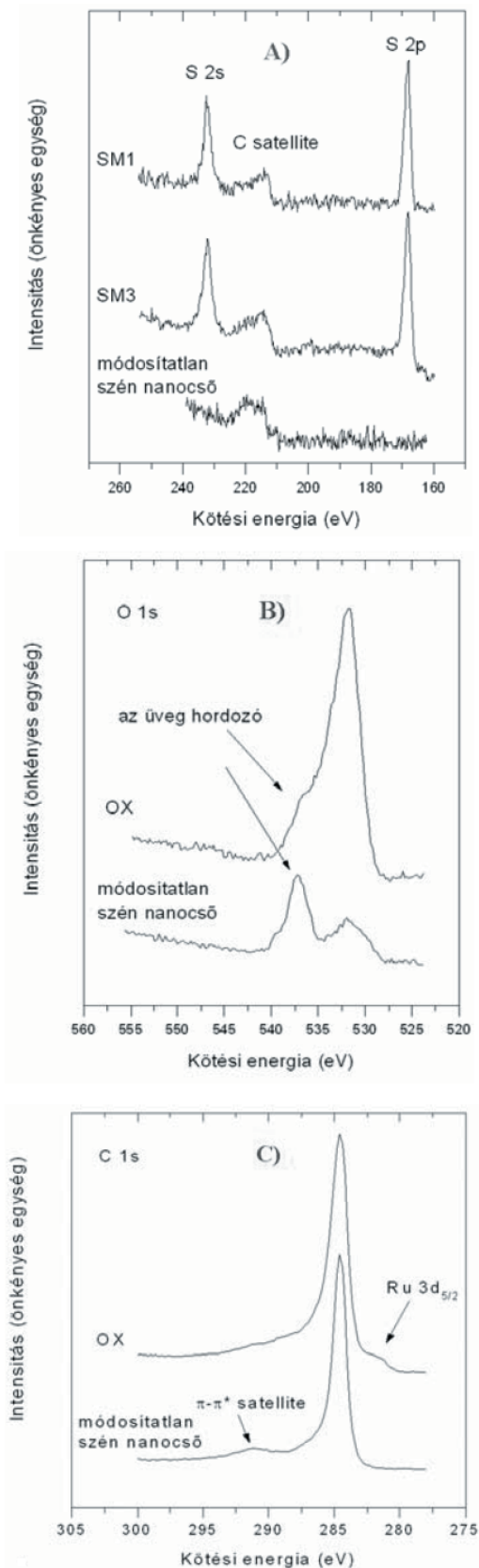
### 3.3. XPS vizsgálatok

Bár a diszpergálási és termoanalitikai vizsgálatok egyértelműen alátámasztották a szén nanocső módosítási reakciók eredményességét, szükségesnek láttuk más, független vizsgálati módszer alkalmazását annak érdekében, hogy a reakciók hatékonyságát, alkalmazhatóságát jellemezni tudjuk.

Ezen túlmenően a röntgen elektron spektroszkópia képes közelítő elemösszetétel meghatározására, és fontos információval szolgál a vizsgált mintában található atomok kémiai állapotáról.

Az XPS vizsgálatok kimutatták, hogy a gyökös reakcióval módosított szén nanocső minta nagy mennyiségű kenet (SM1, SM3) tartalmaz (7.A ábra), mindkét esetben. Az S 2p<sub>3/2</sub> csúcs kötési energiája (168,1 eV) megfelel a szulfonsavakra jellemző értéknek<sup>14</sup>, ugyanakkor a csúcs kis szélessége azt mutatja, hogy a kén csak egyféle kémiai környezetben van jelen a mintában.





7. Ábra. A: a Sandmeyer reakcióval módosított szén nanocső (SM1, SM3) XPS spektruma a kén jele (S 2s, 2p) tartományában; a B és C ábra a katalitikusan oxidált (OX) szén nanocső O 1s és C 1s spektruma. Az összehasonlíthatóság érdekében minden ábrán megadtuk a módosítatlan szén nanocső spektrumát a megfelelő tartományban.

A módosítatlan szén nanocső minta kémiai (szénhez) kötött oxigén jele kicsi (7.B ábra). Ezzel szemben mind a benzol-szulfonsavval, mind pedig a triszulfonált naftalin gyűrűvel módosított szén nanocső minta (SM1 és SM3) a kén mellett, számottevő mennyiségben (kb. 10-11 atom%) tartalmazott kémiai kötött oxigént is (szénhez és kénhez kötődő), mely kémiai kötött oxigén bevitele (az SM3 minta esetében) egyértelműen az óleumos szulfonálási eljárás során történt. Ez jó egyezésben van a termogravimetriás mérések eredményével, mely ugyancsak jelentős feleslegben lévő oxigént mutatott ki széndioxidként és vízként az SM3 minta bomlása során az SM1 mintához képest.

Az XPS mérések ugyanakkor megerősítették, a katalitikus oxidációs reakció sikerességét, hiszen az O 1s jele, ami a szén nanocsőhöz kémiai kötött, jelentősen megnőtt (7.B ábra). A mért kötési energia 532eV-nál alakult, amely jellemző a szén különböző állapotú oxidjaira, pl.: C=O, CO-C, C-OH<sup>15</sup>.

A nagyobb kötési energiánál (kb. 537eV) található oxigén jel (a módosítatlan szén nanocső spektrumában található csúcs, és a váll az oxidált (OX) szén nanocső esetében) az üveghordozónak tulajdonítható. A szokatlanul nagy kötési energiát valószínűleg a hordozó inhomogén feltöltődése miatt tapasztaltuk.

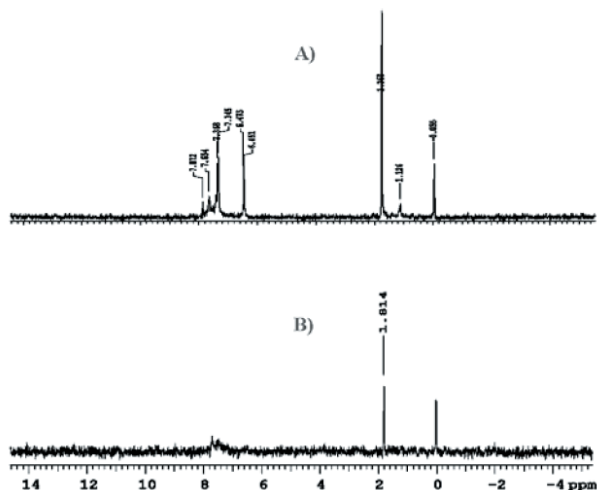
Az oxidált minta (OX) C 1s spektruma erősen aszimmetrikus a nagyobb kötési energiák tartományában, ami ugyancsak kémiai oxidált szén nanocső jelenlétét jelzés (7.C ábra). A mintában észlelhető ruténium jele a katalizátor nyomaira enged következtetni.

### 3.4. NMR vizsgálatok

A módosított szén nanocső tisztaságát oldat NMR spektroszkópiás módszerrel vizsgáltuk meg, két, külön erre a célra elkészített standard minta segítségével. A mérési sorozat célja az volt, hogy független módszerrel zárjuk ki az adszorptív szennyezések jelenlétét. Az XPS és TG/MS mérésekből származó információk így közvetlenül a kémiai módosításra engednek következtetni.

Ananocsőmintákat D<sub>2</sub>O/5w/w%NaHCO<sub>3</sub>-banszuszpendáltuk és ultrahangozással segítettük elő a szulfonsav típusú szennyezők oldódását. Ha a minta valóban tartalmaz oldható szennyezést, akkor az <sup>1</sup>H-NMR méréskor éles és intenzív jelet kell tapasztalnunk, melyek a kis molekuláktól, például a módosító reagenstől vagy annak bomlástermékétől erednek. Ezzel szemben egy tisztított szén nanocső minta csak igen kis intenzitású és viszonylag széles proton rezonancia jelet ad, a nem molekuláris elegyedés következtében.

A nyolcas ábra mutatja a három különböző minta <sup>1</sup>H-NMR spektrumát, melyben az oldható komponensek közötti különbségek reprezentatív módon különböztethetők meg egymástól.



8. Ábra. A vízelnyomással készített  $^1\text{H-NMR}$  spektrum  $\text{D}_2\text{O}$ -ban; A: módosított szén nanocső 40-szeres nagyítással (376 pásztázás), B: a módosított és tisztított szén nanocső 500-szoros nagyítással (960 pásztázás).

A szén nanocső nélküli mintában elbontott módosító reagens mért kémiai eltolódása (6,47 és 7,36ppm) megegyezik az oldatfázisban előforduló 4-hidroxibenzolszulfonsavval (para aromás AA'XX' spin rendszer), mely a reakció bomlástermékeként keletkezett. A reakcióközegben oldószerként jelenlévő és az NMR mérés során szennyezőként kimutatható ecetsav metil hidrogénjeit 1,78ppm-nél találjuk.

A 8.A ábra a módosított, de tisztítatlan szén nanocső spektrumát mutatja be. A spektrumban található valamennyi jel, a mintában oldható szennyező komponensek jelenlétére utal. Az A spektrum és a korábbi mérések eredménye szolgál együttesen alapul a módosított és tisztított anyag minőségének jellemzésére. A spektrum singlet jele 0,00ppm kémiai eltolódásnál, valószínűleg a mintában szennyezőként előforduló trimetil-szilil hidrogén tartalmától eredhet, mely minden bizonnyal csapzsról származik.

A 8.B ábra a hidrofilen módosított és tisztított minta NMR spektrumát mutatja be. A spektrum teljes vízelnyomással és nagyszámú NMR jel összegzésével készült a mérés jel/zaj viszonyának növelése érdekében. Az aromás kémiai eltolódás tartományban megfigyelhető maradvány jel nagyon kis intenzitású. A spektrum kettős csúcsa 7,71ppm és 7,45ppm kémiai eltolódásnál, megfelelhet egy szénhez kapcsolódó, para-szubsztituált aromás rendszer rezonanciáinak, amely a szén nanocső felületén kémiaileg kötött benzol-szulfonsav rendszertől származik. E kísérletben az  $^1\text{H-NMR}$  vélhetően a kolloidálisan leginkább oldható (5w/w%  $\text{NaHCO}_3/\text{D}_2\text{O}$ ), többszörösen módosított nanocsövek jelét méri igen kis intenzitással.

A folyadék NMR mérési eredmények ismeretében megállapítottuk, hogy a termoanalitikai és XPS kísérleti módszerrel vizsgált módosított szén nanocső minták fizikai szennyezéstől mentesek voltak. További bizonyítékkal a szilárd  $^{13}\text{C-NMR}$  mérések szolgálhatnak majd, izotópjelzett minták felhasználásával.

#### 4. Összefoglalás

A diszpergálási kísérletek igazolták a szén nanocsövek jelentős szolvatálhatósági változását, poláris és apoláris oldószerben.

A termoanalitikai mérések bizonyították a módosító csoportok jelenlétét és közelítően annak mennyiségét a vizsgált mintákban. A termograviméteriai mérések a kémiaileg módosított szén nanocsövek megfelelő termikus stabilitását is megmutatták.

Az egyes minták részletes elemzésénél arra a következtetésre jutottunk, hogy az oldadék fázisú cikloaddíciós reakció - bár kis hatékonyságú - a szén nanocső jelentős diszpergálhatósági növekedését okozza szerves oldószerekben, illetve biztosítja a szuszpenziók hosszantartó stabilitását a szolvatálhatóság növekedésével.

A reakció nem szelektív, az előállított termék nem egységes, amit a termoanalitikai vizsgálatok széles, több különböző tartományú bomlási folyamata támaszt alá. Az alkalmazott nagy reakció hőmérséklet és a katalizátor hiánya okozhatta nyilvánvalóan több mellékreakció viszonylag nagyobb sebességét és esetleg a kialakult termék degradálódását.

Az oldatfázisú cikloaddíciós reakcióknak nagyobb hatékonysággal mentek végbe, amire a termoanalitikai vizsgálatok során a nagyobb tömegváltozás enged következtetni. A reakciók szelektivitása sokkal jobbnak mutatkozott, mint az oldadékfázisú reakció esetén és a kapott termék mikusan egységesebb bizonyult, amit a TG/MS vizsgálatok bizonyítanak. Valószínű, hogy az alkalmazott alumínium-klorid homogén katalizátor hatékonyan játszott szerepet a szelektivitás és a módosítási határfok növelésében.

A cikloaddíciós reakciókat csak a rendezetlen többfalú szén nanocsővel (L-MWNT) lehetett végrehajtani. A kompakt, hibahelyektől mentes, rendezett szerkezetű szén nanocső (A-MWNT) számos kísérletünk során alkalmatlannak bizonyult Diels-Alder [4+2] cikloaddícióra. Egyéb kísérleti tapasztalattal együtt kijelenthető, hogy a csökkent reakciókészségű, nagy átmérőjű, kis szögfeszültségű szén nanocsövek felületén a Diels-Alder típusú cikloaddíció termodinamikailag nem kedvezményezett, ezért valószínűleg csak a hibahelyeken, ill. a cső végeken megy végbe a reakció kimutatható mértékben, vagyis a reakció a többfalú szén nanocsőre nézve regio szelektív.

A Sandmeyer reakció és a katalitikus reakció gyakorlatilag ugyanolyan eredménnyel ment végbe a nem rendezett szén nanocsővel (L-MWNT), mint a rendezett szerkezetű változattal (A-MWNT). Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy ez a reakció típusa a szén nanocső palástján bárhol végbemegy, vagyis nem regio szelektív. A funkcionálizálási eljárás hatékony és jól ismételtető (reprodukálható), ha a diazónium só bontását redoxi aktív reagenssel végezzük.

Az XPS vizsgálatok egyértelműen alátámasztották az egyes mintában megtalálható kenet és az oxidált mintákban előforduló, megnövekedett, kémiaileg szénhez kötött oxigén mennyiségét.

Az oldatfázisú NMR mérési sorozat minden kétséget kizáróan tisztázta a vizsgált minták tisztaságát, így közvetve bizonyította a kémiai módosítás tényét, amely a termogravimetriai és fotoelektron spektroszkópiai mérésekkel együtt igazolta a nanocsövek módosítását.

Megállapítottuk, hogy mindhárom kidolgozott eljárás alkalmas módszer többfalú szén nanocső kémiai módosítására. A három módszer közül a Sandmeyer reakció az, amely a laboratóriumi kísérletek és előírát alapján ipari eljárás megvalósítására is alkalmas.

## 5. Köszönetnyilvánítás

Ezt a kutatási témát a NMP2-CT-2005-515835 POLYCOND FP6 projekt támogatta. A szerzők köszönetet mondanak Kotschy András értékes tanácsaiért és Tímár Katalin technikai segítségéért.

## 6. Hivatkozások

- Iijima, S. *Nature* **1991**, *35*, 56-58.
- Lu, X.; Chen, Z.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3643-3696.
- Meo, M.; Rossi, M. *Engineering Fracture Mechanics* **2006**, *73*, (17), 2589-2599.
- Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *363*, 603-605.
- O'Connell, M.J.; Boul, P.; Ericson, L.M.; Huffman, C.; Wang, Y.H.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J. Ausman, K.D.; Smalley, R.E. *Chem. Phys. Letters* **2001**, *342*, 265-271.
- Li, Q.; Zhang, J.; Yan, H.; He, M.; Liu, Z. *Carbon* **2004**, *42*, 287-291.
- Beck, M.T.; Szépvölgyi, J.; Szabó, P.; Jakab, E. *Carbon* **2001**, *39* (1), 147-149.
- Lou, X.; Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Pagnouille, C.; Jérôme, R. *Polymer* **2004**, *45*, 6097-6102.
- Nakamura, T.; Ishihara, M.; Ohana, T.; Tanaka, A.; Koga, Y. *Diamond and Related Materials* **2004**, *13* (11-12), 1971-1974.
- Umek, P.; Seo, J.W.; Hernadi, K.; Mrzel, A.; Pechy, P.; Mihailovic, D.D.; Forro, L. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (25), 4751-4755.
- Bahr, J.L.; Yang, J.P.; Kosynkin, D.V.; Bronikowski, M.J.; Smalley, R.E.; Tour, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (27), 6536-6542.
- Dyke, C.A.; Stewart, M.P.; Maya, F.; Tour, J.M. *Synlett* **2004**, *1*, 155-160.
- A. Gergely et al., Process for modification of multiwalled carbon nanotubes, Hungarian patent application P0600418, (2006).
- Wagner, C.D.; Naumkin, A.V.; Kraut-Vass, A. Allison, J.W.; Powell, C.J.; Rumble Jr., J. R. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4, National Institute of Standards and Technology, **2003**, <http://srdata.nist.gov/xps/>
- Okpalugo, T.I.T.; Papakonstantinou, P.; Murphy, H.; McLaughlin, J.; Brown, N.M.D. *Carbon* **2005**, *43*, 153-161.
- Hwang, T.L.; Shaka, A.J. *J. Magn. Reson. A.* **1995**, *112*, 275-279.
- Dalvit, C. *J. Biomol. NMR*, **1998**, *11*, 437-444.
- Pekker, S.; Salvetat, J.P.; Jakab, E.; Bonard, J.M.; Forró, L. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 7938-7943.
- Chen, S.; Shen, W.; Wu, G.; Chen, D.; Jiang, M. *Chemical Physics Letters* **2005**, *402*, 312-317.
- Liu, M.; Yang, Y.; Zhu, T.; Liu, Z. *Carbon* **2005**, *43*, 1470-1478.
- Li, R.; Shang, Z.; Wang, G.; Pan, Y.; Cai, Z.; Zhao, X. *Journal of Molecular Structure* **2002**, *583*, 241-247.
- Lu, X.; Tian, F.; Wang, N.; Zhang, Q. *Organic Letters* **2002**, *4*, 4313-4315.
- Suzuki, S.; Watanabe, Y.; Kiyokura, T.; Nath, K.G.; Ogino, T.; Heun, S.; Zhu, W.; Bower, C.; Zhu, O. *Physical Review B* **2001**, *63*, 245418-245418-7.
- Delgado, J.L.; de la Cruz, P.; Langa, F.; Urbina, A.; Casado, J.; Navarrete, J.T.L. *Chem. Commun.* **2004**, 1734-1735.
- Zhang, L.; Yang, L.; Edwards, C.L.; Alemany, L.B.; Khabashesku, V.N.; Barron, A.R.; *Chem. Commun.* **2005**, 3265-3267.

## Chemical modification of carbon nanotubes by Diels-Alder and Sandmeyer reactions

Hydrophilic and hydrophobic modifications of carbon nanotubes were performed by Diels-Alder and Sandmeyer reactions as well as by oxidation. The functionalized nanotubes were characterized by different techniques. The changes in solvation of modified carbon nanotubes were investigated by dispersion experiments.

The presence and quantity of functional groups on nanotubes as well as the stability was demonstrated by thermogravimetry/mass spectroscopy. The presence of sulfur and the excess of oxygen – bound chemically to carbon – were demonstrated by the XPS

technique. The purity and the functionalization of modified carbon nanotubes were presented by liquid phase NMR undoubtedly. These results have been supported those we have got by TG/MS and XPS methods.

On the basis of comparative analysis of the results got by different techniques we can conclude that the functionalisation of carbon nanotubes by Diels-Alder and Sandmeyer reactions and by oxidation was realized successfully. The environmental friendly Sandmeyer modification is suitable for industrial application.

# Adszorpciós izotermák és adszorpciós energia-eloszlások meghatározása folyadékkromatográfiában

VAJDA Péter és FELINGER Attila\*

Pécsi Tudományegyetem, Analitikai és Környezeti Kémia Tanszék, 7624 Pécs, Ifjúság útja 6.

## Bevezetés

Folyadékkromatográfiában a mozgófázis és az állófázis határfelületén lejátszódó folyamatok jellemzéséhez alapvető fontosságú a nemlineáris egyensúlyi izotermák ismerete. Az egyes vegyületek retenciós mechanizmusa sokkal megbízhatóbban tanulmányozható a nemlineáris kromatográfia módszereivel, mint az analitikai kémiában szokásos nagyhígítású minták retenciós adatai alapján. Adszorpciós izoterma meghatározására a frontális elemzést James és Philips<sup>1</sup>, illetve Schay és Székely<sup>2</sup> használta először egymástól függetlenül. A frontális elemzés alapja az, hogy a vizsgált anyagot meghatározott koncentrációban áramoltatjuk át az oszlopon és meghatározzuk az áttörési térfogatot.

Kísérleteink során frontális elemzéssel meghatároztuk a fenol adszorpciós izotermáját  $C_{30}$ -as fordított fázisú folyadékkromatográfias állófázison, illetve megkerestük a legjobb illeszkedő izoterma modellt. Annak eldöntésére, hogy milyen jellegű a megkötődés heterogenitása, kiszámítottuk az adott kísérleti rendszerre jellemző affinitási energia-eloszlását (AED, affinity energy distribution). Ezt egy numerikus módszerrel, a várhatóérték-maximalizálással (EM, expectation maximization) határoztuk meg, amelyet egyre kiterjedtebben alkalmaznak heterogén adszorpciós felületek jellemzésére.

## 2. Elmélet

### 2.1 Adszorpciós izotermák

Az adszorpciós izotermák kapcsolatot teremtenek a vizsgált anyag(ok) egyensúlyi koncentrációja között a kromatográfias rendszer mozgó- ( $C$ ) és állófázisában ( $q$ ), állandó hőmérsékleten és nyomáson. Fontos ismerni az elválasztott anyagokra jellemző egyensúlyi izotermát, mivel nagy koncentrációknál az izoterma határozza meg a kromatográfias csúcsok jellemzőit. A Langmuir-egyenlet a legegyszerűbb modell, amelyet az adszorpciós izoterma adatok tanulmányozására használunk. Az egyenlet a következő<sup>4</sup>:

$$q = \frac{q_s b C}{1 + b C} \quad (1)$$

ahol  $q_s$  az állófázis egyrétegű telítési kapacitása és  $b$  a vizsgált anyagra jellemző adszorpciós egyensúlyi állandó.

A Langmuir-modell azt feltételezi, hogy a felületen azonos adszorpciós energiával kötődik meg valamennyi molekula, vagyis az állófázis homogén. Az adszorpciós energia a  $b$  egyensúlyi állandótól függ.

A kromatográfiában alkalmazott állófázisok felülete azonban legtöbbször nem homogén. A bi-Langmuir-egyenlet a

legegyszerűbb modell, amely segítségével leírhatunk egy olyan heterogén adszorpciós felszínt, amely két különböző energiájú, független kötőhelyet tartalmaz. Az egyenlet a következő<sup>5</sup>:

$$q = \frac{q_{s1} b_1 C}{1 + b_1 C} + \frac{q_{s2} b_2 C}{1 + b_2 C} \quad (2)$$

ahol  $q_{s1}$  és  $q_{s2}$  az első és a második típusú adszorpciós góc telítési kapacitása,  $b_1$  és  $b_2$  a két különböző adszorpciós góc adszorpciós egyensúlyi állandója a vizsgált anyagra.

A bi-Langmuir-modellnek megfeleltethető affinitási energia-eloszlás két maximumot ad, amelyek a kétféle, független, eltérő kötési energiával rendelkező adszorpciós gócot reprezentálják.

Heterogén adszorpciós felületek jellemzésére számos további modell létezik. A Langmuir-Freundlich-egyenlet a nevében szereplő két klasszikus izoterma egyenlet kombinációjával jött létre. Az izoterma egyenlete a következő<sup>6</sup>:

$$q = \frac{q_s (b C)^n}{1 + (b C)^n} \quad (3)$$

ahol  $q_s$  a telítési kapacitás,  $b$  az adszorpciós állandó és  $n$  a heterogenitásra jellemző paraméter, amelynek maximális értéke 1.

A heterogenitásra jellemző paraméter kifejezi a heterogenitás mértékét. Ha az  $n \rightarrow 1$  feltétel teljesül, a felület egyre homogénebb, a modell a Langmuir-modellhez közelít. Alacsony koncentrációknál a modell a Freundlich-modellé alakul. Az adszorpciós energia eloszlás, amelyet ezen modell alapján számítunk egy Gauss-görbét eredményez, melynek maximuma a  $b$  paraméter értékétől függ, míg a szélessége  $n$  értékével áll kapcsolatban.

A Tóth-egyenletet is gyakran használják folyadékkromatográfiában a heterogén állófázis-felületeken lejátszódó megkötődés jellemzésére. A modellt, a többi izotermaegyenlethez hasonlóan, eredetileg gáz-szilárd rendszerekre dolgozták ki<sup>7</sup>, hogy jellemezhesék a heterogén felületen bekövetkező adszorpciót. A modell affinitási energia-eloszlása egyetlen csúcsot eredményez, feltételezve, hogy nincs adszorbens-adszorbens kölcsönhatás. Ez a modell is kiterjeszthető folyadék-szilárd rendszerre. Az egyenlet a következő<sup>8</sup>:

$$q = \frac{q_s C}{(b + C)^{1/t}} \quad (4)$$

A modell három paramétert tartalmaz, az energia-eloszlás szélessége  $t$ -vel áll kapcsolatban; amennyiben  $t = 1$ , a modell a Langmuir-egyenleté alakul. A modell jól használható egyebek között a teofilin adszorpciós tulajdonságainak

\* Főszerző. Tel.72 501-500 / 4582; fax: 72 501-518; e-mail: felinger@tk.pte.hu.



megállapítására metanol-víz rendszerben  $C_{18}$ -as Kromasil oszlopon<sup>9</sup>.

## 2.2 A várhatóérték-maximalizálás (EM) módszere<sup>10</sup>

Az EM módszer segítségével lehetővé válik az adszorpciós energia eloszlásának kiszámítása, azaz a felület heterogenitásának jellemzése. Az EM módszer egy iterációs optimalizáló algoritmus, amely rejtett változók maximum likelihood becslésére használható

Az EM algoritmus alkalmazásakor az energia-eloszlásra tett bármiféle előzetes megállapítás szükségtelen. Az eloszlásfüggvény becslése kizárólag a mért izoterma pontokból történik. A globális és a helyi izoterma, és az adszorpciós állandó viszonyát a következő egyenlet adja meg:

$$q(C) = \int f(\ln K)\theta(K, C)d \ln K \quad (5)$$

ahol  $q(C)$  a globális izoterma, amelyet kísérletesen határozunk meg,  $C$  az egyensúlyi koncentráció a mozgófázisban,  $f(\ln K)$  az egyensúlyi állandó eloszlása,  $\theta(K, C)$  a lokális adszorpciós izoterma, amelyet a jelen kísérletben Langmuir-izotermának tételezünk fel. Az EM módszer a következő egyenletet használja:

$$q_{cal}(C_i) = \sum_{j=1}^M f(\ln K_j)\theta(K_j, C_i)\Delta(\ln K) \quad (6)$$

ahol  $C_i$  a kísérletben alkalmazott vegyület koncentrációja a mozgófázisban,  $\ln K_j$  az adszorpciós állandó logaritmus,  $\Delta(\ln K)$  az egyenlő részekre felosztott  $K$  tartományban az egyes pontok közötti távolság, és  $M$  a tartomány felosztására használt pontok száma. A felosztás két szélső érték között történik. Ezek  $K_{min}$ , és  $K_{max}$ , melyek a kísérleti körülményekből adódó értékek.

Az EM módszer összehasonlítja a kísérletesen meghatározott  $q$  értékét (az adott mozgófázis koncentrációnál az állófázison adszorbeálódott anyag mennyiségét) egy számított értékkel, egy korrekciós vektort felhasználva. Ezzel az új értékkel kezdi el újra a közelítést, majd meghatározott számú iterációt végezve alakul ki a frontális elemzés adatpontjai segítségével számított AED görbe.

## 3. A kísérlet kivitelezése

### 3.1 Anyagok és eszközök

A kísérletben használt mozgófázis metanol-víz (30:70, v/v) elegye volt. Mindkét folyadék HPLC tisztaságú volt. Az oldott anyagok fenol (Riedel-de Haen, 99%-os tisztaságú) és tiokarbamid (Sigma, 99%-os tisztaságú) voltak. A kromatográfiás oszlop a YMC cégtől származó  $C_{30}$ -as (150 mm × 4,6 mm) porózus töltetű 3 μm szemcseméretű volt.

### 3.2 Az adszorpciós izoterma meghatározás frontális elemzéssel

#### 3.2.1 Folyadékkromatográfia

Az izoterma adatpontjainak meghatározása frontális elemzéssel történt egy Shimadzu berendezésen, amely SPD-10av diódasoros detektorral és két LC-10ADvp

szivattyúval volt felszerelve. Ezen szivattyúk biztosították a bináris gradienst, melyet a mérések alatt használtunk. A berendezéshez csatlakozott egy számítógép, amelyen az adatok rögzítése folyt.

#### 3.2.2 Az áttörési görbesor felvétele

Az egyik szivattyú a tiszta mozgófázist, míg a másik a fenolt tartalmazó mozgófázist továbbította. A kísérletek során állandó 1,0 cm<sup>3</sup>/perc áramlási sebességgel dolgoztunk. Az áttörési görbesor felvételéhez lépcsőzetes gradienst biztosító időprogramot használtunk. A fenol koncentrációjának növelése 0–50 g/dm<sup>3</sup>-ig 20 lépcsőben történt, minden egyes lépcső között 20 percnyi időt hagyva az adott koncentráción, hogy az állófázison beállhasson az egyensúly. Az időprogram teljes hossza 405 perc volt, a mérés elején 5 percig csak a tiszta mozgófázist juttattuk az oszlopra. A detektálás 290 nm-en történt, hogy elkerüljük a túl nagy abszorbancia értékeket (1000 mAU felettiek).

A kromatográf készülék oszlopon kívüli térfogatának (a szivattyútól a detektorig), és az oszlop holtterfogatának meghatározása 5 mg/dm<sup>3</sup> tiokarbamid oldattal történt. Az oldószer a fent említett mozgófázis volt. Feltételezve, hogy a tiokarbamid nem kötődik meg az állófázison, kiszámítható a rendszer oszlopon kívüli térfogata és az oszlop holtterfogata. A szivattyúval injektálva a tiokarbamid oldatot, 0,5 cm<sup>3</sup>/perc áramlási sebességgel, az injektálás pillanata és a detektorjel maximumának megjelenése között eltelt idő és az áramlási sebesség ismeretében számítható az oszlopon kívüli térfogat. Először a mérést oszlop nélkül, egy nulla térfogatú szűkítő alkalmazásával végeztük el, majd az oszloppal együtt is. A két térfogat különbsége adta meg az oszlopban lévő mozgófázis térfogatát. Ezt felhasználva az oszlop teljes térfogatának ismeretében kiszámítható az állófázis térfogata. A rendszer oszloppal mért térfogata 2,51 cm<sup>3</sup>-nek adódott, ebből az oszlop holtterfogata 1,3 cm<sup>3</sup> volt.

#### 3.2.3 Az izoterma adatpontjainak kiszámítása

Az izoterma pontjainak kiszámításához használt egyenlet a következő volt<sup>11</sup>:

$$Q_{i+1} = Q_i + \frac{(C_{i+1} - C_i)(V_{F,i+1} - V_0)}{V_a} \quad (7)$$

ahol  $Q_i$  és  $Q_{i+1}$  az oszlopon adszorbeálódott oldott anyag mennyisége az  $i$ -edik, majd az  $i+1$ -edik lépésben.  $C_i$  és  $C_{i+1}$  az  $i$ -edik, illetve  $i+1$ -edik lépésben az oldott anyag egyensúlyi koncentrációja a mozgó fázisban.  $V_{F,i+1}$  az  $i+1$ -edik lépcső inflexiós pontjához tartozó retenció térfogat. Értékét az  $i$ , illetve az  $i+1$ -edik lépésben a frontális elemzéssel nyert kromatogram deriváltjából nyerhetjük. az  $i+1$ -edik lépcsőhöz tartozó derivált maximumának helye adja a  $V_{F,i+1}$  értékét.  $V_0$  a rendszer holtterfogata (jelen esetben 2,51 cm<sup>3</sup>),  $V_a$  az állófázis térfogata (jelen esetben 1,21 cm<sup>3</sup>).

#### 3.2.4 Az izoterma modellek illesztése a kimért adatpontokhoz

A nemlineáris illesztést Origin 6.0 programmal végeztük; az illesztésnél súlyozást nem alkalmaztunk. Az illeszkedések jellemzésére a reziduális négyzetösszeget (RSS) használtuk minden egyes izoterma modellre. A lokális minimumok miatt adódó hiba kiküszöbölésére az iterációkat több kiindulási paraméterrel ismételtük meg.

A különböző izoterma modellek összehasonlítására a Fisher-tesztet használtuk. A felhasznált egyenletek a következők<sup>12</sup>:

$$S_1^2 = \frac{RSS_1}{n-p_1} \quad S_2^2 = \frac{RSS_2}{n-p_2} \quad F_{obs} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (8)$$

$n$  az adatpontok száma,  $p_1$  és  $p_2$  a két összehasonlított izoterma modell paramétereinek száma. A szabadsági fokok (a számlálóban, illetve a nevezőben)  $n-p_1$  és  $n-p_2$ , vagyis az  $F$ -eloszlás kritikus értékét az alábbi érték alapján keressük:

$$F_\alpha(n-p_1; n-p_2) \quad (9)$$

### 3.2.5 Az affinitási energia-eloszlás számítása az EM módszerrel

Az EM algoritmust – amely Fortran nyelven készült – használtuk fel az affinitási energia-eloszlás kiszámítására. 150 pontra osztottuk fel a  $K$  tartományt a két szélsőérték között, amelyek a következők:  $K_{min}=0,0005 \text{ dm}^3/\text{g}$ , és  $K_{max}=1,000 \text{ dm}^3/\text{g}$ . Az algoritmus 1 000 000 iterációt végzett el.

## 4. Eredmények és értékelésük

### 4.1 Az egyes izoterma-modellek illesztése a mért adatpontokhoz

Első lépésként frontális elemzéssel szobahőmérsékleten felvettük az áttörési görbesort. A kísérletileg meghatározott 21 adatpont, és az arra illesztett bi-Langmuir–modell látható az 1. ábrán.

Az egyes izoterma modellek legjobban illeszkedő paramétereit, illetve RSS értékeit az 1. táblázat foglalja össze.

A vizsgált izoterma modellek közül a legkisebb RSS értéket a bi-Langmuir–modell adja. Sorra összehasonlítva a bi-Langmuir, a Langmuir–Freunlich, illetve a Tóth–izoterma modell illesztésekor nyert RSS értékeket a Langmuir–modell illesztésénél kaptattal, (az  $F_{obs}$  értékek sorrendben, az adott szabadsági fokoknál: 3,1; 3,03; 3,06) az minden esetben magasabb a 95%-os kritikus  $F$  értékeknél, amely alapján

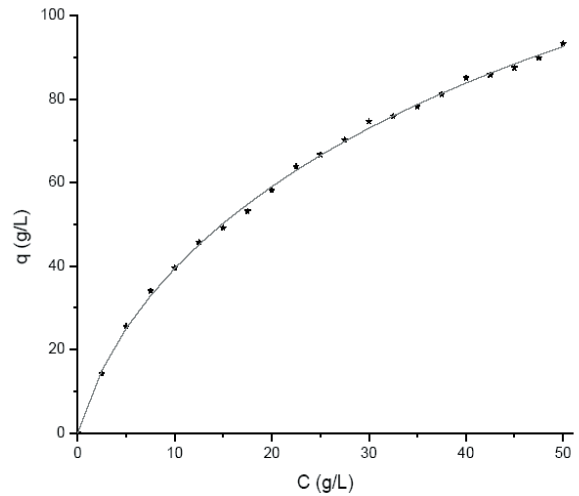
**1. Táblázat.** A frontális elemzéssel nyert adatokra legjobban illeszkedő izotermák paramétereit, azok megbízhatósága, illetve a vizsgált modellek jellemzésére szolgáló RSS értékek.

Langmuir		bi-Langmuir		Langmuir–Freundlich		Tóth	
$q_s$	137,9±3,294 g/dm <sup>3</sup>	$q_{s1}$	150,7±10,287 g/dm <sup>3</sup>	$q_s$	205,5±21,49 g/dm <sup>3</sup>	$q$	52,64±6,9 g/dm <sup>3</sup>
$B$	0,03867±0,00201 dm <sup>3</sup> /g	$b_1$	0,01606±0,0073 dm <sup>3</sup> /g	$b$	0,01544± 0,00386dm <sup>3</sup> /g	$b$	4,31781±1,324 dm <sup>3</sup> /g
		$q_{s2}$	28,09±17,58 g/dm <sup>3</sup>	$n$	0,7727±0,036	$t$	0,7022±0,04148
		$b_2$	0,1951±0,1292 dm <sup>3</sup> /g				
RSS	50,16	RSS	14,55	RSS	15,77	RSS	15,51

**2. Táblázat.** Az EM algoritmus segítségével számított, illetve a FA-ből kísérletesen meghatározott bi-Langmuir paraméterek összehasonlítása

Kísérleti bi-Langmuir paraméterek		Számított bi-Langmuir paraméterek	
$q_{s1}$	150,7 g/dm <sup>3</sup>	$q_{s1}$	160,02 g/dm <sup>3</sup>
$b_1$	0,01606 dm <sup>3</sup> /g	$b_1$	0,01104 dm <sup>3</sup> /g
$q_{s2}$	28,09 g/dm <sup>3</sup>	$q_{s2}$	41,2 g/dm <sup>3</sup>
$b_2$	0,1951 dm <sup>3</sup> /g	$b_2$	0,1353 dm <sup>3</sup> /g

kijelenthető, hogy a három heterogén adszorpciós felszint leíró modell szignifikánsan jobb illeszkedést eredményez, mint a homogén adszorpciós felszint leíró Langmuir–modell. A Fisher-teszt alkalmazásával azonban



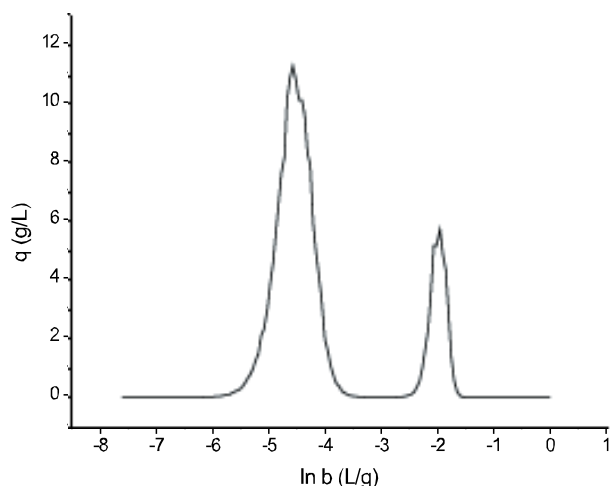
**1.Ábra.** Az adatpontokra illesztett bi-Langmuir–izoterma modell

nem tudunk különbséget tenni a fenti három, heterogén adszorpciós felszint leíró izoterma modell között. Sorrendben összehasonlítva egymással a három modell RSS értékét egyik sem nyújt szignifikánsan jobb illeszkedést a többinél.

### 4.2 Az affinitási energia eloszlásának becslése

A kimért 21 adatpontot felhasználva az EM algoritmus segítségével számoltuk a fenol affinitási energia-eloszlását (AED) C<sub>30</sub>-as oszlopon, metanol-víz rendszerben. A számítás célja, hogy a heterogén adszorpciós felületet leíró modellek közül kiválaszthassuk a legmegfelelőbbet. A numerikus számítás két egymástól jól elkülönülő csúcsot ad. Az itt vizsgált izoterma egyenletek közül a bi-Langmuir–modell feleltethető meg a bimodális energia-eloszlásnak. A görbék csúcspontja meghatározza az  $\ln b_1$  és  $\ln b_2$  értékét. A 2. ábrán látható a számított AED görbe.

A hagyományos felfogás alapján az alacsony energiájú kötőhelyek ( $q_{s1}$ ) a szilikagél hordozóra kötött apoláris ligandumok és a fenol molekulák között létrejövő gyenge apoláris, hidrofób kölcsönhatásokat, míg a nagyobb energiájú kötőhelyek, ( $q_{s2}$ ) a fenol molekulák és a szabadon maradt erősen savas szilanol csoportok között létrejövő erős poláris kölcsönhatásokat reprezentálják. kölcsönhatásokat reprezentálják.



**2.Ábra.** A fenol affinitási energia-eloszlása  $C_{30}$ -as oszlopon, szobahőmérsékleten. Az affinitás eloszlást az EM algoritmus segítségével számoltuk, a kísérletesen nyert izoterma adatpontokból. 150 pontra osztottuk fel a távolságot logaritmikusan a két szélső  $K$  érték között.  $K_{min}=0,0005 \text{ dm}^3/\text{g}$ ,  $K_{max}=1 \text{ dm}^3/\text{g}$ , 1000000 iterációt végezve.

A két kötőhely átlagos energiájának különbségét a következő egyenlettel számolhatjuk ki, azzal a kikötéssel, hogy a preexponenciális tényezők megegyeznek az állófázis minden egyes kötőhelyén:

$$\varepsilon_{a,2} - \varepsilon_{a,1} = RT \ln \left( \frac{b_2}{b_1} \right) \quad (10)$$

Eredményeink alapján a két különböző adszorpciós hely energiájának különbsége 6,1 kJ/mol 22°C-on a vizsgált rendszerben.

Guiochon<sup>13</sup> feltételezése szerint – mivel a fordított fázisú rendszerekben a kötőhelyek között gyakran mindössze 5–6 kJ/mol energiakülönbség figyelhető meg<sup>14</sup> – a nagyszámú alacsony energiájú kötőhely a hidrofób állófázis és a mozgófázis közötti megoszlási egyensúlynak felel meg. Az ilyen jellegű megkötődéseknél a fenol molekulák behatolnak az apoláris hidrofób ligandumok közé és a megkötődés mechanizmusa a két fázis közötti megoszlási jelenségen alapul. A kisebb számú erős megkötődés viszont azzal magyarázható, hogy a molekulák bizonyos esetekben nem hatolnak be az apoláris ligandumok közé, hanem azok csúcsán, a fázisok határfelületén adszorbeálódnak.

A fenti feltételezésen kívül az állófázis heterogenitása azzal is magyarázható, hogy a felület bizonyos részein a hidrofób ligandumok szabályosan helyezkednek el, a felület más helyein pedig rendezetlen szerkezetet vesznek fel a ligandumok. A kromatográfias rendszerben lezajló megkötődés mechanizmusának pontos felderítése a mai napig a kutatások homlokterében áll.

## 5. Összegzés

A vizsgált izoterma modellek közül a bi-Langmuir–modell a legmegfelelőbb arra, hogy leírjuk a fenol adszorpcióját  $C_{30}$ -as állófázison, metanol–víz rendszerben. A Fisher–teszt segítségével kizárhattuk a Langmuir–modellt, de a három heterogén adszorpciós felszint leíró modell között nem tudtunk szignifikáns különbséget tenni. Az affinitási energia-eloszlás meghatározása után vált egyértelművé, hogy az

adott kísérleti rendszerben a fenol adszorpcióját a legjobban a bi-Langmuir–modell írja le.

## Köszönetnyilvánítás

Munkánk az OTKA T 048887 és az INCO-Copernicus ERB IC15 CT98 0322 pályázat támogatásával készült. Köszönjük dr. Kele Mariannának (Waters, Milford, MA, USA), hogy a HPLC oszlopot a rendelkezésünkre bocsátotta.

## Hivatkozások

- James, D. H.; Phillips, C. S. G. *J. Chem. Soc.* **1954**, 1066.
- Schay, G.; Székely, G. *Acta Chim. Hung.* **1954**, 5, 167.
- Stanley, B. J.; Guiochon, G. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8098.
- Guiochon, G.; Felinger, A.; Shirazi, D. G.; Katti, A.: *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, Amsterdam, **2006**, p. 82.
- Guiochon, G.; Felinger, A.; Shirazi, D. G.; Katti, A.: *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, Amsterdam, **2006**, p. 90.
- Kim, H.; Guiochon, G. *J. Chromatogr. A* **2004**, 1049, 27
- Tóth, J. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1971**, 69, 311.
- Guiochon, G.; Felinger, A.; Shirazi, D. G.; Katti, A.: *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, Amsterdam, **2006**, p. 93
- Gritti, F.; Guiochon, G. *J. Chromatogr. A* **2003**, 1003, 43.
- Kim, H.; Guiochon, G. *J. Chromatogr. A* **2004**, 1049, 26.
- Guiochon, G.; Felinger, A.; Shirazi, D. G.; Katti, A.: *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, Amsterdam, **2006**, p. 124
- G. E. P. Box, W. G. *Hunter Statistics for Experimenters*, Wiley, **1978**, pp.120-121
- Gritti, F.; Guiochon, G. *J. Chromatogr. A* **2003**, 995, 37.
- Guiochon, G.; Felinger, A.; Shirazi, D. G.; Katti, A.: *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, Amsterdam, **2006**, p. 122.

## Determination of the adsorption isotherm and the affinity energy distribution in liquid chromatography

Frontal analysis was first developed and used independently by James and Phillips, and by Schay and Székely for the determination of adsorption isotherms. The solution of the studied compound, at a known, constant concentration, is percolated through the column. Successive, abrupt step changes of increasing concentration are performed at the column inlet and the breakthrough curves are determined. In this study we determined the raw adsorption data points of phenol on a  $C_{30}$  alkyl-bonded porous silica packed Waters-YMC column.

As a first step, we recorded 20 consecutive breakthrough curves, and determined the breakthrough volumes. The concentration range of phenol we studied was between 2.5 and 50 g/dm<sup>3</sup>. The detector signal was recorded at 290 nm to avoid recording any UV-absorbance signal above 1000 mAU. The hold up time was measured by using the pump to inject a small amount of thiourea onto the column. The corresponding hold-up volume was 2.51 cm<sup>3</sup> from the pump to the maximum point of the detector signal. The isotherm data points were calculated using Equation 6.

The next step we investigated the fitting of four isotherm models to the isotherm data points. The first one was the Langmuir isotherm model, which is the simplest model used in adsorption studies. This model assumes that the surface of the adsorbent is homogeneous, covered with only one type of adsorption sites, and

there are no lateral interactions between the adsorbed molecules. The adsorption energy modeled by the Langmuir isotherm has unimodal energy distribution. The next model we investigated was the bi-Langmuir isotherm model. This is the simplest model for nonhomogeneous surface, which covered with patches made of two different independent adsorption sites with different adsorption energies. The adsorption energy distribution based on the bi-Langmuir model displays two peaks, representing the two types of independent adsorption sites. The next two models we used were the Langmuir–Freundlich, and the Tóth isotherm model. Both of them contain three parameters and describe nonhomogeneous surfaces. The energy distribution based on these two models gives a Gaussian peak whose width is related to the surface homogeneity. The non-linear fitting of adsorption isotherm models to experimental data was performed using Origin 6.0 software. The best isotherm parameters were selected by minimizing the residual sum of squares (RSS) for each isotherm models. To avoid being trapped in a local minimum in the regression process, several calculations were carried out, using different initial values of the parameters. The fitting processes were compared using Fisher test (equation 7 and 8). The bi-Langmuir model has the lowest RSS value, but it

was not significantly better than the other models, which describes nonhomogeneous adsorption surface (the Tóth and the Langmuir–Freundlich model). The only model that gives significantly poorer results than the other three was the Langmuir model.

To decide which model describes best the adsorption of phenol in the given experimental conditions we used the expectation maximization method (EM). The EM method allows us to determine the affinity energy distribution of the studied compound from the raw isotherm data points, which we measured in the frontal analysis. The EM algorithm, programmed in Fortran, was used to calculate the AED of phenol from a methanol-water mobile phase, on a  $C_{30}$  stationary phase. One hundred-fifty grid points in the  $K$ -space were used to logarithmically discretize the range between  $K_{min}=0.0005$   $dm^3/g$  and  $K_{max}=1.000$   $dm^3/g$ . The algorithm performed one million iterations. The AED exhibits two well resolved peaks at low and at high energies. This calculation shows that the best model which describes the adsorption of phenol in our measurements is the bi-Langmuir model, because it is the only one of the investigated models that assumes a bimodal energy distribution.

We calculated the difference between the mean value of the adsorption energy of the high and the low energy sites (equation 10). Our calculation yielded 6.121 kJ/mol at 22°C.



# Abszolút ionentrópiák meghatározása elektrokémiai termoelemek vizsgálatával

SZABÓ Kálmán<sup>a\*</sup> és RUDAS Anita<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ELTE Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék, Pázmány P. sétány 1/a. 1117 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

Korábbi közleményünkben<sup>1</sup> beszámoltunk a  $Zn|Zn^{2+}$  és a  $Cu|Cu^{2+}$  elektródokból felépített, különböző komplexképzőket tartalmazó, nem izotermikus termoelemek vizsgálatával nyert, a fémjónok abszolút parciális moláris standard entalpáinak ( $\overline{S}_{M^{2+}}$ ) változásáról, a cink- és rézkomplexek stabilitási állandójának ( $K$ ) változásával. Vizsgálataink szerint<sup>1</sup> a  $Zn^{2+}$  ionokra vonatkozó  $\overline{S}_{M^{2+}}$  értéke legnegatívabb szulfátionokat tartalmazó oldatban, ahol a  $lgK$  értéke<sup>2</sup> 2,08, ezt követi a kloridionokat tartalmazó oldatok esetében kapott ionentrópia, ahol<sup>2</sup> a  $lgK = 0,72$ , míg cinknitrát oldatok esetében<sup>2</sup> a  $lgK = -0,18$ , az ionentrópia értéke jelentősen kisebb<sup>1</sup>. Hasonló tendencia figyelhető meg a  $Cu|CuSO_4$  és  $Cu|Cu(NO_3)_2$  elektródokból felépített nem izotermikus cellák esetében kapott  $S_{Cu^{2+}}$  értékek és  $lgK$  között, az első esetben<sup>1</sup>, ahol a  $lgK$  értéke nagyobb<sup>2</sup>,

az ionentrópia negatívabb mint  $Cu(NO_3)_2$  esetében. A szulfátionokat tartalmazó oldatok esetében a nagyobb  $lgK$  értéke komplexképződésre utal, az ionentrópia értéke negatívabb mint a nitrátionokat tartalmazó oldatok vonatkozásában, ahol a kisebb  $lgK$  számottevő komplexképződésre nem utal. A fentiekből kiindulva érdekesnek mutatkozott a komplex stabilitási állandója és az ionentrópia közötti kapcsolat vizsgálatát  $Ag|Ag^+$  elektródokból felépített, különböző komplexképzőket tartalmazó nem izotermikus cellákra is kiterjeszteni. Az ehhez szükséges adatokat az<sup>3</sup>  $Ag|AgNO_3$ , az<sup>4</sup>  $Ag|AgNO_3 + NH_3$ , az<sup>5</sup>  $Ag|AgNO_3 + KSCN$ , az<sup>6</sup>  $Ag|AgNO_3 + Na_2S_2O_3$  elektródokból felépített nem izotermikus termoelemek vizsgálataival nyertük. A vizsgálatok részletes leírása a fent hivatkozott közleményekben<sup>3-6</sup> megtalálható.

**1. Táblázat.** A komplexek  $lgK$  értékei és a megfelelő nem izotermikus cellák  $E$  értékeiből számított adatok.

A vizsgált rendszer	$lg K^a$	$\phi^{**b}$ m V K <sup>-1</sup>	$\Delta S_R^{0c}$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\overline{S}_{ion}^{0d}$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\overline{S}_{ion}^{0e}$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
AgNO <sub>3</sub>	-0,34	-0,167 ± 0,008	-16,0 ± 2,0	58,0 ± 1,5	51,7 ± 0,5
AgNO <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub>	7,2	0,674 ± 0,06	65,0 ± 5,0	-22,0 ± 6,0	51,7 ± 0,5
AgNO <sub>3</sub> + KSCN	10,5	1,806 ± 0,095	174,0 ± 8,0	-131,0 ± 8,0	51,7 ± 0,5
AgNO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,6	0,687 ± 0,027	66,0 ± 2,0	-23,0 ± 2,0	51,7 ± 0,5
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	0,498 ± 0,01	96,0 ± 2,0	-65,0 ± 2,0	-141,0 ± 0,4
CuSO <sub>4</sub>	2,36	0,625 ± 0,01	120,0 ± 2,0	-154,0 ± 2,0	-141,0 ± 0,4
ZnSO <sub>4</sub>	2,08	0,947 ± 0,02	182,0 ± 2,3	-141,0 ± 0,4	-153,9 ± 0,5
ZnCl <sub>2</sub>	0,72	0,842 ± 0,007	162,0 ± 3,9	-121,0 ± 3,9	-153,9 ± 0,5
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,18	0,647 ± 0,004	124,0 ± 0,9	-83,0 ± 0,9	-153,9 ± 0,5
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	0,598 ± 0,012	115,0 ± 2,3	-73,0 ± 2,3	-153,9 ± 0,5

<sup>a</sup> A komplex stabilitási állandója.

<sup>b</sup> A Galvani-potenciálkülönbség hőmérsékleti együtthatója.

<sup>c</sup> A félcellareakció entrópiaváltozása

<sup>d</sup> Az ion abszolút parciális moláris standard entrópiája.

<sup>e</sup> Az ion számított abszolút parciális moláris standard entrópiája.

A vizsgált nem izotermikus cellák, a megfelelő  $M|MA$  elektródokból felépített



mérőláncnak felelnek meg (ahol MA az elektrolit).

A cella két pólusa között mért termoelektromotoros erő ( $E$ ) értékeket ábrázoltuk a  $\Delta T$  függvényében<sup>3-6</sup> ( $\Delta T = T_2 - T_1^*$ , ahol  $T_1^* = 293$  K).

Az ionentrópiák kiszámításához az  $E - \Delta T$  egyenesek ill. az ezekből nyert<sup>3-6</sup>  $E_h^* - lg a_{\pm}$  görbék paramétereit, nevezetesen,

\* Tel.: 209-0555/1505.; Fax: 209-0602; e-mail: kszabo@ludens.elte.hu

a  $\phi_h^*$ -t, a Galvani-potenciálkülönbség hőmérsékleti együtthatóját használtuk fel, úgy ahogyan a cink- és rézelektrodokból felépített nem izotermikus cellák esetében is eljártunk<sup>1</sup>.

A kísérletileg meghatározott Galvani-potenciálkülönbségek hőmérsékleti együtthatójából  $\left(\phi_h^* = \frac{\partial \phi_h^*}{\partial T}\right)$  kiszámítottuk a félcellareakció standard entrópiája változását<sup>7</sup>,  $\Delta S_R^0$ -t:

$$zF \frac{\partial \phi_h^*}{\partial T} = \Delta S_R^0 \quad (1)$$

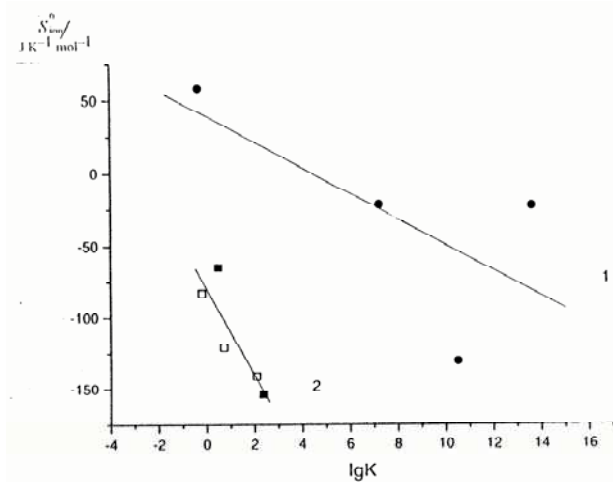
majd az (1) egyenletről a vizsgált fém abszolút standard entrópiájának ( $S_M^0$ ) ismeretében<sup>7</sup>

$$\Delta S_R^0 = S_M^0 - \bar{S}_{\text{ion}}^0 \quad (2)$$

a kérdéses ion abszolút parciális standard entrópiájához,  $S_{\text{ion}}$ -hoz jutunk.

A számításoknál felhasznált adatokat és az (1) és a (2) egyenletek alapján nyert értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze, kiegészítve a cink- és rézelektrodokból felépített nem izotermikus cellák esetében kapott ionentrópia értékekkel<sup>1</sup>. A komplexek stabilitási állandóit, amelyek a Critical Stability Constants munkából<sup>3</sup> származnak az 1. táblázat 1. oszlopában tüntettük fel. Az 1. táblázatban tüntettük fel a szóbanforgó fémionok konvencionális (amikor  $S_{\text{H}^+}^0 \equiv 0$ ) standard entrópiái ismeretében<sup>8</sup>, a közleményekben<sup>9,10</sup> leírtak szerint számított abszolút standard entrópia értékeket is (sz.  $\bar{S}_{\text{ion}}$ ) (1. táblázat 5. oszlop)

Az 1. táblázat adataiból és az 1. ábrából kitűnik, hogy  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ ,  $\text{AgNO}_3 + \text{KSCN}$ ,  $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tartalmú oldatok esetében – a cink- és rézkomplexekhez hasonlóan – is megfigyelhető, hogy ha a  $\lg K$  értéke növekszik, az ezüstion parciális moláris entrópiája csökken. Az 1. táblázat és az 1. ábra tanúsága szerint tiocianát tartalmú oldatok esetében az  $\bar{S}_{\text{Ag}^+}$  kiugróan nagy negatív érték, negatívabb



1. Ábra.  $\bar{S}_{\text{ion}}^0$ - $\lg K$  görbék, különböző összetételű, 1-ezüst (●), 2-cink (□) és réztartalmú (■) oldatokban. Az 1. táblázat adatai alapján szerkesztve.

mint a nagyobb  $\lg K$  értékkel rendelkező  $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oldatok esetében kapott érték.

Ennek valószínű magyarázata lehet az a piridines oldatokban végzett vizsgálatok alapján tett feltételezés<sup>11</sup>, hogy a tiocianát-ezüst-komplex képződése során szoros illeszkedésű Ag-N kötésű komplex jön létre, ami entrópia csökkenéssel jár, ugyancsak entrópiacsökkenést eredményez az, hogy a komplexképződés során a tiocianát elveszíti forgási szabadsági fokát. Az említett két entrópiacsökkenéssel járó hatás magyarázata lehet a tiocianát jelenlétében mért adatokból számított, nagy negatív ( $S_{\text{Ag}^+}^0 = -131,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) ionentrópia értéknek. Érdekes, hogy az ezüst-amin-komplexek és az ezüst-tiosulfát-komplexek esetében – amint az 1. táblázatból kitűnik  $\Delta \lg K = 6,4$ , míg az értékek eltérése csak  $1,25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

## 2. Az eredmények értelmezése

Mindhárom vizsgált (cink, réz, ezüst) rendszer esetében megfigyelhető, hogy a megfelelő komplexek egyensúlyi állandója ( $\lg K$ ) növekedésével az ionentrópia értékek  $S_{\text{ion}}$  csökkennek.

Szemelőtt tartva, hogy a komplex egyensúlyi állandója a fémion és a ligandum közötti egyensúlyra jellemző, az  $S_{\text{ion}}$  pedig nem egyensúlyi vizsgálatokból származik, a  $\lg K$  és az  $S_{\text{ion}}$  közötti kapcsolat arra enged következtetni, hogyha nagyobb a komplex stabilitási állandója az ion a ligandumok rendezettebb környezetébe kerül, ami az  $S_{\text{ion}}$  csökkenését (nagyobb negatív értékét) eredményezi. Ez csak a kísérleti megfigyelések kvalitatív magyarázatának tekinthető, mert a vizsgált paraméterek a komplexképződéssel bekövetkező oldatszerkezeti változásokat csak részben tükrözik.

## Összefoglalás

Elektrokémiai termoelemek elektromotoros ereje hőmérsékletfüggésének vizsgálatával nyert kísérleti adatokból, kiszámítottuk a cink-, réz- és az ezüstionok abszolút parciális moláris standard entrópiáit, különböző anionokat tartalmazó vizes oldatokban. A vizsgált (cink, réz, ezüst) rendszerek esetében megfigyelhető, hogy a megfelelő komplex egyensúlyi állandója ( $\lg K$ ) növekedésével az ionentrópia ( $\bar{S}_{\text{ion}}$ ) értékek csökkennek. Az általunk vizsgált  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$  és  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$  rendszerek esetében a  $S_{\text{ion}}$  legnegatívabb a komplexképzésre hajlamos szulfationokat tartalmazó oldatokban. Cink- vagy réz-nitrát oldatokban, ahol aqua-komplexek képződése a valószínű, az  $S_{\text{ion}}$  értéke kevésbé negatív, mint az előző esetekben, amikor az oldatokban komplexképzésre hajlamos anionok vannak. Hasonló tendencia figyelhető meg  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$  és  $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tartalmú oldatok esetében, ahol a  $\lg K$  értéke rendre  $-0,34$ ,  $7,2$  és  $13,6$  sorrendben növekszik, az ezüstion parciális moláris entrópiája ebben a sorrendben csökkent, vagyis amikor az oldatban komplexképzésre hajlamos specieszek vannak a értéke negatívabb mint az ezüst-nitrát oldatban mért érték, ahol aqua-komplexek képződése a valószínű.

## Hivatkozások

1. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2001**, *107*, 517-522.
2. Smith, R. M.; Martell, A. E. *Critical Stability Constants, Vol. 4.*, Plenum Press: New York, **1976**.
3. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2000**, *106*, 436-440.
4. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2002**, *108*, 195-198.
5. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2002**, *108*, 397-406.
6. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2002**, *108*, 221-224.
7. Conway, B. E.; Wilkinson, D. P. *Elektrochim. Acta* **1993**, *38*, 997-1013.
8. *Nat. Bureau of Standards* **1982**, *2*, 10.
9. Brech, W. G.; Lin, J. *Trans. Faraday Soc* **1965**, *61*, 2223-2245.
10. Jiang, Z.; Zhang, J.; Dong, L.; Zhuang, Z. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *469*, 1-10.
11. Nilsson, A. K.; Persson, J.; Juchi, A.; Penner-Hahn, J. E. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1833-1838.

**Determination of the absolute standard partial molarentropy of ions through investigation of electrochemical thermocouples.**

The experimental data obtained through the temperature dependence of thermoelectromotive force (thermo e.m.f) electrochemical thermocouples, the values of absolute standard partial molar entropy ( $S_i^0$ ) of zinc-, copper- and silver ions were calculated in solutions containing different anions. According to our studies in the case of the systems investigated (zinc, copper and silver), we have found that with increasing the values of stability constants of the complexes the values of the  $S_i^0$  are decreasing. In the case of Zn|Zn<sup>2+</sup> and Cu|Cu<sup>2+</sup> systems the values of the  $S_i^0$  are most negative in the solutions containing complexing sulphate anions. In the case of

solutions of zinc and copper nitrate (in which probably are aqueous complexes form) the values of  $S_i^0$  are less negative than in the case of solutions containing complexing anions. A similar tendency can be observed in the case of solutions of AgNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub> and AgNO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which the values of stability constants (lgK) of silver complexes are -0.34, 7.2, and 13.6 respectively, while the values of partial molar entropies the silver ions decreases in this sequence: i.e. in the case of the solutions containing complexing species the values of  $S_i^0$  are more negative than in the solutions of silver nitrate in which probably aqua complexes form.



**Finta Zoltán, Baán Zoltán és Hermecz István: Ionos folyadékok alkalmazása szerves kémiai reakciókban**

*Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007.*

*A kémia újabb eredményei, 98. kötet*

Az ionos folyadékok diszciplína kialakulását nagyrészt a környezetbarát „zöld”-kémia előtérbe kerülése idézte elő. Ugyanis, az ionos folyadékok egyrészt a hagyományos tűz- és robbanásveszélyes, valamint mérgező szerves oldószerek alternatívái, másrészt kiválóan valósíthatók meg velük a környezetbarát kémiában preferált katalitikus átalakítások.

Az új terület napjainkban is igen dinamikusan fejlődik és különösen 2000 óta ugrásszerűen megnőtt a publikációk száma. Egy sor igen színvonalas angol nyelvű összefoglaló könyv áll rendelkezésre alkalmazásukról, mégis örömteli, hogy globalizálódó világunkban magyarul is megjelent egy átfogó ismertetés az ionos folyadékok tulajdonságairól, előállításáról és szerves kémiai szintézisekben való alkalmazhatóságukról. Hitelessé teszi az összeállítást, hogy a Chinoi-Sanofi-Aventis azon kutatói vállalkoztak a mű megírására, akik hazánkban úttörőként kezdtek a témával foglalkozni.

Megismerkedhetünk a legfontosabb ionos folyadék típusokkal (ónium sók és imidazólium sók), valamint azzal, hogy a különféle fiziko-kémiai tulajdonságok hogyan szabályozhatóak (állíthatók be) a kation és az anion megfelelő megválasztásával. A következőkben az előállítási lehetőségeket mutatják be a szerzők, majd az ion-folyadékok szerves kémiai szintézisekben való alkalmazásának kritikai tárgyalása következik. A bemutatott példák alapján az a reális kép alakul ki az olvasóban, hogy bár az ionos folyadékok sem jelentenek „egyedül üdvözítő” megoldást a hagyományos oldószerek kiváltására, mégis sok esetben, különösen a drága átmenetifém katalizátorokat alkalmazó eljárásokban/technológiákban akár ipari alkalmazást is nyerhetnek. A szerzők felhívják a figyelmet arra, hogy ugyan még nincs elegendő információ az ionos oldószerek környezetre és élővilágra való hatásáról, valamint biodegradációjukról, bizonyos trendek már egyértelműen látszanak. Újabb és újabb ionos folyadékok jelennek meg, amelyek szélesebb alkalmazást is nyerhetnek katalitikus reakciók kivitelezése, vagy akár ipari megvalósítások vonatkozásában is.

A könyv valamennyi, a kémiával foglalkozó szakembernek (vegyészeknek, mérnököknek, tanároknak és hallgatóknak) érdekesítő és tanulságos olvasmány és jó kiegészítést nyújthat a zöldkémiai és környezetbarát technológiákhoz kapcsolódó kurzusokhoz. A könyv 3465 Ft-os áron vásárolható meg az Akadémiai kiadó boltjaiban.

Keglevich György