

**Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság**

# **Vegyészkonferencia 2000**

**Kolozsvár  
2000. november 17–19.**

**A konferencia szervezője**

Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság – EMT  
Kémia Szakosztálya

**Társszervező**

Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest

**A konferencia védnökei**

Dr. Pungor Ernő akadémikus  
Dr. Kálmán Alajos – a Magyar Kémikusok Egyesületének elnöke

**A konferencia elnöke**

Dr. Majdik Kornélia

**A konferencia tudományos bizottsága**

Dr. Bolla Csaba  
Dr. Kacsó Ferenc  
Dr. Forizs Edit  
Dr. Kékedy Nagy László

**Támogatók**

ANSTI – Bukarest  
Illyés Közalapítvány – Budapest  
Iskola Alapítvány – Kolozsvár  
Pro Technika Alapítvány – Kolozsvár

**Nyomda**

Incitato Kft.

**a Műszaki Szemle melléklete**

ISSN  
1454-0746

**Kolozsvár, 2000**

# Tartalom

Tartalom .....	3
Beköszöntő .....	6
Dr. Majdik Kornélia .....	6
Görög Sándor.....	7
Az analitikai kémia szerepe a gyógyszeres terápia biztonságában .....	7
Dr. Grünwald Ernő .....	8
Románia galvántechnikai ipara a rendszerváltás előtt és után .....	8
Dr. Körtvélyessy Gyula .....	15
A vegyipar helyzete Magyarországon .....	15
Markó László .....	19
A petrokémia ipari fejlődése Általános irányzatok és egy konkrét példa: a hidroformilezés .....	19
Pokol György.....	23
Modern irányzatok a termikus analízisben .....	23
Poppe László <sup>a</sup> , Rétey János <sup>b</sup> .....	26
Enzimmechanizmus vizsgálatok homológia-modellezéssel .....	26
Szilágyi László, Katona Gergő, Kénesi Erzsébet, Medveczky Péter, Gráf László.....	29
Humán tripszinek vizsgálata.....	29
Dr. Átyim Pál.....	32
Lúgoldható huminsavak mennyiségi kivonása lignitből.....	32
Dr. Átyim Pál*, Átyim Erzsébet ** .....	35
Légállapot - minőség meghatározása immisziónorma értékeket tartalmazó modell segítségével.....	35
1Budai Zoltán, 1Ráthy Istvánné, 2Borda Jenő, 2Deák György, 2Kéki Sándor, 1Horváth Róbert, 2Zsuga Miklós	
Szénszállal erősített polipropilén kompozitok fizikai vizsgálata .....	39
Kátai Klára Ildikó, Buksa Gabriella .....	40
Sótalanított víz előállítás nagy keménységű és nagy vastartalmú nyers vízből, laboratóriumi feltételek között	40
Kormos Fiammetta, Tarsiche Irina .....	42
Minőségbiztosítás a vegyi analíziseket végző laboratóriumokban .....	42
Nemes Sándor.....	45
A nyilvánosság és a titkosság az alkalmazott kémiában .....	45
Nemes Sándor.....	48
A műanyagok történetének néhány tanulsága.....	48
<sup>1</sup> Ráthy Istvánné, <sup>1</sup> Budai Zoltán, <sup>2</sup> Borda Jenő, <sup>2</sup> Deák György, <sup>2</sup> Kéki Sándor <sup>1</sup> Horváth Róbert, <sup>2</sup> Zsuga Miklós	51
Szénszálerősítéses poliuretán kompozitok előállítása és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata .....	51
Dr. Szöcs Katalin.....	53
A ferroötvözetekben található fémes magnézium hatóerejének meghatározása.....	53
Dr. Vodnár János, Dr. Kolozsi Jenő .....	58
Függőleges filmképző-buborékkeltő csövekkel ellátott kémiai készülékek matematikai modellezése .....	58
János Vodnár, János Farkas <sup>a</sup> , Sándor Békássy <sup>a</sup> .....	62
Catalytic decomposition of 1,4-diisopropylbenzene dihydroperoxide on montmorillonite type catalysts .....	62
Bozsai Gábor*, Manninger István*, Bittó András** .....	65
Az ICP-OES alkalmazásának lehetőségei a közegészségügyi analitikai kémiában.....	65
Kátay György <sup>1</sup> , Király-Véghely Zsuzsa <sup>2</sup> , Mincsovics Emil <sup>3</sup> és Tyihák Ernő <sup>1</sup> .....	69
Néhány fontos sztilbénészarmazék vizsgálata hazai borokban OPLC és HPLC rendszerek segítségével .....	69
Nagy László <sup>1</sup> , Gajda-Scrantz Krisztina <sup>1</sup> , Gajda Tamás <sup>1</sup> , KUZMANN Ernő <sup>2</sup> , VÉRTES Attila <sup>2</sup> , HOLEČEK Jan <sup>3</sup> , LYČKA Antonín <sup>4</sup> .....	73
A mono- és dihidroxikarbonsavak és tioanalógjaik dietilón(IV) <sup>2+</sup> és di-n-butilón(IV) <sup>2+</sup> kationokkal képzett komplexek egyensúlyi és szerkezet-vizsgálata .....	73
Princz Katalin <sup>1</sup> , Mogyorósi Károly <sup>2</sup> és Labádi Imre <sup>3</sup> .....	76
Etiléndiamin tetrametilfoszfonsav lantán, európium, gadolinium és samárium komplexek előállítása, termikus és IR spektroszkópiai vizsgálata .....	76
Száva Jenő <sup>1</sup> , Labádi Imre <sup>2</sup> .....	78
Az N-hidroxietil-glicin komplexkémiái vizsgálata.....	78
Tökés Béla, Suciu Gabriela, Nagy Gabriella .....	79
Kapcsolt kémiai/elektrokémiai reakciók kombinatorikus megoldásban.....	79
Dr. Végh Péter <sup>1</sup> , Dr. Gömöry Ágnes <sup>2</sup> , Dr. Vékey Károly <sup>2</sup> .....	83
Protonált molekula klaszterek metastabil bomlásának tanulmányozása MIKES (Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectrum) módszerrel .....	83

<sup>1</sup> Agod Attila, <sup>1</sup> Vincze Attila, <sup>2</sup> Kertész János, <sup>1</sup> Zrínyi Miklós, <sup>1</sup> Hórvölgyi Zoltán.....	87
Aggregációs mechanizmusok és a méreteloszlás kapcsolata.....	87
Billes Ferenc.....	93
Intermolekuláris hidrogénkötéseket tartalmazó folyadékok rezgési színképeinek szimulálása a molekuladinamika és a normálkoordináta analízis kombinációjával.....	93
Endrédi Henrietta, Billes Ferenc.....	96
Metil és klór szubsztituensek hatása a pirazin rezgési spektroszkópiájára.....	96
Fejes István, Dr. Billes Ferenc.....	100
Germánium-szulfid és germánium-szelenid üvegek szerkezeti egységei összehasonlító vizsgálata.....	100
Szabadai Zoltán.....	103
A retinsav fotoizomerizációjának vizsgálata és a folyamat gyökös jellegének igazolása.....	103
Tökés Béla.....	106
Szerkezet-tulajdonság összefüggések a szerves higanyvegyületek elektrokémiájában.....	106
Tolnai Gyula <sup>1</sup> , Kabainé Faix Márta <sup>1</sup> , Kovács L. Attila <sup>2</sup> , Lucz Péter <sup>1</sup> , Hórvölgyi Zoltán <sup>1</sup> .....	109
Kolloid részecskéket stabilizáló vízfilm vastagságának kísérleti meghatározása filmmérleggel.....	109
Ifj.Várhelyi Csaba, Kacsó Ferenc, Várhelyi Csaba.....	113
Vegyes kobalt(III) kelatok polarográfiája.....	113
Zsakó János, Szabó Gabriella.....	115
1,2,3-ciklohexántrion-1,3-dioxim-2-imin hidrolízisének vizsgálata polarográfiás módszerrel.....	115
Zsakó János,* Kacsó Ferenc,* Majdik Kornélia,* Várhelyi Csaba,* Ion Gănescu**.....	119
β-diketonok kondenzációs termékei mint kelátképzők.....	119
Zsakó János, Maria Tomoaia-Cotișel, Albú József, Aurora Mocanu, Alexandrina Aldea.....	123
A deferrioxamin savassági állandóinak meghatározása.....	123
Barabás Tünde, Demeter Éva.....	128
Élménybeszámoló a 16. Kémia Oktatási Világkonferenciáról Augusztus 5–10., Budapest.....	128
Máthé Enikő.....	129
Kémiai történeti adatok a kémiaoktatás eredményesebbé tételéhez.....	129
Tóth Zoltán.....	130
Reakcióegyenletek rendezése.....	130
Tóth Zoltán.....	134
A kémiai fogalmak tanításának tartalmi és módszertani kérdései.....	134
Tóth Zoltán.....	138
A tanulók gondolkodásának fejlesztése számítási feladatokkal.....	138
Zeke Istvánné.....	142
Módszertani segédanyag az általános iskolai kémiaoktatáshoz.....	142
<sup>1</sup> Deák György, <sup>2</sup> Gulyás Lajos, <sup>1</sup> Kéki Sándor, <sup>2</sup> Horváth Róbert, <sup>1</sup> Zsuga Miklós.....	143
Glicin előállítása monoklór-ecetsav ammóniolízisével.....	143
<sup>1</sup> Gulyás Lajos, <sup>2</sup> Deák György, <sup>2</sup> Kéki Sándor, <sup>1</sup> Horváth Róbert, <sup>2</sup> Zsuga Miklós.....	144
Glicin előállítása monoklór-ecetsav ammonolízisével félüzemi kaszkádreaktorban.....	144
Hornyánszky Gábor, Király Imre, Rohály János, Novák Lajos.....	145
Heterociklusos vegyületek előállítása szénsavszármazékok segítségével.....	145
Kacsó Ferenc*, ifj.Várhelyi Csaba*, Anca Gănescu**, Zsakó János*, Várhelyi Csaba*.....	148
Aszimmetrikus α-dioximok előállítása és fizikai-kémiai tulajdonságai.....	148
G. Katona, T. Panea, D. Zinveliu.....	151
Heterociklusok tanulmányozása QSPR/QSAR módszerekkel.....	151
Knausz Dezső <sup>a</sup> , Kolos Zsuzsanna <sup>a</sup> , Pongor Gábor <sup>b</sup> .....	156
Pseudo-pentakoordináció a szilil-karbamidátokban.....	156
Mörthl Mária, Knausz Dezső, Kardon Ferenc.....	157
Sziloxi-savamidok, mint nitrén prekursorok.....	157
Pongor Gábor <sup>a</sup> , Kolos Zsuzsanna <sup>b</sup> , Knausz Dezső <sup>b</sup> , Kalincsák Ferenc <sup>a</sup> , Vass Elemér <sup>c</sup> .....	159
A kvantumkémia alkalmazása a kémiai kutatásban a bisz-(1,3-trimetilszilil)-benzimidazolin-2-on példáján.....	159
Sohár Pál, Csámpai Antal, Perjési Pál, <sup>1</sup> Zsoldosné Mády Virág, Abrán Árvácska és Túrós György.....	160
FerrocénszuBszituált heterociklusok szintézise és szerkezetvizsgálata.....	160
Török János, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós.....	164
Propilén-karbonát gyűrűfelfnyílásos polimerizációja fenolátokkal.....	164
Zsakó János*, Kacsó Ferenc*, Pokol György**, ifj.Várhelyi Csaba*, Majdik Kornélia*, Várhelyi Csaba*, Liptay György**.....	165
Szerveskémiai reakciók, szintézisek szilárd halmazállapotban.....	165



## Beköszöntő

Évszázadunk utolsó évtizedeiben a kémia fejlődése nagymértékben hozzájárult és meghatározó tényezője az emberiség életminőségének alakításában.

Táplálkozásunk, (terméshozam növelése az új biotechnológiai eljárások) egészségvédelmünk (nagy hatékonyságú gyógyszerek, az orvosi diagnosztikában használt új analitikai módszerek, géntechnológia), információrendszerünk (a modern informatika alapjait megteremtő új anyagok), közlekedésünk (nagy szilárdságú, de egyre könnyebb, kompozit szerkezetű anyagok, üzemanyagok), öltözködésünk, lakáskultúránk (különféle festékek, lakkok, műszálak) mind-mind közvetlenül, vagy más tudományágakkal együttműködésben a kémia eredményein alapulnak. Ezeken és a kémia minden területén intenzív kutatás folyik, melynek célja az elméleti alapok kiegészítésén keresztül az élet minőségének további javítása.

Ezen túlmutatva, a kémián alapuló vegyipar kiváló profit-termelő ágazat.

A leírt pozitívumok ellenére világviszonylatban paradox helyzet alakult ki a kémia megítélését illetően, hiszen mindez talán összekapcsolódik a környezetszennyezéssel. Az utóbbi évtizedek kutatásai éppen ezen a területen hoztak jelentős változást, új eredmények születtek (környezetbarát vegyipari technológiák, új üzemanyagok, gyorsan lebomló növényvédő szerek). Éppen az analitikai kémia fejlődése nyújt lehetőséget környezetünk (vizeink, talajunk, légkörünk) tisztaságának folyamatos ellenőrzésére.

Mindennek a naponta születő új kutatási eredmények megismerése információs rendszeren keresztül történik (világháló, könyvek, szakfolyóiratok, konferenciák). Úgy érezzük fontos megismernünk, mi is a kémia helyzete a világon, Magyarországon és Romániában, milyen fontos területeken folyik eredményes kutatás, nálunk és az anyaországban.

Mindezek megismerése, lehetőség számunkra, a kémia területén dolgozó hazai kutatóknak, valamint ifjúságunk számára, hogy kitekintsen a világra, új kutatási területekre, megismerje a kémia új eredményeit.

Ehhez szeretne hozzájárulni konferenciánk, melyet idén VI. alkalommal rendezünk meg.

A Vegyészkonferencia, az EMT – Kémia szakosztályának rendezvénye, melyet évenként szervezünk.

A kolozsvári konferenciánk tematikája sajátosan a kémia több területét felölelő rendezvény. Ez a konferenciaszervezés kisebbségi létünk velejárója, hiszen nem vagyunk olyan sokan, hogy szakrendezvényeket szervezzünk.

Rendezvényeink plenáris előadásai a kémia új eredményeiről számolnak be – kicsit továbbképző jelleggel – majd a délutáni szekcióelőadások lehetőséget biztosítanak egy-egy szakterületen dolgozó kutatók eredményeinek bemutatására.

A Vegyészkonferencia lehetőség, szervezetünk egyik fő célkitűzésének megvalósítására, a magyar szaknyelv gyakorlására és elsajátítására. Rendezvényünk lehetőség a Kárpát-medencei kutatók, tanárok, diákok kapcsolatfelvételére, egymás szakterületeinek megismerésére, kölcsönös együttműködések kialakítására.

Ezen célok szükségességét, hasznosságát jelzi rendezvényünk minden évben egyre több résztvevője, előadója, egyre nagyobb tudományos visszhangja.

Külön köszönetet mondunk a Magyar Tudományos Akadémiának, a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Kémia Kar magyar oktatóinak, a Magyar Kémikusok Egyesületének és a magyarországi egyetemeknek és számos más szervezet professzorainak és kutatóinak, akik mindig nagy örömmel és segítőkészséggel vettek részt rendezvényünkön nagyban emelvén konferenciánk tudományos szintjét.

Természetesen köszönet illeti a szervezőbizottság tagjait, kiknek lelkes munkája lehetővé tette a Vegyészkonferencia megszervezését.

Kívánom, érezzék jól magukat, töltsék hasznosan ezt a néhány napot városunkban.

A jövő évi viszontlátás reményében.

**Dr. Majdik Kornélia**  
Kémia Szakosztály elnök

## Az analitikai kémia szerepe a gyógyszeres terápia biztonságában

*Görög Sándor*

Richter Gedeon RT, Budapest

Előadásának első részében az előadó a gyógyszer-analitikával szemben a gyógyszeres terápia valamint a gyógyszeripar és -kereskedelem oldaláról megfogalmazott *igényekkel* foglalkozik. Ezek az igények elsősorban a gyógyszeres terápia *biztonságának* fokozását célozzák. Rendkívüli mértékben kiszélesedett a gyógyszer-analitika területe: meghatározó szerepet tölt be a gyógyszerek kutatásában, fejlesztésében, gyártásában, terápiás alkalmazásukban és kereskedelmükben. A gyógyszer-analitikus kooperációs tevékenysége kiterjed a szerves kémikusokkal, technológusokkal, gyógyszertechnológusokkal, farmakológusokkal, toxikológusokkal, klinikusokkal és a hatósági, törzskönyvező szakemberekkel közösen végzett munkára. A gyógyszer-analitika területének kiszélesedésén kívül a gyógyszer-analitikával szemben támasztott igények növekedése a mérések számának és minőségének nagy mértékű növekedését is jelenti (validált módszerek alkalmazása, a szelektivitás és érzékenység emelése iránti igény).

A következőkben az előadó áttekintést ad azokról a *lehetőségekről*, amelyeket ki kell használni, ha a gyógyszer-analitika sikerrel akar eleget tenni a vele szemben támasztott követelményeknek. Először a tárgyi feltételekről beszél: az eredményes és korszerű gyógyszer-analitika eszköztára felöleli az analitikai módszerek széles körét: a klasszikus, spektroszkópiai (UV, IR (Raman), NMR, MS, ORD/CD), diffrakciós, kromatográfiás (TLC, GC, HPLC), elektroforetikus, termoanalitikai és elektroanalitikai módszereket ill. az ezek összekapcsolásával kialakított nagy hatékonyságú módszereket. A technikai feltételek biztosítása mellett a korszerű gyógyszer-analitikában változatlan, sőt növekvő jelentősége van a humán tényezőknek.

A gyógyszeres terápia biztonságát elsősorban a gyógyszeralapanyagok és -készítmények *szennyezésprofiljának* korszerű eszközökkel, a korszerű igényeknek megfelelő meghatározása szolgálja.

Az elmondottakat az előadó a *Richter Gedeon RT* néhány originális készítményének (Depersolon, Mydeton, Arduan) analitikai vizsgálatával illusztrálja. Bemutatja, hogyan változtak az elmúlt évek során a készítmények minőségével szemben támasztott igények és milyen módon sikerült a lehetőségek javulásával egyre magasabb színvonalú analitikai információhoz jutni a termékek minőségét és stabilitását illetően. Ennek során elsősorban HPLC és HPLC/UV/MS vizsgálatok kerülnek bemutatásra beleértve enantiomer elválasztásokat is.

## Románia galvántechnikai ipara a rendszerváltás előtt és után

*Dr. Grünwald Ernő*

Kolozsvár

A fémbevonatok közül nagyságrendben a legfontosabb helyet ma is az elektrokémiai bevonatok foglalják el, mivel ezek – különféle kémiai, fizikai és mechanikai tulajdonságú bevonatokat képezve – színfémként és ötvözetként is leválaszthatók. Az elektrokémiai fémbevonás kézi műveleteit ma már felváltották a számítógéppel vezérelt automata berendezések. Ezen a területen a fényes bevonatokat szolgáltató elektrolitok kifejlesztése a második világháború után jelentett technológiai forradalmat, mivel kiküszöbölték a közbeeső mechanikai simító- és tisztítóműveleteket.

Jelenleg hasonló ugrásszerű technológiai fejlődésnek lehetünk tanúi ezen a területen, amelynek fő célkitűzései a nagy teljesítményű (high speed) elektrolitok kifejlesztése, ahol az elektrolizáló áramsűrűség az eddig szokásos  $0,5 \dots 5 \text{ A/dm}^2$ -ről  $50 \dots 500 \text{ A/dm}^2$ -re emelkedik és ezáltal másodpercekre csökken a néhány mikronos bevonat leválasztási ideje. Ezeknek az elektrolitoknak – ez egyébként jellemző a robbanásszerűen fejlődő elektronika területén belül alkalmazott szelektív galvanizálásban és az elektroformázási technológiákban van döntő jelentőségük. Az előbbi szükségszerűségét egyetlen tény bizonyítja, hogy ha a nemesfémek fajlagos felhasználása az elektronikában az utolsó 25 évben nem csökkent volna, akkor – az ágazat robbanásszerű fejlődése következtében – ma a világon termelt teljes nemesfém – mennyiség nem lenne elegendő csupán az elektronikai ipar igényeinek kielégítésére.

Összetételük kialakítása során meghatározóak a környezetvédelem sürgető feltételei, így először a cianidos, majd az erős komplexképzőket tartalmazó elektrolitokat sikerült többé-kevésbé helyettesíteni. A cianidok erős mérgek, amelyek csak bonyolult technológiával roncsolhatók szét, az erős komplexképzőket tartalmazó elektrolitokból viszont a szokásos szennyvízkezeléssel a fémionok nem távolíthatók el. Ezért fejlesztették ki a könnyen bontható, gyenge komplexképzőket tartalmazó vagy komplexképző nélküli, ún. környezetbarát elektrolitokat.

Mind a kémiai, mind az elektrokémiai eljárások fő törekvése, hogy ugyanazt a feladatot vékonyabb, de jobb minőségű (pórusmentes, egyenletesebb rétegvastagságú) fémbevonat lássa el. Ezért nagyon fontos az optimális technológiai körülmények (pH, hőmérséklet, szűrés, katódmozgás, pólusváltás stb.) pontos beszabályozása és szigorú betartása.

A galvanizálás nemcsak az egyik legnagyobb volumenben alkalmazott fémbevonás, hanem egyben tágabb alternatívát nyújtó technológia is. A galvántechnika a felületvédelem „benzinmotorja”, amelynek előnyeit élvezzük, de súlyos ökológiai hatásainak kiküszöbölése egyre nagyobb energiát köt le.

Vizsgáljuk meg most, mi a helyzet a román galvántechnikai iparban?

A galvántechnika világszinten bekövetkezett fejlődését figyelembe véve Románia ma az iparilag fejlett európai országok műszaki szintjéhez képest eléggé elmaradott és igen felemás képet mutat. Az ötvenes évek végén, illetve a hatvanas évek elején megindult nagyarányú iparosítás következtében sorra jelentek meg az akkori időknek megfelelő, modern, külföldi galvántechnológiák, illetve berendezések és a gyengébb minőségű, sok hibával tervezett és megalkotott hazai felületkikészítő műhelyek. Az épülő gyáróriások vagy a modernizálásra szoruló ipari kolosszusok könnyűszerrel megengedhették maguknak az igen költséges, új felületkezelő műhelyek létesítését és a meglévők modernizálását külföldi technológiai sorok beszerzése által. De néhány közepes és kisebb üzem számára is lehetővé vált magas műszaki színvonalú technika alkalmazása. Ebben az időben a külföldi galvántechnikai cégek egész sora tárgyalt az ipar képviselőivel és a szakemberekkel – nem kis sikerrel. Szimpóziumok követték egymást, természetesen az illető cég termékbemutatójával egybekötve és annak költségére. Jó felvevő piacnak bizonyult akkor Románia és néhány cégnek sikerült is komoly üzletet kötnie.



Az alábbi galván szakvállalatoknak sikerült berendezéseket és/vagy technológiákat szállítaniuk a román ipar számára: a német Blasberg-, LPW-, Schering A. G., dr. Max Schlötter – cégek, a lipcsei VEB Galvanotechnik, a francia ROVAC, az angol Canning, a holland Harshaw- és Mc. Dermid-cégek. Ezeken kívül magyar, cseh-, osztrák-, bolgár- valamint szovjet cégek is szállítottak különböző galván-segédberendezéseket, vegyszereket kisebb-nagyobb vállalatok részére. Országszerte, megközelítőleg 100...120 üzem és gyár juthatott külföldi berendezésekhez és technológiákhoz, ennél sokkal több pedig hazai tervezésű vagy improvizált műhelyekben volt kénytelen a termelést és minőséget folyamatosan biztosítani.

Külföldi berendezésekkel a következő üzemek dicsekedhettek: a brassói traktor-, tehergépkocsi-, csavar-, golyóscsapágy- és kéziszerszámgyárak, a bukaresti fémszerelvény-, hanglemez- és a nehézgépgyárak, négy nagy elektronikai üzem, a nagyváradi autóalkatrészgyár, az aradi fémtömegcikk- és vagongyárak, a craiovai villamosmozdony-gyár, a galaci fémáru-gyár és még sorolhatnánk. A 70-es évek közepe táján a kolozsvári „Electrometal” helyi ipari vállalat az NDK-ból rendelt és kapott két félautomata galvanizáló berendezést tömegcikk nikkelezésére és horganyzására.

Az akkori román ipar igényeinek, lehetőségeinek és iparfejlesztési politikájának megfelelően, a galvánipar számára a főbb fejlesztési feladatokat az alábbiakban lehetett meghatározni:

- nagyteljesítményű, fényes bevonatokat biztosító elektrolitok, színfémek valamint ötvözetek leválasztására;
- nemesfémek és speciális ötvözetek galvanikus leválasztása;
- új típusú műanyagtermékek galvanikus fémbevonása és ezen technológiák továbbfejlesztése;
- elektroformázási technológiák kifejlesztése;
- áramnélküli fémbevonatok alkalmazása bonyolult és üreges felületeken;
- nyomtatott áramköri lemezek gyártásánál alkalmazott galvántechnológiák modernizálása és továbbfejlesztése;
- a környezetvédelem jelentőségének megfelelően a szennyvíztisztítási technológiák korszerűsítése, de főleg létesítése;
- galván- és szennyvízkezelő berendezések tervezése és azok ipari alkalmazása;
- a szerves finomvegyszergyártás modernizálása és a fényszerző adalékok gyártása.

Abban az időben (az 50-es évek végén, a 60-as évek elején) még nem volt szó a mérgező cianvegyületek helyettesítéséről és a cianmentes galvántechnológiák alkalmazásáról.

A hetvenes évek közepe táján, szakemberek részéről léteztek olyan igények, amelyek szerint üdvös lett volna a román galvántechnikai ipar szükségleteit, berendezéseket, alapvegyszereket és a fényszerző adalékokat egy külön erre a célra létesítendő üzemben előállítani és forgalmazni. Azonkívül a galvántechnikai kutatást is egy irányítócsoporthoz kellett volna végeznie, főleg ipari szakemberek javaslatai alapján és az ipari szükségleteknek megfelelően. Sajnos, ezek a tervek, javaslatok nem valósultak meg. Így alakulhatott ki az a furcsa helyzet, hogy a gyárak, üzemek galvánműhelyeiben és laboratóriumaiban dolgozó szakemberek igyekeztek megfelelő szinten tartani az addig elért eredményeket, sőt újabb technológiák bevezetésén is kísérleteztek, de mindezeket egymástól elszigetelten végezték úgy, hogy senki sem tudta, milyen problémán dolgozik a másik kolléga.

A gazdasági hanyatlás amely a hetvenes évek második felétől már előrevetette árnyékát, mind nehezebbé tette a galván alapanyagok és a jó minőségű külföldi fényszerző adalékok beszerzését. A „mindent tudó” felsőbb és legfelsőbb szervek kiadták a jelszót, hogy minden külföldről behozott, valutáért megvásárolt anyagot jól-rosszul, de hazai anyagokkal kell helyettesíteni, még ha az a minőség rovására is megy (1988-ban az elektronikai iparban a sárgaréz vagy réz ezüstözését rézbevonattal kellett helyettesíteni vas alkatrészekben!!). Kampányszerű hajsza indult meg az igencsak gyenge színvonalú szervetlen és szerves kémiai ipar gyártotta

különböző vegyületek laboratóriumi illetve ipari kipróbálására és bevezetésére. És mindezen nehézségek dacára, néhány olyan modern galvántechnológia született, amely még ma is megállná helyét és felvenné a versenyt hasonló külföldi technológiákkal. Csak néhány ilyen technológia álljon itt példaként:

- gyengén savas és alkalikus, ciánmentes horganyfürdők;
- fényes savas ónozó elektrolit;
- Zn-Co ötvözet leválasztása gyengén savas elektrolitból;
- vegyi réz- és NiP-oldatok;
- román gyártmányú ABS-műanyagok galvanizálása;
- tioszulfát alapú, ciánmentes fényes ezüstöző elektrolit;
- fényesítő – adalékrendszer tükörfényes nikkell rétegek leválasztására;
- „duplex-nikkel”-bevonatrendszer előállítás;
- Sn-Cu elektrolit;
- szerves, vízben oldható polimér kromátozott horganybevonatok korrózióállóságának növelésére stb.

De már évtizedekkel ezelőtt, 1961-ben sikerült a kolozsvári „Armătura” üzemben egy olyan fényes nikkell elektrolitot kikísérletezni és a termelésbe állítani, amely csak hazai fényesítő adalékot használt, éspedig a zaharint és a furfurolt. Ez a technológia három évig kifogástalanul működött, amíg a galvanműhely meg nem szűnt. Ekkor kezdte meg a termelést Bukarestben a mai „URBIS” gyár elődje, a fémszerelvényeket és fűtőtesteket előállító modern nagyüzem.

Egy másik megvalósítás, amely a 80-as évek elején Romániában a galvántechnika terén egyedülálló volt, a Kolozsvárott létesített Ipari Elektronikai Vállalat nevéhez fűződik. Nevezetesen, itt kezdte meg működését egy olyan komplex galvanizáló műhely, amelyből a galvántechnikában még ma is széles körben alkalmazott ciánvegyületek teljesen hiányoztak. A nagyteljesítményű, ciánmentes galvántechnológiák – hazai fényesítő adalékot használva – kiváló minőségű fémbevonatok előállítását tették lehetővé magas színvonalon. Ezeket a technológiákat számos galvanműhelyben alkalmazták szerte az országban, nagy sikerrel. Sajnos, ma már ez a galvanműhely nem létezik. Csak az épületek a Felek-alján hirdetik, hogy itt működött Románia egyik legmodernebb elektronikai vállalata és az első ciánmentes galvanműhely. Minden berendezést, gépet és bútorzatot kisépérték, eladtak vagy kisélejtezték, a volt műhelyek közötti közfalakat lebontották, hogy helyet adjanak egészen más rendeltetésű kereskedelmi és ipari vállalkozásoknak.

Jellemző volt még a különböző – nem szakosított – tervezőintézetek által tervezett galvanberendezések és az általuk előírt technológiák műszaki színvonalára – nem csak 1989 előtt, hanem után is – hogy már eleve nem voltak képesek megbirkózni a minőségi követelményekkel. Éppen ezért nem véletlen, hogy a számos elektronikai vállalat, amely Medgyesen, Paşcaniban, Buzăuban, Botoşaniban, Alexandriában, Temesváron, Râmnicul-Săraton és Kolozsvárott épült, hazai tervezésű és kivitelezésű galvanműhellyel rendelkeztek. Ott ahol létezett – igaz, nagyon kis számmal – megfelelő szakembergárda, még lehetett változtatásokat eszközölni, mint pl. a kolozsvári Ipari Elektronikai Vállalatban, ahol az Elektrotechnikai Tervező Intézet által tervezett nagy kapacitású galvanműhely berendezéseit, felszereléseit és technológiáit teljesen megváltoztatták és kibővítették az akkori igényeknek megfelelően.

Mert mi történt volna például, ha a fényes nikkell technológiát a tervezők által javasolt módon: vegyi nikkell leválasztása hipofoszfitos oldatból, majd ezt kénsavban, anódos fényezésnek alávetve, természetesen nem megfelelő berendezésben, sorozatgyártásra alkalmazták volna tömegáru és függesztett alkatrészek esetében. S mindez 1980-ban, amikor már mindenki tükörfényes bevonatot leválasztó elektrolitokkal dolgozott, még az akkori kis házi, maszek műhelyekben is.

Tudni kell, hogy a vegyi úton, külső áramforrás nélkül leválasztott NiP-réteg nem fényezhető sem vegyi, sem elektrokémiai úton, de ha ez lehetséges is volna, a technológia borzasztó komplikációkat okozna.

A kis üzemek és szövetkezetek nem tudtak lépést tartani a nagyobb vállalatokkal. Még ma is találhatók olyan kis galvánműhelyeket, amelyekben szurokkal bélelt fakádban nikkeleznek vagy horganyoznak, vagy pedig zománcozott fazekat esetleg PVC-hordót használnak tömeggalvanizálásra. A galvánműhelyek túlnyomó részét még ma is a nehéz körülmények között zajló kézi munka jellemzi, ahol sem elszívóberendezés, sem fűtés, sem szennyvíztisztító berendezés nincs, sőt a vegyi elektrolit-ellenőrzés is teljesen hiányzik.

A pénzalapok rohamos megcsappanása okozta nagyfokú alkatrészhiány oda vezetett, hogy a 30 ... 40 évvel ezelőtt megvásárolt külföldi – legtöbbször automata – berendezések és a 10, 15 vagy 20 évvel ezelőtt üzembe helyezett, hazai tervezésű galvanizáló sorok már nem képesek feladatukat teljesíteni, mivel leromlott állapotban vannak és féltő, hogy nagyrészüket hamarosan működésképtelenné válik.

Mivel az 1989. decemberi változás után az ipar helyzete rohamosan tovább romlott, a galvánműhelyek állapota és működése is sajnos ezt a tendenciát követi. A beruházási alapok majdnem teljesen megszűntek, a gyárak és üzemek még nem igen tudtak áttérni az önálló gazdálkodási formákra s ez óriási nehézséget okoz a gazdaság minden területén. Éppen ezért ritkaságszámba megy az olyan vállalat, amely még egy-egy galvánműhely felújítására vagy esetleg új műhely létesítésére gondolhat. Ilyen ritkaságszámba menő esemény Kolozsvárott, az 1997-ben, az „Armătura” fémszerelvény gyárban létesített, hazai tervezésű, számítógép-vezérlésű automata galvanizáló vonal sárgaréz alkatrészek rezezésére-fényes nikkelezésére és díszítő krómozására, vagy a legnagyobb nagyszabványú gépgyár, a német Manz-cégtől vásárolt automata horganyzó vonala, amelynek azonban kapacitása nincs kihasználva. Egy beszercei magán-cég, a „BETAK” Kft saját tervezésű fényes horganyzó vonalat működtet 2500 literes galvanizáló kádakkal. De más bukaresti, brassói és nagyváradi cégek is saját tervezésű galvánműhelyeket rendeztek be. Hamarosan Csíkszeredában is beindul egy új tömeggalvanizáló, horganyzó-sor, facsavarok bevonására.

A jelenleg Romániában működő galván műhelyek – ide értve a kis magán műhelyeket is – most már csak a külföldi cégek vegyianyagainak használják, azokat, amelyeknek cégképviselőik van az országban, természetesen Bukarestben (!). A szállító cégek aránya kb. a következőképpen oszlik meg a román galvániparban (nem hivatalos adatok szerint, egyéni felmérés alapján):

A német ATOTECH (a volt Schering A.G.)	35%
A francia REGAL	25%
A német MANZ	20%
Az angol GALVAN (a volt Canning)	10%
Az AUGA, román-litván cég (Gépipari Kutató Intézet, Bukarest)	8%
Egyéb (Blasberg, Mc. Dermid)	2%

Ahogy a galvántechnológiák módszereinek rendkívül széles a választéka a műszaki-tudományos tématerületeket illetően, ugyanúgy rendkívül széles a feladatok megvalósításának a helye is. Minden iparágban, az elektronikában, a nehéziparban, a könnyűiparban, bányá- vagy gépgyártóiparban sőt az űrkutatásban is egyaránt szükség van a galvántechnika hatékonyabb módszereinek alkalmazására. Ennek érdekében biztosítani kellett volna azt, hogy az információk széles körben hozzáférhetők legyenek és minden adott problémára a legmegfelelőbb információt lehessen beszerezni. Ezen a téren is rendkívül sok hiányosság észlelhető. Az információszolgáltatás a galvántechnikában katasztrofálisnak mondható. Az 1972-ben megjelent, igen színvonalas Korrozíós Folyóirat (Revista de corozieune) másfél év után „papírhiány” miatt megszűnt. A Központi Dokumentációs Intézet (Institutul de Documentare Tehnică) Bukarestben az ötvenes évek elejétől rendszeresen közölt a korrózióvédelem területéről cikkeket, fordí-

tásokat, külön füzetekben jelentek meg a galvántechnikai újdonságok, megvalósítások és szabaddalmi leírások, sorozatot indítottak az üzemekben alkalmazott új eljárásokról, technológiai folyamatokról, amelyekben helyet kaptak felületvédelmi újdonságok is. De a hetvenes évek elején ezt a kitűnő információ-forrást is hasonló okokra hivatkozva, mint az előző esetben, megszüntették. Ezek után csak szórványosan jelenhettek meg galvántechnikai dolgozatok más jellegű folyóiratokban és ezek jóindulatából, mint pl. a Könnyűipari Folyóiratban, a Kémiai Folyóiratban, a Fémkohászati Lapokban, a Gépgyártóipari Folyóiratban és az Elektrotechnikai Szemlében. Ezek közül jelenleg csak a Kémiai Folyóiratban jelentetnek meg galvántechnikai cikkeket, de csak azzal a feltétellel, ha az illető előfizet a folyóiraatra.

A Romániában megjelent galvántechnikai szakkönyvek száma rendkívül alacsony, úgyszintén a fordításoké is. A jelenlegi gazdasági helyzetben szakkönyvek megjelenéséről – a rendkívül magas papírárak, a nyomdai költségek, valamint a támogatók hiánya miatt – szinte szó sem lehet. Külföldi szakfolyóiratokra nagy volt az igény s egyeseknél talán még ma is az. A rendszerváltás előtt lehetetlen volt hivatalosan külföldi szakfolyóiratokhoz és szakkönyvekhez jutni, mert ezt az igényt az akkori hatalom nem nézte jó szemmel. Ma nincs politikai akadály ennek, de pénzhány miatt nemhogy a szakemberek, de még a vállalatok sem engedhetik meg maguknak könyvek, folyóiratok beszerzését a korrózióvédelem és galvántechnika területéről, mert ezeket valutával kell fizetni. Akinek pedig nálunk valutája van, azt nem érdekli a technika és a tudomány.

Az utóbbi 10 évben Romániában 6 galvántechnikai és felületvédelmi könyv jelent meg. Korróziós- és elméleti elektrokémiai-tárgyú könyv ennél valamivel több látott napvilágot.

Íme egy érdekes adat. A világ legrégibb, az 1902-ben alapított német galvántechnikai szakfolyóirat, a „GALVANOTECHNIK”, ez év októberében 4966 példányban jelent meg, 50 országban olvassák, ahol 836 előfizetőjük van (16,83%). Az előfizetők száma Németországban 4130, ez 83,17%-nak felel meg. Magyarországon és Lengyelországban 35 ... 35 az előfizetők száma (0,7 ... 0,7%), Romániában csak 5 példány a szükséglet (0,1%), Oroszországban viszont egyáltalán nem olvassák. Talán a világháló idővel segíteni fog ezen a mostoha helyzeten.

Egyéni kezdeményezés eredménye volt az 1985-ös évben megkezdett országos galvántechnikai szimpóziumok sorozata, amelyeket üzemekben, vállalatokban rendeztek meg és amelyeket igen örömdetes módon minden vállaltvezető rendkívüli lelkesedéssel fogadott és támogatott. Kolozsvár (1985) után Brassó (1986), Marosvásárhely (1987), Pašcani (1988) és végül Málnásfürdő (1989) voltak a rendezők. Minden alkalommal 240 ... 250 szakember vett részt ezeken az igen kellemes, baráti légkörben lezajlott találkozókon, ahol minden szakproblémát nyugodtan meg lehetett tárgyalni. Sajnos, ez a szakmailag igen jelentős eseménysorozat a málnásfürdői találkozó után félbeszakadt.

Galvántechnikai témákat azonban más összejövedeleik is szívesen fogadtak, így az 1982-ben és 1985-ben Kolozsvárott, illetve Temesváron megrendezett „Alkalmazott elektrokémia” szeminárium, az 1987-ben és 1989-ben Piatra Neamřon sorra került korróziós összejövedel, vagy a Botořaniban, 1989 nyarán meghirdetett „Galvanikus horganyzás” c. kollokvium is sok érdekes témát dolgozott fel.

1990 után a bukaresti Gépipari Kutató és Tervező Intézet két évenként folyamatosan szervez galvánkonferenciákat, az ország különböző városaiban (Bukarest, Brassó, Sinaia). Ezen a találkozókon, sokszor külföldi szakemberek részvételével, a számos érdekes szakdolgozaton kívül rendszeresen reklámozzák a litván „AUGA”-cég által gyártott anyagokkal elért ipari eredményeket (horganyzás, ónozás, nikkelezés stb.). Az 1994-ben a bukaresti Tudományegyetemen megrendezett fizikai-kémiai konferencián is elhangzott néhány galvántechnikai előadás.

Az utóbbi évtized jelentős galvántechnikai eseményei közé tartozik az évenként, február végén vagy március elején a Bukarestben megrendezésre kerülő felületvédelmi kiállítás. Itt az országban működő, külföldi galván-cégek képviselői mutatják be termékeiket, technológiai újdonságaikat. Arra a 3 és fél napra, az ország minden részéből összesereglenek a még létező

galván szakemberek, kíváncsiskodók, hogy megtárgyalják problémáikat, újdonságokat lássanak és esetleg szerényebb szerződéseket is kössenek. De legalább értékes információkat is szerezhetnek.

A galvántechnológiai kutatás nem megoldott probléma még ma sem Romániában. Az ipari irányító szervek még mindig nem ismerték fel ennek óriási gazdasági jelentőségét. A múltban is léteztek, de jelenleg is működnek elszórtan kis kutatócsoportok, amelyek jelentős eredményeket értek el különböző galvántechnológiák ipari megvalósítása terén, s ahogy már az előzőekben szó volt, az üzemi laboratóriumokban végzett önálló, szinte önkéntes munka is hozzájárult néhány ipari eljárás alkalmazásához. De mindezek a sikerek a szakemberek lelkesedését bizonyítják, és semmiféleképpen az anyagi vagy erkölcsi ösztönzést, esetleg elismerést, amelyeket érdemtelenül kaptak meg mások – munka nélkül.

Az 1990-ben Bukarestben megalakult a 9 szakosztályt – a galvántechnikai szakosztályt is – magába foglaló Korrozó Bizottságnak kellett volna a romániai korrozóvédelmi tevékenységet hatékonyan irányítania. A kijelölt program, amely a kutatás, műszaki fejlesztés és ipari tevékenység hazai és külföldi koordinációja terén meghatározott feladatokat igen alaposan elemezte, sajnos csak papíron, a megalakulás pillanatában létezett. A Korrozó Bizottság működésképtelennek bizonyult.

Egy kis elmozdulás azonban mégis történt a galvántechnikai kutatás terén, amikor 1991 őszén Kolozsvárott – talán a galvántechnikai hagyományokat mintegy elismerve – megalakult a temesvári Elektrokémiai és Energetikai Intézet keretében működő Galvántechnikai Kutató Laboratórium. Ennek feladata kizárólag az ipari szükségletek felmérése, új technológiák kikísérletezése, egyszerűbb berendezések, technológiai vonalak tervezése stb. E laboratórium megvalósításai között szerepel a bethleni „Promet” huzal- és szeggyár elavult horganyzási technológiáinak helyettesítése modern eljárásokkal, tükröfényes huzalok és szegek előállítására, vagy a kolozsvári „Sinterom” üzem részére kidolgozott, fémporokból zsugorított alkatrészek bevonása fényes horganyréteggel elektrokémiai úton, vagy az ugyancsak kolozsvári „Armătura”-gyár részére, a már 1992-ben megkezdett automata Cu-Ni-Cr-galvanizáló sor tervezése. Ez a munka 1993 és 1994 között pénzühiány miatt félbeszakadt, de 1995 januárjától újból beindult és 1997 elején sikerült átadni a termelésnek.

1995 elején ez a kutató laboratórium is megszűnt. A megkezdett munkákat a laboratórium munkatársai már mint szabadfoglalkozású szakemberek fejezték be.

De ugyanúgy megemlíthető a marosvásárhelyi „SUMEL”-cég egy csoportjának tevékenysége is, amely 1995-ig számítógép vezérlésű automata galván vonalakat tervezett és jó minőségben ki is vitelezett. Ez a csoport is felbomlott megrendelések hiányában. A már említett bukaresti Gépgyártó Tervező és Kutató Intézet a 90-es évek közepe táján 3 galvanizáló vonalat tervezett és szerelt fel a bukaresti „Pipera” ipartelep egyik elektronikai gyárában.

A 80-as években, és még a 90-es évek elején néhány romániai ipari vállalat galvántechnikai szakembereinek együttműködése során több érdekes, olykor az elméleti problémákat is megvilágító munka látott napvilágot. Ezeket sok évi kísérletezés előzte meg, sokszor primitív, „házi” gyártmányú műszerek felhasználásával, hiszen köztudottan a modern elektrokémiai műszerek hiánya is egy igen fájó probléma Romániában, főleg az ipari üzemek laboratóriumaiban. Ilyen témájú megvalósítások voltak:

- lüktető áram hatása hígított galván elektrolitok tulajdonságaira;
- különböző típusú fényesítő adalékok kronopotenciometriás és ciklikus voltametriás vizsgálata;
- horganybevonatok röntgendiffrakciós vizsgálata;
- rétegvastagság eloszlás vizsgálata bonyolult formájú alkatrészek tömeggalvanizálása esetén, lúgos cianidmentes és gyengén savas horgany elektrolitokban.

A kolozsvári Babeş-Bolyai Tudományegyetem kémia karán, az elektrokémiai szakcsoporton belül, a Műegyetemmel karöltve, jelenleg is folynak galvántechnikai alap- ill. gyakorlati

kísérletek, igaz, nem előre megállapított feladatként, hanem egyéni kezdeményezésre. Egy ilyen példa a NaOH- és KOH-tartalmú lúgos, cianidmentes horganyfürdők tulajdonságainak összehasonlítása ciklikus voltammetriás és forgókorong elektródos mérésekkel, amelyeket majd a gyakorlati tapasztalatok kipróbálása követi labor szinten.

A bukaresti Gépipari Tervező és Kutató Intézete az utóbbi években több galván technológiát dolgozott ki, amelyeket néhány cég már alkalmaz; ilyenek például:

- bronz bevonatok leválasztása;
- lúgos Zn-Fe ötvözetek elektrolitikus leválasztása;
- vas és acél feketére színezése hideg oldatban;
- fényesítő adalékok ezüst elektrolitokba.

Ami a szakemberképzést illeti, kimondottan korróziós szakmérnököket, galván-kémikusokat nem képeznek ki a román ipar számára. De elektrokémiai és korrózióval foglalkozó előadások elhangzanak néhány szemeszteren át úgy a kolozsvári, mint a temesvári, a bukaresti és Iași (Jászváros) egyetemeken, ahol inkább elméleti útmutatást kapnak a hallgatók. A kolozsvári Műegyetemen egy külön diszciplína a felületek tanulmányozása, amelynél a korróziós jelenségek ismerete nélkülözhetetlen. Pedig a korrózióvédelmi szektorral szemben megnövekedett követelmények egy új típusú szakember megteremtéséhez kéne hogy vezessenek. A vegyész-mérnökök és vegyészek egy része általában egy új állás betöltésekor ismerkedik meg alaposabban a galván technikával és helyben döntenek el, hogy megmaradnak ennél a szép szakmánál, vagy a kémia egy másik ágát választják életcélul. És sajnos, legtöbbször más szakágat választanak, mert megijednek azoktól a mostoha körülményektől, amelyek egy-egy galvánműhely megtekintésekor eléjük tárulnak.

Nincs megoldva a galvanizáló mesterek képzése sem, pedig ez elsőrendű feladata lenne az iparnak éppen úgy, mint a fiatal szakmunkások betanítása is. A hetvenes évek elején és végén létezett ugyan mester- és szakmunkás képzés, de a végzősök száma elenyészően alacsony volt a szükséglethez képest. Nagyon sok olyan kisebb vagy nagyobb galvanizáló műhely létezik, ahol a szakképzetlen munkaerő van túlsúlyban, de nem ritka az olyan ipari vállalat mellett működő galvánműhely sem, amelyben a mester nem szakmabeli, vagy pedig a műhelyfőnök gépész- vagy fémipari mérnök.

A szennyvíztisztító berendezések színvonala – ahol ezek léteznek – hűen igazodik a galvánműhelyek színvonalához. Itt valóban csak a nagy üzemek mellett működnek modern, ioncserélő eljárást alkalmazó berendezések, amelyek a hatvanas években épültek a galvánműhelyekkel együtt. Az integrált módszert (Lancy-eljárás) csak egy vállalatnál, a nagyváradi gépkocsialkatrész gyárban alkalmazzák. Különben a galvanizáló műhelyekből származó szennyvizek tisztítása még egy megoldásra váró óriási feladat, de a mai körülmények között nehezen képzelhető el e téren hatható javulás.

Természetesen sokkal részletesebben lehetett volna a román galván technika mai helyzetét ismertetni, jó és rossz oldalaival együtt. De ebből az ismertetésből is világosan kitűnik, hogy ezzel a fontos ipari ágazattal szemben megnövekedett követelmények teljesen új és megváltozott felfogás kialakítását követelik úgy a szakemberektől, mint az ipart irányító felelős korrózióvédelem műszaki fejlesztése területén egyik legfontosabb feladatként a széleskörű és hatékony információs rendszer kiépítését kell tekinteni. A vállalatok műszaki vevőszolgálatait, a kutató és tervező intézetek tanácsadó helyeit egy koordinációs hálózatban kell összefogni. De nagy gondot kell fordítani – minden szinten – a szakemberképzésre; erre kell majd alapozni az új galván technikai ipar újjászervezését, megtartva azt, ami még használható és megszüntetni az elavult szemléletet, a régi, begyökerezett munkamódszereket és technológiákat.

## A vegyipar helyzete Magyarországon

*Dr. Körtvélyessy Gyula*

Magyar Kémikusok Egyesülete

### Bevezetés

Az előadás célja, hogy a széles értelemben vett magyar vegyipar helyzetéről ismertetést adjon. Ez három fő területet foglal magában: a tulajdonviszonyokat és azok változását, az elmúlt 10 évben végbement privatizáció tapasztalatait. A termelési volumenek változását, a vegyipar elhelyezkedését a magyar feldolgozóiparban. Végül szó esik majd a termékekről, a termékszerkezet változásairól, a környezetvédelem helyzetéről, és a jövő várható tendenciáiról. Ezzel nemcsak ismeretanyagot szeretnénk közvetíteni, hanem egyrészt hasznosítható tapasztalatokat átadni, másrészt az együttműködési lehetőségeket is felvillantani. Célunk az, hogy a jövőben a mainál sokkal szorosabbra fűzzük a magyar és a román vegyipari cégek között a kapcsolatokat.

### A magyar vegyipar privatizációja

Ez a gazdasági munkaközösségekkel kezdődött a 70-es években. Ezekkel az állam lehetővé tette, hogy munkaidőn kívül a dolgozók a bérkeretbe nem tartozó javadalmazásért külön munkát végezzenek a gyár berendezéseiben. Ezek folytatásaként alakult meg néhány magántulajdonú Kft a 80-as években.

A kezdeti privatizációs technika a közös vállalatok létrehozása volt az állam és külföldi partnerek részvételével, évekkel az 1989-es fordulat előtt. Erre példa a japán-magyar, polietilén habosítására alapított Polyfoam Kft. A nagy átalakulások a 90-es években indultak meg, bár volt példa előbb is arra, hogy az állam értékesítette a vagyont. Négy fő privatizációs technikát alkalmaztak a vegyipari vállalatok értékesítésére:

- az egyben való értékesítést egy, vagy kevés vevőnek. Erre első példa a Chinoin gyógyszergyár értékesítése a Sanofi francia cég részére. Általában a folyamatot vagyontértékelés és az állami vállalat részvénytársasággá való átalakítása indította. Szinte minden esetben a részvényértékesítéssel együtt alaptőke emelés, azaz új részvények kibocsátása is történt: az állami tulajdonos ezzel lemondott az országba beáramló külföldi tőke egy részéről a vállalat javára (hiszen az alaptőke emelésből származó pénzt a vállalat kasszájába jut) azért, hogy a krónikus tőkehiányban szenvedő vegyipari vállalatokat a privatizációval egyidejűleg feltökésítsék.
- az egyben való értékesítést a dolgozókból létrejött jogi szervezetnek, az MRP-nek. Az MRP ehhez hosszúlejáratú, gyakorlatilag kamatmentes hitelt kapott a bankoktól, amit, mint többségi tulajdonos, a vállalatnál kapott osztalékból kellett 10 év alatt törleszteni. Az MRP-s privatizációhoz igen gyakran társult MBO típusú vásárlás: a széles értelemben vett vezetői gárdából alakult jogi szervezet is vásárolt – általában kisebbségi - tulajdonrészt. Tipikus példa az MRP típusú tulajdonlásra a Budapesti és az Egyesült Vegyiművek, a Pest Megyei Műanyagipari Vállalat Rt, a Forte Fotokémiai Rt. A kétkedők 10 éve úgy gondolták, hogy mivel forgóeszközhöz nem jutott ezzel a cég, sőt az osztalékot is el kellett vonni a hitel visszafizetésére, ezért ezek a vállalkozások csődbe fognak menni. Most már elmondható, hogy néhány kivételtől eltekintve ez általában nem következett be, sőt, a hitelt a lejárat előtt vissza tudták fizetni.
- szintén a dolgozók kezébe jutatta a részvénytulajdont az un. vegyi szövetkezetek átalakulási folyamata. Ezek eleve már valamilyen nem piacképes magántulajdont jelentettek a múltban is. A részvénytársasággá történt alakuláskor a volt szövetkezeti tagok kapták a

- részvényeket. Ilyen pl. az Első Vegyi Industria Rt és a Florin Rt. Érdekeség, hogy a Fiomvegyszer Szövetkezet nem hajtott végre ilyen átalakulást, ma is szövetkezetként működik.
- a harmadik, és a folyamat második felében alkalmazott módszer szerint az állami segítséggel vagy anélkül „feljavult” vegyipari vállalatok részvényeit road show-kon, több pénzügyi befektetőnek értékesítették. Ugyanez (volt) a módszer friss pénzeszközök bevonására is, alaptőke emelés = részvénykibocsátás formájában. Tipikus példa erre a Richter Gedeon gyógyszergyár, mely bizonyos időszakokban a sikeres tőkeemelések következtében akkora forgóeszközkészlettel rendelkezett, mint egy bank. A Budapesti Értéktőzsde beindulásával a vegyipari vállalatok annak meghatározó részévé váltak és előfordult a tőzsdén keresztül végrehajtott állami részvényértékesítés is. Ilyen cégek ma a MOL, a Borsodchem, a Tiszai Vegyi Kombinát.
  - gyakran előfordult, hogy az állami vállalkozást – a könnyebb eladhatóság végett szétdarabolták jobban meghatározott profilú Kft-kre és ezeket értékesítették. A darabolás három úton történhetett: vagy létrehoztak egy állami tulajdonú, nem termelő holdingot, ilyen volt pl. a Hungalu a magyar alumíniumiparban, és az önálló termelő vállalatoknak a holding volt a tulajdonosa és értékesítette egyenként azokat. A másik megoldás szerint a gazdaságosan és a gazdaságtalanul működő részeket szétválasztották, és azokat külön próbálták értékesíteni. Erre példa a Nitrokémiából alakult két nagy vállalkozás, melyekben – szinte egyedülállóan – még mindig az állam a többségi tulajdonos. Végül szokásos volt a profil-tisztítási módszer: a fő tevékenységet végző anyavállalat leválasztandó tevékenységeit 100 %-ban saját tulajdonában lévő Kft-kbe vitte, és előbb-utóbb értékesítette azokat. Szinte minden vegyipari cég megtette ezt a karbantartási-felújítási tevékenységekkel, az óvodákkal, ebédszolgáltatással, lakóteleppel, uszodákkal, stb. De ilyen példaként szolgáltatnak azok a folyamatok, ahogy pl. a gyógyszeripar leválasztotta magáról a növényvédőszer gyártást, a kozmetikumok előállítását, vagy ahogy napjainkban a MOL Rt. próbál megszabadulni a veszteséges gáz üzletágától vagy a Tiszai Vegyi Kombinát Rt. a műanyagfeldolgozástól.

Néhány érdekes motívumot érdekes kiemelni a tulajdoni szerkezetváltozási folyamatokból.

- Az állam kezdetben csak kisebb hányadot értékesített, majd a későbbiekben a meglévő külföldi partnertulajdonosnak adta el a részvénymaradékot. Az évenként megújított privatizációs törvény adta meg ennek a keretét, meghatározva, hogy az államnak mekkora – egyre csökkenő - hányadot kell az adott vállalatból birtokolnia. A visszavonulás a többségi pozíció, majd a 25%+1 szavazat feladásával folyt és még mai is folyik. Megjelent az ún. aranyrészvény is, pl. a MOL Rt-ben. Ezzel – természetesen megfelelő alapszabályi megfogalmazásokkal – lehetőséget kap az állami tulajdonos, hogy mindent értékesíthesen, de az adott cég megszüntetését, beolvasztását, alapvető átalakítását megvétőzhassa. Érdekes történet ezzel kapcsolatban a volt Tiszavasvári Alkaloidában, most ICN Magyarország, jelenleg folyó huzavona: a morfingyártás miatt az államnak a privatizációs törvény szerint 25%+1 szavazatot meg kell tartania. A jelentős veszteségek miatt azonban a társasági törvény előírása szerint az alaptőkét le kellene szállítani és/vagy pénzt fektetni a vállalkozásba, amihez 75%-os többség kellene. De az állam ezt nem akarja, ezért már egy éve folyik az egyezkedés az amerikai többségi tulajdonos és az Állami Vagyonkezelő és Privatizációs Rt. között a kérdésről.
- Külön történet az állami tulajdonban lévő földterületek és épületek sorsa, ahol a vegyipari cég működött. A szokásos megoldás szerint – egyedi megállapodások alapján – ezekért cserébe az önkormányzatok kaptak, legtöbbször igen gyorsan értékesített tulajdoni részeket, általában 10% alatt. A székházakkal, főként a Budapest belvárosában lévőkkel, me-



- lyeket a volt nagy kereskedő cégek, az un. IMPEX-ek (CHEMOLIMPEX, MEDIMPEX, MINERALIMPEX, stb.) használtak, már más volt a helyzet. Ezek hasznosítása és értékesítése körül már sokan bábáskodtak és gazdagodtak.
- A holding kialakítását a privatizáció kezdetén a meglévő trösztszerkezet indikálta. Ilyen volt a Magyar Alumíniumipari Tröszt, amiből könnyű volt létrehozni a HUNGALU Rt-t. De érdekes módon több vegyipari vállalkozás az átalakulás folyamán tudatosan törekedett ilyen szerkezet felé. Az első ilyen volt a Pannonplast Rt, őt követte a Graboplast Rt. és mások. A cég úgy működik, hogy a holdingban néhányszor 10 ember dolgozik csak, feladatuk a holding tulajdonában lévő 10-20 termelő vállalkozás beruházásainak, fejlesztéseinek és gyakran a beszerzésnek az összehangolt eldöntése, intézése, a tőzsdei információszolgáltatás, stb. Jellemzően ezeknek a cégeknek több, egyenként kisebb, befektetői tulajdonosa van.
  - A privatizációs folyamat második felében a még többségben lévő állami tulajdonos – megszerzett tapasztalatai birtokában – komoly alapszabályi intézkedésekkel védte meg a tőzsdén forgó cégeket a felvásárlással szemben, majd értékesítette tulajdonát. Ezzel és a már említett aranyrészvény intézményével elkerülhető (volt) az, hogy a vegyiparban a külföldi versenytársak a mellényzsebükből kifizetett összeggel megvásárolják, majd megszüntessék a konkurenciát. Erre sajnos volt példa az élelmiszeriparban.
  - Külön folyamat volt a kereskedelmi cégek átalakulása. Ennek első lépése az export és import állami felszabadítása és az árrendszer átalakítása volt. Rögtön gombamódra elszaporodtak a kis kereskedő kft-k, és persze nagyságrendekkel megjavult a vegyipari beszerzés színvonala: nem kellett egy-egy anyagra fél évet várni, néhány nap alatt az asztalunkon volt. Az emiatt összeomló IMPEX-ek – hiszen a kis kereskedő cégek részben az ezekből kilépett dolgozókból alakultak – privatizációja két irányú: A CHEMOLIMPEX-et az amerikai Great Lakes vásárolta fel, míg a MEDIMPEX fokozatos átalakulások után a Richter és az Egis tulajdonába került.
  - A magyar tulajdonlás három úton valósulhatott meg. A részvényértékesítéseknél mindig volt ajánlat hazai befektetők számára, akik - a II. világháború után államosított vagyon-  
tárgyaikért 1989 után kapott kárpótlási jegyekkel - vehettek ezekben részt (vagy persze készpénzzel, ha volt, vagy ha valamelyik bank adott). Ennek logikus folytatása a tőzsde, melyen elég sokan próbálkoznak a szerencséjükkel. Az MRP és az MBO technika is juttatott vagyont a dolgozói rétegnek, és öröklődött is ilyen a szövetkezeti tulajdon átalakításakor. Végül alakultak és alakulnak kifejezetten magánvállalkozások, kicsiben indulva és fokozatosan fejlődve vagy tönkremenne. Ennek leghíresebb példája a Pharmavit, melyet néhány magánszemély hozott létre a Plussz előállítására és forgalmazására, majd több mint 10 év múlva, már hatalmas céggé való fejlődés után, a Bristol-Myers-Squibb megvásárolta, és így a tulajdonos-elnök-vezérigazgató dr. Somody Imre Magyarország leggazdagabb embere lett.
  - Megfigyelhető volt egy névváltozási hullám a privatizációk során. Az, hogy a Kőbányai Gyógyszerárugyár visszavette a külföldön a szocialista idők alatt is használt Richter Ge-deon nevet, senkinek semmi problémát nem jelentett. Hasonlóan a külföldi kapcsolatok indokolták az EGYT – Egis váltást. De igen sok magyar cégnév „igazodott” a külföldi tulajdonoshoz. A Tiszavasvári Alkaloidát már említettem, de a nem magyar ajkúak számára is jól olvasható, és ilyen néven világhírűvé vált Nitroil Rt-ből a tulajdonos Huntsman Magyarországot csinált, míg a Viscosa-ból Zoltek-et, igaz ugyan, hogy utóbbiban már régóta nem gyártanak viszkózt.

## A termelés és a termékszerkezet változása

A kilencvenes évek elejétől kezdve a vegyipari termelés volumene – természetes mutatókban és nem a meglóduló infláció miatt irreális értékben számolva – igen jelentősen visszaesett. Ennek legfontosabb oka a keleti piacok összeomlása volt. Kevesebbet említjük, pedig igen fontos szerepet játszott a termelés csökkenésében a kereskedelem felszabadítása. A vállalatok közvetlen exportlehetőségeinek megnyílása csak sokkal később érezte előnyös hatását, mint ahogy az import felszabadítása azonnali és gyakran megoldhatatlan versenyhelyzetet jelentett a gyógyszer, növényvédőszer, kozmetikai és háztartásvegyipar számára. Ma ezt – igen leegyszerűsítve – úgy fogalmazzuk, hogy a külföldi partnerekkel szemben a privatizációs tárgyalásokban eleve vesztes pozíciót foglaltunk el, mert:

- a nyugati partner számára értékes keleti piacainkat éppen akkor elvesztettük
- a külföldinek nem volt szüksége többé magyar cégre ahhoz, hogy gyógyszerét, növényvédőszerét forgalomba hozza. Ezért pillanatszerűen megszűntek a bérformázások, a licenckészítmények, stb.
- a feljavult hazai kereskedelmi hálózat gyorsan és készségesen terítette a nyugati termékeket a hazai piacokra.

Legnagyobb volt a visszaesés műtrágyaiparban, legkisebb a gyógyszer és a műanyagiparban. Az előadásban ábrakon követjük nyomon az egyes termékcsoportokkal kapcsolatos eseményeket.

## Környezetvédelmi helyzet és jövőkép

Minden országban a vegyipart okolják a jelenleg előtérbe került környezetvédelmi problémákért. Ez nálunk is így van, pedig a helyzet pont fordított: csak a kémikusok tudják a más iparágak, meg persze saját iparuk által létrehozott károkat helyrehozni, a problémákat megoldani. Az elmúlt évtizedekben fokozatosan változott a tevékenység súlypontja a szennyvízkezeléstől kezdve a véggáztisztításon át a jelenleg legfontosabbnak tartott talaj- és hulladékkezelésig. Látható tehát, hogy a folyamatosan képződő és távozó szennyezéseknél kezdtük és ezen a területen a legfontosabb problémák megoldásán már túlestünk. A követelményeink és módszereink megfelelnek az EU előírásoknak, sőt néha még szigorúbbak is. Sokkal nagyobb a gond a múltban felhalmozott szennyezések és hulladékok felszámolásával. A talaj sok vegyi üzem alatt szennyezett és állami segítségre is szükség van az évtizedes hulladékproblémák, pl. Garé felszámolásánál. Szerintem a legfontosabb az, hogy még a rendszerváltás előtt megindult a gondolkodásmódban egy alapvető változás, ennek eredményeként több világszínvonalú környezetvédelmi megoldás született és alkalmazásba is kerültek és a felnövekvő nemzedék számára már teljesen természetes a tiszta környezet igénye és fenntartásának mindenkire háruló kötelezettsége.

## A petrokémia ipari fejlődése Általános irányzatok és egy konkrét példa: a hidroformilezés

*Markó László*

Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém

*Az előadás első része* összefoglaló áttekintést ad a petrokémiai iparban (ezen belül elsősorban az európai petrokémiai iparban) az utóbbi 5-10 évben bekövetkezett változásokról, a fejlődés legfontosabb irányairól. A jellemző trendeket elsősorban ábrák fogják szemléltetni. A petrokémiai ipar mai helyzetét és a legfontosabb irányzatokat az alábbiak jellemzik:

- Addig míg *Európa* a kémiai iparok egészében változatlanul tartja vezető helyét, a petrokémiai alapanyagok igénye és gyártása terén relatív súlya évek óta csökken és ez a tendencia várhatóan a továbbiakban is folytatódni fog.
- A legfontosabb petrokémiai termékek az *olefinek* és ezen belül az etilén régóta a legnagyobb mennyiségben gyártott egyedi petrokémiai termék. Legfontosabb felhasználási területe a polietilének. Erőteljesen feljövőben vannak azonban az polietiléneknél olcsóbb polipropilének és ennek folytán a propiléntermelés.
- A második legfontosabb termékcsalád az *aromások*, ezen belül pedig a legnagyobb mennyiségben gyártott egyedi termék a benzol. A benzol legnagyobb felhasználója a sztirolgyártás. Az aromásokon belül azonban a legrohamosabb fejlődést a xilolok termelése mutatja, elsősorban a tereftálsav alapú poliészterek iránt meredeken növekvő kereslet folytán.
- A mennyiségét tekintve harmadik legfontosabb petrokémiai termék a *metanol*, amelynek legfontosabb felhasználója a formaldehid gyártás. Ezen a területen az utóbbi években legdinamikusabb növekvő termék a benzinadalékként használható MTBE, amelynek hasznos, vagy káros voltáról még mindig viharos viták folynak.
- *A volt szocialista országok* állami tulajdonú petrokémiai üzemének többségét mára privatizálták és ezekben jelentős korszerűsítések folynak. A legambiciózusabb ilyen vállalkozás a Halle-Leuna-Merseburg háromszögben fekvő vegyipari komplexum felújítása, amelyre a német szövetségi kormány és a Dow Chemicals együtt mintegy 3 milliárd dollárt áldoznak.

*Az előadás második része* az általam legjobban ismert petrokémiai ipari eljárás, a hidroformilezés technológiájának fejlődését fogja bemutatni, elsősorban a propilén hidroformilezésének példáján:

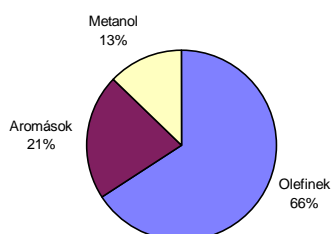


Ennek az eljárásnak ipari alkalmazhatósága két fontos gazdasági-technológiai probléma megoldásán múlik. Az egyik a reakció körülmények között (nyomás, hőmérséklet) a katalizátor-prekurzorokból a reakcióelegyben kialakuló és feloldódó továbbá a reakciótermékben is oldott fém-karbonil (kobalt, vagy ródium) katalizátor visszanyerése és recirkuláltatása, a másik a minél jobb normál : izo butiraldehid arány elérése (a normál izomer a jóval értékesebb termék).

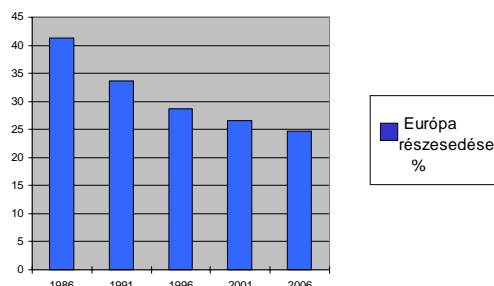
A technológia hat markáns lépésben fejlődött a ma legkorszerűbbnek tartott megoldásig. Ezeket a technológia váltásokat egyszerűsített folyamatábrák fogják szemléltetni. A hat lépés a következő:

1. A katalizátor-prekurzor hordozós fém kobalt szuszpenzió, amelyből a reakciókörülmények között a reakcióelegyben oldódó kobalt-karbonil komplex katalizátorok alakulnak ki. A termékben oldott (részben illékony) kobalt karbonilokat termikusan bontják el fém kobalttá, a technológia szakaszos. Normál : izo arány 80 : 20.
2. A technológia itt is az 1)-hez hasonlóan indul, de váltott reaktorokkal dolgozik, ezáltal már folytonos.
3. A katalizátor-prekurzor a reakcióelegyben oldódó szerves kobaltsó, ebből alakulnak ki a reaktorban a katalitikusan aktív karbonil komplexek. A reakciótermékben oldott kobalt-karbonilokat teljes egészében vegyszeres kezeléssel, több lépéses kémiai műveletekkel távolítják el a termékből és alakítják át katalizátor-prekurzorokként alkalmazható kobalt vegyületekké.
4. A technológia itt is a 3)-hoz hasonlóan indul, de mivel a termékben oldott kobalt nagyobb része (kb. 80%), a  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , vizes lúggal egyszerűen extrahálható, ezt Na sója alakjában külön nyerik ki. Ezáltal csak a többi kobalt-karbonil komplex eltávolításához és katalizátor prekurzorral való átalakításához van szükség bonyolult vegyszeres kezelésre. Normál : izo arány 80 : 20. Az aldehid izomer arány tehát kobalt-alapú katalizátorokkal láthatóan nem javítható.
5. A katalizátor-prekurzor ródiumsó és trifenil-foszfín, amelyekből a reakciókörülmények között nem illékony ródium-karbonil-foszfín komplex katalizátorok alakulnak ki. Az illékony aldehideket az átáramló szintézisgáz folyamatosan eltávolítja a termékből, a nem illó ródium katalizátorok a reaktorban maradnak. Normál : izo arány 92 : 8.
6. A katalizátor-prekurzor ródiumsó és a triszulfonált trifenil-foszfín Na sója, amelyekből vízzeloldható ródium-karbonil-foszfín komplex katalizátorok alakulnak ki. A reakció vegyes vizes-szerves fázisban játszódik le. A fázisokat elválasztva az aldehidek a szerves fázissal távoznak, a vízzeloldható ródium katalizátor recirkulálható. Normál : izo arány 95 : 5.

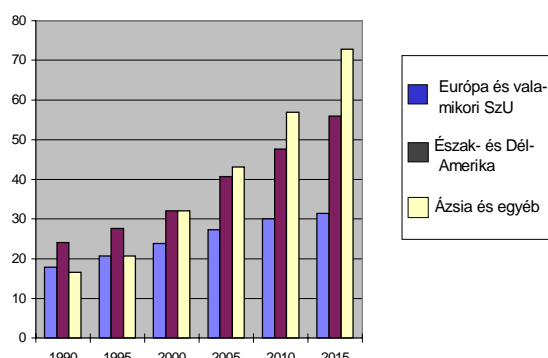
1. ábra. A legfontosabb petrokémiai termékek mennyiségi megoszlása (1998)



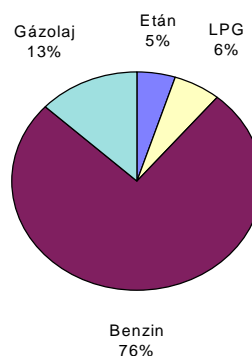
2. ábra. Európa részesedése erősen csökken a világ petrokémiai termelésén belül



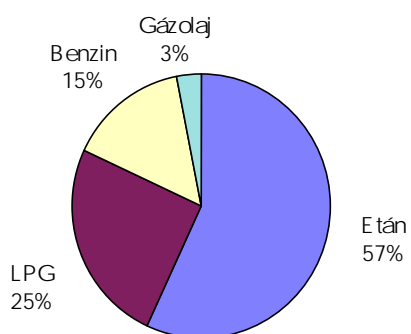
3. ábra. Az etiléngyártás nyersanyagszükséglete leglassabban Európában növekszik



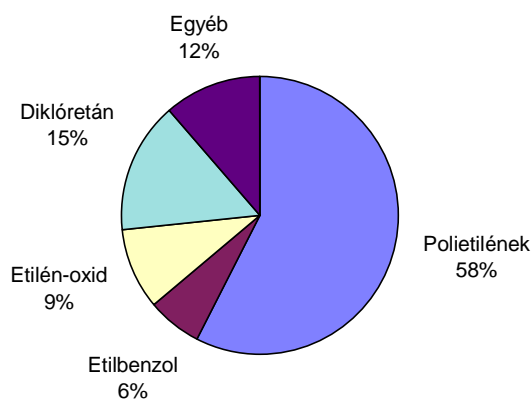
5. ábra. A benzin az etiléngyártás legfontosabb nyersanyaga Európában (1997)



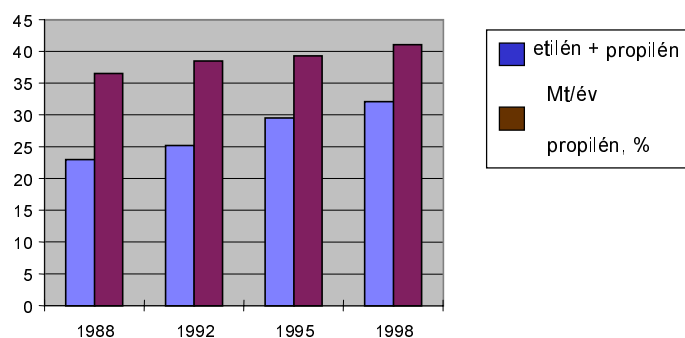
**6. ábra.** Az etán az etilényártás legfontosabb nyersanyaga az USA-ban (1997)



**7. ábra.** Az etilén felhasználás megoszlása Európában (1996)

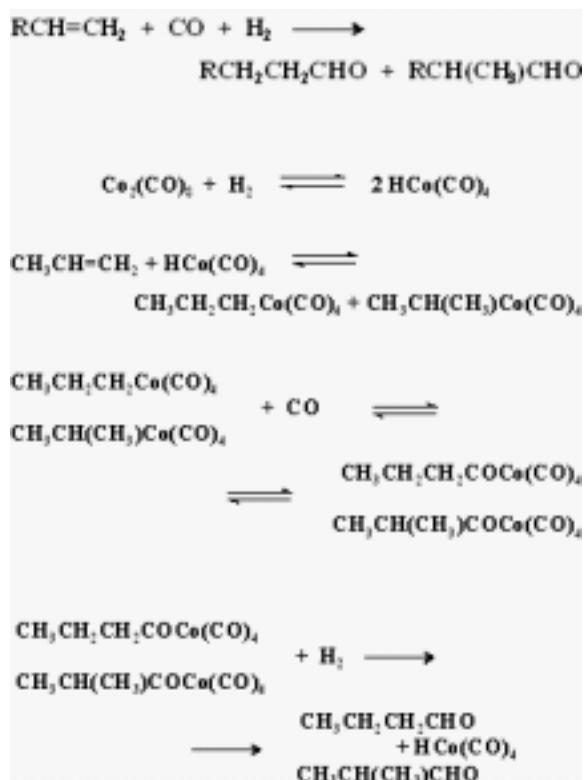


**8. ábra.** A C2 + C3 olefineken belül növekszik a propilén aránya Európában



1. táblázat. A 10 legnagyobb vegyi termék gyártó vállalat (1997)

Sorrend	Vállalat	Termelési érték, eUSD/év
1	BASF (Németország)	27.050
2	DuPont (USA)	21.300
3	Bayer (Németország)	19.180
4	Dow Chemical (USA)	19.060
5	Hoechst (Németország)	16.300
6	Shell (Anglia, Hollandia)	14.250
7	ICI (Anglia)	13.350
8	Exxon (USA)	13.020
9	Akzo Nobel (Hollandia)	10.000
10	Elf Aquitaine (Franciaország)	9.950



## Modern irányzatok a termikus analízisben

*Pokol György*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Általános és Analitikai Kémia Tanszék, Budapest

A Nemzetközi Termoanalitikai és Kalorimetriás Szövetség (ICTAC, International Confederation on Thermal Analysis and Calorimetry) meghatározása szerint a termikus analízis körébe tartoznak mindazok a vizsgálati módszerek, amelyekben a vizsgálati minta hőmérsékletét meghatározott program szerint változtatjuk, és eközben a minta vagy a belőle képződő termék/termékek valamilyen fizikai illetve fizikai-kémiai sajátosságát, mennyiségét mérjük. A lehetséges konkrét mérés technikák száma így igen nagy; a leggyakrabban alkalmazott módszereket az 1. Táblázatban soroljuk föl.

A termikus analízis egyik fontos jellemzője, hogy a minta általában (a vizsgálat kezdetén) szilárd, ritkábban folyadék vagy e kettő keveréke. Termoanalitikai vizsgálatokat háromféle céllal végeznek:

- minőségi és mennyiségi elemzés (gyakori, hogy a termikus analízis a mintát alkotó fázisok minőségi és mennyiségi összetételéről ad felvilágosítást),
- anyagok fizikai és fizikai-kémiai jellemzőinek mérése (olvadáspont, üvegesedési hőmérséklet, átalakulási hő, fajlagos hőkapacitás, hőtágulási együttható, rugalmassági és veszteségi modulusz, stb.),
- szerkezeti és kémiai átalakulások követése (megjegyezzük, hogy a szűkebb értelemben vett analitikai alkalmazások is többnyire ezen alapulnak).

A termikus analízis fejlődésében a magyar kutatók az ötvenes évektől kezdve kiemelkedő szerepet játszottak. Ez elsősorban a Paulik Ferenc, Paulik Jenő és Erdey László által feltalált és kifejlesztett első szimultán mérőműszernek, a Derivatograph-nak, a készüléknek a Paulik fivérek által továbbfejlesztett változatainak és a kidolgozott mérés technikák széleskörű és újszerű alkalmazásainak köszönhető. Az ő gondolataik a terület mai fejlődésében is meghatározóak.

A magyar termikus analízis nemzetközi elismertségét az is jelzi, hogy 7. Európai Termoanalitikai és Kalorimetriás Szimpózium (ESTAC 7) 1998-ban Balatonfüreden rendezhettük meg.

A legelterjedtebb termoanalitikai módszerek (ld. 1. Táblázat) mérési elve már hosszabb ideje ismert. Ennek ellenére előfordulnak mérés technikai újdonságok. Általánosságban azonban az jellemző, hogy érett módszerekkel van dolgunk; a termikus analízis elfogadott és megbízható választ ad számos kérdésre mind a tudományos kutatásban, mind a gyakorlatban.

A módszercsalád fejlődése egyfelől az alkalmazási területek bővülésében, a súlypontok eltolódásában jelentkezett és jelentkezik. A termikus analízis hőskorában a szervesetlen anyagok vizsgálata volt a jellemző. Az utóbbi időben e területen az anyagtudományi felhasználás a leggyakoribb és talán legfontosabb. Ha azonban az elvégzett vizsgálatok számát tekintjük, a szerves anyagok és polimerek ma már egyértelműen vezetnek. A gyakorlatban nélkülözhetlenné váltak a termikus vizsgálatok a műanyag-, a gyógyszer- és az élelmiszeriparban. Az alkalmazási területek további szélesedése attól függ, hogy miképpen javul a mérések érzékenysége, szelektivitása, felbontása, stb.

Ha a fejlődést metodikai szempontból értékeljük, a következő fő irányok rajzolódnak ki:

1. Különböző termoanalitikai módszerek szimultán alkalmazása. Szimultán mérésről akkor beszélünk, ha egyazon mintáról ugyanabban a mérőcellában készítünk egyidejűleg felvételeket két (esetleg több) módszerrel: TG-DTA, TG-DSC. Azon kívül, hogy a különböző módszerek a vizsgálati anyag más-más tulajdonságait "látják", a szimultán mérések jól ismert előnye az is, hogy az ugyanazok a körülmények érvényesek mindkét módszerre nézve, amit külön mérőcellák esetén igen nehéz elérni.
2. Kapcsolt mérés technikák. Elsősorban a termogravimetriát kapcsolják a mintából felszabaduló gázok és gőzök azonosítására és mérésére alkalmas módszerekkel (TG-MS, TG-FTIR). Azért különösen fontosak e megoldások, mert a legáltalánosabban használt termoanalitikai eljárások - a TG, a DTA illetve a DSC - szelektivitása csak a különböző átalakulások eltérő hőmérsékleti jellemzőiből adódik. A kapcsolt technikák összetett vagy egymással átfedő folyamatok vizsgálatában is hatékonyak.
3. A hőmérsékletprogram változtatása a mintában lejátszódó folyamatoknak megfelelően. (E megoldásokra újabban a "sample controlled thermal analysis" elnevezést használják.) A hagyományos eljárás az, hogy a hőmérsékletprogramot a kísérlet megkezdése előtt rögzítjük a vizsgált anyag és folyamat jellege szerint (pl. egyenletes sebességű fűtésből és izoterm szakaszokból álló program), és azt menet közben már nem változtatjuk. Sok esetben azonban - különösen, ha a kémiai átalakulásokat nem nagy sebességgel, az egyensúlytól távol kívánjuk lefolytatni - célszerű a mért jelet visszacsatolni. Így gyakran lehetővé válik a megfordítható és meg nem fordítható folyamatok megkülönböztetése illetve egymáshoz hőmérséklet tekintetében közelálló részfolyamatok felbontása. A visszacsatolás első és legelterjedtebb módja a Paulik fivérek által kifejlesztett kvázi-izoterm - kvázi-izobár technika, melyben a visszacsatolás arra irányul, hogy egy célszerűen megválasztott (általában kicsiny) állandó átalakulási sebességet tartsunk fenn, mielőtt az átalakulás megindult. Leggyakrabban a tömegváltozás sebességét (DTG) csatolják vissza, de megvalósítható a beavatkozás más jelnek (pl. DTA) megfelelően is. Paulik Ferenc nemrég megjelent könyvében [1] részletesen ír e technikáról és alkalmazásairól. Több műszergyártó cég is forgalmaz készülékeket, melyekkel hasonló üzemmódban is lehet dolgozni.
4. Periodikusan modulált hőmérsékletprogram. Ebben a jelenlegi évtized elején bevezetett eljárásban [2] a szokásos, egyenletesen emelkedő hőmérsékletre egy periodikusan - általában szinuszosan - változó komponenst szuperponálnak. E megoldás előnye szintén az átfedő vagy egymással párhuzamosan jelentkező folyamatok felbontása lehet. Elsősorban a modulált DSC alkalmazását kutatják, a legjelentősebb eredményeket eddig polimerek vizsgálatában érték el.
5. Végül megemlíthetjük az ún. mikro-termoanalízist (micro-TA); ez tulajdonképpen a pásztázó mérőcsúcs mikroszkópia (scanning probe microscopy, SPM) termoanalitikai megvalósítása [3]. Ez a technika még a kutatás fázisában van, de a finom térbeli felbontás megteremtése fontos lépés lehet.



**1. táblázat.** A termikus analízis fő módszerei

<b>vizsgált jellemző</b>	<b>módszer</b>
tömeg	termogravimetria, TG derivatív termogravimetria, DTG
entalpia, hőáram	differenciális termoanalízis, DTA differenciális pásztázó kalorimetria, DSC
felszabaduló gázok mennyisége	fejlődőgáz-detektálás, EGD fejlődőgáz-analízis, EGA
méret	(termo)dilatometria
mechanikai tulajdonságok	termomechanikai analízis, TMA dinamikus termomechanikai analízis, DMA
külső megjelenés, elektromos, mágneses, optikai tulajdonságok, stb.	termomikroszkópia, stb.

Az előadás a Tanszéken végzett kutatások köréből mutat be alkalmazásokat.

A polimorfia vizsgálatában a termikus analízis lehetővé teszi módosulatok egymás melletti meghatározását, az átalakulási folyamatok időbeli követését. Kristályos szorbit olvadékból történő előállításának új eljárását termoanalitikai kutatások alapozták meg.

Az Egyetem Szerves Kémiai Technológia Tanszékével – Fogassy Elemér professzor csoportjával – együttműködve alkalmazzuk a termikus módszereket az optikai izomerek elválasztásának tervezésében. A DSC vizsgálatok hatékonyan segítik a megfelelő rezolváló ágens kiválasztását, az eljárás optimalizálását.

A zárványvegyületek és komplexek, valamint az anyagtudományi kérdések vizsgálatában is hatékonyan alkalmazhatók a termoanalitikai módszerek; az előadásban példákat mutatunk be e területről is.

## Irodalom

- [1] Paulik F.: Special Trends in Thermal Analysis, John Wiley, Chichester 1995
- [2] Gill, P.S. - Sauerbrunn, S.R. - Reading, M.: J. Thermal Anal., 40, 931 (1993)
- [3] Micro-TA, TA Instruments brosúra, 1998

## Enzimmechanizmus vizsgálatok homológia-modellezéssel

Poppe László <sup>a</sup>, Rétey János <sup>b</sup>

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék <sup>a</sup>  
 Lehrstuhl für Biochemie, Institut für Organische Chemie, Universität Karlsruhe, Németország <sup>b</sup>

### 1. A Fenilalanin ammónia-liáz

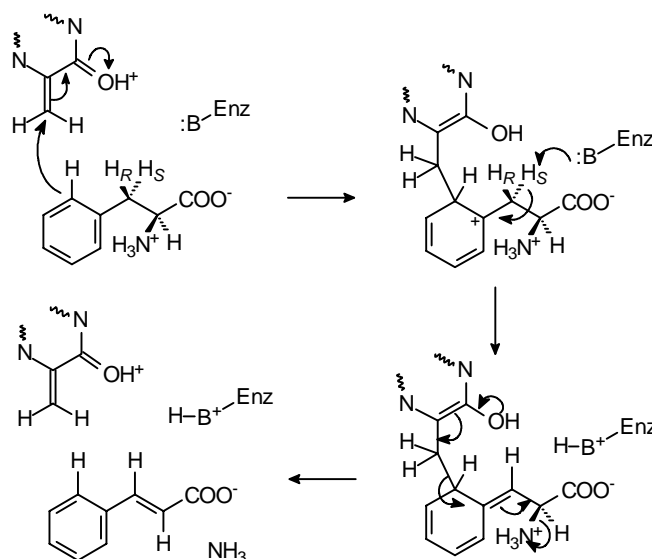
A fenilalanin ammonia-liáz (EC 4.3.1.5; PAL) és a hisztidin ammonia-liáz (EC 4.3.1.3; HAL) nagyfokú hasonlóságot mutató enzimek. A növényi eredetű vagy gombákból származó PAL és a bakteriális vagy emlős eredetű HAL enzimek genetikailag is igen hasonlóak <sup>1</sup>.

Korábbi vizsgálatok ezen enzimek reakcióiban elektrofil dehidroalanin proszterikus csoport jelenlétét jelezték, melyekről pontmutációk segítségével igazolták, hogy a PAL és HAL enzimekben ezek prekursorai a Ser202 (PAL)<sup>2</sup> ill. Ser143 (HAL)<sup>3</sup>

A HAL enzim nemrég megismert röntgenszerkezete azt mutatta <sup>4</sup> hogy az aktív elektrofil valójában nem dehidroalanin, hanem egy aminosav triádból (A142-S143-G144) képződő 4-metilénimidazol-3-on (MIO) egység.

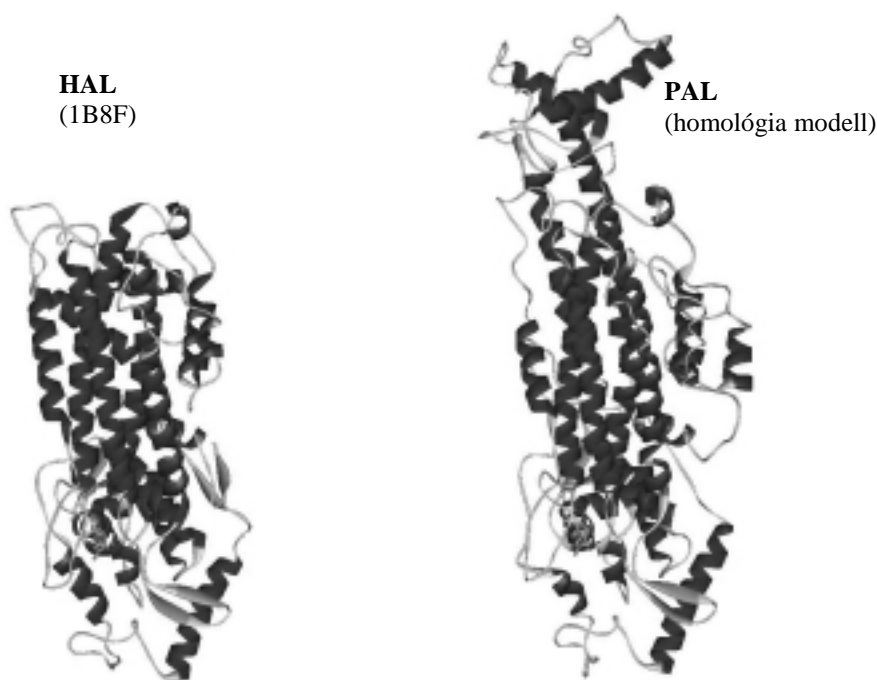
A kérdés - hogyan képes egy az enzim aktív helyén lévő bázikus csoport a szubsztrát nem savas karakterű β-helyzetű hidrogénjének protonként történő lehasítására? - megválaszolására a fenilalanin ammonia-liáz (PAL) esetében a dehidroalanin (ill. MIO metilén) enzimatisz elektrofil támadásával kezdődő Friedel-Crafts típusú folyamatot feltételező mechanizmus-javaslat született <sup>5 6</sup>(1. ábra).

E feltételezett reakciómechanizmus vizsgálata kapcsán tanulmányoztuk L-fenilalanin analogonok előállítását és enzimkinetikáját, valamint elméleti számításokat végeztünk <sup>7 8</sup>. A szubsztrát valószínű reaktív konformációját PM3 szinten végzett konformáció-analízissel vizsgáltuk. A HAL szerkezet felhasználásán alapuló homológia modellezés segítségével elkészítettük a PAL enzimnek az aktív helyet is magában foglaló háromdimenziós szerkezetét (2. ábra).



1. ábra

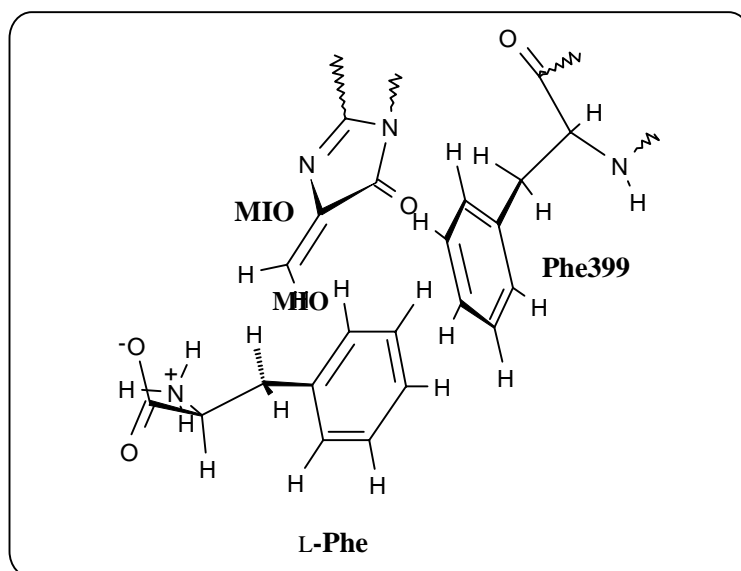
A fenilalanin ammónia-liáz (PAL) reakció javasolt mechanizmusa



**2. ábra**

*A fenilalanin ammónia-liáz homológia modellezéssel nyert szerkezete.  
[Bal oldalt: HAL (Brookhaven protein adatbank kód: 1B8F) „folding template”, Jobb oldalt: a PAL szekvencia (P24481) felhasználásával modellezett szerkezet.]*

Az összes rendelkezésre álló adat azt valószínűsíti, hogy az enzim aktív centrumában a szubsztrát a  $\sigma$ -komplex képződésekor a MIO gyűrűrendszere és a Phe399 fenilcsoportja közt "szendvics"-szerűen közrefogva helyezkedik el (3. ábra).



**3. ábra**

*Az L-fenilalanin valószínű illeszkedési módja a PAL homológia modellezéssel nyert aktív centrumának részletében.*

## 2. Sleeping Beauty („Csipkerózsika”) mutáz

A Sleeping beauty mutáz (**Sbm**) egy az *Eschericia coli* által kódolt, latens funkciójú protein. Ez a fehérje majdnem 60 % szekvencia-egyezeit mutat az ismert metilmalonil-CoA mutáz enzimekkel, ám mivel az *E. coli* nem képes a katalízishez elengedhetetlenül szükséges B<sub>12</sub>-koenzim szintézisére, először úgy vélték, hogy az **Sbm** nem valódi enzim<sup>9</sup>.

A 10xHisTag-**Sbm** gént hordozó vektort BL21 *E. coli* törzsbe oltva géntechnikai úton előállított, B<sub>12</sub>-koenzimmal rekonstituált Sbm fehérje vizsgálata később igazolta, hogy az **Sbm** homodimerként aktív a metilmalonil-CoA mutáz (MCM) reakcióban<sup>10</sup>

Az **Sbm** fehérjével végzett enzimkinetikai és homológia modellezési (4. ábra) vizsgálataink igazolták az enzim aktív MCM funkcióját<sup>11</sup> Az enzimkinetikai adatok szerint az **Sbm** fehérje előzetes rekonstitúció nélkül is katalizálja az MCM reakciót, a homológia modellezéssel nyert **Sbm** szerkezetbe pedig tökéletesen beleilleszthető az aktív állapotban lévő B<sub>12</sub>-koenzim és a metilmalonil-CoA szubsztrát (4. ábra).



**4. ábra**

Az **Sbm** homológia modellezéssel nyert szerkezete. [Bal oldalt: MCM (Brookhaven protein adatbank kód: 4REQ) „folding template”, Jobb oldalt: az **Sbm** szekvencia (Entrez kód: g7466911) felhasználásával modellezett szerkezet.]

## Irodalom

- [1] Wu, P. C.; Kroening, T. A.; White, P. J.; Kendrick, K. E., J. Bacteriol., 1992, 174, 1647.
- [2] Schuster, B.; Rétey, J., FEBS Lett. 1994, 349, 252.
- [3] Langer, M.; Reck, G.; Reed, J.; Rétey, J., Biochemistry 1994, 33, 6462
- [4] Schwede, T. F.; Rétey, J.; Schulz, G. E., Biochemistry 1999, 38, 5355.
- [5] Schuster, B.; Rétey, J., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1995, 95, 8433.
- [6] Rétey, J., Naturwissenschaften, 1996, 83, 439.
- [7] Gloge, A.; Langer, B.; Poppe, L.; Rétey, J., Arch. Biochem. Biophys., 1998, 359, 1.
- [8] Gloge, A.; Zón, J.; Kővári, Á.; Poppe, L.; Rétey, J., Chemistry An European Journal, 2000, 6, 3386.
- [9] Roy, I.; Leadly, P. F., J.Bacteriol. 1992, 174, 5763.
- [10] Haller, T. Buckel, T.; Rétey, J.; Gerlt, J. A., Biochemistry 2000, 39, 4622.
- [11] Poppe, L.; Torma, A.; Bröker, G.; Bothe, H.; Buckel, W.; Rétey, J.: "Investigation of corrin-substrate and adenosyl-substrate type inhibitors with coenzyme-B12 depending mutases", 5th European Symposium on Vitamin B12 and B12-Proteins, September 10-15, 2000, Marburg, Németország

## Humán tripszinek vizsgálata

*Szilágyi László, Katona Gergő, Kénesi Erzsébet, Medveczky Péter, Gráf László*

ELTE Biokémiai Tanszék

A 80-as évek közepéig három humán tripszin izoenzimet izoláltak a humán pankreatikus folyadékból. Az elektroforetikus mobilitás alapján ezeket kationos (Hu1) és anionos (Hu2) tripszinnek (1), illetve mezotripszinnek (2) nevezték el. A humán tripszinek aminosav sorrendjét azonban csak a cDNS szekvenciák alapján ismertük meg (3, 4). A humán genom program eredményeként ismertté vált a humán tripszinek genomiális lokalizációja is. A kationos és az anionos tripszinogén génje, több nem expresszálandó tripszin pszeudogénnel együtt a T-sejt receptor variábilis és konstans részét kódoló génszakaszok közé ékelődik a 7. kromoszómán. Ennek a lokusznak egy része, három TCR V $\beta$  szegmens és egy tripszinogén gén, az emberben transzlokálódott a 9. kromoszómára. Erről a génszakaszból szintetizálódik a pankreatikus mezotripszinogén. Ugyanakkor azonban a 9. kromoszómának a transzlokáció eléréstől 5 irányban mintegy 20,000. bp távolságban található szakasza az agyban alternatív splicing révén fuzionál a tripszin génnel, és így keletkezik a csak az agyban kifejeződő humán tripszin IV (5, 6).

Az elmúlt években a rekombináns DNS technikákra alapuló genetikai szűrővizsgálatok alapján kiderült, hogy az örökletes hasnyálmirigy gyulladás (pankreatitisz) szorosan kapcsolódik a humán kationos tripszinogén génben előforduló mutációkhoz. Ezidáig három ilyen mutációt azonosítottak: Arg117His, Asn211Ile és Lys15Arg (7, 8, 9).

A pankreatitisz oka minden esetben a tripszinogén idő előtti aktiválódása vagy a hasnyálmirigy sejtjeiben, vagy a hasnyálmirigy vezetékben. Ugyanakkor a tripszin sajátmagát is képes lebontani és inaktíválni (autolizál) és ez a természetes védekező mechanizmus csökkenti a szöveti károsodást kiváltó tripszin mennyiségét.

A patkány tripszinogénen végzett korábbi vizsgálataink azt bizonyították, hogy a 117-es Arg megváltoztatása nagymértékben csökkenti a tripszin autolízisét. Ennek alapján valószínű, hogy az Arg117His mutáció szintén az autolízis csökkentésével, a természetes védekező mechanizmus hatástalanításával idézi elő a pankreatitist. Az Asn211Ile mutáció azonban nem érint tripszin szenzitív helyeket.

A patomechanizmus felderítése céljából rekombináns humán kationos tripszinen kialakítottuk az Asn211Ile mutációt, és tanulmányoztuk a mutáns tripszinogén viselkedését *in vitro*. A kísérletek megtervezésénél azonban két fontos körülményt figyelembe kellett vennünk. Ismeretes, hogy a természetes forrásból izolált humán kationos tripszinogén poszttranszlációs módosított, az eredeti közlemény szerint foszforilált a 151-es pozíciójú tirozil oldalláncon (11). Ezt a módosítást az *E. coli*-ban termeltetett rekombináns fehérje természetesen nem tartalmazza, ezért izolálnunk kellett természetes forrásból a humán kationos tripszint, hogy összehasonlíthassuk a natív és a rekombináns enzim tulajdonságait. A másik fontos tény, amelyet az eddigi hasonló vizsgálatok nem vettek figyelembe, az a tripszin természetes inhibitorának, a pankreatikus szekréciós inhibitornak (hPSTI) a jelenléte. Ez az inhibitor mindig megtalálható a tripszinogén mellett a pankreasz nedvben, és megakadályozza a tripszinogén idő előtti aktiválódását. Emberi pankreasz váladékból a kísérletekhez szükséges mennyiségben izoláltuk az inhibitor is.

Elektron spray ionizációs tömegspektrometria segítségével megállapítottuk, hogy a természetes humán kationos tripszin valóban módosított. Tömege 24,184 Da volt, ami 80 Da-nal nagyobb a cDNS szekvenciából származtatott tömegnél. A módosító csoport azonban valószínűleg nem foszfát, mivel alkalikus foszfátáz kezeléssel nem távolítható el, és a fehérje nem reagál anti-foszfotirozin ellenanyaggal sem. Ugyanakkor 0.5 N HCl-val 25 °C-on egy óra

alatt hidrolizál, amit az ESI-MS-ben kapott 24,104 Da tömeg bizonyít. A sósavas hidrolízissel szembeni érzékenység alapján feltételezzük, hogy a módosító csoport szulfát.

Összehasonlítottuk a natív módosított, a natív módosítatlan (hidrolizált) és a rekombináns kationos tripszin (Hu1Asn21) enzimátikus paramétereit szintetikus peptid és észter szubsztrátokon. A kinetikai konstansok gyakorlatilag azonosak voltak. Ez egyrészt azt mutatja, hogy a 151-es tirozin módosítása nem befolyásolja az enzim működését, másrészt bizonyítja azt is, hogy rekombináns fehérje térszerkezete tökéletes, és így az alkalmas a mutáció hatásainak tanulmányozására is. A hPSTI gátlásra jellemző inhibitor konstansok megegyeztek a natív, nem módosított és a rekombináns tripszin esetében ( $K_i=1.62\pm0.18$  nM illetve  $1.84\pm$  nM), míg a natív módosított enzim valamivel jobban gátolható ( $K_i=0.77\pm0.09$  nM). Ez a különbség azonban nem olyan nagy, hogy jelentősen korrigálni kellene a rekombináns enzimekkel kapott eredményeket.

Összehasonlítottuk a vad típusú rekombináns (Hu1Asn21) és a pankreatitiszhez társult mutáns (Hu1Ile21) tripszin autolítikus inaktivációját, és nem találtunk szignifikáns különbséget.  $Ca^{2+}$  jelenlétében mindkét forma sokkal stabilabb volt, mint a szarvasmarha vagy a patkány tripszin, kevesebb, mint 10 % aktivitás csökkenést tapasztaltunk 24 órás inkubáció alatt. Megvizsgáltuk, hogyan aktiválja a natív Hu1 és Hu2 tripszin, valamint a mezotripszin a Hu1Asn21 és Hu1Ile21 tripszinogént. A mezotripszin a fiziológiásan előfordulónál tízszer nagyobb koncentrációban sem aktiválta egyik zimogént sem, míg a Hu1 és Hu2 gyakorlatilag azonos módon aktiválta mindkét zimogént. Ugyancsak nem találtunk különbséget a vad típusú és a mutáns zimogén autoaktiválódásának sebességében sem, ha a közegben a pH=8. Ez a pH a pankreatikus vezetékben találhatónak felel meg. Ha pH=5 volt a közeg kémhatása (ami a lizoszómákban találhatónak felel meg), a Hu1Ile21 zimogén mintegy kétszer gyorsabban aktiválódott. Amennyiben azonban az autoaktivációs kísérleteket a fiziológiásnak megfelelő mennyiségű hPSTI jelenlétében végeztük, egyik esetben sem tapasztaltunk autoaktivációt. Valószínűtlen tehát, hogy a mutáció az autoaktiváció sebességének növelésével idézné elő a pankreatitisz kialakulását.

Az állatokban hormonális kezeléssel kiváltott pankreatitisz esetében megfigyelték, hogy a zimogén granulomok az acinus sejtekben fúzionálnak a lizoszómákkal (12). Ennek az esetnek a szimulálásaként megvizsgáltuk, hogy mi történik, ha a zimogéneket savanyú közegben (pH=5) cathepsin B kezelésnek vetjük alá. A cathepsin B mindkét zimogén formát rendkívül gyorsan aktiválja. Minthogy a hPSTI nem gátolja a cathepsin B-t, ez az aktiválás az inhibitor jelenlétében is gyorsan lejátszódik, és a tripszinogén gyakorlatilag percek alatt teljes mértékben aktiválódik. Kísérleteink azt mutatják, hogy ilyen körülmények között sincs jelentős különbség a vad típusú és a mutáns zimogén között. Az is világos, hogy a tripszinogén aktiválás, amit a pankreatitisz bevezető lépésének tekintenek, csak akkor történik meg, ha cathepsin B vagy egyéb olyan enzim kerül a rendszerbe, amelyet a hPSTI nem képes gátolni. Az eddig vizsgált jellemzők alapján viszont az a legvalószínűbb, hogy az Asn21Ile mutáció nem kiváltó oka, hanem csak egy kísérő jelensége (markere) az örökletes pankreatitisznek.

Párhuzamosan a pankreatitisszel kapcsolatos kísérletekkel, vizsgáltuk az agyban expresszáldó humán IV tripszin inhibitor rezisztenciájának az okát is. Az adatbázisban található tripszin szekvenciák összehasonlításából kiderül, hogy ez az enzim a 193-as pozícióban különbözik minden más tripszintől. Ezen a helyen minden más tripszinben glicin található, a humán IV tripszinben viszont arginin.

Sikerült a humán IV tripszint kristályosítanunk, és az Uppsalai Egyetemmel kooperációban megoldottuk a fehérje háromdimenziós szerkezetét is, benzaminiddel komplexált formában. A 193-as pozíciójú arginin jól definiált, nyújtott pozícióban helyezkedik el a molekula felszínén. Modellezéssel kimutatható, hogy az arginin a fehérje-természetű tripszin inhibitorok és a tripszin közötti kontaktfelületre kerül, és mind sztérikus interferencia, mind elektrosztatikus taszítás révén destabilizálja az enzim-inhibitor komplexet.

A 193-as arginin szerepét mutagenézis kísérletekkel is igazoltuk. A patkány tripszinben G193R cserét, a humán IV tripszinben R193G cserét hajtottunk végre. Meghatároztuk a benzamidin (BA), a szója tripszin inhibitor (STI), a szarvasmarha pankreatikus tripszin inhibitor (BPTI), az Alzheimer prekursor protein inhibitor (APPI) és a hPSTI inhibíciós konstansait a vad típusú és a mutáns enzimek esetében. BA esetében a konstans értéke nem függött az arginin jelenlététől, a BA kis méretű inhibitor, teljes mértékben belesüllyed a szubsztrátkötő zsebbe. A patkány tripszin esetében az arginin bevitele 3-5 nagyságrenddel növelte a  $K_i$  értékét. A humán tripszin esetében az arginin eltávolítása 2-3 nagyságrenddel csökkentette a  $K_i$  értékét. Kísérleteink bizonyították, hogy az R193 nagyon fontos a humán tripszin inhibitor rezisztenciájának kialakításában. Az a tény viszont, hogy a megfelelő irányú szubsztitúció a két tripszinben nem azonos változást okoz, arra utal, hogy a humán IV tripszin felszínén vannak olyan további szerkezeti tényezők, melyek csökkentik az enzim-inhibitor komplex stabilitását. Arra a kérdésre, hogy melyek ezek, a humán tripszin IV különböző inhibitorokkal alkotott komplexekének folyamatban lévő szerkezetfelfedezése adhat választ.

## Irodalomjegyzék

- [1] Colomb, E., Guy, O., Deprez, P., Michel, R. and Figarella C. (1978) *Biochim. Biophys. Acta* **525**, 186-193.
- [2] Rinderknecht, H., Renner, I.G. Abramson, S.V. and Carmack, C. (1984) *Gastroenterology*, **86**, 681-692.
- [3] Emi, M., Nakamura, Y., Ogawa, M., Yamamoto, T., Nishide, T., Mori, T. and Matsubara, K. (1986). *Gene*, **41**, 305-310
- [4] Nyarahucha C.N.M., Kito, M. and Fukuoka, S-I. (1997) *J. Biol. Chem.* **272**, 10573-10578.
- [5] Roach, J. C., Wang, K., Gan, L. and Hood, L. (1997) *J. Mol. Evol.*, **45**, 640-52
- [6] Wiegand, U., Corbach, S., Minn, A., Kang, J. and Muller-Hill, B. (1993) *Gene*, **136**, 167-75.
- [7] Whitcomb, D. C., Gorry, M. C., Preston, R. A., Furey, W., Sossenheimer, M.J., Ulrich, C. D., Martin, S. P., Gates, L. K. Jr., Amann, S. T., Toskes, P. P., Liddle, R., McGrath, K., Uomo, G., Post, J. C. and Ehrlich, G. D. (1996) *Nature Genetics* **14**, 141-145.
- [8] Gorry, M.C., Gabbazadeh, D., Furey, W., Gates, L. K., Jr., Preston, R. A., Aston, C. E., Zhang, Y., Ulrich, C., Ehrlich, G. D. and Whitcomb, D. C. (1997) *Gastroenterology* **113**, 1063-1068.
- [9] Teich, N., Ockenga, J., Hoffmeister, A., Manns, M., Mossner, J. and Keim V. (2000) *Gastroenterology* **119**, 461-5.
- [10] Várallyay, É., Pál, G., Patthy, A., Szilágyi, L. and Gráf, L. (1998) *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **243**, 56-60.
- [11] Gabriaud, C., Serre, L., Guy-Crotte O., Forest, E. and Fontecilla-Camps, J-C. (1996) *J. Mol. Biol.* **259**, 995-1010.
- [12] Watanabe, O., Bacciono, F.M. Steer, M.L. and Meldolesi, J. (1984) *Am. J. Physiol.* **246**, 457-467.

## Lúgoldható huminsavak mennyiségi kivonása lignitből

*Dr. Átyim Pál*

V. Goldiş – Egyetem – Arad, Szatmárnémeti fiók

### Bevezetés

Az új geonómiai ismeretek szerint Földünk egyik különös sajátága a többi bolygóval szemben az is, hogy aktivitása a földtani idők folyamán nem csökkent, hanem kezdetben lassan, újabban mind rohamosabb mértékben növekedik.

Ezt az agyagásvány – képződés intenzifikálódása mellett főleg a humuszanyag szaporodása segíti elő.

A humuszanyagok szerkezetének kutatása azzal a céllal folyt és folyik jelenleg is, hogy egy molekulaképlet megadása váljék lehetővé [1,2].

A humuszanyagok sajátságainak és hatásának vizsgálata nagyot fejlődik a kolloidikának mint tudományágnak a megerősödésével. A huminanyagokat kolloid méretű anyagnak tekintve, kémiai és fizikai szerkezetük és hatásmechanizmusuk nagy részt magyarázhatóvá válik [3].

Kimutatják a huminsavaknak a növényi szervezetre gyakorolt stimuláló hatását is [4,5].

A humuszanyagok a modern kor néhány problémájának a megoldásában is fontos szerepet játszanak. Ezek közül megemlíthető a huminsavak alkalmazása mint természetes trágyák, mikrobiológiai táptalajok, állattartásban alkalmazott takarmány keverékek, gyógyászati hatóanyagok.

A huminsav mint kiváló felületaktív sajátságokkal rendelkező anyag növeli az akkumulátorok élettartalmát is.

Indiai kutatók foglalkoznak a szénelapú fehérje-szintézis megoldásával de ugyanakkor léteznek erőfeszítések a humuszhordozókból való tápélesztő előállítására is [6].

Mindezekből következtetni lehet arra, hogy a humusz-származékoknak a kutatása kiemelt jelentőségű a biológiailag aktív anyagok tanulmányozásában.

### Kísérleti rész

A kőszénből való humuszsav kivonására a szakirodalom több módszert ismertet [7]. Az általam alkalmazott módszer a huminsavak kivonását és meghatározását illetően a 7184/ 21-82, SR 5267 – 1995, az SR ISO 5073 – 1995 szabványok valamint a szakirodalomban megadott módszerek ötvöződéséből származik.

A huminsavakat 1 % -os NaOH oldattal vontam ki egy kövesdi lignitből 1: 250 tömegarányú lignit-oldat rendszerben kb. 100 °C . A maximális extrahálási idő 51 óra. A kivont huminsavat redoxi titrálással 0,4 n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oldattal határoztam meg.

A száraz szénre számított százalékban kifejezett huminsav tartalmat a 1. táblázat adja meg, 9 mintára vonatkoztatva amelyeknél a minta sorszáma és hamutartalma között egyenes arány áll fenn.



**1 táblázat**  
**A kövesdi lignit százalékos huminsav összetétele valamint száraz hamu tartalma.**

Minta	I	II	II	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Ash(%)	3,68	8,13	8,93	10,06	11,67	31,09	41,32	42,12	53,60
Ash <sup>anh</sup> (%)	4,20	9,40	10,08	11,50	13,30	34,48	45,32	46,13	57,87
HA (%) extr. 1h	17,53	18,09	19,91	18,64	24,55	17,41	14,02	10,23	9,05
HA (%) extr. 3h	16,31	22,95	23,10	28,30	29,23	21,00	18,40	15,03	12,31
HA (%) extr. 6h	18,58	26,53	25,69	32,87	34,08	28,15	21,15	17,75	18,35
HA (%) extr. 11h	19,80	26,82	27,88	36,75	36,50	29,35	21,84	19,64	18,74
HA (%) extr. 14h	20,82	25,33	28,06	36,29	34,82	28,55	21,70	18,69	17,88
HA (%) extr. 20h	22,87	27,42	30,43	35,97	34,26	27,18	20,23	17,81	17,84
HA (%) extr. 24h	23,68	28,16	29,60	36,29	35,01	27,06	19,70	16,29	16,07
HA (%) extr. 44h	30,18	30,91	30,14	35,55	35,15				
HA (%) extr. 47h	28,18	28,94	28,61	33,58	33,51				
HA (%) extr. 51h	26,75								

### A kísérleti eredmények értelmezése

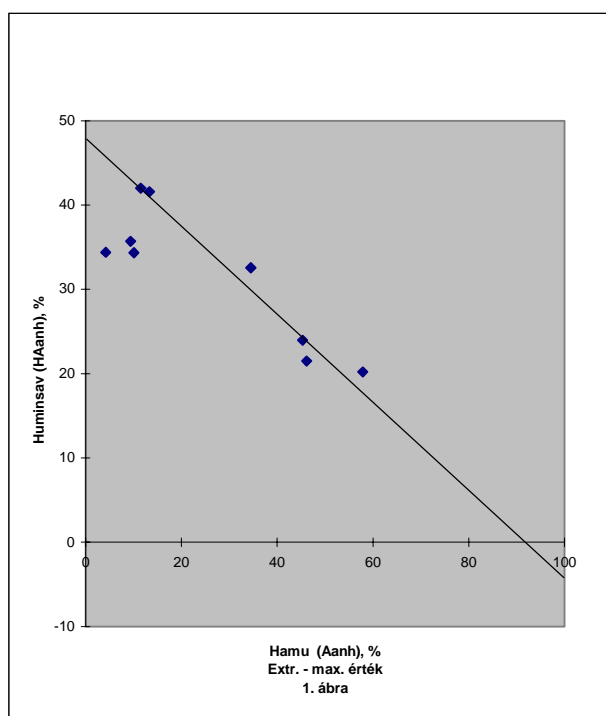
Az 1. táblázat értékeiből megfigyelhető, hogy a kivont huminsav mennyiségei az extrahálási idővel egyenesen arányosak minden minta esetében egy azonos időpontig. Ez után a kivont maximális mennyiség nem változik de egy bizonyos ingadozást mutat, ami arra enged következtetni, hogy minden minta esetében megtörtént a maximális huminsav kioldás.

A száraz szénre számított hamu tartalom növekedésével a huminsav tartalom csökken minden extrahálási időre.

A hamutartalmat korreláció számítás céljából külön az SR 5265 – 94 szabványnak megfelelően határoztam meg.

Ha ábrázoljuk a huminsav tartalmat a lignit százalékos hamu összetétele függvényében egy a szén bifázikus modelljére jellemző egyenest kapunk [8]. Az analitikus alapú huminsav tartalom vízmentes huminsavra való átszámításához szükséges a lignit nedvességtartalmának a meghatározása is [9].

Az 1. ábra a száraz szénre vonatkoztatott huminsav százalékos összetételének függését mutatja az úgyszintén száraz szénre vonatkoztatott hamu összetételétől.



1. ábra

*A huminsavtartalom változás a hamu tartalom függvényében.*

A statisztikailag legvalószínűbb egyenes az abszcissa tengelyt a 93,64 % - os hamu értéknél metszi. Ha ebből a pontból párhuzamost húzunk az ordináta tengellyel a hamut alkotó komponensek metszéspontjai ezzel az egyenessel megadják a szén ásványi “ minerális “ részéből származó hamu összetevők részarányát [10].

Ebből is látható a lúgoldható huminsavak mennyiségi kivonásának fontossága akár preparatív – gyakorlati, akár szénszerkeztani elméleti szempontból.

## Következtetések

A lúgoldható huminsavak köszenekből történő mennyiségi kioldása fontos fizika-kémiai paraméter a szénülésfok megállapításában.

Fél kvantitatív kivonása lehet technológiai indíttatású de szigorú szerkeztani információkat nem szolgáltat.

A korrelációs függvényből származó abszcissa tengellyel való metszéspont értékes adata a szén bifázikus modelljének és helyettesíti ilyen értelemben az elemi szénanalízist , mivel a huminsavak is kizárólagosan a „ macerális” szénelegyrészhez tartoznak.

## Irodalom

- [13] Szádeczky - Kardoss, E., Szénközvetan, Akad. Kiadó, Budapest, 1952, 118-121
- [14] Blum, I., Barca, Fr., Chimia si prepararea combustibililor solizi, Ed. DP. Bucuresti, 1966, 61-65
- [15] Átyim, P., Ardelean, D., Stud. Univ. “V. Goldis” Arad, Seria B, Vol.9, 1999, 93-97
- [16] Prát, S., Folia Biol., 1, 1955, 321
- [17] Chaeminade, R., Ann. Agron., 16, 1946, 119 ; VI. Congr. Int. Sci. du Sol, Paris, 1956, 65
- [18] \*\*\*Ásványi humuszhozóók, humuszvegyületek kutatása és hasznosítása, VI. Szénkémiai Ankét ,1972.V. 4-5, Budapest
- [19] Eglinton, G., Murphy, M.T., Organic Geochemistry, Springer, NewYork, 1969
- [20] Niac, G., Erdöl, Erdgas, Kohle, 111, 1995, 275-280
- [21] Niac G., Átyim, P., Bolocan-Viasu, I ., Popescu, A., Annals Univ. Craiova, XXV, 1998, 11-18
- [22] Nascu, H., I., Comsulea, D., I., Niac, G., Fuel, 74, 1995, 119-123

## Légállapot - minőség meghatározása immissziónorma értékeket tartalmazó modell segítségével

*Dr. Átyim Pál\*, Átyim Erzsébet \*\**

\*V. Goldis Egyetem, Arad, Szatmárnémeti fiók

\*\*Kölcsey Ferenc, Kollégium, Szatmárnémeti

### Beyezetés

A környezetállapot javítására törekedve sokszor merül fel egy adott állapotra vonatkozó információ igénye. Az információszerzésnek számos módszere létezik. Egyik jelentős módja a rendszer modellezése [1,2]. A bonyolult rendszerek modellezésében a modell és cél kapcsolata nagymértékben hozzájárul a modellezés sikeréhez úgy a megismerés mint az előrejelzés, irányítás, stb. szempontjából [3,4].

A bioszféra elemei között állandó dinamikus anyagcsere jön létre ezért a levegő az alapgázokon kívül különböző vendéganyagok keverékét is tartalmazza [5].

A légszennyezés folyamata háromszakaszos: emisszió, transzmisszió és immisszió. A környezetünkkel valamint minden napi tevékenységünkkel közvetlen kapcsolatban levő immisszió (környezeti levegő minőség) a szennyező anyagok talajközeli levegőben kialakult koncentrációja. Sokfajta légszennyezést okozó emberi tevékenység létezik.

A légállapot minőségét kifejező mennyiség akkor bizonyul hasznosnak, ha a meghatározására szolgáló állapotjellemzők közül meg tudjuk határozni, hogy melyik milyen mértékű környezetminőség – romlásért felelős.

A Rostás – Bulla módszer légállapot minőségének meghatározására

A légállapot minőségét számos állapotjellemző értéke határozza meg, mint például a CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, Pb, Hg, különböző porok koncentrációja. Jelöljük a lehetséges állapotjellemzőket  $q_1, q_2, \dots, q_n$  – el. Az M minőségmutatót az n darab állapotjellemző t időpontban felvett értéke határozza meg:

$$M = \varphi^* (q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (1)$$

A függvény megszerkesztésénél azonban szem előtt kel tartani a következő problémákat: emberközponitú szempont választása, különböző minőségek károsító hatások alapján történő összehasonlítása, a környezetjellemzők optimális értékéhez rendelni a maximális környezetminőséget illetve a környezetminőséget képviselő értéktartomány másik végpontjához azt a környezetállapotot rendelni ami az előírások szerint a megengedett maximális állapotjellemző érték ( $q_i^M$ ).

Ilyenkor definíciószerűen érvényes:

$$M = \varphi^* (q_1, q_2, \dots, q_n) = \begin{cases} \varphi (q_1, q_2, \dots, q_n) & \text{ha minden } |q_i| \leq |q_i^M| \\ 0 & \text{ha létezik } |q_i| > |q_i^M| \end{cases} \quad (2)$$

Jelölje  $m_i^\alpha$  az  $i$  - edik anyag azon tömegét, amely az emberi szervezetbe jutva annak  $\alpha$  valószínűséggel bekövetkező halálához vezet. Akkor az:

$$N_i^\alpha = \frac{m_i}{m_i^\alpha} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

megmutatja hogy az  $m_i$  anyagmennyiség hány ember  $\alpha$  valószínűséggel bekövetkező halálához elegendő. Egy jól tervezett statisztikai mintavétellel vett mintából [6] definiálhatunk egy olyan  $\hat{m}_i^\alpha$  ún. effektív tömeget, amely az  $i$  - edik anyag egységnyi tömegű mennyisége által  $\alpha$  valószínűséggel okozott kárt jelenti.

Jelöljük  $p_i$  - vel annak a valószínűségét, hogy az  $i$  - edik anyag a többi anyag között (mint pl. CO, NO<sub>x</sub>, stb. ) károsítóképes formában van jelen. Akkor emberre vonatkoztatva:

$$x_i^{*(e)} = p_i N_i^\alpha = \frac{p_i m_i}{m_i^\alpha} = \mu_i^\alpha m_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

környezetre vonatkoztatva:

$$x_i^{*(k)} = p_i Q_i^{(s)\alpha} = \frac{p_i m_i}{\hat{m}_i^\alpha} = \mu_i^\alpha m_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

ahol  $Q_i^{(s)\alpha}$  az  $\alpha$  valószínűséghez tartozó  $Q_i^{(s)}$ , ahol

$$Q_i^{(s)} = \sum_{j=1}^N p_{ij} Q_{ij} \quad (6)$$

$Q_{ij}$ , az egységnyi tömegű  $i$  - edik típusú anyag által a  $j$  - edik objektumban okozott kár értéke,  $p_{ij}$  pedig az  $m_i$  mennyiség azon része, amely a  $j$  - edik objektumot károsítja. Tehát akár emberre akár környezetre vonatkoztatva az  $i$  - edik anyag károsító hatást képvisel:

$$x_i^* = \mu_i^\alpha m_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (7)$$

Ehelyett azonban célszerűnek látszik valamilyen tömegre vagy térfogatra vonatkozó fajlagos értéket tekinteni:

$$x_i = \mu_i^\alpha q_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

Ezek segítségével a különböző  $q_i$  állapotjellemzők által képviselt károsító hatások összehasonlíthatók.

Az  $M$  mérőszám hozzárendelése az állapotjellemzők valamennyi értékvariációjához egy olyan  $\varphi(q_1, q_2, \dots, q_n)$  függvény kell hogy legyen, ami a  $q_1, q_2, \dots, q_n$  állapotjellemzőket egy véges intervallumra képezi le. E célra előnyös a  $\{0, 1\}$  intervallumot választani. A függvény megszerkesztéséhez tekintsük az  $x_i$  mennyiségeket. Legyen az  $x_i^0$  (ill.  $q_i^0$ ) az optimális és az  $x_i^M$  (ill.  $q_i^M$ ) a megengedett legrosszabb környezetminőséget reprezentáló pont egy  $n$  dimenziós koordináta – rendszerben. Legyen egy tetszőleges  $x$  pont amelynek  $x^0$  - tól való távolsága

$$d(x, x^0) = \sum_{i=1}^n |x_i - x_i^0| \quad (9)$$

A legrosszabb környezet minőséget képviselő  $x^M$  pont optimálistól való távolsága:

$$d(x^M, x^0) = \sum_{i=1}^n |x_i^M - x_i^0| \quad (10)$$

E két távolság segítségével már szerkeszthető (a Manhattan féle távolságfogalmat felhasználva) egy:

$$\bar{\varphi}(x_1, x_2, \dots, x_n) = 1 - \frac{d(x, x^0)}{d(x^M, x^0)} \quad (11)$$

függvény, amely a (8) behelyettesítésével

$$\bar{\varphi}(q_1, q_2, \dots, q_n) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i^\alpha |q_i - q_i^0|}{\sum_{i=1}^n \mu_i^\alpha |q_i^M - q_i^0|} \quad (12)$$

formában fejezhető ki. Ha a  $q_i$ -edik helyett ezeknek a legnagyobb megengedett eltérésre vonatkoztatott értékét:

$$\frac{q_i}{q_i^M - q_i^0} \quad (13)$$

helyettesítjük, a (12) a következő egyszerűbb alakra módosul:

$$\varphi(q_1, q_2, \dots, q_n) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N \mu_i^\alpha \left| \frac{q_i - q_i^0}{q_i^M - q_i^0} \right|}{\sum_{i=1}^N \mu_i^\alpha} \quad (14)$$

Ennek második tagja egy súlyozott összeg:

$$\lambda_i = \frac{\mu_i^\alpha}{\sum_{i=1}^n \mu_i^\alpha} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (15)$$

Ennek értelmében a (14), a (4) és (5) összefüggést figyelembe véve, a következő képen írható:

$$\varphi(q_1, q_2, \dots, q_n) = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{\frac{p_i}{m_i^\alpha}}{\sum_{l=1}^n \frac{p_l}{m_l^\alpha}} \left| \frac{q_i - q_i^0}{q_i^M - q_i^0} \right| = 1 - \sum_{i=1}^n \Delta M_i \quad (16)$$

a  $\Delta M_i$  mennyiség az  $i$ -edik állapotjellemzőnek a környezetminőség romlásához való járulékát fejezi ki.



Amennyiben az állapotjellemzők koncentráció jellegű mennyiségek akkor a súlyokban szereplő  $p_i$  valószínűségek  $c_i$  - kel helyettesíthetők.

A levegő állapotára szorítkozva a (16) összefüggés súlyfaktorai változatlanok maradnak ha az  $\hat{m}_i^a$  tömegek helyett ezek egységnyi térfogatba eső mennyiségeit használjuk. Ezeket pedig az immissziómorma – értékek közül a szigorúbbal :  $I_{nvi}$ - vel (védett területre vonatkozó) helyettesítjük. A  $c_i^M$  megengedett legrosszabb értékre pedig az egyéb területekre vonatkozó  $I_{nei}$  immissziómorma – értékeket használjuk. A  $c_i^0$  optimális értékeket ez esetben nullának választjuk. Így az  $M$  minőségmutató értéke:

$$M(I) = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{I_{nvi}} \frac{1}{\sum_{l=1}^n I_{nvl}} \left| \frac{I_i}{I_{nei}} \right| \quad (17)$$

Annak jellemzésére, hogy az egyes állapot jellemzők változására a környezetminőség milyen mértékű változással reagál az  $e_i$  állapotérzékenységet kell bevezetni:

$$e_i = \frac{\partial M}{\partial q_i} = \frac{\partial \varphi(q)}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (18)$$

A légállapot minőségének az immissziókra vonatkozó érzékenysége:

$$e_i = \frac{\partial M}{\partial I_i} = \frac{1}{I_{nvi} \sum_{l=1}^n \frac{1}{I_{nvl}}} \frac{1}{I_{nei}} = \frac{\Delta M_i}{I_i} \quad (19)$$

ahol az  $M(I)$  -hez hasonlósú:

$$\Delta M_i = \frac{1}{I_{nvi} \sum_{l=1}^n \frac{1}{I_{nvl}}} \left| \frac{I_i}{I_{nei}} \right| \quad (20)$$

#### Összefoglalás

A környezet állapotának minősítésére bemutatott módszer azért előnyös mert az összes állapotjellemzőt egy skálára a  $[0,1]$  intervallumra képezi le és képes megmutatni, hogy egy bizonyos komponens milyen mértékben vesz részt a minőségromlásban. Szükség van azonban a modell tovább fejlesztésére is a következő finomítási lehetőségek szemelölt tartásával: és állapotjellemzők között kölcsönhatások tanulmányosára, más környezeti alrend szerekre való kiterjesztés, statisztikai termikár kidolgozása a károk meghatározására, a vonatkoztatási állapotjellemzők alaphalmazának rögzítése a mindenkor minősítéseknél

#### Irodalom

- 1) Rostás, J., Bulla, M., Vízügyi Közlemények, 1, 1990
- 2) Moser, M., Pálmai, Gy., A környezet védelem alapjai, N. Tankönyvkiadó, Budapest, 1999
- 3) Kerényi, A., Általános környezetvédelem, Mozaik, 2000
- 4) Kőrmőczy, L., Ökológiai módszerek, Jatepress, 1994
- 5) Niac, G., Nascu, H., Chimie ecologica, Dacia, 1998
- 6) Lukács, O., Matematikai statisztika, Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1996

## Szénszállal erősített polipropilén kompozitok fizikai vizsgálata

<sup>1</sup>Budai Zoltán, <sup>1</sup>Ráthy Istvánné, <sup>2</sup>Borda Jenő, <sup>2</sup>Deák György,  
<sup>2</sup>Kéki Sándor, <sup>1</sup>Horváth Róbert, <sup>2</sup>Zsuga Miklós

<sup>1</sup>Műszaki Főiskolai Kar, <sup>2</sup>Alkalmazott Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem

Vizsgálataink tárgya a különböző típusú szénszálak bevitelének hatása a polipropilén kopolimerék fizikai tulajdonságaira, különös tekintettel a szakítószilárdságra.

Célunk elsősorban a szakítószilárdság növelése volt úgy, hogy a kompozit más fizikai tulajdonságai negatív értelemben ne változzanak. Vizsgáltuk a szénszál hatását különböző százalékos összetételek esetén, amikor a szálak elhelyezkedése és mérete a technológiai eljárás során véletlenszerűen alakul. Megvizsgáltuk azokat az eseteket is amikor a szénszálak a húzóerővel párhuzamosan, rendezetten helyezkednek el a mátrixban

Az első esetben a szilárdsági tulajdonságok kifejezett romlást mutattak a szénszál százalékos növekedésének függvényében. A nyúlási tulajdonságok ( modulus ) is jelentős mértékben változtak már kis száltartalom esetén is.

A rendezetten bedolgozott szénszálak esetében a szakítószilárdság jelentős növekedése mellett a nyúlási tulajdonságok csak kis mértékben változtak.

Megvizsgáltuk a szénszál – mátrix kölcsönhatás javításának lehetőségeit is a szál-felületre koncentrált energia bevitel formájában. Vizsgálataink azt igazolták, hogy ezzel a módszerrel a szakítószilárdság jelentős növekedése érhető el a rugalmassági modulus értékének emelkedése mellett.

## Sótalanított víz előállítása nagy keménységű és nagy vastartalmú nyers vízből, laboratóriumi feltételek között

*Kátai Klára Ildikó, Buksa Gabriella*

Solvoplant kft Marosvásárhely

### 1. A laboratóriumi kísérlet célja

Megfelelő vízkezelési technológia kidolgozása és egy vízkezelő berendezés megtervezése, amelynek segítségével sótalanított vizet lehet előállítani ipari célra.

Szempontok, amiket figyelembe vettünk a kísérlet céljánál: önerőből megtervezni, kidolgozni és működtetni egy olyan technológiát, amellyel a nagy keménységű saját forrásbeli kútvizet kezeljük és alakítjuk át sótalanított vízzé, minimális és nem helyigényes felszereléssel, kevés befektetéssel, egy környezetkímélő módszerrel.

A mésztejes kezelés ideális lett volna a vastartalom és a keménység csökkentésére is, de hely hiányában ez a megoldás nem alkalmazható, ugyanakkor a környezetszennyezés is magasabb.

### 2. A nyersvíz tulajdonságai

Lelőhely: kismélységű kutak

Fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságok: pH = 6,5-7; összkeménység: 35-43°d; kloridok: 85-90 mgCl<sup>-</sup>/l; vastartalom: 5-16 mg Fe/l (évszakonként változik); mangántartalom: 0-2 mg Mn/l; sótartalom: 972 mg/l; szervesanyagtartalom (CCO-Mn): 3,5-5 mgO<sub>2</sub>/l; lebegő anyag: 70-110 mg/l; bepárlási anyag: 990-1150 mg/l.

### 3. A sótalanított víz minőségi és mennyiségi követelményei

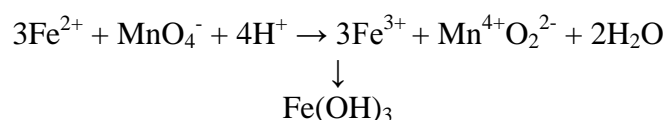
Mennyiség: 1 m<sup>3</sup>/h ipari szinten, 15l/h laboratóriumi szinten.

Minőség: biológiai csíramentesség, max. 10 µS/cm konduktivitás, semleges pH.

### 4. Általános tudnivalók

A sótalanító-technológiák közül az ioncserélés elvén alapulót választottuk.

Kiindulva a nyersvíz kémiai és fizikai tulajdonságaiból, szükségesnek tűnt a víz előkezelése, a nagy vastartalom csökkentése. A magas vastartalom a kationszűrő irreverzibilis kimerüléséhez vezethet. Felhasználva a KMnO<sub>4</sub> oxidáló hatását, a nyersvizet 0,1N-os káliumpermanganát oldattal kezeltük a vízben oldott vas- és mangánionok oxidálása végett. Ezek az ionok vízben oldhatatlan hidroxidokká alakultak át a következő reakció szerint:

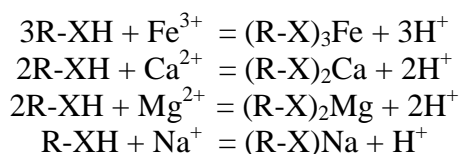


Ugyanakkor levegőbuborékolatást is alkalmaztunk, amely a nagy keménység csökkentéséhez vezetett.

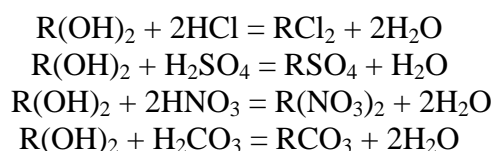
Az így nyert vastalanított vizet egy kvarchomokkal töltött szűrőn vezettük keresztül, amely a le nem ülepedett csapadékokat és mechanikai szennyeződéket visszatartotta. Az így módon nyert előkezelt vízből állítottuk elő a sótalanított vizet. A sótalanított víz előállításához egy kationcserélő gyantával töltött és egy anioncserélő gyantával töltött szűrőt használtunk.



A kationszűrőn megkötődtek az összes kationok a következő reakciók szerint:

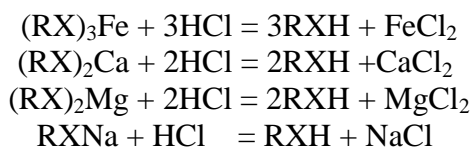


A kationszűrés után nyert víz savas jellegű. Ezt a vizet egy anioncserélő gyantával megtöltött szűrőn vezettük keresztül, ahol megkötődtek a vízben jelenlevő anionok a következő reakciók szerint:

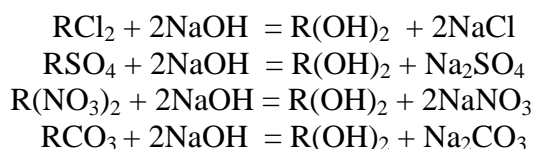


Az így nyert víz minimális sótartalommal kell hogy rendelkezzen.

A víz ellenőrzése a kationszűrő után a savasság ellenőrzésével történik. A savasság csökkenése a szűrőanyag kimerülésére utal. Ilyenkor szükségessé válik az ioncserélő gyanta regenerálása. A regenerálás hígított sósav oldattal történik a következő reakciók szerint:



Az anioncserélő szűrő után a víz minőségének ellenőrzése konduktométerrel történik. Ha a víz áramvezető képessége közeledik a megengedett értékhez, esetleg meghaladja azt, vagy megjelennek a klórionok, akkor az anioncserélő gyanta regenerálása szükségeltetik. A regenerálás NaOH oldattal történik a következő reakciók szerint:



A regenerálás folyamán keletkező vizeket egy savellenálló tartályba gyűjtöttük össze. Tökéletes regenerálás esetén a savas és lúgos vizek semlegesítik egymást. Ha ez nem így történik, akkor semlegesíteni kell őket.

Elért eredmények:

Egy ciklusban nyert víz: 15 l.

A víz tulajdonságai	Elért eredmények			Előírt eredmények
	Nyers víz	Előkezelt víz	Sótalan víz	
pH	6,5-7	6,5-7	6,5-7	6,5-7,5
keménység (°d)	35-45	30-35	0,0	0,0
vas (mgFe/l)	5-6,5	0,5-0,65	0,05	max. 0,02
kloridok (mgCl <sup>-</sup> /l)	85-90	85-90	0,0	0,0
CCO-Mn (mgO <sub>2</sub> /l)	3,5-5	3-3,5	2-3	max. 3
konduktivitás (μS/cm)	-	-	8-10	max. 10

## Minősbiztosítás a vegyi analíziseket végző laboratóriumokban

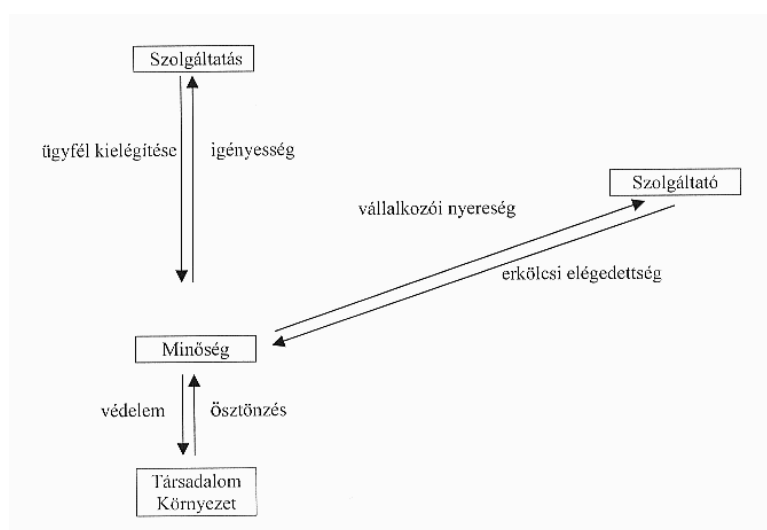
**Kormos Fiammetta, Tarsiche Irina**

Kolozsvári „Raluca Ripan” Kémiai Kutató Intézet

Hogy a minősbiztosítás mennyire szerves részévé vált az analitikai kémiának, bizonyítja, hogy az 1998-ban megjelent, a Federation of European Chemical Societies által kiadott Curriculum Analytical Chemistryben már egy teljes fejezet tárgyalja ezt a témakört.

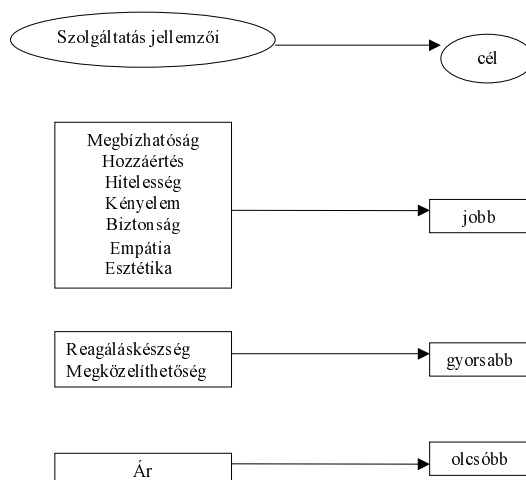
Egy analízis, tulajdonképpen egy szolgáltatás és minősége nagyfontosságú az emberek és környezetük egészségét illetően.

A minőség korszerű fogalma (ISO 8402/1986) a társadalom értékítéletét fejezi ki arra vonatkozólag, hogy a szolgáltatás mennyire elégíti ki az igényeket. A minőség alakulása kölcsönhatásban áll a szolgáltató, társadalom és a környezet fejlettségével (1. ábra)



1. ábra

A szolgáltatás minőségének célja: jobb, gyorsabb és olcsóbb szolgáltatás. A 2 ábra bemutatja a szolgáltatás minőségének melyen tulajdonságjegyei, melyik célkitűzést biztosítják.



2. ábra

A minőségbiztosítás, akár termékre, akár szolgáltatásra vonatkozik egy olyan folyamat, amely magába foglalja mindazokat a tervezett és módszeres tevékenységeket, amelyeknek célja a minőséget a szolgáltatásba betervezni és beépíteni és ezzel biztosítani a bizalmat a minőségekövetelményeket illetően mind a vezetőségben, mind az ügyfélben. Ennek elérésére szükséges: a szolgáltatást igénylő kívánságainak gyors megértése és kielégítése egy olyan folyamat révén, amely az egyén képességeinek figyelembevételével mindenki, vezetők és alkalmazottak, együttes részvételén alapszik, célja a hosszútávú sikeresség, elégedettség a szervezet minden tagja és a társadalom hasznára.

A minőségbiztosítás megszervezése a vegyi analíziseket végző laboratóriumokban rendkívül sürgős feladat. Ahhoz, hogy a laboratórium a tevékenységét a nemzetközi szabványoknak megfelelően végezze biztosítani kell az ISO 17025/1999 és a SR EN 45001/1993 követelményeinek betartását. Ennek érdekében a következőkre van szükség:

I. A szabvány által előírt, a laboratórium jogi helyzetével és a szaktevékenységi területével, személyzettel, helységekkel, felszerelésekkel, mintákkal, fogyóanyagokkal, feljegyzésekkel, a megelőző és korrigáló intézkedésekkel, belső felmérésekkel szembeni követelmények felderítése.

II. Önértékelés (ön diagnosztikálás): konkrétan megfogalmazott kérdések alapján meghatározni a követelmények kielégítésének mértékét az adott pillanatban

III. A minőség kézikönyvének kidolgozása. E könyv fő fejezetei:

- A laboratórium szaktevékenységének bemutatása: pontosan és világosan meghatározza milyen analíziseket végezhet.
- A minőségbiztosítás politikája és főbb célkitűzései: Ennek a politikának biztosítania kell az egész tevékenység függetlenségét, részrehajlás nélkül való lebonyolítását, a munkahelyi titok megőrzését
- A személyzet megszervezése: a különböző tisztségek kijelölése és ezekbe megfelelő hozzáértéssel rendelkező egyének kinevezése, az alkalmazottak adatait tartalmazó dossziék összeállítása, valamint állandó képzésüket biztosító munkaterv kidolgozása.
- A felszerelések bemutatása: a készülékek kézikönyvének megszerkesztése (műszaki adatai, beszerzésének időpontja, használati útmutatás, metrológiai ellenőrzés, karbantartási adatok).
- A helységek bemutatása: pontos beosztásuk a megfelelő környezeti és belépési feltételek meghatározása és fenttartása.
- A fogyóanyagok nyilvántartása: főleg a vegyszerek szigorú címkézése és forgalmának pontos felügyelete.
- Az analízisek megrendelésének nyilvántartása: a megrendelés kell tartalmazza az analízis elvégzéséhez szükséges összes adatokat, a megrendelőnek adott választ.
- A minták kezelésmódja: a felvételük recepció, elraktározás, kiadás, felszámolás módozatai.
- A feljegyzések dokumentumainak ellenőrzésmódja: kiknek és milyen információkhoz van joguk, hogyan kell ezeket tározni, vagy megsemmisíteni.
- Megelőző és korrigáló intézkedések: a hibák és reklamációk, a titoksértés elkerülését célzóak.

A minőségbiztosítás kiértékelése és belső felmérése: tartalmazza ennek módját és kiemeli, hogy ez a felmérés mindig előre bejelentett kell legyen. Eredményképpen intézkedéseket dolgoznak ki.

IV. Az általános eljárásmodok kézikönyve ez általában leírja hogyan kell elvégezni egy bizonyos tevékenységet: hol, ki, mivel, hogyan és milyen formában jegyződik fel. Nem tartalmaz semmilyen speciális szakmai utasítást. Például: a vegyszerek beszerzésének folyamata: szükséglet felmérése, informálódás a beszerzés forrásairól, ajánlatok beszerzése, ezek mérlegelése, kiértékelésük eredményének jóváhagyása, konkrét megrendelés, a beérkezett anyagok nyilvántartásba vétele, a minőségi bizonyítvány leellenőrzése, helyes elraktározásuk.

Mindezeknek a nyilvántartásimódoknak és intézkedéseknek az egyik fő célja az összes semények időbeni követhetőségének visszavezethetőségének és a titoktartás állandó biztosítása.

V. A kémiai vizsgálatimódszerek kézikönyve: tartalmazza a konkrét szakmai használati utasításokat, a műveletek elvégzésének és az eredmények kiszámítási módját.

VI. Adatlapok kidolgozása a feljegyzések rögzítésére.

VII. Mindezek gyakorlati elsajátítása.

VIII. Belső és külső felmérések lebonyolítása.

IX. A laboratórium akkreditálása: a laboratórium illetékességének, hozzáértésének hivatalos elismerése. Nálunk ezt általában a RENAR (Asociația de Acreditare din România) adja meg.

Így létrejön a minőségbiztosítás lehetősége a kémiai laboratóriumokban, amely megvalósulásának biztosítékát az új, minőségcentrikus, mindent kezdeményező és végigvivő ember képezi.

## Irodalom

[23] Veress Gábor: A minőségügy alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1996.

[24] Curriculum Analytical Chemistry, Wiley VCH, Berlin, 1998.

[25] Ileana Soare, Alexandru Colceru, „Acreditarea laboratoarelor de analize și încercări”, Ed. Emitrado, 1999.

## A nyilvánosság és a titkosság az alkalmazott kémiában

*Nemes Sándor*

Debreceni Egyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék, Debrecen

A tudomány tanulmányozására néhány évtizeddel ezelőtt új tudomány jött létre: a tudománymetria. A tudománymetria néhány fontos megállapítása a tudománnyal foglalkozók széles körében ismertté vált. Ezen megállapítások közül néhány [1].

- A tudományos tevékenység a közlemények számával, minőségével és az azokra történt hivatkozásokkal mérhető.
- A kutatás sokak foglalkozásává vált. A valaha is élt kutatóknak 80-90%-a ma is él és dolgozik. Ez a sokaság már az emberi csoportok lélektani és szociológiai törvényszerűségeit mutatja. Például: befolyásra, elismerésre és anyagi jólétre törekvő elitje van. A 20. század végére kialakult sokakat foglalkoztató és nagy költségekkel működő tudomány a „nagy” tudomány, szembeállítva a korábbi századok magányos megszállottjai által művelt tudománnyal, amely lenne a „kis” tudomány.
- A tudományos felfedezések kb. egynegyede újrafelfedezés. Az újrafelfedezések egyik oka az, hogy a téma művelője nem olvassa el az összes korábbi, témára vonatkozó irodalmat. A tudománymetria egyik művelője, egy kis túlzással, így fogalmaz: „A kutatót számos dolog készteti a cikkek írására, de jóformán semmi a cikkek olvasására”.
- A világ országaiban az egy főre számított tudományos tevékenység jó korrelációban áll az egy főre jutó gazdagsággal (GDP-vel).

A tudománymetria nem tud válaszolni arra a kérdésre, hogy az ország gazdagsága a tudományra fordított eszközöknek köszönhető-e, vagy csupán a támogatás mértéke függ a gazdagságtól [1]? A tudománymetria büvkörén kívül azonban nyilvánvaló a válasz, hogy egy ország gazdagsága eredhet természeti adottságaiból és/vagy vásárolt technológiák működtetéséből is. Ugyanakkor egy országot sem emel föl gazdaságilag tudományos elitje publikációinak mégoly tiszteletreméltó nagy száma sem.

A legnagyobb hatású (a legrangosabbnak mondott) folyóiratok szerkesztőbizottságaiban, az évente megrendezett néhány tucatnyi konferencia szervezőbizottságaiban és a konferenciákon szereplők többsége a felsőoktatásban dolgozik. Belterjes világ ez, ahol hasonló hasonlót dicsér. A felsőoktatásból származó tudományos elit a kutatási támogatások megszerzése érdekében egy sokat ígérő, hangzatos kifejezésekkel tarkított stílust használ és a lehetséges pénzügyi támogatóknak és a tudománypolitikát irányítóknak annyiszor ismételtette, hogy a tudomány belátható időn belül bevezethető kutatási eredményeket tud nyújtani, amíg elhitték neki. Pedig erre csak a célra irányuló és aztán sikeres alkalmazott kutatás képes. Az alapkutatási eredmények túlnyomó többségének a belátható időn belül csak minimális, sőt semmilyen hasznosulási esélye sincs. A felsőoktatás bizonyos nyugati szervezeti modelljének elterjedése („egy professzor – sok doktorandusz”) a tudomány súlytalanodásához vezet. Mert milyen tudomány az, amely 3-5 évenként cserélődő, tapasztalatlan doktoranduszok kezétől származik? Milyen tudományos eredmények születnek olyan körülmények között, amikor a doktorandusz intézménytől való eltávozásakor a kísérletekkel legtöbbet foglalkozó távozik el? Emiatt nem ritka, hogy az adott laboratóriumban sem tudják az eredményeket reprodukálni, a kísérletek egy részét nem is akarják reprodukálni, mert a kísérletek első végrehajtásukkor is öncélúak voltak. Az ilyen tudomány a „nagy felszínes tudomány”. Az országokat a többiek fölé emelő, gazdasági előnyöket, hasznos és gazdagságot hozó kutatási eredmények, szabadalmak, döntő többségükben nem a felsőoktatási intézmények laboratóriumaiból származnak. Az ilyen eredmények többségükben az ipari laboratóriumokban születnek. A tudománymetria azért nem tud válaszolni arra a kérdésre, hogy a publikációkban mért tudományos tevékenység mennyiben szolgálja az ország gazdagságát, mert a tudománymetria a tudománynak csak a zajos felszínét tanulmányozza, a „nagy nyilvános tu-

domány”-t, amely azért jelenik meg mások számára olvasható publikációkban, mert belőle gazdasági, üzleti haszna nem származhat sem egyénnek, sem cégnek, sem országnak.

Ugyanakkor volt és van a tudománynak egy sokkal kevesebb nyilvánossággal működő területe; az, amelyet az egyes termékek piacát uraló és egymással versengő cégek laboratóriumaiiban folytatnak, ahol valóban nagy összegeket fordítanak kutatásra. A gazdaságilag fejlett országokban a kutatásra és fejlesztésre fordított összegek nagyobb hányada az ipartól származik. A kutatás-fejlesztés igazi helye a gyakorlathoz, a termeléshez közel van, a termelő cégeknél. Csak itt termelődhet meg a kutatás és fejlesztés pénzügyi fedezete. Magyarországon az összes kutatásra és fejlesztésre fordított összegnek csak 30% körüli részét adja a magánszféra [2]. Az USA-ban ez 75% körüli érték [3]. Az USA legfejlettebb szövetségi államaiban (Michigan, New Jersey, California, New York) ez az érték 80-90%. Az ilyen ipari kutatólaboratóriumokban a hasznos anyagokhoz, új termékekhez nem vezető kutatások elveszítik a támogatást és abbamaradnak. Itt csupán a publikáció és a konferenciákra való részvétel nem eredmény, sőt, ha a kutatási eredmények nyilvánosságra kerülése profitérdekeket veszélyeztet, nem is közölhető. Az ilyen kutatóhelyeken a laboratóriumi jegyzőkönyv szigorú szabályok szerint vezetett, hiteles, a szabadalmaztatás törvényi előírásainak megfelelő dokumentum. Az ilyen kutatóhelyeken, ahol a kutatási eredmények új termékek bevezetését eredményezhetik, amelyek új piacok megszerzésében és/vagy a piaci részesedés növelésében megnyilvánuló gazdasági előnyökhöz vezethetnek, a cég munkatársait szerződés kötelezi a titoktartásra. A titkossági megállapodást a külső együttműködőkkel is megkötik. A tudománynak ez az a területe, ahol nem lehet szó a nyilvánosságról, esetleg csak akkor, ha az elsőségből eredő üzleti előnyöket már kihasználták. A tudománynak ez az a területe, ahol a fontos kutatási eredmények megszerzésére ipari kémek törekszenek, nem riadva vissza annak ellopásától, vagy megvesztegetés útján történő ellopatásától sem [4]. Az ipari kémkedéssel megszerzett információkkal jelentős kutatási-fejlesztési költségeket takarítanak meg. Az ipari kémkedés anyagminták, receptek, know-how-k, stb. megszerzésére irányul. Az ipari kémkedés szokásos törvényes színterei a kiállítások, szakkonferenciák és üzemelemlátogatások. Az ilyen kutatóhelyeken vagy nem engedik a külső szakmabeliek látogatását, vagy csak a jegyzetelés és a fényképezés megtiltása mellett, meghatározott útvonalon. A tudomány világának ez az a területe, ahol a gyakorlat valóban próbára teszi és korigálja a kísérleti eredményeket. A nem alaposan megvizsgált jelenségek kártérítési perek és a termékek betiltásában megnyilvánuló károk formájában szállnak vissza a cégre. A tudomány világának ez az a területe, ahol, ha más megoldás nincs, költséges pereskedésbe is belebocsátkoznak, hogy elégtételt kapjanak pl. a szabadalom bitortlása miatt bekövetkező üzleti veszteség ellensúlyozására. És persze ez az a világ, ahol az üzleti érdekek miatt, sor kerülhet valamely termék hátrányos, káros tulajdonságait feltáró kutatási eredmények nyilvánosságra kerülésének megakadályozására és/vagy a termék hátrányos tulajdonságait cáfoló vizsgálati eredményekre vezető kutatások pénzbeli támogatására is.

A tudásalapú társadalom napjainkban dicsérete nem azt jelenti, hogy egy országnak a jövőjét a „nagy nyilvános tudományra” kellene alapoznia. A tudásalapú társadalom azt jelenti, hogy az ország munkaképes lakossága olyan tudásnak, képességnek van birtokában, amely révén számos helyen munkát tud vállalni. Ezt az oktatás tudja nyújtani és nem a „nagy nyilvános tudomány”. A tudásalapú társadalom azt jelenti, hogy az ország cégei sok, üzleti haszonnal és gazdasági előnnyel átváltható kutatási-fejlesztési eredmények birtokosai. Ha az ország cégeinek nincsenek saját kutatási-fejlesztési eredményei, akkor nem marad más, mint vásárolt technológiák működtetésével szolgálni a piac igényeit.

## Források

[26] Price, D. S.: *Kis tudomány – Nagy tudomány*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979.

[27] <http://www.ta.doc.gov/reports>, International Plans, Policies, and Investments in Science and Technology, April 1997.

[28] <http://www.ta.doc.gov/reports>, The Dynamics of Technology-based Economic Development: State Science & Technology Indicators, June 2000.

[29] <http://www.fas.org/sgp/othergov/indust.html>, *Annual Report to Congress on Foreign Economic Collection and Industrial Espionage*, July 1995.

## A műanyagok történetének néhány tanulsága

*Nemes Sándor*

Debreceni Egyetem,  
Alkalmazott Kémiai Tanszék, Debrecen

A kémia történeti megközelítése nem szokásos tárgyalásmód. Pedig a történeti megközelítés több, más módon föl nem tárható tanulság levonására ad lehetőséget. A makromolekuláris kémia felfedezései történetének tanulmányozása szerénységre nevel, mert megmutatja az elődök sokszor meglepően jelentős eredményeit. A történeti megközelítés a realitások figyelembe vételére kényszerít. Egyszerűen azért, mert ha valamely tendencia már például több mint egy fél évszázada uralkodik, akkor az nagy valószínűséggel egy ideig még úgy is lesz. Ha pedig változások várhatók, akkor annak az előjelei látszanak is. Ha nincsenek előjelek, nem is lesznek változások. Akkor pedig a történelem ismétli és folytatja „önmagát”.

Melyek a múlt tanulságai? A 19. században még előfordulhatott például, hogy egy kémiát szenvedéllyel művelő gyógyszerész, vagy egy vaskereskedő a polimerekre vonatkozó fontos megfigyelést tehetett [1-2]. A 20. században a kutatás-fejlesztés a makromolekuláris kémiában is költségessé vált, amelyet csak tőkeerős nagy cégek folytathattak sikerrel. A Du Pont W. H. Carothers vezette laboratóriumában a poliamid 66 kifejlesztése idején (1935) több mint negyvenen dolgoztak [2]. Az 1990-es évekre a kutatás-fejlesztés területén a makromolekuláris kémia is eljutott oda, hogy egy új anyag kifejlesztéséhez legalább tíz év és több mint százmillió dollár kell, hasonlóan a gyógyszerkutatáshoz [3]. (Sajnos van egy lényeges különbség: a polimereken a megtérülés sokkal kisebb, mint a gyógyszereken.) A becslések szerint a poliolefinok iparát minden bizonnyal átformáló metallocén katalizátorok kutatására 1995-ig már összesen kb. 3 milliárd dollárt költöttek [4].

A történeti megközelítés megmutatja, hogy az alapvető és jelentős változások a makromolekuláris kémiában is lassan történnek. Egy-egy termék életciklusa: a felfedezéstől, az elterjedésig, sok évtized. H. Pechmann már 1899-ben megfigyelte, hogy a diazometán bomlásakor egy fehér anyag válik ki az éteres oldatból. 1900-ban E. Bamberger és F. Tschirner azonosította ezt az anyagot, mint polimetilént:  $-(CH_2)_n-$ , amely a polietilénnel azonos. Ez az előállítási módszer azonban a gyakorlat számára nyilvánvalóan nem volt megfelelő. 1935-ben E. W. Fawcett és R. Gibson, az ICI kutatói, viasszerű, szilárd anyagot kaptak, amikor nagy nyomáson és hőmérsékleten etilént próbáltak reagáltatni benzaldehiddel. Ez tulajdonképpen szabad gyökös mechanizmusú reakcióban képződött, szabálytalanul elágazó kissűrűségű polietilén (LDPE) volt. Az ipari előállítására 1939-ben került sor. 1930-ban C. S. Marvel (Du Pont) felfedezte a mai nevezéktan szerinti nagysűrűségű polietilént (HDPE), de a Du Pont-nál nem ismerték fel ennek az anyagnak a jelentőségét. A HDPE valódi felfedezése K. W. Ziegler és E. Holzkamp nevéhez fűződik (1953, Max Planck Institut für Kohlenforschung). Az ötvenes években egymástól függetlenül, még másik két kutatócsoport is kifejlesztett olyan katalizátorokat, amelyek lehetővé tették a lényegében lineáris nagysűrűségű polietilén (HDPE) előállítását kis nyomáson és hőmérsékleten. A Standard Oil of Indiana, a Phillips Petroleum és a már említett Max Planck Institut für Kohlenforschung eljárása közül a két utóbbi széles körben elterjedt. Ma a polietilének különböző változatai együtt a legnagyobb mennyiségben gyártott polimerek.

A makromolekuláris kémia jelentős eredményei azokban az országokban születtek amelyek az eredmények elérésekor a világ gazdaságilag fejlett országai voltak és ma is a gazdasági nagyhatalmak. A 20. század első öt évtizedében Európa mellé felzárkózott Észak-Amerika; ami sokban köszönhető az Európából kivándorló kutatóknak és a II. világháború után ott sértetlenül maradt kutatási-fejlesztési infrastruktúrájának. A II. világháború előtt, folyamán és után, a változó és amúgy is bonyolult nemzetközi viszonyok háttérében folyt az európai és észak-amerikai, illetve a német és angolszász rivalizálás. Ezt bizonyítja az egymás elől sokszor eltitkolt, egymástól függetlenül folytatott azonos vagy rokonirányú kutatások céljának közel azonos időben történő elérése. J. R. Whinfield és J. T. Dickson kísérleti



munkája vezetett el a poli(etilén-tereftalát) szál felfedezéséhez az Egyesült Királyságban (1941, Calico Printers Association). 1953-ra tőlük függetlenül a Du Pont-nál is eljutottak a poli(etilén-tereftalát)-hoz. Az előző bekezdésben már volt róla szó, hogy az ötvenes években egymástól függetlenül, három kutatócsoport is kifejlesztett olyan katalizátorokat, amelyek lehetővé tették a lényegében lineáris nagysűrűségű polietilén (HDPE) előállítását: a Standard Oil of Indiana és a Phillips Petroleum két amerikai cég, valamint a Max Planck Institut für Kohlenforschung kutatócsoportja. A biszfenol-A-alapú polikarbonátot H. Schnell, L. Bottenbruch és H. Krimm (1953 Farbenfabriken Bayer), illetve tőlük függetlenül később D. W. Fox (1958, General Electric) is kifejlesztette.

Néhány jelentős eredmény és megszületésének helye összefoglalva:

- 1926. lágyított polivinilklorid (B. F. Goodrich)
- 1933. sztirol-butadién kaucsuk (I. G. Farbenindustrie)
- 1934. akrilnitril-butadién kaucsuk (I. G. Farbenindustrie)
- 1935. kissűrűségű polietilén (ICI)
- 1935. poliamid 66 (Du Pont)
- 1938. poli(tetrafluor-etilén) (Du Pont)
- 1938. poliamid 6 (I. G. Farbenindustrie)
- 1941. poli(etilén-tereftalát) (Calico Printers Association)
- 1948. akrilnitril-butadién-sztirol terpolimer (Borg-Warner)
- 1953. nagysűrűségű polietilén (Max Planck Institut für Kohlenforschung)
- 1953. biszfenol A polikarbonát (Farbenfabriken Bayer)
- 1954. izotaktikus polipropilén (Politecnico di Milano, Montecatini)
- 1959. poli(oxi-metilén) (Du Pont)
- 1960. etilén-propilén-dién terpolimer (Politecnico di Milano, Montecatini)
- 1962. szindiotaktikus polipropilén (Politecnico di Milano, Montecatini)
- 1962. poli(amid-imid), poli(éter-imid), (Du Pont)
- 1965. poli(fenilén-éter) (General Electric, AKU)
- 1965. poli(fenilén-szulfon) (Union Carbide)
- 1971. poli(para-fenilén-tereftálamid) (Du Pont)
- 1977. poli(éter-éter-ke-ton) (ICI)
- 1983. poli(éter-szulfon), poli(fenilén-szulfid) (ICI, Bayer)
- 1985. szindiotaktikus polisztirol (Idemitsu Petrochemical)
- 1987. poliacetilén (BASF)

A makromolekuláris kémia jelentőssé válása Ázsiában a 20. század utolsó harmadában azzal párhuzamosan zajlott, hogy Japán a világgazdaság harmadik pólusává vált. Az emelkedő életszínvonalú százmilliók által gerjesztett kereslet, a közel-keleti kőolaj, a kiépülő termelőkapacitások és a japán kutatás-fejlesztési eredmények, valamint az odatelepülő multinacionális tőke know-how-ja jelentik a fejlődés alapját.

A makromolekuláris kémia története Kelet- és Közép-Európából származó említésre méltó eredménynek csak azt tekinti, amit nagyhatalmi magányában a Szovjetunió szorított ki magából a 20-as 30-as években a szintetikus kaucsuk kutatása és gyártása területén. 1940 táján a Szovjetunió volt a világ egyik legnagyobb szintetikus kaucsukot (polibutadiént) előállító ipara [1]. Kelet- és Közép-Európában az 1990-es években nem olyan változások történtek, amelyek a makromolekuláris kémiai kutatás-fejlesztésre nézve biztató előjelek lennének. Ma, Kelet- és Közép-Európa egy olyan Nyugat-Európához csatlakozik majd, amely világgazdasági pozíciójának megőrzésével van elfoglalva. Az új csatlakozó országokra Nyugat-Európának csak annyiban van szüksége, amennyiben ennek a pozíciónak a megőrzéséhez eszközül szolgálhatnak. A kelet- és közép-európai nemzeti cégek és a jól képzett szakemberek inkább versenytársai, sem mint partnerei a nyugat-európaiaknak.

A makromolekuláris kémiának, mint a műanyag- és gumiipart szolgáló tudománynak végső soron nem lehet más értékmérője, mint a hasznos anyagok, amelyeket nyújtani tud. A makromolekulák szerkezetvizsgálata és a makromolekulákhoz vezető reakciók mechanizmusának tanulmányozása csak a tudásunkat teljessé tevő kiszolgáló eszközök és módszerek. A

makromolekuláris kémia története megmutatja, hogy a nagyteljesítményű szerkezetvizsgáló módszerek és a reakciómechanizmusok kutatásának hozadéka sokkal kisebb, mint azt az általánosan elterjedt nézet sugallja. A makromolekuláris kémia hasznos anyagainak felfedezése után évtizedekkel, amikor az ipar már évente a kérdéses anyag százezer, vagy millió tonnát gyártja, még mindig közlemények sokasága foglalkozik ezen anyagok szerkezetvizsgálatával és a szintézisreakció mechanizmusának tanulmányozásával. Például a különböző molekulatömegű poliizobutiléneket, a folyékony olajszerű viszkozitásútól a szilárd kaucsukszerű anyagig, már 1925-ben előállította S. V. Lebegyev [5]. A nagy molekulatömegű poliizobutilén előállítása M. Otto és M. Müller-Cunradi nevéhez fűződik (1931, I. G. Farbenindustrie). A poliizobutilén legjelentősebb származékát a butil kaucsukot, az izobutilén kis mennyiségű izoprénnel alkotott kopolimerjét R. M. Thomas és W. J. Sparks 1937-ben állította elő (Standard Oil of New Jersey, a mai Exxon). A különböző molekulatömegű poliizobutiléneket, többek között mint dermedéspontcsökkentő és a viszkozitás hőmérsékletfüggését csökkentő olajadalékokat, valamint a butil kaucsukot, mint az egyik szintetikus kaucsukot, az 1940-es évektől használják. Mégis az 1970-es évektől máig, még mindig számos publikáció taglalja a poliizobutilén kationos polimerizációjának mechanizmusát és ebben az időszakban történt molekulaszerkezetük részletes leírása is. A makromolekulák szerkezetének és a szintézisreakciók mechanizmusának vizsgálata igazán sikeres azon a helyen lehet, ahol a gyakorlati hasznosításra alkalmas polimert előállították. Nem véletlen például, hogy a polietilén és polipropilén, valamint kopolimerjeik szerkezetvizsgálatában és a polimerizáció mechanizmusának vizsgálatában a legnagyobb eredményeket az 1970-es évektől azokban az országokban érték el (USA, Japán, Olaszország), ahol a gyártási eljárásra vonatkozó szabadalmak születtek.

A történeti megközelítés megmutatja, hogy a makromolekuláris kémia jelentős eredményei többségében ipari laboratóriumokban születtek. A kutatás-fejlesztés igazi helye a gyakorlathoz, a termeléshez közel van, a termelő cégeknél. Csak itt termelődhet mag a kutatás és fejlesztés pénzügyi fedezete. A kutatóintézetek, egyetemek és főiskolák együttműködése a termelő cégekkel csak azokban az esetekben vezethet sikerhez, ha az előbbiek tudomásul veszik, az iparban a cél az eladható termék. Az iparban szorosabbak a határidők, az ipar a bevétel maximumára és a költségek minimumára törekszik. Egy kifejlesztett anyag tulajdonságaiban megnyilvánuló teljesítményének és árának a piacon érvényesíthető viszonyban kell állnia. A Max Planck Institut für Kohlenforschung szerepe a nagysűrűségű polietilén kifejlesztésében (K. W. Ziegler és E. Holzkamp, 1953), valamint a Politecnico di Milano munkatársainak és a Montecatini cég kutatóközpontjának az együttműködése az izotaktikus polipropilén előállításában (G. Natta és P. Chini, 1954) kivételes esetek.

A kutatóintézetek, egyetemek és főiskolák a kutatás szabadságára és az intézményi önállóságra hivatkozva kitérhetnek ugyan a szorosabb határidők, a haszon maximumára való törekvés, a piacképes termék, mint végső cél követelményeinek teljesítése elől, de ez nem talál majd megértésre. A magántőke a haszonmaximalizálás miatt rákényszerül a piacképes termékhez nem vezető kutatások elhagyására. Az államilag támogatott kutatás és fejlesztés azonban sok esetben a gyakorlattól való elszakadása miatt öncélúvá válik. A mégoly fontos publikációkban és konferencia részvételekben kimutatott eredmény a magántőke számára nem értelmezhető, a tudományos világot kívülről szemlélők számára, a társadalom nagyobb része számára pedig ez az értékrend belterjesnek és haszon nélkülinek tűnik. Pedig a társadalom erőforrásaira kutatási támogatásként igényt tartó kutatóknak meg kell mondaniuk, mit adnak a köz számára, ahonnan a pénz származik.

## Források

- [30] <http://www.britannica.com>, *industrial polymers*, major
- [31] <http://www.nswpmittb.com.au/historyofplastics.html>
- [32] Cherdrón, H.: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **69**, 19 (1993).
- [33] Thayer, A. M.: *Chemical and Engineering News*, September 11, p.15., 1995.
- [34] Whiteley, K. S.; Heggs, T. G.; Koch, H.; Mawer, R. L.; Immel, W.: *Polyolefins*, in Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, Vol.: **A21**, p.487., 1992.

## Szénszálerősítéses poliuretán kompozitok előállítása és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata

<sup>1</sup>Ráthy Istvánné, <sup>1</sup>Budai Zoltán, <sup>2</sup>Borda Jenő, <sup>2</sup>Deák György, <sup>2</sup>Kéki Sándor  
<sup>1</sup>Horváth Róbert, <sup>2</sup>Zsuga Miklós

Debreceni Egyetem

<sup>1</sup>Műszaki Főiskolai Kar, <sup>2</sup>Alkalmazott Kémiai Tanszék, Debrecen

Napjaink technikai – társadalmi igényei olyan irányba mutatnak, ahol már a hagyományos alapanyagok nem tudják kielégíteni azokat a mennyiségi és minőségi követelményeket, melyeket az egyre gyorsuló ipari – gazdasági fejlődés velük szemben támaszt. A korábbi acélbázisú anyagfelhasználás mellett, mostmár a széleskörben elterjedt műanyagok továbbfejlesztésére irányulnak a kutatások. Ehhez kapcsolódik a „Poliuretán bázisú szénszálerősítéses kompozit anyagok előállítása, tulajdonságainak vizsgálata” kutatási téma:

Az általunk vizsgált kompozitok alapanyaga a poliuretán (PUR), melyet mi magunk állítottunk elő ipari polioloiból és toluilén-diizocianátból (TDI). Mivel ezen anyagok összekeverés előtt folyékonyak, ezért öntőformát kellett készítenünk. Az öntőforma anyaga teflon, mert erről válik fel jól a már megszilárdult poliuretán elasztomer. Az öntőformába mart öntőüregek formája és mérete szabványos szakítópróbatest méretű és alakú. A teflonlap végeit 1,5 mm mély hornyokkal láttuk el, hogy a mintába helyezett szénszálak a próbatestek közepére essenek.

Magyarországon Nyergesújfaluban a Zoltek Corporation állít elő különböző bevonatú szénszálakat. Így nyílt lehetőségünk arra, hogy szénszálerősítéses poliuretán kompozitokat hozzunk létre. A pirolitikus úton poliakrilonitrilből (PAN) előállított szénszálak nagy szakítószilárdságúak, kis sűrűségűek – 40%-kal könnyebb, mint az üvegszál-, az üvegszálnál sokkal jobban meghajlíthatók, vegyileg semlegesek, kis hőtágulásúak, jó hőállók.

A szénszálakat pászmában tekercselve kétféle bevonattal kaptuk, az egyik tekercs 1,5% epoxi bevonatú, a másik 0,5% poliészter bevonatú. A szénszálakat a húzás irányával megegyezően, a próbatest teljes hosszúságában egyenletesen szétterítve, illetve kis pászmákban helyeztük el a még folyékony elegyben különböző mennyiségben.

Célul tűztük ki a különböző polioloiból és toluilén-diizocianátokból adott keverési arányokban előállított poliuretán elasztomerek vizsgálatát, valamint a különböző mennyiségű, különböző bevonatú szénszálakkal erősített kompozitok tulajdonságainak vizsgálatát.

A szakító vizsgálatokat INSTRON 4302 típusú szakítógéppel végeztük, melyek során azt tapasztaltuk, hogy a szénszál nélküli PUR próbatestek szakítódiagramja jellegzetesen gumivel viselkedésre utaló. A szénszállal erősített PUR próbatestek szakítószilárdsága és Young modulusa jelentősen megnövekedett.

A mért értékeket az alábbi táblázat tartalmazza.

Ssz.	PUR Kompozit alapanyaga Poliol: TDI	Szénszál mennyisége, tömegszázalé- ka; bevonata	Szakítószilárdság [MPa]	Young modulus [MPa]
1.	PPG8200 : B1	-	0,553	0,855
2.	ER7120 : B2	-	0,995	1,58
3.	ER7120 : B1	-	0,995	1,52
4.	PPG8200 : B1	0,0673g; 0,6% poliészter bev.	4,741	132,153
5.	ER7120 : B1	0,088g; 1% epoxi bev.	7,067	253,468
6.	ER7120 : B1	0,252g; 2,8% poliészter bev.	8,485	183,043
7.	ER7120 : B2	0,45g; 8% poliészter bev.	12,632	215,1
8.	ER7120 : B2	0,03g; 0,33% poliészter bev.	14,385	543,806
9.	ER7120 : B1	0,6g; 8% poliészter bev.	16,37	326,14
10.	ER7120 : B2	0,4g; 1,4% poliészter bev.	20,425	827,536

Azt tapasztaltuk, hogy a poliészter bevonatú szénszállal erősített poliuretán elasztomerek szakítószilárdsági értékei sokkal nagyobbak, mint az epoxi-bevonattal készített kompozitoké. Ebből arra következtetünk, hogy a poliészter bevonat jobban tapad a bázis-elasztomerhez, ami fontos a terhelés megfelelő átadása szempontjából.

Az eddig elért pozitív eredményeket követően a további mechanikai tulajdonságok vizsgálata folyamatban van, vizsgálva egyidejűleg a szál-elrendezés változtatásának hatásait, a száltartalom növelésének hatásait, és a szál-előfeszítőerő változtatásának hatásait a tulajdonságokra.

## A ferroötvözetekben található fémes magnézium hatóerejének meghatározása

*Dr. Szőcs Katalin*

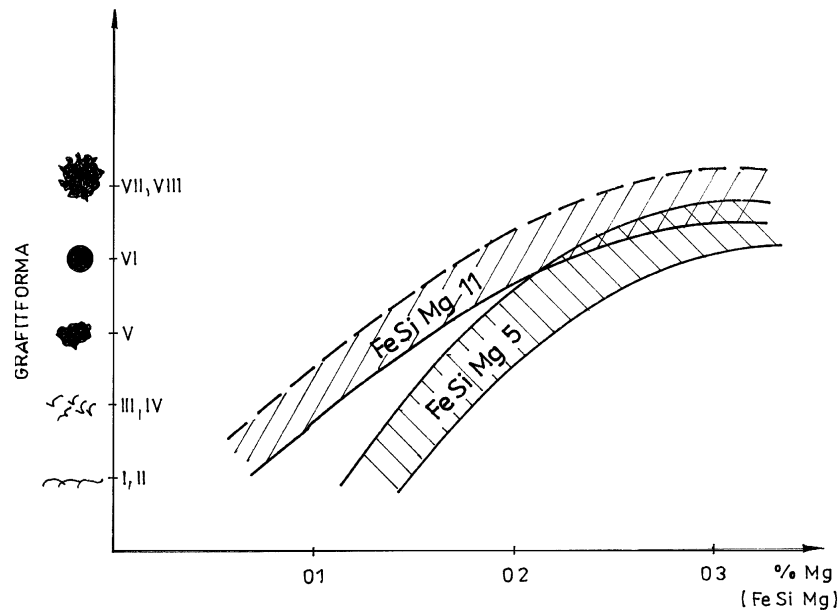
Kolozsvár

A gömbgrafitos vas gyártásánál szükséges magnéziumtartalmú előötvözetek hatóereje attól függ, hogy az összmagnéziumból mennyi fémes magnéziumot és mennyi magnéziumoxidot tartalmaz. A leírás tárgyalja a fémes magnézium kísérleti értékelését volumetriás módszerrel és ipari mennyiségeken követve a gömbgrafit alakját. A volumetriás módszer a magnézium vízzel való reakcióján és a keletkezett bázis sósavval való semlegesítésén alapszik.

A magnéziumot tartalmazó ferroötvözeteket a vas és acél módosítására, finomítására használják. Ezek az előötvözetek különösen gömbgrafikus öntvények gyártásánál nélkülözhetetlenek. Vegyi összetételükben 40–50% szilícium, 45–48% vas, 5–15% magnézium, 1–2% alumínium, esetenként 1–2% kalcium, cérium vagy bárium található. Egyezményes jele a Fe-SiMg vagy FeSiMgCe, valamint a végén található szám a magnézium koncentrációját jelöli: FeSiMg5, FeSiMg11 stb.

A magnéziumot tartalmazó fémelegy a folyékony vas-szén olvadékhoz adagolva, a folytvas felületi feszültségének növelésével a szén gömb alakúvá tömöríti és a fématrixot is apróbbá és kerekébbé alakítja át. Ezen szerkezetmódosulások a kialakult fém csiszolatán mikroszkóppal figyelhetők meg. A magnéziumot tartalmazó ferroötvözet hatóereje egyenesen arányos annak magnéziumtartalmával. A gyakorlat azt bizonyítja, hogy a ferroötvözetben található magnéziumnak egy része nem aktív, nincs felületi feszültségkeltő hatása. Az eddig ismert analitikai módszerrel az összmagnézium-tartalom határozható meg. A meghatározások alapja az oxidáló oldás és a magnézium komplexometriás titrálása.

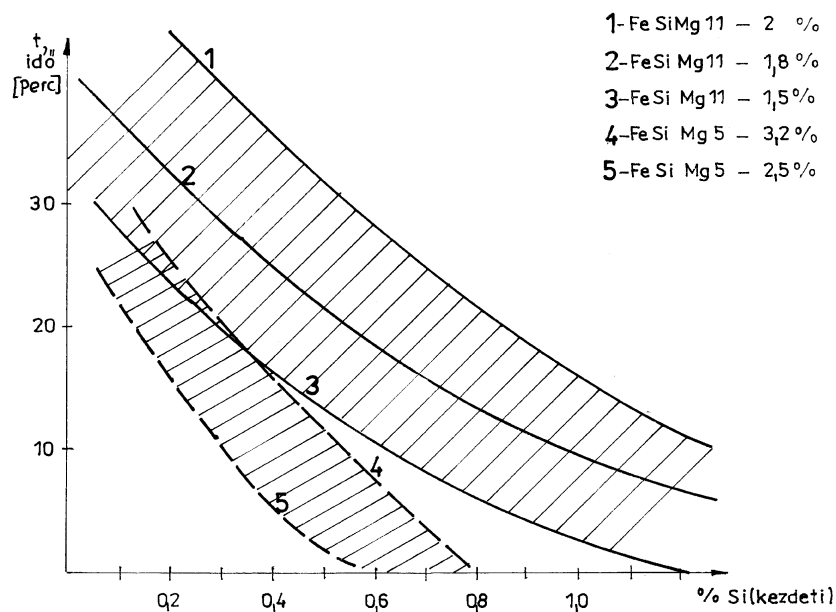
Ahhoz, hogy minél jobb minőségű gömbgrafitos öntvényt kapjunk, a folyékony vashoz jól meghatározott aktív magnézium-mennyiséget kell adagolnunk, és a kapott vasfürdőt minél hamarabb formába kell öntenünk. A magnézium hatóereje ugyanis idővel csökken. Elektropozitív jellege miatt a vasfürdőbe bekerülő magnézium könnyen oxidálódik nemcsak a levegő oxigénjével, hanem a fürdőben található oxidokkal is. Ezenkívül fennáll a magnézium elpárolgásának a veszélye is, mivel a folyékony fém hőmérséklete 1500 °C és a magnézium forráspontja 1110 °C. Ezen okok miatt a magnézium módosító hatása időben változik. A gyakorlatban öntési idő alatt értjük a módosítástól a formába öntésig eltelt időszakot. Ez rendszerint 5–30 perc közé tehető a műszaki és technológiai feltételektől függően. A módosító hatás időbeni változása könnyen mérhető a megszilárdult fém mechanikai jellemzőin és a fémkristályok alakján. A szakirodalom a teljes indukált felületi feszültség csökkenését „lecsengés”-ként ismeri. A lecsengést sietteti a folyékony vasban lévő szilícium, kén, foszfor stb.



1. ábra

A grafit alakjának változása a magnézium adagolás hatására.

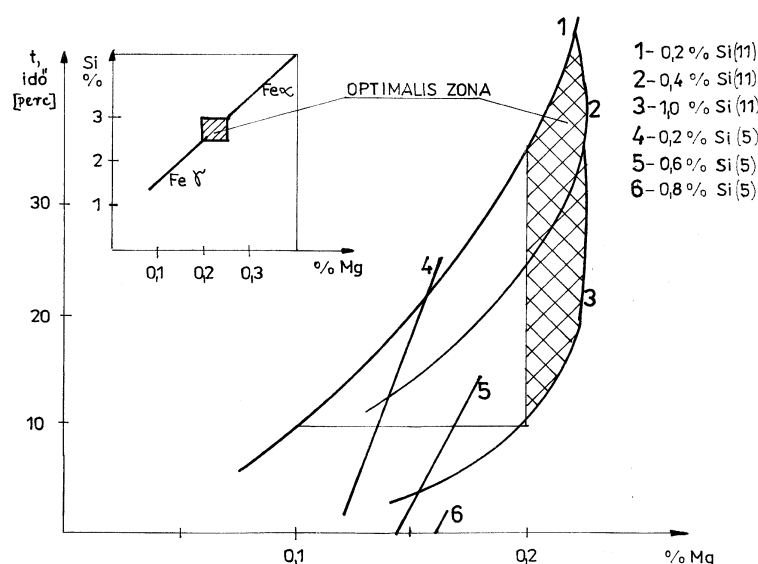
A ferroötvözetben található magnézium hatóerejének ismerete nagyon fontos az öntési idő és a lecsengés egybehangolásáért. A szükséges magnéziumdózist csak ipari méretű mennyiségeken lehet meghatározni; mindig a termelési feltételeknek megfelelően kell kiszűrni a párolgási és oxidálási veszteségeket. Így egy 500 kg-os öntetnél a grafit alakjának változása a magnéziumötvözet adagolásával az 1. ábrán feltüntetett kísérleti eredmények szerint alakul. Az elővas 0,6% szilíciumot, 0,030% ként és 0,036% foszfort tartalmazott. Az ábrán az összmagnézium-tartalom található és a mikroszövet vizsgálatára a mintákat a módosítás után 5 percre öntöttük. A kevesebb magnéziumot tartalmazó ferroötvözetből többet kell adagolni, a magnézium-vesztés is nagyobb, ahhoz, hogy megfelelő gömbösítő hatást érjünk el.



2. ábra

A lecsengési idő, az olvadék szilíciumtartalma és a magnéziumadagolás közti összefüggés

A 2. ábra a lecsengési idő és az olvadék szilíciumtartalma közti összefüggést mutatja különböző mennyiségű és minőségű magnéziumötvözet adagolásánál. A fürdő szilíciumtartalmának a növekedése a gömbgrafit gyorsabb szétesését eredményezi. Ugyancsak rövidebb lecsengési időhöz vezet a kisebb magnéziumtartalmú ötvözet és ugyanolyan magnéziumtartalomnál a kisebb adagolási mennyiség. Ha a műszaki körülmények miatt nagyobb öntési időre, vagy a minőség biztosításáért későbbi lecsengésre van szükségünk, kisebb szilíciumtartalommal és/vagy nagyobb magnéziumadagolással kell dolgoznunk. A magnéziumötvözet részarányát azonban a végsőig nem lehet növelni épp a módosítás után keletkezett folytvas szilíciumtartalmának növekedése miatt, valamint a grafit flotálásának veszélye miatt. Ahhoz, hogy a keletkezett gömbgrafitos vas szilárdsági jellemzői megfelelő szintet érjenek el, a végső szilíciumtartalom nem haladhatja meg a 3%-ot. Nagyobb szilíciumtartalom esetén rendszerint a próbapálcák nyúlása kezd csökkenni, mely nyúlást a szakítószilárdság meghatározásánál mérünk meg. A szilíciumtartalom további növekedésével következik a szakítószilárdság csökkenése is. A helyzetet bonyolítja, hogy nemcsak a magnéziumötvözzel bevitt szilíciumnövekedéssel kell számolnunk. A gömbgrafitos vas gyártásánál módosítására mindig ferroszilíciumot is kell alkalmazni a gömbösítő anyag mellé. Ez azért szükséges, mert a magnézium hatására az  $\alpha$ -vasból (tércentrált köbös), melyet ferrit néven ismerünk,  $\gamma$ -vas (lapcentrál köbös) keletkezik, mely a törekenyebb perlitet és cementitet tartalmazza. A gömbgrafitos vasa jellemző szívósság eléréseért a magnéziummal való gömbösítés után a fémfürdőbe olyan anyagot is kell adagolni, mely a cementitet perlitte, a perlitet vagy annak egy részét ferritté alakítja vissza. Ez egyben felületi feszültségcsökkentő anyag és csak pontos adagolásban szabad alkalmazni, mely a kívánt vastípusnak megfelelően 0,4–2,4% között változik. Az utómódosítást a jelenlegi technika színvonalának megfelelően ferroszilíciummal végzik, mely a fürdő szilíciumtartalmának újabb növekedéséhez vezet. Ezért a gömbösítéshez használt elővasnál minél kisebb szilíciumtartalommal kellene dolgoznunk. Szükség esetén a vas szilíciumtartalmát finomítással csökkentenünk kell. Az eljárás gazdaságosságát ezen kezelési technikák összehangolása határozza meg. A ferroszilícium adagolásának változtatásával elérhetjük a vastípusnak megfelelő szilárdsági paramétereket, illetve a kívánt ferrit/perlit arányt.



3. ábra

A lecsengési idő a magnéziumadagolás függvényében az optimális technológiai adatokkal.

A gömbösítésre használt magnéziumötvözet módosító hatása függ a magnéziumtartalom kívül a gyártási technológiától és a raktározási időtől is. A gyártás és a tárolás ideje alatt is a fémes magnéziumot a levegő oxigénje könnyen oxidálja. Az eddig szabványosított módszerekkel a módosító anyag összmagnéziumtartalma határozható meg. Így a termelési gyakorlatban olyan helyzetek adódnak, hogy egy 12% magnéziumot tartalmazó ferroötvözet hatása egy 8%-os tartalomnak megfelelő gömbösítő hatással rendelkezik. Ezért a módosító anyag magnéziumtartalmát igazoló minőségi bizonylat alapján nem határozható meg pontosan a gömbösítési technológia. Általában 1,6–4,6% FeSiMg-ot adagolnak a fémfürdőhöz. A gömbösítő anyagból mindig a minimálisan szükséges mennyiséget kell használni, mert túlادagolása nagyon sok veszéllyel jár. Nemcsak a minőséget rontja, hanem adott esetben lehetetlenné teszi a szükséges vastípus elnyerését. A magnéziumötvözet reális gömbösítő hatását csak ipari mennyiségeknél lehet meghatározni, melyhez 300–500 kg folytvas szükséges. Az optimális dózist 0,1% pontossággal kell megállapítani, mely megannyi vas-vesztést eredményez. Ezen kívül több óra termeléskiesést is jelent. Az eljárás gazdaságtalanná válhat különösen akkor, ha gömbgrafitos vasat csak nagyobb időközönként gyártanak, mert az optimális dózist mindig újra meg kell állapítani.

Célunk az aktív magnézium mennyiségének meghatározása volt egy adott FeSiMg esetében és a gömbösítéshez szükséges dózis megállapításához szükséges kísérleti anyagvesztések csökkentése.

Az eljárás a fémes magnézium vízben való oldékonyságán alapszik, és a keletkezett bázikus oldat sósavval való semlegesítésén. A kemény ferroötvözetet agátmozsárban porítottuk és átszitáltuk a 0,069 mm lyuknagyságú szitán. Desztillált víz hozzáadásával a következő reakció játszódik le:



Desztillált vízben a többi jelenlévő elem, mint a vas, szilícium, alumínium nem oldódik. A ferroötvözetben jelenlévő oxidált magnézium is reakcióba léphet a vízzel:



Kísérleteink azt igazolják, hogy normál hőmérsékleten és 5 perc keverési idő alatt a MgO vízzel való reakciója kevésbé játszódik le, mint az 1. reakció. Ilyen rövid idő alatt a granulált anyagból a fémes magnézium sem tud mind hidroxiddá alakulni, csakis a felületi rétegekből.

A reakcióból keletkezett magnéziumhidroxidot 0,1 n sósavval való titrálással határoztuk meg fenolftalein jelenlétében a következő reakció szerint:



Onnan is észrevehető, hogy az (1) reakció nem teljes, hogy a titrálás után 10 percre az oldat színe újból vörösre vált vissza. A titrálásból kapott eredményt egy kiinduló információként használtuk fel a gyakorlati magnéziumdózis meghatározásához, lényegesen lerövidítve a kísérleti időt, esetenként kizárva a szükséges folytvas veszteségeket. A titrálásból és a gömbösítési kísérletekből kapott adatokat az 1. táblázat tartalmazza.



1. táblázat

A gömbösítéshez használt magnéziumötvözet jellemzői

Elnevezés	Összmagnézium-tartalom (%)	0,1 n sósavfogyasztás 0,2 g próbára (ml)	Gömbösítő hatás	A gömbösítéshez szükséges dózis (%)
FeSiMg5	4-6	0,9-1,0	gyenge	3,5-4,5
FeSiMg11	10-12	1,3-1,4	jó	2,2-3
FeSiMgCe	10	1,6-1,9	nagyon jó	1,6-2
FeSiMgBa	10	1,6-1,9	nagyon jó	1,6-2

A ferroötvözet gömbösítő hatásának a fenti módon való hozzávetőleges meghatározása több előnnyel jár:

1. A meghatározás 15 perc alatt elvégezhető és gyors információként szolgál a gömbösítési technológia meghatározásához.

2. Lényegesen csökkenti az optimális dózis meghatározásához szükséges termelési- és a villamosenergia fogyasztást.

3. Csökkenti a kísérleti vasfogyasztást.

A szakirodalomban eddig nem találtunk adatot a fémes magnézium és a magnéziumoxid vízzel való reaktivitásának kimutatásáról, sem a gömbösítéshez szükséges hatáskülönbőségről. A magnéziumgyártást a stratégiai ipar monopolizálja. Az oxidált magnézium nagyobb része a gyártási eljárásból is adódhat. A magnéziumtartalmú ferroötvözetet magnezitből, ritkábban dolomitból nyerik. A kalcinált magnezit tartalmaz:

85-88% MgO

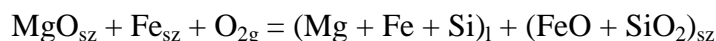
6-4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2-1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3-2% SiO<sub>2</sub>

5-2% CaO

A magnéziumoxid redukálását rendszerint elektromos kohóban, meleg levegő befűtésével végzik, redukáló anyagként használhatnak fémes alumíniumot, kokszt és kvarchomokot (C + Al + SiO<sub>2</sub>) vagy fémes alumíniumot és ferroszilíciumot (Al + FeSi). Ez utóbbi eljárást gyakrabban alkalmazzák, mert biztonságosabb, ugyanakkor drágább is. A reakcióból fémes magnézium, vas és szilíciumelegy keletkezik, az oxigén pedig a salakkal SiO<sub>2</sub> formájában eltávozik:



Ha a reakció nem teljes vagy túl nagy az olvasztási hőmérséklet, a keletkezett ferroötvözet MgO-t is tartalmaz. A magnéziumoxid meghatározása jelenleg nem tartozik a gyártási eljárás ellenőrző módszerei közé.

A gyártási és gömbösítési eljárás további tanulmányozása szükséges, valamint analitikai módszer kidolgozása a fémes magnézium és a MgO meghatározására.

## Függőleges filmképző-buborékkoltató csövekkel ellátott kémiai készülékek matematikai modellezése

*Dr. Vodnár János, Dr. Kolozsi Jenő*

Kolozsvár

### Bevezető

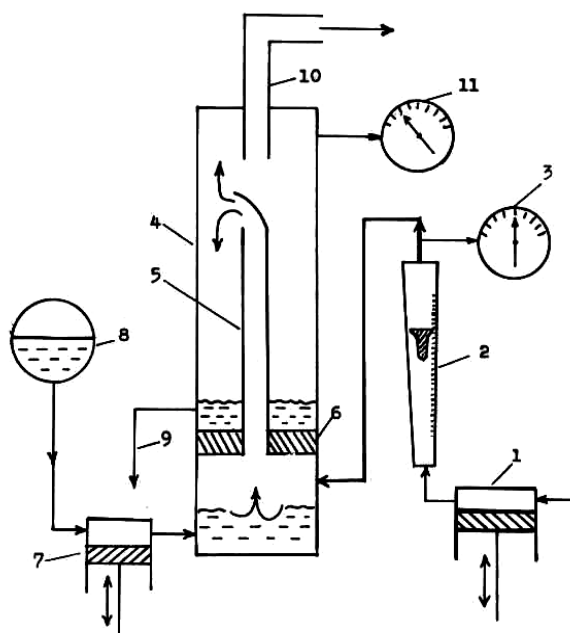
A vegyipari és általában az ipari készülékek (reaktorok, abszorberek stb.) kiválasztásánál egyre parancsolóbb szempontként kell figyelembe venni a fajlagos energiafogyasztást. Az itt jellemzett készülékek kitűnnek kis energiaigényükkel és új belső szerkezetükkel, ami lehetővé teszi a készülékbe juttatott gáznak és folyadéknak az egyenletes és önmagától való elosztását a készülék teljes keresztmetszetére nézve, a függőleges helyzetű filmképző csövekbe, anélkül, hogy erre a célra különféle elosztó készülékeket (turbínakerék, gázfúvó stb.), szerkezeti elemeket kellene használni. Az ilyen típusú készülékek előnyeit laboratóriumi, pilot és ipari viszonyok között is ellenőriztük ill. igazoltuk [1-9].

Ebben a közleményben azokat a kísérleti eredményeket írjuk le és egyben értékeljük, amelyeket a felfutó folyadékfilmes készülékek hidrodinamikai tanulmányozásánál és matematikai modellezésénél nyertünk. E készülékek sem belső, sem külső recirkulációs csővel nem rendelkeztek.

### Kísérleti rész

A használt készülék csöves belső szerkezettel rendelkezett. A cső alul, máskor alul és felül is csőkötegfalba van rögzítve, attól függően, hogy kell-e hőt elvonni vagy közölni a rendszerrel. A használt laboratóriumi berendezést az 1. ábra szemlélteti. Kísérleti méréseink során a gáz nyomásesését (DP) vizsgáltuk a készüléken való áthaladásakor. Független változóként szerepelt a Reynolds-szám (Re), a filmképző cső hossza (H) és a folyadékfázisként használt víz hozama ( $Q_v$ ), amelynek a számszerű értéke 10 és 60 dm<sup>3</sup>/h között változott. A kísérleti gáz szerepét a levegő játszotta, a hozama ( $Q_1$ ) 19 és 44 m<sup>3</sup>/h között változott [1-4]. A filmképző cső belső átmérője 30 mm, a hossza pedig 20 és 60,2 cm közötti értékekkel szerepelt. A be- és kilépő levegő nyomását nyitott végű folyadékos manométerrel mértük. A filmképző csöveket tömszelencével rögzítettük a textolitból készült csőkötegfalakba.

Az 1. ábrán látható berendezés üzemelése a következőképpen történik. A kísérletekhez szükséges levegőt a légsűrítő (1) szolgáltatja, hozamát a rotaméterrel (2), nyomását pedig a nyomásmérővel (3) mérjük, majd bevezetjük a készülék (4) alsó részébe a csőkötegfal (6) alá, ahol az filmképző csőbe (5) hatol és felhajtóerejénél fogva magával viszi a víztartályból (8) származó és az adagolószivattyúval (7) betáplált vizet is, amiből a cső (5) belső falán egy felfelé futó folyadékfilm képződik. Miután a gáz-folyadék keverék kijut a csőből (5), a fázisok elválnak egymástól, a levegő a elvezetőn (10) keresztül távozik a rendszerből a nyomásmérővel (11) mért nyomáson, míg a víz a csőkötegfalon (6) gyűl össze, ahonnan a vezetéken (9) keresztül távozik a rendszerből. Valamennyi gáz- és folyadékhozamnál leolvastuk a készülékbe belépő és az onnan távozó levegő nyomását a nyomásmérőkről (3 ill. 11).



1. ábra

A hidrodinamikai mérésekhez használt laboratóriumi berendezés

1-légsűrítő, 2-rotaméter, 3-nyomásmérő,  
4-kézsüléktest, 5-filmképző cső, 6-csőkötegfal  
7-vízszivattyú, 8-víz tartály, 9-vízvezető cső,  
10-levegővezető cső, 11-nyomásmérő

### Az eredmények kiértékelése

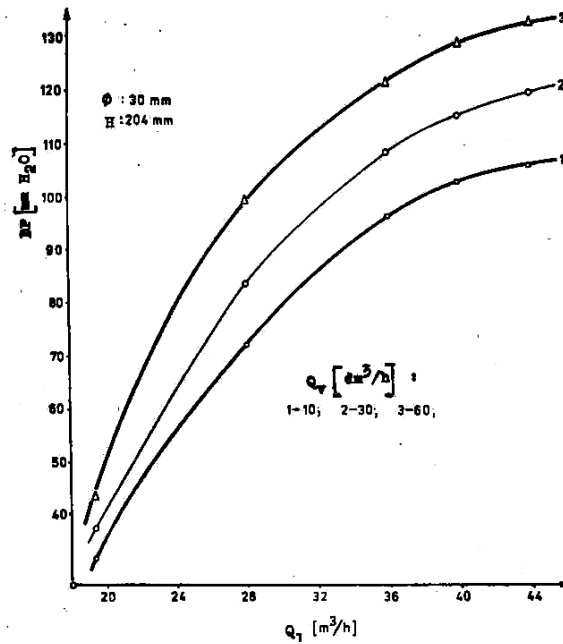
A hidrodinamikai mérések alkalmával kapott számszerű eredményeket feldolgoztuk grafikusán, amivel a matematikai modellezés céljára is értékes információkat nyertünk. A 2. ábra a készüléken belül bekövetkező nyomásesés (DP) változását szemlélteti a levegőhozam ( $Q_1$ ) függvényében. A filmképző cső hossza (H) 0,204 m, belső átmérője ( $\varnothing$ ) pedig 0,030 m. A vízhozam ( $Q_v$ ) 10, 30 és 60 dm<sup>3</sup>/h volt. Látható, hogy  $Q_1$  növekedésével DP értéke is fokozatosan növekszik, de nem lineárisan, hanem a következő egyenletnek megfelelően:

$$DP = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \quad (1)$$

ahol  $x$  a levegőhozamot jelenti m<sup>3</sup>/h-ban kifejezve;

$a$ ,  $b$  és  $c$  állandók, melyeknek értéke egy előző közleményünkben [5] szerepel.

Ugyanilyen értelemben végeztünk kísérleteket a 0,402 és a 0,601 m-es csövekkel. Azt találtuk, hogy DP értéke valamennyi esetben növekedést mutat  $Q_1$  értékének a növelésével. Ugyanolyan  $Q_v$  érték mellett a nyomásesés nem sokat változik a filmképző cső hosszának a növelésével. Így pl. 30 dm<sup>3</sup>/h vízhozam és 40 m<sup>3</sup>/h levegőhozam esetén DP értéke csupán 16 mm vízoszlop nyomásértékkal emelkedik, miközben a filmképző cső hossza 0,204 m-ről 0,601 m-re növekszik, ami megfelel 0,0403 mm vízoszlop/mm csőhossz értéknek.



2. ábra

A nyomásesés változása (DP),  
a levegőhozam ( $Q_1$ ) függvényében

### A készülékek matematikai modellezése

- A matematikai modellek levezetéséhez a következő adatokat használtuk fel:
- **DP** – nyomásesés, mm vízoszlop;  **$Q_1$**  – levegőhozam,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;
- **$Q_v$**  – vízhozam,  $\text{dm}^3/\text{h}$ ; **H** – a filmképző cső hossza, m;
- **$W_g$**  – a levegő lineáris sebessége, m/s;
- **$\varnothing$**  – a filmképző cső belső átmérője, m;
- **Re** – Reynolds-féle szám (a levegőre nézve).
- A készülék matematikai jellemzése céljából két többszöri regressziós típusú modellt választottunk. Az egyik egy lineáris (1), a másik pedig exponenciális jellegű modell (2):

$$\mathbf{DP} = \mathbf{a \cdot Re} + \mathbf{b \cdot Q_v} + \mathbf{c \cdot H} + \mathbf{d} \quad (1)$$

$$\mathbf{DP} = \mathbf{a \cdot Re \cdot Q_v \cdot H} \quad (2)$$

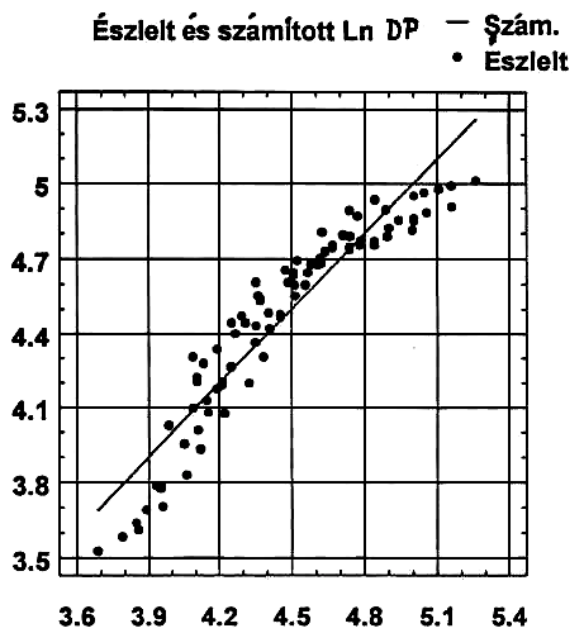
Az (1) modellben szereplő állandókra nézve a következő értékeket kaptuk:

$a = 0,003555$ ;  $b = 0,485551$ ;

$c = 82,213048$ ;  $d = -43,81559$ .

A korrelációs tényező értéke: 0,9247 ami azt jelenti, hogy a **DP** változása ill. értéke 92,47%-os arányban függ az előzőekben felsorolt független változóktól (Re,  $Q_v$ , H).

Ezzel a matematikai modellel számított  $\ln DP$  értékek és a méréseknél észlelt  $\ln DP$  értékek igen jól egyeznek egymással. Ezt szemlélteti az 3.ábra.



3. ábra

Az észlelt és a számított  $\ln DP$  értékek egybevetése

A (2) exponenciális modell állandóinak számértékei a következők:

$a = 1,080893$ ;  $b = 0,147361$ ;

$c = 0,386826$ ;  $d = 0,001469$ .

A korrelációs tényező értéke ebben az esetben: 0,8893, tehát **DP** értékeit 88,93%-os arányban határozzák meg a már jelzett független változók. A számított és az észlelt **DP** értékek jól egyeznek egymással. Következésképpen megállapítható, hogy az itt leírt mindkét matematikai modell jól közelíti meg a vizsgált készülékben lejátszódó hidrodinamikai jelenségeket.

## Irodalom

- [35] Vodnár J., *RO Szabadalom*, 81.993 (1983)
- [36] Vodnár J., *RO Szabadalom*, 89.508 (1985)
- [37] Vodnár J., *RO Szabadalom*, 96.372 (1987)
- [38] Vodnár J., *RO Szabadalom*, 82.382 (1983)
- [39] Vodnár J., *Rev. Chim. (București)*, 38 (11), 996 (1987)
- [40] Vodnár J., *Rev. Chim. (București)*, 39 (8), 719 (1988)
- [41] Vodnár J., *Rev. Chim. (București)*, 43 (1-2), 60 (1992)
- [42] Vodnár J., Enyedi, I., *Múzeumi Füzetek (Kolozsvár)*, 6 sz., 107 (1997)
- [43] Vodnár J., Katona, M., *RO Szabadalom*, Iktatási szám: A/00492, 2000. május 17.

## Catalytic decomposition of 1,4-diisopropylbenzene dihydroperoxide on montmorillonite type catalysts

János Vodnár, János Farkas<sup>a</sup>, Sándor Békássy<sup>a</sup>

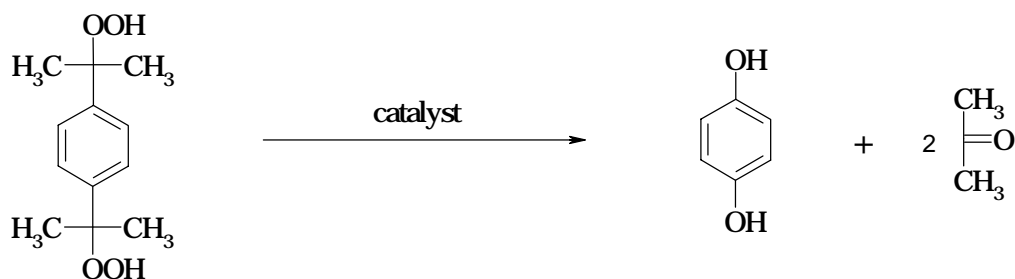
University Babes-Bolyai, Department of Chemical Technology, Cluj-Napoca, Romania

<sup>a</sup> Budapest University of Technology and Economics,

Department of Organic Chemical Technology, Budapest, Hungary

This paper reports on the decomposition process of 1,4-diisopropylbenzene dihydroperoxide (DHPO) on solid acid catalysts of montmorillonite type (from Süd Chemie, Germany): K10, KP10, K0, KS, KSF, KSF/0, produced from the same Bavarian bentonite by different acid and thermal treatments. The study was carried out also with the ion-exchanged derivatives of K10 and KS catalysts, containing  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Sn}^{2+}$  cations.

The main products of the investigated process are hydroquinone and acetone. Both are important raw materials of the organic chemical industry, and the first one also of the photography.



In this heterogeneous catalytic decomposition process strong acidic organic cation exchangers are used too, but their thermal and chemical stability are not sufficiently high. The oxidizing effect of the reaction mixture causes their chemical degradation. In a previous paper [1] it was demonstrated that the lifetime of the montmorillonite type clay catalyst used by us and by other authors [2] is higher than that of the organic cation exchangers.

Using either mineral acids as catalysts (sulfuric acid, hydrochloric acid etc.) or some gaseous anhydrides with acid character as sulfur dioxide, a part of the hydroperoxides decomposes resulting in resinous substances, reducing the yield of the useful products and causing a high pollution of the environment and serious trouble of the industrial process. So, the solid acid catalysts have a very important advantage because they eliminate these inconveniences.

In previous papers [1, 3] the efficiency of Cu-exchanged K10 was presented in different but similar decomposition reactions, now a more general study is reported to find the best catalytic system.

### Experimental

Cation exchange was performed as described earlier [4]. The ion-exchanged catalysts are designated as  $\text{Me}^{n+}\text{-Kx}$ .

Several properties (textural features, chemical composition, Brønsted and Lewis acidity by IR spectroscopy, total acidity by  $\text{NH}_3$  adsorption) were measured to characterize the applied catalysts.

DHPO was prepared by hydroperoxidation of 1,4-diisopropylbenzene (Fluka, purum) at  $120^\circ\text{C}$  using oxygen as oxidizing agent. The product was separated from the reaction mixture by crystallization at reduced temperature ( $-20^\circ\text{C}$ ).

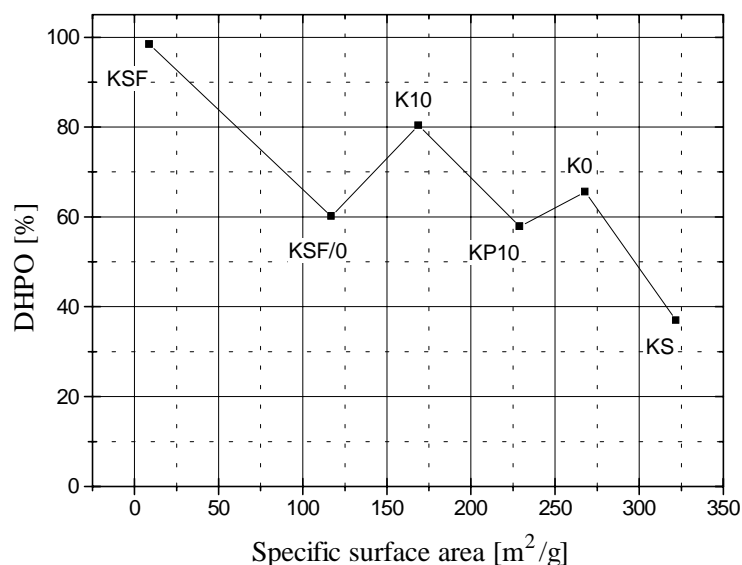
**Reaction conditions.** Decomposition experiments have been carried out in batch conditions, using 0.1 g of catalyst and 10 cm<sup>3</sup> acetone solution of DHPO (0.6 mol/dm<sup>3</sup> as active oxygen). The applied reaction technique was as follows: the catalysts were introduced at once in the thermostated liquid and the mixture was stirred vigorously. Tests for determination of DHPO content were periodically taken from the reaction vessel.

The reaction temperature was 42°C, chosen in preliminary experiments and on the basis of a similar decomposition reaction [3], as a good compromise between lower values suitable for kinetic measurements and the higher temperatures used for practical purposes.

## Results and discussion

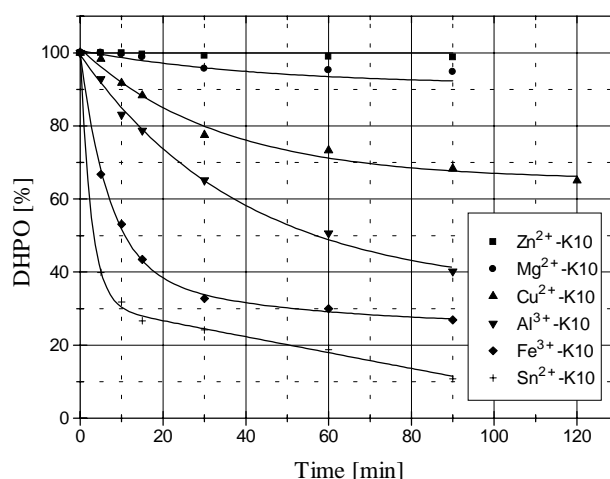
In the first series of experiments the catalytic decomposition of DHPO on the industrial K-catalysts was studied. The most active catalyst was KS, where the decomposed quantity of DHPO after 14 min is about 70%. The lowest activity was obtained using KSF catalyst, the specific surface area of which is only 9 m<sup>2</sup>/g. Some tendency was found regarding the DHPO decomposition level after 10 min and the specific surface area of the catalysts (Fig. 1).

This figure indicates that the decomposition rate (decomposed DHPO within 10 min) does not depend only on the total surface area of the catalysts but the different acid contents of the surface influence the reaction too. The acid strength of the catalysts can be characterized by the pH-value of their 10% water suspension, while the number of sites by the intensities of the Brønsted- and Lewis-characteristic bands in the IR spectra after pyridine adsorption. The acid strength increases from K10 to KSF and KSF/0. KSF exhibits however a very small surface area. KSF/0 and KP10 are more active in the decomposition than it could be expected from their medium surface area, because of their stronger acidity.



So the catalytic activity of these K-catalysts is controlled by their acidity, more precisely by the product of (specific surface area \* total acidity) (Fig. 3).

Acidity can be modified by the exchange of the protons of the clay by metallic cations. This exchange influences only marginally the specific surface area. In our earlier work (benzylation of aromatic hydrocarbons [4], acetylation of benzo crown ethers [5]) it was observed that the introduction into K10 of reducible cations such as Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> increased significantly the catalytic activity.



In the decomposition of DHPO only  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 and  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 show higher activity than K10 itself (Fig. 2), the highest reaction rate was obtained using  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 with a decomposition degree of 80% after 60 min. In contrast with the earlier good results  $\text{Cu}^{2+}$ -K10 had a lower activity than K10 itself. Very poor efficiency was observed using  $\text{Zn}^{2+}$ -K10 and  $\text{Mg}^{2+}$ -K10 where DHPO was decomposed in only 2-6% after 90 min.

The great difference between the mentioned reaction rates, the outstanding catalytic activity of  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 and  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 can be explained also in this decomposition reaction by the reducible character of these cations, by a redox type reaction mechanism.

A further argument for a redox type elemental step is the influence of  $\text{O}_2$  from air. In the case of  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 the DHPO decomposition rate is significantly higher in air than under  $\text{N}_2$ .

The significant role of the acidity on the catalytic activity can be demonstrated also by the advantageous effect of a heat treatment of the catalysts. The elimination of the adsorbed water by heating K10 during 5 h at  $120^\circ\text{C}$ , and much more the loss of some structural water at  $250^\circ\text{C}$  increases the Lewis-acidity of the catalysts. The increase of the decomposition rate is characteristic if the treated catalyst is stored in a dry place instead of ambient air.

## Conclusions

The K-series clay catalysts and some of their ion-exchanged derivatives are suitable catalysts for decomposition of 1,4-diisopropylbenzene dihydroperoxide into hydroquinone and acetone which reaction is of industrial relevance.

For the K-catalysts a tendency was found regarding the specific surface area and the decomposition rate, but the real determining factor seems to be the product (specific surface area \* total acidity) of the catalyst.

In the case of the ion-exchanged derivatives the most active catalysts were  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 and  $\text{Sn}^{2+}$ -K10, thus the ones having reducible metal cations. This outstanding activity can be explained by a redox type elemental reaction step which is supported also by the negative effect of an inert atmosphere on the decomposition rate.

## References

- [44] J. Vodnár, S. Békássy, M. Dragan, A. Chis, *Múzeumi Füzetek* **7** (1998) 56.
- [45] L. Becker, H. Förster, *Appl. Catal. A: General* **153** (1997) 31.
- [46] J. Vodnár, J. Farkas, S. Békássy, *Appl. Catal. A: General* **185** (1999) 165.
- [47] T. Cseri, S. Békássy, F. Figueras, S. Rizner, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **98** (1995) 101.
- [48] K. Biró, S. Békássy, B. Ágai, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **151** (2000) 179.



## Az ICP-OES alkalmazásának lehetőségei a közegészségügyi analitikai kémiában

*Bozsai Gábor\*, Manninger István\*, Bittó András\*\**

\*Fodor József Országos Közegészségügyi Központ Központi Laboratórium, Budapest

\*\*Fodor József Országos Közegészségügyi Központ Országos Környezetegészségügyi Intézet, Budapest

A közegészségügyi kémiai analitikai módszerek között a spektrokémia – és ezen belül az *atomspektrometria* - ma már a rutinszerűen használatos eljárások közé sorolható. Az előadás az **Induktív Csatolású Plazma** sugárforrással működő **Optikai Emissziós Spektroszkópiás** módszer [1] (továbbiakban ICP-OES) alkalmazási lehetőségeivel foglalkozik, melyben különböző környezeti minták (víz, talaj, és veszélyes hulladék) elemzésének eredményeit ismertetjük, összevetve a párhuzamosan elvégzett atomabszorpciós spektrometriás (AAS) vizsgálatok eredményeivel.

A **harmadik generációs ICP-spektrométerekkel** elérhető kimutatási határok megközelítik, sőt egyes elemek esetében meg is haladják a grafítkemencés AAS módszerrel elérhető értékeket, ami lehetővé teszi a víz- és levegőtisztaság-védelmi analitikai alkalmazásokat is. A szimultán multielemes mérési technika és az új numerikus háttérkorrekciós módszer az ismeretlen szennyezők minőségi azonosításához ad hasznos, új lehetőségeket.

Az új ICP készülékekben a plazmafáklya (torch) vízszintes helyzetű lett, így lehetővé vált a **plazma axiális megfigyelése** is, ami az érzékenység emelkedését és a kimutatási határok csökkenését hozta magával. A mintacsatornát körülvevő nagyobb hőmérsékletű plazmagyűrű (10-15 ezer K) leképezésének elhagyásával lehetővé vált az argon folytonos háttérszínképeének csökkentése („plazmacsúcs levágó gáz”).

Az **integrált szilárdtest detektor** alkalmazásával - a detektor típusától függően - 5000-70000 spektrumvonalat lehet egyidejűleg figyelni. Ez azt jelenti, hogy az analízis idejének megnövekedése nélkül emelhető a vizsgált elemek száma és a meghatározást minden elemre akár 3-4 vonalon is elvégezhetjük. A vonalak és környezetük (teljes vonalprofilok) egyidejű mérése **valós-idejű háttérkorrekciót** tesz lehetővé. Az ehhez kifejlesztett új matematikai-számítástechnikai eljárás egyben a zavaróvonal korrekció és a belső vonatkoztatás elvégzésére is alkalmas.

Az **archivált adatfájlokban** tárolt spektrális adatok utólagos kiértékelésével mód nyílik a vonalkorrekciók elvégzésére anélkül, hogy a mérést meg kellene ismételni. Különös jelentősége lehet ennek kis mennyiségű minták esetén, ahol nincs mód az elemzés megismétlésére.

Az ICP-OES mérési tartománya **öt nagyságrendet átfogva 10 µg/L től 1,0 g/L-ig terjed**. Nem mérhetők vele a nemesgázok, a halogének, a nitrogén, az oxigén, a hidrogén és a szén.

Az ICP-OES technikával elérhető **kimutatási határookra** az MSZ 1484-3:1998. sz. víz-vizsgálati szabvány M1. sz. mellékletében találhatunk adatokat. Ezek az adatok egyszerű mátrixú oldatokra (ivóvizek) vonatkoznak, és ezektől az értékektől jelentős (akár nagyságrendnyi) pozitív irányú eltérés is lehetséges az alkalmazott porlasztási technikától, a minta típusától, összetételétől és a zavaró elemek koncentrációjától függően, ezért a valódi kimutatási határokat minden mintatípus esetében egyedileg kell meghatározni.

A Fodor József Országos Közegészségügyi Központban - a már több mint két évtizede alkalmazott atomabszorpciós módszerek mellett - 1999. szeptemberében került bevezetésre az ICP-OES technika. Az OKK Központi Laboratóriuma Fémanalitikai osztályán felállított **Per-**

**kin-Elmer OPTIMA 3200 DV tip. ICP-OES készülék** segítségével 70 elem vizsgálható egyidejűleg, összesen 236 elemző vonalon. (Ez az elemek többségénél legalább 2-3 elemző vonalat jelent.) Egy mérés időigénye 5-50 perc, anyagigénye 5-100 ml oldat.

Felszíni vízminták nehézfém szennyezőinek vizsgálatához a mintákat zárt mikrohullámú roncsolóban salétromsavval tártuk fel, az összes fémtartalom meghatározására. Az eredeti mintákból az oldott frakciót 0,45 µm pórusátmérőjű membránszűrőn történt átszűréssel különítettük el. [2]. A vizsgálatokat AAS módszerrel is elvégeztük, Perkin-Elmer SIMAA 6000 ill. Model 3300 tip. atomabszorpciós spektrométerek segítségével. Az ICP-OES és az AAS mérések eredményei jó egyezést mutatnak (lásd 1. táblázatot).

Az ICP-OES technika **talajvizsgálatokra** való alkalmazhatóságát nemzetközi körvizsgálatban kapott talajminta összetételének elemzésével bizonyítottuk. A 2. táblázatban hasonlítjuk össze a 140 laboratórium vizsgálati eredményei alapján kiadott referenciaértékeket az általunk mért eredményekkel. Az eredmények jó egyezést mutatnak a főkomponensek és a szennyező elemek esetében is.

Különösen nagy jelentősége van az ICP-OES technikának az **ismeretlen összetételű hulladékminták** elemzése esetén. A hulladék kivonatának gyors elemzése megmutatja, hogy a hulladék milyen szennyező elemeket tartalmaz. A minőségi elemzés után megfelelő összetételű kalibráló oldatok és/vagy addíciós technika alkalmazásával a mérni kívánt elemek megfelelő pontossággal meghatározhatók [3]. Az ICP-OES technika lehetővé teszi a hulladékokban számos olyan elem (pl. B, S, P, ritkaföldfémek) mérését is, amelyek eddig AAS technikával nem voltak mérhetők. A 3. táblázat erőművi pernye 2M salétromsavas oldatában AAS és ICP-OES technikával mért, jó egyezést mutató fémtartalmakat hasonlítja össze.

A közegészségügyi gyakorlatban eddig használt AAS módszerekkel összehasonlítva az ICP-OES technika legnagyobb előnye az, hogy lényegesen gyorsabb, nagysorozatú és szimultán mérések végezhetők el vele, továbbá több olyan közegészségügyi szempontból is fontos elem meghatározása is lehetővé vált, amelyek nem, vagy csak nagy nehézségek árán voltak meghatározhatók az AAS módszerekkel. Az OKK Központi Laboratóriumában üzembe helyezett ICP-OES berendezés - az eddig nyert tapasztalatok alapján - jól hasznosítható a közegészségügyi analitikai kémiai gyakorlatban. Valamennyi közegészségügyi szempontból fontos kémiai elem vizsgálata elvégezhető, az elemek túlnyomó többségében elérhető a megkívánt kimutatási határkoncentráció. (A minta összetételétől és a vizsgálandó elemtől függően lehetnek eltérések.). A készülék különösen előnyösen használható a talaj- és hulladékminták fémes alkotóinak minőségi azonosítására.

1.táblázat	Felszíni vízminták összehasonlító							
Salétromsavval, zárt mikrohullámú roncsolóban feltárt vízminták (összes fémtartalom µg/L-ben EPA 3015 szerint)								
sorszám	1. Minta		2. Minta		3. Minta		4. Minta	
módszer	ICP-OES	AAS	ICP-OES	AAS	ICP-OES	AAS	ICP-OES	AAS
Cr	69	77	63	73	20	23	16	17
Ni	91	75	85	73	25	13	27	46
Cu	135	126	134	119	730	820	500	560
Zn	560	830	330	500	2100	2200	1500	1700
Cd	1,0	1,0	1,0	1,0	9,0	6	6	4,0
Pb	61	53	69	87	1200	1400	870	1200
0,45 µm pórusátmerőjű membránfilteren szűrt vízminták (oldott fémtartalom µg/L-ben MSZ 1484-3:1998)								
Sorszám	1. Minta		2. Minta		3. Minta		4. Minta	
módszer	ICP-OES	AAS	ICP-OES	AAS	ICP-OES	AAS	ICP-OES	AAS
Cr	n.d.	n.d.	1,0	1,0	<1,0	n.d.	<1,0	<0,4
Ni	n.d.	n.d.	2,0	2,0	<2,0	n.d.	<2,0	n.d.
Cu	n.d.	n.d.	9,0	9,0	12	11	9,0	10
Cd	n.d.	0,5	<1,0	0,3	<1,0	0,2	<1,0	0,2
Pb	n.d.	<2,0	4,0	3,0	61	56	46	38
Kimutatási határ (ICP-OES) Cr :0,5 µg/L, Ni: 2,0 µg/L, Cu: 1,0 µg/L, Cd: 0,5 µg/L, Pb:1,0 µg/L								
Kimutatási határ (GF-AAS): Cr: 0,2 µg/L, Ni: 2,0 µg/L, Cu: 2,0 µg/L, Cd: 0,1 µg/L, Pb: 2,0 µg/L								

## 2. táblázat: Nemzetközi talaj körvizsgálat

Szervező: Wageningen Egyetem (Hollandia)

Vizsgálat sorszáma: 921. Résztvevő laborok száma: 140

Vizsgálati módszer: Királyvizes feltárás és ICP-OES

Elem	OKK eredmény (mg/kg)	Referencia eredmény (mg/kg)	Eltérés (%)
Al	21114 ± 4692	21700 ± 4610	-2.7
Ba	340 ± 20	318 ± 16	+6,9
Ca	45696 ± 4828	41300 ± 2630	+ 9,6
Cr	88,4 ± 6,8	78,4 ± 6,83	+12,8
Cu	85 ± 3,4	90,4 ± 5,16	- 6,0
Fe	30260 ± 7718	28100 ± 10040	+ 7.7
K	3842 ± 238	4321 ± 763	+ 11,1
Mg	9350 ± 306	9591 ± 521	- 2.5
Mn	1149 ± 68	1137 ± 56	- 1.1
Pb	163 ± 3.4	157 ± 12	+ 3.8
Zn	517 ± 10.2	500 ± 36	+ 3.4

**3. táblázat:** Veszélyes hulladék összehasonlító vizsgálat

*Vizsgált minta:* erőművi pernye 2 mólos salétromsavas kivonata

Elem	ICP-OES	AAS	III.o. veszélyes hulladék határértéke**
	mg/kg*		
As	8,7	7,2	150
Ca	247000	241800	-
Ba	35	42	1500
Mn	143	180	-
Pb	4,0	6,8	1000
Cr	17	20	1000
Ni	12	11	500
Zn	11	12	3000

\* szárazanyagra vonatkoztatott koncentráció

\*\* az MI-08-1735:1990 sz. műszaki irányelv 17. sz. táblázatában szereplő talaj határértékek alapján

**Irodalom**

- [49] Kántor T.: Induktív csatolású plazma emissziós spektrometria. Perkin-Elmer Hungária Kft. Budapest, 1997.
- [50] Vízvizsgálat. Az oldott, a lebegőanyaghoz kötött és az összes fémtartalom meghatározása AAS- és ICP-OES-módszerrel MSZ 1484-3:1998
- [51] Hulladék kivonatok készítése fizikai, kémiai és ökotoxikológiai vizsgálatokhoz. Magyar Szabványügyi Testület. MSZ 21979-9. 1998.

## Néhány fontos sztilbényszármazék vizsgálata hazai borokban OPLC és HPLC rendszerek segítségével

Kátay György<sup>1</sup>, Király-Véghely Zsuzsa<sup>2</sup>, Mincsovics Emil<sup>3</sup> és Tyihák Ernő<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Magyar Tudományos Akadémia Növényvédelmi Kutatóintézete, Budapest

<sup>2</sup>Földművelésügyi és Vidékfejlesztési Minisztérium, Szőlészeti  
és Borászati Kutató Intézet Kísérleti Pincészete, Budapest

### Összefoglalás

Hazai vörösborok *transz*-asztringin, *cisz*- és *transz*-piceid, valamint *cisz*- és *transz*- rezveratrol tartalmát vizsgáltuk túlnyomásos rétegekromatográfiás és nagyhatékonyságú oszlopkromatográfiás elemzési módszerekkel. A túlnyomásos rétegekromatográfiás analitikai módszer jelenleg még nem alkalmas a *cisz*- és *transz*-piceid mennyiségi meghatározására, az oszlopkromatográfiás módszerrel mindegyik sztilbénvegyület minőségi és mennyiségi meghatározása elvégezhető. A mintaelőkészítés, mintatisztítás nagyon fontos lépés: mindkét elemzési módszer esetében szükség volt az etil-acetátos nyerskivonat rétegekromatográfiás frakcionálására. Eredményeink azt mutatták, hogy a vizsgált borminták jelentősen különböznek egymástól a sztilbénvegyületek tetintetében. A vizsgált sztilbényszármazékok összértéke az egyidejűleg héjon és kocsányon erjesztett szőlőléből készült Kékfrankos2 borban volt a legnagyobb.

### Bevezetés

A szőlő és a bor a sztilbényszármazékok legfontosabb természetes forrásai az emberi szervezet számára. A rezveratrol (*cisz*-, *transz*-3, 4', 5-trihidroxi-sztilbén) és glikozidjai (*cisz*-, *transz*-piceid) fontos biológiai hatású anyagok: Gátolják a kis sűrűségű lipoproteinek (LDL) peroxidálódását és a vérlemezkék összecsapódását (szívvédő hatás) [1,2]. A *transz*-rezveratrol a rosszindulatú daganatok kialakulásának mindhárom szakaszában (indítási, előmozdítási és kifejlődési szakaszok) gátolja a sejtek szintjén végbemenő kóros folyamatokat [3]. Legfrissebb eredmények szerint, a *transz*-rezveratrol hat a sejtek szaporodására: az adag nagyságától függően programozott sejthalált okozott különböző sejtenyészetekben [4]. A *transz*-asztringin (3'-hidroxi-*transz*-piceid), de főleg aglükonja vérrákkal szembeni hatásúkról ismertek [5].

Biológiai jelentőségük miatt vizsgáltuk a *transz*-asztringin, *cisz*-és *transz*-piceid, valamint a *cisz*- és *transz*-rezveratrol előfordulását és mennyiségét hazai vörösborokban túlnyomásos rétegekromatográfiás (OPLC) és nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) rendszerek segítségével.

### Anyagok, eszközök, módszerek

A szükséges viszonyító anyagokat a *transz*-rezveratrol (Sigma-Aldrich, Budapest, Magyarország) kivételével, franciaországi kutatók bocsájtották rendelkezésünkre (J.C. Mérillon és mtsai, Bordeaux, Franciaország). Az OPLC elemzésekhez analitikai reagens (Reanal, Budapest, Magyarország), míg a HPLC mérésekhez HPLC minőségű (Carlo Erba, Rodano, Olaszország) oldószereket használtunk. A rétegekromatográfiás vizsgálatokhoz kétszer desztillált, az oszlopkromatográfiás analitikai módszer esetében HPLC minőségű (Carlo Erba) vizet használtunk. A rétegekromatográfiás kifejlesztések állófázisaként az RP-18 F<sub>254</sub> típusú, Merck (Darmstadt, Németország) gyártmányú, 200x200 mm-es szorbensrétegek szolgáltak. OPLC kifejlesztésekhez lezárt szélű szorbensrétegek szükségesek [6]. Ezt a munkát az OPLC-NIT Kft. (Budapest, Magyarország) végezte el. Az 5 µm-es szemcseméretű, Nucleosil C18

töltetű, 4.0x250 mm méretű oszlop (BST, Budapest, Magyarország) volt a HPLC rendszer állófázisa.

OPLC esetében, mintafelvételre a Linomat IV-Y (Camag, Muttenz, Svájc) készüléket, a kromatogramok kifejlesztésére a Personal OPLC BS 50 (OPLC-NIT) automatizált túlnyomásos rétegekromatográfot használtuk. A nyert kromatogramok műszeres kiértékelését a CS-930 (Shimadzu, Kyoto, Japán) pásztázó spektrofotométerrel végeztük. Az oszloprendszerű folyadékkromatográfiás meghatározásokat az LC-10AD<sub>VP</sub> (Shimadzu) HPLC készülék segítségével végeztük. Mintatisztításhoz analitikai érzékelőként egy UV-Detector 308 (Labor MIM, Budapest, Magyarország) átfolyócellás spektrofotométert kapcsoltunk a rétegekromatográfhoz.

A mintaelőkészítés folyamatában fontos lépés volt mindkét kromatográfiás módszer esetében a nyers (etil-acetátos) kivonat frakcionálása OPLC segítségével. Három frakciót gyűjtöttünk: A *transz*-asztringint, a *cisz*- és *transz*-piceidet, valamint a *cisz*- és *transz*-rezveratrolt tartalmazókat. A továbbiakban e három részt egyesítettük, 30 °C-on, csökkentett nyomáson bepároltuk. A bepárlási maradékot 200-250 µL metanol-víz 1 : 1 arányú térfogatelegyében oldottuk fel.

Az elemzésekhez egy fordítottfázisú OPLC elválasztási módszert és egy fordítottfázisú, gradienselúciós HPLC meghatározási módszert dolgoztunk ki [7-9]. Az OPLC módszer esetében a sztilbénvegyületek elválasztására egy egyenes vonalú (lineáris), állandó kifejlesztési jellemzőkkel rendelkező (izokratikus) kifejlesztést alkalmaztunk. E jellemzők az alábbiak voltak: külső nyomás, 5 MPa; áramlási sebesség, 100 µL/perc; a kezdeti (feltöltési) szakasz térfogata 375 µL; kifejlesztési térfogat, 4000 µL és a kifejlesztési idő, 2437 mperc. Kifejlesztőszerként acetonitril : ecetsavoldat (pH = 2,5) = 75 : 25 arányú térfogatelegyét használtuk. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia esetében A oldószerként ecetsavoldat (pH = 2,5) szolgált, a B oldószert pedig az A oldószer : acetonitril = 20 : 80 arányú térfogatelegye képezte. Az alkalmazott oldószergradiens-program a következő volt: 0 perc, 100 % A, 0 % B; 5 perc, 90 % A, 10 % B, 15 perc, 75 % A, 25 % B; 25 perc, 55 % A, 45 % B; 35 perc, 25 % A, 75 % B, 40 perc, 0 % A, 100 % B. Mindkét kromatográfiás módszer esetében az elválasztott összetevők spektrofotometriás kimutatását, mérését 286 nm-es hullámhosszon végeztük.

Mennyiségi meghatározásokat vizsgálatainknak ebben a szakaszában a HPLC módszer segítségével végeztünk. A mérőgörbék megszerkesztéséhez öt tagból álló hígítási sort állítottunk elő, amelyek mindegyik összetevőt a 0,10-25,00 mg/L töménységi tartományban tartalmazták. A kapott pontthalmazokhoz elsőfokú függvényeket illesztettünk: *transz*-asztringin,  $Y = 1,2034 \times 10^7 X$  ( $r = 0,9766$ ); *cisz*-piceid,  $Y = 1,7044 \times 10^7 X$  ( $r = 0,9799$ ); *transz*-piceid,  $Y = 1,6910 \times 10^7 X$  ( $r = 0,9884$ ); *cisz*-rezveratrol,  $Y = 1,9754 \times 10^7 X$  ( $r = 0,9789$ ); *transz*-rezveratrol,  $Y = 9,7479 \times 10^7 X$  ( $r = 0,9814$ ).

## Eredmények és értékelésük

Az I. táblázat adatai szerint a C-18-as szorbenságy a *transz*-asztringint tartotta vissza a legkevésbé (legpolárisabb molekula,  $R_F = 0,83$ ,  $t_R = 33,35$  perc) és a *cisz*-rezveratrolt késleltette a legjobban (legkevésbé poláris molekula,  $R_F = 0,15$ ,  $t_R = 42,85$ ). Mindkét kromatográfiás technika tekintetében a szorbenságy hatásosságát az átlagos tányérmagasság, N szokványos értékei jellemzik: OPLC esetében 1298 és 3788, míg HPLC viszonylatában 17 441 és 122 357 között változtak N értékei. A felbontás,  $R_s$  értékei a HPLC elválasztási módszer esetében mind az öt alkotóra nézve teljes elválást ( $R_s > 1,25$ ) biztosítottak. Az OPLC elválasztási módszer esetében a piceid izomerek kis mértékben átfednek ( $R_s = 1,07$ ). Ami azt jelenti, hogy ezzel az elemzéssel a *cisz*- és *transz*-piceidet csak minőségileg határozhatjuk meg bormintákban. A többi vizsgált sztilbén származék teljesen elválik egymástól. Ennek a rétegekromatográfiás módszernek előnye, hogy a kifejlesztőszer összetevőinek szétválása miatt

–gőztér hiányában– megjelenő több oldószerfront (esetünkben  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  frontok) léte nem zavarja az elválasztást: az összes sztilbénzszármazéknak megfelelő folt ugyanazon front ( $\beta$ -front) által határolt mezőben található a kromatogramon.

### I. táblázat:

Túlnyomásos rétegekromatográfiával és nagyhatékonyságú folyadék- kromatográfiával elválasztott néhány sztilbénzszármazék elválasztási jellemzői.

Sztilbénzszármazék	Túlnyomásos rétegekromatográfia				Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia			
	$R_f$	$k'$	N	$R_s$	$t_R$	$k'$	N	$R_s$
<i>c-rezveratrol</i>	0,15	5,67	1298		42,85	13,05	122 357	
				1,98				1,26
<i>t-rezveratrol</i>	0,23	3,35	2601		42,15	12,82	73 979	
				6,99				4,63
<i>c-piceid</i>	0,56	0,78	2818		39,00	11,79	44 441	
				1,07				2,54
<i>t-piceid</i>	0,62	0,61	3425		36,80	11,06	22 108	
				3,05				3,48
<i>t-asztringin</i>	0,83	0,20	3788		33,35	9,93	20 441	

A mennyiségi elemzések eredményei szerint (**II. Táblázat**) a vizsgált borminták jelentősen különböznek egymástól e sztilbénzszármazékok összetartalma tekintetében: a legnagyobb értéket (37,26 mg/L; a bor a szőlőlének egyidőben héjon és kocsányon való erjesztésével készült) a Kékfrankos2 nevű bormintában mértük, a legkisebb (1,41 mg/L) értékű a Néró borból nyert mintáé volt. Minden minta meghatározható mennyiségben tartalmazott *cisz-rezveratrol* és *transz-piceid*et, a *transz-asztringin* csak két mintában (Zweigelt, Kékfrankos2) volt meghatározható. E két borminta viszonylag kicsi mennyiségben tartalmazta a *transz-asztringin*et: Zweigelt, 4,01mg/L; Kékfrankos2, 2,12 mg/L.

### II. táblázat

Hazai vörösborok nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás elemzéssel meghatározott *transz-asztringin*, *cisz-* és *transz-piceid*, valamint *cisz-* és *transz-rezveratrol* tartalma.

Átlagos érték (három párhuzamos mérés) $\pm$ tapasztalati szórás (mg/L)					
Bor, évjárat, borvidék	<i>t-rezveratrol</i>	<i>c-rezveratrol</i>	<i>t-piceid</i>	<i>c-piceid</i>	<i>t-asztringin</i>
1998, Eger					
Néró	nem mutatható ki	$1,20 \pm 0,08$	$0,21 \pm 18,11 \times 10^{-3}$	kimutatható	nem mutatható ki
Zweigelt	$4,90 \pm 0,31$	$5,24 \pm 0,46$	$4,25 \pm 0,27$	$7,33 \pm 0,56$	$4,01 \pm 0,24$
1999, Sopron					
Kékfrankos 1	$2,21 \pm 0,14$	$4,35 \pm 0,34$	$1,05 \pm 0,07$	$0,35 \pm 0,04$	nem mutatható ki
Kékfrankos 2	$2,90 \pm 0,17$	$12,93 \pm 0,74$	$9,61 \pm 0,69$	$9,70 \pm 0,57$	$2,12 \pm 0,21$
Cabernet Sauvignon	nem mutatható ki	$1,90 \pm 0,12$	$0,07 \pm 7,11 \times 10^{-3}$	$0,23 \pm 0,02$	nem mutatható ki

### Következtetések

Az OPLC módszer jelenleg még nem alkalmas a *cisz-* és *transz-piceid* mennyiségi meghatározására, javítanunk kell azok elválasztási jellemzőit.

A HPLC módszer jól használható e sztilbénzszármazékok minőségi és mennyiségi meghatározására, alapul szolgálhat érvényes analitikai módszer kidolgozására. Az elemzési

eredmények azt mutatták, hogy jelentősen különböznek egymástól a *cisz*-és *transz*-rezveratrol, a *cisz*- és *transz*-piceid, valamint a *transz*-asztringin tekintetében a vizsgált hazai vörösborok.

A mintaelőkészítés nagyon fontos lépés úgy a használt síkelrendezésű folyadékkromatográfiás, mint a nagyhatékonyságú, oszloprendszerű folyadékkromatográfiás módszer esetében. Mindkét esetben szükség volt a nyers kivonat rétegekromatográfiás frakcionálására a zavaró mátrixhatás kiküszöbölése érdekében.

## Irodalom

- [52] E. N. Frankel, A. L. Waterhouse and J. E. Kinsella, *The Lancet*, **341**, 1103 (1993).
- [53] B. Fuhrman, A. Lavy and M. Aviram, *Am. J. Clin. Nutr.*, **61**, 549 (1995).
- [54] M. Jang, L. Cai, G. O. Udeani, K. V. Slowing, C. F. Thomas, C. W. W. Beecher, H. H. S. Fong, N. R. Farnsworth, A. D. Kinghorn, R. G. Metha, R. C. Moon and J. M. Pezzuto, *Science*, **275**, 218 (1997).
- [55] B. Szende, E. Tyihák, L. Trézl, É. Szőke, I. László, Gy. Kátay and Zs. Király-Véghely, *Acta Biol. Hung.* **49**, 323 (1998).
- [56] E. Mannila, A. Talvitie and E. Kolehmainen, *Phytochemistry*, **33**, 813 (1993).
- [57] G. Kátay, E. Mincsovics, G. Szókán and E. Tyihák, *J. Chromatogr. A*, **764**, 103 (1997).
- [58] M. T. Ribeiro de Lima, P. Waffo-Téguo, P. L. Teissedre, A. Pujolas, J. Vercauteren, J. C. Canabis and J. M. Mérillon, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 2666 (1999).
- [59] P. Waffo-Téguo, A. Decendit, J. Vercauteren, G. Deffieux and J. M. Mérillon, *Phytochemistry*, **42**, 1591 (1996).
- [60] P. Waffo-Téguo, A. Decendit, S. Krisa, G. Deffieux, J. Vercauteren and J. M. Mérillon, *J. Nat. Prod.*, **59**, 1189 (1996).



## A mono- és dihidroxikarbonsavak és tioanalógjaik dietilón(IV)<sup>2+</sup> és di-n-butilón(IV)<sup>2+</sup> kationokkal képzett komplexeinek egyensúlyi és szerkezet-vizsgálata

**Nagy László<sup>1</sup>, Gajda-Scrantz Krisztina<sup>1</sup>, Gajda Tamás<sup>1</sup>,  
KUZMANN Ernő<sup>2</sup>, VÉRTES Attila<sup>2</sup>, HOLEČEK Jan<sup>3</sup>, LYČKA Antonín<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>SZTE, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

<sup>2</sup>MTA-ELTE Nukleáris Szerkezetvizsgáló Kutatócsoport

<sup>3</sup>Inorganic and General Chemistry Department, University of Pardubice, Czech Republic

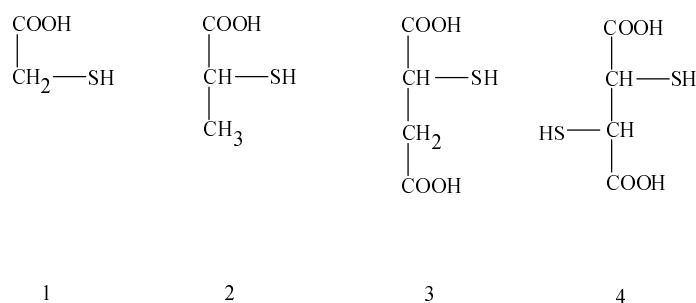
<sup>4</sup>Research Institute for Organic Syntheses, Czech Republic

Az organoón(IV) vegyületek, nagymértékű felhasználásuk miatt, egyre jobban felhalmozódnak környezetünkben és az élő szervezetben is. Közöttük jó néhány igen toxikus. Hatásukat többféle mechanizmus szerint fejthetik ki, nevezetesen, beavatkozhatnak különböző transzportfolyamatokba, illetve közvetlen kölcsönhatásba lépve proteinekkel vagy a DNS láncsal, blokkolhatják ezek működését. Ugyanakkor több ónorganikus vegyület tumorrelles hatása ismert már, amely sok esetben nagymértékben túlhaladja a cisplatinét.

Munkánk célja, egyszerű (glikol-, tej-, borostyán-, alma- és borkősav ill. tioanalógjai) O és S donoratomokat tartalmazó ligandum-dietilón(IV) rendszerek egyensúlyi viszonyainak tanulmányozása, illetve a képződő domináns részecskék oldatszerkezetének meghatározása volt, potenciometriás, Mössbauer, <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR spektroszkópiás mérésekkel. Ezt két szempontból is fontosnak tartottuk. Egyrészt vizsgálni fogjuk a szilárd komplexek tumorrelles hatását amihez szükséges tudni a részecskeeloszlást fiziológias pH-n. Másrészt, e vegyületek bizonyos szempontból modellezhetik az ón kölcsönhatását a proteinek oldalláncainak donorcsoportjaival (-OH, -SH, -COOH). Az irodalomból már ismert, hogy például a patkány hemoglobinjához az ón, a cisztein tiolcsoportján keresztül koordinálódik, azonban a kis molekulatömegű kéntartalmú ligandumok ónkomplexeinek egyensúlyi viszonyairól még mindig keveset tudunk.

pH-metriás eredményeink alapján, a tiolcsoportot tartalmazó rendszerekben igen stabil komplexek képződnek. A hidrolitikus részecskék kialakulása az egész pH tartományban vissza van szorítva. Az NMR mérések alapján nem alakul ki lassú ligandumcseréjű komplex. A hidroxokarbonsavakat tartalmazó rendszerekben hidroxovegyes komplexek és hidrolízis termékek is képződnek. A lassú ligandumcseréjű komplexek kialakulása és az OH csoport melletti CH jelek jelentős eltolódása a deprotonált OH csoport koordinációját bizonyította. A Mössbauer-spektroszkópia eredményei alapján a dietilón(IV)- alma-, borkő-, tioalma- és di-tioborkősav rendszerekben dimerek kialakulásával kell számolni, amelyekben az ón trigonális bipiramis ill. oktaéderes környezetben található, axiális etil- ill. ekvatoriális tiol- és karboxilcsoportokkal.

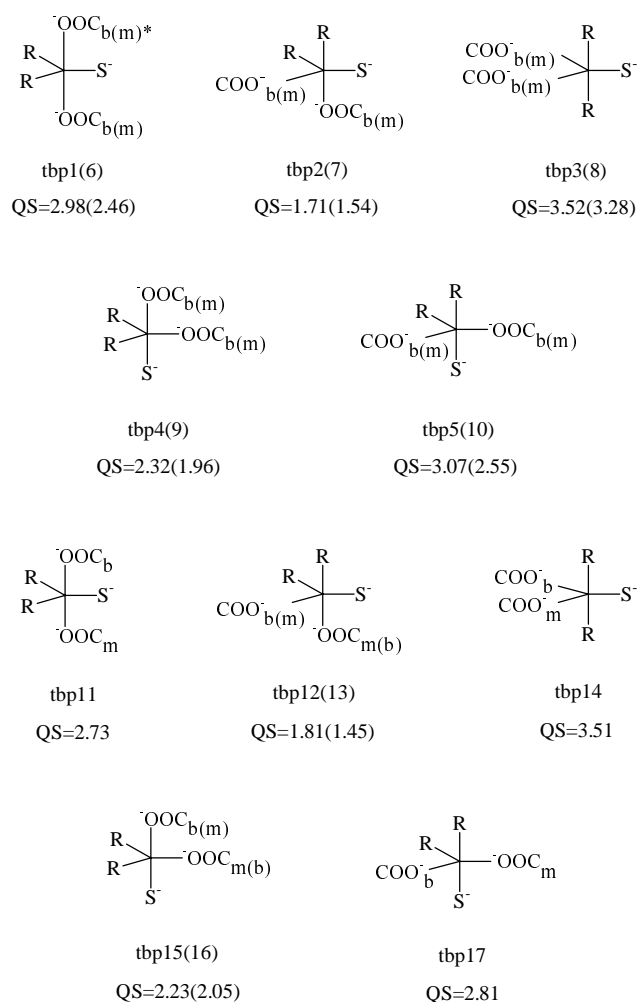
A di-n-butilón(IV) kation merkaptocet-, 2-merkaptopropán-, merkaptoborostyán- és m-2,3-dimer-kaptoborostyánkőssavval képzett komplexeit állítottuk elő két módszerrel. A vegyületeket elementár analízissel, FTIR-, Raman-, <sup>119</sup>Sn Mössbauer és <sup>119</sup>Sn NMR-spektroszkópiás módszerekkel jellemeztük. Az FTIR és Raman spektrumok a kétfogú karboxilátcsoport koordinációját bizonyították. A komplexben a C-Sn-C és az Sn-S kötés nem lineáris. A Mössbauer spektroszkópiás eredmények PQS elméleten alapuló feldolgozása a részecskék trigonális bipiramis szerkezetét mutatták. A multinukleáris NMR mérések ugyancsak a ligandumok {O,S} donoratomokkal való koordinációját támasztották alá a ciklikus oligomer szerkezetű komplexekben.



1. ábra

A vizsgált ligandumok szerkezeti képletei 1., Merkaptoecetsav, 2., 2.2-merkaptopropionsav, d 3., Merkaptoborostyánkősav 4., m-2,3-Dimerkaptoborostyánkősav

A ligandumoknak az ötös koordinációs számú komplexben való összes lehetséges térbeli elrendeződését (amelyet az IR és NMR mérések bizonyítottak) a 2. ábra mutatja.



\*b: bidentate; m: monodentate

2. ábra

A komplexek elméletileg lehetséges trigonális bipiramisos szerkezetei és a számított QS értékek

## Következtetések

A komplexek előállítására alkalmazott kétféle előállítási mód ugyanolyan összetételű (1:1 = M:L) vegyületek képződéséhez vezet, kivéve, 4a és a 4b komplexet, amelyben a fém:ligandum arány 2:1. Ebben a ligandumban négy lehetséges koordinációs hely van. Az IR-, Raman- és NMR-spektroszkópiás mérések eredményei arra mutattak, hogy ötös koordinációs számú, trigonális bipiramisos szerkezetű komplexek képződtek. A központi ionhoz az ekvatoriális síkban a két n-butyl-, valamint a deprotonált tiolcsoport koordinálódik. Az axiális pozíciókat a kétfogú ligandumként (hídként) koordinálódó karboxilátcsoport foglalja el és különböző tagszámú ciklikus oligomerek, vagy néhány esetben, igen hosszú lineáris oligomerek képződnek. A 3a és a 3b komplexben az egyik karboxilátcsoport nem vesz részt a koordinációban. A Mössbauer spektroszkópiás mérések eredményeit összevetve az FTIR, Raman és az NMR mérések eredményeivel, lehetővé vált, hogy különbséget tegyünk a tizenhét elméletileg lehetséges sztereokémiai izomer között.

## Köszönetnyilvánítás

E munkát az Országos Kutatási Alap (OTKA I/5 T032067) az (FKFP0015/1999) és a Grand Agency of the Czech Republic (Grant No. 203/94/0024) anyagilag támogatta. A szerzők ezúton mondanak köszönetet.

## Irodalom

- [61] K. Schrantz, **L. Nagy**, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Holacek, A. Lycka: Symmetry of the co-ordination sphere of organotin(IV) in complexes with ligands containing {O,S} donor atoms. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2201-2205 (1997).
- [62] K. Gajda-Schrantz, **L. Nagy**, E. Kuzmann, A. Vértes: Symmetry of the co-ordination sphere of organotin(IV) in complexes with ligands containing {O,O} donor atoms. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **232**, 151-158 (1998).
- [63] Krisztina Gajda-Schrantz, **László Nagy**, Tamás Gajda and Lorenzo Pellerito: Equilibrium and spectroscopic studies of diethyltin(IV) complexes formed with hydroxymono- and dicarboxylic acids and their thioanalogues. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (közlésre benyújtva 2000).

## Etiléndiamin tetrametilfoszfonsav lantán, eurórium, gadolinium és szamárium komplexeinek előállítás, termikus és IR spektroszkópiai vizsgálata

*Princz Katalin<sup>1</sup>, Mogyorósi Károly<sup>2</sup> és Labádi Imre<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Szervetlen Kémiai Laboratórium, RTA, Temesvár

<sup>2</sup> Szegedi Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék

<sup>3</sup> Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

A mágneses rezonancia módszerek elterjedése a klinikai diagnosztikai eljárásokban számos új komplexképző molekula előállítását és azok komplexkémiai vizsgálatát eredményezte[1]. A különböző diagnosztikai feladatokra a poliaminopolikarbonsavak és azok foszfonát analógjai, a poliaminopoli-foszfonsavak ill. azok fémkomplexei bizonyultak alkalmasnak. A fémionok között is kiemelkedő helyet foglalnak el pl. a gadolinium, a samárium, az eurórium [2-5]. Az egyre növekvő speciális igények kielégítésére további vizsgálatok szükségesek új ligandumok, komplexek keresésére. E törekvések jegyében előállítottuk és vizsgáltuk az etiléndiamin tetrametilfoszfonsav (EDTMP) néhány lantanida fémionnal (lantán, eurórium, gadolinium és samárium) képzett komplexét. A vizsgálataink legfontosabb célja annak megállapítása, hogy a komplexekben hogyan kötődnek a víz molekulák ill. azok jelenléte hogyan függ össze a komplexek előállításának körülményeivel.

Az EDTMP-t Mannich kondenzációval állítottuk elő. A komplexek előállításakor két módszert alkalmaztunk. Az egyik módszernél (**A** módszer) a ligandumot és a fémsókat (nitrát, acetát) különböző molarányokban alkalmaztuk, de nem változtattuk az oldat pH.-ját. A második módszernél (**B** módszer) a ligandumot és a fémsókat szintén különböző molarányok mellett reagáltattuk, de a pH-t kb. 8.0.-ra állítottuk be. Meghatároztuk a komplexek fémion tartalmát, felvettük az IR spektrumait és vizsgáltuk a termikus bomlásukat.

Mind a termikus, mind az IR spektroszkópiai vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a két módszerrel előállított komplexek eltérő összetételűek és eltérő tulajdonságúak. Az **A** módszerrel előállított komplexek összetétele a fémion : ligandum aránytól függően  $MH_5L \cdot x H_2O$  vagy  $M_4(H_4L)_3 \cdot x H_2O$  ( $M=La, Sm, Gd, Eu, L=EDTMP$ ). A **B** módszerrel előállított komplexek  $MNa_5L \cdot x H_2O$  összetételűnek bizonyultak. A komplexek víztartalma jelentős mértékben függött a tárolás körülményeitől.

Az IR spektrumok megerősítették az összetételre vonatkozó eredményeket. Az **A** módszerrel előállított komplexekben megfigyeltük mind a  $P(O)(OH)_2$  mind a  $P(O)(O^-)_2$  csoportokra jellemző sávokat. A **B** módszerrel előállított komplexekben csak az utóbbi csoport sávjait figyeltük meg. Példaként a ligandum és egy-egy, különböző módszerrel előállított komplex jellegzetes IR sávjainak maximum értékeit tüntettük fel az 1. táblázatban.

**1. táblázat**  
**Az EDTMP és az A ill. a B módszerrel előállított**  
**komplexek jellemző IR sávmaximum értékei (cm<sup>-1</sup>)**

<b>EDTP</b>	<b>A módszer</b>	<b>B módszer</b>
3402 3246	3385	3428
3014	3006	
2954 2924 2854		
2767 2611 2308	2626 2330	
1652	1648	1657
1461		1475
1438	1437	
1379		
1261 1207 1121		
	1170 1085	1110
951	941	992
838		
776	774	772
745		
573	551	580
531	455	
487		

A termikus vizsgálatok szintén azt mutatták, hogy az **A** és a **B** módszerrel előállított komplexek részben eltérő viselkedést mutatnak. Mindegyik komplex esetében a víztartalom nagyobb része eltávozik 150 °C hőmérsékletig. A **B** módszerrel előállított komplexek esetében nincs tömegváltozás 150-400 °C között. Ennél magasabb hőmérsékleten elkezdődik a szerves ligandum bomlása. Az **A** módszerrel előállított komplexek bomlásakor feltételezhető egy erősebben kötött víz eltávozása 150-250 °C között, amelyet a ligandum folyamatos bomlása követ. Az erősebben kötött víz feltételezhetően a bomlás során alakul ki, mivel a víz molekulára jellemző deformációs rezgési sáv (1500-1600 cm<sup>-1</sup>) helyzetében nem figyelhető meg lényeges különbség a két módszerrel előállított komplexek között.

## Irodalom

- [64] S. Jurisson, D. Berning, Wei Jia és Danshe Ma: Chem Rev. **93** (1993) 1137  
 [65] C.Allen, Lynn C. Francesconi, Mary F. Malley, Krishnan Kumar, Jack Z. Gougoutas és Michael F. Tweedle: Inorg. Chem. **32** (1993) 3501  
 [66] Stefan J. H. Arts, Joop A. Peters és Roger A. Sheldon: Inorg. Chem. **37** (1998) 2400  
 [67] Robert Ruloff, Robert N. Müller, Dirk Pubanz, Andre E. Merzbach: Inorganica Chimica Acta **275-276** (1998) 15  
 [68] G. Charmine de Witt, Peter M. May, John Webb, Glenn Hefter: Inorganica Chimica Acta **275-276** (1998) 37

## Az N-hidroxietyl-glicin komplexkémiái vizsgálata

*Száva Jenő<sup>1</sup>, Labádi Imre<sup>2</sup>*

Ingenieurbüro Dr. E. J. Szava, München <sup>1</sup>  
SzTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék<sup>2</sup>

Az etiléndiamintetraecetsav (EDTE) és a dietiléntriaminpentaecetsav (DTPE) jólismert komplexképző anyagok, amelyeket nagy mennyiségben alkalmaznak pl. az iparban, mezőgazdaságban. Így, az alkalmazásukat követően azok viszonylag nagy mennyiségben kerülnek a talajba, folyókba, tavakba. E vegyületek közvetlenül nem veszélyes anyagok ugyan, de a lassú biológiai lebomlásuk következtében sokáig befolyásolhatják a természetet.

A természetes környezetünk megőrzésének igénye ill. az egyre szigorodó környeztvédelmi előírások következtében számos országban vizsgálatok folynak a lassú biológiai lebomlású komplexképző anyagok kiváltására gyors lebomlású komplexképzőkkel. Ilyen vegyület lehet az N-hidroxietyl-glicin, amelynek bizonyítottan gyors a biológiai lebomlása, de nem ismertek a komplexképző tulajdonságai.

A fentiek alapján vizsgáltuk az N-hidroxietyl-glicin (ligandum) komplexálódási folyamatát mangán(II)-, vas(II)-, vas(III)-, réz(II)-, kalcium(II)- és magnézium(II)ionok jelenlétében. A vizsgálatokhoz az ismert pH-metriás titrálás módszerét alkalmaztuk.

A stabilitási állandók összehasonlításakor megállapítottuk, hogy az N-hidroxietyl-glicin a komplexképző tulajdonság tekintetében a glicin és származékaihoz hasonlít. Ezek a vegyületek - elsősorban a többszörös kelátgyűrű lehetőségének hiányában - kisebb stabilitású komplexeket képeznek, mint az EDTA vagy az DTPE, de ez a stabilitás is elegendő bizonyos alkalmazáskor a fémionok megkötésére, szállítására,..stb.

## Kapcsolt kémiai/elektrokémiai reakciók kombinatorikus megoldásban

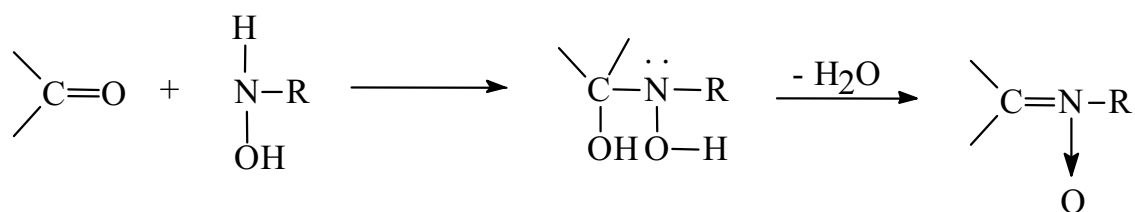
*Tőkés Béla, Suciu Gabriela, Nagy Gabriella*

Marosvásárhelyi Orvostudományi és Gyógyszerésztudományi Egyetem  
Fizikai Kémia Tanszék

A kombinatorikus kémia kialakulásában az első lépést Merrifield szilárd hordozón megvalósított peptidszintézise jelentette [1]. A hordozóként használt ún. Merrifield- gyanta klórmetil-funkciót tartalmazó polisztirol-vázis gyöngypolimér volt. Az 1980-as évektől kezdve a hordozókat többféleképpen módosították, a célnak megfelelően, attól függően, hogy milyen kémiai átalakítást (szintézist) terveztek [2,3].

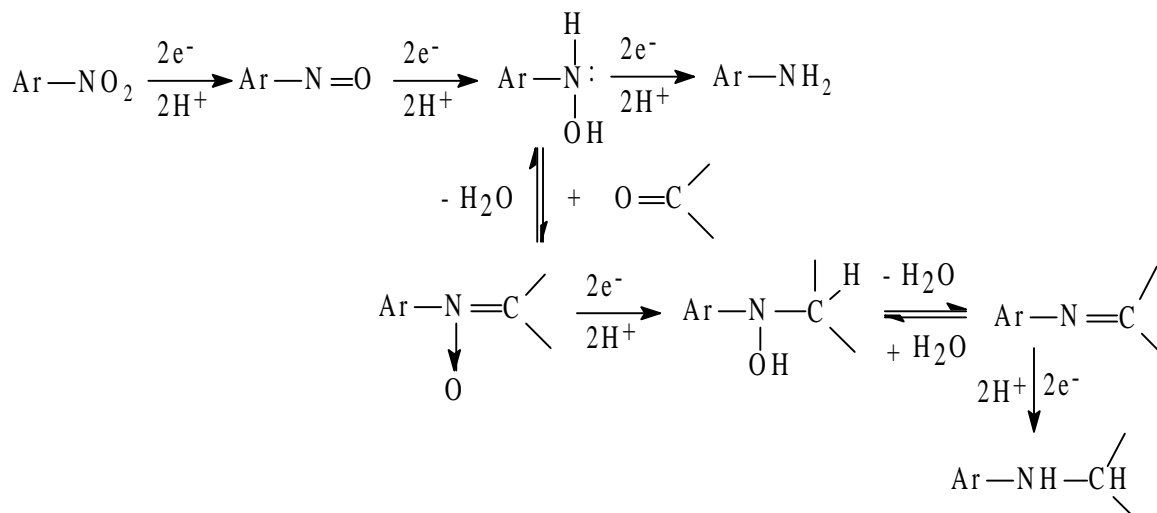
Gyógyszertervezésre illetve -szintézisre irányuló kutatásaink során [4-6], különösen azokban az esetekben, amikor a közti vagy végtermékek valamelyikének létrejöttében redox folyamat is részt vett, arra a következtetésre jutottunk, hogy a szilárd hordozó szerepét sajátosan maga az elektrolizáló cella elektródja is betöltheti. Erre vonatkozó méréseinket elsősorban egyenáramú polarográfiában végeztük olyan kémiai rendszerekben, amelyekben lehetőség nyílt kapcsolt kémiai és elektrokémiai reakciók sorozatára "in situ", az elektrolizáló cellában. Ebben az összetett folyamat-együttesben az elektród olyan reakciópartnerként fogható fel, amely biztosítja az elektronszeret (bizonyosfokú analógia áll fenn az  $S_E$  illetve az  $S_N$  típusú támadásokkal is), de szerepe ennél lényegesen több: az elektród erőterében a felületre szállított ionok és molekulák térben orientáltak (különösen ha ez a hatás számottevő adszorpcióval társul), aminek mind az elektronátadásban, mind pedig a további átalakulásban előnyös, meghatározó fontossága lehet (pl. az ún. "memória-hatás" következtében). Sok esetben, ahol a  $H_3O^+$  (lioniom) ionok is részt vesznek a reakció valamelyik szakaszában, nem hagyható figyelmen kívül, hogy az elektród közvetlen környezetében a pH néhány egységgel is különbözhet az oldat belsejében mért értékhez képest.

Az elmondottakat a gyógyszer-szintézisben is jelentős nitronok (oxi-azometinek) kémiai/elektrokémiai előállításával, illetve tanulmányozásával szemléltetjük. Előállításuk általában aldehidek vagy ketonok és N-szubsztituált hidroxilaminok reakciójával történik:



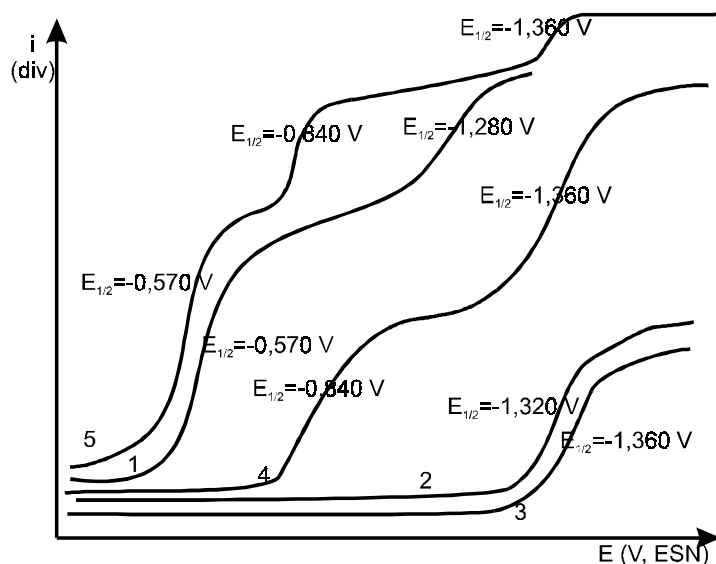
A hidroxilamin-funkció a megfelelő nitroszármazékból nyerhető, pl. cinkkel redukálva [7].

Laboratóriumunkban ezt a redukciót elektrokémiai úton, polarográfiás cellában oldottuk meg, egy adott karbonil-vegyület jelenlétében, amely a keletkezett hidroxilammal - jelentős hozammal - nitront képez. A kémiai/elektrokémiai reakciósorozat lefolyása a következő:



A kiinduló vegyületek, a közti és végtermékek minőségi és mennyiségi jellemzése az áram-feszültség görbék alapján történik (1. ábra). Az elképzelést alátámasztja, hogy a Tănăsescu szerint kémiailag előállított és a polarografáló cellában "in situ" keletkező nitron görbéi azonosak. A polarográfiás lépcsők elemzése a megfelelő reakciókinetikai paraméterek kiszámítását is lehetővé teszi. Ezek az elektrokémiai átalakulások sorrendjének megállapításához szükségesek. Értékeiket, illetve a végtermékek (nitronok) természetét - várható módon - az alapvázhoz kapcsolt szubsztituensek módosítják (1. és 2. táblázat).

A keletkezett nitronok maguk is - hidrolitikus úton - továbbalakulnak. A megfelelő termodinamikai és kinetikai paraméterek részben ugyancsak polarográfiás mérésekből határozhatók meg (1. pl. az alap-nitron adatait a 3. táblázatban).



1. ábra

A nitronok alap képviselőjének, közti és végtermékeinek polarográfiás lépcsői: (1) nitrobenzol; (2) fenilhidroxilamin; (3) benzaldehid; (4) kémiai úton előállított nitron; (5) elektrokémiai úton előállított nitron.



Mivel egy adott nitronra vonatkozó, az áram-feszültség görbéből kiszámítható minőségi és mennyiségi információk egy polarográfiás mérés ideje (néhány perc) alatt beszerezhetők, belátható, hogy a meghatározást egy-egy reakciópartner (szubsztituens) cseréjével standardizált körülmények között megismételve, órák alatt nagy számú (több száz) termékre nyerünk - elválasztás nélkül - adatokat. Ezek előzetes szelekciót tesznek lehetővé, majd a kiválasztott termékeket preparatív elektrolízissel - a már előzőleg, a polarográfiás görbéből meghatározott körülmények között - kellő mennyiségben előállíthatjuk. A módszer kiterjeszthető keverékek előállítására is, amennyiben a termékek (nitronok) féllép-csöpotenciáljai a szükséges mértékben ( $\Delta E_{1/2} = 100 \div 200$  mV) különböznek egymástól. Figyelmet érdemel, hogy mind a szintézis körülményei, mind pedig a közti és végtermékek tulajdonságai egyetlen mérésből nyerhetők.

Mivel a polarográfiás adatok (határáram, féllép-csöpotenciál) számos fizikai, kémiai, biológiai tulajdonsággal (hatással) korrelálhatók, a kapott információ-érték többszörösen felfokozható.

## Irodalom

- [69] Merrifield R.B. - Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85: 2149-2154.
- [70] Hermecz I., Bata I. - A kombinatorikus kémiáról. Magy. Kém. Lapja 1999, 54: 211-213.
- [71] Bata I., Batori S., Várkonyiné Scholovicskó E., Hermecz I., Arányi P. - Kismolekulák kombinatorikus szintézise. Magy. Kém. Lapja 1999, 54: 214-222.
- [72] Suciu G. - Studiul polarografic al reacției unor nitroderivați aromatici cu aldehide prin formare de nitrone. Doktori értekezés. Babeș-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, 1977.
- [73] Suciu G., Tőkés B. - "Orto hatás" a szerves polarográfiában. EME Természettudományi és Matematikai Szakosztályának Közleményei, 1999 8: 11-16.
- [74] Tőkés B., Suciu G. - Analogii și interdependențe între reacțiile chimice și electrochimice. II. Reacții chimice și electrochimice la nitrone. Revista de Medicină și Farmacie, Tg. Mureș, Orvosi és Gyógyszerészeti Szemle, Marosvásárhely, megjelenés előtt.
- [75] Tănăsescu I. - Lucrări practice de chimie organică, Ed. Tehnică, București, 1957.

Az  $X-C_6H_4-N(=O)-CH-C_6H_4-Y$  típusú nitronok  $\Delta E_{1/2} = p\sigma$  regressziós egyenleteinek paraméterei.  
 $Y = H, NH_2, OH, Cl, N(CH_3)_2, NHCOCH_3$

I. táblázat

X \ Param.	H	m-OH	p-OH	m-NH <sub>2</sub>	p-NH <sub>2</sub>	p-Cl	p-H <sub>3</sub> C-CO	m-CHO	p-CHO	m-COOH	p-COOH
$p$ (V)	0,098	-0,068	0,090	0,094	0,118	-0,135	-0,046	0,059	0,154	-0,534	0,151
$(E_{1/2})_{II}$ (V, ESN)	-0,925	-0,892	-0,955	-0,946	0,970	-0,888	-0,856	-0,918	-0,930	-0,817	-0,811
$r$	0,91	0,93	0,94	0,91	0,95	-0,91	-0,94	0,980	0,985	-0,95	0,91
$S_0$ (V)	$\pm 0,012$	$\pm 0,011$	$\pm 0,012$	0,017	$\pm 0,02$	$\pm 0,021$	$\pm 0,005$	$\pm 0,01$	$\pm 0,010$	$\pm 0,028$	$\pm 0,027$

Az  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$  típusú nitronok  $\Delta E_{1/2} = \rho\sigma$  regressziós egyenleteinek paraméterei.  
 $\text{X} = \text{H, OH, NH}_2, \text{Cl, CH}_3, \text{COOH}$

2. táblázat

Y Param.	H	m-OH	p-OH	m-NH <sub>2</sub>	p-NH <sub>2</sub>	p-Cl	m-Cl	m-CH <sub>3</sub>	p-Cl	p- N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	m- NHCOCH <sub>3</sub>
$\rho$ (V)	0,127	0,165	0,192	0,145	0,098	0,401	0,0557	0,017	-0,067	0,058	0,192
$(E_{1/2})_{\text{H}}$ (V, ESN)	-0,854	-0,878	-0,928	-0,906	-1,923	-0,957	-0,954	-0,809	-0,920	-0,972	-1,035
r	0,95	0,92	0,92	0,90	0,91	0,991	0,93	0,962	-0,95	0,90	0,90
$S_0$ (V)	$\pm 0,015$	$\pm 0,020$	$\pm 0,035$	$\pm 0,107$	$\pm 0,002$	$\pm 0,020$	$\pm 0,030$	$\pm 0,002$	$\pm 0,072$	$\pm 0,011$	$\pm 0,034$

A  $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  nitron hidrolízisének termodinamikai és kinetikai paraméterei.

3. táblázat

T (K)	$K_h$ (M)	$k_1 \cdot 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{-1} \cdot 10^6$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
293	40,22	0,0502	0,1250
303	73,25	0,1444	0,1973
313	112,25	0,3193	0,2844
323	125,77	0,8925	0,7096
$\Delta H$ ( $\Delta H^\circ$ ) (kcal/mol)	7,31	17,11	9,80
$\Delta G$ ( $\Delta G^\circ$ ) (kcal/mol)	-2,46	5,87	10,75
$\Delta S$ ( $\Delta S^\circ$ ) (cal/mol)	32,8	37,7	-3,2

## Protonált molekula klaszterek metastabil bomlásának tanulmányozása MIKES (Mass Analysed Ion Kinetic Energy Spectrum) módszerrel

*Dr. Végh Péter<sup>1</sup>, Dr. Gömör Ágnes<sup>2</sup>, Dr. Vékey Károly<sup>2</sup>*

Nemzeti Izotóp és Molekuláris Technológia Fejlesztő és Kutató Intézet, Kolozsvár  
MTA Kutató Központ Kémia Intézet, Budapest

A hidrogén-híd kötéses klaszterek előállítása, tulajdonságaik és szerkezetük vizsgálata különös érdeklődésre tart számot a folyadékok kémiájának kutatásában és biokémiai vonatkozásban is. A molekula-klasztetek vizsgálata betekintést nyújthat a folyadék- és gázfázisban lejátszódó folyamatokba, így hozzájárulhat a gáz és kondenzált fázis közötti viszony megismeréséhez, valamint az oldódási folyamatok mélyebb megértéséhez. A hidrogén-híd kötések fontos szerepet játszanak a folyadékokban végbemenő reakciók során, és számos biológiai folyamatot, szintén a gyengén kötött részecskék irányítanak.

A MTA Kutató Központ Kémia Intézet és a kolozsvári Nemzeti Izotóp és Molekuláris Technológia Fejlesztő és Kutató Intézet közötti együttműködés során tanulmányoztuk az ún. alacsony hőmérsékletű gyorsatom bombázásos ionizációval előállított protonált metanol klaszterek fragmentációs folyamataiban felszabaduló kinetikus energia átlagos nagyságát, illetve az energia-eloszlást. Vizsgálatuk továbbá a (MIKES) tömeganalizált ion kinetikus energia spektrumokban regisztrált metastabil csúcsalakból kiszámított kinetikus energia felszabadulásnak, a klaszter mérettől való függését. Ez alapján egy kiemelkedően stabil szerkezetű klasztert sikerült kimutatnunk.

Ezen kutatások a magyarországi Domus Hungarica alapítvány anyagi támogatásával valósultak meg, a KKKI dupla fókuszálású VG ZAB2-SQE típusú tömegspektrométerén.

### 1. A VG ZAB2-SQE típusú tömegspektrométer ismertetése

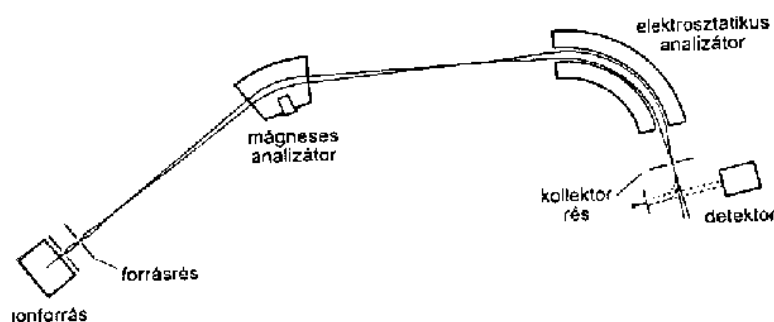
A tömegspektrométerek olyan analitikai eszközök, melyek segítségével semleges molekulákból gázfázisú ionok hozhatók létre, a gázfázisban keletkezett ionok tömegük illetve töltésszámuk hányadosa ( $m/z$ ) alapján szétválaszthatók és detektálhatók. Az ilyen készülékekből nyert adatokat leggyakrabban tömegspektrum formájában jelenítik meg, amelyek az adott  $m/z$  értékhez tartozó intenzitást adják meg.

A tömegspektrometriás kísérleteket egy fordított Nier-Jonson geometriájú, VG ZAB2-SQE típusú tömegspektrométeren valósítottuk meg, a tömegspektrométer vázlatos felépítése az **1. ábrán** látható.

Az ionforrásban semleges molekulákból gázfázisú, azonos mozgási energiájú, ionok hozhatók létre.

A töltéssel rendelkező részecskék analizálására a legkézenfekvőbb módszer, a mágneses tér (B) alkalmazása (mágneses analizátor), amely különböző sugarú (r) körpályára kényszeríti az azonos feszültséggel ( $U_{acc}$ ) gyorsított, de különböző tömeggel és töltéssel (m, ze) rendelkező ionokat, (1) összefüggés.

$$r = \frac{\sqrt{U_{acc}}}{B\sqrt{e}} \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (1)$$



1. ábra: A kísérletek során használt VG ZAB2-SEQ típusú tömegspektrométer vázlatja

Az elektromos analízátor elektromos terében (E) az ionok kinetikus energiájuk szerint választhatók szét:

$$m v^2 = e E r z \quad (2)$$

A detektor a kolektor résen áthaladó ionok, összegyűjtésére szolgál. Az ionáram intenzitás változása az idő függvényében adja a spektrumot.

## 2. A protonált metanol klaszterek előállítása

A protonált molekula klaszterek előállítására az alacsony hőmérsékletű gyorsatom bombázásos ionizáció módszerét alkalmaztuk (LT FAB), amely a tanulmányozott anyagszám (metanol) folyékony nitrogénnel való lefagyasztását, behelyezését az ionforrás légüres terébe és gyorsított céziumjodid ionokkal való bombázását jelenti. A keletkező protonált molekula klaszterek, egy protonból és változó n számú (2-25) metanol molekulából épülnek fel.

## 2. Metastabil ionok

A tömegspektrométerekkel regisztrált spektrumokban legtöbbször stabil ionokat figyelhetünk meg, amelyek az ionforrásban képződnek és a készülék ionoptikai elemein keresztülhaladva érik el a detektort. A 'stabil' ionok élettartama általános esetben legalább tized milliszekundum kell legyen. Ha az ionok bomlási folyamata ennél rövidebb idő alatt játszódik le, akkor a keletkező termékionokat detektálhatjuk. Az ilyen ionokat nevezzük metastabil ionoknak.

## 3. A kinetikus energia felszabadulás

Egy adott készülék esetén, a reakció sebessége határozza meg elsődlegesen, hogy detektálható metastabil ion. A reaktáns ionok belső energiája meghatározó a reakció sebességére. Ez azt jelenti, hogy metastabil ionok csak bizonyos gerjesztési körülmények között figyelhetők meg és e körülmények szoros kapcsolatban vannak a reakció potenciális energiájának változásával.

A potenciális energiaváltozás, részben a keletkezett részecskék belső (rotációs és vibrációs) energiájának növekedéséhez járul hozzá és részben kinetikus energia formájában szabadul fel.

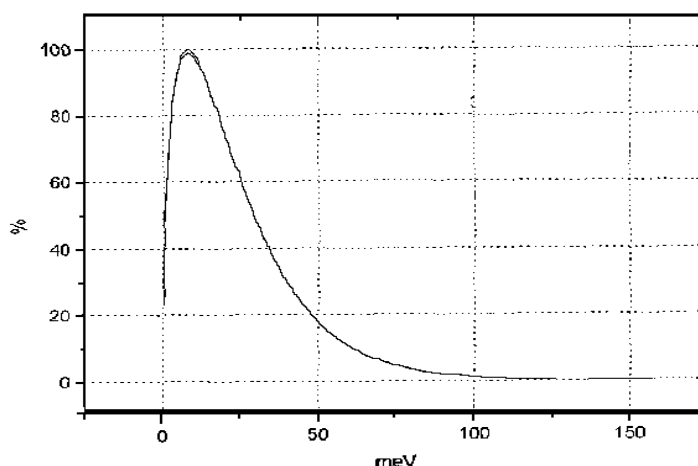
A kinetikus energia felszabadulás abban nyilvánul meg, hogy a keletkezett részecskék (tömegközponti koordináta rendszerben) adott sebességgel távolodnak el egymástól. Ez a részecskék (laboratóriumi koordináta rendszerben mérhető) kinetikus energiájának a megváltozásával, a tömegspektrumban megfigyelhető csúcs kiszélesedésével is jár. A csúcs alakjának megváltozása megfelelő készülék és spektrumfelvételi mód (MIKES technika) alkalmazásával jól mérhető és a csúcsprofilok matematikai analízisével a reakció során felszabadult kinetikus energia valószínűségi eloszlás függvénye meghatározható.

#### 4. A tömeganalizált ion kinetikus energia spektrumok

A tömeganalizált ion kinetikus energia spektrumok felvétele során a mágneses analizátor beállításával válasszuk ki, az ionforrásban keletkezett protonált molekula klaszterek közül, az adott tömegű tanulmányozni kívánt ionokat.

Az elektromos tér pásztázásával megkapjuk, a mágneses analizátor által kiválasztott tömegű prekursor ionok (a mágneses analizátor és az elektromos analizátor közti térbeni) fragmentációja során keletkezett – töltéssel rendelkező – fragmensek, spektrumát (energia vagy tömeg függvényében). Ez a MIKES mérési módszer lényege.

#### 5. A kinetikus energia felszabadulás eloszlásfüggvénye



2. ábra: A kinetikus energia felszabadulás eloszlásfüggvénye

A KKKI tömegspektrometriai csoportjában kidolgozott szoftver alkalmazásával a kísérleti metastabil csúcsprofilból meghatároztuk a folyamatot jellemző kinetikus energia felszabadulás, valószínűségi eloszlásfüggvényét (**2. ábra.**) és a közepes kinetikai energia felszabadulás értékét.

A 2. ábrán 193-as tömegű (6 metanol molekulából álló) prekursor ionok bomlása során keletkezett 161-es tömegű (5 metanol molekulából álló) fragmens ionok kinetikus energia felszabadulás, valószínűségi eloszlásfüggvényét ábrázoltuk (magasabb görbe).

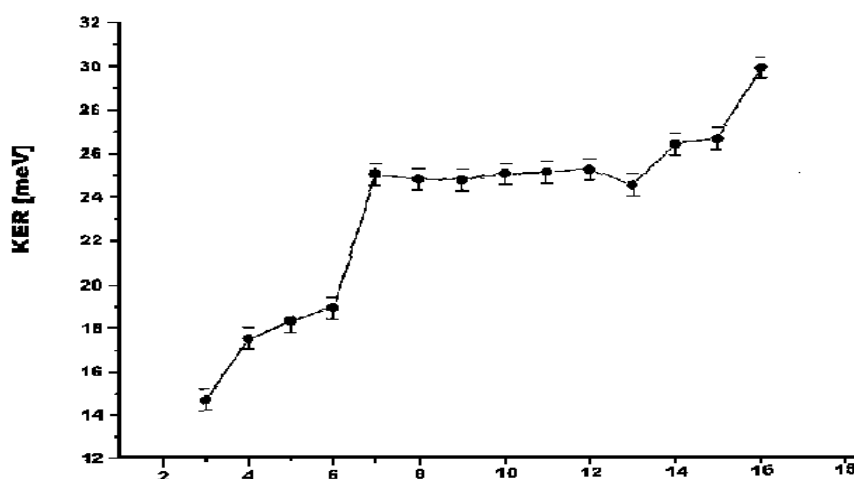
Matematikai analízissel meghatároztunk egy elméleti energia eloszlásfüggvényét és paramétereit (3).

$$P = b \sqrt{E} e^{-aE} \quad (3)$$

Az elméletileg számolt eloszlásfüggvényt (alacsonyabb görbe) is láthatjuk a 3. ábrán. Nagyon jó az egyezés a kísérleti és a számolt görbe között.

## 6. A kísérleti sorozat kiértékelése

A tanulmányozott különböző nagyságú metanol molekula klaszterek estében meghatározott súlyozott közepes kinetikus energia változása, a klaszterszám függvényében a **3. ábrán** láthatjuk. A metastabil bomlás során felszabaduló közepes kinetikus energia várható monoton növekedése helyett ugrások észlelhetők. Legkiemelkedőbb a változás mértéke a 6-os 7-es klaszterek közti átmenetnél észlelhető. A 7-es klaszternek kiemelkedően nagy a stabilitása.



3. ábra: A közepes kinetikus energia változása, a klaszterszám függvényében, metanol esetén.

A kísérleti sorozat során még meghatároztuk, hogy a metanol klaszterek fragmentációja esetén, a MIKE spektrumokban a metastabilis csúcs alakja Gauss egyenlettel írható le és hogy a kinetikus energia felszabadulás, valószínűségi eloszlásfüggvényét a (3) egyenlet írja le.

## Aggregációs mechanizmusok és a méreteloszlás kapcsolata

<sup>1</sup>Agod Attila, <sup>1</sup>Vincze Attila, <sup>2</sup>Kertész János,  
<sup>1</sup>Zrínyi Miklós, <sup>1</sup>Hórvölgyi Zoltán

<sup>1</sup>BME Fizikai Kémia Tanszék, <sup>2</sup>BME Elméleti Fizika Tanszék, Budapest

A kvázikolloid részecskék határretegbeli aggregációjának vizsgálata módot ad a kolloid rendszerekben végbemenő szerkezetképződés problémáinak tisztázására. A BME Fizikai Kémia Tanszékén számos nano- és mikrorészecskékből álló rendszer folyadék-levegő határfelületen történő viselkedését tanulmányoztuk. A következőkben 75  $\mu\text{m}$  átmérőjű szilika-gyöngyök aggregációs mechanizmusairól számolunk be.

Modellrendszerünk paraméterei: a felszínre szórt gyöngyök felületi sűrűsége, nedvesíthetősége, a szubfázis minősége pontosan szabályozható értékek, és ezeken keresztül a rendszerben fellépő kölcsönhatások jellege, relatív súlya kézben tarthatók. Munkánk célkitűzése, hogy rámutassunk a méreteloszlás és az aggregációs mechanizmusok kapcsolatára. Ehhez különböző kezdeti paraméterű rendszerek dinamikáját vetettük össze, és komputer-szimulációs kísérletekkel erősítettük meg feltevéseinket.

### A modellrendszer

A részleges nedvesedés következtében a felszórt apró gyöngyök – a víznél nagyobb sűrűségük ellenére – stabilan a felszínen maradnak, és így módunk nyílik kétdimenziós aggregáció tanulmányozására. Az idő előrehaladtával a részecskék egyre nagyobb klaszterekké kapcsolódnak össze a határfelület termikus inhomogenitása miatt fellépő áramlások illetve a köztük létrejövő kapilláris vonzás következtében. Mint ismeretes a határretegben úszó gyöngyök körül nehézkedésük folytán a folyadékfelszín görbült, így azok egymás „gödrébe” igyekeznek kerülni, és ezt a folyamatot illetjük a kapilláris vonzás elnevezéssel.

A klaszterek összekapcsolódása után a kolloid erők nagyságának függvényeként különböző mértékű átstrukturálódás figyelhető meg. Két hidrofób – azaz víztaszító – részecske találkozásakor a felületek (hidrofób) vonzó kölcsönhatása miatt a golyók egymáshoz viszonyított helyzetüket a későbbiekben alig változtatják meg, azaz az átrendeződés hidrofób gyöngyök rendszerében kismértékű. Hidrofil felületek kontaktusánál vékony folyadékfilm marad a gyöngyök között, ekkor azok egymás mellett a kapilláris erők hatására viszonylag könnyen elgördülnek, azaz az átrendeződés jelentékeny.

### Kísérleti munka és szimuláció

A valós kísérletek során Petri-csészében lévő desztillált vízre, glicerinoldata, illetve egy felületaktív anyag vizes oldatára szórtunk fel kb. 18000 db részecskét  $640 \text{ db/cm}^2$  felületi borítottsággal. A golyók hidrofobitását kémiai felületkezeléssel – szililezéssel – szabályoztuk.

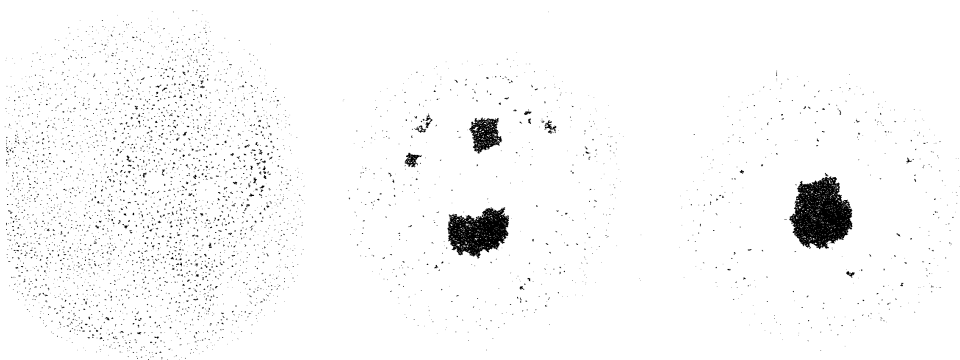
A kísérletet egy fekete-fehér videokamera, egy 25 mm-es objektív és egy intelligens képdigitalizáló szoftver segítségével követtük. A feldolgozó programban a nagyítást úgy állítottuk be, hogy egy golyó a digitalizált képen egy pixelnek feleljen meg. A kapott bittérképeket egy saját fejlesztésű szoftverrel értékeltük, mely a képekből elkészítette a minket érdeklő statisztikákat.

Molekuladinamikai megközelítésen alapuló számítógépes szimulációt is fejlesztettünk, mely figyelembe veszi a kapilláris erőket, a határfelületi áramlásokat és a klaszterek átrendeződését is.<sup>1</sup> A számítógépes kísérletek eredményei jó egyezésben vannak a valós rendszereknél tapasztaltakkal.<sup>2</sup>

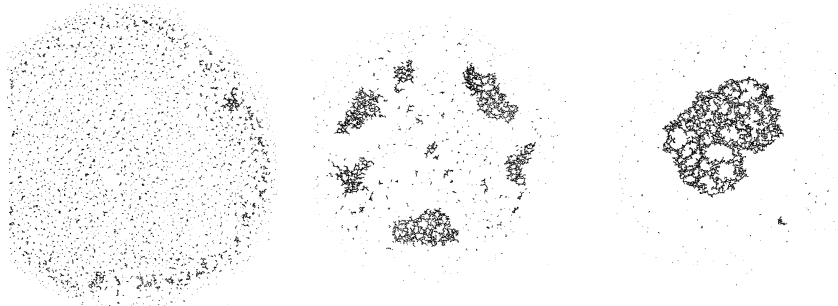
## Eredmények

Eredményeinket  $30^{\circ}$ -os vízperemszögű hidrofil (jelentősen átrendeződő) és  $82^{\circ}$ -os vízperemszögű hidrofób (alig átrendeződő) gyöngyök különböző szubfázisokon végbemenő aggregációjának összehasonlításával nyertük.

Kezdjük a tárgyalást a legegyszerűbb és talán legsokatmondóbb analízissel: vessünk néhány pillantást a rendszerek különböző időpontbeli állapotaira! Az 1. és a 2. ábrásor az összehasonlítható rendszerek aggregációjának néhány fázisát mutatja:



1. ábra: Hidrofil ( $30^{\circ}$ -os vízperemszögű) gyöngyök vízfelszínen folyó aggregációjának különböző fázisai. Balról jobbra haladva az 1., a 11. és a 15. percbeli állapotokat láthatjuk



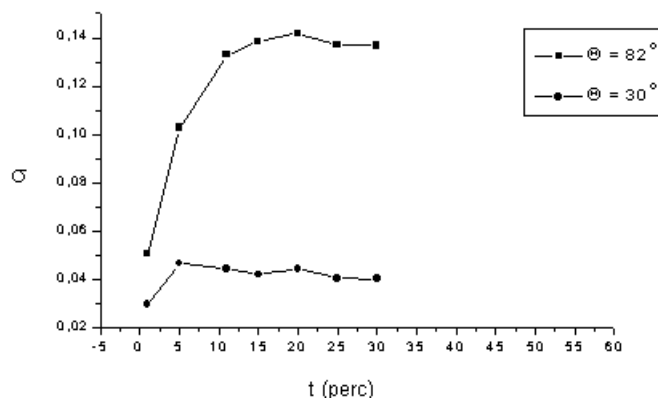
2. ábra: Hidrofób ( $82^{\circ}$ -os vízperemszögű) gyöngyök desztillált vízen folyó aggregációjának stádiumai

Az 1., az 5. és a 11. percbeli állapotokat ábrázoltuk

## Szerkezet

A legszembevetőbb különbség a kialakult aggregátumok szerkezetében látható: a hidrofíls rendszer klaszterei tömör, kompakt aggregátumok, míg a hidrofób részecskék klaszterei jóval szellősebbek, nyitottabbak, fraktálszerkezetet mutatnak, azaz részecskeszámuk a lineáris méretüknek nem négyzetes függvénye. Ezt a megfigyelésünket számszerűsíthetjük a fedettség arány bevezetésével, melyet az összes klaszter által lefedett terület és a teljes reakciósík területének hányadosaként definiálunk. Az 3. ábrán a fent bemutatott kísérletek alapján készített fedettség arány grafikonokat ábrázoltuk.





3. ábra: Víz–levegő határfelületen folyó 30° és 82°-os kontaktszögű gyöngyök aggregációjának fedettségi arányát megadó értékei az idő függvényében

Láthatjuk, hogy a hidrofób gyöngyökből álló, kismértékben átrendeződő rendszert jellemző grafikon végig a hidrofil rendszer görbéje felett halad, és a 20. percig monoton nő, ezzel is utalva a fraktálszerű növekedésre. Sand-box módszerrel<sup>3</sup> meghatároztuk az 1. és a 2. ábrák végső klasztereinek fraktáldimenzióját: a 82°-os vízperemszögű gyöngyök aggregátumát  $D_{82^\circ} = 1,84$ , míg a 30°-os vízperemszögű golyókét – amint az várható –  $D_{30^\circ} = 2,00$  érték jellemzi.

## Kinetika

Az első két ábrásoron a rendszerek összehasonlításakor nem azonos időpontokban vetünk mintát. A nagyobb vízperemszögű részecskék kisebb merülésük miatt kevésbé fékeződnek, Chan és kollégái számításai szerint<sup>4</sup> a köztük ébredő kapilláris vonzás nagyobb, így a folyamat a két rendszerben más időskálán zajlik, konkrétan: a hidrofób gyöngyök aggregációja gyorsabb.

Korábbi kutatásaink szerint<sup>1</sup> az aggregáció első szakaszának kinetikája másodrendű mind a két rendszerben, így írhatjuk, hogy

$$\frac{1}{N(t)} - \frac{1}{N_0} = kt \quad (1)$$

ahol  $N(t)$  a klaszterek száma a  $t$  időpillanatban.

## Méreteloszlás

Tovább vizsgálva az első két ábrásort észrevehetjük, hogy a kialakuló klaszterek méreteloszlása eltérő jellegű a két rendszerben. A hidrofób rendszerben több nagyobb klaszter kezd el növekedni, és ezek kapcsolódnak össze egy végső aggregátummá, míg a hidrofil gyöngyök klasztereinek méreteloszlása jóval polarizáltabb: kevés óriás és sok apró (monomer, dimer, trimer, stb.) klaszter keletkezik.

A kvantitatív analízishez vezessük be a számátlag (2) és a tömegátlag (3) fogalmát:

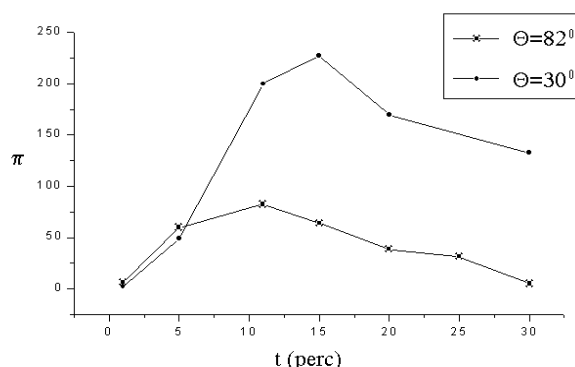
$$S_N(t) = \frac{\sum_s n_s(t)s}{\sum_s n_s(t)} \quad (2)$$

$$S_M(t) = \frac{\sum_s n_s(t)s^2}{\sum_s n_s(t)s} \quad (3)$$

ahol,  $n_s$  az  $s$  darab gyöngyből álló klaszterek száma. Egy rendszer polidiszperzitását jól tükröző paramétert kapunk a következő hányados bevezetésével:

$$\pi(t) = \frac{S_M(t)}{S_N(t)} \quad (4)$$

A 4. ábrán a hidrofób és a hidrofil rendszer polidiszperzitását hasonlítjuk össze az idő függvényében.

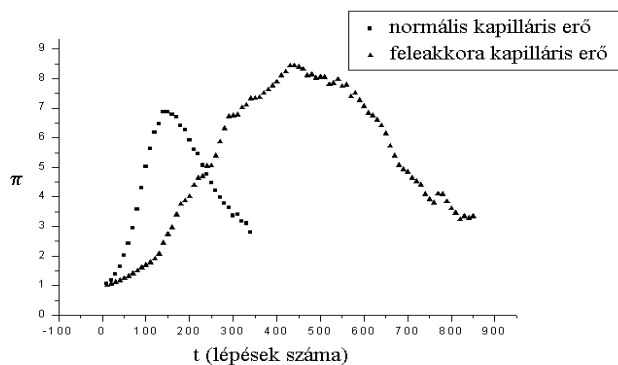


4. ábra: Víz–levegő határretegben aggregálódó 30° és 82°-os kontaktszögű szilikagyöngyök klasztereinek polidiszperzitása az idő függvényében

Az előbbi megfigyelésünket erősíti meg ez a grafikon: a 30°-os kontaktszögű gyöngyök rendszere szinte végig nagyobb polidiszperzitású, azaz méreteloszlása polarizáltabb.

A kinetikai elemzésnél megemlítettük, hogy a két rendszerben a hajtóerő (kapilláris vonzás) és a fékező erő (hidrodinamikai ellenállás) aránya jelentősen eltér. Ezen arány kis értékénél (hidrofil gyöngyök esete) nehezen indul be a nagyobb klaszterek kialakulása, viszont ha már kialakult egy nagyobb mag, akkor a klaszter-klaszter aggregáció eltolódik a részecske-klaszter aggregáció irányába. A mobilabb és egymást jobban vonzó hidrofób gyöngyök aggregációjánál több mag alakul ki, a klaszterek növekedése kiegyenlítettebb.

Konklúzióinkat megerősíti a 5. ábrán bemutatott szimulációs eredmény. Két, egymástól csak a kapilláris vonzás nagyságában eltérő rendszernek vizsgáltuk a polidiszperzitását az idő függvényében. Amint az látható, a kisebb hajtóerejű rendszer polidiszperzitása magasabb értékénél tetőzött.



5. ábra: Szimulációs eredmény a polidiszperzitás időfüggésére. A két görbe felvételekor csak a kapilláris erők nagyságát változtattuk

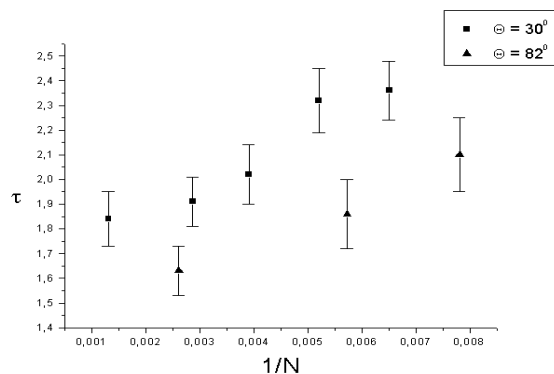
## Mechanizmus

Tapasztalataink szerint a klaszterek méreteloszlása hatványfüggvény szerinti lecsengést mutat. Az általunk vizsgált rendszerek véges mérete miatt a skálázás nyilván csak egy intervallumon lehet igaz, azaz:

$$n_s \propto s^{-\tau} * h\left(\frac{s}{s_c}\right) \quad (5)$$

ahol  $h(x) \approx 1$ , ha  $x \ll 1$ ;  $s_c$  a skálázási tartomány felső határa. Kísérleteinket kiértékelve azt találtuk, hogy 1,5–2,5 dekádnyi tartományon jellemezhető egyetlen exponenssel ( $\tau$ ) a méreteloszlás.

Megvizsgáltuk, vajon időben skálázódik-e a méreteloszlás, de azt tapasztaltuk, hogy  $\tau$  értéke az idő előrehaladtával monoton nő (6. ábra), és ez a tény kizárja a dinamikus skálázás lehetőségét.<sup>3</sup> Össze kívántuk hasonlítani a hidrofil és hidrofób rendszerek méreteloszlását jellemző  $\tau$  értékeket, de – amint azt a kinetikát leíró részben jeleztük – a rendszerek más időskálán mozognak, így az időbeli összehasonlítás helyett célszerűbbnek látszott az azonos klaszterszám ( $N$ ) melletti összevetés. A (1)-es egyenlet szerint a rendszer klaszterszámának reciproka – állandó területű reakciósíkot feltételezve – egyfajta „sajátidőt” mér. A 6. ábrán az exponensek összevetése látható a klaszterszám reciprokának függvényében.



6. ábra: Hidrofób és hidrofil gyöngyök klasztereinek méreteloszlását jellemző exponensek a reciprok klaszterszám függvényében

Látható, hogy a hidrofíli rendszer  $\tau$  értékei azonos „sajátidőnél” mindig szignifikánsan nagyobbak a hidrofób gyöngyök klasztereinek megfelelő exponenseknél, ami teljesen összhangban van a polidiszperzitás fokának eltéréseivel. A (4)-es és az (5)-ös képletek összevetéséből megállapítható, hogy véges rendszereknél, azonos klaszterszámnál nagyobb  $\tau$ -hoz nagyobb polidiszperzitás kell hogy tartozzon.

Smoluchowski differenciálegyenletet-rendszert írt fel a híg oldatokban kialakuló aggregátumok méreteloszlására:

$$\frac{dn_s(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=s} k_{ij} n_i(t) n_j(t) - n_s(t) \sum_{i=1}^{\infty} k_{si} n_i(t) \quad (6)$$

ahol,  $k_{ij}$  az  $i$  és  $j$  méretű klaszterek összekapcsolódásának gyakoriságát megadó konstans (ún. magfüggvény). Megkíséreltük alkalmazni rendszerünkre ezt a leírásmódot, amely egy átlagtér típusú elmélet, és elhanyagolja a többrészeske ütközéseket.

A (6)-os egyenletnek csak  $k_{ij,1} = c$  (konstans),  $k_{ij,2} = i+j$ , (összeg) és  $k_{ij,3} = ij$  (szorzat) magfüggvényekre van analitikus megoldása,<sup>5</sup> és ezek közül csak a két utóbbi maggal leírható aggregációnál találhatunk hatványfüggvény szerint lecsengő méreteloszlást: összeg alakú mag esetén  $\tau=1,5$ ; szorzatmagra  $\tau=2,5$ . A 6. ábra tanúsága szerint a mi rendszereinkben ezen két érték között helyezkednek el a méreteloszlást jellemző exponensek. Általánosan igaz az, hogy

ha  $\frac{k_{ij}}{k_{11}}$  mennyiség indexeinek gyorsabban növekvő függvénye, akkor a klaszterméret-eloszlás me-redekségének abszolút értéke nagyobb, tehát az általunk vizsgált aggregációk magfüggvényei gyorsabban nőnek mint  $i+j$ , de lassabban mint  $ij$ . Így a 6. ábrán bemutatott adatok alapján állíthatjuk, hogy a hidrofíli rendszerben a  $\frac{k_{nagy,nagy}}{k_{kicsi,kicsi}}$  hányados értéke nagyobb, mint a hidrofób

gyöngyök rendszerében. Ez a következtetés harmonikusan illeszkedik a *Polidiszperzitás* fejezet konklúziójához, ahol azt a megállapítást tettük, hogy a hidrofób rendszerben a több nagy mag kezd el növekedni, míg a hidrofíli gyöngyök esetében a nagy klaszter–kis klaszter típusú növekedés jellemző.

A dinamikus skálázást kizáró ok – a  $\tau$  exponens időbeli növekedése – utalhat a magfüggvény időbeli változására is. A 6. ábrán láthatjuk, hogy a hidrofób rendszert jellemző exponensek jóval nagyobb sajátidőnél érik el a hidrofíli rendszer megfelelő  $\tau$  értékeit, amit magyarázhatunk az átrendeződés mértékének eltéréseivel. A hidrofób gyöngyök klaszterei is átrendeződnek, de ez egy jóval lassabb folyamat, ezért tapasztaljuk a hidrofób rendszer méreteloszlását jellemző exponensének fáziskésését.

*A munka az OTKA (T030457) támogatásával készült.*

## Irodalom

- [76] Agod A., Vincze A., Kertész J., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Aggregáció szimulációja két dimenzióban, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Vegyészkonferencia '99, Románia, (1999.)
- [77] A. Vincze, A. Agod, J. Kertész, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Aggregation kinetics in two dimensions: Real experiments and computer simulation, J. Chem. Phys., 2000. (Publikációra elfogadva)
- [78] T. Vicsek, Fractal Growth Phenomena (Second Edition), World Scientific, Singapore (1992.)
- [79] D. Y. C. Chan, J. D. Henry Jr., and L. R. White, J. Colloid Interface Sci. **79**, 410 (1981.)
- [80] M. L. Broide, Experimentel study of aggregation kinetics, MIT thesis, (1988.)

# Intermolekuláris hidrogénkötéseket tartalmazó folyadékok rezgési színeképeinek szimulálása a molekuladinamika és a normálkoordináta analízis kombinációjával

*Billes Ferenc*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, Budapest

**Összefoglalás:** A statisztikus molekuladinamika segítségével nagyszámú, az intermolekuláris kölcsönhatások eredményeként többé-kevésbé deformált, molekulát előállítva szimuláljuk a reális folyadékot. Az izolált molekula kvantumkémiai módszerrel számított optimált geometriai paraméterei, nettó atomi töltései, rezgési erőállandói, irodalmi intermolekuláris potenciálok, valamint a molekulák kezdeti elhelyezkedése ("doboz") a számítás kiindulási adatai. Minden egyes deformált molekulára számítjuk a rezgési frekvenciákat, harmonikus rezgési erőteret, azaz a rezgési erőállandók állandóságát tételezzük fel. Fel-tételezett sávprofillal és a kvantumkémiai módszerrel számított integrált intenzitásokkal szimuláljuk a folyadék infravörös és Raman színeképét.

## 1. Elmélet

A munka célja molekuláris folyadékok rezgési színeképeinek szimulálása.

Az *előkészítési szakaszban kvantumkémiai módszereket* alkalmazunk az izolált molekula néhány tulajdonságának számítására. Ehhez, amennyire ez lehetséges, minél magasabb szintű (elsősorban elektronsűrűség funkcionál) módszereket alkalmazunk, hogy az eredmények minél jobban megközelítsék a kísérleti értékeket. A továbbiakhoz szükséges adatok a következők:

- az egyensúlyi (optimált) geometriai paraméterek,
- a nettó atomi töltések,
- a harmonikus rezgési erőállandók,
- az infravörös és a Raman alapsávok integrált intenzitásai,
- a depolarizációs faktorok.

Az előkészületi szakasz folytatása a *normálkoordináta analízis*. Ennek keretében általában, de nem szükségszerűen a rezgési erőállandókat a kísérleti frekvenciákhoz illesztjük, azaz az erőállandókat skálázzuk. Az eljárások eredménye:

- a rezgési erőállandó mátrix (**F**) belső (kémiai) koordinátákban,
- az inverz kinetikus energia mátrix (**G**) ugyanezekben a koordinátákban.

A tényleges számításokat a *molekuladinamika* statisztikus módszerével hajtjuk végre. Ezt a módszert arra használjuk, hogy nagyszámú kissé deformált molekulát állítsunk elő. Ehhez becsült állandójú intermolekuláris potenciálokat alkalmazunk.

A molekuladinamikai számításokhoz a kívánt számú (általában néhány tíz vagy néhány száz) molekulát egy u.n. *dobozban* helyezünk el. Ebben a molekulákat megfelelően elrendezzük. A további számítások két szakaszban folynak.

Az *első szakaszban a molekulákat mereveknek tekintjük*. Kezdeti sebességet kapnak, és mozognak az intermolekuláris erők hatására. Adott (virtuális) időnként mozgásukat leállítjuk, korrigáljuk a véges lépéshosszak miatt bekövetkező hibát. A korrigált sebességekkel újra indítjuk a rendszert. Figyelve lépésenként a rendszer teljes energiáját a sokadik időlépés után a rendszer egyensúlyi helyzetbe kerül: energiája valamilyen érték körül ingadozik.

A *második szakaszban a molekulákat rugalmasnak tekintjük*. A külső erők hatásával a harmonikus rezgési erőállandókkal jellemzett belső erők tartanak egyensúlyt. Minden egyes

időlépésnél minden egyes dobozbeli molekulára számítjuk a megváltozott **G** mátrixot (ez csak az atomok tömegétől és a geometriai paraméterektől függ). A **GF** szorzat sajátértékeiből rezgési alaphfrekvenciákat számítunk. Ezek és a számított integrált intenzitások valamint a depolarizációs faktorok segítségével, adott sávprofilokat feltételezve számítjuk a rezgési színeképeket: az infravörös, a párhuzamosan és a merőlegesen polarizált Raman színeképeket. Mind az alaphfrekvenciákat, mind a színeképeket folyamatosan összeadjuk. Így *végeredményként* a molekuláris rendszer

- rezgési alaphfrekvenciáinak eloszlását, és
- szimulált rezgési színeképeit kapjuk.

## 2. Számítások

A módszert egy egyszerű példán, a vízen mutatjuk be. A kvantumkémiai számításokat a Gaussian 98 programcsomaggal [1] Becke3P86 DFT funkcionállal és 6-311++G(d,p) bázisfüggvény készlettel hajtottuk végre. A Raman intenzitásokat és a depolarizációs faktort, mivel ezeket a DFT számítások eredményei nem tartalmazzák, HF/6-311++G(d,p) módszerrel számítottuk.

A normálkoordináta analízishez sajátkészítésű programokat alkalmaztunk.

A módosított molekuladinamikai számításokhoz ugyancsak sajátkészítésű programot használtunk. Ez a fentebb leírt elveknek megfelelően készült. Lennard-Jones típusú intermolekuláris potenciálokat alkalmaztunk [2]:

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

amelyhez még a nettó atomi töltésekből számított Coulomb potenciálok adódtak hozzá. A LJ potenciálok állandói [2]:

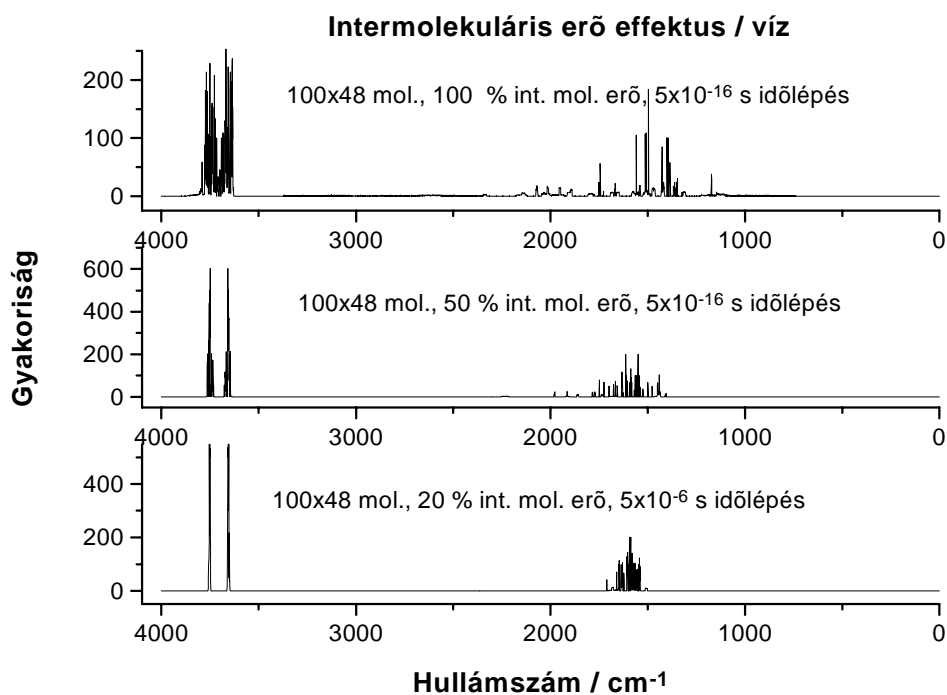
Atompár	$\frac{A}{\text{g A}} \frac{-10}{\text{s}} \frac{-2}{\text{s}}$	$\frac{B}{\text{g A}} \frac{-4}{\text{s}} \frac{-2}{\text{s}}$
H - H	$1,15112 \times 10^7$	$2,33821 \times 10^4$
H - O	$4,13901 \times 10^7$	$7,25339 \times 10^4$
O - O	$1,47772 \times 10^8$	$2,24212 \times 10^5$

## 3. Eredmények

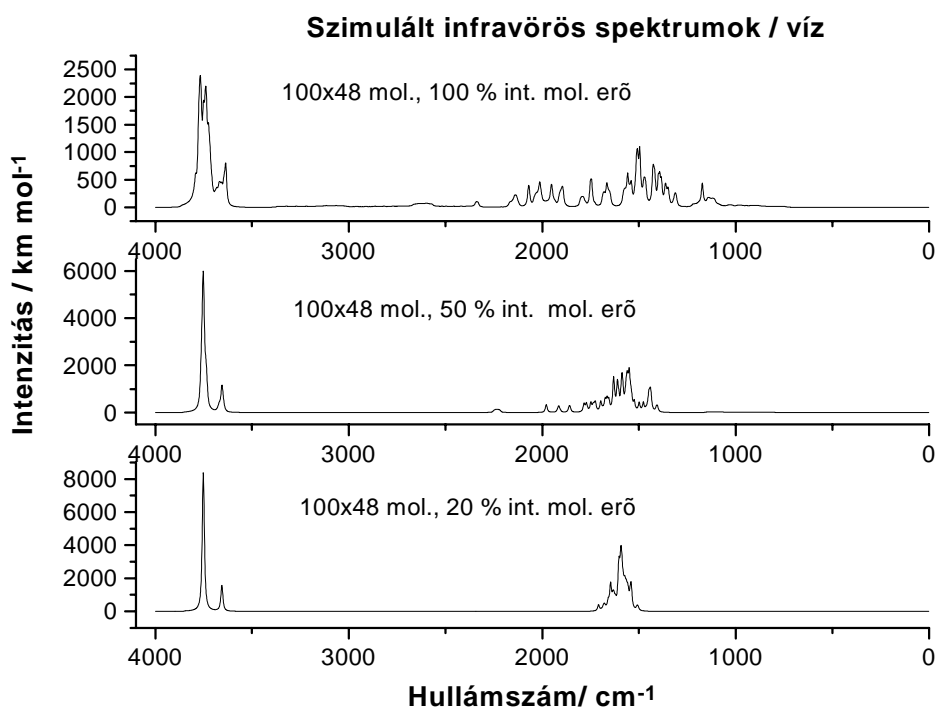
Az alkalmazott doboz 48 víz atomot tartalmazott. 10000 időlépés után a rendszer biztosan egyensúlyba került. A második szakaszban 100 időlépést alkalmaztunk. Az egyes időlépések hossza  $5 \times 10^{-16}$  s volt. Ily módon 4800 különféle módon deformált molekula adataiból készültek a frekvencia-eloszlások és a szimulált vízspektrumok. Az 1. ábra a frekvencia-eloszlásokat, a 2. ábra a víz szimulált infravörös spektrumait mutatja be.

## Irodalom

- [81] Gaussian 98, Revision A.3, M. J. Frisch, G. W. et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.  
 [82] Allen, M.P.; Tildesley, D.J., Computer Simulation of Organic Liquids; Clarendon Press, Oxford, 1986.



1. ábra



2. ábra

## Metil és klór szubsztituensek hatása a pirazin rezgési spektroszkópiájára

*Endrédi Henrietta, Billes Ferenc*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai Kémia Tanszék

**Összefoglalás:** munkánk célja az volt, hogy egységes képet alakítsunk ki a metil és klór pirazinok rezgési spektroszkópiájáról, valamint összehasonlítsuk a metil és klór csoportok szubsztituens és árnyékoló hatását. A kutatás keretében a vizsgált vegyületek infravörös, Raman és olvadék Raman spektrumainak felvétele mellett magasszintű kvantumkémiai vizsgálatokat is végeztünk.

### 1. Bevezetés

A téma fontosságát és időszerűségét igazolja, hogy:

- A vizsgált molekulák számos biológiai létfontosságú anyag építőelemei, melyek felismeréséhez és állapotváltozásainak kimutatásához azok spektroszkópiai tulajdonságainak minél teljesebb ismeretére van szükség.
- A rezgési spektrumok predikciójának illetve teljes asszignációjának megbízható elméleti módszerei az utóbbi években váltak elérhetővé a kvantumkémiai *ab initio* és DFT (sűrűség funkcionál) módszerekkel végzett, jóminőségű harmonikus rezgési erőterek számítása révén.

### 2. Kísérleti rész

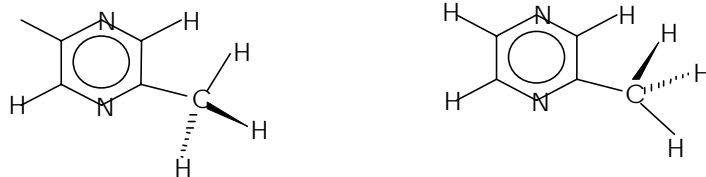
A munka során a rezgési spektroszkópia korszerű kísérleti módszereit alkalmaztuk, a méréseket FT-IR és FT-Raman berendezéseken végeztük. Az infravörös színeképeket Nicolet Magna 750, Raman spektrumokat Nikolet FT-Raman 950 típusú spektrométeren mértük. Infravörös színeképeket mind szilárd, mind folyadék, mind gőz halmazállapotú mintákról készítettünk. A színeképek jobb értelmezésének elősegítésére a normál Raman felvételek mellett polarizált (merőleges és párhuzamos) Raman spektrumokat is mértünk.

### 3. Kvantumkémiai számítások

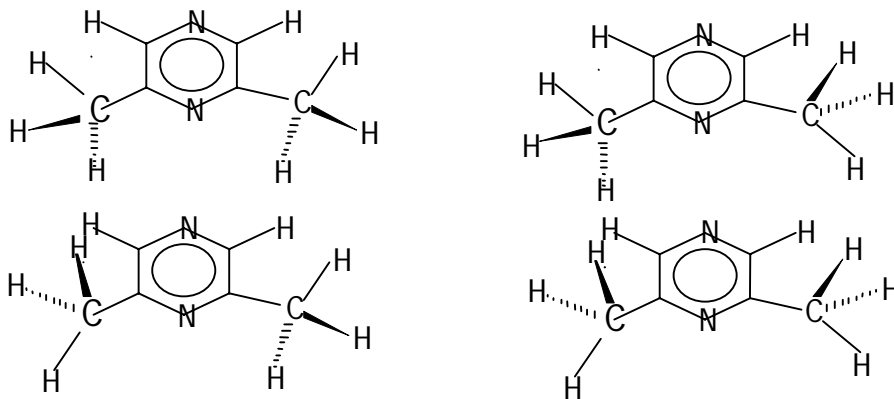
A mért spektrumokat a napjainkban legsikeresebbnek tartott DFT [1] számításokból származó szelektív skálázással korrigált erőter felhasználásával, normálkoordináta számítások segítségével analizáltuk. A számításokat [2,3] az elméletnek viszonylag magas szintjén (DFT/B3P86) jóminőségű bázisfüggvény készlettel (6-311G\*\*) végeztük. Az így kapott erőterek az egyes molekulákra optimált skálafaktorokkal való módosítás után a mért értékekhez igen közeli rezgési frekvenciákat eredményeztek, mind az alapmolekula, mind a szubsztituált származékok esetén, ily módon megbízható asszignációhoz vezettek (általában jóval 1% alatti az átlagos eltérés)

Számításaink eredménye az optimált geometria, a rezgési erőter, a számított frekvenciákhoz tartozó rezgési kép, a megfelelő rezgési mód szimmetria speciese, valamint az infravörös intenzitások. A kapott infravörös intenzitások felhasználásával szimulált spektrumok készíthetők. A kvantumkémiai számításokat elvégeztük a vizsgált vegyületek összes konformerjére.

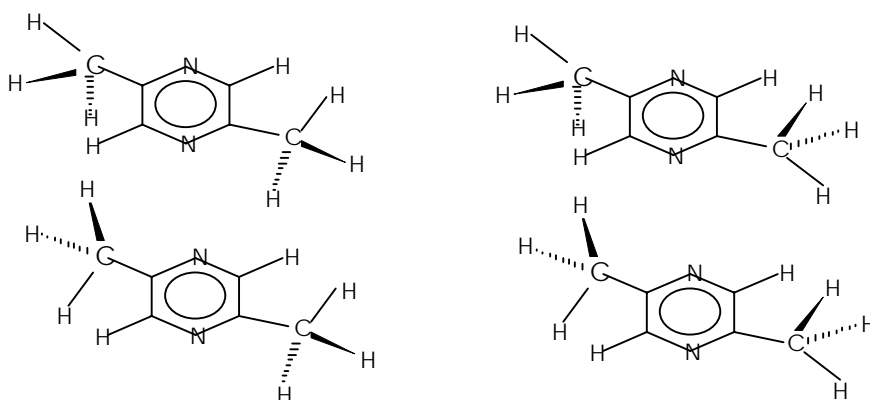




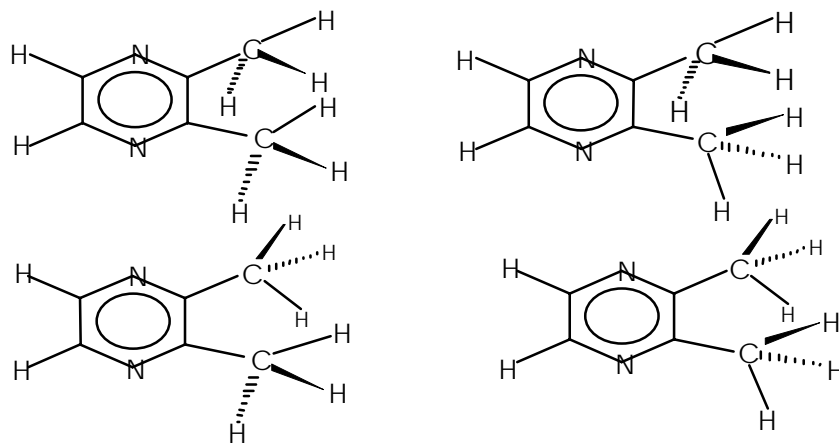
1. ábra: A metil-pirazin konformerjei



2. ábra: A 2,6-dimetil-pirazin konformerjei



3. ábra: A 2,5-dimetil-pirazin konformerjei

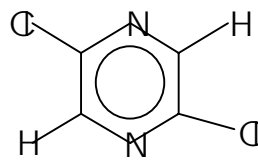
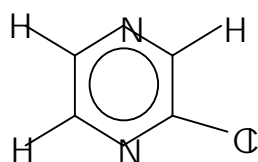


4. ábra: A 2,3-dimetil-pirazin konformerjei

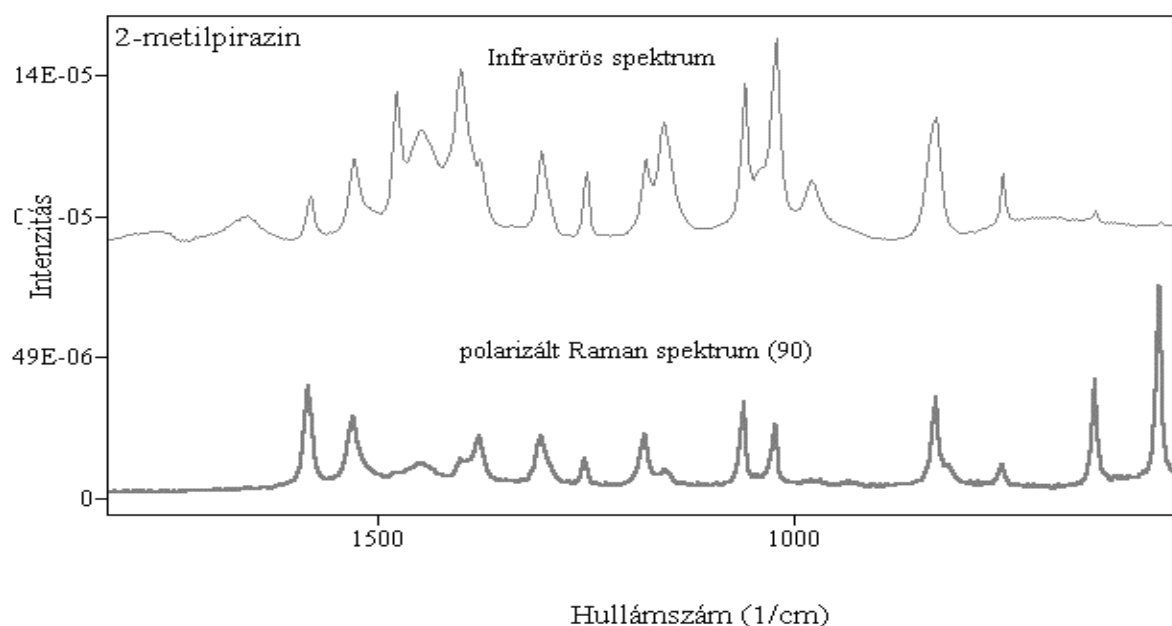
**1. táblázat.** A 2-klórpirazin mért és számított frekvenciái

Infravörös		Raman			Számítás	
gőz	folyadék	normál	polarizált merőleges	polarizált párhuzamos	B3P86/6- 311G**	PED
3084	3083	3447	3087	3087	3090	vCH 54%
		3150			3085	vCH 85%
3072	3070	3131	3061	3060	3071	vCH 58%
	1561	1562	1563	1563	1565	vrg 73%,
1532		1537			1542	vrg 88%
1455	1442	1458			1445	$\beta$ CH 60 %, vrg 36%
1380	1377	1382			1378	$\beta$ CH 58%, vrg 39%
1280	1287	1288		1289	1278	$\beta$ CH 78%, vrg 27%
1203		1256		1255	1219	vrg 98%
1179		1165	1166	1166	1165	$\beta$ CH 38%, vrg 50%
		1124	1136	1136	1127	vCH 47%, $\beta$ CH 16%
		1034		1054	1045	vrg 74%
		1030	1012	1012	1006	$\beta$ rg 65%
		960	959		969	$\gamma$ CH 98%
					936	$\gamma$ CH 99%
		817			846	$\gamma$ CH 93%
	762	762	744	764	765	$\beta$ rg 68%
	743	744		744	749	$\gamma$ rg 99%
	618	618	620	620	615	$\beta$ rg 84%
	477		479	479	482	$\gamma$ CCl 53%, $\gamma$ rg 46%
435	434	428	429	429	422	vCCl 69%
410	413				409	$\gamma$ rg 99%
		309	309	309	304	$\beta$ CCl 88%
		186	188	188	163	$\gamma$ rg 73%, $\gamma$ CCl 28%

Mért és számított frekvenciák közti eltérés: 0.44%



5.ábra: A 2-klór-pirazin és a 2,6-diklór-pirazin szerkezeti képlete



6. ábra: A 2-klór-pirazin rezgési színeképei

Az 1-4. ábra a metil-pirazinok konformerjeit mutatja be, az 5. ábrán a klór-pirazinok szerkezete látható, a 6. ábra a metil-pirazin színeképeit tartalmazza. Az 1. táblázat a 2-klór-pirazin rezgési módjainak mért és számított frekvenciáit és jellegét adja.

## 5. Eredmények

A pirazin, a 2-metil-pirazin, a 2,5-dimetil-pirazin, a 2,6-dimetil-pirazin, a 2,3-dimetil-pirazin, a 2-klór-pirazin és a 2,6-diklór-pirazin rezgési színeképeinek segítségével vizsgáltuk a metil csoportok + induktív effektusát valamint a klór szubsztituensek – induktív hatása okozta frekvencia eltolódást az alapvegyülethez képest. A metil csoportok, térbeli elrendeződésüknek megfelelően, különböző mértékű árnyékoló hatást fejtenek ki a gyűrűben levő nitrogén atomokra.

## Irodalom

- [83] I. Veszprémi Tamás: Elméleti Kémia, Műegyetemi kiadó, Budapest, 1996.
- [84] M. J. Frisch, Ae. Frisch, J. B. Foresman: Gaussian 94 User's Reference, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1995.
- [85] M. J. Frisch, G. W. Trucks, et al.: Gaussian 94, Revision B.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1995.
- [86] F. Billes, H. Mikosch, S. Holly: J. Mol. Structure (THEOCHEM), 423, 225-234, 1998.

## Germánium-szulfid és germánium-szelenid üvegek szerkezeti egységei összehasonlító vizsgálata

*Fejes István, Dr. Billes Ferenc*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék

### Összefoglalás.

Ebben a munkában vizsgálatnak vetettük alá a germánium-szulfid és a germánium-szelenid különböző szerkezeti egységeit, összehasonlítva szerkezetüket és rezgési szinképeiket.

### 1. Bevezetés

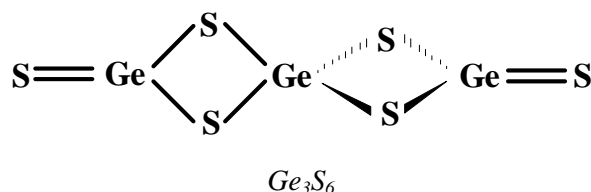
Eddigi munkáink során különböző kalkogenid üvegek szerkezetének vizsgálatát tűztük ki célul. A kalkogenid üvegek egyik legszélesebb felhasználási területe a lézer- és száloptika. Talán ez mostanság az egyik legrohamosabban fejlődő és terjedő iparág. Az általa felhasznált anyagok szerkezetéről és egyéb tulajdonságairól szóló információk igen fontosak lehetnek. A germánium-szulfid és a germánium-szelenid is a kalkogenid üvegek közé tartozik, ezért tartottuk fontosnak, hogy részletes vizsgálatnak vessük alá ezeket az anyagokat, információt nyerve a szerkezetükről, rezgési szinképeikről és egyéb fizikai tulajdonságaikról.

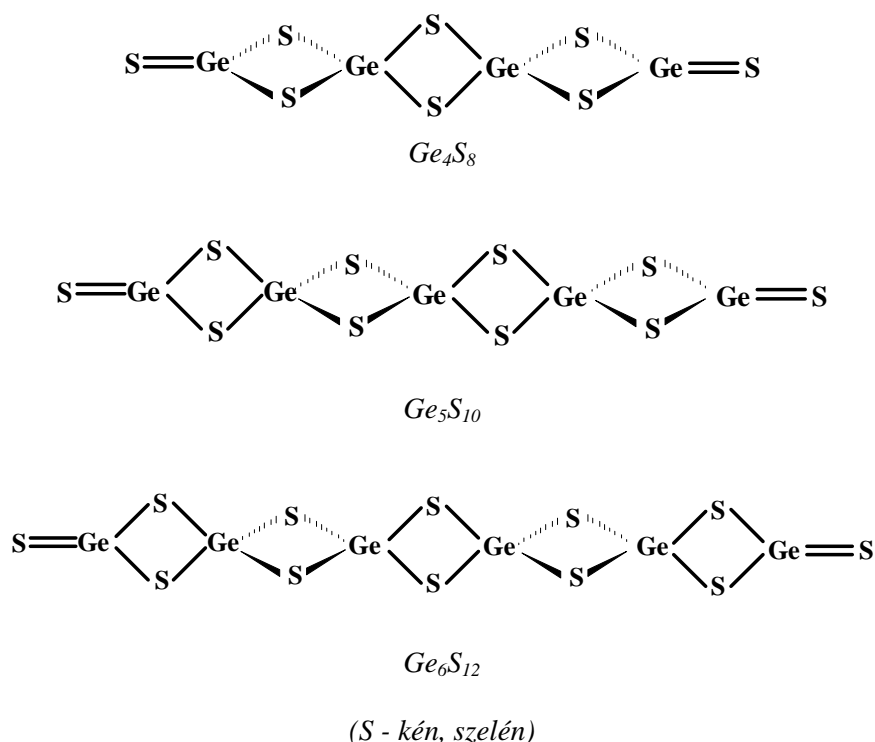
### 2. Számítások

Előző munkáinkban szintén kalkogenid üvegekkel, konkrétan arzén-szulfid, arzén-szelenid, és arzén-szulfid-szelenid üvegek szerkezetének vizsgálatával foglalkoztunk. Ez jó alapot nyújtott arra, hogy gyakorlatot és tapasztalatot nyerjünk a további kutatásokhoz. Az irodalomból jól ismert, hogy a kalkogenid üvegekben jelen van egy úgynevezett *középtávú rendezettség*, kb. 20 Å nagyságrendig. Ez annak köszönhető, ezek az anyagok kisebb szerkezeti egységekből, ún. „*klaszterekből*” állnak, amelyek egymáshoz különböző orientációval kapcsolódnak. Így az általunk vizsgált anyagok köztes helyet foglalnak el a szabályos kristályszerkezettel rendelkező és az amorf anyagok között.

Az irodalomból rendelkezésünkre álló adatokból meg tudtuk állapítani az ezen anyagokra jellemző, és a rövidtávú rendezettséget biztosító szerkezeti elemeket. Míg az arzén kalkogenidek esetében ez az  $\text{AsX}_3$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) piramis volt, a germánium-szulfid és a germánium-szelenid esetében a  $\text{GeX}_4$  tetraéder. Ezek a tetraéderek egymáshoz az élükön keresztül kapcsolódnak, így alakítva ki a kalkogenid üvegekre jellemző láncszerkezetet.

Mi a következő szerkezeti egységeket vetettük vizsgálat alá:  $\text{Ge}_3\text{X}_6$ ,  $\text{Ge}_4\text{X}_8$ ,  $\text{Ge}_5\text{X}_{10}$ ,  $\text{Ge}_6\text{X}_{12}$ . Ezek szerkezete a következő:





1. ábra: A germánium-szulfid és a germánium-szelenid klaszterek szerkezete

A vizsgált klaszterek geometria paramétereit és rezgési spektrumát kvantumkémiai módszerekkel számoltuk, és a kapott adatokat két, az előzőekben már jól bevált módszerrel dolgoztuk fel. A kvantumkémiai számításokat Gaussian 98 programcsomaggal, Hartree-Fock módszerrel, LANL2DZ bázisszettel végeztük. Ez a bázisszet a mi estünkben igen szerencsés választás volt, mivel a segítségével számolt frekvenciák igen jó egyezést mutatnak a kísérleti-ekkel, ami azért is meglepő, mert tudjuk milyen közelítéseket és elhanyagolásokat alkalmaznak a kvantumkémiai számítások.

A számított eredmények értékelését a következő módszerekkel oldottuk meg:

- A számított IR és Raman intenzitás segítségével szimuláltuk a spektrumokat, bár az intenzitásszámítás a kvantumkémiai viszonylag gyenge lábakon áll. Ez viszont önmagában nem adott elegendő információt az egyes rezgési módok azonosítására, ezért:
- Normálkoordináta-analízist végeztünk minden egyes szerkezetre.

Az eredményeket értékelve a következőket kaptuk:

Mint ahogy az várható volt, a germánium-szelenidben a kötéstávolságok 0.2 Å-mel nagyobbak, mint a germánium-szulfidban. Viszont a két üveg azonos méretű klasztereinek a szerkezete szinte teljesen azonos, mert a kötésszögek és a torziósszögek alig térnek el egymástól a megfelelő germánium-szulfid és germánium-szelenid klaszterekben.

Összehasonlítva a rezgési spektrumokat észrevehető, hogy a különböző rezgési módok frekvenciái a germánium-szelenid esetében az alsóbb régiókba tolódnak a germánium-szulfidhoz képest. Például a legmagasabb frekvencia - amely a láncot lezáró kötéshez tartozik - a germánium-szulfid klasztereiben kb.  $530\text{ cm}^{-1}$  környékén van, míg ugyanez a germánium-szelenid klasztereiben  $400\text{ cm}^{-1}$ .

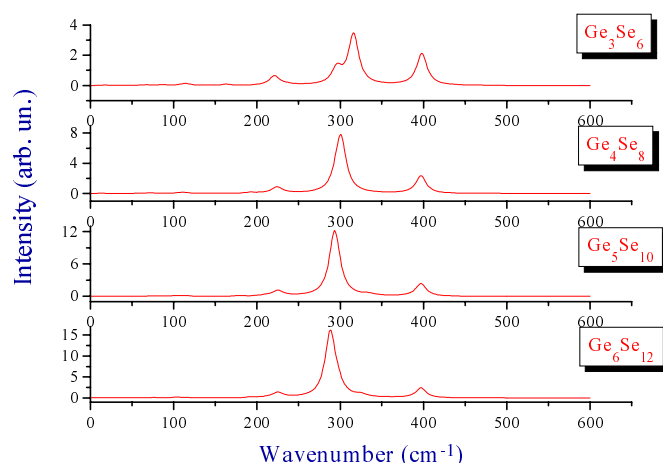
A normálkoordináta-analízis eredményeit összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a különböző rezgési módok kombinációja a germánium-szulfid esetében sokkal nagyobb, mint

a germánium-szelenidben, vagyis a germánium-szulfid rezgési módjai sokkal úgynevezett „tisztábbak”.

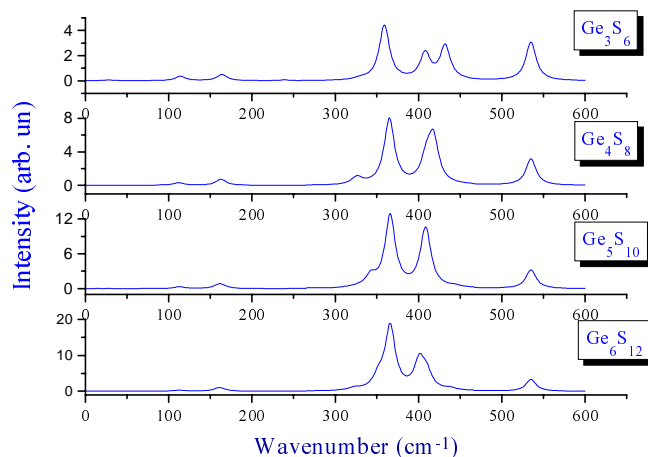
Különböző viselkedést mutatnak az egyes rezgési módok a két üvegben. Például a legerősebb IR sáv frekvenciája, amely sáv egyébiránt az egyik nyújtási koordinátához tartozik, a klaszterméret növekedésével a germánium-szelenidben csökken, még a germánium-szulfidban épp fordítva, vagyis növekszik (2-3 Ábra).

## Irodalom

- [87] F. Billes, V. Mitsa, I. Fejes, N. Mateleshko, I. Fejsa, J. Mol. Structure 1999, 513, 109  
 [88] O. Matsuda, K. Inoue, K. Murase, Solid State Com. 1990, 75, 303-308  
 [89] L. Cervinka, J. Bergerova, J. Non-Cryst. Sol. 1992, 150, 132-135  
 [90] Z. V. Popovic, Physics Letters 1982, 94A, 242  
 [91] J. Heo, J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Sol. 1989, 113, 1-13  
 [92] Gaussian 94, Revision B.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.



2. ábra: A germánium-szelenid klaszterek szimulált IR spektrumai



3. ábra: A germánium-szulfid klaszterek szimulált IR spektrumai

## A retinsav fotoizomerizációjának vizsgálata és a folyamat gyökös jellegének igazolása

*Szabadai Zoltán*

Temesvári Gyógyszerészeti Egyetem

A retinsav (RS) az A-vitamin (transz-retinol) oxidációs terméke és számos kozmetikai készítmény fontos alkotórésze. A felhasználók gyakran jelezték azt, hogy a retinsav tartalmú kenőcsök használata esetén a bőr fokozottan fényérzékennyé válik. Ez a jelenség helyi irritáció, kivörösödés, kiemelt érzékenység formájában jut kifejezésre. A jelenséget leginkább biokémiai vm. fiziológiai oldalról közelítve próbálták magyarázni. Jelen dolgozat azon álláspont-ra kíván érveket találni, miszerint a bőr fokozott fényérzékenységét olyan szabadgyök terméshető köztermékek okozzák, amelyek a retinsavnak (totál-transz izomér) izoretinsavvá (13-cisz-izomér) történő fotokonverziója során keletkeznek.

Az említett fényérzékenységet csökkentendő, a gyártó cégek gyakran védőanyagokat adagolnak a kozmetikai termékekbe. A gyakorlat azt igazolta, hogy ezen védőanyagok rendszerint gyökfogó tulajdonsággal bírnak, amelyek a reakcióképes szabadgyökökkel stabilabb gyököket képeznek, a kettőgyök jellegű (tehát triplet állapotú) molekulákkal pedig stabil, szinglet-állapotú termékeket adnak. Kézenfekvőnek látszott az a hipotézis, hogy a retinsav a fény (főleg ultraibolya) hatására reaktív, kettőgyök jellegű, közterméken át fotokémiai folyamatban vesz részt, ez a köztermék okozza az említett fényérzékenységet, a gyökfogó védőadalek hatása pedig annak tulajdonítható, hogy a reaktív triplett-állapotú köztermékeket stabilizálja.

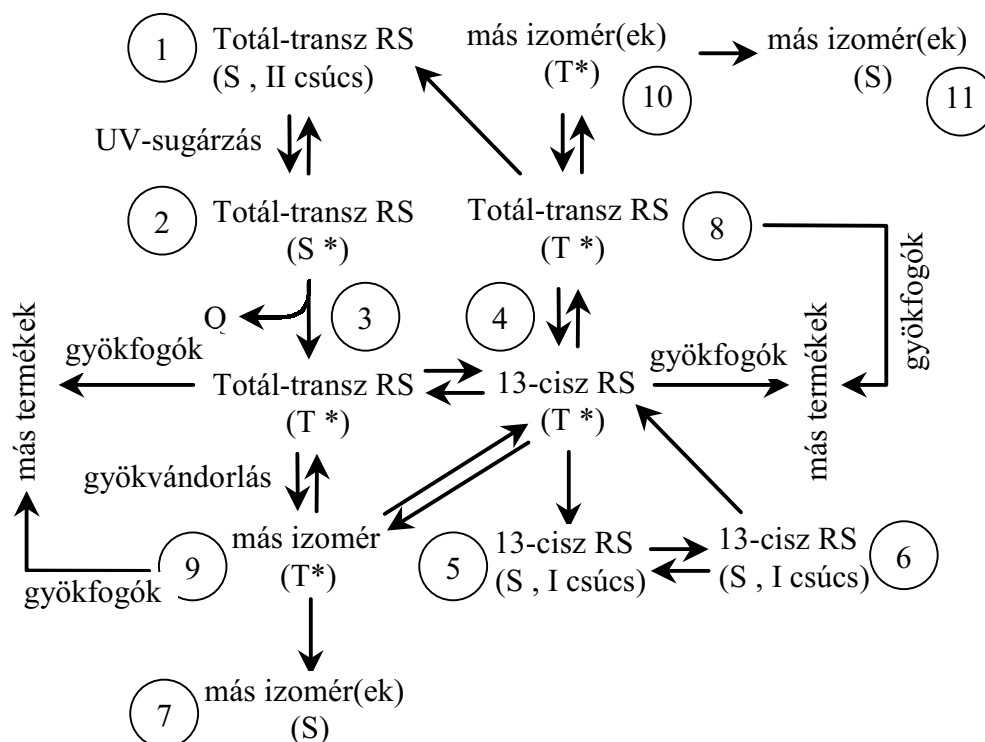
Fenti hipotézis igazolására kontrollált körülmények között végeztünk összehasonlító fotokémiai vizsgálatokat.

Vizsgálatainkat három irányban végeztük. Minden mérésorozatban ultraibolya lámpát (emisszió 300 - 400 nm tartományban) használtunk, ügyelve arra, hogy a besugárzás azonos geometriai feltételek mellett és azonos hőmérsékleten történjen. A totál-transz RS dimetilszulfidos oldatban került besugárzásra. A sugárhatságnak kitett oldatból minden 5 perces sugáradag után próbát vettünk és a folyamat kinetikáját HPLC-analízissel követtük. A totál-transz RS csúcsa monoton csökkenést mutatott, mialatt egy másik csúcs, amelyről kimutattuk, hogy a 13-cisz RS-nak tulajdonítható, monoton módon növekedett. Ha a totál-transz-RS helyett 13-cisz-RS-t (izo-retinsav) sugáruunk azonos körülmények között, akkor az izoretinsav csúcsa mutat monoton csökkenést, ezzel szemben a totál-transz RS csúcsa növekszik. Az eredmények szerint a két izomér egyensúlyra vezető folyamat során alakul át egymásba. Azon tény, hogy az átalakulás (tehát az egyensúlyi összetétel beállása) fény jelenlétében történik, igazolni látszik azt a nézetet, hogy a köztermék a molekula egy gerjesztett állapota. Mindkét esetben a kiinduló anyagra nézve elsőfokú kinetikai viselkedést észleltünk. A reverzibilis fotoizomerizáció mellett más folyama(ok) is lehetséges(ek), amelyek eredményként általunk nem azonosított termék(ek) is létrejön(nek). A gerjesztett köztermék jellegének tisztázása céljából a totál-transz RS fotoizomerizációját különböző gyökfogó- és antioxidáns jellegű adalekanyagok jelenlétében is elvégeztük. A fotoizomerizáció sebessége mindkét irányban egyértelműen csökkent ezen gyökfogók jelenlétében. A kísérleti eredményeket kvantumkémiai számításokkal (AM1, PM3) is egybevetettük. Ezek világosan igazolták azt, hogy a szinglett jellegű alapállapothoz energetikailag legközelebb álló gerjesztett állapot triplett jellegű. Elképzelhető tehát az, hogy a gerjesztett molekula a szinglett állapotból "megreked" az energetikailag alatta lévő triplett állapotban és mivel a triplett-szinglett átmenet elméletileg tiltott, a triplett-állapot élettartama elég hosszú legyen ahhoz, hogy  $\pi$ -elektronok átrendezése révén izomerizáció történjen. A szakirodalomban megfogalmazott hipotézist, miszerint a bőr érzékenységét a ke-

letkezett 13-cisz RS okozná, nem találjuk elfogadhatónak, mivel az adalékanyagok bőrvédő hatása és gyökfogó tulajdonságuk együttjárnak.

A kromatogramokban két csúcsot kísértünk figyelemmel (továbbiakban a retenciós idők növekvő sorrendjében I-es és II-es csúcs). A csúcsok által határolt területet a megfelelő komponens mennyiségi mutatójaként kezeltük.

A kísérleti eredmények indokolni látszanak az alábbi reakcióhálózatot.



A totál-transz RS (1) molekulák UV-besugárzás (300 - 400 nm) hatására az első gerjesztett szinglett állapotba ( $S^*$ ) jutnak (2), majd innen egy részük spontán emisszióval visszatér az alapállapotba, más részük viszont nemsugárzó átmenet révén az energetikailag alacsonyabban fekvő, és viszonylag hosszú élettartamú, gerjesztett tripllett ( $T^*$ ) állapotba kerülnek (3). A tripllett állapot élettartama elég hosszú ahhoz, hogy mint reakcióképes molekula különböző folyamatok elidítője legyen. Az egyik lehetséges folyamat a tripllett-állapotú molekula  $\sigma$  kötése körüli átfordulás (3 - 4 folyamat), miáltal kialakul a 13-cisz izomér váza (4), természetesen ez is tripllett állapotban. Ez a tripllett állapot, ha viszonylag lassú folyamat során is, alapállapotba jut (akár sugárzó, akár nemsugárzó folyamat révén, erre eddigi eredményeink nem adnak választ) és megjelenik a 13-cisz RS végtermék (5) (a kromatogramok I-es csúcsa). Ez az útvonal lehetséges magyarázatot szolgáltat arra az észrevételre, hogy a fokozatos besugárzás eredményeképpen a kromatogramok II-es csúcsa csökken, a 13-cisz izomérhez rendelt I-es csúcs viszont nő.

Vizsgálataink második fázisában a fordított folyamatot követtük: 13-cisz RS dimetilszulfidos oldatát vetettük alá UV-besugárzásnak az előbbiekkal azonos munkakörülmények között. A fenti modell alapján várható az I-es csúcs fokozatos csökkenése és a II-es csúcs növekedése. Ezt az elvárást a kísérletek igazolták. Ezek szerint megvalósítható a fordított folyamat is az (5) - (6) - (4) - (8) - (1) útvonalon. A (totál-transz RS) - (13-cisz RS) átalakulás tehát egyensúlyra vezető folyamat, de mind az egyik, mind pedig a fordított irányban végrehajtott átalakulás során képződnek más izomerek is. Ezt bizonyítja a kromatogrammban megjelenő harmadik (gyenge) csúcs, de az a tény is, hogy mind a (totál-transz RS) - (13-cisz RS), mind pedig a (13-cisz RS) - (totál-transz) átalakulás során a végtermék mennyisége a vártnál keve-



sebb. A kromatogrammban megjelenő extra-csúcsot jelen kísérletsorozat keretén belül nem azonosítottuk. Az extra-izomérek megjelenését a (totál-transz RS) - (13-cisz RS) folyamatban az (1) - (2) - (3) - (9) - (7) vagy az (1) - (2) - (3) - (4) - (9) - (7) útvonal szerint, a (13-cisz RS) - (totál-transz) folyamatban pedig az (5) - (6) - (4) - (8) - (10) útvonal szerint magyarázhatjuk. Ezen extra izomér(ek) képződésének magyarázata érdekében természetesen fel kell tételeznünk annak lehetőségét, hogy a triplett állapotban a két párosítatlan elektron elvándorolhat képződési helyéről a konjugált  $\pi$ -elektronok átrendezése révén. Ezt a feltevést kvantumkémiailag számításaink is alátámasztották.

A kísérletsorozat harmadik fázisában a két irányban megvalósított folyamatok sebességét gyökfogókkal próbáltuk módítani. Gyökfogóként 1,4-benzochinont, 5-metil-benzotriazol és  $\alpha$ -tokoferolt használtunk. Ezek várhatóan a triplett állapotban lévő köztitermékeket más stabilabb terméké alakítják és ezáltal csökkentik az egyes folyamatok végtermékeinek képződési sebességét, anélkül, hogy a kiinduló anyag fogyási sebességét számottevően módosítanák. Ez a kép összhangban áll a kísérleti eredményekkel. A vizsgált gyökfogók közül leghatékonyabbnak az 5-metil-benzotriazol bizonyult. A gyökfogók okozta sebességcsökkenés arányos a gyökfogók kezdeti (analitikai) koncentrációjával.

Összegezve a kísérleti eredményeket megállapítható, hogy a totál-transz RS és a 13-cisz RS egyensúlyra vezető folyamat során alakul át egymásba fotokémiai körülmények között. Az átalakulások során más izomérek is képződhetnek. A gyökfogók sebességmódosító hatása bizonyítja a triplett jellegű köztitermék jelenlétét, sőt azt is, hogy ennek további átalakulása a sebességmeghatározó lépés. Az a tény, hogy a gyakorlatban használt, bőrzérékenységet kivédő, adalékanyagok gyökfogó tulajdonságot mutatnak, igazolni látszik azt a hipotézist, hogy a bőr fényérzékenységet a triplett-jellegű köztitermékek okozzák.

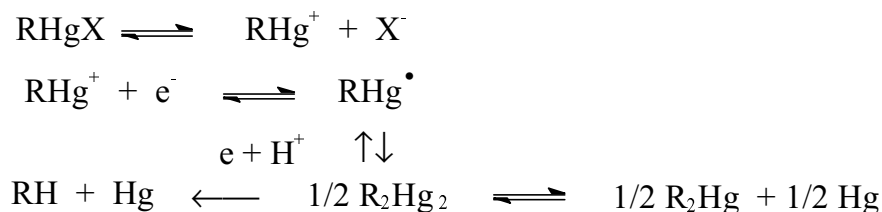
## Szerkezet-tulajdonság összefüggések a szerves higanyvegyületek elektrokémiájában

*Tőkés Béla*

Marosvásárhelyi Orvostudományi és Gyógyszerészeti Egyetem  
Fizikai Kémia Tanszék

A szerves higanyvegyületek mind elméleti, mind gyakorlati szempontból érdekesek, egyrészt a C-Hg kötés különleges viselkedése [1], másrészt polimerizációs, alchilezési, arilezési reakciókban betöltött szerepük, illetve figyelemre méltó antimikrobális hatásuk miatt [1,2]. Sokéves kutatómunkánk eredményei [3-6], valamint az irodalmi adatok [7] egyértelműen bizonyítják, hogy a C-Hg kötés elektrokémiai szempontból aktív, ami lehetővé teszi, hogy alkalmasan megválasztott módszerrel (polarográfiásan, potenciometrikan, kronopotenciometrikan stb.) ezeket a vegyületeket mind szerkezeti, mind pedig reakciókinetikai, mechanizmus-, illetve analitikai szempontból eredményesen tanulmányozni lehessen. Elektrokémiai inaktív szerves vegyületek (pl. fenolok) analízise is megoldható, ha előzőleg - egyszerű eljárással [3,5] - higanyorganikus származékokká alakítjuk őket. Megemlítjük, hogy ezek a származékok közbeeső termékeként a Rupp-féle módszernél is megjelennek [8], de az elektrokémiai (polarográfiás) módszer előnye, hogy kevesebb munkaszakaszt - s tehát hibaforrást - tartalmaz, kivitelezése egyszerűbb és a mikro módszernek megfelelő mennyiségekkel dolgozik.

A higanyorganikus vegyületek elektroredukciója a következő általános átalakulássorozattal írható le:



Polarográfiás megoldásban az elektroncserét két lépcső tükrözi. Az R gyök természete meghatározó: a féllépcsőpotenciál annál kevésbé negatív, minél kisebb a megfelelő szénhidrogén  $\text{pK}_a$  -ja, függvénye továbbá az elektroneltolódási és sztérikus hatásoknak. A vizsgált, szerkezetileg lényegesen eltérő vegyületcsoportok fő képviselői az adott mérési körülmények között az alábbi féllépcsőpotenciálokkal jellemezhetők (TKE -hoz viszonyítva):



(II)

-0.370 V

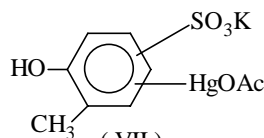
-0.675 V



(V)

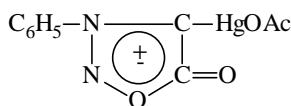
-0.880 V

-1,180 V



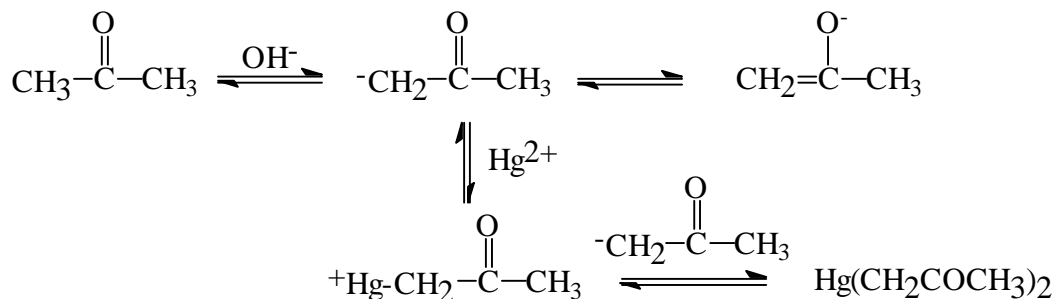
(VII)

-0,910 V



(VIII)

-0,920 V



## Irodalom

- [93] Kuzmin L.G., Bokii N.G., Struchkov I.U. - Strukturnaya khimiya organicheskikh soedinenii rtuti i eyo analogov, Uspekhi Khim., 1975, 44:134-155.
- [94] Knoll I. - Gyógyszertan, 2. k., Medicina Könyvkiadó, Budapest, 1983, p. 749.
- [95] Albert L., Tőkés B., Czégeni J., Domokos L. - Contribuții la studiul derivaților sidnonici. I. Cercetări privind sinteza, polarografia și acțiunea antimicrobiană a acetatului de 3-fenil-4-mercur-sidnonă. Revista Medicală 1978, 24:171-175.
- [96] Tőkés B., Fülöp L. - Studies on Electrochemical Behaviour of Thiomersal. Revista Medicală 1980, 26:121-125.
- [97] Tőkés B., Fülöp L., Kocsis R.M. - A guajaktól és a káliumguajakolszulfát polarográfiás minőségi és mennyiségi vizsgálata. Revista Medicală 1981, 27:27-31.
- [98] Tőkés B., Suciu G., Fülöp L. - Polarografia legăturii carbon-mercur. Al III-lea Congres Național de Chimie, București, 1988, Vol.II, p. 623-624.
- [99] Mairanovskii S.G. - Polyarografiya elementorganicheskikh soedinenii - proizvodnykh neperekhodnykh elementov. Uspekhi Khim. 1976, 45: 604-639.
- [100] Morait GH. - Controlul analitic cantitativ al medicamentului. Ed. Medicală, București, 1977 p. 508.

### 1. táblázat

$y = bx + a$  korrelációs egyenlet paraméterei, ahol  $y = i_h$  (határáram, beosztás)  
és  $x = C$  (a depolarizátor koncentrációja, mM)

Depolarizátor	$b \pm s_b$	$a \pm s_a$	n	r	$s_0$
I	1,746±0,031	-0,0050±0,0095	6	0,9993	0,012
VI	2,96±0,23	-0,74±0,17	5	0,991	0,16
VII	1,960±0,033	0,156±0,149	6	0,99994	0,22
VIII	1,487±0,056	1,25±0,26	9	0,995	0,42

n - a mérések száma; r - korrelációs együttható;  $s_0$  - standard deviáció

### 2. táblázat

$y = bx + a$  korrelációs egyenlet paraméterei, ahol  $y = \lg i_h$  és  $x = \lg h_{Hg}$  (a higanyoszlop magassága, cm)

Depolarizátor	$b \pm s_b$	$a \pm s_a$	n	r	$s_0$
I	0,6631±0,0014	-0,6444±0,0024	6	0,9990	0,005
VI	0,579±0,033	0,682±0,058	7	0,992	0,014
VII	0,810±0,026	-0,253±0,046	7	0,997	0,011
VIII	0,340±0,012	0,210±0,021	8	0,997	0,007

### 3. táblázat

$y = bx + a$  korrelációs egyenlet paraméterei, ahol  $y = \lg i_h$  és  $x = 1/T$  (T - abszolút hőmérséklet, K)

Depolarizátor	$(b \pm s_b)10^{-3}$	$a \pm s_a$	n	r	$s_0$
I <sub>1</sub>	-3,53±0,27	1,251±0,088	6	-0,988	0,060
I <sub>2</sub>	0,65±0,12	-0,71±0,41	6	0,993	0,028
VIII	-0,690±0,048	3,24±0,06	7	-0,988	0,014

## Kolloid részecskéket stabilizáló vízfilm vastagságának kísérleti meghatározása filmmérleggel

*Tolnai Gyula<sup>1</sup>, Kabainé Faix Márta<sup>1</sup>, Kovács L. Attila<sup>2</sup>,  
Lucz Péter<sup>1</sup>, Hórvölgyi Zoltán<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, Budapest

<sup>2</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Állatszervezetan Tanszék, Budapest

### Bevezetés

A kolloid részecskék kölcsönhatásának tanulmányozása mindig az érdeklődés középpontjában állt. Újabban az erőmérő készülékkel (SFA), valamint AFM-mel nyílt lehetőség a DLVO-energiák mellett fellépő strukturális kölcsönhatási (hidratációs taszító és hidrofób vonzó) energiák meghatározására [1]. Ezek a módszerek csak leegyszerűsített modellrendszerekben adnak információt két érintkező felület kölcsönhatásáról.

Korábban beszámoltak kolloid részecskék kölcsönhatásainak filmmérleggel való tanulmányozásáról is [2]. E módszer nagy előnye az, hogy a folyadék-gáz határfelületen levő (részlegesen nedvesedő) részecskék kölcsönhatásából származó oldalnyomás ( $\Pi$ ) vs. terület ( $A$ ) izoterma integrálásával az összes részecske hatását figyelembe véve határozható meg a taszító párkölcsönhatási energia. A módszer alkalmazhatósága attól függ, hogy sikerül-e olyan modellrendszert találni, amely gázfilmet vagy legalább is gyengén kohezív filmet képez a folyadék felszínén.

Vizsgáljuk meg, hogy miből származik a nano-, ill. mikrorészecskék filmjének oldalnyomása. Kétdimenziós szol esetén a részecskék taszítják egymást, és különállóak. Összenyomásuk növekvő taszításban nyilvánul meg, és ilyen esetben a  $\Pi - A$  izoterma integrálásával – megfelelő modell alapján [2] – megkaphatjuk a taszító kölcsönhatási energiát. Elsődleges probléma a gázfilmek keletkezésének igazolása. Kétdimenziós gél esetén a részecskék kölcsönös vonzásban vannak, és összetapadnak. Az összenyomással növekvő oldalnyomás a gélstruktúra ellenállásából adódik, taszító kölcsönhatási energia tehát nem határozható meg. Amennyiben a részecskék gyenge kölcsönhatásban vannak, és közöttük vékony, stabilizáló folyadékfilm marad (gyengén kohezív filmek), a filmmérleges módszer alkalmazható a taszító kölcsönhatási energia meghatározására.

Alkalmas modellrendszert találni azért nehéz, mert a részecskéknek egymásnak ellentmondó követelményeknek kell megfelelniük. A kétdimenziós szolnak egyfelől stabilnak kell lennie, ami általában jó szolvatálódás (azaz nedvesítés) esetén valósul meg, másfelől részleges nedvesíthetőségnek kell fennállnia, hogy a részecskék a folyadék felszínén maradhassanak. Vízfázison levő hidrofób részecskék például (a hidrofób vonzás miatt) nem stabilak, éppen ellenkezőleg, erősen kohezív filmet alkotnak, azaz taszító kölcsönhatási energia fenti módszerrel nem számítható. Megmutatható azonban, hogy néhány fokos víz (folyadék) peremszög elegendő a részecskék határfelületen tartásához, és remélhető, hogy ebben az esetben még jó szolvatáció is fennáll.

Munkánk egyik célkitűzése az, hogy megmutassuk, hogy a Stöber - szilika alkalmas a taszító kölcsönhatási energia filmmérlegbeli meghatározására, minthogy teljesíti a következő követelményeket:

- vízfelszínen monorétegben terül,
- nem hidrofób tulajdonságú, bár vízzel csak részlegesen nedvesíthető,
- hidratációja gyengén kohezív réteg kialakulását biztosítja.

Továbbá meghatározzuk filmmérleggel a totális taszító kölcsönhatási energiát, és összevesszük azt a DLVO kölcsönhatási energiák összegével, amiből következtetni tudunk a hidratációs kölcsönhatási energia nagyságára, valamint a stabilizáló vízfilm vastagságára.

A Stöber - szilika modellként való felhasználása mellett szólnak a következők: a részecskék közel gömb alakúak és szűk méreteloszlásúak, valamint kompaktnak (ha átmérőjük nagyobb, mint 20 nm). Másfelől az utóbbi évtizedekben intenzíven vizsgálták felületi tulajdonságait, és különféle szolgálataik stabilitását, ami megkönnyíti az eredmények interpretálását.

## Kísérleti rész

### *Kísérleti anyagok:*

Modellanyagok preparálásához használt anyagok: tetraetil-ortoszilikát (TEOS, >98% GC, Fluka), etanol (a.r., >99,7%, Reanal), vizes ammóniaoldat (a.r., 25%-os, Reanal).

Felületmódosításhoz használt anyagok: trimetilszilil-N,N-dimetilkarbamát (TDK, >97% GC, Fluka), acetonnitril (puriss. >99% GC, Reanal).

Filmmérleges mérések során használt anyagok: kloroform (>99,8%, 'Baker Resy Analysed')

Desztillált víz (Millipore).

### *Kísérleti eszközök és eljárások:*

A különböző eljárások részleteiről másutt már beszámoltunk [3], itt csak vázlatosan ismertetjük azokat. A részecskéket Stöber módszere alapján állítottuk elő, méretüket transzmissziós elektronmikroszkópos /TEM/ (JOEL JEM-100 CXII) felvételek alapján határoztuk meg. Etanol-kloroform 1:2 térfogatarányú elegyből terítettük vízre, valamint etanol 3,4 %-os vizes oldatának felületére, és saját építésű Wilhelmy-filmmérleggel vettük fel folyadékfelszíni filmjeinek  $\Pi$  - A izotermáit szobahőmérsékleten ( $23 \pm 1$  °C). A folyadékfelszíni filmek nagyléptékű szerkezetét saját építésű Brewster-szög (videó)mikroszkóppal /BAM/ vizsgáltuk. A vízfelszíni filmek kohezivitására a különböző folyadékokon felvett izotermák összehasonlításával, ill. a BAM-vizsgálatok alapján következtettünk.

### *A $\Pi$ - A izotermák analízise:*

A számításokhoz öt párhuzamos kísérletet végeztünk. A  $\Pi$  - A izotermákból a már korábban ismertetett módon [3-4] határoztuk meg a részecskék peremszögét.

A taszító párkölcsönhatási energiák kísérleti értékeit ( $V_T$ ) különböző részecske-részecske távolságoknál ( $H$ ) mért oldalnyomásnak ( $\Pi$ ) az egy részecskére jutó terület ( $A$ ) szerinti integrálásával nyertük:

$$V_T = \frac{1}{3} \int_{A_\infty}^{A_H} \Pi(A) dA \quad (1)$$

Az egyetlen részecskére jutó területet a terített részecskék mennyiségének és sűrűségének ( $2060 \text{ kgm}^{-3}$ ) ismeretében számítottuk.  $H$  és  $A_H$  kapcsolatát a következő összefüggés mutatja:

$$H = 2 \left( \sqrt{\frac{A_H}{6 \tan\left(\frac{\pi}{6}\right)}} \right) \quad (2)$$

Az (1)-es és (2)-es kifejezések alkalmazhatóságának feltétele a részecskék hexagonális elrendeződése a film összenyomása alatt.

### *A DLVO-energiák számítása:*

A Van der Waals vonzási energia ( $V_A$ ) a részecskék néhány nm-es távolságán belül:

$$V_A = -a/r^{12}, \quad (3)$$

ahol  $a$  a Hamaker állandó (irodalmi értéke  $4 \times 10^{-21}$  J),  $r$  a részecskék gömbekvivalens sugara.

Az elektromos kettősréteg tasztítási energia ( $V_R$ ) közelítő értéke [5] pedig a részecskék méretével összemérhető elektromos kettősréteg vastagságok esetén (elhanyagolva az állandó felületi potenciál, ill. állandó töltéssűrűség feltételek alkalmazásával adódó különbségeket):

$$V_R = \epsilon \Psi_0^2 \exp[-\tau(s-2)]/s, \quad (4)$$

ahol  $\epsilon$  a víz abszolút permittivitása ( $7,1 \times 10^{-10}$  C/Vm),  $\Psi_0$  a felületi potenciál (a zéta potenciál kísérletileg meghatározott értékével  $-40$  mV/ helyettesítve);  $\tau = \kappa r$ , ahol  $\kappa$  a reciprok Debye-Hückel paraméter (becsült értéke:  $10^8$  1/m) és  $s = (H + 2r)/r$ .

A hidratációs tasztítási energiákat ( $V_{hid}$ ) a következő összefüggéssel számíthatjuk adott részecske-részecske távolságnál:

$$V_{hid} = V_T - (V_A + V_R) \quad (5)$$

## Eredmények és értékelésük

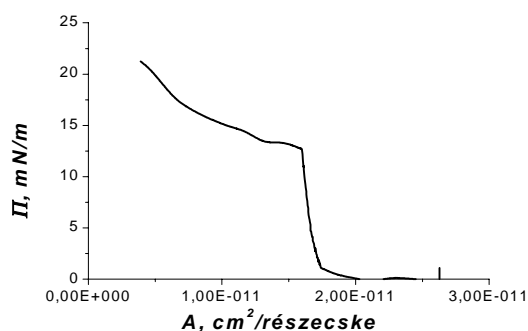
A közel gömb alakú szilika részecskék átmérőjét  $42 \pm 8$  nm-nek találtuk TEM-vizsgálatok alapján.

Az 1. ábrán mutatunk be egy jellemző  $\Pi - A$  izotermát, amelyet vízen határoztunk meg. Ettől nem különböztek az elvileg jobban nedvesítő etanol-víz elegyen felvett izotermák, ami indirekt bizonyítja azt, hogy a részecskéket ugyanolyan jól szolvatálja a tiszta víz, mint az elegy. A 21 nm sugarú, gömb alakú részecskék hexagonális illeszkedését feltételezve, az egyetlen részecskére jutó terület számított értéke a maximálisan tömör rétegben  $1,5 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>. Látható, hogy az 1. ábrán megadott izoterma „vállá” (azaz a kollapszusnak megfelelő terület) is ennek környezetében található, azaz a terület tényleg monorétegű.

A BAM-vizsgálatok során megfigyeltük, hogy a részecskék területük után „fehér” táblákban helyezkednek el, de úgy találtuk, hogy a komprimálás után kialakult összefüggő rétegük vékony túl könnyen összetörhető, azaz diszpergálható (2. ábra), ami gyengén kohezív szerkezetre utal. Mindezek alapján feltételezhető, hogy a részecskék között egy vékony, stabilizáló vízfilm létesül (gyengén kohezív réteg). Az izotermából meghatározott vízperemszög is ezt a feltételezést támasztja alá:  $55^\circ \pm 2^\circ$ ; azaz a részecskék nem hidrofóbak, és sugarukat meghaladóan merülnek vízfázisba.

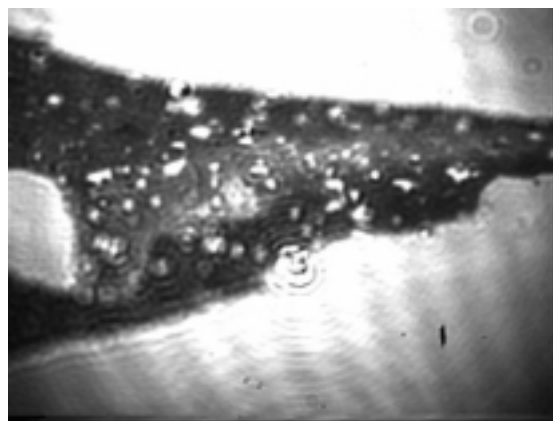
A DLVO-energiák számítási eredményét a 3. ábrán jelenítettük meg, míg a kísérletileg nyert tasztítási energiát a részecskék távolságának függvényében a 4. ábrán mutatjuk be. A 3. ábrán

látható, hogy az eredő tasztítási energia görbe maximumot mutat. Ennek értéke 1,5 kT a részecskék 2,6 nm-es távolságánál. Jóval nagyobb tasztítási energiákról tanúskodik azonban a kísérletileg meghatározott függvény a 4. ábrán. A részecskék 4 nm-es távolságán belül az előbbi maximumot és a kolloid részecskék átlagos translációs kinetikus energiáját ( $3/2$  kT) is jóval meghaladó értékeket ér el. Ez azt jelenti, hogy a hidratációs tasztítási energia ezen részecske-részecske távolságon belül meghatározó, és azt is jelzi, hogy a részecskék körül kialakuló, stabilizáló lioszféra vastagsága kb. 2 nm vastag. Ez összhangban van más módszerekkel, makroszkopikus felületeken nyert eredményekkel [1].



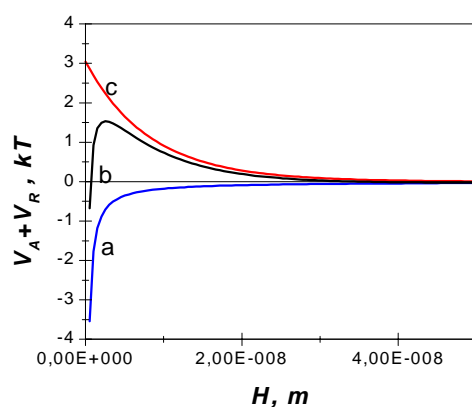
1. ábra

Oldalnyomás ( $\Pi$ ) egyetlen részecs-  
kére jutó felület ( $A$ ) függvényében



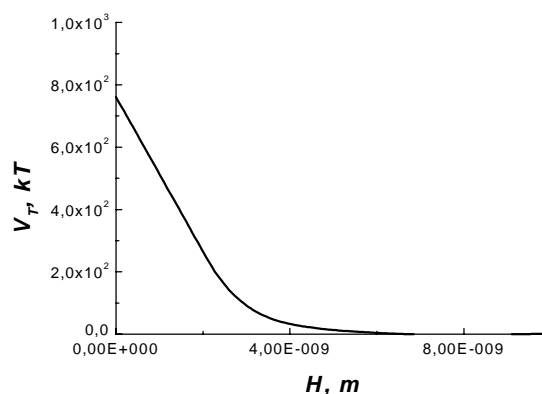
2. ábra

A 42 nm vastag, töredezett szilika  
réteg (fehér színű) BAM-mal készült  
felvétele vízben. A kép szélessége kb.  
550  $\mu\text{m}$ -nek felel meg.



3. ábra

A DLVO-energiák összege ( $V_A + V_R$ )  
/b/ távolságának a részecskék( $H$ ) függvényében



4. ábra

A  $\Pi$ -A izotermákból számított taszító kölcsönha-  
tási energia ( $V_T$ )  $H$  függvényében

Ezt a munkát az OTKA (T 023080) és az Oktatási Minisztérium (FKFP-0532/2000) támogatta.

## Irodalom

- [101] N. V. Churaev, B.V. Derjaguin, J. Colloid Int. Sci, 103 (1985) 542-553 (és a benne található hivatkozások).
- [102] A. Doroszowski, R. Lambourne, J. Polym. Sci., Part C, 34 (1971) 253.
- [103] Gy. Tolnai, F. Csempesz, M. Kabai-Faix, A. L. Kovács, J. J. Ramsden, Z. Hórvölgyi: Preparation and investigation of surface modified silica particles (közlésre elküldve a Langmuir-nek).
- [104] Z. Hórvölgyi, S. Németh, J. H. Fendler, Langmuir, 12 (1996), 997-1004.
- [105] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, New York, 1948, 152. o.



## Vegyes kobalt(III) kelatok polarográfiája

*Ifj. Várhelyi Csaba, Kacsó Ferenc, Várhelyi Csaba*

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Ipari Kémiai kar

A nagyon változatos összetételű Co(III)-komplexek polarográfiás viselkedését néhány kutató tanulmányozta különböző alapoldatokban a katódos redukció és az anódos oxidáció körülményei között.[1]

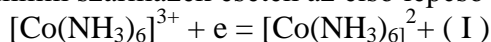
A csepegő higanyelektrodon, illetve platina anódon a kobalt vegyértékállapota: Co(IV)...Co(III)...Co(II)...Co(I)...Co(0) sorban váltakozik.

### Katódos redukció

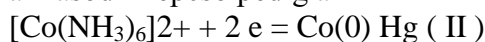
Az irodalmi adatok jó része  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_x (\text{Y})_{6-x}]^n$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{YA}]^n$  (en= etilendiamin;  $x=1\ldots5$ ,  $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{NCS}$ ;  $\text{A}=\text{H}_2\text{O}$ , amin) származékokra vonatkoznak.

Összehasonlító tanulmányokat végeztünk különböző amin- és alfa- dioximot tartalmazó  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2\text{Y}_2]^-$  és  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2\text{A}_2]^+$  típusú vegyes kelatokra a fent említett elektrokémiai módszerrel. (DioxH - deprotonált dimetil – glioxim: DH...1,2- ciklohexan dion- dioxim: NioxH, 1,2 – cikloheptan dion- dioxim: heptox H).

A kobalt (III) származékok polarogramjain általában két lépcső jelenik meg. Például a hexammin származék esetén az első lépcső :



a második lépcső pedig a



redukciós folyamatnak felel meg. A második lépcső magassága ( iD) magassága kétszerese az elsőjének.

Ugyanez a jelenség észlelhető a  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x(\text{Y})_{6-x}]^n$  vegyületek esetén is a legtöbb esetben.

Vizsgálataink szerint az etilendiamin tartalmú komplexek közül a  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{amin})]\text{Y}$  illetve a  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{amin})]\text{Y}$  típusú vegyületek polarogramjain az első lépcsők elnyújtottak, féllépcső potenciáljaik (  $E(\text{I})_{1/2} = -0,1\ldots-0,6 \text{ V}(\text{Tke})$ , és csak hozzávetőleges pontossággal határozhatók meg. Kivételt képez a  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , amelynél az  $E(\text{I})_{1/2}$  jól meghatározható érték épűgy mint az ammoniákos komplexek esetén. A második:  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(0)}$  lépcső magassága változó a komplexek összetételétől függően, legalább kétszerese az elsőjének.  $E_{1/2} = -1,2\ldots-1,4 \text{ V}(\text{Tke})$  körüli érték.(Tke- telített kalomelelektroddal szemben, mert érték.)

A Co(III)- dioximines komplexek polarogramjai hasonlóságot mutatnak az etilendiaminos származékokéihoz. Az  $E(\text{I})_{1/2}$ , ami tulajdonképpen a komplex stabilitására jellemző érték itt is elnyújtott nem kiértékelhető ( $E(\text{I})_{1/2} = -0,05\ldots-0,7 \text{ V}(\text{Tke})$ ). A  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(0)} \text{ (Hg)}$  lépcső azonban jóval magasabb mint a Co(II) redukciójának megfelelő érték. E jelenség annak tulajdonítható, hogy a Co(II)-vel párhuzamosan a koordinált dioxim- ligandum is redukálódik. A globális reakció egy nyolc elektronos folyamat, melynek végterméke egy diamin:



Az első irreverzibilis lépcsőre vonatkozólag a megvizsgált esetekben nem lehet semmilyen konkrét megállapítást tenni a különböző típusú Co(III)- komplexek stabilitására vonatkozólag.

A  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(0)}\text{Hg}$  féllépcső potenciálja a tiszta Co(II)- sok (  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ ) esetén NaCl vagy  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  alapoldatban  $-1,40 \text{ V}(\text{Tke})$ - nál lép fel. Ezt az értéket összehasonlították a  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  és néhány  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]^{2++}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Y}_2]^{1+}$  redukciójánál a csepegő higany elektrodon mert értékekkel, s kb. azonos értékeket találtak.  $E(\text{II})_{1/2} = -1,35$

- 1,40 V (Tke). Ebből arra a következtetésre jutottak, hogy a Co(III)- komplexek az első lépcsővel jelzett Co(III) Co(II) redukció során teljesen elbomlanak, s a bomlás során hidratált Cc(II) ion:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  keletkezik. Kísérleteink ellentmondanak ennek a megállapításnak. Az  $\text{E(II)}_{1/2}$  változik a komplex képző tulajdonságaival és a pH értékével. Ez a jelenség arra mutat, hogy a második lépcső során nem a  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  redukálódik, hanem valamilyen komplexforma ugyanazon vagy alacsonyabb koordinációs számmal, esetleg a ligandum egy redukált formájával. Ezt jelzi az  $\text{E(II)}_{1/2}$  változásán kívül a második lépcső magasságának változása az elsőhöz viszonyítva.

Néhány  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{amin})_2]^+$  komplex polarográfiás adatai az alábbiak:

$\text{E(I)}_{1/2}$   $\text{E(II)}_{1/2}$

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})_2]\text{Cl}$  -0,15.....-0,70 V -1,13 V

$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{anilin})_2]\text{Cl}$  -0,20.....-0,65 V -1,15 V

$[\text{Co}(\text{HeptoxH})_2(\text{anilin})_2]2\text{Cl}$  -0,10.....-0,75 V -1,14 V

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-toluidin})_2]\text{Cl}$  -0,10.....-0,65 V -1,14 V

Ezt a problémát nagyon nehezen lehet elektrokémiai szempontból valamiképp értelmezni.

Érdekes megfigyelés, hogy egyes kobalt(III) komplexek: pl.  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  polarogramjain csak egyetlen irreverzibilis lépcső jelentkezik kb. -1,2 V (Tke), ami megfelel egy két elektronos  $[\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(I)}]$  redukciónak. A keletkező Co(I)- termék polarografikusan inaktív, nem redukálódik Co(0)Hg- va.

Megvizsgáltunk néhány Co- C szigma-kötést tartalmazó [Co(III)- dioximin kelatot, pl.  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{CN})_2]$  és organil 'kobaloximot':  $\text{CH}_3\text{-Co}(\text{DH})_2(\text{piridin})$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})$ , melyekben szintén Co -C kötés található a többi Co - N kötések mellett. Ezeknek a polarogramjain is csak egy lépcső Co(III) Co(I) látható.

## Anódos oxidáció

A  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2\text{Y}^{2-}]$  vagy a  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2\text{YZ}]^-$  komplexanionok anódos oxidációja során (a csepegő higanyelektrod anódként szerepel) egyes Y-,Z- koordinált anionok oxidálódhatnak. Megfigyeltük, hogy a  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{N}_3)_2]^-$  és a  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{N}_3)\text{Y}]^-$  (Y= Cl, Br, I) komplexekben az azido - csoport könnyebben oxidálódik, mint a szabad  $\text{N}_3^-$  ionban.

$2 \text{N}_3^- = 3 \text{N}_2 + 2 \text{e} \quad \text{E}_{1/2} = + 0,20 - 0,25 \text{ V (Tke)}$

$2 (\text{Co}) - \text{N}_3^- \rightarrow 3 \text{N}_2 + 2 \text{e} \quad \text{E}_{1/2} = +0,11 - 0,15 \text{ V(Tke)}$

Ily módon a koordinált  $\text{N}_3^-$  csoport jól meghatározható polarográfiásan szabad  $\text{N}_3^-$  mellett.

Ami a  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(IV)}$  anódos oxidációt illeti, az Hg anódon nem valósítható meg a Hg anódos oldódása ( $\text{HgO}$ ) miatt kb. + 0,4 V(Tke). Ezért itt forgó platina elektródot kell alkalmazni. [2,3]

## Irodalom

[106] Crow R .D. Polarography of Metal Complexes, Academic Press , LONDON,1969

[107] Druding L .,F. Lukaszewski . D. ,M., Sencilio, D.F., Analyt. Chem., 1975,47,176.

[108] Manok F., ifj. Varhelyi Cs., Liptay G., Varhelyi Cs., Periodica polytechn. Ser. Chem. Eng. 1992, 36, 81, 157.

# 1,2,3-ciklohexántrion-1,3-dioxim-2-imin hidrolízisének vizsgálata polarográfiás módszerrel

Zsakó János, Szabó Gabriella

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizikai-kémia Tanszék, Kolozsvár

## 1. Bevezetés

Mind az alifás és az aliciklikus  $\alpha$ -dioximok gyenge savak. Az 1,2,3-ciklohexántrion-1,3-dioxim-2-imin erősebb sav az  $=\text{NOH}$  és  $=\text{NH}$  csoportok között létrejövő delokalizált  $\pi$ -kötések miatt. Savas közegben az oxim csoport N atomjának protonálódása következik be. A protonált oxim savállandóját mind UV spektrofotometriásan mind potenciometrikusan meghatározták [1-3].

Az oximok hidrolízisét polarográfiásan is lehet tanulmányozni. Ezen módszerrel követték az 1,2,3-ciklohexántrion-trioxim, az 1,2-cikloheptándion-dioxim, az 1,2-ciklohexándion-dioxim valamint az 1,2,3-ciklohexántrion-1,3-dioxim hidrolízisét. A reakció ezekben az esetekben látszólag elsőrendű. Ha a hidrolízist perklórsav jelenlétében hajtják végre akkor a reakció sebessége megnő, a sav koncentrációjának növelésével tovább nő. Ugyanakkor megállapítást nyert az is, hogy a perklórsav koncentrációjának növelésével nem egyenes arányú a sebességi állandó növekedése.

## 2. Eredmények és értékelésük

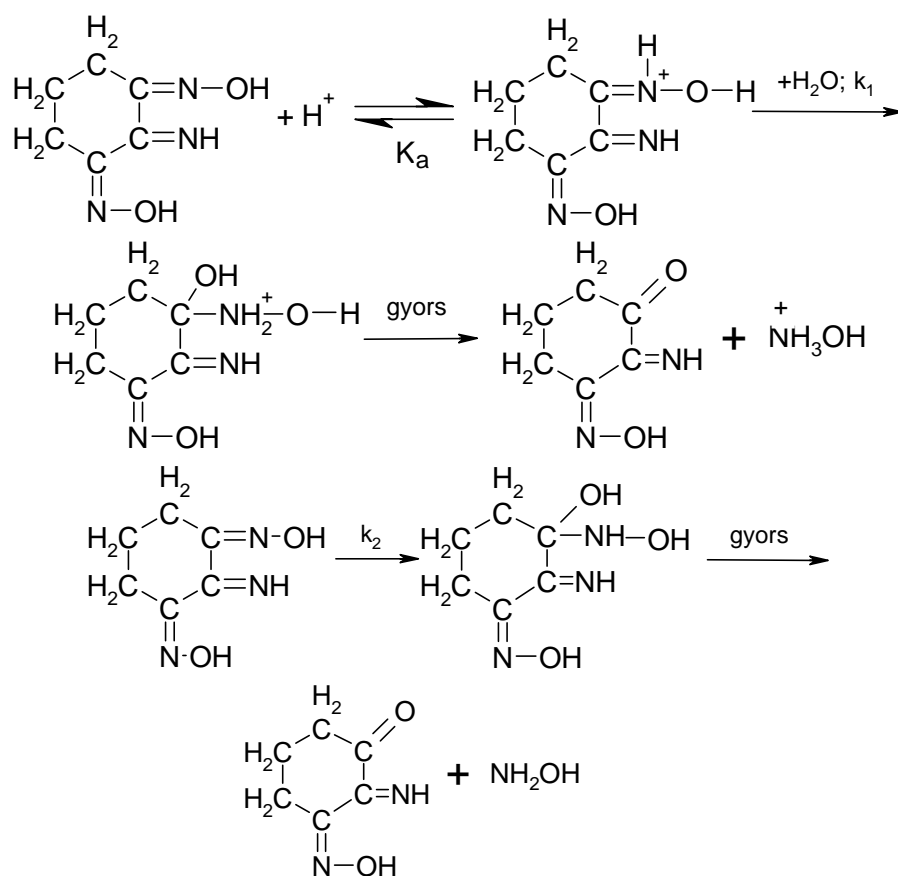
A jelen dolgozat az 1,2,3-ciklohexántrion-1,3-dioxim-2-imin (CTDI) hidrolízisééről számol be. A CTDI hidrolízisét perklórsav jelenlétében polarográfiásan követni lehet. A polarogrammon egy lépcső mutatkozik, melynek magassága időben csökken. A hidrolízist négy perklórsav koncentráció: 0,05; 0,1; 0,2 és 0,5 M esetében tanulmányoztuk. Az állandó ionerősséget megfelelő töménységű nátrium-perklórát adagolásával biztosítottuk. A hidrolízist ezen perklórsav koncentrációk mellett négy különböző hőmérsékleten tanulmányoztuk.

Meghatároztuk a diffúziós áram ( $i_d$ ) változását az idő függvényében. A diffúziós áram logaritmusát ábrázolva ugyancsak az idő függvényében egyenest kaptunk, melyből arra lehet következtetni, hogy a reakció elsőrendű. A lineáris regresszió segítségével meghatározhatók a globális sebességi állandók értékei, melyek az 1. táblázatban találhatók.

A táblázatban foglalt értékekből kitűnik, hogy a megfigyelt sebességi állandó nő a perklórsav koncentrációjának növekedésével - minden hőmérsékleten - de nagyon lassan. A globális sebességi állandó és a sav koncentrációja közötti összefüggés meghatározása érdekében feltételezzük a két kompetitív lépésből álló reakció mechanizmust. Az egyik lépésben a CTDI protonálódik a perklórsav jelenlétében. Az oxim csoport nitrogén atomjának protonizációja végett a  $\pi$  kötés polarizálódik és megkönnyíti a víz addícióját, mely a lassú, sebesség meghatározó lépés. Nem zárhatjuk ki viszont annak lehetőségét sem, hogy a víz molekula a nem protonált oximra is addicionálódik.

**1. táblázat** A különböző perklórsav koncentráció és hőmérsékleten meghatározott sebességi állandó

t (°C)	[H <sup>+</sup> ] (mol/l)	10 <sup>4</sup> ·k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )
20	0,05	1,42
	0,1	2,08
	0,2	2,88
	0,5	3,88
25	0,05	1,48
	0,1	2,18
	0,2	3,06
	0,5	4,21
30	0,05	1,93
	0,1	2,67
	0,2	3,60
	0,5	4,80
35	0,05	2,54
	0,1	3,28
	0,2	4,23
	0,5	5,49



Ezt a mechanizmust figyelembe véve levezethető a következő összefüggés:

$$k_{\text{obs}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot k_1 + K_a \cdot k_2}{K_a + [\text{H}^+]}$$

ahol  $k_{\text{obs}}$  – a globális sebességi állandó,

$k_1$  – a protonált oxim víz addíciójának sebességi állandója,

$k_2$  – a nem protonált oxim addíciójának sebességi állandója,

$K_a$  – a protonált oxim savassági állandója.

A  $k_1$  és  $k_2$  pszeudó elsőrendű sebességi állandók, mivel a víz addíció egy bimolekuláris reakció, de a víz az oldószer és a koncentrációja gyakorlatilag állandó. Az előbbi összefüggés segítségével kiszámolt sebességi állandókat valamint a savassági állandót a 2. táblázat tartalmazza.

**2. táblázat** A különböző hőmérsékleten meghatározott sebességi állandók és a savassági állandó értékei

t (°C)	$10^4 \cdot k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$10^4 \cdot k_2$ (s <sup>-1</sup> )	$K_a$
20	5,16	4,04	0,183
25	5,76	4,45	0,207
30	6,41	6,41	0,203
35	7,25	14,6	0,218

Mint a táblázatban foglalt sebességi állandók értékéből látható, azon feltételezés, hogy a víz a nem protonált oximra is addícionálódik indokolt, ugyanis  $k_2$  nem elhanyagolható a  $k_1$  mellett.

A 3. táblázat néhány oxim protonált formájának savassági állandóját tartalmazza, melyet hasonló módon, kinetikai adatokból határoztak meg.

**3. táblázat** Oximok protonált formájának savassági állandója, 20°C-on.

oxim	$K_a$	Irodalom
1,2-cikloheptándion-dioxim	0,110	[4]
1,2-ciklohexándion-dioxim	0,141	[5]
1,2,3-ciklohexántrion-1,3-dioxim-2-imin	0,183	jelen dolgozat
1,2,3-ciklohexántrion-1,3-dioxim	0,374	[6]
1,2,3-ciklohexántrion-trioxim	1,340	[7]

Az  $\alpha$ -dioximoknak a legkisebb a savassági állandójuk. Az 1,2,3-ciklohexántrion-1,3-dioxim és az 1,2,3-ciklohexántrion-1,3-dioxim-2-imin esetében a savassági állandónak értéke nagyobb, ugyanis a 2-es helyzetben levő =NH és =O csoportnak az elektron szívó hatása miatt a nitrogén atom nehezebben protonálódik. Az 1,2,3-ciklohexántrion-trioxim esetében a protonizáció a 2-es helyzetben levő oxim csoport nitrogén atomján következik be és az 1-es és 3-as helyzetben levő csoportok kumulált hatása mutatkozik meg.

A különböző hőmérsékleten meghatározott  $k_1$  és  $k_2$  állandókból kiszámíthatók az aktíválási paraméterek is az Eyring-Polányi-Evans egyenlet segítségével:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{\kappa}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

**4. táblázat** A protonált oxim víz addíciójának aktiválási paraméterei

T (K)	$10^4 \cdot k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^*$ (kJ/mol)	$\Delta S^*$ (J/mol·K)
293	5,15	14,50	-258,27
298	5,76		
303	6,41		
308	7,25		

**5. táblázat** A nem protonált oxim víz addíciójának aktiválási paraméterei

T (K)	$10^5 \cdot k_2$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^*$ (kJ/mol)	$\Delta S^*$ (J/mol·K)
293	4,04	64,32	-110,63
298	4,45		
303	8,23		
308	14,60		

Mint várható volt, az aktiválási entalpia nagyobb a nem protonált oxim víz addíciója esetében. A viszonylag nagy és negatív aktiválási entrópia igazolja azon feltételezést, hogy a sebesség meghatározó lépés a víz addíció.

## Irodalom

- [109] Elefson, P.R. - Gordon, I.: *Talanta* Vol. 14 (1967) p. 409
- [110] Alibina, A. N. - Peshkova, V. M.: *Vestnik Moskovsk. Univ. Ser. II., Khim.*, 1970, p.260
- [111] Shlenskaya, V. I. - Tikhvinskaya, T.I.-Biryukov, A. A.: *Vestnik Moskovsk. Univ. Ser. II., Khim.*, 1970, p.337
- [112] Mánok, F.- Kőszegi, E.- Várhelyi, Cs.: *Acta Chim. Hung.* Vol.116 (1984) p.51
- [113] Mánok, F - Dénezsi, G. - Várhelyi, Cs. - Benkő, A.: *Studia Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, Vol. 32 (2) (1987) p.50
- [114] Zsakó, J.- Szabó, G.: *Periodica Polytechnica Ser. Chem.* Vol.43 (1999) p.35
- [115] Mánok, F. - Várhelyi, Cs. - Benkő, A. - Tarsoly-Magyari, M.: *Monatsh. Chem.*, Vol. 109 (1978) p.1329

## $\beta$ -diketonok kondenzációs termékei mint kelátképzők

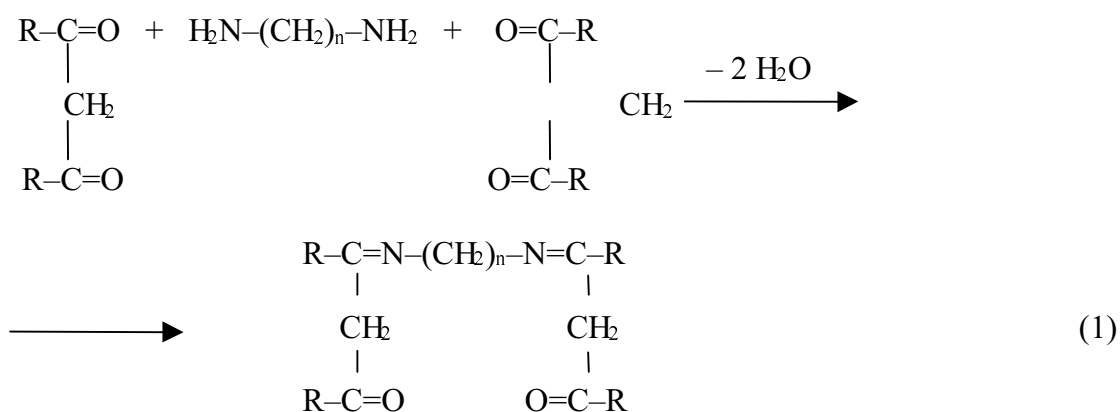
*Zsakó János,\* Kacsó Ferenc,\* Majdik Kornélia,\*  
Várhelyi Csaba,\* Ion Gănescu\*\**

\*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia Kar, Kolozsvár

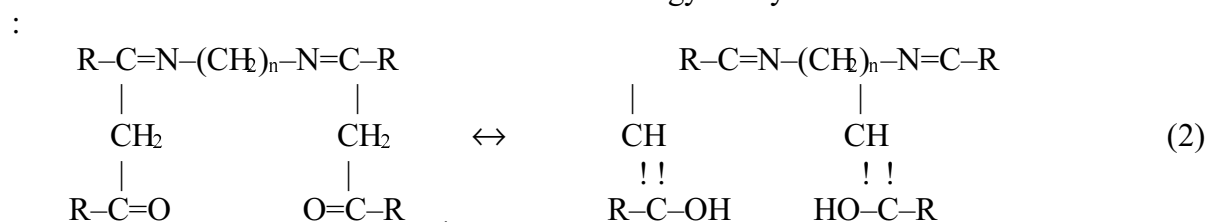
\*\*Krajovai Egyetem, Kémia Kar, Krajova

Az  $R-CO-CH_2-CO-R^*$   $\beta$ -diketonok könnyen kondenzálhatók, részben vagy teljesen, hidroxilaminnal, hidrazinnal, fenilhidrazinnal, mono- és diaminokkal, szemi- és tioszemikarbaziddal. Az aktív metilén csoport jelenléte miatt a molekulában keto-enol tautomeria is fellép. A jólismert dinadon (alicyklikus  $\beta$ -diketon) aktív metilén csoportja aldehidekkel is kondenzálódik (kimutatási reakció a  $-CHO$  csoport részére). Izonitrozálás során 1,3-diketo-monoxim képződése várható.

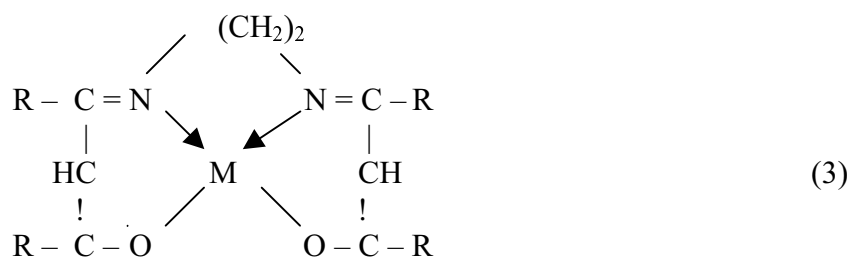
Kísérleteink során acetyl-acetont, benzil-acetont, illetve dibenzoil-metánt kondenzáltunk alifás 1,2- és 1,3-diaminokkal (etiléndiamin, 1,2- és 1,3-propán-diamin) és o-feniléndiaminnal. A reakció során csak az egyik karbonil csoport lép reakcióba:



Ez a termék az alábbi keto-enol tautomer egyensúlyban vesz részt:

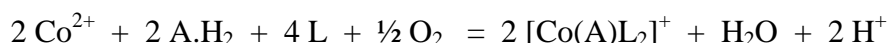


Az enolos forma tetradentát kelátképzőnek tekinthető, mely  $M^{2+}$  ionokkal ( $M = Cu, Ni, Pd, Pt$ ) planáris, vagy piramis szerkezetű komplexet képez [1]. A kondenzációt etiléndiaminnal végezve, a komplex szerkezete a következő lesz:



Háromvegyértékű fémekkel, pl. Co(III), Rh(III), két monodentát ligandum felvételével oktaéderes, hexakoordinált komplexek képződnek [2]. Ilyenek a  $[\text{Co}(\text{Ec})\text{L}_2]\text{X}$ ,  $[\text{Co}(\text{Ec})\text{L}(\text{H}_2\text{O})]\text{X}$ ,  $[\text{Co}(\text{Benzec})\text{L}_2]\text{X}$  típusú komplexek (Ec.H<sub>2</sub> – etiléndiimino-bisz-acetil-aceton, Benzec.H<sub>2</sub> – etiléndiimino-bisz-benzoil-aceton, L – amin, vagy foszfin, X – egyértékű anion).

Co esetén a komplex bázisok sói könnyen keletkeznek [3,4] a komponensek levegőárammal, vagy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vel való oxidációja során, az alábbi reakcióegyenlet szerint:



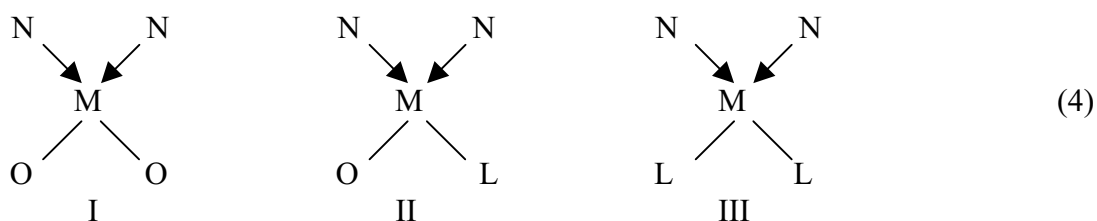
(A.H<sub>2</sub> a tetradentát kelátképző). A szintézisek során elsősorban halogenideket állítottunk elő. Néhány ilyen terméket az 1. táblázatban jellemeztünk.

1. táblázat,  $[\text{Co}(\text{A})\text{L}_2]\text{X}$  típusú vegyes kelátok

A.H <sub>2</sub>	L	X	Jellemzés (mikroszkópikus)
Benzec.H <sub>2</sub>	piridin	I	csillogó vörös-barna prizmák
Benzec.H <sub>2</sub>	β-pikolin	Br	barna tűk
Benzec.H <sub>2</sub>	γ-pikolin	I	barna, hosszú lencsék
Benzec.H <sub>2</sub>	anilin	I	csillogó, barna prizmák
Benzec.H <sub>2</sub>	α-naftilamin	I	barna, hosszú lemezek
Ec.H <sub>2</sub>	piridin	I	barna prizmák
Ec.H <sub>2</sub>	anilin	I	barna lapok
Ec.H <sub>2</sub>	m-toluidin	Br	barna lemezek
Pec.H <sub>2</sub>	piridin	I	barna lemezek
Pec.H <sub>2</sub>	p-toluidin	Br	barna hasábok

Ec.H<sub>2</sub> – etiléndiimino-bisz-acetil-aceton  
 Pec.H<sub>2</sub> – 1,2-propándiimino-bisz-acetil-aceton  
 Benzec.H<sub>2</sub> – etiléndiimino-bisz-benzoil-aceton

A  $[\text{Co}(\text{A})\text{L}_2]^+$  kelát kationok öt sztereoizomér alakban fordulhatnak elő, egy optikailag inaktív, szimmetrikus *transz* módosulatban, valamint két optikai antipód-párban, az utóbbiaknál a két L ligandum *cisz* helyzetben lévén. Az izomérek szerkezetét könnyen elképzelhetjük az alábbi ábrák alapján, melyek a komplex egyenlítői síkjának a szerkezetét szemlélteti. O és N szimbólummal az A.H<sub>2</sub> tetradentát ligandumnak az M központi ionhoz kapcsolódó atomjait jelöltük. A két-két N, O és L közül az a kettő, amely az alábbi ábrákban nem szerepel, axiális helyzetet foglal el.



Amint látható, az optikailag inaktív I izomérnél a tetradentát ligandum az egyenlítői sík koordinációs helyeit foglalja el és a két L ligandum az axiális helyekre kerül, az egyenlítői sík pedig tükörsík lévén, optikai aktivitás nem léphet fel. A II izomér esetében a tetradentát ligandum csak három koordinációs helyet foglal el az ekvatoriális síkban és egyik O-atomja



axiális helyzetbe kerül. Így a komplex kationnak semmilyen szimmetriaeleme sem lévén, királis lesz és két antipód alakjában fordulhat elő. Hasonló a helyzet a III izomérnél is, melynél a tetradentát ligandum mindkét oxigénje axiális koordinációs helyen köt be és így a két L ligandum kerül az egyenlítői sík két szomszédos koordinációs helyére. Ez az izomér is királis és két enantiomérje van.

Termodinamikai szempontból a *transz* módosulat a legstabilabb. Ezért az aktív formák bizonyos idő alatt átalakulnak az inaktív módosulattá. A nagy stabilitás a molekulában levő delokalizált  $\pi$ -kötésrendszerben keresendő. Az I izomér egyenlítői síkjának részletesebb képét adja a (3) képlet. Ebből látható, hogy e síkban van hat C- és két N-atom, melyeken  $sp^2$  hibridizáció tételezhető fel. Ezek delokalizált  $\pi$ -kötésrendszert alkotnak, melyek a központi M ionon keresztül össze is kapcsolódhatnak és a 9 atomra kiterjedő kötésrendszer nagymértékben stabilizálja a molekula egyenlítői síkját és így az I-es izomérszerkezetet. A II izomérnél a  $\pi$ -kötések kettővel, a III izomérnél pedig néggyel kevesebb atomra delokalizálódnak, mivel azok kilépnek az egyenlítői síkból. Az egyes izomérek delokalizált  $\pi$ -kötésrendszereinek a méretében még nagyobb különbségek mutatkoznak a Benzec.H<sub>2</sub> komplexeinél, ezeknél ugyanis az I izomér esetében a delokalizált  $\pi$ -kötésrendszerbe még két benzolgyűrű is bekapcsolódik, míg a II enantiomérjeinél csak egy, a III-énál pedig egy sem. Folyamatban levő <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR vizsgálataink bizonyára több hasznos adattal fognak gazdagítani ezekkel a kérésekkel kapcsolatosan.

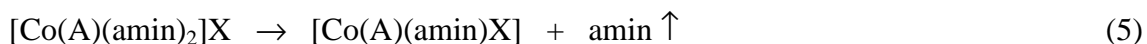
Koordinációs kémiai szempontból a [Co(Ec)L<sub>2</sub>]X és [Co(Benzec)L<sub>2</sub>]X IR spektrumában az azometin, valamint a C–O csoportok vegyértékrezgései a legfontosabbak, ugyanis ezek eltolódásai a szabad kelátképzőhöz viszonyítva ( $\nu_{C=N}$ : 1550–1560 cm<sup>-1</sup> → 1530–1540 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C-O}$ : 1180 cm<sup>-1</sup> → 1130–1140 cm<sup>-1</sup>) erős kovalens Co–N és Co–O kötésekre utalnak. Megjegyzendő, hogy a Benzec származékoknál az eltolódások mintegy 10–15 cm<sup>-1</sup> értékkel kisebbek, mint az Ec komplexeinél [5], ami a kovalens kötés gyengülésére utal a



sorrendben. Ez a jelenség a benzolgyűrű elektronszívó hatásának tulajdonítható, minek következtében az O- és N-atomokon csökken az elektronsűrűség és meggyengülnek a Co–O és Co–N  $\sigma$ -kötések.

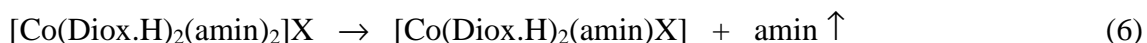
A Co–O és Co–N kötések erősségének csökkenése megnyilvánul e vegyületek termikus stabilitásának a megfelelő változásában is. Egyes [Co(Ec)(amin)<sub>2</sub>]X és [Co(Benzec)(amin)]X komplexek TG és DTA vizsgálata azt mutatja, hogy az aromás gyűrűt tartalmazó vegyületek azonos kísérleti körülmények között 10–20 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten bomlanak, mint az analóg Ec származékok [6]

A bomlási folyamat bonyolult és a fizikai tényezőkön kívül a komplex ligandumai is befolyásolják a menetet. Megfigyelhető egy parciális dezaminációs folyamat



amit számos párhuzamos és szukcesszív bomlási és redox reakció követ. A tömegspektrográfós mérések arra utalnak, hogy a komplex ion fragmentálódásakor amin keletkezik, valamint a tetradentát ligandum bomlástermékei.

Az (5) reakció teljesen analóg a Co(III) diamino-bis- $\alpha$ -dioximin-komplexeinél megfigyelt parciális dezaminációs folyamattal



ami  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ , de főleg I és NCS esetében gyakorlatilag a (6) egyenletnek megfelelően játszódik le [7-9], viszonylag stabil köztes termék keletkezése közben. Az  $\text{A.H}_2$  tetradentát ligandumok komplexei esetében az (5) egyenletnek megfelelő köztes termék keletkezése nem ennyire egyértelmű, a TG görbén vízszintes szakasz kialakulása helyett többnyire csak egy inflexiós pont jelenik meg, az (5) reakciót részben átfedik további bomlási folyamatok.

## Irodalom

- [116] A.Combes, *Compt. Rend.*, 108(1889)1252.
- [117] G.T.Morgan,, D.M.Smith, *J. Chem. Soc.*, 125(1924)1996, 127(1925)2030.
- [118] M.Abdel Salam El Absy, G.Marcu, J.Zsakó, Cs.Várhelyi, *Rev. Roumaine Chim.*, 27(1982)917.
- [119] Cs.Várhelyi, I.Gănescu, *Monatsh. Chem.*, 109(1978)83.
- [120] J.Zsakó, Cs.Várhelyi, E.Grünwald, *Acta. Chim. Hung.*, 127(1990)819.
- [121] Cs.Várhelyi, J.Zsakó, F.Mánok, A.Brutler, *Polish J.Chem.*, 64(1990)305.
- [122] J.Zsakó, Cs.Várhelyi, E.Kékedy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28(1966)2637.
- [123] J.Zsakó, J.Horák, Cs.Várhelyi, *J. Thermal Anal.*, 20(1981)435.
- [124] J.Zsakó, J.Horák, Cs.Várhelyi, A.Benkő, *Monatsh. Chem.*, 112(1981)945.

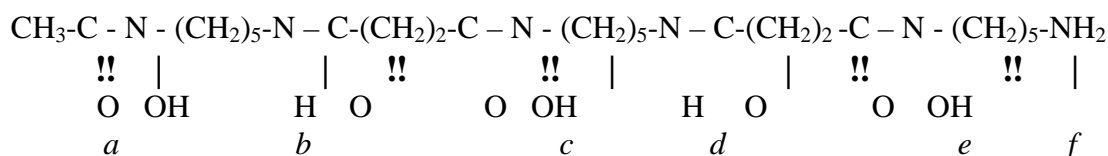
## A deferrioxamin savassági állandóinak meghatározása

*Zsakó János, Maria Tomoaia-Cotișel, Albú József,  
Aurora Mocanu, Alexandrina Aldea*

Babeş-Bolyai Tudományegyetem. Kémia Kar, Kolozsvár

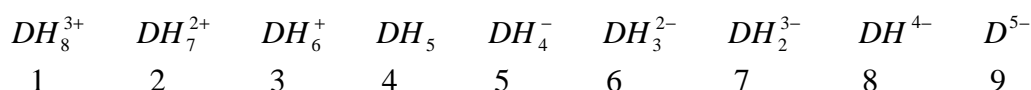
A sarlósejtes vérszegénységben és thalassemiában szenvedő betegeknél a vörösvértes-sejtfalán abnormális mennyiségű Fe(III) halmozódik fel [1]. Ennek a sejtfalra gyakorolt peroxidatív károsodását akadályozza meg a deferrioxamin(DFO), mely mint antioxidáns hat és azonkívül kelátképzőként leköti a vasat [2]. Aeroszólókban is alkalmazzák a tüdő füstokozta súlyos károsodásának a kezelésénél [3]

A DFO molekula szerkezete a következő:



Amint a fenti képletből látható, a molekulában 6 olyan centrum van, mely protolitikus egyensúlyokban vehet részt.. Az *a*, *c* és *e*-vel jelzett OH csoport gyengén savas tulajdonságokat kell, hogy mutasson a nitrogénhez kapcsolódó elektronvonzó CO csoport hatására. A *b* és *d* savamid típusú NH-csoport az előzőknél sokkal gyengébb savként kell, hogy viselkedjék, sőt elképzelhető, hogy erősen savas közegben egyenesen gyengén bázikus tulajdonságokat mutasson. Az *f* primér amino csoport az NH<sub>3</sub>-nál erősebb bázisként kell, hogy viselkedjék a N-hez kapcsolódó telített szénhidrogénlánc elektrontaszító hatása következtében.

Ezek szerint a DFO molekula 5-értékű savnak tekintendő, mely további 3 proton felvételére képes. A semleges molekulát  $DH_5$  szimbólummal jelölve, az oldat kémhatásától függően az alábbi molekulaféleségek keletkezhetnek:



Az ezek között a molekulaféleségek között fennálló protolitikus egyensúlyok nyolc savassági állandóval jellemezhetők, éspedig:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{[DH_7^{2+}][H^+]}{[DH_8^{3+}]}; & K_2 &= \frac{[DH_6^+][H^+]}{[DH_7^{2+}]}; & K_3 &= \frac{[DH_5][H^+]}{[DH_6^+]}; & K_4 &= \frac{[DH_4^-][H^+]}{[DH_5]}; \\
 K_5 &= \frac{[DH_3^{2-}][H^+]}{[DH_4^-]}; & K_6 &= \frac{[DH_2^{3-}][H^+]}{[DH_3^{2-}]}; & K_7 &= \frac{[DH^{4-}][H^+]}{[DH_2^{3-}]}; \\
 K_8 &= \frac{[D^{5-}][H^+]}{[DH^{4-}]};
 \end{aligned} \tag{1}$$

A DFO analitikai koncentrációját *d*-vel jelölve, felírhatjuk, hogy

$$d = [DH_8^{3+}] + [DH_7^{2+}] + [DH_6^+] + [DH_5] + [DH_4^-] + [DH_3^{2-}] + [DH_2^{3-}] + [DH^{4-}] + [D^{5-}] \tag{2}$$

Az (1) és (2) összefüggések lehetővé teszik, hogy mindegyik molekulaféleség koncentrációját megadjuk a savassági állandók és  $[H^+]$  függvényében [4]:

$$\begin{aligned}
 [DH_8^{3+}] &= \frac{[H^+]^8}{\Sigma} d = \alpha_1 d; & [DH_7^{2+}] &= \frac{K_1[H^+]^7}{\Sigma} d = \alpha_2 d; \\
 [DH_6^+] &= \frac{K_1 K_2 [H^+]^6}{\Sigma} d = \alpha_3 d; & [DH_5] &= \frac{K_1 K_2 K_3 [H^+]^5}{\Sigma} d = \alpha_4 d; \\
 [DH_4^-] &= \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 [H^+]^4}{\Sigma} d = \alpha_5 d; & [DH_3^{2-}] &= \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 [H^+]^3}{\Sigma} d = \alpha_6 d; \\
 [DH_2^{3-}] &= \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 [H^+]^2}{\Sigma} d = \alpha_7 d, & [DH^{4-}] &= \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 [H^+]}{\Sigma} d = \alpha_8 d, \\
 [D^{5-}] &= \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_8}{\Sigma} d = \alpha_9 d
 \end{aligned} \quad (3)$$

ahol

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= [H^+]^8 + K_1[H^+]^7 + K_1 K_2[H^+]^6 + K_1 K_2 K_3[H^+]^5 + K_1 K_2 K_3 K_4[H^+]^4 + \\
 &+ K_1 K_2 K_3 K_4 K_5[H^+]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6[H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7[H^+] + \\
 &+ K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_8
 \end{aligned}$$

A savassági állandók meghatározása érdekében potenciometrikus titrálásokat végeztünk HCl és NaOH oldatokkal. A titrálások céljára kereskedelmi *desferalt* használtunk, vagyis deferrioxamin-metánszulfonátot. Jelöljük MH-val a metán-szulfonsavat. A desferal képlete így  $DH_6M$  lesz és kristályai  $DH_6^+$  kationokból és  $M^-$  anionokból állnak. Vizes oldatokban hidrolízis lép fel és habár a metán-szulfonsav középerős sav, kis mennyiségű semleges MH molekula keletkezik. Felhasználva az MH

$$K_M = \frac{[M^-][H^+]}{[MH]} \quad (4)$$

savassági állandóját, az anion és a semleges savmolekulák koncentrációját a következőképpen adhatjuk meg:

$$[M^-] = \frac{K_M}{[H^+] + K_M} d = \alpha_M d; \quad [MH] = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_M} d = \alpha_{MH} d \quad (5)$$

Ha  $a$  mólkonzentrációjú  $V_o$  mL oldatot titrálunk,  $V$  mL reagensoldat hozzáadása után a DFO koncentrációja

$$d = \frac{V_o a}{V_o + V} \quad (6)$$

lesz. Ugyanakkor a hozzáadott reagens analitikai koncentrációja ( $r$ )

$$r = \frac{Vb}{V_o + V} \quad (7)$$

alakban adható meg, hol  $b$  a reagens mólkonzentrációja a titrálóoldatban.

A titrálási görbe egyenletéhez könnyen eljuthatunk felírva az elektroneutralitás feltételét. Vegyük a legáltalánosabb esetet, amikor mind HCl-val, mind NaOH-dal titrálunk. A pró-

bához  $V_a$  mL  $b_a$  mólkoncentrációjú HCl oldatot és  $V_b$  mL  $b_b$  mólkoncentrációjú NaOH oldatot adva, a titrálási görbe egyenlete a következő alakot ölti

$$[H^+] + 3[DH_8^{3+}] + 2[DH_7^{2+}] + [DH_6^+] + [Na^+] = [M^-] + [Cl^-] + [DH_4^-] + 2[DH_3^{2-}] + 3[DH_2^{3-}] + 4[DH^{4-}] + 5[D^{5-}] + [OH^-] \quad (8)$$

A (3),(5),(6) és (7) egyenlet felhasználásával a.(8) egyenlet a következőképpen írható fel::

$$[H^+] + \frac{3[H^+]^8 + 2K_1[H^+]^7 + K_1K_2[H^+]^6}{\Sigma} \frac{V_o a}{V_o + V} + \frac{V_b b_b}{V_q + V} = \frac{K_M}{[H^+] + K_M} \frac{V_o a}{V_o + V} + \frac{V_a b_a}{V_o + V} + \left( \frac{\frac{K_1K_2K_3K_4[H^+]^4}{\Sigma} + \frac{2K_1K_2K_3K_4K_5[H^+]^3}{\Sigma} + \frac{3K_1K_2K_3K_4K_5K_6[H^+]^2}{\Sigma} + \frac{4K_1K_2K_3K_4K_5K_6K_7[H^+]}{\Sigma} + \frac{5K_1K_2K_3K_4K_5K_6K_7K_8}{\Sigma} \right) \frac{V_o a}{V_o + V} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (9)$$

ahol  $K_w$  a víz ionszorzata, továbbá  $V = V_a + V_b$ .

Egyetlen titrálási görbéből a (9) egyenlet segítségével 9 savassági állandót meghatározni túlságosan bonyolult feladat, ezért egyszerűsítésekre van szükség.

Savas közegben, vagyis sósavval titrálva,  $V_b = 0$ , és az  $OH^-$ ,  $DH_4^-$ ,  $DH_3^{2-}$ ,  $DH_2^{3-}$ ,  $DH^{4-}$  és  $D^{5-}$  ionok koncentrációja elhanyagolhatóan kicsi és így a kationok töltése gyakorlatilag az  $M^-$  és  $Cl^-$  anionok töltésével lesz egyenlő. Vagyis:

$$[H^+] + 3[DH_8^{3+}] + 2[DH_7^{2+}] + [DH_6^+] = [M^-] + [Cl^-] \quad (10)$$

A DFO anionjainak figyelmen kívül hagyása egyenértékű a következő feltétellel:  $K_4 = K_5 = K_6 = K_7 = K_8 = 0$ . Ezenkívül figyelembe kell vennünk azt is, hogy a primér aminocsoport erősen bázikus jellegű és a  $DH_6^+$  kation savanyú közegben gyakorlatilag teljesen protonálva van. Így teljesen indokolt a  $K_3 = 0$  feltétel is és a. (9) egyenlet nagymértékben leegyszerűsödik. Hasonlóképpen NaOH-oldattal titrálva elhanyagolható a hidrogénionok, valamint a DFO két- és háromértékű kationjainak a koncentrációja, ami ugyancsak a (9) egyenlet egyszerűsödéséhez vezet.

Sósavval titrálva tehát három savassági állandót kell meghatároznunk, ezek  $K_1$ ,  $K_2$  és  $K_M$ . A másik 6 savassági állandót pedig a NaOH-dal kapott titrálási görbéből kell megkapni. Hogy mindezeket az állandókat meg tudjuk határozni a titrálási görbékből, egy sikeres közelítési stratégiát dolgoztunk ki.

A savas titrálás esetében először egy elméleti  $pH - V$  görbét szerkesztettünk, feltételezve, hogy  $V_o$  mL desztillált vizet titráltunk meg. Ezt a görbét összehasonlítottuk a kísérleti titrálási görbével és azt találtuk, hogy azonos  $V$  értéknél a kísérleti görbe a számítotténál maga-

sabb  $pH$  értéket mutat, ami azt jelenti, hogy valamilyen molekulaféleség protonálódása ténylegesen végbement.

Következő lépésként feltételeztük, hogy kizárólag az  $M^-$  ionok protonálódnak. Ebben a közelítésben a titrálási görbe egyenlete a következő egyszerű alakot ölti:

$$[H^+] + \frac{V_o a}{V_o + V} = \frac{K_M}{[H^+] + K_M} \cdot \frac{V_o a}{V_o + V} + \frac{Vb}{V_o + V} \quad (11)$$

Ez lehetővé teszi, hogy a titrálási görbe minden egyes pontjából kiszámítsuk  $K_M$  értékét. Felhasználva a

$$0.1 \leq y = \frac{Vb}{V_o a} \leq 0.9 \quad (12)$$

intervallumból (az egyenértékpontnak  $y = 1$  felel meg) 30 kísérleti  $pH - V$  értékpárt, a számított savassági állandók nem mutattak szisztematikus változást és így a mezán-szulfonsav savassági állandójára a

$$pK_M = 1.40 \pm 0.06$$

értéket kaptuk.

Ennek a savassági állandónak a felhasználásával szerkesztve meg egy elméleti titrálási görbét,  $y > 1$  értékeknél a kísérleti  $pH$  értékek nem voltak magasabbak a számítottaknál, ami azt jelenti, hogy a mi kísérleti körülményeink között a DFO  $b$  és  $d$  helyzetű savamid csoportja gyakorlatilag nem protonálódik.

A lúgos titrálásoknál az előbbihez hasonló módon jártunk el. Elméleti titrálási görbét szerkesztettünk, feltételezve azt, hogy desztillált vizet titráltunk NaOH-dal. Azonos  $V$  értékeknél a kísérleti  $pH$  értékek sokkal alacsonyabban voltak a számítottaknál, vagyis a titrálás során DFO molekulaféleségek deprotonálódása játszódik le. Ismét feltételezve, hogy csak egyetlen részecske, a  $DH_6^+$  kation deprotonálódik, a titrálási görbe egyenlete a

$$\frac{Vb}{V_o + V} + \frac{[H^+]}{[H^+] + K_3} \frac{V_o a}{V_o + V} = \frac{V_o a}{V_o + V} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (13)$$

alakot ölti és lehetővé teszi, hogy a titrálási görbe minden egyes pontjából egy  $K_3$  értéket számoljunk. A  $0.1 \leq y \leq 0.5$  intervallum 25 kísérleti pontjából számolva a

$$pK_3 = 8.31 \pm 0.03$$

értéket kaptuk. Nyilvánvaló, hogy ez nem lehet a protonált primér amin savassági állandója, mert annak 10 fölötti értéknek kell lennie, hanem valamelyik NOH csoport deprotonálódásáról lehet szó. Minden valószínűség szerint ez az  $e$  helyzetben levő OH, amely a legnagyobb mértékben van kitéve az  $NH_3^+$  csoport elektronvonzó hatásának. Ezek szerint tehát  $DH_5$  valójában nem semleges molekula, hanem ikerion..

Megszerkesztve a  $pK = 8.31$  savassági állandójú egybázisú sav elméleti titrálási görbét, annak első szakasza átfedi a kísérleti görbét, de magasabb  $y$  értékeknél a kísérleti  $pH$  értékek alacsonyabban vannak a számítottaknál, vagyis további deprotonálódás megy végbe titráláskor.

Következő lépésként számításba vettük a  $DH_5$  deprotonálódását. A titrálási görbe egyenlete ebben a közelítésben

$$\frac{Vb}{V_0 + V} + \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_3[H^+] + K_3K_4} \frac{V_0a}{V_0 + V} = \frac{V_0a}{V_0 + V} + \frac{K_3K_4}{[H^+]^2 + K_3[H^+] + K_3K_4} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (14)$$

Míthogy  $K_3$  ismeretes, a (14) egyenletben egyedüli ismeretlen  $K_4$  és az számolható a kísérleti  $pH - V$  értékpárokból. Felhasználva a  $0.6 \leq y \leq 1.6$  intervallum 35 kísérleti pontját, a

$$pK_4 = 9.23 \pm 0.10$$

értéket kaptuk.

E két állandó ismeretében megszerkesztve a kétbázisú sav titrálási görbét, az már nagyobb szakaszon fedi át a kísérleti görbét, de nagy  $y$  értékeknél itt is negatív deviációk lépnek fel.

Következő lépésként a hárombázisú sav titrálási görbének az egyenletét írtuk fel és így lehetővé vált egy újabb savassági állandó meghatározása. Az  $1.8 \leq y \leq 2.9$  intervallum 47 kísérleti pontját használva fel  $K_5$ -re gyakorlatilag állandó értéket kaptunk, melynek alapján

$$pK_5 = 9.82 \pm 0.09$$

A  $K_3$ ,  $K_4$  és  $K_5$  állandókkal számolt elméleti titrálási görbe még jobban megközelíti a kísérleti görbét, mint az előzők, de a görbe utolsó szakasza alapján feltételezhető még egy deprotonálódási reakció.

Áttérve a négybázisú sav titrálási görbének az egyenletére, mely ugyancsak a (9) egyenletből kapható  $[H^+] = V_a = K_1 = K_2 = 0$  és  $K_7 = K_8 = \infty$  feltétellel, a kísérleti görbe utolsó szakaszából, 20 kísérleti  $pH - V$  értékpárt használva fel az  $y > 3,1$  tartományból, egy újabb savassági állandót sikerült meghatároznunk, és pedig

$$pK_6 = 10.97 \pm 0.13$$

A titrálási görbékből számolt 4 savassági állandó értéke alapján megszerkesztett elméleti titrálási görbe nagyon jól egyezik a kísérletivel, még  $y > 4$  értékeknél is. Ez azt jelenti, hogy a kísérleti körülményeink között a  $b$  és  $d$  helyzetű NH csoportok deprotonálódása nem következik be.

Ami a savassági állandók hovatartozását illeti, a  $K_3$  állandót az  $e$  helyzetű NOH csoporthoz rendeltük.  $K_4$  valószínűleg az  $a$  helyzetű,  $K_5$  pedig a  $c$  helyzetű NOH savassági állandója. Nyilvánvaló, hogy  $K_6$  csak a protonált primér amino csoport, az  $f$  helyzetű  $NH_3^+$  savassági állandója lehet.

## Irodalom

- [125] O.Shalev, R.P.Hebbel, *Blood*, 88(1996)349.
- [126] A.Hartley, M.Davies., C.Rice-Evans, *FEBS Lett.*, 264(1990)145.
- [127] C.LaLonde, K.Ikegami, R.Demling, *J.Appl.Physiol.*, 77(1994)2057.
- [128] J.Zsakó, *Stud.Cercet.Chim.(Cluj)*, 9(1958)67.

## **Élménybeszámoló a 16. Kémia Oktatási Világkonferenciáról**

Augusztus 5–10., Budapest

*Barabás Tünde, Demeter Éva*

Baróti Szabó Dávid Római-Katolikus Gimnázium,  
Eötvös József Mezőgazdasági Szakközépiskola, Székelyudvarhely

### **Az egészséges bolygóért**

A környezeti nevelés fontossága;  
Óvodai szint – Lendvai Óvoda;  
Iskolák;  
A drámapedagógia alkalmazása a környezeti nevelésben;  
Konkrét tennivalók.

### **Módszertani érdekességek**

Kémia módszertár;  
Veszélyes kísérletek bemutatásának lehetőségei;  
Multimédiás CD programok alkalmazása a kémiaoktatásban;  
Kísérletek csempelapokon;  
Anyag gyűjtés:  
– fényképek;  
– ásványok.  
Molnyi anyagmennyiséget bemutató gyűjtemény.

### **Érdekességek**

Nobel-díjas tudósok előadásai;  
Festések és festékek.



## Kémiatörténeti adatok a kémiaoktatás eredményesebbé tételéhez

*Máthé Enikő*

ny. kémiatanár

A romániai középiskolai kémiaoktatást segítő nagyszámú „reform” tankönyv anyaga egy sajnálatosan torz történelmi szemlélet csapdájába szorulva, az ország területén csak a többségi nemzet szellemi produktumát ismeri el a kémia-tudomány fejlődésében. Az ország általajkincsének előfordulásánál és azok feldolgozását biztosító vegyipari létesítményekre vonatkozó történelmi adatokat csak a Kárpátokon kívüli országrészből példázza. Különösen a fordításra kerülő és az anyanyelvi oktatásban kötelezően használatos tankönyvek esetén, ennek a ténynek negatív hozadékai vannak.

Az erdélyi, bánsági, parciumi gyerekek (tartozzanak azok bármelyik etnikai csoporthoz: román, magyar, szász, szlovák, stb.) a részigazságok megismerése során érzelmi nevelésükben, identitástudatukban sérülnek.

Nem megengedhető, hogy kémia órákon egy tanuló ne halljon Born Ignácról, Müller Ferencről, Mátyus Istvánról, és még sok, az egyetemes kultúrát gazdagító névről.

Szükséges, hogy a szűkebb régió múltjához tartozó tudomány- és ipartörténetet megismerhessék a tanulók.

Ezen kérdések, erdélyi vonatkozásában a magyarországi kémiatörténeti munkák is hiányosak (Szabadvary Ferenc – Szőkefalvi Nagy Zoltán: A kémia története Magyarországon, Balász Lóránt: A kémia a története, Móra László – Próder István: A magyar kémia és vegyipar kronológiája).

Ezért tartottam szükségesnek, egy olyan tanári segédanyagot összeállítani, amely az általános és középiskolai kémiatanároknak oktató-nevelő munkájukban segítségül szolgálhat.

A vegyipari nyersanyagok (szén, kőolaj, érc, ásványvizek kitermelő és feldolgozó iparának fejlődését foglalja össze a bemutatandó dolgozat, táblázatok és térképek segítségével.

## Reakcióegyenletek rendezése

**Tóth Zoltán**

Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar, Kémia Szakmódszertani Részleg  
Debrecen

A reakcióegyenletek rendezése alapvető fontosságú a kémiai ismeretek megszerzése és alkalmazása szempontjából. A kémiai egyenleteknek (reakcióegyenleteknek) elsősorban minőségi jelentésük van, mivel jelölik az egymással reakcióba lépő anyagokat és a belőlük keletkező termékeket. Elemi szinten ezt ún. szóegyenletek formájában is kifejezhetjük. A kémia szimbólumrendszerével (vegyjelekkel, képletekkel) felírt reakcióegyenletnek már mennyiségi jelentése is lehet, amennyiben rendezett reakcióegyenletről van szó. A rendezett reakcióegyenlet kifejezi az egymással maradék nélkül reagáló anyagok minőségét és mennyiségét, valamint a kémiai átalakulásokra is érvényes tömeg- és töltésmegmaradás elvét. A reakcióegyenletek rendezésének különféle eljárásai ismertek [1].

### 1. Reakcióegyenletek rendezése „ránézésre”

„Ránézésre” történő egyenletrendezésen olyan logikai eljárásokat értünk, amelyek nem igényelnek különösebb kémiai (oxidációs szám) vagy matematikai (többszemeretlenes egyenletrendszer) előismereteket.

#### 1.1 Próbálgatás

A legelemibb reakcióegyenlet-rendezési eljárás, a ránézésre történő egyenletrendezés implicit formája, tehát az alkalmazók általában nem tudják elmondani, hogyan is rendezték az egyenletet. Eredményességét számos tényező befolyásolja. Általában könnyen rendezhetők azok a reakcióegyenletek, amelyekben három, esetleg négy fajta anyag szerepel, s az azokat felépítő atomok (atomcsoportok) mindegyike csak egy-egy reaktánsban, ill. termékben fordul elő. Az eredményesség függ a keresett együtthatók értékétől is. Általában minél több az 1-es, illetve az egymással megegyező számértékű együttható, annál könnyebb a reakcióegyenletet próbálgatással rendezni. Felmérésünk szerint a 9. évfolyamos tanulóknak több mint 70%-a ezt az egyenletrendezési eljárást használja még bonyolult reakcióegyenletek esetén is. A próbálgatás során gyakran találunk hibás rendezési stratégiákat. Ilyen például az egymással nem kapcsolódó atomokra történő rendezés: pl.  $2\text{NH}_3 + \text{O}_2 (=) 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Ez a hibás rendezési stratégia olykor helyes eredményre vezethet: pl.  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . Számos hibás egyenletrendezés kiindulópontja, hogy azt tanítjuk, a reakcióegyenletekben az 1-es együtthatót nem kell kiírni. Ezért a tanulók gyakran azt hiszik, hogy a rendezetlen reakcióegyenletben a képletek előtt 1-es együttható áll. Így juthatnak el olyan hibás reakcióegyenletekhez, mint pl.  $\text{HI} + \text{HIO}_3 (=) \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 (=) \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$ ;  $\text{Cu}^{2+} + 3\text{I}^- (=) \text{CuI} + \text{I}_2$ . Néhány esetben azonban ez a hibás rendezési eljárás is adhat jó eredményt: pl.  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{KI} + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Az 1-es együtthatóval kapcsolatos másik probléma, hogy a tanulók az egyenletrendezés során sem írják ki az 1-est, és a rendezés egy későbbi fázisában elfelejtik, hogy az adott képlet előtt már ott van együttható. Ezzel értelmezhető például a következő hibás megoldás:  $3\text{HI} + 3\text{HIO}_3 (=) 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ezekben a hibás megoldásokban megjelenik egy másik tanulói tévképzet is: ha az egyenletrendezés során bármilyen módon annyi együtthatóhoz jutunk, mint amennyire szükségünk van, akkor a reakcióegyenletet már rendezettnek tekinthetjük.

### 1.2 Láncszabály

A „ránézésre” történő egyenletrendezés explicit formája a láncszabálynak nevezett algoritmus. Az eljárás lényege, hogy az egyenletrendezést csak azzal az atommal lehet kezdeni, amelyik az egyenlet mindkét oldalán csak egy-egy anyagban szerepel. Az egyenletrendezés folytatására pedig azok az atomok alkalmasak, amelyek a már ismert együtthatójú anyagokon kívül csak egyetlen ismeretlen együtthatójú anyagban szerepelnek. Például az  $5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 6\text{HCl} = 6\text{KCl} + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  redoxireakció egyenletét az  $\text{O} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Br}$  rendezési láncnak megfelelően, a  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{NaCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  sav-bázis reakció egyenletét a  $\text{Na} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{N}$  lánc alapján rendezhetjük. Bizonyos reakciók esetén előfordulhat, hogy a rendezési lánc egy ponton megszakad, azaz nem találunk további rendezésre alkalmas atomot. Ilyen esetben ismeretlen együttható bevezetésével, majd a „kimaradt” atomra felírt anyagmérleg megoldásával kaphatjuk meg a hiányzó együtthatókat. Ilyen módon rendezhető például a  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  egyenlet is a  $\text{H} \rightarrow (\text{xCuSO}_4) \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{S} \rightarrow (\text{anyagmérleg az O-re}) \rightarrow (\text{x kiszámítása})$  lépéseknek megfelelően. A láncszabály használhatóságát jelzi, hogy a szerves kémiai reakciók több mint 90%-ában egyszerűen használható, mindössze 8%-ában szükséges a lánc folytatásához ismeretlen együtthatót bevezetni. A láncszabálynak az alapfokú kémiaoktatásba történő bevezetését nemcsak egyszerűsége és széles körű felhasználhatósága indokolja, hanem az is, hogy az általános iskolát végzett (9. évfolyamos) tanulók próbálgatásos technikáiban 16-19%-ban kimutatható egy, a láncszabály logikájához nagyon hasonló, vagy azzal teljesen megegyező egyenletrendezési eljárás, illetve az a tény, hogy a tanulókat könnyen rá lehet vezetni a láncszabály logikájára.

### 1.3 A kapcsolt részfolyamatok módszere

Ennek az egyenletrendezési eljárásnak a lényege a következő: A rendezetlen reakcióegyenletben szereplő anyagokat, az egymással lehetőleg nem kapcsolódó atomok alapján két csoportba osztjuk. A csoportokon belül olyan részfolyamatokat hozunk létre, amelyek csak egyetlen, mindkét csoportban előforduló atomra nincsenek rendezve. A két részfolyamatot ez a közös atom fogja összekapcsolni. Például a  $\text{CO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$  reakcióban szereplő anyagok két, egymással nem kapcsolódó atomot (C, Fe) tartalmaznak. Az egyik részfolyamatot tehát a C-re rendezzük:  $1\text{CO} \rightarrow 1\text{CO}_2$ , a másikat a Fe-ra rendezzük:  $1\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}$ . A két részfolyamatot a közös atommal, az O-atommal lehet összekapcsolni: az első részfolyamatban az O-atomok száma 1-gyel nő, a másodikban pedig 3-mal csökken, ezért az első részfolyamatot először meg kell szorozni 3-mal, majd összeadni a második részfolyamattal, hogy megkapjuk az O-atomokra is rendezett reakcióegyenletet:  $3\text{CO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ . Néhány további példa (zárójelben az összekötő atom):  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  (H);  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (H). A módszer hátránya, hogy számos esetben a kapcsolt részfolyamatok létrehozásához a reakcióegyenletben szereplő anyagok egyikét mindkét részfolyamatba fel kell venni. Például a metán égésének reakcióegyenletét csak oly módon lehet rendezni ezzel az eljárással, hogy az  $\text{O}_2$ -t mindkét részfolyamatban szerepeltetni kell:  $1\text{CH}_4 + 1\text{O}_2 \rightarrow 1\text{CO}_2$ ;  $1\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . A közös atom itt is a H-atom. A kapcsolt részfolyamatok módszeréhez hasonló egyenletrendezési eljárás kimutatható a 9. osztályos tanulók esetében is olyan reakcióegyenletek esetén, ahol nem szükséges valamely anyag mindkét folyamatban történő szerepeltetése. Például a  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  reakcióegyenlet esetén a tanulók 6%-a használt ehhez hasonló módszert, de csak 16%-uk tudta a két rendezett részfolyamatot összekapcsolni. Nem meglepő, hogy a részfolyamatok létrehozásához az elemi jód duplázást igénylő  $\text{HI} + \text{HIO}_3 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$  reakcióegyenlet esetén senki sem próbálkozott ilyen megoldással.

## 2. Reakcióegyenletek rendezése oxidációs számokkal

A redoxiegyenletek rendezésére általánosan elterjedt eljárás, valamennyi kémiatankönyv ezt ismerteti egyenletrendezés címen. Ugyanakkor, felmérésünk szerint, a magyar középiskolásoknak mindössze 4%-a próbálja használni ezt az egyenletrendezési módszert, 96%-a továbbra is a „ránézésre” történő egyenletrendezést részesíti előnyben. Ennek a módszernek központi fogalma az oxidációs szám. Meghatározásához azonban vagy ismerni kell a vegyület pontos elektronszerkezeti képletét, vagy valamilyen szabályrendszer alapján kell meghatározni a leggyakrabban előforduló elemek atomjainak oxidációs számát. A legtöbb kémia tankönyv ez utóbbit részesíti előnyben, de csak kevés olyannal találkozhatunk, amelyben egyértelműen és könnyen használható útmutatót talál a diák a vegyületeket alkotó atomok oxidációs számára vonatkozóan. Egy ilyen lehetséges hierarchikus szabály a következő: Először azt vizsgáljuk meg, hogy van-e a vegyületben fluor, alkálifém, alkáliföldfém vagy alumínium. Ha igen, akkor a fluornak  $-1$ , az alkálifémnek  $+1$ , az alkáliföldfémnek  $+2$ , az alumíniumnak  $+3$  értéket adunk. Amennyiben ezeken kívül a vegyület még további két- vagy többféle atomot tartalmaz, vagy nincs benne fluor, alkálifém, alkáliföldfém, alumínium, akkor másodszorban azt nézzük meg, hogy tartalmaz-e hidrogént. Ha igen, akkor a hidrogénnek  $+1$ -es oxidációs számot adunk. Amennyiben még további két- vagy többféle atom található a vegyületben, akkor harmadszorban azt vizsgáljuk meg, hogy van-e benne oxigén. Ha igen, akkor az oxigénnek  $-2$ -es oxidációs számot adunk. Könnyű belátni, hogy ez a szabályrendszer csak akkor alkalmazható, ha a vegyületet alkotó elemek között legfeljebb egy olyan van, amelyik nem szerepel a felsorolásban. Minden más esetben több-kevesebb szerkezeti információ szükséges az oxidációs szám megállapításához.

### 2.1. Az oxidációs számok megváltozásának módszere

A módszer lényege, hogy azoknak az anyagoknak az együtthatóit, amelyek tartalmazzák a megváltozott oxidációs számú atomokat, úgy kell megválasztani, hogy az oxidációsszám-növekedés mértéke megegyezzen az oxidációsszám-csökkenésével. Az együtthatók megállapítására két, elsősorban didaktikai szempontból különböző technika terjedt el. Az egyik szerint, a reakcióegyenletben szereplő oxidálószer és redukálószer alá írt megfelelő irányú nyilakkal jelezzük az oxidációs szám csökkenésének, illetve növekedésének mértékét. A módszer egyik hátránya, hogy diszproporcionálódásnál csak az egyenlet jobboldalán, szinproporcionálódásnál csak a baloldalán tudjuk az oxidációsszám-változásokat mólaránnyá alakítani. Másik probléma, hogy bizonyos esetekben (pl. a  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) a kapott sztöchiometriai együtthatók egyikét (példánkban a kénsavét) – az anyagmérleg miatt – utólag meg kell változtatni. Ezzel a technikával 2 sztöchiometriai együttható közvetlen meghatározására van lehetőség, a többit az anyag- és töltésmérleg alapján kell kiszámolni. A másik lehetőség az oxidációsszám-változás elemzésére az, hogy külön-külön felírjuk az oxidációs és redukciós részfolyamatokat, majd ezeket oly módon rendezzük, hogy bennük az oxidációsszám-változások abszolútértéke megegyezzen. Az így kapott négy együttható közül csak azokat az anyagokét írjuk be a reakcióegyenletbe, amelyek vagy csak az oxidációs, vagy csak a redukciós részfolyamatban szerepelnek. Ez az eljárás az elsőnél didaktikusabb, és szerencsés esetben akár 4 sztöchiometriai együtthatót eredményezhet.

### 2.2. Az ion-elektron félreakciók módszere

A redoxireakciók lényegét leginkább kihangsúlyozó egyenletrendezési eljárás lényege, hogy külön részfolyamatokként írjuk fel az oxidáció és a redukció rendezett egyenletét. Ezeket a részfolyamatokat az anyag- és töltésmérleg alapján, megfelelő ionok és elektronok feltüntetésével nyerhetjük. Ha szükséges, vizes oldatok esetén vízmolekulákkal, hidroxidionokkal vagy hidrogénionokkal egészíthetjük ki. Az oxidáció és a redukció rendezett egyenletét olyan módon összegezzük, hogy a bennük feltüntetett elektronok „kiessenek”, azaz az oxidációs részfolyamatban leadott elektronok száma megegyezzen a redukciós részfolyamatban felvett

elektronok számával. Ez az eljárás különösen alkalmas redoxireakciók ionegyenleteinek, valamint az elektrolizáló- és galvánelektrodokban végbemenő elektródfolyamatok felírására. Mivel ez igényli a legtöbb kémiai ismeretet, ezért ez az egyenletrendezési eljárás okozza a legtöbb problémát a tanulóknak.

### 2.3. Kettős redoxiegyenletek rendezése

Az eddig tárgyalt, oxidációs számon alapuló egyenletrendezési eljárások csupán olyan redoxireakciók esetén használhatók, amelyekben csak egy független redukciós és csak egy független oxidációs részfolyamat írható fel. Azokat a redoxireakciókat, amelyekben egynél több, egymástól független redukciós és/vagy oxidációs részfolyamat van, kettős (vagy többszörös) redoxireakcióknak nevezzük. Ilyen például a következő egyszerű reakció is:  $\text{CaCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$ . Mivel ugyanaz az elem, a szén, négy különböző oxidációs állapotban szerepel, ezért ebben az esetben három redukciós és egy oxidációs részfolyamatot kell felírunk. Az ilyen reakcióegyenletek rendezésére két lehetőség van. Az egyik szerint olyan részfolyamatokat írunk fel, amelyekben szerepel egy olyan közös anyag, amely nem szerepel viszont az eredeti reakcióegyenletben (példánkban:  $1\text{CaCO}_3 + 1\text{C} \rightarrow 2\text{CO} + 1\text{CaO}$ ;  $3\text{C} + 1\text{CaO} \rightarrow 1\text{CaC}_2 + 1\text{CO}$ ), majd a két részfolyamatot úgy összegezzük, hogy ez az „idegen anyag” kieszen. A másik lehetőség az ún. nemkonvencionális (vagy önkényes) „oxidációs számok” alapján történő egyenletrendezés. Példánkban ez úgy működik, hogy azt mondjuk, a C oxidációs száma valamennyi vegyületében legyen +2 (annyi, mint a CO-ban, mert az O-é maradjon -2). Ekkor a következő „oxidációs” és „redukciós” részfolyamatok írhatók fel:  $\text{Ca}(-4) \rightarrow \text{Ca}(+4)$ ;  $\text{C}(+2) \rightarrow \text{C}(0)$ . Ezek alapján pedig az egyenlet könnyen rendezhető.

## 3. A reakcióegyenletek rendezésének matematikai módszerei

Ezek a módszerek a kémiai egyenletek egzakt, matematikai kezelését jelentik. Egy kémiai problémát teljes egészében a matematika eszközeivel oldunk meg, továbbra is az atomok- és a töltésmegmaradás elvéből kiindulva.

### 3.1. Algebrai módszer

A módszer lényege, hogy az egyes alkotó atomokra mérlegegyenleteket írunk fel. Amennyiben az ezek között található ún. független egyenletek száma legfeljebb eggyel kevesebb mint a keresett sztöchiometriai együtthatók száma, akkor a reakcióegyenlet egy többismeretlenes egyenletrendszer megoldásával rendezhető. A módszer nagy előnye, hogy segítségével gyorsan eldönthető egy reakcióegyenletről, hogy az egyértelműen rendezhető-e, azaz csak egyetlen együtthatókészlet esetén teljesül az egyenlőség, vagy több független reakcióegyenlet lineáris kombinációjával (ún. kombinációs reakcióegyenlettel, pl.  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) állunk szemben.

### 3.2. Számítógépes eljárások

Ma már egyre több olyan számítógépes reakcióegyenlet-rendező programot ismerünk, amelyekbe csak a rendezetlen reakcióegyenletet kell beírunk, s egy-két gombnyomás után a számítógép megadja a rendezett reakcióegyenlet legkisebb egész számú együtthatókkal felírt alakját. Ezek a programok általában a többkomponensű kémiai rendszerekre felírt formula- és sztöchiometriai mátrixok alapján működnek, és ezek sem tudják kezelni az ún. kombinációs reakcióegyenleteket.

## Irodalom:

- [129] Tóth Z.: A reakcióegyenletek rendezésének módszerei és problémái. Magyar Kémiai Folyóirat, 105. évf. 6. szám, 1999. június, 207- 219. oldal (és a benne lévő hivatkozások)

*A munkát az OTKA (T-023144/1997.) támogatta.*

## A kémiai fogalmak tanításának tartalmi és módszertani kérdései

*Tóth Zoltán*

Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar,  
Kémia Szakmódszertani Részleg, Debrecen

Napjainkra egyre határozottabban körvonalazódik a kémia hatékony oktatását gátló két alapvető probléma: a tananyagnak a tudomány logikáját követő felépítése, valamint a kémia oktatásának tudományos igényű vizsgálatával foglalkozó kutatók és a gyakorló pedagógusok, tankönyvírók, tantervkészítők közötti kommunikáció hiánya. Jellemző példa, hogy a nyolcvanas évek végén felfedezett fullerének (a szén harmadik kristályos módosulatai, pl.  $C_{60}$ ) a kilencvenes évek elején kiadott kémia tankönyvekben már szerepelnek. Ugyanakkor „...a kémia oktatásával kapcsolatos kutatások a 20. században nagyon kis hatást gyakoroltak a kémia tanítására. A tankönyvekben az utóbbi négy évtizedben végrehajtott változtatásokat nem a tudományos kutatások [értsd: módszertani kutatások] eredményei vezérelték. Noha a kémia oktatásának kutatásával foglalkozó szakemberek lényegében minden jelentősebb tévképzetet feltártak, ami a bevezető kémiakurzusok anyagához kapcsolódik, a tanárok 90%-a vagy egyáltalán nem ismeri azokat, vagy nem használja a kialakulásukat megelőző eljárásokat az oktatás során.” [1]. A számtalan példa közül csak négyet említek:

1. A kémia tanulása-tanítása során végig nagy problémát jelent a fizikai és a kémiai változás megkülönböztetése. Noha mind a magyar nyelvű, mind az angol nyelvű módszertani szakirodalomban már többször kifejtették, hogy pusztán a csoportosítás kedvéért nem szabad ezeket a fogalmakat bevezetni [2, 3], a régi és a legújabb tankönyvek szerzői, a tanterveket és vizsgakövetelményeket összeállító bizottságok továbbra is ragaszkodnak ahhoz, hogy a tanulók kémiai tanulmányaik kezdetén (7. osztályban) tudjanak különbséget tenni fizikai és kémiai változás között [4].
2. Az általános és középiskolás tanulók (még a felvételizők jelentős hányada is) azt hiszi, hogy amikor egy melegben telített oldatból hűtés hatására oldott anyag válik ki, akkor a visszamaradó folyadék víz, nem pedig hidegen telített oldat. Mi okozhatja ezt a gyakori tévképzetet? Az egyik ok az, hogy az oldatok tanítása során a tanulók megtanulják, hogy az oldat oldott anyagból és oldószerből jön létre, tehát - többen így okoskodnak - ebből következik, hogy ha az oldott anyag kiválik, akkor az oldat másik komponense, az oldószer marad vissza. Ezt a tévképzetet a bevezető kémiakönyvek nagy része is erősíti azáltal, hogy explicit módon nem tárgyalja ezt a problémát, illetve a jelenség kísérleti szemléltetésére nem a legalkalmasabb rendszert javasolja. Például, az általam áttanulmányozott 20 tankönyvből mindössze 2 fogalmazza meg explicit módon, hogy egy melegben telített oldat lehűlésekor egy hidegen telített oldatot kapunk, 8 javasolja az oldhatóság hőmérsékletfüggésének kísérleti szemléltetését, de olyan sókkal (pl.  $KNO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$ ), amelyek vizes oldata színtelen, így a tanulók joggal vélhetik a színtelen folyadékot tiszta víznek. Pedig az oldhatóság hőmérsékletfüggését egyszerűen lehet szemléltetni színes oldatokkal ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $CuSO_4$ ) is [5, 6].
3. Még az egyetemi vizsgákon is gyakran tapasztaljuk azt a tévképzetet, mely szerint bármelyik kémiai reakció sebességi egyenlete felírható a reakció sztöchiometriai egyenlete alapján. Kiderült, hogy ennek a tévképzetnek az az oka, hogy a magyar bevezető kémiatankönyvek kétharmada az egyensúlyi állandót és a tömeghatás törvényét kinetikai alapon vezeti be, szemben az angol nyelvű tankönyvekkel, ahol ez az arány nem éri el a 20%-ot [7].

4. A kémia oktatásával kapcsolatos kutatások egyértelműen kimutatták, hogy az oxidáció és redukció mint oxigénátmenet tanítása főleg és kifejezetten káros a fogalom későbbi, elektronátmenettel történő értelmezése és alkalmazása szempontjából. Ennek ellenére szinte valamennyi 7. osztályos kémiakönyvben, valamint a most közreadott kerettantervben is megtaláljuk az oxidáció és redukció eredeti értelmezését, sőt számos tankönyv az oxidációt és redukciót külön témakörben tárgyalja [8, 9, 10].

A kémia oktatásának, a kémiai műveltség kialakításának egyik fontos kérdése, hogy milyen fogalmakat, mikor és milyen szinten kell tanítani. Véleményem szerint bármely kémiai fogalom tanítása csak akkor és csak olyan szinten szükséges, amikor és amilyen szinten

- a hétköznapi problémák megoldása vagy
- a kémiai ismeretek megértése, rendszerezése igényli.

A hétköznapi problémák megoldása-megértése, pontosabban a reklámok szövege teszi szükségessé például azt, hogy ma már a kémiai tanulmányok kezdetén foglalkozni kell a pH fogalmával, elemi szintű meghatározásával, vagy azt, hogy újra kellene gondolni a vízlágyítási módszerek kémiai alapjainak tanítását. A kémiai ismeretek megértése és rendszerezése miatt szükséges bizonyos anyagszerkezeti fogalmakat (pl. atom, ion, molekula, kémiai kötés), valamint a periódusos rendszert már az általános iskolában tárgyalni. Főleg viszont a közismereti kémiában szerepeltetni például a kvantumszámokat, az oxidációs számot, a sebességi egyenletet, a Markovnyikov-szabályt vagy a Zajcev-szabályt.

Különösen nagy gondot igényel azoknak a kémiai fogalmaknak a bevezetése, amelyek jelentése a tudomány fejlődése során többé-kevésbé megváltozott. Az ilyen fogalmak tanítására háromféle út kínálkozik:

- a fogalom kezdeti és mai jelentésének tanítása a fogalom történeti fejlődésének bemutatása során;
- a fogalomnak csak egy kezdeti megfogalmazását tanítjuk;
- a fogalomnak csak a modern értelmezését tanítjuk.

Ilyen kémiai fogalmak például az elemek periódusos rendszere, a relatív atomtömeg, az oxidáció, a homogén reakció, az aromás vegyület, a kémiai reakció, a sav, az optikai izomer, a szénhidrát stb. [8]

A megfelelő tanítási út kiválasztásához többek között mérlegelni kell, hogy

- a tanulók iskolán kívül szerzett ismereteiben szerepel-e a fogalom vagy annak egy korábbi, ma már túlhaladott jelentése;
- az iskolában tanultak szükségessé, illetve lehetővé teszik-e a fogalom legújabb értelmezését.

Például az oxidáció (vagy általánosabban a redoxireakció) fogalmát elegendő lenne csak a megfelelő anyagszerkezeti alapok megléte után bevezetni, mivel a fogalmat a hétköznapi életben nem nagyon használjuk, ugyanakkor az elemi szintű meghatározás (reakció oxigénnel, illetve oxigénátadás) nem segíti elő a kémiai ismeretek megértését, rendszerezését, sőt számos tévképzetet eredményezhet. A kémiai ismeretek megértéséhez, rendszerezéséhez elegendő lenne a redoxireakcióknak, mint elektronátmenettel járó reakcióknak a tanítása. Teljesen főleg az igen elvont oxidációs szám bevezetése, márcsak azért is, mert felmérések bizonyítják, hogy a tanulók nem használják ezt a fogalmat a redoxiegyenletek rendezésére [8, 9, 10, 11, 19]. Ezzel ellentétben a relatív atomtömeg fogalmának tanításakor a tanulók számára logikusabb, elfogadhatóbb, a kémiai számítások pontossága szempontjából is megfelelő lenne az eredeti, a hidrogénre vonatkoztatott relatív atomtömeg-skála tanítása a korszerű, C-12-re vonatkozó helyett [12]. A periódusos rendszer esetén viszont mind az eredeti (az elemek fizikai és kémiai tulajdonságain alapuló) rendszer, mind a modern (az elemek atomjainak elektronszerkezetén alapuló) értelmezést tanítani kell, de a kettőt időben és térben elválasztva. A jelenlegi tanítási módszer - miszerint ugyan az elemek periódusos rendszeréről

beszélünk, de azt elektronszerkezeti alapon tárgyaljuk - következtében keverik a tanulók az elem- és atomfogalmakat [4, 13].

A kémiai fogalmak történeti alapon való tanítása sem tekinthető problémamentesnek. Egy nemrégén végzett kutatás szerint a kontrollcsoporthoz képest semmivel sem érték el jobb eredményt a fogalomelsajátításban azok a kísérleti csoportban lévő 14 éves tanulók, akik az atomfogalmat és a periódusos rendszert történeti alapon tanulták [14]. Ugyanakkor olyan fogalmak esetén, ahol a tanulók naív elméleteiben (tévképzeiteiben) megjelennek a tudománytörténet korábbi, ma már túlhaladott nézetei, kifejezetten hatékony lehet a történeti alapon való tárgyalás [15]. (Ilyenek pl. az égésre vonatkozó flogisztionelmélet, vagy az anyag folytonos szerkezetére vonatkozó elképzelések.)

- A kémiai fogalmak tanításának további problémája, hogy számos fogalomnak lehet
- többszintű (pl. makro-, részecske- és szimbólumszintű) értelmezése; ill.
  - hétköznapi és tudományos jelentése,

és ezek általában egymástól eltérőek. Az előbbire példa a „fizikai és a kémiai változás”, a „vegyjel-képlet-reakcióegyenlet”; az utóbbira a „csapadék”, a „kristályvíz”, a „sűrű”, a „vas”, a „víz”, a „levegő”, az „üveg”, a „nejlon”, a „forrás”, a „szóda”, a „hidrogénezés” és a „só” [8]. Az anyagok és jelenségek makro-, részecske- és szimbólumszintű értelmezésének egyidejű bevezetése igen nehéz helyzet elé állítja a tanárt és a diákot egyaránt. A fizikai és kémiai változások esetén például a részecskeszintű értelmezés (kémiai változás = új részecske keletkezése) és a makroszintű értelmezés (kémiai változás = új tulajdonságú anyag képződése) gyakran nem esik egybe. Ez okozza például azt, hogy a felvételiző diákoknak kb. egyharmada szerint a kálium-klorid oldása vízben kémiai változás, vagy egyes tankönyvek szerint a fizikai és kémiai változásokon kívül meg kell különböztetnünk még ún. fizikai-kémiai változásokat is. A kémiai jelek (vegyjelek, képletek, reakcióegyenletek) kettős (makro- és részecskeszintű) jelentésének egyidejű tanítása további súlyos problémákat okoz az általános iskola 7-8. osztályában. (Például az  $O_2$  képlet, mint szimbólum jelenti az oxigént mint elemet és annak molekuláját; jelent továbbá 1 oxigénmolekulát, 1 mol oxigénmolekulát, azaz  $6 \cdot 10^{23}$  oxigénmolekulát és 32 g oxigént.) Többek között a vegyjelek és képletek hatféle jelentése miatt alakulhatnak ki olyan tanulói tévképzetek, mint például az elem- és az atomfogalmak, illetve a mól- és a molekula fogalmak keverése [4].

Általános gyakorlat, hogy az elvont kémiai fogalmakat különböző szintű modellek (materiális modellek, analógiák, ábrák stb.) segítségével próbáljuk közelebb vinni a tanulókhoz. Ezek használatakor azonban mérlegelni kell azt, hogy minden modell szükségképpen magában hordozza új, gyakran nem is a fogalomhoz kötődő tévképzet kialakulását. Például a kémiai egyensúly és a tömeghatás törvénye tanításának egy igen szemléletes és játékos formája a különböző dinamikus (statisztikus, hidrodinamikai) modellekkel történő „mérés”. Ezzel nagymértékben elősegíthetjük a helyes fogalomalkotást, elkerülhetjük a már említett tévképzetek kialakulását, viszont kialakíthatjuk vagy megerősíthetjük azt a tévképzetet, mely szerint a kémiai reakciókban a kiindulási anyagok és a termékek egymástól térben elválasztva (a kiindulási anyagok a baloldalon, a termékek a jobboldalon) találhatók [16].

Ez a néhány példa is mutatja, hogy van még tennivalónk a kémiai fogalmak tanítása terén. Sajnos a pedagógiai, pszichológiai és módszertani kutatások eredményei nagyon nehezen és lassan jutnak át azon a gáton, ami a kutatók és a tantervkészítők, tankönyvírók, tanárok között húzódik. Hazai és külföldi [17] tapasztalatok is bizonyítják, hogy a tanárképzésben résztvevő hallgatók, valamint a továbbképzéseken résztvevő tanárok kikerülve, illetve visszatérve az iskolába nagyon keveset hasznosítanak azokról a tudományos eredményekből, oktatási módszerekből, amelyekről hallottak, tanultak. Úgy tűnik, hogy ilyenféle oktatáskorszerűsítésben a kis lépések stratégiája a járható út [18].



**Irodalom:**

- [130] Gabel, Dorothy: Improving teaching and learning through chemistry education research: a look to the future. *Journal of Chemical Education*, (1999) 76/4. 548. old.
- [131] Balázs Lóránt: A kémiai folyamatok tanítása. In: Balázs L.: Az általános iskolai kémiatanítás korszerűsítésének története. OPI pedagógus Továbbképzés Könyvtára, Bp., 1978. 72. old.
- [132] Brosnan, Tim: When is a chemical change not a chemical change? *Education in Chemistry*, (1999) 36/2. 56. old.
- [133] Tóth Zoltán: A kémia tankönyvek mint a tévképzetek forrásai. *Iskolakultúra*, (1999) 9/10. 103. old.
- [134] Tóth Zoltán: Colourful solutions to misconceptions. *Education in Chemistry*, (2000) 37/4. 94. old.
- [135] Tóth Zoltán: Az oldhatóság hőmérsékletfüggésének szemléltetése. *Módszertani Lapok - Kémia* (megjelenés alatt).
- [136] Tóth Zoltán: Egy kémiai tévképzet nyomában. Az egyensúlyi állandó bevezetésének lehetőségei és problémái. *Iskolakultúra*, (1999) 9/2. 108. old.
- [137] Tóth Zoltán: „Bermuda-háromszögek” a kémiában. *Iskolakultúra*, (2000) 10/10. 71. old.
- [138] Tóth Zoltán: Difficulties and possibilities in teaching oxidation and reduction. *Book of Abstracts*, 16<sup>th</sup> International Conference on Chemical Education, Budapest, (2000) 63. old.
- [139] Tóth Zoltán: Az oxidáció és redukció a tankönyvekben, tantervekben és vizsgakövetelményekben. *A Kémia Tanítása*, (2000) 8/4. 3. old.
- [140] Tóth Zoltán: Az oxidáció és redukció tanításának problémái és lehetőségei a kémiaoktatás kutatásának tükrében. I-II. *Módszertani Lapok - Kémia* (megjelenés alatt).
- [141] Schmidt, Hans-Jürgen: How to introduce stoichiometric problem solving - teaching ideas based on research. *The School Science Review* (megjelenés alatt).
- [142] Schmidt, Hans-Jürgen: Does the periodic table refer to chemical elements? In: *Book of Abstracts*, 4<sup>th</sup> European Conference on Research in Chemical Education, York, (1997) 45. old.
- [143] Irwin, A.R.: The nature of science. *Science Education*, (2000) 84. 5. old. In: *Education in Chemistry*, (2000) 37/3. 82. old.
- [144] Korom Erzsébet: Naív elméletek és tévképzetek a természettudományos fogalmak tanulásakor. *Magyar Pedagógia*, (1997) 97/1. 19. old.
- [145] Tóth Zoltán: How to introduce chemical equilibrium - a teaching strategy. *Book of Abstracts*, 16<sup>th</sup> International Conference on Chemical Education, Budapest, (2000) 68. old.
- [146] Pestana, Maria-Elisa Maia: What chemistry teachers think of how to use educational research results about chemical equilibrium. *Book of Abstracts*, 16<sup>th</sup> International Conference on Chemical Education, Budapest, (2000) 66. old.
- [147] de Jong, Onno: Chemical education research and teaching practice: living apart or together? In: *Book of Abstracts*, 16<sup>th</sup> International Conference on Chemical Education, Budapest, (2000) 70. old.
- [148] Tóth Zoltán: A reakcióegyenletek rendezésének módszerei és problémái. *Magyar Kémiai Folyóirat*, (1999) 105/6. 207. old.

*A munkát az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA T-026281) támogatta.*

## A tanulók gondolkodásának fejlesztése számítási feladatokkal

*Tóth Zoltán*

Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar,  
Kémia Szakmódszertani Részleg, Debrecen

A kémiai számítási feladatok nagyon jó lehetőséget kínálnak a tanulók gondolkodásának alakítására, problémamegoldó stratégiáinak és tévképzeteinek vizsgálatára, a logikai eljárások algoritmussá fejlesztésére, az algoritmusok értelmes használatának ellenőrzésére, valamint a problémamegoldás sokszínűségének bemutatására [1].

### **Próbálgatás, logikai út, algoritmus**

A számítási feladatok megoldása során a tanulók főleg a következő stratégiákat alkalmazzák: próba-szerencse eljárás (próbálgatás), logikai megoldások, algoritmusok. A próba-szerencse eljárás (próbálgatás) a legegyszerűbb feladatmegoldási stratégia. A tanulók viszonylag hatékonyan alkalmazzák olyan egyszerű feladatok esetén, amelyek két, legfeljebb három változót tartalmaznak és a numerikus megoldás során egész számokhoz jutunk. Logikai eljárásnak tekinthetünk minden olyan, az induktív gondolkodáson alapuló feladatmegoldási módszert, amellyel a tanuló az adott kontextusban még nem találkozott, és a feladat sajátos elemeire épül. Az algoritmusok olyan deduktív megoldási módszerek, amelyek a feladatok viszonylag széles körének megoldására alkalmazhatók. Lényegében minden kémiai feladat típusra megadható egy vagy több megoldási algoritmus.

Az iskolai oktatás egyik régi dilemmája, hogy szabad-e, kell-e megoldási módszereket (algoritmusokat) tanítani, vagy a gondolkodásra nevelés elve alapján a tanulókat abban kell segíteni, hogy megtalálják az adott probléma logikai megoldását. A szakirodalom [2] az előbbit, tehát az algoritmussal történő feladatmegoldást gyakorlatnak vagy alacsonyabb rendű kognitív készségnek, a logikai megoldásokat problémamegoldásnak vagy magasabb rendű kognitív készségnek nevezi. Amíg az első, az algoritmus bizonyos feladat típusok megoldását rutinszerűvé, gyorsá és biztossá teszi, addig a logikai eljárás bizonytalan, megtalálása erőfeszítést és időt igényel. Ugyanakkor az algoritmusok mechanikussá teszik a megoldást, használatuk közben a gondolkodás minimálisra csökken, ezzel szemben a logikai utak aktív kognitív tevékenységet jelentenek, és általuk fejlődik a tanulók gondolkodása és problémamegoldó készsége. Az algoritmusok használatára lényegében minden tanulót meg lehet tanítani, logikai megoldásokra viszont csak azok a tanulók képesek, akik rendelkeznek az adott probléma megoldásához szükséges ismeretekkel és készségekkel. Ebből következik, hogy bizonyos típusú feladatok esetén nem térhetünk ki az algoritmusok használatától, hiszen minden tanulótól elvárjuk, hogy pl. tudjon reakcióegyenletet rendezni, koncentrációt számolni vagy egyszerű sztöchiometriai számításokat megoldani.

### **Hogyan tanítsuk az algoritmusokat?**

Erre a kérdésre a pedagógiai szakirodalomban a következő választ találjuk [3]: „...a szabályismeret csak akkor teheti hatékonyabbá a tevékenységet, ha a szükséges tapasztalati tudás birtokában vagyunk...Amíg az implicit szabályrendszer nem alakult ki,...addig a szabályismeret nem sokat segíthet. ...Mindezt figyelembe véve az explicit gondolkodás magasabb szintű és hatékonyabb gondolkodást eredményezhet, ha a kialakult implicit gondolkodásmódból bontakozik ki.” Az algoritmusok helyes tanítása tehát nem azt jelenti, hogy a tanár készen nyújtja (esetleg pontokba foglalva le is diktálja) a tanulóknak a megoldás lépéseit, hanem a tanulók megelőző ismereteire, helyes vagy hibás megoldási stratégiáira építve, a feladatok megfelelő variálásával vezeti rá a tanulókat a megoldási algoritmus felismerésére.

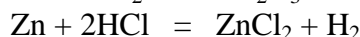
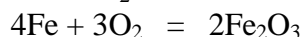
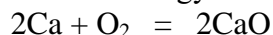
## Néhány kémiai példa

A következőkben néhány kémiai példát mutatok a tanulók logikai megoldásainak indukálására, a logikai utak algoritmussá fejlesztésére és az algoritmus megváltoztatásának provokálására.

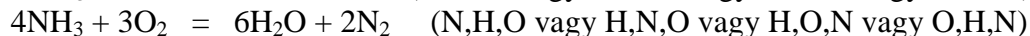
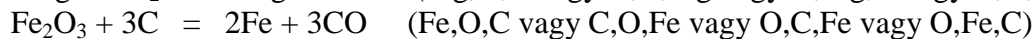
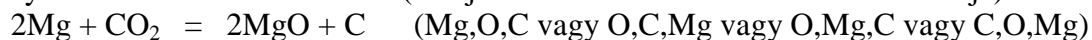
### *Reakcióegyenletek rendezése*

A következő gyakorlatok célja, hogy a tanulóknak kialakítsunk egy használható reakcióegyenlet-rendezési algoritmust (az ún. láncszabályt [4]).

Néhány egyszerű feladattal indítunk annak ellenőrzésére, hogy a tanuló tisztában van-e a sztöchiometriai együttható és az összegképletben szereplő index jelentésével. Pl.:

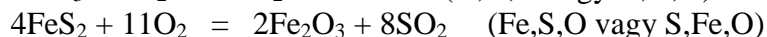
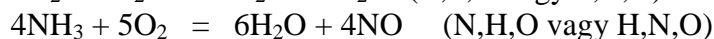


Ezután olyan, nehezebb reakcióegyenletek következnek, amelyek esetén a rendezést bármelyik atommal el lehet kezdeni (zárójelben az atomok rendezésének sorrendje). Pl.:



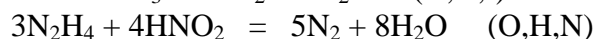
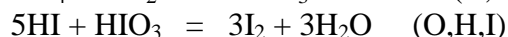
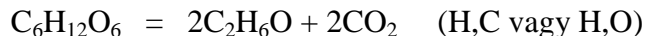
A rendezés során tudatosítsuk a tanulóknak, hogy ezekben az esetekben bármelyik atommal indítható a rendezés, de csak olyan atommal folytatható, amelyik mindig csak 1 ismeretlen együtthatójú anyagban szerepel. (Egyben hívjuk fel a figyelmet arra, hogy rendezés közben célszerű kiírni az 1-es együtthatót is!) Ezekben az esetekben előjöhethet az a tévképzet, hogy a tanuló csak két, egymástól független atomra (Mg,C; ill. Fe,C; ill. N,O) rendezi az egyenletet, és nem veszi észre, hogy az egyenlet így a harmadik atomra nem rendezett. Így állhatnak elő a következő hibás megoldások:  $\text{Mg} + \text{CO}_2 (=) \text{MgO} + \text{C}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} (=) 2\text{Fe} + \text{CO}$ ;  $2\text{NH}_3 + \text{O}_2 (=) 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Ebben az esetben meg lehet mutatni, hogy a két, külön-külön rendezett részfolyamatot hogyan lehet összekötni a harmadik, közös atommal (lásd: kapcsolt részfolyamatok módszere a „Reakcióegyenletek rendezése” c. írásban, ill. [4]-ben.)

A következő reakcióegyenletek rendezését már csak 2 atommal lehet elkezdni. Pl.:



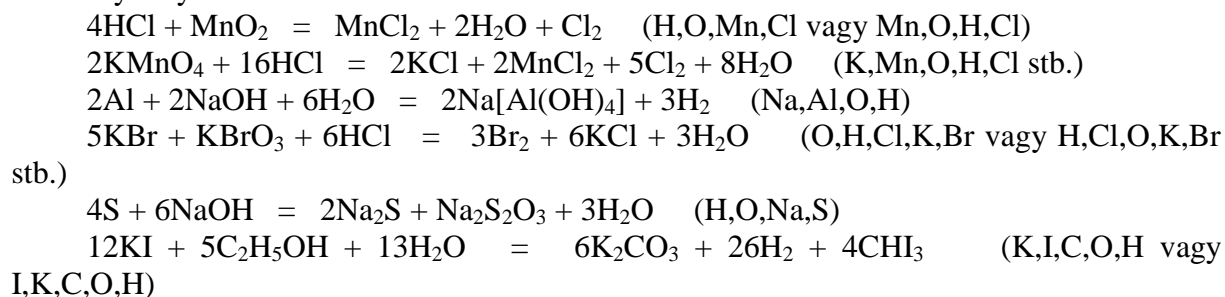
Ha szükséges, hívjuk fel a tanulók figyelmét arra, hogy ezekben az esetekben az O-atommal nem lehet kezdeni a rendezést, mert az kettőnél több anyagban szerepel.

Most olyan reakcióegyenletek következnek, amelyekben a három atom közül csak egy alkalmas a rendezés elindítására. Pl.:

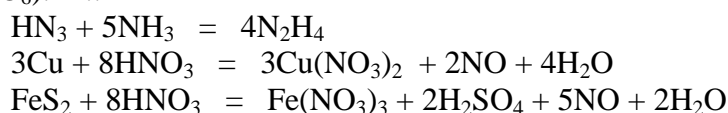


Ezen gyakorlatok után tudatosítsuk a tanulóknak, hogy a rendezést mindig csak azzal az atommal lehet kezdeni, amelyik a reakcióegyenletben szereplő anyagok közül csak kettőnek alkotója. Figyeljünk a következő hibás gondolkodásra (pl. a második egyenlet esetén): „A reakcióegyenlet jobb oldalán összesen 4 klóratom van, ezért a bal oldalon 2 klórmolekulát kell venni...” Ugyanakkor vegyük figyelembe azt, hogy ez a hibás rendezési stratégia olykor jó eredményre vezet, például az első reakció esetén: „A jobb oldalon 3 szénatom van, tehát mindkét képlet elé kettes együtthatót kell írni, így a jobb oldalon is 6 C-atom lesz...”

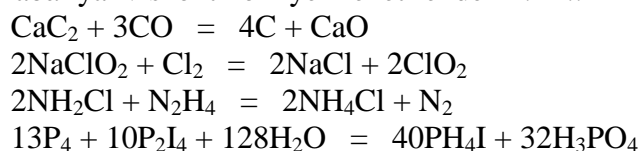
Végül néhány összetett reakcióegyenlet rendezése során gyakoroltatjuk és ellenőrizzük a szabály helyes használatát. Pl.:



Amennyiben nem elégszünk meg a láncszabály, mint egyenletrendezési algoritmus ismeretével, hanem meg akarjuk tanítani az oxidációs számok alapján történő egyenletrendezést (algoritmusváltás!), akkor - az oxidációs szám fogalmának és meghatározásának tanítása után - rendeztessünk olyan reakcióegyenleteket, amelyek esetén a láncszabály használata csak ismeretlen bevezetésével lehetséges, és amelyek esetén a már ismert hibás rendezési stratégiák nem adnak jó eredményt. (Ez utóbbi miatt nem szerencsés pl. a következő reakcióegyenletekkel foglalkozni:  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{KI} + \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ). Pl.:



Ha azt szeretnénk, hogy tanulóink a feladat nehézségétől függően mindkét eljárást használják, akkor mutassunk olyan példákat is, amelyeket oxidációs számmal igen nehezen, láncszabállyal viszont könnyen lehet rendezni. Pl.:



#### *Sztöchiometriai feladatok*

A következő sztöchiometriai feladatok ragyogó lehetőséget kínálnak a logikai módszer algoritmussá fejlesztésére [5].

Először olyan feladatokkal kezdünk, amelyek legegyszerűbben logikai eljárással oldhatók meg:

„Hány g kén (réz, magnézium, tellúr) található 6 g  $\text{SO}_2$ -ban ( $\text{CuS}_2$ -ban,  $\text{MgC}_2$ -ban,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ -ban)? (Relatív atomtömegek: O = 16, S = 32, Cu = 64, Mg = 24, C = 12, Te = 128.)”

A logikai eljárás lényege annak felismerése, hogy valamennyi szóban forgó vegyületben fele-fele tömegarányban vannak az alkotó elemek, ezért a helyes válasz, amelyet a logikai úton akár fejben is kiszámolhatunk, 3 g. (Egy német középiskolások körében végzett felmérés [6] szerint a tanulók 50-60%-a ezt a logikai utat használta, 5-15%-uk a mólfogalommal, 15-20%-uk az ún. hármasszabállyal oldotta meg ezt a feladatot. Megjegyzem, hogy a feladat megoldható az európai kémiaoktatástól idegen ún. dimenzióanalízissel [7] is.) A logikai eljárást akkor is célszerű bemutatni és gyakoroltatni, ha a tanulók eredetileg nem használták.

Ezután nehezítjük a feladatokat, olyan példákat adunk, amelyeket már nehezebb megoldani a logikai eljárással, könnyebb megoldani a mólfogalom, vagy a hármasszabály használatával. Pl.:

„Hány g lítium (gallium, molibdén, titán) található 60 g  $\text{Li}_3\text{N}$ -ben ( $\text{GaCl}_3$ -ban,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ -ban,  $\text{TiO}_2$ -ban)? (Relatív atomtömegek: Mo = 96, S = 32, Ga = 70, Cl = 35, Li = 7, N = 14, Ti = 48, O = 16.)”

Természetesen ezekben az esetekben is van logikai megoldás, de már nem olyan egyszerű, mint az előző példákban. Pl.: a  $\text{Li}_3\text{N}$  esetén: „A N moláris tömege kétszerese a Li-énak, viszont molarányuk 1:3, ebből következően a tömegarányuk 2:3, tehát a vegyület tömegének  $\frac{3}{5}$ -e a lítium, azaz 36 g lítium van benne.” Ez az a pont, ahol a logikai módszert használó tanulók is belátják, hogy a mólfogalommal vagy a hármasszabállyal egyszerűbb és biztosabb a megoldás.

További gyakorlásként olyan feladatokat adunk, amelyeket nagyon nehéz logikai úton megoldani. Pl.:

„Hány g nátriumot tartalmaz 79 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ? (Relatív atomtömegek: Na = 23, O = 16, S = 32.)

További feladattípusok [1], amelyek nagyon jó lehetőséget kínálnak a tanulók gondolkodásának fejlesztésére: az oldhatósági feladatok, a szénhidrogének égésével kapcsolatos sztöchiometriai feladatok és a kétkomponensű keverékek összetételével kapcsolatos feladatok. Ezekről részletesebben az előadásban szölok.

## Irodalom:

- [149] Tóth Z.: Tanulói eljárások, logikai utak és algoritmusok a kémiai feladatok megoldásában. Módszerek és Eljárások 11. kötet, Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar, Kémia Szakmódszertani Részleg, Debrecen, 2000. 37. old.
- [150] Zoller U., Lubezky A., Nakhleh M.B., Tessier B., Dori Y.J.: Success on algorithmic and LOCS vs. conceptual chemistry exam questions. Journal of Chemical Education, (1995) 72/11. 987. old.
- [151] Nagy J.: Nevelési kézikönyv személyiségfejlesztő pedagógiai programok készítéséhez. Mozaik Oktatási Stúdió, Szeged, 1996. 70. old.
- [152] Tóth Z.: A reakcióegyenletek rendezésének módszerei és problémái. Magyar Kémiai Folyóirat, (1999) 105/6. 207. old.
- [153] Schmidt, H.-J.: How to introduce stoichiometric problem solving – teaching ideas based on research. School Science Review (megjelenés alatt).
- [154] Schmidt, H.-J.: Stoichiometric problem solving in high school chemistry. International Journal of Science Education. (1994) 16/2. 191. old.
- [155] Tóth Z.: Kémiai számítások dimenzióanalízissel. A Kémia Tanítása, (2000) 8/1. 23. old.

*A munkát az OTKA (T-023144/1997.) támogatta.*

## Módszertani segédanyag az általános iskolai kémiaoktatáshoz

*Zeke Istvánné*

Pécs

Az általános iskolák VII. osztályában a kémia tananyag jobb megértésére, vonzóbbá tételére házi feladatként elvégzendő kísérletgyűjteményt állítottunk össze, amelyekhez élvezetes rejtvényeket is ajánltunk. Ezek a rejtvények a tanult fogalmak felszínen tartását, megerősítését, a szaknyelv helyes használatát szolgálják.

A javasolt kísérleteket munkalapok formájában kapják a tanulók. Ezek közé tartozik az alább bemutatott munkalap:

### A LEVEGŐ

Ábris rakétája ( a termik kémény)

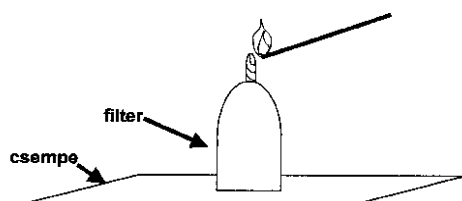
A kísérlet célja: a termik jelenség megfigyelése.

Készítsd elő:

*Eszközök;* gyufa, csempe

*Anyag :* tea filter

A tea filterről válaszd le a zsineget, bontsd fel mindkét végét, szórd ki belőle a teafüvet! Óvatosan nyisd egymásba a két rekeszt, így egy hengerhez jutsz. Az egyik végét sodord össze kúpszerűen! Állítsd a csempére a másik végével! Gyújtsd meg az összesodort végét!



Milyen tulajdonságú a filter anyaga? .....  
 tömege, felülete? .....  
 Hogyan ég?.....  
 Milyen színű a keletkezett anyag?.....  
 Hol helyezkedik el? .....  
 Mi lehet az oka? .....

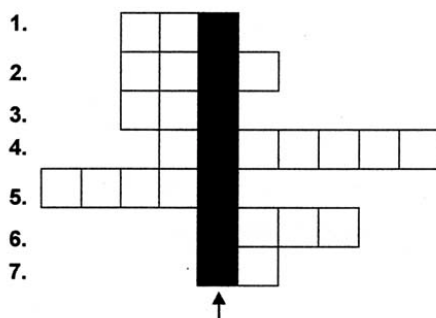
Figyeld meg, mi történik a filterrel az égés során! .....

Tudod-e? *A termik kürtő alakban felszálló meleg légáramlat.*

Milyen sportágak kedvelői használják ki ugyanezt a jelenséget a természetben?

Gyűjts képeket és ragaszd a munkafüzetedbe!

**Rejtvény az anyagok tulajdonságairól:** a rejtvény vízszintes soraira adott válaszok egy-egy általad ismert anyag nevét adják. A nyíllal jelölt oszlop pedig egy mérhető tulajdonság. Írd a kipontozott helyre a megfejtésül kapott tulajdonságot! .....



### Meghatározások:

1. Mi a neve a szilárd halmazállapotú víznek?
2. Szilárd halmazállapotú tüzelőanyag.
3. A mágnessel kölcsönhatásba lépő fém.
4. Az esőkabát, az ételtároló doboz, a telefon közös anyaga.
5. Milyen anyagból készülnek a könyveid, füzeteked?
6. Poharak, ablakok egyaránt készülnek ebből az anyagból.
7. Étélizetésre használjuk.

## Glicin előállítása monoklór-ecetsav ammónolízisével

<sup>1</sup>Deák György, <sup>2</sup>Gulyás Lajos, <sup>1</sup>Kéki Sándor, <sup>2</sup>Horváth Róbert, <sup>1</sup>Zsuga Miklós

<sup>1</sup>Alkalmazott Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem

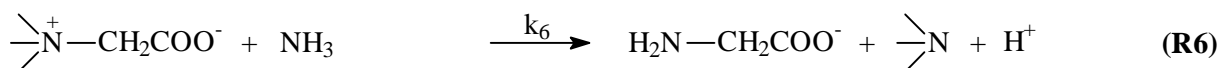
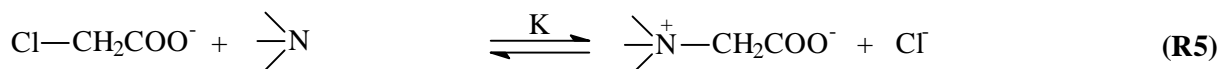
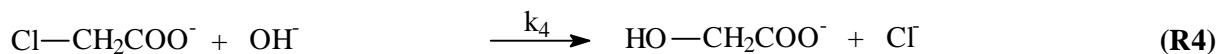
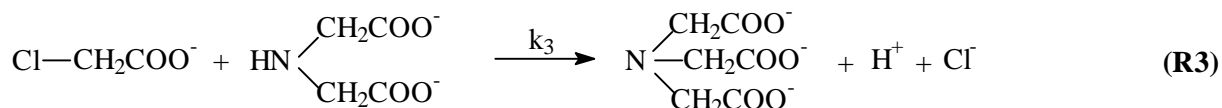
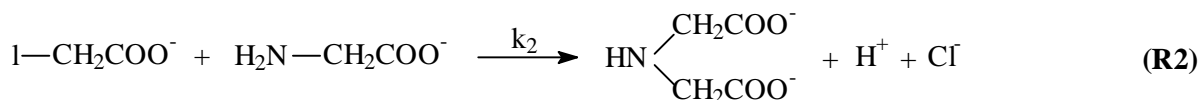
<sup>2</sup>Műszaki Főiskolai Kar, Vegyészmérnöki Tanszék, Debrecen

A glicin az élő szervezetekben is előforduló aminosav, egyike a legfontosabb kémiai ipari alapanyagoknak. Szintézisét  $\alpha$ -brom-ecetsavból és ammóniából közel 150 évvel ezelőtt Perkin és Duppa leírta [1].

A jelenlegi ipari eljárások legtöbbje monoklór-ecetsavból és ammóniából indul ki és hexametilén-tetramint használ katalizátorként.

A glicin hozam alacsony értéke miatt nagy ammónia fölösleget is használtak. Az irodalmi adatok azt mutatják, hogy a katalizátor mennyiségének növelése telítési jelleggel növeli a reakció sebességét, így az optimum koncentrációt viszonylag alacsony értéken választották meg [2]. Előkísérleteink azt mutatták, hogy ha a leírt koncentrációnál lényegesen nagyobb katalizátor koncentrációt alkalmazunk, akkor a glicin képződést kísérő mellékreakciók (R2–R4) elhanyagolhatóvá válnak. Ezek alapján figyelmünket a glicin képződés kinetikájának tanulmányozására fordítottuk.

Az alábbi reakciók feltételezésével sikerült leírni a folyamat kinetikáját:



Ezek alapján 98 %-os konverzióval sikerült a glicint előállítanunk [3].

### Irodalom:

[156] Perkin, A.G., Duppa, R.: *Ann.*, **108**, 106 (1858)

[157] *Francia szabadalom*, 1 237 327 (1960)

[158] Gulyás L. és munkatársai: *ACH-Models in Chemistry*, **137** (4), 503 (2000)

## Glicin előállítása monoklór-ecetsav ammonolízisével félüzemi kaszkádkreaktorban

<sup>1</sup>Gulyás Lajos, <sup>2</sup>Deák György, <sup>2</sup>Kéki Sándor,<sup>1</sup>  
Horváth Róbert, <sup>2</sup>Zsuga Miklós

Debreceni Egyetem, <sup>1</sup>Műszaki Főiskolai Kar, Vegyészmérnöki Tanszék,

<sup>2</sup>Alkalmazott Kémiai Tanszék, Debrecen

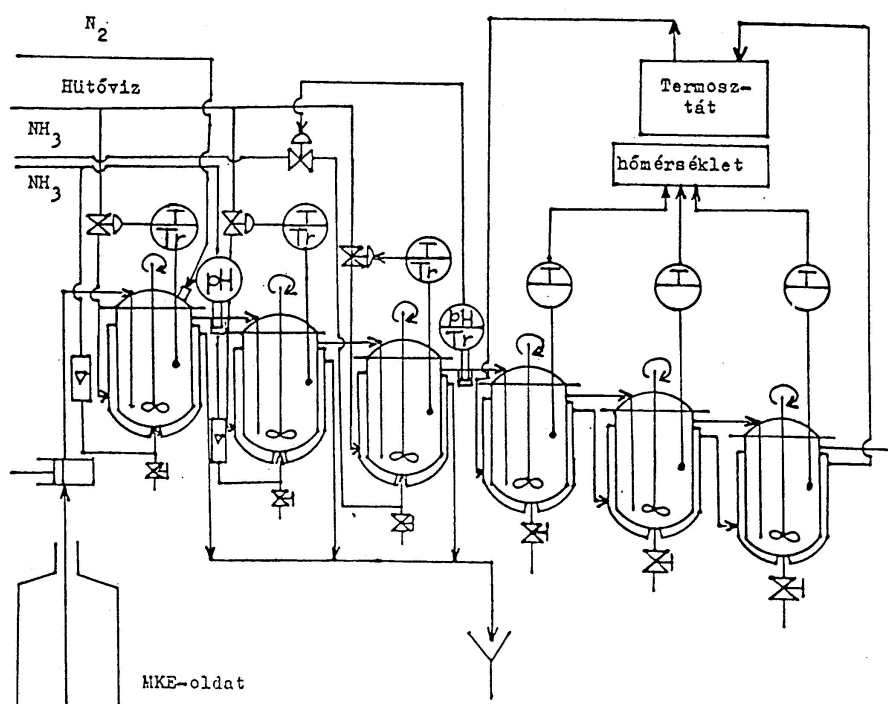
Az ipari méretű glicin gyártása leggazdaságosabban a monoklór-ecetsav ammonolízisével valósítható meg. Az ammóniából, hexametilén tetraminból, monoklór-ecetsavból és vízből álló rendszerben az összetett kémiai reakció a glicin képződés irányában van eltolva.

Reaktortervezéshez szükséges mélységig meghatároztuk a glicin képződés látszólagos sebességi állandóját és az összetett kémiai reakció entalpiaváltozását.

Méréseink szerint a reakció összentalpia változása:

$$\Sigma\Delta H = -180,2 \text{ kJoule/mol}$$

A reakció-kinetikai, hőtani vizsgálatok, valamint az üvegreaktorokból kialakított reaktorkaszkádban szerzett tapasztalatok alapján megépítettünk egy 6 tagú, egyenként 1,2 dm<sup>3</sup> hasznos térfogatú, KO-36Ti-os saválló acélból készült kaszkádkreaktort.



A félüzemi glicin gyártását ebben a keverős üstreaktorokból kialakított kaszkádkreaktorban valósítottuk meg. A kaszkádkreaktor 3 aktív és az ammónia felesleg eltávolítására szolgáló 3 passzív tagból áll.

A reaktorkaszkádot egyszerűsített, hőmérséklet-, pH – és arányszabályozóval láttuk el.

A félüzemi mérések felhasználásával optimálási számításokat végeztünk üzemi méretű reaktor kaszkádra vonatkozólag.



## Heterociklusos vegyületek előállítása szénsavszármazékok segítségével

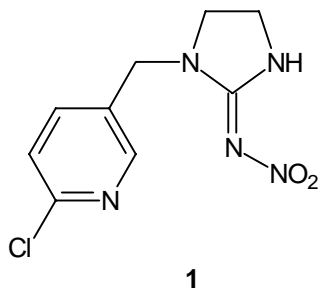
Hornyánszky Gábor, Király Imre, Rohály János, Novák Lajos

BME Szerves Kémiai Tanszék

A modern növényvédőszerkutatás célja olyan hatóanyagok kidolgozása, amelyek speciálisan csak rovarokban található receptorokhoz kötődnek, ezért nem jelentenek veszélyt a gerinces élőlényekre.

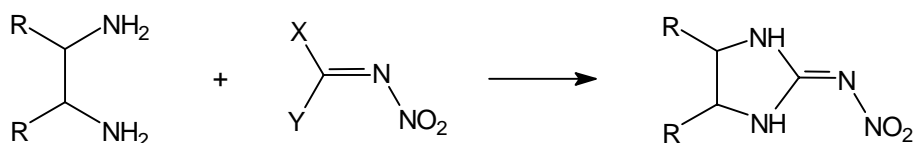
Az Imidacloprid (**1**) nikotin típusú acetilkolin receptor stimulátor. Hatásmechanizmusa eltér az általánosan alkalmazott inszekticidekétől, ezért kiválóan alkalmazható az eddig rezisztenciát mutató rovarfajok ellen is.

A BME Szerves Kémia Tanszékén működő, Novák Lajos professzor által vezetett kutatócsoport 1994-óta foglalkozik imidacloprid analogonok szintézisével. E munka során számos új imidacloprid analogon szintézisét sikerült megoldani, valamint vizsgáltuk a heterociklusos gyűrű kialakulásához szükséges különböző szénsavszármazékok reakciókészségét az egyes kapcsolási reakciókban. Ez utóbbi vizsgálat eredménye egyéb heterociklusos gyűrű kialakításánál is alkalmazható.

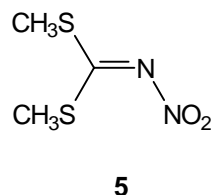
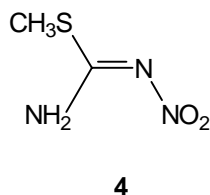
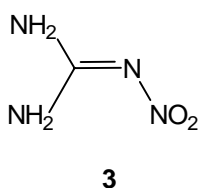


A biológiai hatás megmaradásához nélkülözhetetlen az imidazolidin gyűrű valamint a heterociklust tartalmazó oldallánc.

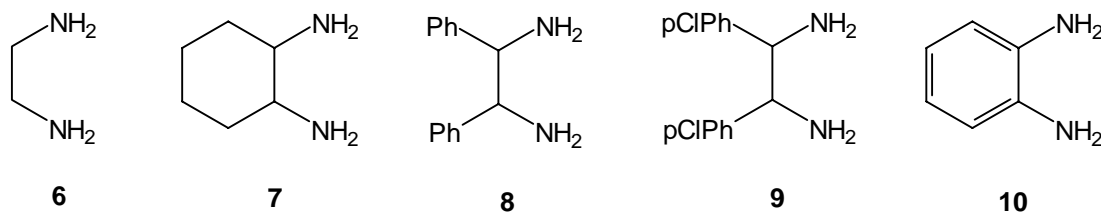
Az imidazolidin gyűrű kialakítását az alábbi általános reakcióegyenlet szerint végeztük:



Az alkalmazott szénsavszármazékok a következők voltak: a nitroguanidin (**3**), az N-nitro-S-metil-tiopszeudokarbamid (**4**) és az N-nitro ditiokarbimidosav-dimetil-észter (**5**).



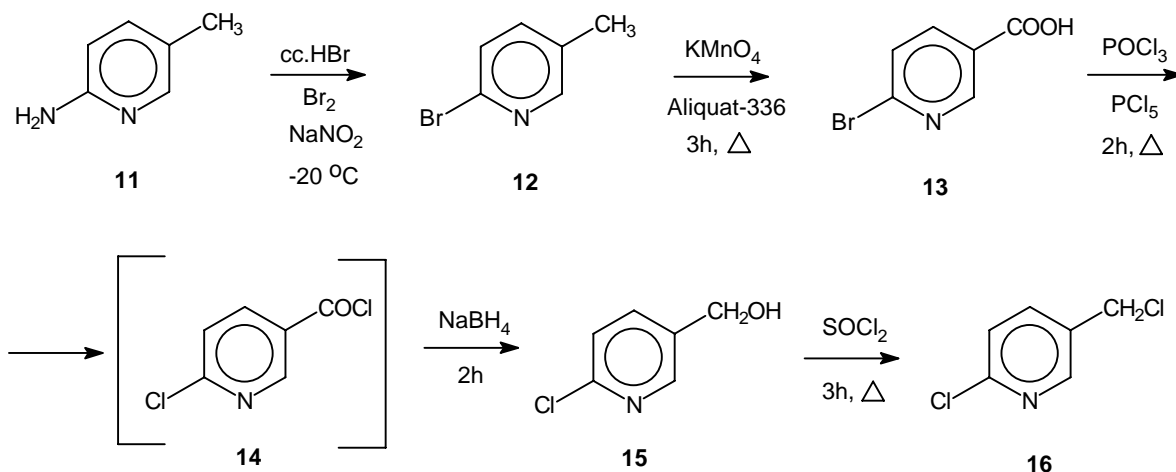
Az alkalmazott aminok a következők voltak: etiléndiamin (**6**), ciklohexándiamin (**7**), 1,2-difenil-etiléndiamin (**8**), 1,2-bisz-(o-klór-fenil)-etiléndiamin (**9**), és o-feniléndiamin (**10**).



A kapcsolási reakciókat azonos reakciókörülmények (60 °C, 1 óra, 12:10 mmol amin/szénsavszármazék arány, 8 ml víz) között végeztük. Az eredményeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

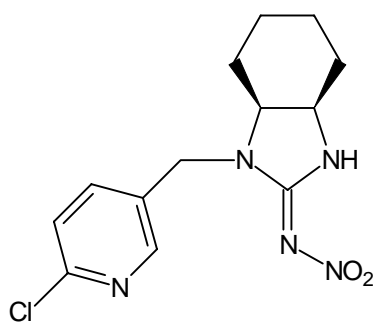
Kitermelés %	6	7	8	9	10
3	57	62	Nem reagált	Nem reagált	Nem reagált
4	65	84	61	74	Nem reagált
5	61	90	88	99	67

A heterociklust tartalmazó oldalláncot *2-amino-5-pikolinból* (**11**) kiindulva állítottuk elő. Az aminosoprotot előbb brómra cseréltük, majd a kapott *2-bróm-5-pikolint* (**12**)  $\text{KMnO}_4$ -al fázistranszfer katalizátor segítségével oxidáltuk. Az így nyert *6-bróm-nikotinsavat* (**13**) előbb savkloriddá (**14**) alakítottuk, majd kipreparálás nélkül  $\text{NaBH}_4$ -del alkohollá (**15**) redukáltuk. Az alkalmazott erélyes körülmények között megtörtént a  $\text{Br} \rightarrow \text{Cl}$  csere is. A kapott *2-klór-5-hidroximetil-piridinből* (**15**) szulfinilkloriddal nyertük a kívánt **16** képletű (*6-klór-3-piridil*)metilkloridot.

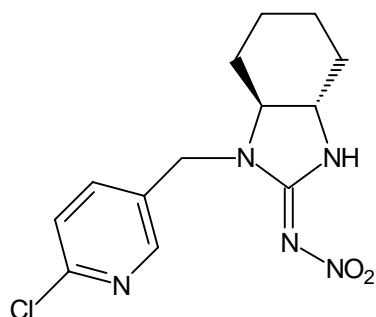


Az oldallánc és az imidazolidin gyűrű összekapcsolását acetonitriles közegben  $\text{K}_2\text{CO}_3$  jelenlétében végeztük el. Az imidazol és a benzimidazol származék alkilezése az előbb említett módon nem volt megvalósítható, ezért ez esetekben  $\text{NaH}$ -et alkalmaztunk az alkilezés előtt.

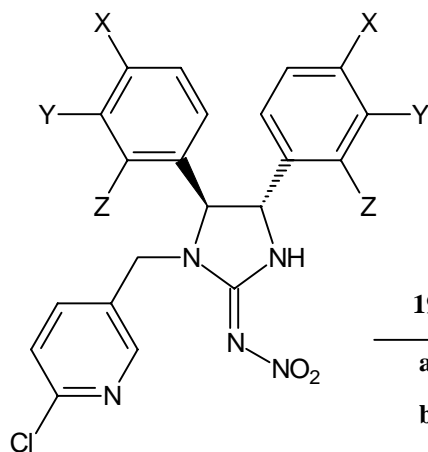
Az általunk előállított új imidacloprid analagonok az alábbiak:



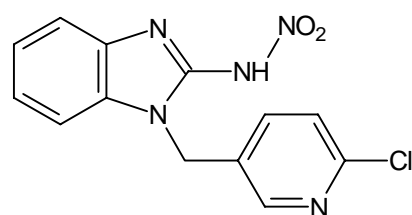
17



18

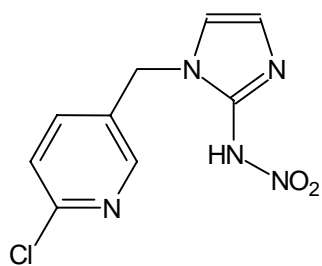


19	X	Y	Z
a	H	H	H
b	Cl	H	H
c	H	NO <sub>2</sub>	H
d	H	H	Cl

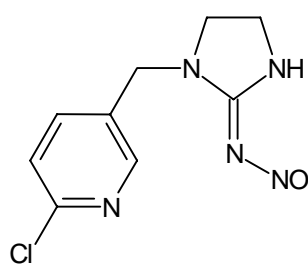


20

Az utóbbi években metabolizmus vizsgálat során megállapították, hogy az imidacloprid nitrozo, valamint a telítetlen gyűrűt tartalmazó metabolitja hatásosabb, mint maga az alapvegyület. Ezért elkészítettük e két vegyület szintetikus változatát is.



21



22

Az elkészített vegyületekkel hatás-szerkezet összefüggés vizsgálatok elvégzését tervezzük.

**Aszimmetrikus  $\alpha$ -dioximok előállítása és fizikai-kémiai tulajdonságai.**

**Kacsó Ferenc\*, ifj. Várhelyi Csaba\*, Anca Gănescu\*\*,  
Zsakó János\*, Várhelyi Csaba\***

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia Kar, Kolozsvár

A könnyen előállítható alifás, aromás, aliciklikus és O- vagy N-heterociklikus szimmetrikus  $\alpha$ -dioximok széles alkalmazási területre tettek szert a kémiai analízisben az átmeneti fémek jelentős részének kimutatására (csapadékos és színreakciók), valamint a szelektív mennyiségi meghatározására, főleg a klasszikus (gravimetriás, spektrofotometriás, és ritkábban volumetriás) eljárások alkalmazásával..

Az  $\alpha$ -dioximokkal képezett kelátok pontos szerkezete, átalakulásai, manapság is számos tanulmány tárgyát alkotják. A komplexekben kötött szimmetrikus  $\alpha$ -dioximok is több új reakciótípus felfedezésére vezetett. Gondoljunk például a fémekhez kötött N–OH csoportok észterezésére bórsavval, önvegyületekkel, a klatrokelátok (beékelődéses kelátok) előállítására.

A szimmetrikus  $\alpha$ -dioximok koordinációs kémiája főleg a perióduss rendszer VIII. oszlopa elemeihez, elsősorban a kobalthoz kapcsolódik. Nagyszámú ilyen származék fizikai-kémiai sajátosságait, szerkezetét, ligandumcsere-reakcióit tanulmányozták. Sikerült például Co–C kötést tartalmazó vegyületeket, *alkil-kobaloximokat* is előállítani, melyeknek sok tulajdonsága megegyezik a B<sub>12</sub>-vitaminéval.

A klasszikus kémiai analízis fejlődése mind szelektívebb és érzékenyebb reagensek előállítását igényelte. Így került sor számos  $\alpha$ -szubsztituált oxim:  $\alpha$ -keto-,  $\alpha$ -hidrox-,  $\alpha$ -aminoximok, stb. előállítására.

A szerveskémiai szintézis az elmúlt évtizedek során nagyszámú aldehidet és ketont adott a preparatív szerves vegyészek kezébe. Ezek reakcióinak tanulmányozása során a szimmetrikus  $\alpha$ -dioximok mellett sikerült néhány aszimmetrikus származékot is előállítani és analitikai célokra is felhasználni.

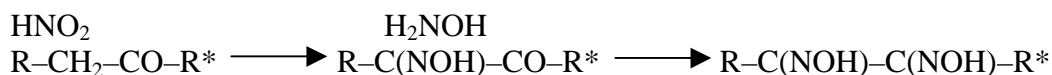
Az aszimmetrikus  $\alpha$ -dioximoknak, mint reagenseknek a felhasználása a koordinációs kémiában egy sor problémát vet fel. Így a sík-négyzetes, valamint az oktaéderes komplexek esetében új izomér vegyületek keletkezhetnek. A sík-négyzetes komplexeknél két különböző szimmetriájú izomér lehetséges. Ha a dioximot R–CH(NO<sub>2</sub>)–CH(NO<sub>2</sub>)–R\* szimbólummal jelöljük, akkor az egyik izomérnél a két oximmolekula R\* szubsztituense egymás mellé kerül és C<sub>2v</sub> helyi szimmetria alakul ki a központi atom közvetlen környezetében, a másik izomérnél pedig a négyzet szemben fekvő sarkaiban foglal helyet az azonos szubsztituens és a helyi szimmetria C<sub>2h</sub> lesz.. Az oktaéderes komplexeknél hasonló lesz a helyzet, minthogy az oximok az egyenlítői síkban levő koordinációs helyekre kötődnek be. Ha az axiális ligandumok azonosak, akkor a szimmetriacsoportok is ugyanazok lesznek, mint a síknégyzetes komplexeknél. Ha viszont különbözők, akkor a molekulának nem lehet szimmetriatengelye ha az oximok azonos szubsztituensei egymás mellett vannak és ekkor a helyi szimmetria C<sub>s</sub> lesz. Amennyiben az azonos szubsztituensek egymással szemben foglalnak helyet, a szimmetriatengely megmarad, de eltűnik a tükörsík és C<sub>2</sub> helyi szimmetria alakul ki. A dioxim aszimmetriája lecsökkenti a komplexben a központi atom környezetének a szimmetriáját. A szimmetrikus  $\alpha$ -dioximok síknégyzetes komplexei, valamint az azonos axiális ligandummal rendelkező oktaéderes komplexei D<sub>2h</sub> helyi szimmetriával rendelkeznek, ez csökken le C<sub>2h</sub>, illetve C<sub>2v</sub>-re az aszimmetrikus dioximok esetében. A szimmetrikus dioximok nemazonos axiális ligandumú oktaéderes komplexeinél a helyi szimmetria C<sub>2v</sub> és ez csökken le a dioxim aszimmetriája következtében C<sub>2</sub> illetve C<sub>s</sub>-re. A szimmetriának ez a csökkenése az optikai spektrumokban egyes abszorpciós sávok felhasadására vezethet. Egy másik következmény az, hogy a bis- $\alpha$ -dioximato-komplexeknél is lehetővé válik optikailag aktív enantiomerek keletkezése. A kiralitás a nemazonos axiális ligandumú oktaéderes komplexeknél lép fel, abban az

esetben ha a két aszimmetrikus dioximmolekula azonos szubsztituensei nem egymás mellé, hanem egymással szembe kerülnek, vagyis ha a szimmetria csoport  $C_2$ .

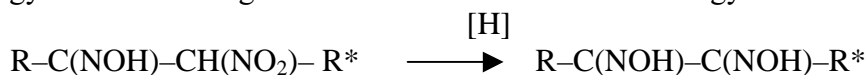
Az izomerek a szintézisek során tisztán is keletkezhetnek, de valószínűbb az egyidejű létrejöttük különböző molarányokban. A klasszikus elválasztási módszerekkel az izomerek valószínűleg többnyire nem különíthetők el, mert fizikai-kémiai sajátságaik nagyon kis-mértékben különbözhetnek egymástól. Feltehetőleg a fizikai vizsgálati módszerek mint optikai spektrumok, dipólusnyomaték mérések,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, valamint a Fe-komplexeknél a Mössbauer spektrum szolgáltathatnak az egyes izomerekre vonatkozó értékes felvilágosítást.

Az  $\alpha$ -dioximok előállítására többféle módszer ismeretes [1-3].

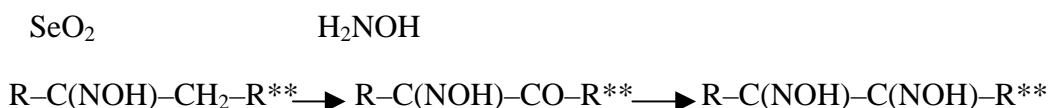
Leggyakrabban egyes ketonok aktív metilén csoportjának az izonitrozálását alkalmazzuk, melyet hidroxilaminnal való kondenzáció követ:



Egy másik lehetőség az  $\alpha$ -nitro-oximok elektrolitikus vagy katalitikus redukálása:



Sikeresen alkalmazható a monoximok szelektív oxidálása  $\text{SeO}_2$ -dal, majd a keletkező  $\alpha$ -keto-monoxim kondenzálása hidroxilaminnal:



Egyes N, vagy O tartalmu heterociklikus vegyületek termikus bomlását is fel lehet használni  $\alpha$ -dioximok előállítására.

Ezekkel a módszerekkel számos aszimmetrikus  $\alpha$ -dioximot állítottak elő. Ilyenek a monometil-glioxim  $\text{CH}_3\text{-C(NOH)-C(NOH)-H}$ , a metil-etil-glioxim  $\text{CH}_3\text{-C(NOH)-C(NOH)-C}_2\text{H}_5$ , a metil-izopropil-dioxim  $\text{CH}_3\text{-C(NOH)-C(NOH)-CH(CH}_3\text{)}_2$ , a monofenil-glioxim  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(NOH)-C(NOH)-H}$ , a fenil-metil-glioxim  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(NOH)-C(NOH)-CH}_3$ , a benzoil-metil-dioxim  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(NOH)-C(NOH)-CH}_3$ .

Koordinatív kémiai szempontból igen édekesek volnának a fenil-ciklohexil-glioxim  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(NOH)-C(NOH)-C}_6\text{H}_{11}$ , a piridil-ciklohexil-glioxim  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-C(NOH)-C(NOH)-C}_6\text{H}_{11}$ , valamint azok az  $\text{R-C(NOH)-C(NOH)-R}^*$  aszimmetrikus  $\alpha$ -dioximok, melyekben R furil-, vagy piridil-,  $\text{R}^*$  pedig H-,  $\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ -, stb. Ezekre vonatkozólag alig találunk irodalmi utalást, mert előállításuk túlságosan körülményes és költséges.

A szintézisek során mindenféle vicinális dioxim elvileg háromféle sztereoizomér formájában keletkezhetik: anti ( $\alpha$ ), szin ( $\beta$ ) és amfi ( $\gamma$ ). Az alifás dioximoknál azonban csak az  $\alpha$ -izomér létezését igazolják a modern szerkezetvizsgálati módszerek. Az aromás és heterociklikus származékok esetében bizonyos arányban  $\alpha$ ,  $\beta$  és  $\gamma$  izomér is előfordulhat, melyek átkristályosítás segítségével többé-kevésbé tisztán elválaszthatók.

Komplekképzésre az  $\alpha$ -izomér a legalkalmasabb. A  $\gamma$ -izomerek csak ritkábban képeznek komplexeket, míg a  $\beta$ -izomerek egyáltalán nem, térbeli akadályok miatt.

Az  $\alpha$ -dioximok gyenge kétbázisú savak. A látható és UV spektrumok pH-függése alapján számos  $\alpha$ -dioxim savállandóit határoztuk meg, és az irodalmi adatokkal összhangban azt találtuk, hogy  $\text{pK}_1 = 10\text{--}11$ ,  $\text{pK}_2 = 10\text{--}12$  körüli értékkel rendelkezik.

Az  $\alpha$ -dioximok közepes FTIR spektrumában az oximcsoportokra jellemző  $\nu_{\text{OH}}$  ( $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{C=N}}$  ( $1620\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{N-O}}$  ( $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ), valamint az aromás komponensek-

re jellemző  $\nu_{C-H}$  ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ) és  $\nu_{C-C}$  ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) sávokat azonosítottuk. A távoli FTIR-ben bonyolult deformációs és vázrezgések jelentkeznek

Az aszimmetrikus  $\alpha$ -dioximok a szimmetrikusokhoz hasonlóan  $[M(\text{DioxH})_2]$  típusú koplánáris komplexeket képeznek ( $M = \text{Ni, Pd, Pt}$ ). Az erős kovalens  $M-N$  kötések létrejöttére a szabad oximcsoportok sávjainak az eltolódása, felhasadása utal ( $\nu_{C=N}$   $1540\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{N-O}$   $1220\text{--}1240, 1080\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ ).

A  $\text{Co(III)}$  és  $\text{Fe(II)}$  esetében sárgásbarna  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2\text{L}_2]^+$ , illetve vöröses-ibolya vagy vörös  $[\text{Fe}(\text{DioxH})_2\text{L}_2]^0$  összetételű termékek keletkeznek ( $L =$  primér és terciér aminok, terciér foszfinok). Ezek szintézise hasonló módon valósítható meg mint a szimmetrikus  $\alpha$ -dioximok esetében,  $[\text{Fe}(\text{DioxH})_2\text{L}_2]^0$  a komponensek vizes-alkoholos oldataiból,  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2\text{L}_2]^+$  a komponensek és  $\text{Co(II)}$  sók oldtaiból, levegővel történő oxidációval.

Megfigyeltük, hogy bizonyos eltérések mutatkoznak a szimmetrikus és aszimmetrikus analóg termékek színe, oldékonysága, termikus stabilitása, IR, UV és NMR színeképében, amint az a szimetriacsökkenés következtében várható is volt.

## Irodalom

- [159] Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, Bd.VII/1,455,475, Bd.X/4,7-320, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968.
- [160] S.R.Sandler, W.Karo: *Organic functional group preparations*. Vol.III.Chap.11. Oximes, 431-476. II.Ed., Academic Press, Inc., Harcourt Brace Publ., San Diego, New York, Berkeley, Boston, London, Sidney, Tokzo, Toronto, 1979.
- [161] F.J.Welcher, *Organic analytical reagents*. Vol.III.,157-413, III-rd Ed. D.Van Nostrand Comp. Inc., Toronto, New York, London, 1949.

## Heterociklusok tanulmányozása QSPR/QSAR módszerekkel

*G. Katona, T. Panea, D. Zinveliu*

"BIOS" Termelési és Kutatási Központ, Kolozsvár, Románia

A gráf elmélet egyre nagyobb jelentőségű a szerves vegyületek kémiai tulajdonságainak és biológiai aktivitásu vizsgálatában. Ez egy elég új módszer mely segítségével előre meg lehet határozni, nagy valószínűséggel, új struktúrák tulajdonságait, utat nyitva a kutató számára az új vegyületek előállításában.

A QSPR/QSAR (Quantitative Structure-Property Relationship/ Quantitative Structure-Activity Relationship) metódusok célja a kapcsolat keresése a struktúra és különböző fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságok között. E kapcsolat megteremtéséhez a gráf elméletet használjuk fel, topológiai indexek formájában.

A következőkben e metódusok felhasználásával N-acil amino savakat, dikloro difenil és xantine vegyületeket modellezünk, Szegedi és Kolozsvári típusu indexek segítségével.

### Bevezetés

Wiener<sup>1</sup> volt a legelső aki indexet használt a struktúra és a tulajdonságok kapcsolat kereséséhez<sup>2-4</sup>.

A Wiener indexet  $W$  jelöljük és a kiszámításához a következő képletet használjuk:

$$W = \sum_e N_{i,(i,j)} N_{j,(i,j)} \quad (1)$$

ahol  $N_{i,(i,j)}$ ,  $N_{j,(i,j)}$  - csomópontok egy kötés (e) bal és jobb oldalán (vagy az atomok száma balra és jobbra egy kötés oldalán)

Az (1)-es képlet érvényes aciklikus gráfokon. Ciklikus gráfok esetében a Wiener index kiszámításához a távolsági mátrixot használjuk, mely mátrix elemei mérik a topológiai távolságot két atom között (ez egy ha a két atomot egy kötés válassza el)<sup>5,6</sup>.

$$W = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [D]_{ij} \quad (2)$$

ahol  $[D]_{ij}$  - a távolság mátrix elemei

Gutman<sup>7</sup> meghatározott egy új típusú indexet, az 1-es egyenlet alapján, melyet Szeged indexnek hívnak és mely érvényes aciklikus és ciklikus gráfok esetében:

$$N_{i,(i,j)} = |\{v \mid v \in V(\Gamma); (i,j) \in E(\Gamma); D_{iv} < D_{jv}\}| \quad (3)$$

$$N_{j,(i,j)} = |\{v \mid v \in V(\Gamma); (i,j) \in E(\Gamma); D_{jv} < D_{iv}\}| \quad (4)$$

ahol  $V(\Gamma)$  - a csúcsok halmaza a grafban

$D_{jv}$ ,  $D_{iv}$  - a topológiai távolság (i.e., kötések száma amelyek az i, illetve j csúcsból indulnak a legrövidebb úton).

és az index képlete:

$$SZ_e = SZ_e(\Gamma) = \sum_{\text{all } (i,j) \in E(\Gamma)} N_{i,(i,j)} N_{j,(i,j)} \quad (5)$$

Azonosan a Wiener mátrixal, meghatározható a Szeged mátrix, mely elemei<sup>8</sup>:

$$[SZ_e]_{ij} = N_{i,(i,j)} N_{j,(i,j)} \quad ; (i,j) \in E(\Gamma) \quad (6)$$

és az index képlete:

$$SZ_e = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j |SZ_e|_{ij} \quad (7)$$

A mátrixok egy NxN dimenziós, a legtöbbször szimmetrikus, mely átlós elemei nullák.

Hasonlóan a SZ indexel, Diudea et. al., egy új típusú indexet javasol, Kolozsvár index-nek nevezve, amelynek kiszámítására a következő képletet alkalmazza<sup>9,10</sup>:

$$[CJu]_{ij} = Ni, (i, j) \quad (8)$$

$$Ni, (i, j) = \max \{v/ v \in V(G); Div < Djv; (i, v) \cap (i, j) = \{i\}; |(i, j)| = \min\}$$

és az index:

$$CJe = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [CJ_e]_{ij} \quad (9)$$

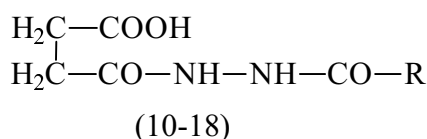
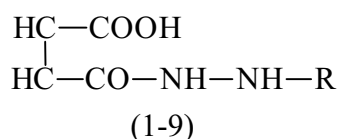
Ezeket az indexeket elektronegativitással, 3D geometriai adatokkal és atom tömegekkel bővítettük<sup>12-14</sup>.

## Számítások

A számításokat több programcsomaggal végeztük el. A strukturák Hyper-Chem programcsomaggal optimalizáltuk, AM1 szemiempirikus módszerrel, minimális energiáig. Az indexek kiszámításához a következő saját programcsomagokat használtuk: Szeged, Cluj\_teor, Cluj\_prop, Simil. Statisztikai feldolgozáshoz a következő saját programcsomagokat használtuk fel: Stat\_mon, Stat\_Q és Reglin. A grafikonok előállításához az Origin 2.8 programcsomagot használtuk fel.

## N-acil amino savak Rf modellezése

Az N-acil amino<sup>15,16</sup> savak kísérleti Rf (kromatográfiai retenció) adatokat felhasználva új modelleket állítottunk elő SZ típusú indexek segítségével. Az Rf adatokat RPHTLC kromatográfiával kimutatva voltak<sup>11</sup>. A felhasznált strukturák az 1-es ábrában vannak bemutatva, illetve az Rf adatok az 1-es táblázatban vannak bemutatva (eluent víz-metanol).



1. ábra

1. táblázat

Strukturák	Rf adatok	Kiszámított SZ <sub>p</sub> -vel	Kiszámított SZ <sub>p</sub> +SZ <sub>e</sub> -vel	Kiszámított SZ <sub>p</sub> +SZ <sub>e</sub> +SZ <sub>pA</sub> -vel
1	0.85	0.847194	0.848411	0.854280
2	0.81	0.813498	0.800139	0.818073
3	0.85	0.842806	0.846423	0.853054
4	0.82	0.837978	0.820027	0.825282
5	0.79	0.792498	0.788115	0.798378
6	-	0.858650	0.862699	0.868176
7	-	0.853714	0.853747	0.859740
8	-	0.853714	0.853747	0.859741
9	-	0.848390	0.850567	0.856845
10	0.84	0.839136	0.840803	0.835536
11	0.81	0.800136	0.816005	0.818632
12	0.83	0.817806	0.822335	0.818122



13	0.80	0.812398	0.819213	0.811901
14	0.79	0.783288	0.800003	0.791487
15	-	0.829408	0.827115	0.820271
16	-	0.826248	0.825629	0.817573
17	-	0.826248	0.825629	0.819127
18	-	0.826248	0.825629	0.819211

Mono- és multivariábilis regresszió, 1-9 figyelembe vett struktúrák, SZ típusú indexel legjobb eredmények:

$$R_f = 0.884842 - 0.000004 \times SZ_p$$

$$R = 0.932014; s = 0.010913; F = 19.83983$$

$$R_{f1} = 0.900619 - 0.000004 \times SZ_p - 0.000016 \times SZ_e$$

$$R = 0.990113; s = 0.005173; F = 49.8238$$

$$R_f = 0.908411 - 0.000002 \times SZ_p - 0.000025 \times SZ_e - 0.000001 \times SZ_{pA}$$

$$R = 0.999799; s = 0.001045; F = 829.96214$$

Mono- és multivariábilis regresszió, 10-18 figyelembe vett struktúrák, SZ típusú indexel legjobb eredmények:

$$R_f = 0.840966 - 0.000002 \times SZ_p$$

$$R = 0.887927; s = 0.011014; F = 11.1786$$

$$R_f = 0.826595 - 0.000002 \times SZ_p - 0.000018 \times SZ_e$$

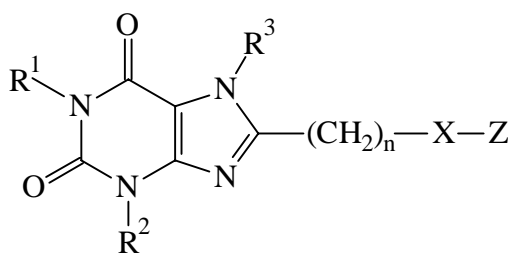
$$R = 0.895817; s = 0.013033; F = 4.06298$$

$$R_f = 0.808666 - 0.000002 \times SZ_p - 0.000046 \times SZ_e - 0.000001 \times SZ_{pA}$$

$$R = 0.959780; s = 0.011644; F = 3.89562$$

### Xantin vegyületek logP modellezése

Köztudott, hogy a xantin vegyületek egy bioaktív vegyület csoport, amely gátolja a foszfodieszteráza aktivitását<sup>12</sup> (2. ábra). A következőkben a logP-t modelleztük topológiai indexek segítségével.

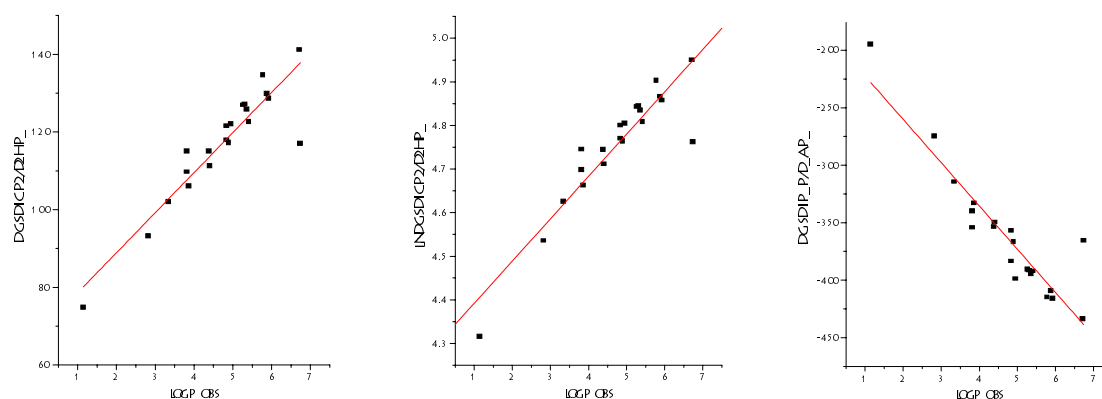


2. ábra

A legjobb adatokat a Kolozsvár típusú indexekkel kaptuk. A monovariábilis regresszió adatok a 2 táblázatban vannak bemutatva. A grafikus ábrázolás az indexek és a logP között a 3-as ábrában vannak bemutatva.

2. Táblázat

	a	b	R	s	F
DGsDiCp2/d2HP_	63,30082	10,308597	0,918867	5,960710	103,04271
lnDGsDiCp2/d2HP_	4.294994	0.097056	0.918283	0.056349	102,20754
DGsDiP_p/d_AP_	-184,741037	-37,669093	0,918199	21,882880	102,08820



3. ábra

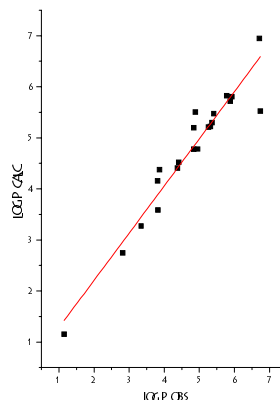
Divariábilis regresszió esetében a következő egyenletet kapjuk:

$$R = 0,961488$$

$$y = 16,6867 - 264,4780 \cdot 1/DGSDeM\_p\_SE2 + 133,3472 \cdot 1/RTfDeP\_1/p\_GP2$$

A kiszámított logP adatok a 4 ábrában mutatjuk be.

log P obs	log P calc
1.15	1,14996
2.82	2,74396
3.34	3,26838
3.86	4,37504
4.41	4,51893
4.38	4,41031
3.81	4,15584
6.74	5,52219
5.31	5,2223
5.26	5,21182
3.82	3,58836
4.89	5,50571
4.84	5,19584
5.41	5,47298
4.84	4,77721
4.95	4,77915
5.93	5,80512
5.36	5,29608
5.78	5,82506
6.71	6,94772
5.88	5,71804



4. ábra

Az N-acilamino savak esetében kapott adatok egy liniáris függőséget mutatnak a Sz típusú indexekkel, illetve egy liniáris függőséget a struktúrával szemben. Következésképpen, a Szeged típusú indexeket és a kombinált Szeged típusú indexeket sikeresen használhatjuk az Rf előrelátására.

Statisztikai egyenletek segítségével elemezve a kapott adatokat, elmondható, hogy a xantinok esetében a logP adatok nagy valószínűséggel függenek a 3D mértani struktúrától és az atomok elektromos töltésétől. A Kolozsvár típusú indexeket jól fel lehet használni ( $R > 0,9$ ) a biológiai aktivitás, és pedig a logP, előrelátásánál a xantinok esetében.

## Irodalom

- [162] H. Wiener, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 17.
- [163] I. Gutman, Y.N. Yeh, S.L. Lee, Y.L. Luo, *Indian J. Chem.* **32A** (1993) 651-661.
- [164] M.V. Diudea; G. Katona; O.M. Minailiuc; B. Pârv, *Izvest. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 9 (1995) 1674-1679; *Russ. Chem. Bull.*, **44** (1995) 1606-1611 (Eng).
- [165] S. Nikolić, N. Trinajstić, Z. Mihalić, *Croat. Chem. Acta.* **68** (1995) 105-129.
- [166] H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, **44**, 2332.
- [167] M.V. Diudea, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1996, **36**, 535.
- [168] I. Gutman, *Graph Theory Notes New York*, **27** (1994) 9-15.
- [169] M.V. Diudea, O.M. Minailiuc, G. Katona, I. Gutman, *Commun. Math. Comput. Chem. (MATCH)*, **35** (1997) 129-143.
- [170] M.V. Diudea, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **37** (1997) 300-305.
- [171] A.A. Kiss, G. Katona, M.V. Diudea, *Coll. Sci. Papers Fac. Sci. Kragujevac*, **19** (1997) 95-107.
- [172] S. Gocan, G. Cîmpan, T. Panea, *J. Plan. Chromatogr.*, **7** (1994) 435-439.
- [173] M. Ardelean; G. Katona; I. Hopârtean; M. V. Diudea, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, XLV, 1 (2), 2000.
- [174] G. Katona, G. Turcu, T. Kiss, O. M. Minailiuc, M. V. Diudea, *Rev. Roum. de Chimie*, (in press), 2000.
- [175] L. Jatschi, G. Katona, M.V. Diudea, *Commun. Math. Comput. Chem. (MATCH)*, **41**, 151-188, 2000.
- [176] L. Bodochi, I. Panea, A. Pop, A. Căprar, D. Zinveliu, T. Panea, 12<sup>th</sup> International Conference on Organic Synthesis, June 28 - July 2, 1998, Venice, Italy, p. 467.
- [177] I. Panea, L. Bodochi, T. Panea, D. Zinveliu, V. Paşcalău, *Southern Brazilian Journal of Chemistry*, I.S.S.N. 0104-5431, 2000.

## Pszeudo-pentakoordináció a szilil-karbamidátokban

*Knausz Dezső<sup>a</sup>, Kolos Zsuzsanna<sup>a</sup>, Pongor Gábor<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>ELTE TTK Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest

<sup>b</sup>ELTE TTK Elméleti Kémiai Tanszék, Budapest

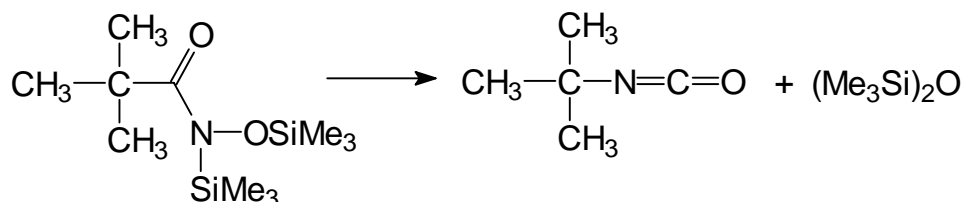
Az *N*-szubsztituált karbamidsav-trimetilszilil-észterek (NKT-k) hatékony szililezőszerek. A rendelkezésre álló nyolc röntgen-szerkezet alapján megállapítható, hogy a C(O)OSiMe<sub>3</sub> molekularész *cisz* konformációjú, és a vegyületek (C)<sub>2</sub>NC(O)OSiC alapváza sík alakú. Mindegyik szerkezet szokatlanul rövid Si...O=C távolságot mutat, ami pszeudo-pentakoordinált jellegű szilíciumatomra utal. Meghatároztuk az *N,N*-diizopropil-karbamidsav-trimetilszilil-észter (**2**) elméleti molekulaszervezetét MP2/DZ(2)P szinten, és kiváló egyezést találtunk a röntgen-diffrakciós adatokkal. Hasonló számításokat végeztünk az *N,N*-dimetil-karbamidsav-trimetilszilil-észter (**1**, rendkívül hatásos szililezőszer), az *N,N*-dimetil-*N'*-metil-karbamidsavimid-trimetilszilil-észter (**4**, ismeretlen vegyület) és szén-analagonjaik (rendre: **3** és **5**) elméleti szerkezetére vonatkozóan; utóbbi négy vegyület kísérleti szerkezete nem áll rendelkezésre. Az elméleti szerkezetek **1** és **2** esetében igazolták a Si...O téren keresztüli kölcsönhatás létét, valamint a szilícium körüli pszeudo-pentakoordinációt. Ezt a következtetést általánosítottuk mind a gőz-, mind a kondenzált fázisra az NKT-k esetén. A pszeudo-pentakoordináció erősen torzult trigonális bipiramisos téralkatban valósul meg, melyben a donor (oxigén) atom axiális helyzetű. Mivel a másik axiális helyzetben egy (alacsony elektromegnegativitású) szénatom helyezkedik el, így az NKT-k - a szilíciumorganikus hidridekhez és alkil/aril-szilatránokhoz hasonlóan - újabb kivételt jelentenek Corriu és Young – hipervalens szilíciumvegyületekre vonatkozó – empirikus szabályai alól. Egyszerű sztatikus modellel sikeresen magyaráztuk az NKT-k nagyfokú reaktivitását mobilis hidrogénatomok cseréjében: ez egyrészt a szokatlanul hosszú Si-O észter-kötéssel, másrészt a Si...O=C kölcsönhatás belső nukleofil katalitikus hatásával (szomszédcsoporthatás) magyarázható. A nukleofil ágens belépését segíti a szilíciumatomon megnyilvánuló jelentős pozitív töltés is. E modell szerint a karbamidsavimid-szililészterek (mint pl. **4**) az NKT-khoz képest fokozott reaktivással rendelkezhetnek nukleofil reakciókban, erősebb Si...N=C kölcsönhatásuk következtében. A populációs analízisek másodlagos típusú, de számottevő Si...O illetve Si...N kölcsönhatást mutatnak az NKT-kban és rokonvegyületeikben. Valószínűsíthető, hogy a reaktivásra vonatkozó modellünk az NKT-ken kívül a szililezőszerek szélesebb körére is érvényes: következő munkánkban ezt a kérdést részletesen vizsgáljuk. Számításaink szerint a hiperkoordináció felé mutató igen gyenge tendencia figyelhető meg a **3** és **5** szénanalogonok esetén, a szilíciumatommal analóg helyzetű szénatom körül. Reaktivitási modellünk alapján várható, hogy az *O*-alkil-karbamidsav-imidátok jó alkilezőszerek. Figyelemre méltó, hogy ez a következtetés összhangban áll azzal a ténnyel, hogy az *O*-alkil-izokarbamidok általában vége jó alkilező-szerek.

## Sziloxi-savamidok, mint nitrén prekursorok

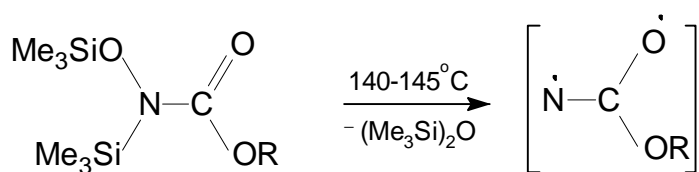
Mörzl Mária, Knausz Dezső, Kardon Ferenc

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest

Szililezett savamidok termikus reakcióit tanulmányoztuk. Az *N*-szilil-*N*-sziloxi-savamidokból melegítésre  $\alpha$ -eliminációval hexametil-disziloxán kilépése közben bomlanak. A hidroxámsav *N,O*-bisz-szilil-származékainak hőbontásakor izocianátok keletkeznek.



Az *N*-szilil-*N*-sziloxi-karbamátok termikus bomlásában szintén sziloxán kilépése közben karbonil-nitrén keletkezik.



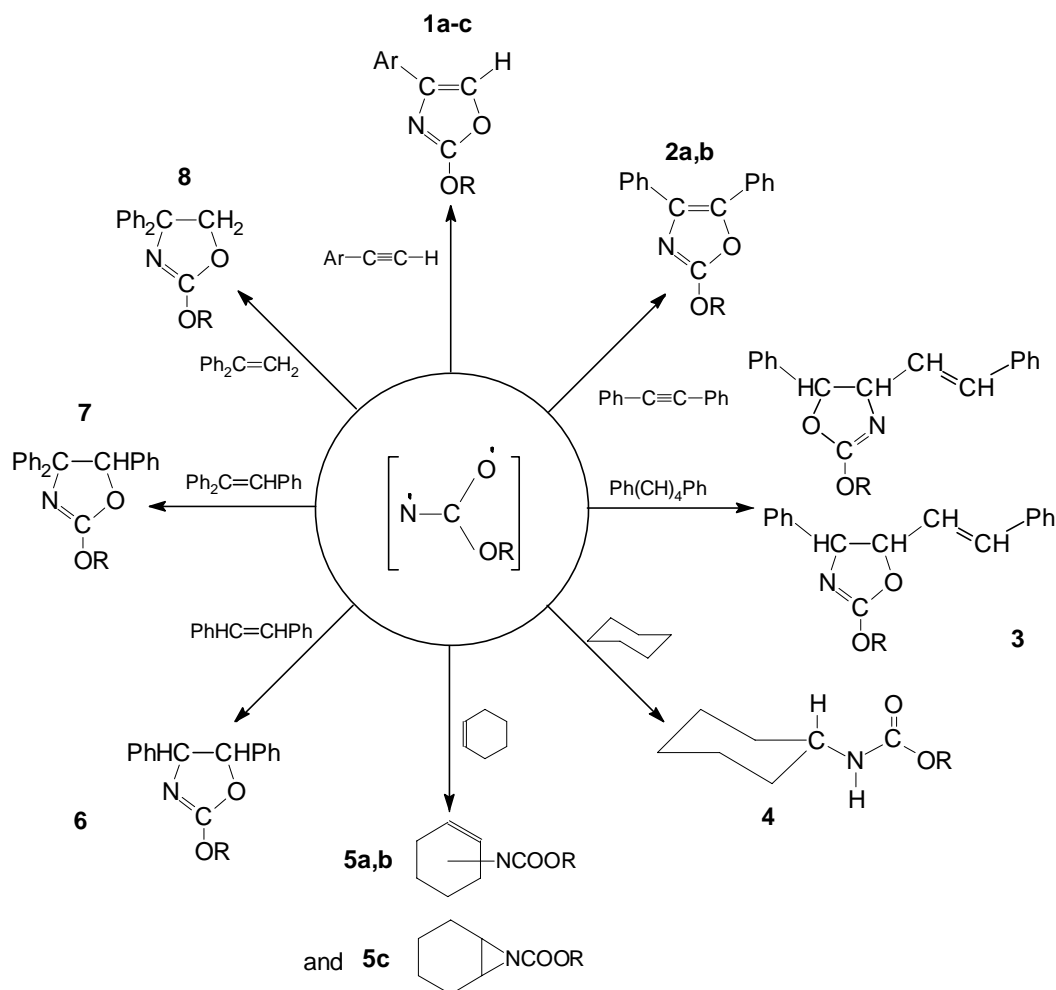
R = SiMe<sub>3</sub>, alkyl

Az *N,O*-bisz-trimetilszilil-*N*-trimetilsziloxi- és az *N*-trimetilszilil-*N*-trimetilsziloxi-*O*-etil karbamátok hőbomlását részletesen tanulmányoztuk és csapdáztuk a keletkező karbonil-nitréneket különböző csapdázó ágensekkel (pl. ciklohexánnal, acetilén származékokkal, diénekkal, olefinekkel). A nitrén intermedier kétféle módon reagálhat:

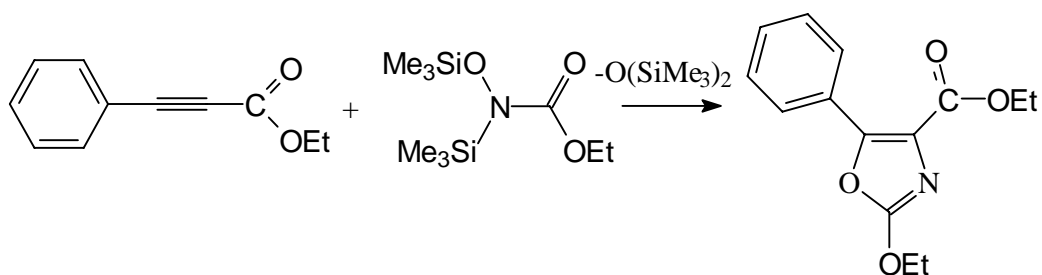
- a nitrogén beékelődik egy  $\text{C}-\text{H}$  kötésre
- a nitrogén és az oxigén, mint kettős reakciócentrum addicionálódik egy  $\text{C}=\text{C}$  kötésre

Ez utóbbi reakcióval oxazolok, ill. oxazolin származékok nyerhetők.

Az *N,O*-bisz-(trimetilszilil)-*N*-trimetilsziloxi karbamátot ciklohexénnel melegítve karbsziloxi-aziridin és *N*-ciklohexenil-*O*-trimetilszililkarbamátok keveréke keletkezett. A sziloxikarbonil nitrén szintén reagál a fenilacetilén származékokkal sziloxi oxazolok keletkezése közben. Ezek a vegyületek nedvességre és melegítésre érzékenyek, kinyerésük nehéz, így ezeket gc-ms és ir mérésekkel azonosítottuk. További csapdázó ágenseket is alkalmaztunk (pl. 1,1-difenil-etén, transz-stilbén, trifenil-etén, 1,4-difenil-1,3-butadién), de ezekben az esetekben az addíció helyett a szililkarbamát saját bomlása ment végbe.



Az etilkarbonilnitrénből keletkező termékek jóval stabilabbak, mint az előbb említett szilil és fenil szubsztituált olefinekkel cikloaddíciós reakcióval etoxi-oxazolinek keletkeznek. Ez utóbbi bipoláris cikloaddíció regiospecifikusan kontrollált. Az etil-fenil-propiolát esetében az alábbi termék keletkezett, melynek szerkezetét Röntgen-diffrakcióval meghatároztuk.



Az etil karbonil nitrén és az 1,4-difenil-1,3-butadién reakciójában azonban három termék keletkezik. A gc-ms eredmények alapján két oxazolin és egy oxazol típusú termék keletkezett, utóbbi valószínűleg az oxazolin vegyületek oxidációjával. Ez azt jelzi, hogy a szubsztát elektronszerkezete is fontos szerepet játszik a reakció regiospecifitásában.

A hexaklór-propén, a butilviniléter, a hexaklór-butadién, a tetralin és a dekalin esetében nem volt átalakulás.

## A kvantumkémia alkalmazása a kémiai kutatásban a bisz-(1,3-trimetilszilil)-benzimidazolin-2-on példáján

Pongor Gábor<sup>a</sup>, Kolos Zsuzsanna<sup>b</sup>, Knausz Dezső<sup>b</sup>, Kalincsák Ferenc<sup>a</sup>, Vass Elemér<sup>c</sup>

<sup>a</sup> ELTE TTK Elméleti Kémiai Tanszék, <sup>b</sup>ELTE TTK Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék,

<sup>c</sup>ELTE TTK Szerves Kémiai Tanszék

Új vegyületek szintézise, valamint szerkezetük meghatározása ma is a kémia egyik legfontosabb célja. Az utóbbi három évtizedben a kvantumkémiai számítások olyan színvonalat értek el, hogy elvileg független eszközként használhatók a kémiai kutatásban. A fejlődés párhuzamosan zajlott a kvantumkémiai módszerek és programok területén, illetve a számítógépes technológiában.

Ismerünk olyan tisztán elméleti módszereket [ilyen pl. a CCSD(T)], amelyek alkalmazsák a szükséges kémiai/spektroszkópai pontosság elérésére. Ezek azonban egyelőre túlságosan drágák ahhoz, hogy a közvetlen kémiai gyakorlatban hasznosíthatók lennének. Az elméleti és kísérleti információ együttes alkalmazása viszont új és nagyon hatásos eszközt ad a vegyész kezébe. Az említett kombináció útja a következő. Az elméleti információ forrásaként a kvantummechanikai közelítésnek egy nem túlságosan magas szintjét választjuk, melynek hibái azonban már szisztematikusnak tekinthetők. A kísérleti információkat olyan egyszerű empirikus paraméterek testesítik meg, amelyek segítségével az előbb említett elméleti értékek hibáját kompenzálhatjuk. Ezen empirikus paraméterek értékét alapmolekulák elméleti és kísérleti értékeinek összehasonlításával, illesztésével nyerjük. Ha a minket érdeklő célmolekula nem szerepelt előzőleg az empirikus paraméterek kalibrálására kiválasztott molekulák sorozatában, a cél-molekulára ily módon nyert értékek, ha nem is tisztán elméletieknek, de *a priori* eredményeknek tekinthetők. Az elméleti és kísérleti információ fentebb körvonalazott kombinálása igen hatékony eljárást jelent, mely a kémiai gyakorlatban már ma is sikerrel hasznosítható.

Egy kémiai szintézis eredményének igazolására szolgáljon a következő elvi példa. Első lépésben hipotézist állítunk föl arra nézve, hogy mely termékek keletkezhetnek a kiindulási anyagokból (ún. lehetséges termékek). Minél szélesebbre választjuk ezek körét, annál több lesz az elvégzendő számítási munka. Triviális hibát ejtünk, ha a kijelölt halmaz nem tartalmazza a reakcióban ténylegesen keletkezett terméket vagy termékeket. Második lépésben kiszámítjuk a lehetséges termékek pl. rezgési és/vagy NMR spektrumát a korábban említett *a priori* számítási eljárással, majd végrehajtjuk a reakciót, és föl vesszük a megtisztított termék (vagy termékek) említett spektrumait. A harmadik lépésben összehasonlítjuk a számított és a tapasztalati spektrumokat, és a hasonlóság alapján eldöntjük, mely termék(ek) keletkezett ill. keletkeztek. (Ha egyszerre több tényleges termék keletkezik, valamilyen görbe-felbontó módszert is alkalmaznunk kell.)

Előadásunkban a fenti eljárást mutatjuk be a benzimidazolon szililezésének egyszerű példáján. A lehetséges termékek jellemzésére infravörös, illetve <sup>13</sup>C és <sup>15</sup>N NMR spektrumait használjuk.

**Ferrocénszubsztituált heterociklusok szintézise és szerkezetvizsgálata.**

**Sohár Pál, Csámpai Antal, Perjési Pál,<sup>1</sup> Zsoldosné Mády Virág,  
Abrán Árvácska és Túrós György**

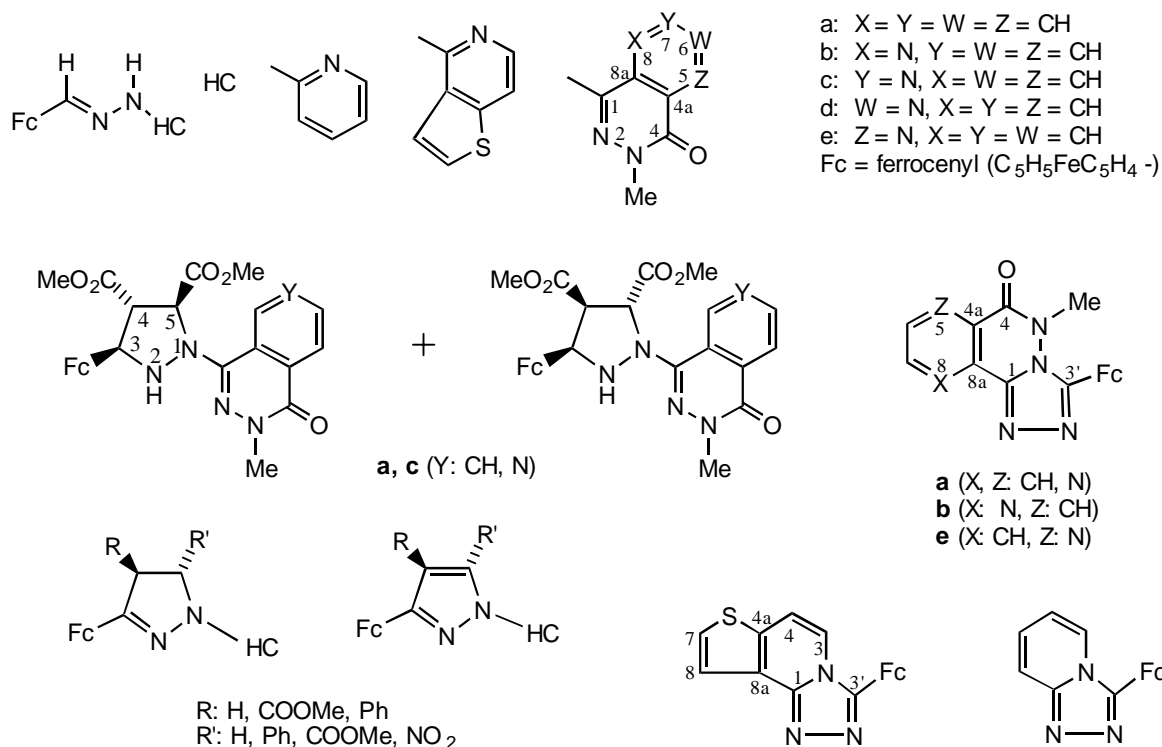
MTA–ELTE Spektroszkópiai Szerkezetkutató Csoport;  
ELTE TTK Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest  
<sup>1</sup>Pécsi Egyetem, Orvosi Kémiai Intézet, Pécs

A ferrocének unikális szendvicskötésű, s ennek következtében flexibilis, érdekes belső rotációt megengedő szerkezete és értékes biológiai tulajdonságai önmagukban véve is indokolják az e vegyület és rokonaik iránt megnyilvánuló tartós és élénk kutatói érdeklődést. Fenti előnyök, hozzávéve a heterogyűrűs vegyületek sokféle és hasznos farmakológiai hatását és a cikloaddíciós reakciók elméletileg igen érdekes és szintetikus szempontból rendkívül sok lehetőséget kínáló jellegét, magyarázzák, hogy miért éppen a címadó témát választottuk kutatási területünkül. Miután változatos, újszerű és váratlan felépítésű molekulák képződésére van esély, e kutatások vonzó kihívást kínálnak a szerkezet kutatónak, érdekes eredményekkel kecsegtetik a preparatív és a reakciók mechanizmusa iránt érdeklődő vegyészt egyaránt, a két biológiailag külön-külön is aktív építőelem összekapcsolása pedig farmakológiailag is rendkívül ígéretes.

Ferrocénaldehidet különféle heteroaromás és aromás hidazinokkal [1-hidrazino-ftalazin-4-on, N(2)-metil- és a benzolgyűrű mind a négy (5-8 helyzetű) CH-csoportja helyén nitrogént tartalmazó két-heterogyűrűs analógjai, 2-hidrazino-piridin, 1-hidrazino-tieno-piridin, p-bróm-fenilhidrazin) kondenzálva, reaktív Schiff-bázis típusú vegyületeket állítottunk elő. [1] E vegyületek 1,2-proton-vándorlással dipoláris intermedierekké alakulnak, melyek alkalmas dipolarofilekkel (acetilén-dikarbonsav-dimetilészter, malein-, illetve fumársav-dimetilészter, nitro-sztirol) 1,3-dipoláris cikloaddíciós reakciókban új, ferrocén-szubsztituált pirazol-, diasztereomer pirazolin- és/vagy pirazolidin-gyűrűs vegyületeket adnak. [2] Emellett, oxidatív intramolekuláris gyűrűzárással kondenzált triazol származékok is keletkeznek. Az oxidatív gyűrűzáras csak a ciklofilek jelenlétében játszódik le.

A reakciótermékek szerkezetét komplex IR, H- és C-NMR vizsgálatokkal tisztáztuk. A nit-rozstirol esetén két helyzeti izomer képződhet, melyek közül az egyiket sikerült izolálnunk, míg a másik izomer nitro-eliminációs származéka volt a reakció mellékterméke. Az NMR adatokból azonosítható a főtermék preferált konformerje. A lehetséges helyzeti izomer szerkezetek között DNOE méréssel döntöttünk. Ugyancsak DNOE vizsgálattal igazoltuk a 4,5-dikarboxi pirazolinokban az észtercsoportok *transz* állását. Az NMR spektrumokból arra következtettünk, hogy a pirazolinokban és a pirazolidinekben a ferrocenil-rész forgása gátolt. A DMAD-rel nyert pirazolidin addukt két diasztereomerjét két esetben tisztán elkülönítettük, s megállapítottuk térszerkezetüket.

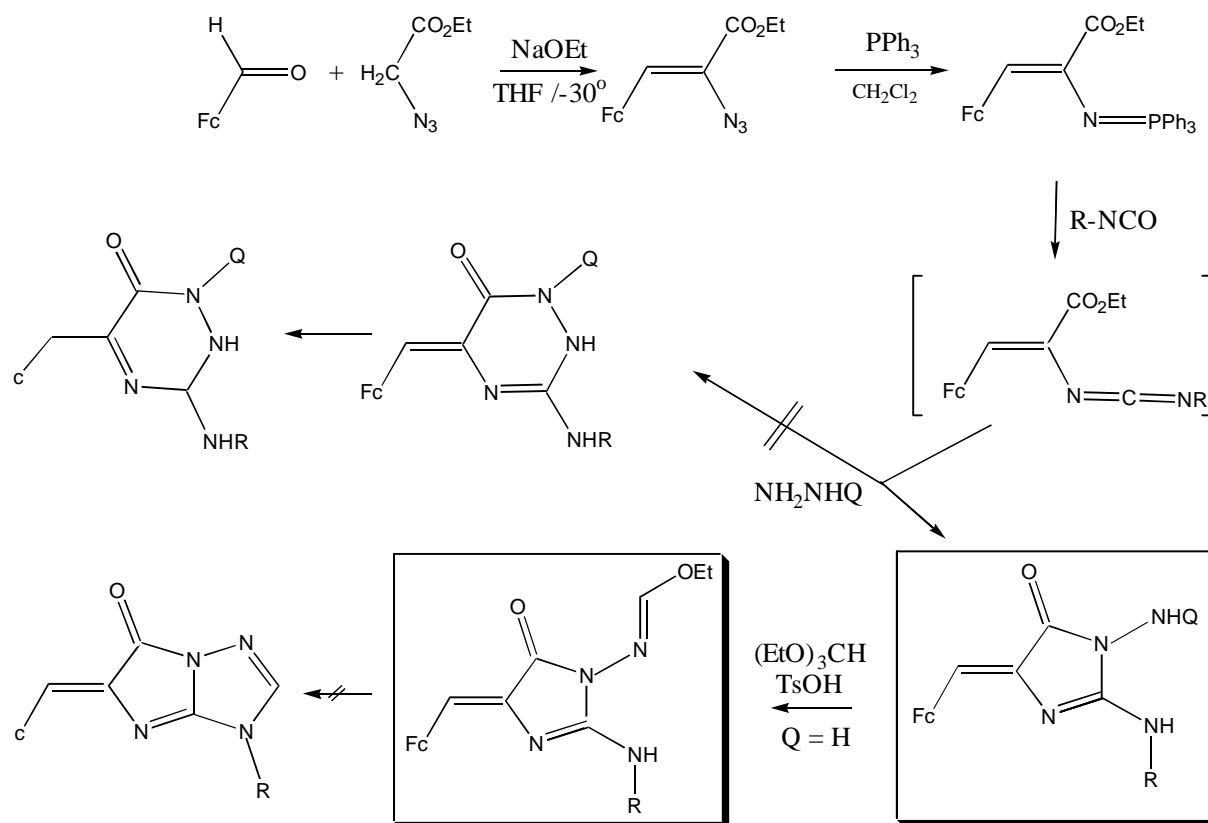




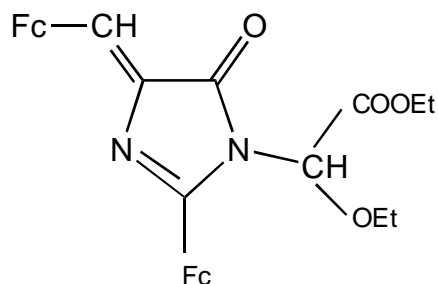
A heterociklusos hidrazonok reaktivitása a cikloaddíciós reakciókban feltűnően eltérő és erősen függ a heterogyűrűtől és a reakcióhőmérséklettől. Ezt a tapasztalatunkat a tautomerizációs lépésben képződő dipoláris reaktív intermedier keletkezésének a heterociklus elektronrezervoár-jellegétől függő kedvezményzettségével értelmeztük és szemiempirikus kvantummechanikai számításokkal is alátámasztottuk. Összhangban a kísérleti eredményekkel, a számítások a tienopiridil- és ftalazinoil-vegyületek kiugró reaktivitását valószínűsítették. [3]

Etil- $\alpha$ -azido- $\beta$ -ferrocenilakrilátból kiindulva egy spanyol kutatócsoport primér aminokkal, egy aza-Wittig reakciót követő gyűrűzárással ferrocenilmetilidén-imidazolokat állított elő. Ennek analógjaként triazinok szintézisét terveztük hidrazinokból.

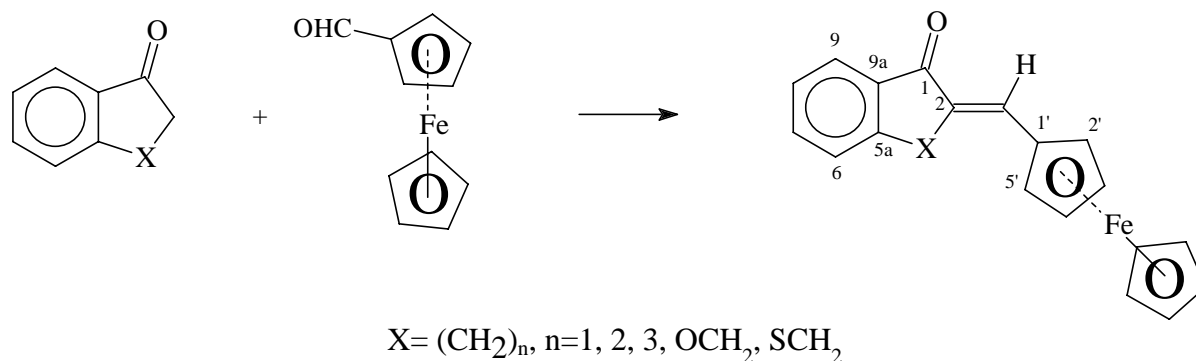
A formilferrocént azido-ecetsavészeterrel kondenzáltattuk, majd az így nyert ferrocenilazido-akrilésztert foszforiminné alakítottuk. Utóbbi vegyületeket izocianátokkal acilezve, a képződő karbodiimid intermediereket elkülönítésük nélkül aril-, aralkil- és hetaril-hidrazinokkal reagáltattuk, s ekként N(1)-amino-, illetve N(1)-metilamino-2-aril/aralkil/hetaril-amino-4-ferrocenilidén-imidazol-5-onokat állítottunk elő. [4] A hidrazin-rész mindkét nitrogénjét gyűrűbezártan tartalmazó elvileg lehetséges analóg *as*-triazinok azonban nem keletkeztek. A termékekben gyűrű-lánc tautomeria lehetséges. A 2-benzilamino-vegyületek az exociklusos NH-csoportot tartalmazó formában vannak, míg az arilamino-vegyületeknél nem zárható ki a gyűrűs NH csoportot magába foglaló tautomer preferáltsága. Ortoészterrel triazolo-imidazonon vázas származékok szintézisét kíséreltük meg. A kondenzált heterobiciklusok helyett azonban egyelőre csak etoxi-metilidén vegyületek képződtek, amelyek gyűrűzárása eddig nem járt eredménnyel.



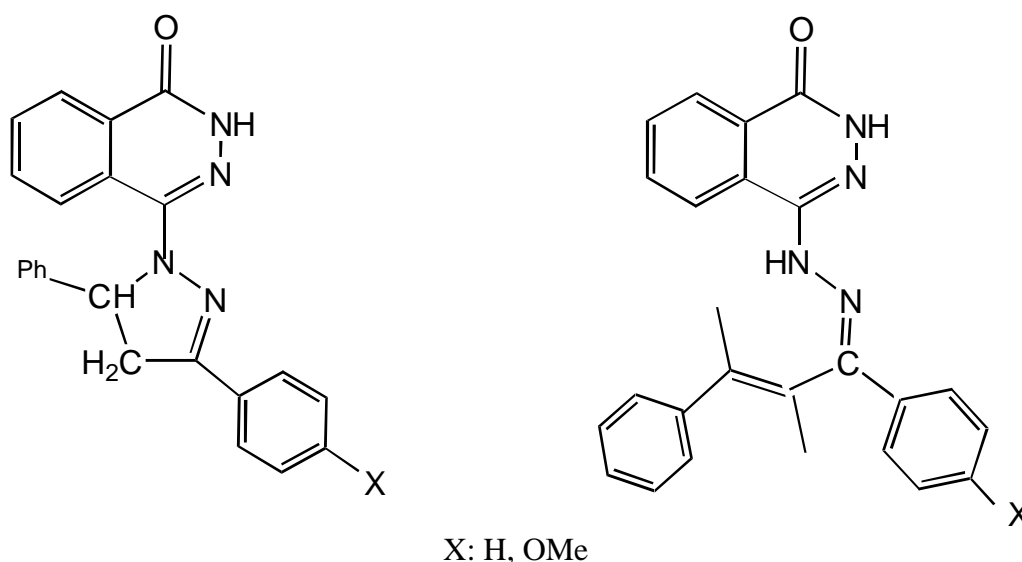
A formilferrocén és azidoecetsav kondenzációs reakciójában egy érdekes melléktermék képződött, feltehetőleg a primer termék és a reagensek részvételével lejátszódó több lépéses reakcióban. A szerkezetet, amely  $\alpha$ -etoxi-glicinészterként is felfogható és amely az „amino-sav-nitrogént” gyűrűbe zártan magába foglaló imidazolon származék, kristály diffrakciós mérés igazolja.



Egyik korábbi kutatási témánk folytatása, illetőleg kibővítéseképpen, kalkonok ferrocén-szubsztituált analógjainak előállítását, cikloaddíciós reakcióik és szerkezetük tanulmányozását is tervbe vettük. Eddig három, 5-, 6- és 7-tagú gyűrűs benzilidén-benzocikloalkant és két heteroanológot szintetizáltunk. [5] Elvégeztük ezek konformációanalízisét, a megkísérelt cikloaddíciós reakciók viszont egyelőre nem jártak sikerrel.



$\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}'$  kalkonokat hetaril-hidrazinokkal reagáltatva Schiff-bázisokat, illetve a reakció körülményeket megváltoztatva, pirazolingyűrűs cikloadduktokat kaptunk. Ferrocén-analógokkal ( $\text{Ar}$  = ferrocenil) ugyanez a reakció nem járt eredménnyel. Ezeket a munkáinkat tovább folytatjuk.



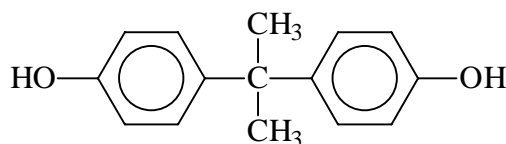
- [178] Á. Abrán, A. Csámpai, V. Harmath and P. Sohár: Study on ferrocenes, Part 6. Synthesis and structure of ferrocenyl-methylidenhydrazino-phthalazinones and -pyrido[2,3-*d*]pyridazinones. *Acta Chim. Hung., Models in Chemistry*, **135**, 439-447 (1998).
- [179] Á. Abrán, A. Csámpai, Zs. Böcskei and P. Sohár: Study on ferrocenes, Part 7. 1,3-Dipolar cycloadditions of heterocyclic hydrazones of ferrocenylferrocene. *Tetrahedron*, **55**, 5441-5448 (1999).
- [180] Á. Abrán, A. Csámpai, A. Kotschy, O. Barabás and P. Sohár: Study on ferrocenes, Part 9. Substrate selective transformations of some ferrocenylhydrazones. *J. Mol. Struct.*, közlésre benyújtva
- [181] Gy. Túrós, A. Csámpai, A. Györfi and P. Sohár: Study on ferrocenes, Part 9. Substrate selective transformations of some ferrocenylhydrazones. *Előkészületben*
- [182] P. Sohár, P. Perjési, K. W. Törnroos, S. Husebye, A. Vértes, Gy. Vankó and R. E. Bozak: Study on ferrocenes, Part 8. E-2-Ferrocenemethylene-1-benzocyclohexanones. Synthesis, stereostructure, NMR, IR, X-ray, and Mössbauer spectroscopic investigation. *J. Mol. Struct.*, **524**, 297 (2000).

## Propilén-karbonát gyűrűfelnyílásos polimerizációja fenolátokkal

*Török János, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós*

Alkalmazott Kémiai Tanszék, Debreceni Egyetem

A propilén-karbonát polimerizációja során a reakcióban poli(propilén-oxid) keletkezik és a rendszerből szén-dioxid távozik. Iniciátorként Biszfenol-A mellett más egy és két fenolos hidroxil csoportot tartalmazó vegyületeket használtunk.



Biszfenol A

A reakciót ömledék fázisban hajtottuk végre lúgos katalizátort alkalmazva. Megállapítottuk, hogy a propilén karbonát gyűrűje a fenolát csoportokkal reagálva nyílik fel, szén-dioxid távozik és éter típusú termék képződik. A polimerizáció a láncok végén keletkező alkoholátokon kisebb sebességgel, de a fenolátokon tapasztaltakhoz analóg módon folytatódik. A reakció során a széndioxid veszteséges propagációs lépés mellett egy nem kívánt mellékreakció is végbement, melynél a szén-dioxid kilépése a láncvégen nem történik meg. Ekkor a reakcióban különböző összetételű oligomerek di- és trimerizálódtak, úgy hogy a keletkező polimer láncban 2 és 3 iniciátor fragment (Biszfenol-A) található.

E bonyolult összetételű rendszer vizsgálata során a hagyományos polimerkémiai kutatási módszerek (GPC, NMR, IR, stb...) nem adtak közvetlen, csak közvetett bizonyítékot a mellékreakcióban képződő polimerek összetételére és szerkezetére, ezért új mérési módszert, a MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight) tömegspektrometriát alkalmaztuk. A MALDI-TOF mérések igazolták a di- és trimerizáció tényét és a keletkezett polimerek pontos összetétele is meghatározhatóvá vált.

## Szerveskémiai reakciók, szintézisek szilárd halmazállapotban

*Zsakó János\*, Kacsó Ferenc\*, Pokol György\*\*, ifj. Várhelyi Csaba\*,  
Majdik Kornélia\*, Várhelyi Csaba\*, Liptay György\*\**

\*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia Kar, Kolozsvár

\*\*Budapesti Műszaki Egyetem, Vegyészmérnöki Kar

Az évezredes tapasztalat azt mutatja, hogy a tej megsavanyodik és bizonyos eljárásokkal túróvá, sajttá alakítható, a szőlő leve erjedni kezd és borrá alakul és a levesek, főzelékek is hamar megromlanak. Ezzel szemben az aszalt szőlő, a szárított hús és zöldség évekig eláll s ma már tudjuk, hogy a tejpor is megőrzi tulajdonságait hosszú időn át.

Ebből a tényből arra következtettek, hogy egyik anyag átalakulása egy másikká szilárd halmazállapotban nem következik be, csak oldatban, víz, vagy valamilyen más oldószer jelenlétében. Az ókorban még Arisztotelész is azt mondta, hogy "semmi változás, hacsak nincs folyadék is".

Ez a filozófia uralkodott a szerves kémiában is hosszú időn át s a szerves reakciók nagyrészt oldószerek jelenlétében végezték, még olyan esetekben is, amikor erre nem volt elégséges indok.

Az utóbbi évtizedek kutatásai azt mutatják, hogy nagyon sok esetben a szilárd állapotban lezajló kémiai folyamatok a szerves kémiában sokkal nagyobb hatásfokkal és szelektivitással mennek végbe, mint oldatokban. Az oldószer nélküli reakcióknak még számos más előnyük is van: kevésbé szennyezik a környezetet, a kivitelezési költségek alacsonyabbak, könnyebb, egyszerűbb kísérleti körülmények között valósíthatók meg. Ezek a tényezők főleg ipari szempontból lényegesek.

Az oldószer nélküli reakciók igen gyakran úgy mennek végbe, hogy a reagenseket összekeverjük, finoman porítjuk s a megfelelő hőmérsékleten állni hagyjuk. Egyes szerves reakciók robbanásszerűen mennek végbe szilárd halmazállapotban. Hasonló esetekben természetesen oldószere van szükségünk a reakciósebesség csökkentése érdekében. Ilyen célokra lehetőleg nem mérgező oldószereket kell használnunk. Ha viszont a folyamat túl lassú még forró oldatokban is, akkor ajánlatos szilárd fázisú reakciókat igénybe venni.

Japán és indiai kutatók arra a következtetésre jutottak, hogy a tipikus szerveskémiai szintetikus eljárásokat, melyeket a 19. és 20. században többnyire oldatban alkalmaztak, s melyek megnevezésére könnyebbség céljából ma is a feltalálók nevét használják (Grignard, Reformatsky, Wittig, Beckmann stb., hogy csak néhány nevet említsünk), a 21.sz. folyamán modernbb, elegánsabb és biztonságosabb oldószer nélküli módszerekkel fogják helyettesíteni.

Hogy szerves reakciók szilárd fázisban viszonylag könnyen végbemennek, az azt bizonyítja, hogy a reagensek molekulái a kristályrácsban nagy mozgékonyással rendelkeznek. Erre utal egyébként az is, hogy a szerves vegyületek olvadáspontja igen alacsony a szerves vegyületekéhez képest. Az ok az, hogy a kristályrácsban a molekulák között csak nagyon gyenge van der Waals erők hatnak és így a molekulák viszonylag könnyen elhagyhatják a helyüket.

Szilárd fázisban igen könnyen végbemenő reakciók a zárványkomplexek keletkezése. Ezeknél elegendő a gazda- és a vendégvegyület kritályait összekeverni és mozsárban összetörni. Példaként említhetjük az 1,1,6,6-tetrafenilhexa-2,4-diin-1,6-diol és benzofenon esetét, melynek porított kristályaiból 1:1 molarányú elegyet készítve, az IR spektrum teljesen azonos az oldatból leválasztott elegykristályok spektrumával [1].

Ez arra utal, hogy szilárd fázisban a komplex képződése nagyon gyorsan megy végbe.

módszerek segítségével a legtöbb esetben a reakció végbemenetele jól követhető. Így a fent említett diin-diol és egy difenilszármazék a  $(C_6H_4CONR_2)_2$  összetételű savamid 1:2

mólarányú keverékében (R:ciklohexil), az IR spektrumot 17 órán át 10 percenként felvéve, megfigyelhető, hogy a  $3540\text{ cm}^{-1}$ -nél található  $\nu_{\text{OH}}$  sáv fokozatosan gyengül, majd teljesen eltűnik, hogy helyet adjon  $3250\text{ cm}^{-1}$ -nél egy új, hidrogénkötésben levő  $\nu_{\text{OH}}$  sávnak. Ugyanakkor az  $1690\text{ cm}^{-1}$ -nél fekvő  $\nu_{\text{C=O}}$  forozatosan felhasad két komponensre,  $1680$  és  $1600\text{ cm}^{-1}$ , amint a komplexképződés előrehalad, melynek eredményeként a két karbonilcsoport egyike hidrogénkötésbe kerül [2].

A gazda-vendég zárványkomplexek képződésének egyik érdekessége, hogy a reakció sztereospecifikus lehet. Királis gazdavegyület egyik enantiomérjének kristályait szilárd halmazállapotban reagáltatva az ugyancsak királis vendégvegyület racém elegyével, a vendég két enantiomérje közül csak az egyik épül be a zárványkomplexbe. Így lehetővé válik az enantiomerek elválasztása is a zárványkomplexbe be nem épült enantiomért megfelelő oldószerrel extrahálva, majd a másik enantiomért a zárványkomplexből vákuumleparlással kinyerve [3].

Az oldószer nélkül végbemenő reakciók igen változatos típusúak lehetnek, de valamennyiüket két fő csoportba oszthatjuk, aszerint, hogy az aktiválási energiát miként fedezzük. Így vannak termikus, valamint fotokémiai reakciók. A termikus reakciók főbb típusait az 1.táblázat, míg a fotokémiai reakciók fajtáit a 2.táblázat mutatja be.

**1.táblázat. A termikus reakciók főbb típusai**

Oxidáció
Redukció
Addíció
Elimináció
Kondenzáció
Szubsztitúció
Aminolízis, hidrolízis, átészterezés
Polimerizáció
Izomerizáció és átrendeződés

**2.táblázat. A fotokémiai reakciók főbb típusai**

Fotodimerizáció és fotopolimerizáció
Fotokémiai gyűrűzáródás
Fotoizomerizáció és fotoátrendeződés
Fotoszolvolízis
Fotodekarbonilezés
Fotoaddíció
Enantioszelektív fotokémiai reakciók

Az oldószert nem igénylő termikus reakciók már nagyon régen ismeretesek voltak. Wöhler 1828.-ban a karbamidot az ammónium-cianát termikus izomerizációjával állította elő. A karbonsavak és karbonsavsók termikus dekarboxileződése is nagy múltra tekint vissza. Nátrium-formiátból metánt, kalcium-acetátból acetont, fahéjsavból sztirolt állítottak így elő. Nagyon könnyen megvalósítható a  $\beta$ -ketosavak dekarboxilezése, melynek során ketonok keletkeznek. Csugajev az S-alkilxantogenátokat bontotta alkénre és tiolra.

A fragmentációs reakciók közül is sok nem igényel oldószert. Így a  $\beta$ -halogénkarbonsavsók, a  $\gamma$ -halogénhidrinek és  $\gamma$ -halogénaminok termikus bontása telítetlen szénhidrogének előállítását teszik lehetővé.

A maga idejében technológiai sikernek számító nátrium-szalicilát szintézis, vízmentes nátrium-fenoxidból és száraz  $\text{CO}_2$ -ből ugyancsak az oldószert nem igénylő szintézisek jó példája.

A szilárd fázisban, oldószer nélkül végbemenő reakcióknál a reagenseket rendszerint sztöchiometriai arányban használják. Egyes esetekben viszont célravezető reagensfőlősleg alkalmazása a hozam növelése érdekében. Így például a ketonok alkoholokká való redukálásánál  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ -et alkalmazva, ez utóbbit 10-szeres főlőslegben véve, magas, sokszor csaknem 100%-os hozamot értek el [5]. A redukció jól követhető *in situ* röntgendiffrakció és  $^1\text{H}$  NMR segítségével. Érdekes, hogy ez a reakció abszolút vízmentes rendszerben egyáltalán nem megy végbe, de nagyon kis nedvesség elegendő a reakció felgyorsításához [6-7].

A termikus reakciók egyik fontos csoportja az eliminációs, bomlási reakciók, mint amilyenek a dekarboxilálódás, diazovegyületek és savanhidridek képződése. Ezek során kisebb molekulák,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , aminok, stb. hasadnak le, melyek illékonyak lévén könnyen eltávoznak a rendszerből. Ezért ezeket a reakciókat jól tanulmányozhatjuk pl. termogravimetriás (TG) módszerek segítségével, izoterm, vagy pedig dinamikus hőmérsékleti körülmények között. A tömegcsökkenésekből következtethetünk a hőbomlás során keletkezett köztes termékek természetére, a TG görbékből pedig a folyamat kinetikájára vonatkozólag tehetünk megállapításokat. Ha a reakciótermékek nem illékonyak, a végbemenő reakciókra vonatkozólag csak a hőeffektusok alapján kaphatunk információkat. Ezekhez kalorimetriás mérésekkel, differenciális termikus analízis (DTA), differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) segítségével juthatunk.

Dinamikus hőmérsékleti körülmények között, állandó fűtési sebességgel dolgozva, nagyszámú szerves vegyület TG, differenciális termogravimetrimus (DTG) és DTA görbéjét vették fel [4]. E vegyületek között alifás, aromás és heterociklikus aminok, aminosavak, peptidok, szénhidrátok (glukóz, fruktóz, diszacharidok) és gyógyszerkészítmények szerepelnek. A vizsgálatok nagyrészt levegő atmoszférában végezték és ilyen körülmények között a rendszerint endoterm bomlási folyamatokat exoterm égési folyamatok kísérik, vagy követik. Ezért gyakran dolgoznak valamilyen közömbös közegben, nitrogén vagy argon atmoszférában.

A szénhidrátok termikus bomlásánál mindég fellép vízveszteség, ami dimerizációs, polimerizációs folyamatokra utal. Egyes fémacetátok bomlása során acetone keletkezik, formiátok bomlásánál oxalátok és ezeket a reakciókat preperatív célokra is fel lehet használni.

Termikus vizsgálataink során TG, DTA és DSC mérések segítségével tanulmányoztuk egy sor monoxim,  $\alpha$ -ketoxim,  $\alpha$ -dioxim hőbomlását, valamint több átmeneti fém nagyszámú dioximin komplexének [8-13] a hőbontását. E méréseket kiegészítettük tömegspektrográfus vizsgálatokkal is.

A dioximin komplexek bomlása az esetleges kristályvíz lehasadása után, rendszerint dezaminációs folyamatokkal folytatódik és csak ezután kerül sor a nagy stabilitást mutató  $\text{M}(\text{Diox.H})_2$  egység bomlására. Levegő jelenlétében ez oxidációs reakciók révén következik be, viszont oxigénmentes közegben furazánszármazékok keletkezése közben megy végbe. A tömegspektrográfus mérések tanúsága szerint az  $\alpha$ -dioximok bomlástermékei között mindég megtalálhatók a különbözőképpen szubsztituált furazánszármazékok és ezek fellelhetők a dioximin komplexek tömegspektrumában is. A TG mérések dinamikus hőmérsékleti körülményei között a furazánszármazékok tovább bomlanak különböző belső redox folyamatok révén. Eddig mintegy 10 alifás és aliciklikus  $\alpha$ -dioxim esetében sikerült a furazánszármazékokat kimutatnunk. Természetesen ezeknek a vegyületeknek a megjelenése a tömegspektrumokban még nem jelent preparatív felhasználási lehetőséget. Preparatív célokkal izoterm körülmények között szándékszunk a dioximok termikus bomlását tanulmányozni.

Terveinkben szerepel továbbá egyes  $\alpha$ -ketoximok esetén a Beckmann átrendeződés tanulmányozása szilárd fázisban, elsősorban spektroszkópai módszerek segítségével, továbbá DTA, DSC mérésekkel.

Jelen dolgozatunknak olyan előzetes, bevezető jellege van, mert termikus vizsgálataink eddig csaknem kizárólag szerves ligandumokkal képezett kelátvegyületekre vonatkoztak és

csak az utóbbi időben kezdtük el maguknak a szerves ligandumoknak a termikus vizsgálatát. Eddigi eredményeink csak ízelítő jellegűek, de így is érdekes eredményeket ígérnek az oldószermentes szerves szintézis területén.

## Irodalom

- [183] F.Toda, K.Tanaka, A.Sekikawa, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, 1987,279.
- [184] F.Toda, *J.Synth.Org.Chem.Jpn.*, 48(1990)494.
- [185] F.Toda, K.Mori, Y.Matsuura, H.Akai, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, 1990,1591.
- [186] Atlas of Thermoanalytical Curves. I-III. Ed. G.Liptay.
- [187] F.Toda, K.Kiyoshige, M.Yagi, *Angew.Che., Int.Ed.Engl.* 28(1989)320.
- [188] M.Epple, S.Ebbinghaus, A.Reler, U.Glostein, K.Kammenga, *Thermochim. Acta*, 269/270(1995)433.
- [189] M.Epple, S.Ebbinghaus, *J.Thermal Anal.*, 52(1998)165.
- [190] Zsakó J., Várhelyi Cs., Kékedy E., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 28(1968) 2637.
- [191] Zsakó J., Kékedy E., Várhelyi Cs., *J.Thermal Anal.*, 1(1969)339, *Rev.Roumaine Chim.*, 15(1970) 865.
- [192] Zsakó J., Várhelyi Cs., Kékedy E., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 32(1970)2999
- [193] Zsakó J., Várhelyi Cs., Kékedy E., *Acta Chim.Acad.Sci.Hung.*, 51(1967)53
- [194] Zsakó J., Horák J., Várhelyi Cs., *J.Thermal Anal.*, 20(1981)435
- [195] Zsakó J., Horák J., Várhelyi Cs., Benkő A., *Monatsh.* 112(1981)945