

TUDOMÁNYOS TEVÉKENYSÉGEM
TÉZISEI

dr LUKÁCS FERENC

1996 március

1.) Harmadéves egyetemi hallgatóként kapcsolódtam be a JATE Szerves Kémiai Tanszék tudományos diákköri tevékenységébe, ahol később a diploma dolgozatomat is írtam. Munkám tárgya: aminos-alkoholok (2-alkil-3-dimetilamino-1-propan-1-ol) előállítása, és a szubsztituens hatás vizsgálata réz-kromit (CuCr_2O_4) katalizátoron való átalakulásaikban volt. Tanulmányoztuk a reakció sztereokémiáját. Megállapítottuk, hogy a dehidrogénezés sebességét szterikus kölcsönhatás befolyásolja.

Ebből a munkából egy publikáció született.

(Tetrahedron, 46 (1990) 5347-5352)

2.) 1986-ban a JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén, Burger Kálmán professzor irányítása alatt, a folyékony ammónia kémiájával kezdtem el foglalkozni. Ezen belül fémnátriummal kivitelezett redukációs reakciókat és ionpár-képződési, asszociációs folyamatokat tanulmányoztunk. A téma akkor teljesen új volt a szegedi egyetemen.

2/1.) Különböző védőcsoportok (benzil típusú és tozil) eltávolítására a peptidkémiaiában több évtizede használják a fémnátriumot redukálószerként cseppfolyós ammóniában. Az elmúlt évtizedek alatt nélkülözhetetlenné vált ez az eljárás a cisztein egységet tartalmazó peptidek szintézisében. Ennek ellenére a reakció menete, sztöchiomet-

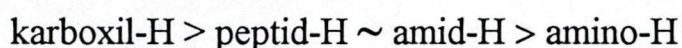
riája csak részben ismert, ezért mindmáig sokéves tapasztalatra épülő empirikus előíratok alapján alkalmazzák. A folyamatok pontosabb megismerése céljából a reakciók kvantitatív követésére alkalmas összetett módszert (elektrokémiai - HPLC) dolgoztunk ki. Elsődleges célunk - egy iparilag fontos eljárás - a védett oxitocin védőcsoport lehasítási reakcióinak kvantitatív vizsgálata volt.

Az oxitocin méhösszehúzó hatású, biológiailag aktív peptid, melynek szintézisét 1954-ben a nátriumos védőcsoport eltávolítási reakció alkalmazásával sikerült megvalósítani.

2/1.a) A cseppfolyós ammóniában fémnátriummal kivitelezett redukciós reakciók mennyiségi vizsgálatához üvegkészüléket készítettünk, melyben, az irodalomban addig nem tárgyalt módon, titrálásszerűen megvalósított reakciókat potenciometriásan és konduktometriásan követtük. Az így nyert potenciometriás és konduktometriás titrálási görbék tájékoztattak a redukciós folyamatok lépéseinek sztöchiometriájáról. A potenciometriás görbék felvételéhez indikátor elektródként platina lemezt, referens elektródként másodfajú ezüst elektródot használtunk. Vezetőképességi elektródként két párhuzamos platina lemez szolgált. (Minden elektródot házilag készítettünk.)

2/1.b) Ezzel a módszerrel sikerült meghatározni néhány modellegegyület redukciójához, és a védett oxitocin védőcsoportjainak eltávolításához szükséges nátrium mennyiségét.

A triglicin és N-acetil-triglicin potenciometriás vizsgálatával kimutattuk, hogy a protonok affinitása a nátriumhoz a következő sorrendben csökken:



ami megfelel e protonok sáverősségi sorrendjének. A kémiai környezet sáverősséget befolyásoló hatása szintén megfigyelhető volt a potenciometriás mérések alapján.

A vezetőképességi mérések egyrészt ionok képződését és azok asszociációját, másrészt a redukálószer feleslegbe jutását és ezzel a reakció végpontját jelezték.

Az etil-S-benzil tioglikolat potenciometriás és konduktometriás titrálási görbéi alapján megállapítottuk, hogy a merkaptó kénhez kapcsolódó benzilcsoport ~ 1 ekvivalens nátrium hatására eltávolítható, és az $\text{S-CH}_2\text{COOEt}$ ion katalizálja a nátrium-amid képződési reakciót (azaz a nátrium reakcióját az ammóniával).

A nátriumos redukció során keletkező termékek azonosítására nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) módszereket dolgoztunk ki.

Az elektroanalitikai és HPLC vizsgálatok alapján kimutattuk, hogy :



- a peptidkötés deprotonálódása reverzibilis folyamat abban az értelemben, hogy a reakció termékét vízben oldva az visszaalakul kiindulási vegyületté,

- a nátriumos redukció során kismértékű peptidkötés hasadás is lejátszódik,

- a savamidcsoportok csak igen lassú reakcióban redukálhatók,

- a védett oxitocin három védőcsoportja párhuzamos reakcióban távozik a molekuláról, és eltávolításukhoz ~ 7 ekvivalens nátrium szükséges,

- a védett oxitocin védőcsoport hasítási reakciójának fő termékei az oxitocin és toluol.

(Egyetemi Doktori Értekezés Lukács Ferenc 1989 JATE ;

Inorg. Chim. Acta, 157 (1989) 121-126)

2/1.c) Új, nagyhatékonyságú kromatográfiás (HPLC) eljárást dolgoztunk ki az oxitocin és az oxitocin elválasztására, valamint az oxitocin mennyiségi meghatározására. Az eljárás ipari alkalmazást nyert.

Az alkalmazott kromatográfiás körülmények: Hypersyl ODS (10 μ m) (250 $\times$ 4.6 mm I.D.) kolonnát használtunk, az eluens acetonitril - 0.01 M foszfát puffer (pH =2.2) (25 :75) elegye volt, ami 0.1 M nátrium perklorátot tartalmazott. A detektálás UV detektorral 220 nm-

en történt. Ilyen körülmények között a kapacitás arányok (k') 3.0 és 3.4 voltak az oxitoceinre és az oxitocinra.

(Az irodalomban több HPLC rendszert találhatók az oxitocin meghatározására, de egyik sem volt alkalmas az oxitocein és az oxitocin elválasztására. Talán ezzel magyarázható, hogy ezelőtt az iparban az oxitocin koncentrációt biológiai értékmérő módszerekkel határozták meg, mivel az oxitocin biológiailag aktív vegyület míg az oxitocein nem.)

2/1.d) Elektrokémiai és kromatográfiai módszerek alkalmazásával sikerült meghatározni az oxitocin előállítás optimalis körülményeit.

A nátriumos redukció hátrányaként említik az irodalomban a redukálószer helyi feleslegbe kerülése miatt fellépő mellékreakciókat. Módszerünk az előbbi problémát kiküszöbölte, a nátrium finom adagolását tette lehetővé.

A védett oxitocein folyékony ammóniában való nátriumos redukciója során az oxitocein nátriumsója képződik. Ez vízben hidrolizálva oxitoceint ad (mely polárisabb lévén az oxitocinnál a fordított fázisú HPLC rendszeren az oxitocin előtt jelentkezik). Az oxitocein enyhe oxidációs behatásra oxitocinná alakul.

Vizsgáltuk a védett oxitocein $\rightarrow$ oxitocein redukciós reakciót és megállapítottuk, hogy karbamid jelenlétében illetve híg oldatban kivitelezve növelhető az oxitocein termelés.

Tanulmányoztuk az oxitocein $\rightarrow$ oxitocin oxidációs reakció kinetikáját, kimutattuk a folyamat koncentráció és pH-függését. Megvizsgáltuk a hidrogén-peroxidos oxitocein oxidáció lehetőségét. Megállapítottuk, hogy híg lúgos oldatban kivitelezve az oxitocein oxidációját, növelhető az oxitocin termelés. A termék oxitocin biológiai aktivitás méréses meghatározása alátámasztotta a HPLC-s mérések eredményeit.

(Egyetemi Doktori Értekezés Lukács Ferenc 1989 JATE ,

J. Chromatography, 507 (1990) 59-66)

2/1.e) A cseppfolyós ammóniában oldott fémnátriummal aromás vegyületek redukciója is lehetséges. A redukcióhoz szükséges, hogy a reakció elegy protondonor komponenseket (Brönsted savakat) is tartalmazzon. Protonforrásként cseppfolyós ammóniában erős sav (pl. ammóniumsó) nem használható, mivel az gyors reakcióban hidrogén fejlődés közben reagál a redukáló fémmel. Protonforrásként megfelelően gyenge savat célszerű választani, ilyenek cseppfolyós ammóniában az alkoholok ($pK_a \sim 16-18$). A megfelelően választott protondonor reakciója lassúbb folyamat mint az elektronaddíció egy aromás rendszerre. A reakció Birch redukció néven ismert az irodalomban.

Mi a Birch redukciót szteroidok aromás gyűrűjének redukciójára használtuk t-butil-alkoholt alkalmazva protonforrásként.

Ezen a redukción keresztül lehetővé vált 16-metil-ösztránvázas vegyületek előállítás.

Liebigs Ann. Chem. (1993), 923- 925

2/2) A másik vizsgálati területünk folyékony ammóniában a koordinációs-asszociációs reakciók voltak.

A folyékony ammónia nagy dipolus momentuma ($\mu = 1.49 \text{ D}$) miatt jól oldódnak benne az elektrolitok. A folyékony ammóniában oldott ionok könnyen asszociálódhatnak a közeg közepes relatív permittivitása ($\epsilon = 24.3$ 233 K-en) révén. Az asszociáció mértéke függ a hőmérséklettől, az elektrolit koncentrációtól, és az ionok solvatációjától. Folyékony ammóniában a nagy polarizációs erejű (kis méretű és nagy töltésű) ionok oldószer szeparált ionpárokat is képezhetnek.

Szimetrikus elektrolitok esetén az ionpárok nem vesznek részt a töltés átvitelben, dipolusoknak lehet tekinteni azokat. Ezért az ionpár képződési folyamatokat az irodalomban konduktometriásan tanulmányozzák. Az ionpár képződési állandó K ($K = \frac{[AB]}{[A^+][B^-]}$) az elektromos vezetés koncentráció függéséből határozható meg. Az irodalomban az asszociációs állandó meghatározásának számos megközelítésével találkozhatunk, ezek közül a Lee-Wheaton egyenlet bizonyult a leghasználatóbbnak. A számolásra számítógépes program (HUNTER) készült.

A folyékony ammónia relatív permittivitása csökken a hőmérséklet emelés hatására. Így a hőmérséklet emelése az ionok szolvát burkának csökkenését és ennek megfelelően nagyobb mértékű asszociációt eredményezhet, melyre van példa az irodalomban.

Az elektromos vezetés koncentráció és hőmérséklet függésének méréséhez - a 2/1.a pontban már említett, és az "Inorg. Chim. Acta, 157 (1989) 121-126" -ban leírt házi készítésű üvegekészüléket használtuk. A konduktivitás mérésekhez szintén házi készítésű két párhuzamos platina lemezből álló elektródot használtunk. A cellaállandót vizes kálium klorid oldatok vezetésének mérésével határoztuk meg, ami $0.3008 \pm 0.0003 \text{ cm}^{-1}$ -nek adódott.

Az oldatok koncentrációját titrálásszerű hígítással változtattuk.

2/2.a) Megmértük néhány kálium só (KCl, KBr, KI, KNO₃, és KSCN) elektromos vezetésének koncentráció és hőmérséklet függését folyékony ammóniában. A kísérleti vezetőképesség - koncentráció adatpárokból a Lee-Wheaton egyenlet alapján számoltuk a sók asszociációs állandóit (K), és a végtelen hígítású oldat ekvivalens vezetőképességét (λ_0).

A végtelen hígítású oldatok ekvivalens vezetőképességei egy adott hőmérsékleten a következő sorrendben növekedtek :



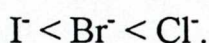
A nem szolvatált anion rádiuszok ugyanebben a sorrendben növekednek. Mivel mindegyik fentszereplő anionnak ugyanakkora a töltése

(-1), a polarizációs erejük csökken az ionrádiusz növekedésével. Következésképpen az anionok szolvatációja növekszik az ionrádiusz csökkenésével:



Ugyanebben a sorrendben növekszik az ionok szolvát burka. Így a legnagyobb méretű szolvatált ion a klorid, melynek így a legkisebb a mozgékonyága és ennek megfelelően vezetőképessége.

Az asszociációs állandók (K) ugyanebben az anion sorrendben növekszenek (kivéve a tiocianát iont). Az anion szolvát burkában kötött ammónia molekulának kisebb az entrópiája mint az oldószer folyékony ammóniában nem kötött állapotban lévőnek. Következésképpen az ionpár képződés a reagáló ionok részleges deszolvatációjával jár. Így a koordinált ammónia molekulák egy része visszatér az oldószerbe , ahol az entrópiája magasabb lesz. Ez az entrópia növekedés stabilizálja az ionpárképződést. A stabilizációs effektus a szolvatált ion szolvátburkának növekedésével növekszik :



Az asszociációs állandók a hőmérséklet emelés hatására növekedtek. A hőmérséklet emelés hatására csökken az oldószer polaritása, erősödik a Brown féle mozgás. Ezek a folyamatok az ionok hőmérséklet emelés hatására bekövetkező deszolvatációját segítik elő. A deszolvatáció növekedésével (mint az előbb már kimutattuk) az ionok asszociációjának mértéke növekszik.

Az asszociációs állandók hőmérséklet függéséből az

$$- R T \ln K = \Delta G^0$$

egyenlet alapján meghatároztuk a folyamatokhoz tartozó Gibbs-féle szabad energia változásokat. A

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

alapegyenletből a legkisebb négyzetek módszerével jutottunk a folyamatokhoz tartozó szabad entalpia és entrópia változásokhoz. Ezen adatokból látható, hogy az ionpár asszociációs folyamatok valóban entrópia kedvezményezettek folyékony ammóniában, a reakció szempontjából nem kedvező entalpia értékekkel.

Ion pár	ΔH^0 / kJ mol ⁻¹	ΔS^0 / J mol ⁻¹ K ⁻¹
KCl	10.4 ± 0.8	101.5 ± 3.5
KBr	9.4 ± 0.8	92.6 ± 2.6
KI	4.6 ± 0.8	66.9 ± 2.9
KNO ₃	4.6 ± 0.3	73.0 ± 0.7
KSCN	6.3 ± 0.1	75.8 ± 0.8
NaSCN ^a	9.5 ± 1.9	89.3 ± 7.1
NH ₄ SCN ^a	10.2 ± 0.1	89.8 ± 0.6
(CH ₃) ₄ NSCN ^a	24.9 ± 0.3	62.6 ± 0.8

a) Tiocianát sók asszociációs állandóinak hőmérséklet függéséből
(irodalmi kísérleti adatok alapján: Inorg. Chim. Acta, 1987 130, 75)

hasznos eredményre jutottunk, azaz az asszociációs folyamatok ebben az esetben is entrópia kedvezményezettek.

(J.Chem.Soc. Faraday Trans., 88 (22) (1992) 3345-3347)

3.) 1992 áprilisában a Lausanne-i Egyetemen Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén Raymond Roulet professzor kutatócsoportja munkájába kapcsolódtam be, ahol azóta is mint "post doc" tevékenykedem.

Raymond Roulet professzor és kutatócsoportja fémorganikus vegyületek, főleg karbonil klaszterek kémiájával foglalkozik. Új vegyületek szintézise, szerkezet vizsgálata, és belső dinamikájának tanulmányozása az elsődleges célja az itt folyó kutatásoknak.

Az utóbbi időben a csoport új témája, a reakciók nyomásfüggésének vizsgálata.

A Lausanne -i egyetemen nagy hagyománya van a nagynyomású kémiának, elsősorban a nyomás alatti kinetikai vizsgálatoknak. Ezen a területen kiemelkedő eredményeket ért el André Merbach professzor. A tanszéken a következő módszerek használhatók nagynyomású változatban.

UV-látható fotomatriás cella mind egy- mind két- fényutas változatban létezik. Mindkettő termosztálható és 2000 bar nyomásig használható

spektumok felvételére. A cellák ablakai zafírból készültek, bennük a vizsgálandó oldat "le Noble" rendszerű kvarc küvettában van elhelyezve. A berendezés fluorimetriás változata is hozzáférhető Lausanneban.

Gyors reakciók nyomás alatti kinetikájának tanulmányozását teszi lehetővé a nagynyomású "stopped flow" mely szintén UV-látható detektálású.

A fémorganikus kémiai kutatások egyik alapvető vizsgálati módszere az NMR is létezik nagynyomású változatban. Az elmúlt évben elkészült a berendezés új változata, mely a nagynyomású gázok (2000 bar nyomásig) tanulmányozását is lehetővé teszi.

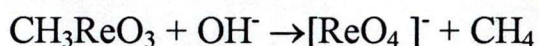
(Az összes fent említett berendezés házi készítésű, a tanszék mechanikai műhelyében készült.)

Én jelenleg fémorganikus vegyületek, klaszterek és nagy nyomás alatt végbemenő reakciók kémiájával, és reakciókinetikával foglalkozom.

3/1.) A magas oxidációs állapotú fémorganikus oxidok nagy jelentőségre tettek szert a szerveskémiai szintézisben. A metil-trioxorénium(VII), CH_3ReO_3 , (MTO) könnyen előállítható, (ill. ma már a kereskedelemben is olcsón hozzáférhető), a legegyszerűbb organo-rénium vegyület, mely nem oxigénérzékeny, jól oldódik szerves oldószerekben és vízben egyaránt. Nagyszámú ipari szintézisben szerepel mint katali-

zátor. A vegyületet széleskörben tanulmányozták, de ennek ellenére stabilitásáról nem találtunk adatot az irodalomban. Ezért vizsgáltuk a vegyület átalakulásait vizes oldatban.

A metil-trioxo-rénium lúgos közegben gyorsan hirolizál míg savas közegben sokkal lassabban. Kis koncentrációjú oldatban ($C_{\text{MTO}} < 8 \times 10^{-3} \text{ M}$) perrenát ion és metán gáz képződik mint hidrolízis termék:



Spektrofotometriásan követtük a metil-trioxo-rénium hidrolízisét. A sebességi állandókat két hullámhosszon leolvasott abszorbanciákból számoltuk. A legnagyobb abszorbancia változást 268.5 és 227.0 nm-en mértük, így ezeket az értékeket használtuk a számoláshoz.

Meghatároztuk a folyamat sebességi állandóját, mint a hőmérséklet, és a nyomás függvényét a következő sebességi egyenletnek megfelelően:

$$-d[\text{MTO}]/dt = k_1[\text{OH}^-][\text{MTO}].$$

A sebességi állandó 298.2 K-en $k_1 = 8.6 \pm 0.3 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -nek adódott. A kinetikai modell érvényességét pufferolt oldatokban ellenőriztük. Ezekre az oldatokra a sebességi egyenlet a következő:

$$-d[\text{MTO}]/dt = k_{\text{obs}} [\text{MTO}]$$

ahol $k_{\text{obs}} = k_1 [\text{OH}^-]_{\text{const}}$. Az így meghatározott sebességi állandók (k_1) átlaga jól megegyezett a nem pufferolt oldatokban mért értékekkel.

A sebességi állandó hőmérséklet függéséből meghatároztuk a folyamathoz tartozó aktiválási entalpia, entrópia értékeket:

$$\Delta H^\ddagger = 15.9 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S^\ddagger = -135 \pm 3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Az MTO hidrolízise ugyanazzal az egyenlettel írható le 1950 bar nyomás alatt mint légköri nyomáson. Az aktiválási térfogatot öt különböző hőmérsékleten az 1950 bar és légköri nyomás alatt mért sebességi állandókból határoztuk meg az

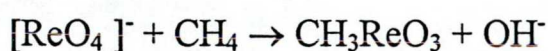
$$\ln k_{195} = \ln k_1 - \Delta V^\ddagger P/RT$$

egyenlet alapján (ahol $P = 195 \text{ MPa}$).

A számolt aktiválási térfogat $\Delta V^\ddagger = -2.4 \pm 0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

A negatív érték összhangban van a negatív aktiválási entrópiával.

Megpróbáltuk kivitelezni a hidrolízis megfordítását, az MTO szintézist, reanát ionból savas oldatban és 2000 bar nyomású metán gázból. (Ha a hidrolízis egyensúlyra vezetne akkor azt így eltolhatnánk a kiindulási anyagok irányába.)



Különböző kísérleti körülmények között tett többszöri próbálkozásunk nem járt sikerrel. Nem tudtunk MTO képződést sem spektrofotometrián, sem ^1H NMR spektroszkópiával kimutatni. Ezért állíthatjuk, hogy az MTO hidrolízise vizes oldatban nem megfordítható folyamat.

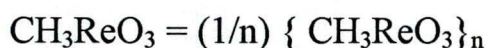
Megfelelően magas koncentrációjú MTO oldatokban ($C_{\text{MTO}} > 8 \times 10^{-3} \text{ M}$) a hidrolízis mellett polimerizáció is lejátsszódik, mely folyamat több mint 20-szor gyorsabb mint az MTO hidrolízise. Ezért a polimerizációt követni tudtuk ^1H NMR spektroszkópiával az

MTO metil jelének ($\delta = 2.3$ ppm) csökkenését mérve. A D_2O -ban összemérhető, és állandó koncentrációban jelenlevő HOD protonokat használtuk belső standardként az integráláshoz.

A polimerizáció megfelelő körülmények között reverzibilisnek bizonyult. Ha a frissen leválasztott csapadék oldatát úgy hígítottuk, hogy az MTO koncentráció kisebb legyen mint a polimerizációra vezető minimális érték ($C_{\min} = 8 \times 10^{-3}$ M) akkor a csapadékot sikerült teljesen feloldani. A CH_3 1H NMR jel növekedett ha a hígítást is figyelembe vettük.

Tanulmányoztuk a polimerizáció sebességének hőmérséklet, pH, és koncentráció függését 1H NMR spektroszkópiával D_2O -ban.

A polimerizációs reakció :



elsőrendű megfordítható kinetikát követ mely leírható a következő sebességi egyenlettel:

$$-d[MTO]/dt = k_2[CH_3ReO_3] - k_2[\{ CH_3ReO_3 \}_n]$$

A sebességi állandó 298.2 K-en $k_2 = (2.1 \pm 0.4) \times 10^{-6} s^{-1}$ -nek és 323.2 K-en $k_2 = (7.8 \pm 1.5) \times 10^{-4} s^{-1}$ adódott.

A visszaalakulás sebessége függ a polimer-csapadék leválasztási körülményeitől. Az öregedni hagyott, ill. leválasztott és megszáritott csapadékot nem ill. csak részben sikerült visszaoldani. Ezért az itt tár-

gyalt megfordítható reakció viszonylag híg oldatból ($C < 0.05 \text{ M}$) frissen leválasztott csapadékra vonatkoznak. A visszaoldódás sebességének pontos meghatározása nem volt lehetséges mivel az függött a kísérleti körülményektől (elsősorban a polimer korától , a részecskemérettől, az oldat keverésétől). Ezért a visszaoldódás sebességét csak becsülni tudtuk : $k_2 = \sim 8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 298.2 K-en.

A polimerizáció sebességének hőmérséklet függéséből meghatároztuk a folyamathoz tartozó aktiválási entalpia és entrópia értékeket:

$$\Delta H^\ddagger = 111.9 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1} ; \quad \Delta S^\ddagger = 25 \pm 16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

A polimerizáció sebessége függetlennek bizonyult az oldat proton koncentrációjától. Nem tapasztaltunk polimer képződést perklórsavval és salétromsavval savanyított oldatban.

(Organometallics, 15 (1996) 848-851).

3/2.) A metil-trioxo-rénium (MTO) peroxo származékát a metil-bis(peroxo)-oxo-rénium(VII)-ot széles körben használják mint katalizátort különböző oxidációs folyamatokban (olefinek epoxidálása, Bayer-Villiger oxidáció, fém karbonilok oxidációja). A széleskörű felhasználásnak különböző praktikus okai vannak: - könnyen előállítható, ill. beszerezhető, - már nagyon alacsony koncentrációban aktív, - széles hőmérséklet tartományban használható. Vizsgáltuk a vegyület stabilitását vizes oldatban.

Spektrofotometriásan vizsgáltuk a metil-bis(peroxo)-oxo-rénium(VII) hidrolízisének hőmérséklet, pH és koncentráció függését. Meghatároztuk folyamat aktiválási entalpia és entrópia értékeit, jellemeztük a vegyület stabilitását.

(Közlemény előkészületben)

3/3.) A fémorganikus vegyületek tanulmányozásnak egyik alapvető módszere az infravörös (IR) spektrometria, mely eddig hiányzott a Lausanne-ban használható nagynyomású módszerek repertoárjából.

Új infravörös spektrumok felvételére alkalmas cellát fejlesztettünk ki 17 mm vastagságú kalcium-fluorid ablakokkal. Ezzel a cellával 173K - 373K hőmérséklet intervallumban (termosztálható ± 0.2 K pontossággal) 2000 bar nyomásig és 1200 cm^{-1} hullámszám alsó határig tudunk spektrumokat felvenni. A cella egyaránt alkalmas a nyomás hatásának zárt rendszerbeli tanulmányozására, és a nagynyomású gázok reakcióinak követésére is. Megoldottuk az oldatok nyomás alatti hatékony keverését mely elengedhetetlen nagynyomású gázok reakcióinak vizsgálatára esetén.

A cellánk hátrányai:

a.) Az ilyen vastagságú (2x 17 mm) kálcium-fluorid már $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámtól mindent elnyel, alacsonyabb hullámszám tartomány nem tanulmányozható vele.

b.) A kálcium-fluorid képes nagy nyomás tartására, de nagyon érzékeny hirtelen nyomás változásra. Tapasztalatunk szerint kb. 100 bar a maximális percenkénti nyomás változás amit még képes törés nélkül elviselni (ez főleg a mérés befejezése után a nyomás leeresztésekor jelent problémát).

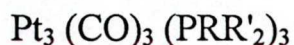
A fent említett problémák kiküszöbölésére jelenleg a cella módosított változatán dolgozunk.

A cellát gyémánt ablakokkal felszerelve lehetővé válik spektrumok regisztrálása a mérőberendezésünk teljesítőképessége által meghatározott alsó határig (akár 50 cm^{-1} - 100 cm^{-1} hullám-számig). Így a klaszterek vizsgálatában fontos fém - fém kötés tartomány is tanulmányozhatóvá válik. A gyémánt ablakokkal a gyors nyomás változás hatására való törékenységi problémája is megoldódik. Mivel a gyémántnak intenzív elnyelési sávjai vannak 2700 és 1800 cm^{-1} hullámszám között, (mely tartományba a karbonil régió éppen bele esik) a két ablak (a kálcium-fluorid, és a gyémánt) jól kiegészíti egymást a vizsgálható hullámhossz tartomány tekintetében.

(2nd COST Workshop Chemistry under Extreme or Non Classic
Conditions POSZTER; Lahnstein, Germany, 30. 03-02.04. 1995;

(Közlemény előkészületben).

3/4.) Vizsgáltuk különböző platina-karbonil-foszfín klaszterek



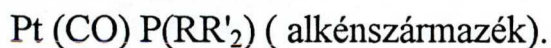
ahol a) $\text{R}'=\text{fenil}$; $\text{R}=\text{benzil}$ b) $\text{R}=\text{R}'=\text{ciklohexil}$ c) $\text{R}=\text{R}'=\text{fenil}$

reakcióját szén-szén kettős kötést tartalmazó vegyületekkel
(transz-diciánó-etilén, maleinsav-anhidrid, etilénnel nyomás alatt).

Infravörös (IR) spektrometriával tanulmányoztuk a reakciók kinetikáját, vizsgáltuk annak hőmérséklet, koncentráció (etilén esetében nyomás) függését.

Meghatároztuk, ill. valószínűsítettük a lehetséges köztermékeket.

A reakció a ligandum pillanatszerű addíciójával kezdődik. A keletkező aduktum egyensúlyban van két platina atomot tartalmazó dimerrel, melyből a foszfín által befolyásolt sebességgel képződik a reakció végterméke a monomer vegyület:



(Közlemény előkészületben).