

**CINK-(2-ETIL-HEKANÁT)-OK SZERKEZETE ÉS SPEKTROSZKÓPIAI
TULAJDONSÁGAI AZ INFRAVÖRÖS TARTOMÁNYBAN**

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette:

BERKESI OTTÓ

Készült:

**a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai
Kémiai Tanszékén**

1983



BEVEZETÉS

A fém-karboxilát típusú vegyületek mindenki által ismert, használt anyagok. Amfipatikus tulajdonságaikat már régóta hasznosítják. Kiváló nedvesítő, emulgeáló-szerek. A modern ipar gépszirok, kenőanyagok hatóanyagaiként, katalizátorokként egyaránt hasznosítja e vegyületcsaládot [1, 2, 3].

A 2-etil-hexanátok legnagyobb felhasználója a lakk- és festékipar [4, 5]. Megnőtt a jelentőségük a ritkaföldfémek extrakciós és nagy tisztaságban való előállításában [6].

Az ipari alkalmazás mellett elméleti szempontból is figyelemre méltóak e vegyületek. A funkcióscsoport kétféle σ , π , illetve 4π delokalizált elektronrendszerrel rendelkezhet. A kétféle szerkezet kialakulásának, az elektronrendszerben végbemenő változások feltételeinek megismerése a kémiai kötés elméleti modelljének pontosításához járulhat hozzá.

A karboxilátcsoport szerepe a biológiailag aktív és más alkalmazású komplexekben is igen széleskörű [7, 8]. A természetben megtalálható biomolekulák is tartalmaznak fém-karboxilát típusú csoportokat, amelyek olykor a katalitikus aktivitásban is jelentős szerepet játszanak /pl. a karboxi-peptidáz-A enzim cink-karboxilát kötést tartalmaz aktív centrumában [9]/.



A biomolekulákban rendkívül bonyolultak a viszonyok más atomok, csoportok egyidejű koordinációja miatt. E vegyületek gyakran külön-külön behatóan tanulmányozottak, de a közös rész a karboxilátcsoport viszonyai még nem eléggé felderítettek, s nem alakult ki egységes szemlélet ezen a területen.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A fém-karboxilát típusú vegyületek vizsgálatának köréből számos tudományos közlemény jelent meg. A kutatások több fő irányt követnek. Vizsgálják a fém-karboxilátok kristályszerkezetét, oldhatóságukat különböző poláros és apoláros oldószerekben, a keletkezett oldatok disszociációs és asszociációs viszonyait. Sok közlemény különös figyelmet fordít a fém-karboxilátok katalitikus tulajdonságaira és ezek szerkezeti vonatkozásaira is.

Munkánkkal a fém-karboxilát típusú vegyületekre jellemző szerkezeti viszonyok vizsgálatához igyekeztünk hozzájárulni.

A fém-karboxilátok általános, szematikus szerkezetét az 1.1. ábra szemlélteti, ahol az R-csoport bármilyen szerves- vagy biomolekularészt jelenthet, az M pedig a periódusos rendszer valamely n töltésű kationja.



1.1. ábra: A fém-karboxilátok szematikus szerkezete

A vegyületcsalád funkcióscsoportjának - a karboxilátcsoportnak ($-COO^-$) - az elektronrendszerére - amint ezt az 1.1. ábra is szemlélteti - mind az R-csoport, mind a fémion minősége hatással van. Az R- és M hatása mellett folyékony fázisban az asszociációs viszonyok, illetve szilárd állapotban a

kristályszerkezet is befolyásolja a fém-karboxilát vegyületek tulajdonságait.

1.1. A fém-karboxilát vegyületek előállításának módszerei

A fém-karboxilátok előállításának módja erősen befolyásolja tulajdonságaikat.

A legrégebbi előállítási mód az olvasztásos eljárás, amikor a fém-hidroxidot vagy a fém-acetátot magasabb hőmérsékleten összeolvasztják a szerves savval. Az eljárás terméke üvegszerű, általában különböző oxidálódott szennyeződéseket tartalmaz, ezért tiszta anyag előállítására a módszer általában nem alkalmazható.

A rendszeres vizsgálatok megkezdése után alapvetően két módja alakult ki a fém-karboxilátok előállításának: a homogén, illetve a heterogén rendszerben történő szintézis. A reakció, amely során a vegyület keletkezik, lehet semlegesítési, kizsárolásos és cserereakció is. Viszonylag ritkán alkalmazták a fém-alkoxid illetve a fém-hidrid szerves savval való reakcióját.

A legelterjedtebb módszer a vizes fázisban cserereakcióval történő előállítás. Kahlenberg [10] már a század elején készített nehézfém-szappanokat Na-szappan és a fém szervetlen sójának reakciójával vizes közegben, sőt bizonyította, hogy a reakció szerves oldószerekben is kivitelezhető. Hasonló módon

járt el Koenig [11] is, aki oldhatóságukat vizsgálta kvalitatív módon szerves oldószerekben. Whitmore és Lauro [12] a Na-szappan hidrolízisének visszaszorítására alkoholt adott a vizes oldathoz. Lawrence [13] már alkoholos közegben végezte a semlegesítési reakciót, s tapasztalta, hogy a szerves oldószerek víztartalmától és a kation minőségétől függően a szappanoldatokból a szappan gél vagy kristályos formában csapódik ki. Duval, Leconte és munkatársaik [14, 15] nagyszámú vegyületet állítottak elő kizsorításos, semlegesítési és cserereakcióval. Néhány háromértékű fém esetében alkalmazták a fém-hidrid és sav reakcióját szerves közegben. Az ezüst-szappanok előállítására az ammónium-szappanból kiinduló cserereakció volt az alkalmas [16, 17].

Kialakult a metathezisznek nevezett eljárás, amely víz-alkohol elegyben, homogén cserereakció segítségével történő előállítást jelent. Ezt a módszert igen sokan alkalmazták [18, 19, 20, 21]. A metathezissel való előállítás körülményeit Kambe [22] vizsgálta részletesen hosszabb szénláncú kobalt-karboxilát vegyületeknél.

A háromértékű fémek trikarboxilátjainak előállítására nem minden esetben alkalmasak a vizes közegű egyszerű reakciók. Az alumínium-trikarboxilátok előállítására a fém-alkoxid és a szerves sav reakcióját Gray és Alexander [23], Wieberley, Bauer és munkatársai [24], valamint Nelson és munkatársai [25] is alkalmazták. Bauer és Wieberley 2-etil-hexanátot is állított elő ezzel

a módszerrel. Frye és Horst [26] cink-(2-etil-hexanát)-ot toluolban állítottak elő cink-oxid és 2-etil-hexánsav reakciójával 330-480 K között változtatva a hőmérsékletet.

Kaufmann és Lüssling [27] kobalt- és réz-oleátokat állítottak elő úgy, hogy a terméket petroléterrel extrahálták a vizes közegből. Korábban laboratóriumunkban fázishatáron végbemenő neutralizációs reakciót alkalmaztunk C_6 - C_{18} szénatomszámú zsírsavak szappanjainak előállításához. A reakció szobahőmérsékleten rendkívül gyorsan lejátsszódott és igen homogén, tiszta terméket eredményezett [28, 29].

1.2. A fém-karboxilátok vizsgálata infravörös-színképek alapján

A fém-karboxilát típusú vegyületek vizsgálata - mint ahogy az az 1.1. fejezetből is kitűnik - már a század elején is folyt, de műszeres módszerek hiányában egyszerű, leíró módszerekkel.

A szerkezetkutatásban a röntgendiffrakció alkalmazása után a különböző spektroszkópiai módszerek kidolgozása hozott érdemi fejlődést.

A fém-karboxilátokkal kapcsolatos kutatásban elsősorban az infravörös-rezgési-forgási szinképek vizsgálatát alkalmazták, amit később a Raman-spektroszkópiával egészítettek ki. Ezek a módszerek lehetőséget adnak a komplex molekulák rezgéseinek és a komplexet képző atomok közötti kötések jellegének, erőállandóinak és kötésenergiáinak megismerésére. Felvilágosítást adnak

a komplexek szimmetriájára, szerkezetére, s magának a komplexképző folyamatnak a ligandum elektronszerkezetére és szimmetriájára gyakorolt hatásáról [30].

A fém-karboxilát típusú vegyületek infravörös-szinképek vizsgálatakor az első feladat a csoport rezgéseihez rendelhető sávok azonosítása volt. Az élen Edsall [31], valamint Davies és Sutherland [32] jártak az ionizált karboxilátcsoport háromatomos szimmetrikus modelljének kidolgozásával.

Nagyszámú vegyületet Duval, Leconte és munkatársai vizsgáltak meg először [14, 15, 33-35]. Többféle, mono-, di-, hidroxil-, amino-, telítetlen-, halogénszubsztituált karbonsavak fém-karboxilát típusú vegyületét állították elő nagyszámú fémmel. Elvégezték a normálrezgések azonosítását. Céljuk a karboxilátcsoport szimmetrikus modelljének valószínűsítéséhez való hozzájárulás volt. A kation minőségének hatását nem tudták a fémek egyetlen fizikai vagy kémiai paraméteréhez sem hozzárendelni.

A karboxilátcsoport egzakt normálkoordináta-elemzése csak az ötvenes években történt meg. Jones és McLaren [36] a C_{2v} modell alapján a nátrium-acetát és annak perdeuterált származékának rezgési spektrumát vizsgálta. Hasonló munkát tett közzé Wildhurst is [37]. Ito és Bernstein [38] Raman-vizsgálattal egészítette ki, illetve helyesbítette azokat, valamint elvégezte a formiát- és oxalát-ion teljes vizsgálatát is.

Sokirányú vizsgálatok indultak meg a fém-karboxilátok spekt-

roszkópiái tulajdonságait befolyásoló tényezők felderítésére, részben az R-csoport, részben a fém oldaláról. A kutatók többsége a karboxilátcsoporthoz rendelhető elnyelési sávok hullám-száma és a kationok különböző tulajdonságai közti összefüggéseket keresték. Például Kagarise [39] a karboxilátcsoport aszimmetrikus vegyértékrezgési sávja és a Pauling-féle elektronegativitás, Theimer és Theimer [40] a két vegyértékrezgési sáv hullámszámkülönbsége és a kation ionsugara között vált összefüggést felfedezni. A talált korrelációk egymásnak ellentmondó, s a kationok egy-egy adott, igen szűk körében érvényes összefüggéseknek bizonyultak.

Ellis és Pyszora [41] véleménye szerint a kation egyetlen elsődleges adatához sem lehet hozzárendelni azok hatását a karboxilátcsoport vegyértékrezgéseire, de az atomtömeg effektusa sem hagyható figyelmen kívül.

Az egyszerű fém-karboxilát típusú vegyületek vizsgálata mellett, a bonyolultabb, biológiai szempontból érdekesebb fém-karboxilátokkal is egyre többen foglalkoztak. Mizushima és munkatársai [42, 43] a különböző aminosavak és nátrium-sóik vizsgálatát, rezgési sávjaik azonosítását végezték el. Quagliano és munkatársai [44-49] már átmenetifémek ionjainak aminosavkomplexeit is vizsgálták. Ezek infravörös-szinképében fellépő sávok vártnál nagyobb száma alapján kétségesse vált Leconte és munkatársainak azon megállapítása, hogy a karboxilátcsoport aszimmetrikus, karbonil típusú szerkezete a fém-karboxilátok esetében kizárt.

Nakamoto monográfiájában [50] már alapvetően négy különböző karboxilát szerkezetet írt le röntgendiffrakciós adatok alapján. Az egyik ezek közül karbonil típusú. A fém-karboxilát kötés minőségének változása az általa leírt szerkezetek esetében nyilvánvalóan eltérően befolyásolja a két vegyértékrezgéshez rendelhető sáv hullámszámértékeit. A szerkezetek megkülönböztetéséhez a vegyértékrezgési sávok hullámszámértékeinek különbségét látta a legalkalmasabb adatnak.

Garner és Hughes [51] összefoglaló jellegű munkájukban nagyszámú trifluoracetát vizsgálata alapján erősítették meg Nakamoto szerkezeti feltevéseit. A karbonil típusú koordináció lehetőségét erősítették meg Inomata és Moriwaki [52] eredményei is, amelyek különböző módon szubsztituált aminobenzoesavak karboxilátkomplexeinek vizsgálatából nyertek.

Deacon és Phillips [53] a Nakamoto által feltételezett négy alaplehetőséget kilencre bővítette röntgendiffrakciós adatok alapján. Az infravörös-szinképeket a röntgendiffrakcióból származó adatokkal összehasonlítva azonosították a különböző vegyületekben a lehetséges szerkezeteket. Feltételezték, hogy azonos vegyületben eltérő módon koordinálódott karboxilátcsoportok is lehetnek. Ioncserével, nyomás hatására bekövetkező szimmetriaváltozással illetve hibás assignációval értelmezték ezt az ^{eltolódási} jelenséget, amely a különböző felvételi technikák alkalmazásának eredménye a karboxilátcsoport vegyértékrezgési sávjainak hullámszámértékeiben. A jelenségre Vratny, Rao és Dilling



[54] hívta fel a figyelmet tizenöt fém-acetát különböző technikával felvett infravörös-szinképének összehasonlítása alapján.

Poraj-Kosic [55] elméleti alapon már 18 különböző fém-karboxilát szerkezetet feltételezett. Közülük 14-et röntgen-diffrakciós adatok alapján már bizonyítottak.

Az infravörös-szinképek vizsgálata általában szilárd fázisban történt. A karboxilátcsoport vegyértékrezgéseire rendelkezhető sávokat általában széles, olykor több mellékmaximummal rendelkező, összetett sávként jellemezték.

Összevetve ezt Kambe és Mita [56] eredményeivel, akik a kobalt-sztearát különböző módon előállított módosulatainak infravörös-szinképét vizsgálva jelentős eltéréseket találtak, nem zárható ki tehát, hogy szilárd állapotban kristályszerkezeti szempontból különböző, esetleg összetételben is eltérő vegyületek keverékét vizsgálták egységes anyagként.

1.3. Mágneses magrezonancia-spektroszkópiai vizsgálatok

A mágneses magrezonancia-spektroszkópia megjelenése egy minőségileg új lehetőséget biztosított a kémiai szerkezetet vizsgáló kutatók számára. A kémiai eltolódás jelenségének segítségével a kutatók információt kapnak a mágneses magok kémiai környezetéről. Lehetőséget biztosít a nem ekvivalens magok környezetének összehasonlítására [30].

A kémiai eltolódás változása ugyanakkor nem egyszerűen a mag kémiai környezetének változását tartalmazza. Egy mag mágneses környezetét kétféle hatás eredője határozza meg. Egyrészt az elektronrendszer diamágneses árnyékolást okozó hatása, amit a kötések mentén terjedő induktív effektusok befolyásolnak, másrészt a nem kötések mentén, hanem a téren át ható egyéb para- vagy diamágneses effektusok [57].

A mágneses magok között fellépő ún. csatolás jelensége a jelek multiplletté hasadását eredményezi. Az ún. csatolási állandó meghatározása lehetőséget ad térszerkezeti tulajdonságok meghatározására [58].

Gyakorlatban az $^1\text{H-NMR}$ (PMR) majd rövidesen a $^{19}\text{F-NMR}$ (FMR) terjedt el leggyorsabban.

A kémiai eltolódást meghatározó tényezők közül a szomszédos csoportok induktív effektusa vált nyilvánvalóvá legelőször. Ennek megfelelően a kutatók először az elektronegativitással igyekeztek összefüggésbe hozni a kémiai eltolódás értékeit [59-63]. Az eredmények azonban felhívták a figyelmet a kötetlen elektronpárok illetve a különböző csoportok irányfüggő mágneses hatására is.

Az NMR-spektroszkópiák a komplexkémiai kutatások körében is rövidesen elterjedt módszerek lettek. A komplexképzők protonálódási viszonyait vizsgálták először PMR segítségével. Kula [64], Chapman [65] és munkatársaik az etilén-diamin-tetraacetát vizes oldatát vizsgálva megállapították, hogy a nitrogén proto-

nálódása az első lépés a pH csökkenésekor. Az EDTA analógvegyületeit és oligoetiléndiaminokat vizsgált azonos módon Sudmeier és Heilley [66, 67]. Az előbbi munkákban vizsgált nitrogén illetve karboxilátsoportot tartalmazó komplexképzők fémvegyületeit Day és Heilley [68, 69] vizsgálta. A spektrumokból a fém-nitrogén és a fém-karboxilát kötések komplexkémiai egyensúlybeli átlagálettartamára következtettek.

A szintetikus komplexképző poliamino-karboxilátok mellett aminosavak fémvegyületeit is vizsgálták. Tang és Li [70] az ún. oxigénhordozó kobalt-glicilglicinát komplexet vizsgálva megállapította, hogy az oxigénmolekula a komplexben kötött formája diamágneses, szemben a paramágneses gőzállapottal.

A módszer igen jó alkalmazhatóságát bizonyítják Erickson és munkatársainak [71-73] eredményei. Aminosavak platinakomplexinek PMR-vizsgálatából a komplexek szimmetriájára, a molekulán belüli protoncserére, a komplexek izomerizációjára és inverziójára következtettek.

A PMR azonban nem volt jól alkalmazható több közel azonos, egymással csatolásban lévő protont tartalmazó rendszerek vizsgálatára. A problémát a viszonylag egyszerű siftreagens-technika oldotta meg [74]. Az egyenesláncú karbonsavak vizsgálatánál igen kedvező eredményeket ért el J. P. Shoffer [75] europium komplexeknek mint siftreagenseknek az alkalmazásával.

A ^{13}C -NMR technika közvetlenebb vizsgálati módszert biztosít a PMR-nél a szónatokokon bekövetkező változások vizsgálatához.

A ^{13}C izotóp kis gyakorisága miatt kezdetben ^{13}C izotópban dúsítani kellett a mintákat, ezért nehezen terjedt a módszer. Az igazi áttörést az ún. Fourier-transzformációs technikával dolgozó készülékek megjelenése jelentette [76].

CMR módszerrel vizsgálták a karboxilcsoport kémiai eltolódásának változását az oldószerek minőségének és a koncentrációváltozásának hatására [77]. Hagen és Roberts [78] egyenesláncú karbonsavakat és tetrametil-ammoniumsóikat vizsgálták. A karboxil- illetve karboxilátcsoport kémiai eltolódásai mellett a szénlánc minden szénatomjának kémiai eltolódását is meghatározták. A kapott adatokból csoport inkrementumokat számítanak az α -, β -, γ - és δ -helyzetű szénatomra. Az inkrementumok segítségével a Paul és Grant [79, 80] munkáiból ismertté vált, az alkánokra vonatkozó CMR-eltolódási adatokból, a karboxil- illetve karboxilátszubsztitúció hatását lehet becsülni a CMR-eltolódásokra.

A technika további fejlődése lehetővé tette a szilárd minták vizsgálatát is. Waugh és munkatársai [81] a kalcium-formiát szilárd CMR vizsgálata alapján megállapította, az árnyékolási tenzorok számításával, hogy a vegyületben a két karboxilát-ion nem ekvivalens és nem esnek egy síkba egymással.

A Fourier-transzformációs technika^a kémiai eltolódáson és a csatolási állandón túl a spin-rács relaxációs időre vonatkozóan is képes adatot szolgáltatni, amely a molekulán belüli rotációk vizsgálatára igen alkalmas [82].

1.4. A fém-karboxilátok termikus tulajdonságainak vizsgálata

A kutatók többsége az alkálifémek szappanjainak polimorf átalakulásait, illetve a viz-szappan rendszerek fázisátmeneteit vizsgálta [83, 84]. A fémek szélesebb körét vonták be a vizsgálatokba Vold és munkatársai [85]. A fázisátmenetek mellett az olvadáspontokat is meghatározták tizenhárom fém palmitát- és sztearátvegyületénél. Kambe és munkatársai [86] a kobalt-sztearát kék és vörös módosulatát differenciális termikus analízis (DTA) és termogravimetria (TG) módszerével vizsgálva bizonyították, hogy a piros forma vízvesztéssel a kéké alakul át.

Galwey [87] nikkel-benzoát és a ciklohexán karbonsav nikkel sójának termikus bomlását vizsgálta, hogy információt szerezzen az aromás szénhidrogének képződési mechanizmusáról nikkel-oxid katalizátoron.

A vizsgálati lehetőségeket igen komplexsége tette a Paulik, Paulik, Erdey által kidolgozott műszer, a derivatográf, amely a DTA, TG és a derivatív termogravimetrikus DTG görbéket egyszerre veszi fel [88].

Laboratóriumunkban az egyenesláncú egyértékű karbonsavak kalcium-szappanjainak monohidrátját vizsgáltuk derivatográfias módszerrel C_2 - C_{18} szénatomszám között [89]. A szénatomszám hatása hasonló a vízleadás és a fázisátalakulások hőmérsékletére, C_{10} -ig

csökkennek, majd gyakorlatilag nem változnak. A dekarboxiláció hőmérséklete már C_6 felett nem változik.

1.5. A fém-karboxilátok organikus közegű oldatainak vizsgálata

A fém-karboxilátok organikus oldószerekkel készült oldatainak viselkedése koncentrációtól, hőmérséklettől és természetesen a szappant alkotó fémion illetve karbonsav anionjának kémiai természetétől függően igen eltérő lehet. Tulajdonságait igen sokféle szempontból vizsgálták. Az egyik leglényegesebb irány az asszociációs viszonyok, az azt befolyásoló tényezők felderítése. A rendszerekben kialakuló asszociátumok részben a benne résztvevő molekulák nagy számának, illetve megfelelő hosszú zsírsavak esetében már magának a fém-karboxilátnak a mérete miatt is a kolloid mérettartományba esnek. Ennek megfelelően az oldatok vizsgálata kolloidkémiai módszereket is igénybe kell hogy vegyen. A fizikai-kémiai mechanikai módszerek a rendszerben a részecskék között ható erőkre, a részecskék alakjára vonatkozó információt nyújtanak. Az asszociáció nagyságára a Raoult-törvényen alapuló micella-tömeg meghatározó módszerekkel lehet következtetni. A részecskék alakjára vonatkozóan az áramlási kettőstörés, illetve a fényszórás jelenségén alapuló módszerek adnak igen hasznos információt. Az asszociációt befolyásoló tényezők vizsgálatánál a molekuláris szintű változások detektálására a fizikai-kémiai vizsgáló

módszerek /pl. relativ permittivitás, mól polarizáció mérése/ is jól hasznosíthatók [90]. Az alkáli- és alkáli-földfémek, az aluminium- és a cink-szappanok oldatait tanulmányozták a legrészletesebben, nyilvánvaló összefüggésben ipari alkalmazásukkal és viszonylag jó oldhatóságukkal.

Honig és Singleterry [91-93] az alkáli- és alkáliföldfémek aril-sztearát szappanjainak benzolos oldatait vizsgálta. Az oldatok viszkozitásának változásából és a fluoreszcencia vizsgálatok alapján mért asszociációs fok alapján értelmezték a különböző típusú /viz, szabad sav, alkoholok, ketonok, aminek/ vegyületek hatását az asszociáció módjára. Kidolgozták az egyértékű fémek "száraz" oldatainak léncmicelláris modelljét és ennek átalakulását gömbmicellává az adalékanyagok hatására. Megállapították, hogy a kétértékű fémek szappanjainak viselkedése eltér az aggregációt elősegítő adalékok hozzáadásakor az egyértékűekétől.

Kissa [94] a lítium-karboxilátok oldhatóságát vizsgálta benzolban, termodinamikai egyensúlyban. Az oldhatóság igen kicsi 10^{-5} mol dm^{-3} nagyságrendű, a szénhidrogén-lánc minősége azonban ezt kismértékben, de befolyásolja, az elágazó, illetve cikloparaffin típusú R csoport a kedvezőbb az oldhatóság szempontjából. A szennyeződések hatása ennél jóval jelentősebb, 30-50-szeres oldhatóságot eredményez.

Gray és Alexander [95] aluminium-dikarboxilát szappanokat vizsgált C_8 - C_{18} szénatomszám között. A poláris kölcsönhatások

valószínűsítő növekedésének megfelelően a szénlánc hosszának csökkenésével nő az oldatok viszkozitása. A szappankoncentráció növekedésével a molekulárisan diszperz rendszer fibrillárisan asszociált rendszerre alakul. A szerzők észlelték az oldatok üregedésének jelenségét, amelyet a levegőből felvett víznek tulajdonítottak. Nelson és munkatársai [25] alumínium-trikarboxilátok oldatainak vizsgálatakor csak dimerizációt találtak. Bauer és Wieberley [96] szénhidrogén-alumínium-dikarboxilát géleket vizsgálva polimer láncok kialakulására következtetett.

Pink és munkatársai [18, 21, 97] cink-karboxilátok oldatainak viselkedését vizsgálták behatóan. Az asszociáció fokát viszonylag alacsonynak, 5-7 molekula micellánként, találták. Az aggregáció csökkenését víz és szabad sav hatására nem észlelik, ellentétben az alkáli- és alkáli-földfémek szappanjaival. Aminbázisok hozzáadása csökkenti a szappan aggregációját az oldatokban. Ferráspontváltozás segítségével bizonyították, hogy a jelenség oka a szappan és az aminbázis közti komplexképződés. A piridinkompleket ki is nyerik tiszta állapotban. A szénlánc hosszának változása az alumínium-szappanoknak megfelelően, a szénatomszám csökkenésével az asszociáció növekedik. Különböző oldószereket vizsgálva megállapítják, hogy az oldószer relatív permittivitásának növekedése a molekulárisan diszperz rendszerek kialakulásának kedvez. Más fémeket is bevonva a vizsgálatok körébe, megállapítják, hogy a vegyületek dipólusmomentumának növekedése - mint ahogy az várható - az old-

hatóságot csökkenti, az asszociáció mértékét viszont növeli. Számítások alapján az asszociációt gúbmicella formában valószínűsítik a kötegmicellával szemben.

Kambe és munkatársai [98, 99] a kobalt-sztearát két módosulatának oldhatóságát, az oldás következtében történő színváltozást, ennek függését az oldószer minőségétől vizsgálták. Kicsapószer segítségével különböző tulajdonságú géleket állítottak elő oldatukból, vizsgálták reológiai viselkedésüket.

Néhány ezüst- és króm-szappan kritikus micellakoncentrációját határozták meg Jhamb és munkatársai [100] a viszkozitás-koncentráció összefüggés segítségével különböző oldószerekben.

Az irodalmi áttekintés alapján megállapítható, hogy a fém-karboxilát típusú vegyületek szerkezeti sajátosságainak, a karboxilátcsoportban feltételezhető különböző elektronegativitásoknak hatása az infravörös-szinképre még nem tisztázott. A fém-karboxilát típusú vegyületek vizsgálatánál több technikai nehézség is felmerül. Szobahőmérsékleten általában csak erősen duzzadó anyagokban oldódnak, s ennek megfelelően gyakorlatilag vagy csak szilárd állapotban, vagy bonyolultabb komplex alakban vizsgálhatók. A szilárd állapotban végzett vizsgálatok eredménye az 1.2. fejezet végén leírtak alapján nem elég megbízható.

A 2-etil-hexánsav királis centrummal rendelkező optikai izomerek keveréke. Az etilcsoport az alaplánchoz képest nagy térkitöltésű szubsztituens. E két tény következménye, hogy a 2-etil-

-hexánsav fém-karboxilátjai szerves, nem donáló oldószerekben is jól oldódnak, azaz lehetőség nyílik a karboxilátcsoport oldatban történő vizsgálatára.

A kationok közül megelőző munkáink alapján a periódusos rendszer D-mezőjének első sorát lezáró, már telített elektronhéjú fém, a cink kationját választottuk.

Célunk volt, hogy tisztázzuk az előállítás körülményeinek hatását a keletkezett termék összetételére. Adatokat kívántunk nyújtani a karboxilátcsoport elektronrendszerre, a koordináció és az infravörös-szinkép változása közti összefüggések tisztázásához.

2. ALKALMAZOTT ANYAGOK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

2.1. Az alkalmazott és vizsgált vegyületek előállítása

2.1.1. A szerves savak Na-sóinak előállítása

A Na-sókat 5 mol dm^{-3} koncentrációjú NaOH és a szerves sav 20 %-os feleslegének közvetlen semlegesítési reakciójával állítottuk elő. A nyert homogén oldatot nyolcszoros térfogatra hígítva deszt.vizzel, a savfelesleg heterogén fázisként kivált. Ezt 1:10 térfogatarányú kloroformmal történő háromszori extrakcióval nyertük ki.

A vizes fázist vízfürdőn bepároltuk, a szappant dörzsmozsárban porrá törtük, 370 K hőmérsékleten közelítően 300 Pa nyomáson vákuum-száritószekrényben 160 órán át vízmentesítettük.

2.1.2. A vizsgált fém-karboxilát minták előállítása

A vizsgált minták előállításához a 2.1.1. fejezet szerint előállított Na-sók $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú és a szervetlen fém-só $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatát használtuk.

A Na-só oldatához eltérő mennyiségű $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú HNO_3 illetve NaOH oldatot adtunk és az azonos végtérfogat elérése érdekében a szükséges térfogatú desztillált vizet. Az oldathoz hozzáértük az 5:2 végső viz/kloroform térfogat-

arányának megfelelő mennyiségű kloroformot. Ezt követte a heterogén rendszerhez az 1:2 fémion:karboxilátion arányának megfelelő mennyiségű $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú fémsó oldat beadagolása folyamatos extrakció mellett.

A reakció egyensúlyát és az extrakciót rázógéppel 12 óras intenzív keveréssel érték el. Ezt követően a két fázist elválasztva vizsgáltuk fémionkoncentrációjukat. A minták kinyerése a kloroformos fázisból az oldószer szobahőmérsékleten való vákuumdesztillációja útján történt. A mintákat exsikkátorban foszforpentoxid felett tároltuk.

A felhasznált savak: 2-etil-hexánsav /H(eh)/; n-kaprónsav /H(kon)/; n-kaprilsav /H(kil)/; MERCK gyártmányúak "zur Synthese" minőségűek voltak. A $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ és a NaOH alt. minőségű REANAL vegyszer; a $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ "reinst" minőségű MERCK gyártmányú; a CHCl_3 a.t. minőségű REANAL gyártmányú; a HNO_3 CARLO ERBA gyártmányú 65 %-os töménységű volt.

Az extrakció utáni pH-t RADELKIS gyártmányú OP-204/1 típusú pH-méterrel; OP-808P típusú kombinált üvegelektrod segítségével mértük.

2.2. Infravörös spektroszkópia

2.2.1. Filntechnika alkalmazása

A minták állaga lehetővé tette, hogy a tiszta oldószermintés minták infravörös-szinképének felvételéhez ne kelljen a nagynyomású KBr-os pasztillás technikát alkalmazni a 2-etil-

-hexanátok esetében. A minták kloroformos oldatát KBr lemezre cseppentve, az oldószer elpárolgása után az amorf minta infravörös-szinképe regisztrálható volt a teljes $5000-650\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban.

A lemezeket CARLO ERBA gyártmányú spektroszkópiai tisztaságú KBr-ből préseléssel állítottuk elő.

2.2.2. Oldószeres technika alkalmazása

A minták infravörös-szinképét NaCl küvettában $0,1\text{ mm}$ illetve $0,055\text{ mm}$ rétegvastagság mellett $0,05\text{ mol dm}^{-3}$ illetve $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ körüli Zn^{2+} -ion koncentrációjú kloroformos oldatban is felvettük.

Az oldószer saját elnyelése miatt az $1200-650\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban a sávok értékelése bizonytalan, ezért ezt a tartományt nem is vizsgáltuk.

A felvételekhez használt kloroformot Williams és Daniels [101] módszere szerint, híg NaOH oldattal mostuk, kalcium-kloridon szárítottuk, majd 50 cm hosszú vákuumszigetelésű kolonnán való frakcionált desztillálás után kiizitott kalcium-kloridon tároltuk. A CaCl_2 REANAL gyártmányú alt. minőségű volt.

Az infravörös szinképeket UNICAM SP-1000 és SPEKTRONOM-2000 típusú infravörös, regisztráló spektrofotométeren az $5000-650\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban vizsgáltuk.

2.3. ^1H -NMR és ^{13}C -NMR vizsgálatok

A felvételeket deuterokloroformos oldatban 10 mM körüli koncentrációban tetrametil-szilán belső standard alkalmazása mellett BRUKER WM-250 típusú 250 MHz-es, szupravezető mágnesű, Fourier-transzformációs készüléken vettük fel, az ^1H -NMR-t 0-13 ppm, a ^{13}C -NMR-t 0-200 ppm tartományban.

2.4. Relatív molekulatömeg meghatározása gőznyomás-különbség alapján

A mérést KNAUER gyártmányú készülékkel gőznyomás-ozmóméter fej alkalmazásával 303 K-en; 0,005-0,1 molális koncentrációtartományban, kloroformos oldatban végeztük. A kalibrálóanyag benzil volt. A 2.2.2. fejezetben leírttal azonos kloroformot használtunk.

2.5. A fázisok és a minták Zn^{2+} tartalmának meghatározása

A vizes és kloroformos fázis Zn^{2+} -ion koncentrációját egyaránt komplexometriás titrálással határoztuk meg. A komplexképző mérőoldat 0,05 mol dm⁻³ koncentrációjú EDTA oldat volt. Indikátorként Eriokrómfekete T-t alkalmaztunk [102] szerinti körülmények közt. A vizes fázis közvetlenül titrálható volt. A kloroformos fázist desztillált víz hozzáadásával, párhuzamos extrakció mellett titráltuk. A kloroform az ellenőrző mérések

szerint nem zavarja sem az indikációt, sem a komplexképző egyensúlyt.

A tiszta állapotban vizsgált minták esetében a Zn^{2+} meghatározásánál a kloroformos fázissal azonos módon kellett eljárni, mivel a minták salétromsavas elroncsolása után megteremtve a mérési körülményeket, az indikátor átcsapása nem történt meg. A mérések relatív hibái 0,5-1 % közt voltak.

2.6. Fizikai-kémiai mechanikai vizsgálatok

A mérést tiszta oldószermentes anyagokkal HAAKE gyártmányú ROTOVISCO készüléken PK-1 ill. PK-2 sík-kúp fej alkalmazásával, 1/10 áttétellel MK-5000 és MK-500 mérőfej segítségével végeztük 1200 s^{-1} csúsztató sebességgradiens értékig.

2.7. Derivatográfiás vizsgálat

A méréseket 50 mg tömegű mintákkal 298-873 K között $0,1\text{ K s}^{-1}$ felfutási sebességgel $5\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ térfogatáramú nitrogénben, Paulik, Paulik, Erdey rendszerű MOM Q-1500 típusjelű készülékkel végeztük.

2.8. Az oldószer víztartalmának meghatározása

A kloroform víztartalmát REANAL gyártmányú Karl-Fischer reagens segítségével határoztuk meg. A végpontjelzés két polarizálható elektród segítségével /dead-stop módszer/ történt.

2.9. Szén- és hidrogénanalízis

A vegyületek szén- és hidrogéntartalmának meghatározása Körbl-módszerrel történt. A 2-3 mg tömegű mintákat Pt-csónakba bémérve - ezüst-permanganát katalizátor hozzáadásával - 1023 K-en oxigénáramban elégetik. Az égéstermékét magnézium-perklorát illetve nátronaszeszt abszorpciós csöveken vezetik át. A csövek tömegnövekedéséből számítható a szén és hidrogén mennyisége.

Az AgMnO_4 ; a $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ és a nátronaszeszt MERCK gyártmányú készítmény volt.

3. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. A vizes fázis összetételének hatása a termékre, annak infravörös-szinképére, a cinktartalom meg- oszlására a két fázis között

3.1.1. Infravörös-szinképek elnyelési sávjainak azono- sítása

A szinképek elnyelési sávjainak a molekula normálrezgéseivel való hozzárendelését az irodalomban megtalálható monográfiák alapján végeztük [103-106].

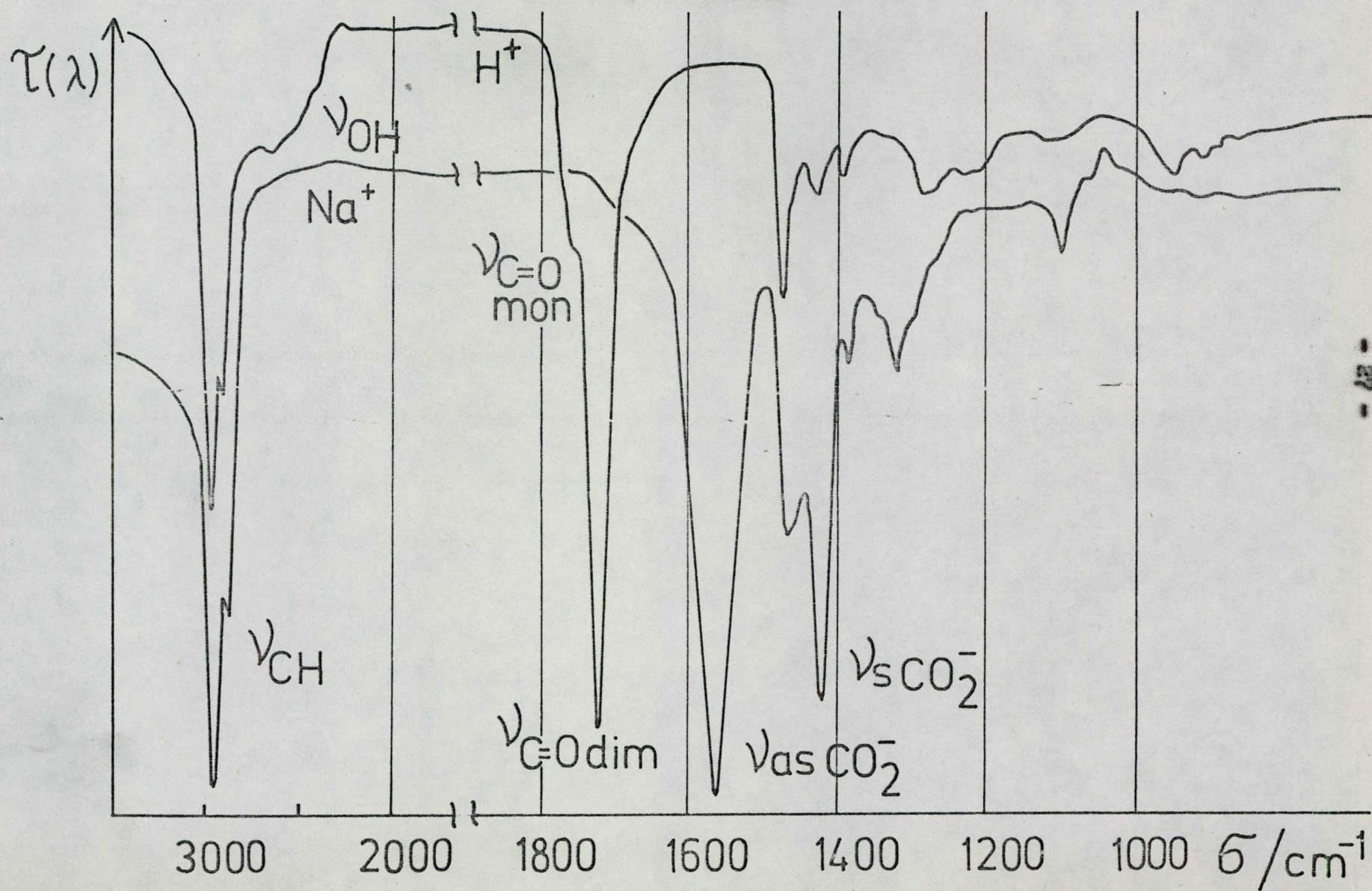
A rezgési sávok két fő csoportba sorolhatók:

- a karboxil- illetve karboxilátcsoport normálrezgése-
ihez;
- a szénlánc normálrezgéseivel rendelt sávok.

A 3.1.1.1. táblázat a C_{2v} pontcsoportba tartozó karboxilátcsoport normálrezgéseit és várható megjelenési tartományukat tartalmazza.

A karbonsavak infravörös-szinképe a karboxilátcsoportéhoz rendelhető sávokat nem tartalmazza, hanem az asszociált dimer állapotú illetve monomer sav $\nu_{C=O}$ sávját 1700 cm^{-1} illetve 1740 cm^{-1} felett, a $\nu_{O-H} + \beta_{OH}$ kombinációs sávot az $1320\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$ tartományban. Megjelennek a ν_{OH} sávok is a $3500\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban. A különbséget a 3.1.1.1. ábra jól szemlélteti, amely 2-etil-hexánsav és a nátrium-

3.1.1.1. ábra: A 2-otil-hexánsav és a nátrium-(2-otil-hexanoát)
infravörös-szinképe kloroformos oldatban



-(2-etil-hexanát) kloroformos oldatban felvett szinképét mutatja be.

3.1.1.1. táblázat: A karboxilátcsoport normálrezgései és várható megjelenési tartományuk

Normál-rezgés	Várható hullám-számtartomány [cm ⁻¹]	A sáv intenzitása, jellege
$\nu_{as} CO_2^-$	1620 - 1550	erős, széles
$\nu_s CO_2^-$	1410 - 1300	erős, éles
$\beta_s CO_2^-$	700 alatt	közepes, éles
$\beta_{as} CO_2^-$	500 alatt	gyenge
γCO_2^-	700 alatt	gyenge

A 3.1.1.2. táblázat a szénhidrogénlánc normálrezgéseire rendelhető sávok várható megjelenési tartományát mutatja be.

3.1.2. A vizes fázis sav- és báziskoncentrációjának hatása a termékre, infravörös-szinképére, a Zn^{2+} megoszlása a két fázis között.

A kristályos fém-karboxilátok szerkezeti és spektroszkópiai vizsgálatánál tapasztaltak alapján [28, 29] részletesebben kívántuk vizsgálni az előállítás körülményeinek hatását a termék tulajdonságaira.

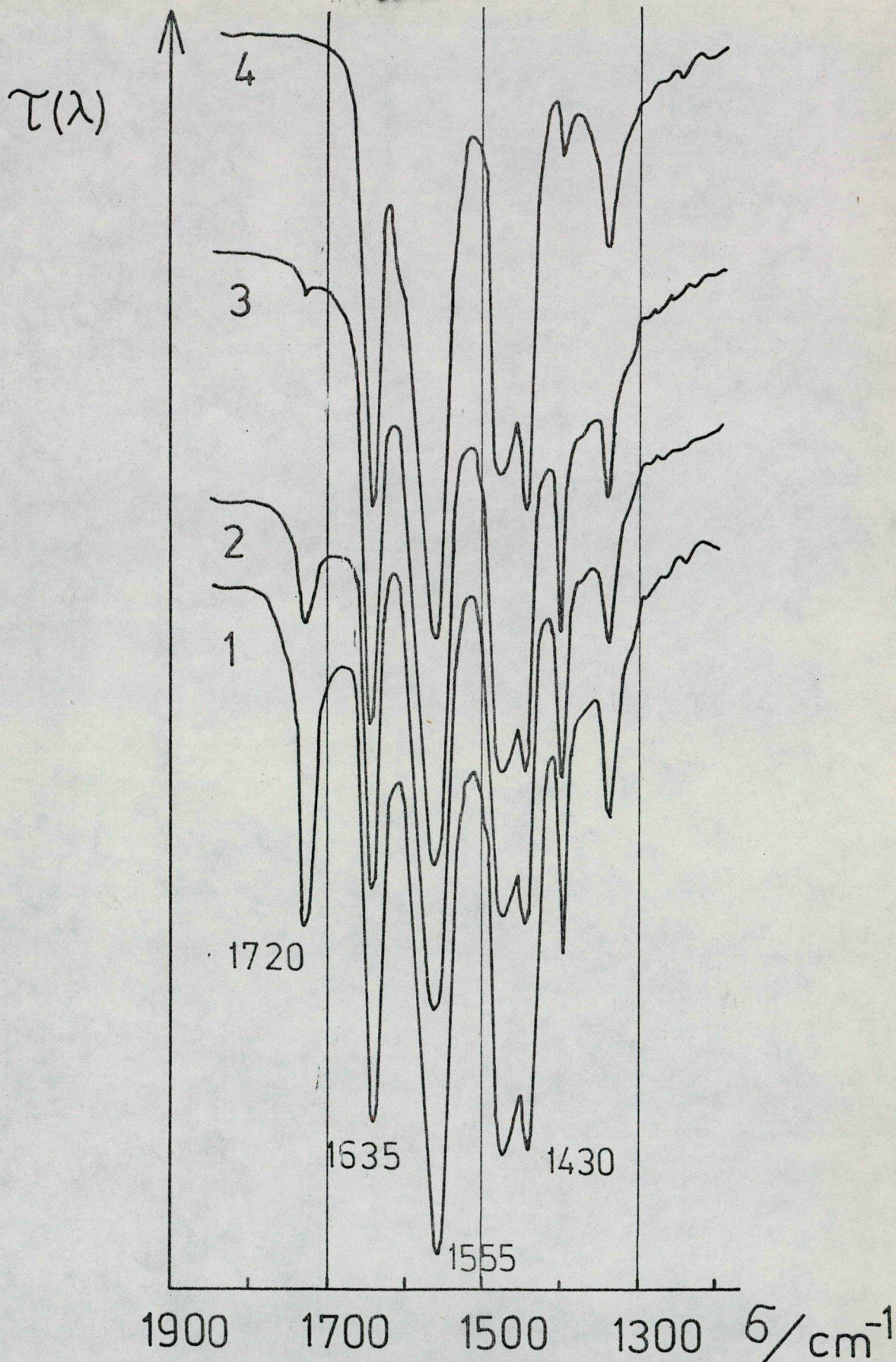
3.1.1.2. táblázat: A szénhidrogénlánc normálrezgései
és várható megjelenési tartományuk

Normál- rezgések	Várható hullám- szám tartomány [cm ⁻¹]	A sáv intenzitása, jellege
- CH ₃ csoport		
$\nu_{as}^{CH_3}$	2970 - 2950	erős, éles
$\nu_s^{CH_3}$	2880 - 2860	erős, éles
$\delta_{as}^{CH_3}$	1470 - 1430	közepes, éles
$\delta_s^{CH_3}$	1395 - 1365	gyenge, éles
$\delta_o^{CH_3}$		
- CH ₂ - csoport		
$\nu_{as}^{CH_2}$	2930 - 2910	közepes, éles
$\nu_s^{CH_2}$	2860 - 2840	közepes, éles
$\beta_s^{CH_2}$	1485 - 1445	váll alakban megjelenő
$\gamma_s^{CH_2}$	1350 - 1240	gyenge
$\gamma_{as}^{CH_2}$	1300 - 1190	gyenge
$\beta_{as}^{CH_2}$	790 - 720	gyenge
- CH< csoport		
γ^{CH}	2900 - 2890	igen gyenge
δ^{CH}	1340 körül	igen gyenge

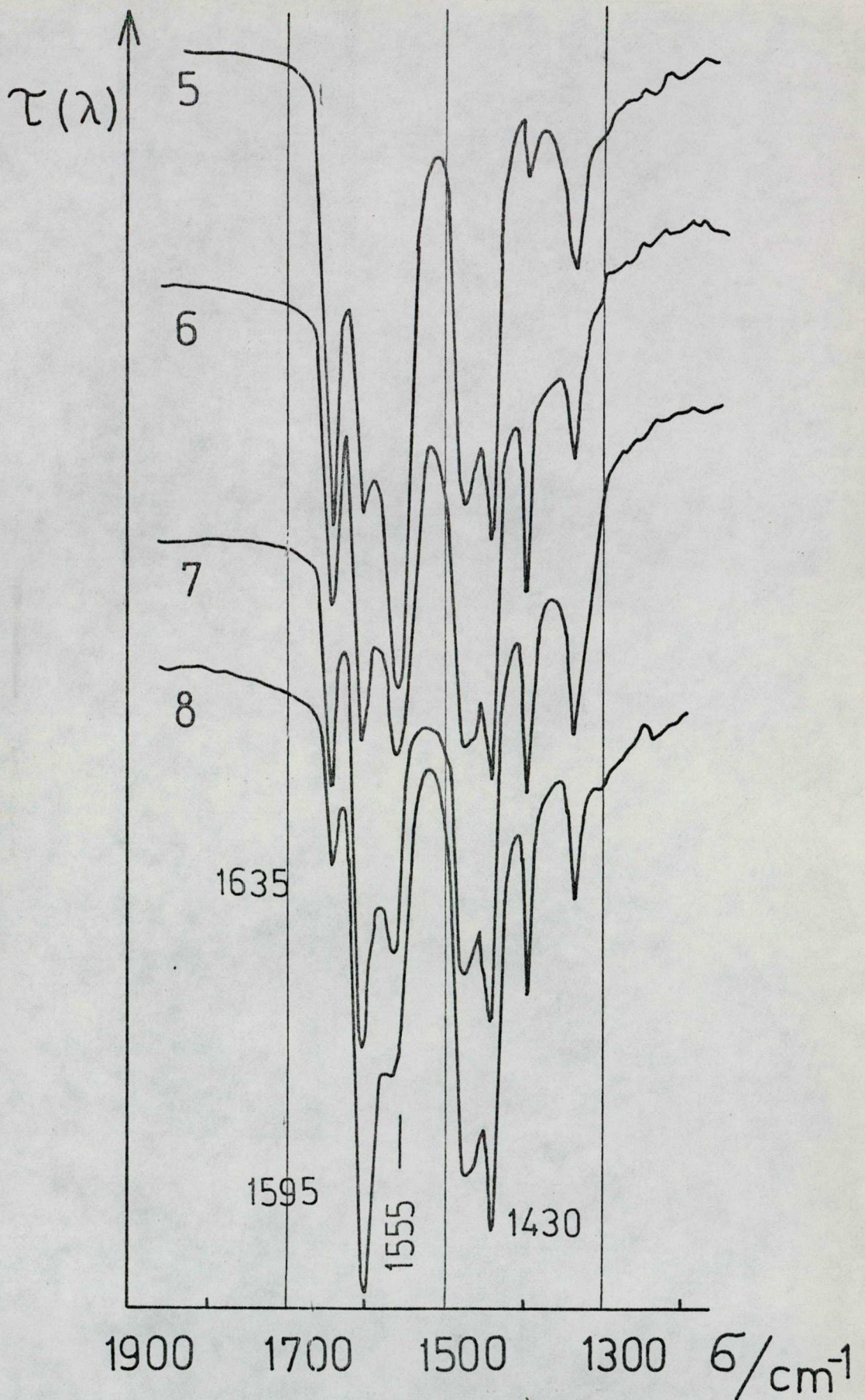
Az általunk vizsgált tényezők közül a vizes fázis sav illetve báziskoncentrációja bizonyult a legjelentősebbnek. A hígítás és az ionerősség változásának hatása visszavezethető a rendszerben uralkodó sav-bázis egyensúlyok megváltoztatásából eredő hatásokra, s nagyságuk is elenyésző az utóbbi mellett.

Az alkalmazott reagens koncentrációk lehetővé tették, hogy erősen savas és erősen bázisos tartományban is elvégezhessük kísérleteinket. A 3.1.2.1. ábrán a reakcióközeg savas tartományában előállított minták közül négy, filmttechnikával felvett infravörös-szinképet adtuk meg az $1900-1200\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban. A karboxil- és karboxilátcsoporthoz négy elnyelési sáv rendelhető: az 1720 cm^{-1} ; az 1635 cm^{-1} ; az 1555 cm^{-1} és az 1430 cm^{-1} hullámszámmal jelzett.

A termék rezgési szinképében a vizes fázis savkoncentrációjának csökkenésével /1.-től 4. felé/ az 1720 cm^{-1} hullámszámú sáv intenzitása csökken a többihez képest. A 3.1.2.2. ábrán a reakcióközeg lúgos tartományában előállított minták infravörös-szinképeiből mutatunk be négyet a 3.1.2.1. ábrával azonos módon. A szinképsávok intenzitásviszonyai az előbbinél lényegesebb változást mutatnak. A karboxilátcsoporthoz rendelhető sávok közül az 1635 cm^{-1} és 1555 cm^{-1} hullámszámú elnyelési sáv intenzitása a vizes fázis lúgkoncentrációjának növekedtével /5.-től 8. felé/ csökken. Egy új sáv az 1595 cm^{-1} hullámszámú intenzitása viszont növekszik. Az 1720 cm^{-1} hul-



3.1.2.1. ábra: A reakcióközeg savas tartományában
előállított minták filntechnikával felvett
infravörös-szinképtípusai



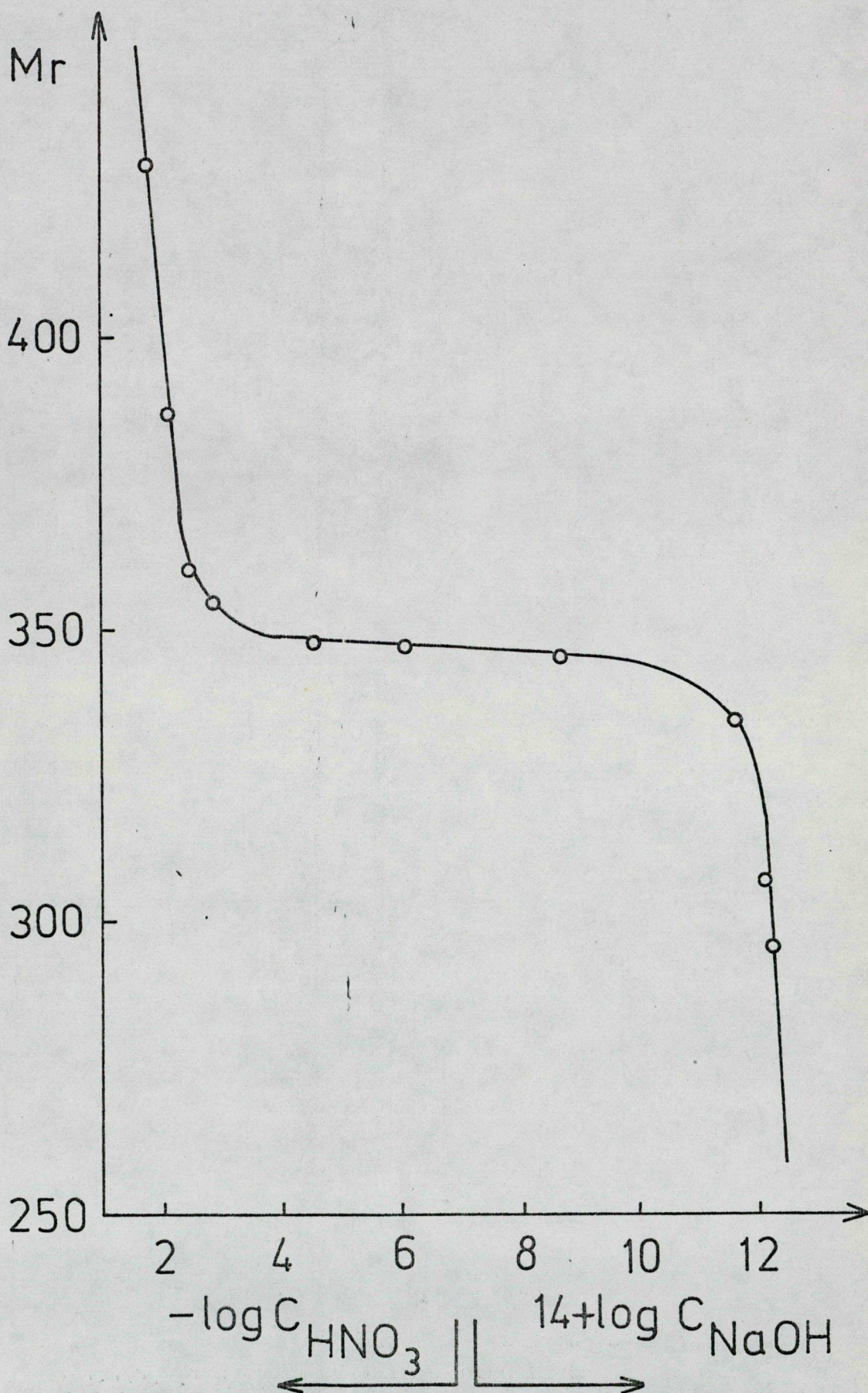
3.1.2.2. ábra: A reakcióelegy lúgos tartományában
elállított minták filmttechnikával felvett
infravörös-szinképtípusai

lámszámú sáv nem található meg a spektrumokban. A két spektrumsorozat arra utal, hogy a termék kémiaiilag nem egységes, többféle karboxil- illetve karboxilátcsoporthat tartalmazó vegyület is létezik a rendszerben. A 3.1.2.1. ábra 4. spektruma a Frye és Horst [26] által $\text{Zn}(\text{eh})_2$ -nak azonosított vegyület infravörös-szinképével egyező.

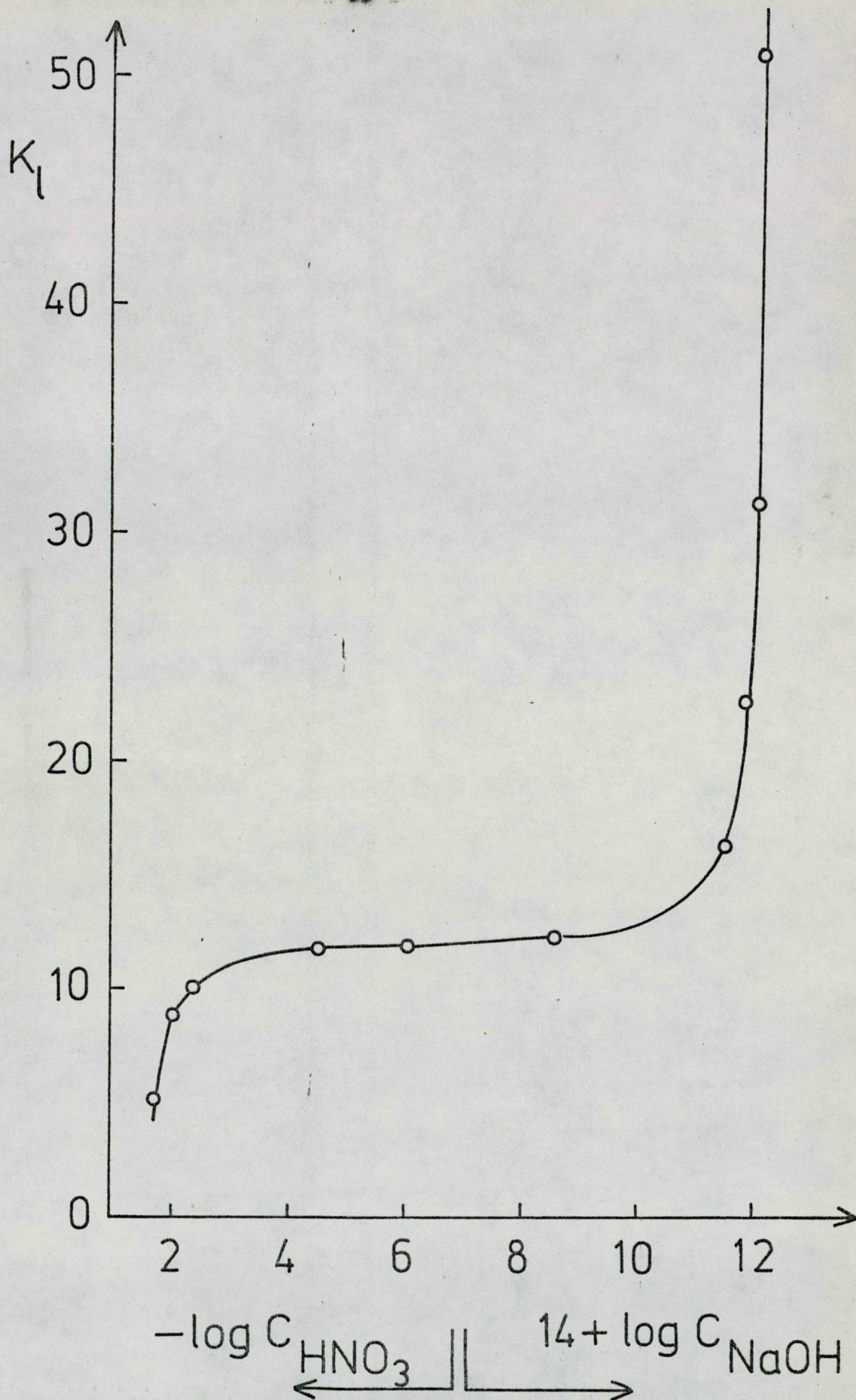
Az infravörös-szinképen kívül vizsgáltuk az elegyek extrakció utáni egyensúlyi pH-ját illetve az egyensúlyi rendszerben a két fázis Zn^{2+} koncentrációját. Számítottuk a Zn^{2+} -ionra vonatkozó látszólagos megoszlási hányadost.

A terméket tiszta állapotban kinyerve a tömegegységre jutó Zn^{2+} ion tartalmat komplexometriásan meghatározva számítottuk az egy mol Zn^{2+} -ra jutó relatív molekulatömeget (M_r). A 3.1.2.1. táblázat a fenti adatokat adja meg a 3.1.2.1. és 3.1.2.2. ábrákon bemutatott infravörös-szinképpel rendelkező mintákra, kiegészítve a vizes fázis sav illetve légkoncentrációjára vonatkozó adatokkal.

A kapott adatok alapján elkészíthetők a 3.1.2.3. és 3.1.2.4. ábrák, amelyek a sav- illetve légtartalom függvényében ábrázolják az egy mol Zn^{2+} -ra jutó relatív molekulatömeget, illetve a Zn^{2+} -ra vonatkozó látszólagos megoszlási hányadost (K_l). Mindkét görbét három szakasz jellemzi, az erősen lúgos illetve savas tartomány nagy meredekségű és a közöttük lévő közel zérus meredekségű szakasza. Megállapítható, hogy a savas tartományban az M_r értékek nagyobbak a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ feltételezett összetételtől



3.1.2.3. ábra: A termék egy mol Zn^{2+} -ra jutó relatív molekulatömege a vizes közeg sav-bázis viszonyainak függvényében



3.1.2.4. ábra: A Zn^{2+} létszólagos megoszlási hányadosa a vizes közeg sav-bázis viszonyainak függvényében

3.1.2.1. táblázat: A cink-(2-etil-hexanát) előállítása különböző összetételű oldatokból. Sav- és báziskoncentráció -1 ; egyensúlyi pH -2 ; a fázisok Zn^{2+} koncentrációi -3, 4 ; látszólagos megoszlási hányados -5 ; az egy mol Zn^{2+} -re jutó relatív molekulatömeg -6 .

No	1. $-\log C_{HNO_3}$ illetve $14 - \log C_{NaOH}$	2. pH extrakció után	3. $C_{Zn^{2+}, CHCl_3}$ $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	4. C_{Zn^{2+}, H_2O} $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	5. $\frac{C_{Zn^{2+}, CHCl_3}}{C_{Zn^{2+}, H_2O}} = K_1$	6. $\frac{n_t}{n_{Zn^{2+}}} = H_T$
1	1,78	6,34	7,06	1,440	4,9	430
2	2,08	6,56	8,02	1,060	7,5	387
3	2,38	6,65	8,50	0,884	9,6	360
4	6,10	6,70	8,78	0,736	11,9	347
5	11,62	6,79	9,15	0,564	16,2	335
6	11,92	6,90	9,65	0,424	22,7	316
7	12,10	7,08	9,90	0,316	31,3	307
8	12,22	7,27	10,20	0,200	51,0	296

^H A $Zn(ch)_2$ -nak megfelelő számított $M_T = 351,79$

esetében számítottánál, a látszólagos megoszlási hányados viszont ezzel ellentétben monoton csökkenő értékeket vesz fel. Az erősen lúgos tartományban az M_r értékek meglepő módon erősen csökkennek, míg a látszólagos megoszlási hányados erősen nő. Az elméleti $Zn(oh)_2$ relatív molekulatömege közelében a vizsgált minták M_r és K_1 értékei is alig változnak a vizes fázis összetételének változásával.

A három szakasz léte az infravörös-szinképekkel összevetve megerősíti azt a feltevésünket, hogy kémiaiilag különböző anyagok jelenlétével kell számolnunk.

A 3.1.2.1. és 3.1.2.2. ábrákon megadott infravörös-szinképektől jelentősen eltérnek az adott minták kloroformban felvett szinképei. Kloroformos oldatban a karboxil- illetve karboxilátcsoportokhoz rendelhető sávok közül csak az 1720 cm^{-1} és az 1595 cm^{-1} hullámszámú található meg.

A fejezetben elmondottak alapján két feltételezés kézenfekvő:

- 1.- legalább két cink-(2-etil-hexanát) vegyület létezik, az egyik a $Zn(oh)_2$ -tal azonos, a másik fajlagos Zn^{2+} -ion tartalma az előzőnél magasabb;
- 2.- a két forma közül a $Zn(oh)_2$ -höz rendelt - alacsonyabb fajlagos Zn^{2+} -ion tartalmú vegyület - savleadással képes a másikba átalakulni.

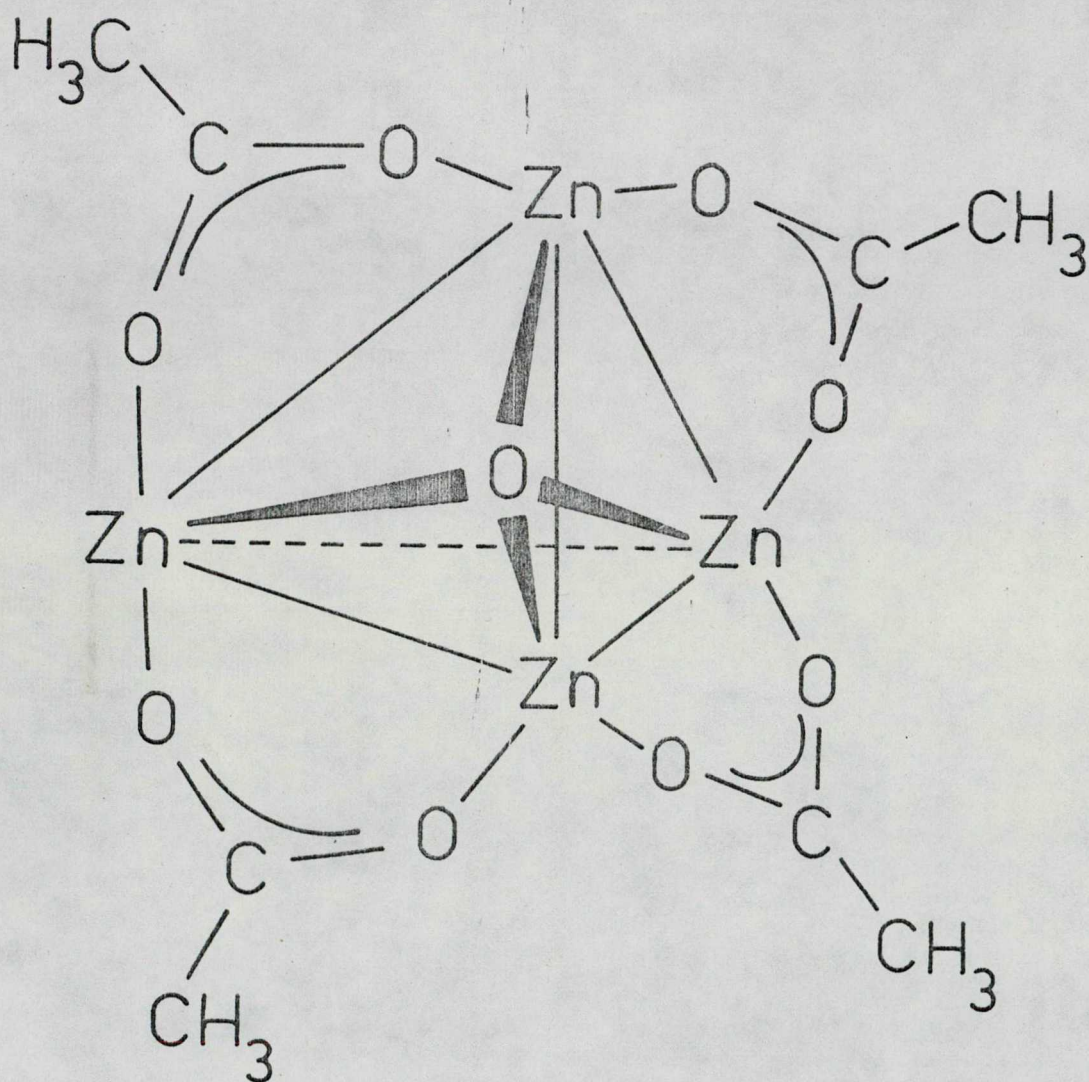
3.2. A cink-(2-etil-hexanát) vegyületek azonosítása,
a köztük kialakuló egyensúly valószínűsítése
kvantitatív infravörös-szinképek alapján

Az irodalomban megtalálható adatok szerint a Zn^{2+} -ion kétféle összetételű egyszerű karboxilátvegyületet az acetát anionnal képez [107]. A fajlagosan magasabb fémiontartalmú vegyület szerkezetét a 3.2.1. ábra szemlélteti. Az ábra síkjára merőlegesen elhelyezkedő két acetátcsoporthat nincs feltüntetve. A négy Zn^{2+} -ion tetraédres elrendeződésű. A tetraéder középpontjában egy -2-es oxidációs számú oxigénion helyezkedik el. A tetraéder éléhez hidligandumként kötődik a hat acetát anion. A vegyület viszonylag instabil, nehezen előállítható.

Pontos bomérésű 2-etil-hexánsav oldatok segítségével kalibráltuk a sav monomer és dimer formájához rendelhető $\nu_{\text{C=O}}$ sávokat 1755 cm^{-1} és 1720 cm^{-1} hullámszámmal. A 3.2.1. táblázatban a sav különböző rezgési sávjainak moláris elnyelési együtthatóját is megadtuk.

Feltételezve a többmagvú cink-(2-etil-hexanát) létét kloroformos oldatban, az egy mol cinkionra jutó molekulatömeg alapján ugyancsak pontos bomérésű oldatokat készítettünk a különböző körülmények közt előállított mintákból, s felvettük infravörös szinképeiket.

A minták ilyen módon felvett infravörös-szinképei és a kalibrációs görbe alapján meghatároztuk az oldatok 2-etil-hexánsav-koncentrációját.



3.2.1. ábra: A [μ -hexaacetato- σ, σ' - μ_4 -oxo-tetracink(II)]
szerkezete röntgendiffrakciós adatok alapján
[107] szerint



3.2.1. táblázat: A 2-etil-hexánsev észlelt rezgési sávjainak hullámszáma moláris elnyelési együtthatói

Rezgésmód	σ / cm^{-1}	$\text{K/m}^2 \text{ mol}^{-1}$
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ és $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	2950	23,0
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ és $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	2880	15,0
$\nu_{\text{C=O}}$ monomer	1755	-
$\nu_{\text{C=O}}$ dimer	1720	43,8
$\sigma_{\text{as}} \text{CH}_3$ és $\beta_{\text{s}} \text{CH}_2$	1470	10,0
Az elágazó szénlánc vegy- érték és def. rezgései	1430	5,0

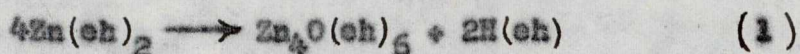
Az ismert, egy mol cinkionra jutó molekulatömeg alapján számítottuk az oldatok savkoncentrációját, feltételezve, hogy az összes cinkion $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ formájában van jelen. A mért és a számított koncentrációadatokat a 3.1.2. fejezetben bemutatott

nyolc minta esetében a 3.2.2. táblázat adja meg.

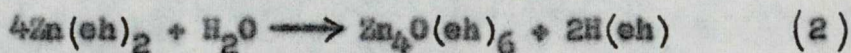
3.2.2. táblázat: A minták kloroformos oldatának 2-etil-
-hexánsavkoncentrációja, a $Zn_4O(oh)_6$ üsszetétel
feltételezése mellett számítva, illetve a kvan-
titatív infravörös-szinkópek alapján mérve.

N ^o	$\frac{C_{H(oh)}}{10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$ számított	$\frac{C_{H(oh)}}{10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$ ν C=O dis.	$\frac{C_{H(oh)}}{10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$ ν C=O mon.
1	53,4	50,5	51,5
2	38,6	35,0	36,2
3	27,6	25,2	26,5
4	22,7	18,0	22,0
5	19,6	16,3	17,5
6	11,7	12,3	12,1
7	8,5	8,5	8,1
8	4,5	nem mérhető	nem mérhető

A mért és számított értékek a kísérleti feltételeknek megfelelő, jó egyezést mutatnak, ami megerősíti kloroformos oldatban a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{oh})_6$ összetételű vegyület jelenlétének feltételezhetőségét. Emellett igazolja a $\text{Zn}(\text{oh})_2$ következő mennyiségi viszonyok szerinti átalakulását:



A felírt reakció stöchiometriailag nem teljes. Az oxigén és hidrogénmérleg a kiindulási oldalon egy vízmolekulát még feltételez. Kérdéses volt, hogy jogos-e ez a feltételezés a kísérleti, illetve a spektrumok felvételének körülményei között. Megvizsgáltuk a spektroszkópiai célokra használt kloroform víztartalmát, s megállapítottuk, hogy a gondos szárítás mellett is minimálisan $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} a víz koncentrációja. Ez a mintavétel után már 60 s alatt is $6 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} koncentráció fölé növekszik a levegő páratartalmának hatására. A reakció körülményei között a víz és a kloroform kölcsönös oldhatósága alapján [101] legalább $6 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} -nak kell feltételezni a kloroformos fázis vízkonzentrációját. Összevetve ezzel, hogy a Zn^{2+} -ionra nézve $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} a vizsgálati koncentráció, megállapítható, hogy az általunk biztosítható legszigorúbb feltételek mellett is, a víz reaktánsi mennyiségben van jelen. Ez alapján az (1) összefüggést jogos



alakúra módosítani.

Kérdéses volt, hogy kloroformos oldatban létezhet-e a cink-(2-etil-hexanát) $\text{Zn}(\text{eh})_2$ összetételű formája.

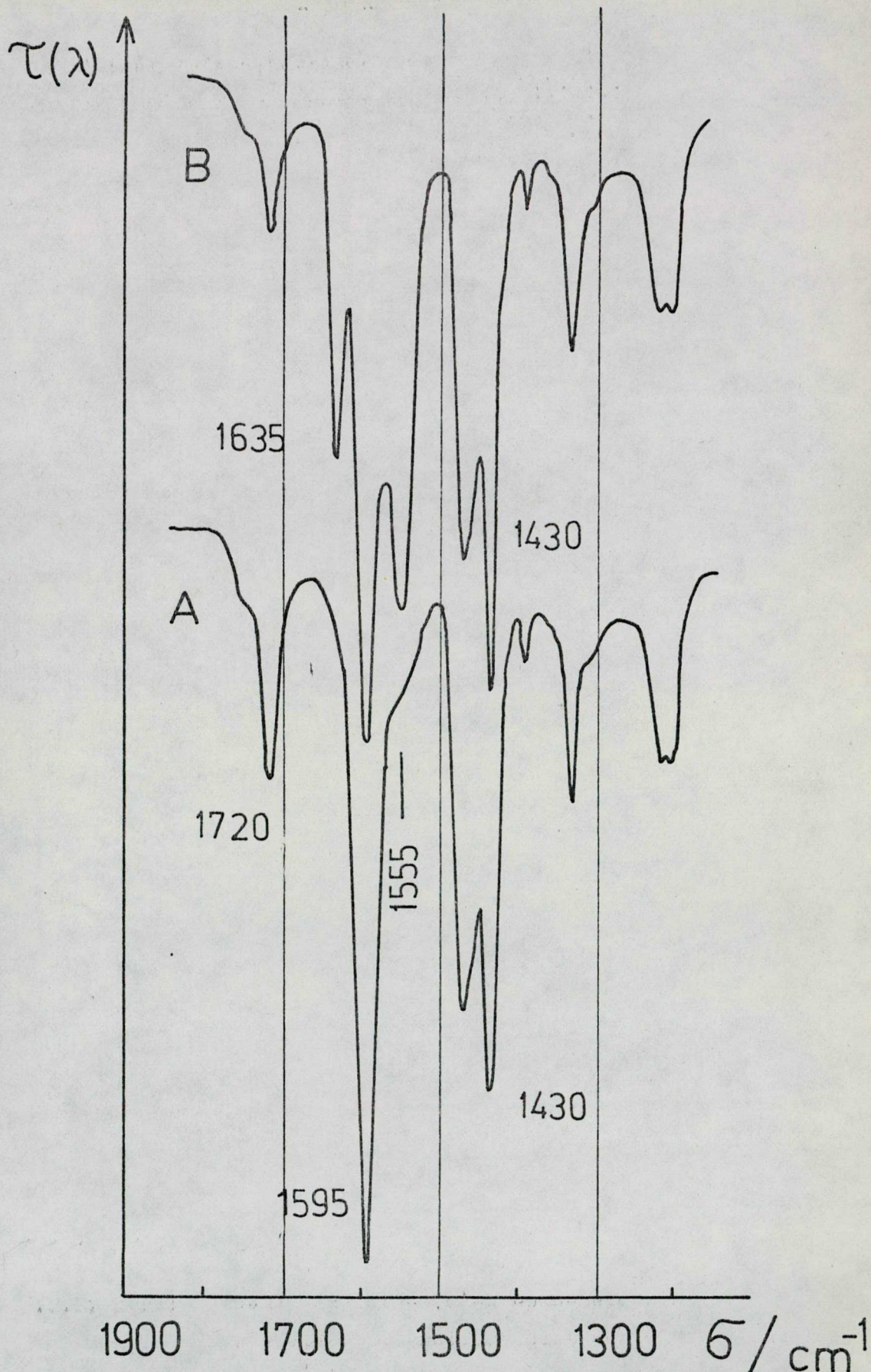
Tekintettel arra, hogy a kloroform minimális forráspontú azeotrópot alkot [101] a vízzel, a rendszerből átmenetileg a víz jelentős része kidesztillálható. E jelenséget felhasználva készült a 3.2.3. ábrán látható infravörös-szinképpár. Az eredeti, A. szinképi oldatot desztillálva, viszonylag kis koncentrációváltozás mellett - amit a Zn^{2+} -ion koncentrációváltozás mérésével ellenőriztünk - elérhető volt a B. szinképi oldatösszetétel. Ebben megtalálható az eddigi összes karboxil- illetve karboxilátcsoporthoz rendelhető sáv.

Az 1720 cm^{-1} és az 1595 cm^{-1} hullámszámú sávok intenzitásváltozása, illetve a Zn^{2+} -tartalom mérése alapján számítható, illetve mérhető, a (2) összefüggés segítségével a 2-etil-hexánsav és a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ koncentrációváltozása, amit a 3.2.3. táblázatban adtunk meg.

A számított és mért savkoncentrációváltozás a kísérleti körülmények között megfelelő egyezést mutat. A kísérlet legfontosabb következménye az, hogy bizonyítottnak tekinthető, hogy a víz eltávolításával a (2) összefüggés szerinti reakció mérhető mértékben eltolható az ellenkező irányba is, azaz a (2)-es összefüggés helyesen egyensúlyi reakcióként írható fel:



amely nem extrém körülmények közt a kloroformos oldatban erősen



3.2.3. ábra: A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ és $\text{H}(\text{eh})$ elegy kloroformos oldatának infravörös-szinképe az azeotróp desztilláció előtt - A, és után - B.

3.2.3. táblázat: A kloroformos oldat összetételének változása azeotróp desztilláció hatására. A komplexometriásan mért Zn^{2+} -koncentráció - 1, a bemérésből eredő számított 2-etil-hexánsav koncentrációja - 2, az 1595 cm^{-1} hullámszámi sáv intenzitása alapján mért Zn^{2+} -koncentráció - 3, az 1720 cm^{-1} hullámszámi sáv intenzitása alapján mért savkoncentráció - 4, az 1. - 3. alapján számított $\text{Zn}(\text{eh})_2$ koncentráció - 5, 2. - 4. alapján mért savkoncentráció-változás - 6; az 5. alapján számított savkoncentráció-változás - 7.

	1	2	3	4	5	6	7
H^{c}	$\frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{\text{mol dm}^{-3}}$ kompl.	$\frac{C_{\text{H}(\text{eh})}}{\text{mol dm}^{-3}}$ bemér.	$\frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{\text{mol dm}^{-3}}$ 1595 cm^{-1}	$\frac{C_{\text{H}(\text{eh})}}{\text{mol dm}^{-3}}$ 1720 cm^{-1}	$\frac{C_{\text{Zn}(\text{eh})_2}}{\text{mol dm}^{-3}}$ 1. - 3.	$\frac{C_{\text{H}(\text{eh})}}{\text{mol dm}^{-3}}$ 2. - 4.	$\frac{C_{\text{H}(\text{eh})}}{\text{mol dm}^{-3}}$ 5.
A	0,131	0,059	0,1303	0,060	-	-	-
B	0,165	0,0743	0,104	0,0405	0,061	-0,034	-0,031

jobbra van eltolódva. A nyert eredmények alapján kaphatunk adatot a $\text{Zn}(\text{oh})_2$ molekula rezgési sávjainak moláris elnyelési együtthatóira is. A 3.2.4. táblázat a vizsgált molekulákban a karboxil- illetve karboxilátcsoporthoz rendelhető sávok moláris elnyelési együtthatóit adja meg kloroformos oldatban.

3.2.4. táblázat: A vizsgált vegyületek karboxil- és karboxilátcsoportjainak vegyértékrezgési sávjainak hullámszámai σ és moláris elnyelési együtthatói K

Vegyület	σ/cm^{-1}	$\text{K}/\text{m}^2\text{mol}^{-1}$
$\text{H}(\text{oh})$	1720	43,8
$\text{Zn}(\text{oh})_2$	1635	8,1 +
	1555	13,4 +
	1430	- #
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{oh})_6$	1595	31,5
	1430	13,8

A ν_{CO_2} -sáv moláris elnyelési együtthatója nem határozható meg, mivel a jelenlévő vegyületek mindegyike elnyel 1430 cm^{-1} hullámszámnál.

+ Kiszámú adatból származó értékek.

3.3. A $Zn_4O(eh)_6$ relatív molekulatömegének meghatározása, a cink-(2-etil-hexanát) vegyületek vizsgálata analitikai, infravörös- és mágneses magrezonancia-spektroszkópiai módszerekkel

A 3.1. és 3.2. fejezetekben leírtak alapján lehetővé vált a két cink-(2-etil-hexanát) előállítása kétféle módon is.

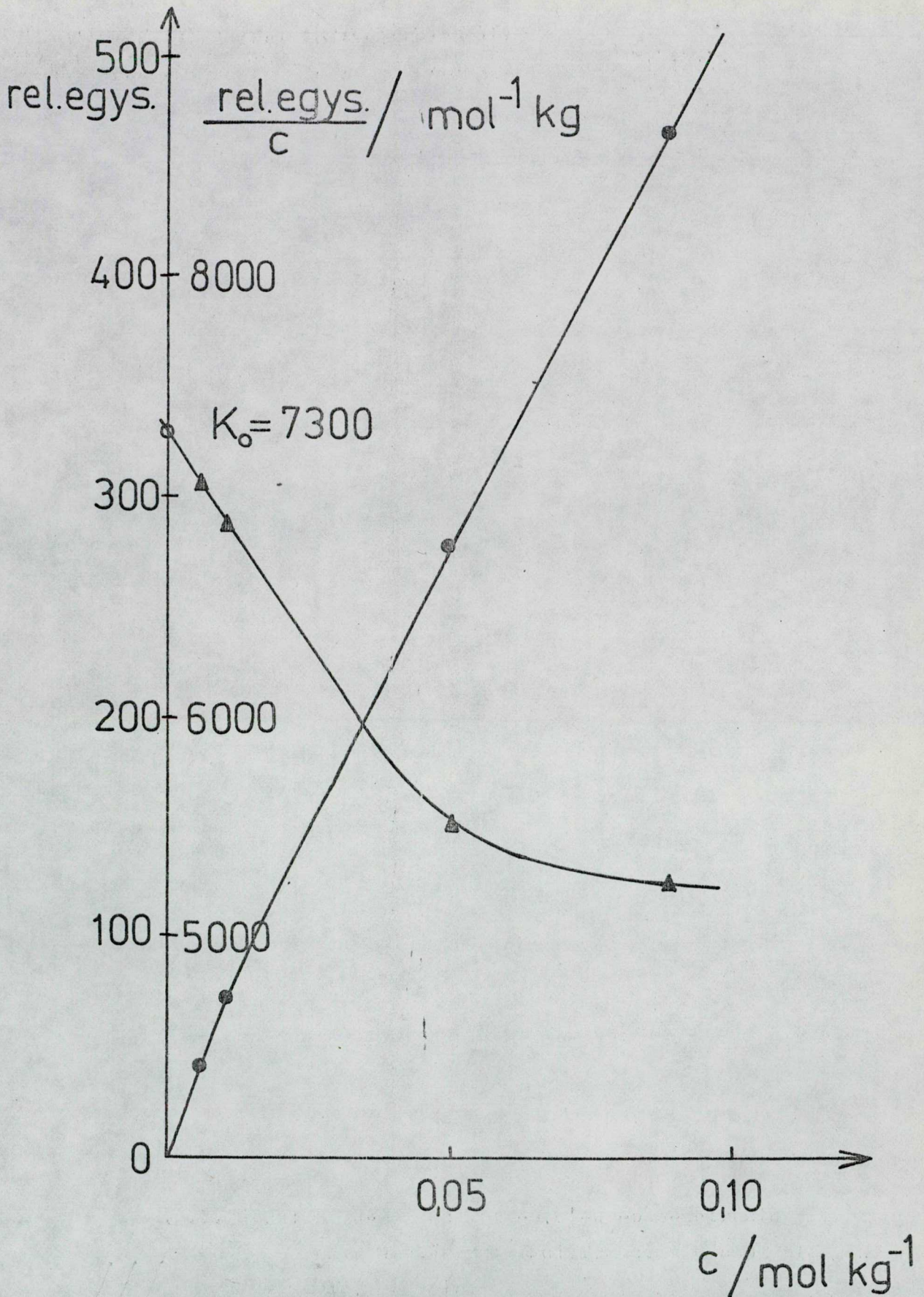
A $Zn(eh)_2$ a vizes fázisban megfelelő mennyiségű salétromsav bomlása mellett $/C_{HNO_3} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}/$ extrakcióval előállítható. Másik lehetőség, hogy a két cink-(2-etil-hexanát) keverékéből a cinktartalom alapján számított mennyiségű 2-etil-hexánsavat adva a kloroformos oldathoz, az oldószer eltávolításakor a kívánt vegyületet kapjuk.

A $Zn_4O(eh)_6$ előállítása is lehetséges a vizes fázis sav-bázis viszonyainak megfelelő beállításával. Az extrakción előállításához $C_{NaOH} = 0,0199 \text{ mol dm}^{-3}$ lúgkoncentrációt kell beállítani. Másik lehetőség az előállításra az, ha a két cink-(2-etil-hexanát) vegyület keverékéből, Zn^{2+} ionra nézve $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú kloroformos oldatot készítünk, s azt azonos térfogatú $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú $NaOH$ oldattal mossuk.

A vizes fázis összetételére vonatkozó adatok a 3.1.2.3. ábra alapján származtathatók.

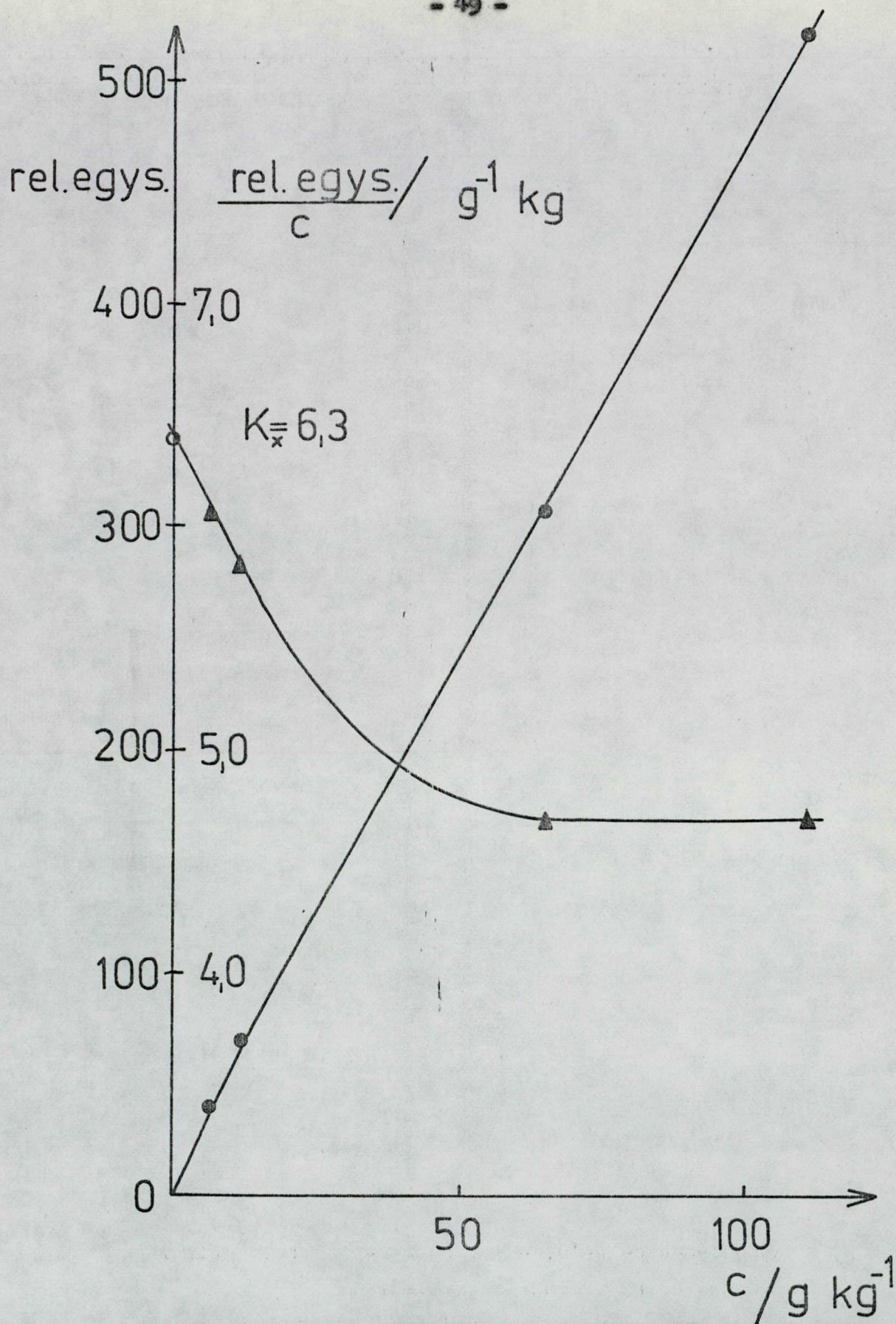
3.3.1. A $Zn_4O(eh)_6$ relatív molekulatömegének meghatározása

A 2.4. fejezetben leírt készülékkel és körülmények közt vizsgáltuk a $Zn_4O(eh)_6$ -nak feltételezett vegyület relatív mole-



3.3.1.1. ábra: A kloroformos benzil oldat gőznyomáscsökkenésének mérése KNAUER készüléken

● - relatív egység - koncentráció, ▲ - koncentrációval osztott relatív egység - koncentráció függvény



3.3.1.2. ábra: A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ kloroformos oldatának gőznyomás-csökkenése ● - relativ egység - koncentráció, ▲ - koncentrációval osztott relativ egység - koncentráció függvény

kulatömegét. A 3.3.1.1. ábra a benzillal való kalibráció, a 3.3.1.2. ábra a viaszgált vegyület relatív egység - koncentráció illetve a végtelen hígításra való extrapoláláshoz szükséges koncentrációval osztott relatív egység - koncentráció görbéket adja meg. A végtelen híg oldatra való extrapoláció a kalibrációs görbénél $K = 7300 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}$ értéknek, a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{oh})_6$ esetében $K_x = 6,4 \text{ g}^{-1} \text{ kg}$ értéknek adódott. Ezekből számítható a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{oh})_6$ relatív mol tömege, $M_F = K_o/K_x = 1140,6 \text{ g mol}^{-1}$. A számított érték 1136,32, a relatív hiba 0,4 %, tehát a feltételezett összetétellel jól egyezős.

A $\text{Zn}(\text{oh})_2$ vizsgálata nem végezhető el korrekt módon, mivel a kapott érték, a 3.2. fejezet (3) egyensúlya miatt nem felelhet meg a valós értéknek, másrészt ugyanezen okból nem érhető el, hogy a különböző koncentrációjú oldatokban azonos állapot álljon be.

3.3.2. A cink-(2-etil-hexanát) vegyületek analitikai vizsgálata

Az előállított vegyületek Zn-tartalmának meghatározását a 2.5. fejezetben leírtak szerint végeztük. Az egy mol Zn^{2+} -ionra jutó relatív molekulatömeg, a mérések alapján 351 ± 2 volt a $\text{Zn}(\text{oh})_2$ és 284 ± 2 volt a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{oh})_6$ esetében, amelyek az elméleti 351,79 és 284,08 értékekkel jól egyeznek.

A minták szén- és hidrogéntartalmának meghatározása a 2.9. fejezetben leírtak szerint történt. Az eredményt a 3.3.2.1. táblázat foglalja össze.

3.3.2.1. táblázat: A szén- és hidrogénanalízis eredményei és az elméleti összetétel

Vegyület	Széntartalom/m%		Hidrogéntartalom/m%	
	számított	mért	számított	mért
$\text{Zn}(\text{eh})_2$	54,63	54,56	8,60	8,54
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$	50,72	50,42	7,98	8,02

3.3.3. A cink-(2-etil-hexanát) vegyületek ^1H -NMR és ^{13}C -NMR vizsgálata

Az infravörös-szinképek vizsgálata önmagában nem elégséges a karboxilátcsoport elektronrendszerének tanulmányozásához.

Amint azt az 1.3. fejezetben már ismertettük, a mágneses magrezonancia-spektrumok alapján a vizsgált mag kémiai környezetét befolyásoló csoportok szerkezetében végbemenő változásokra lehet következtetni. A 2-etil-hexanátok szénláncában lévő α -helyzetű metincsoport lehetővé teszi vegyületeink közvetlen ^1H -NMR-(PMR) spektroszkópiai vizsgálatát, mivel a karboxil- illetve a karboxilátcsoporttal szomszédos metin proton jele jól elkülönül a szénhidrogén lánc többi hidrogénjének egymásra addicionálódott jelétől.

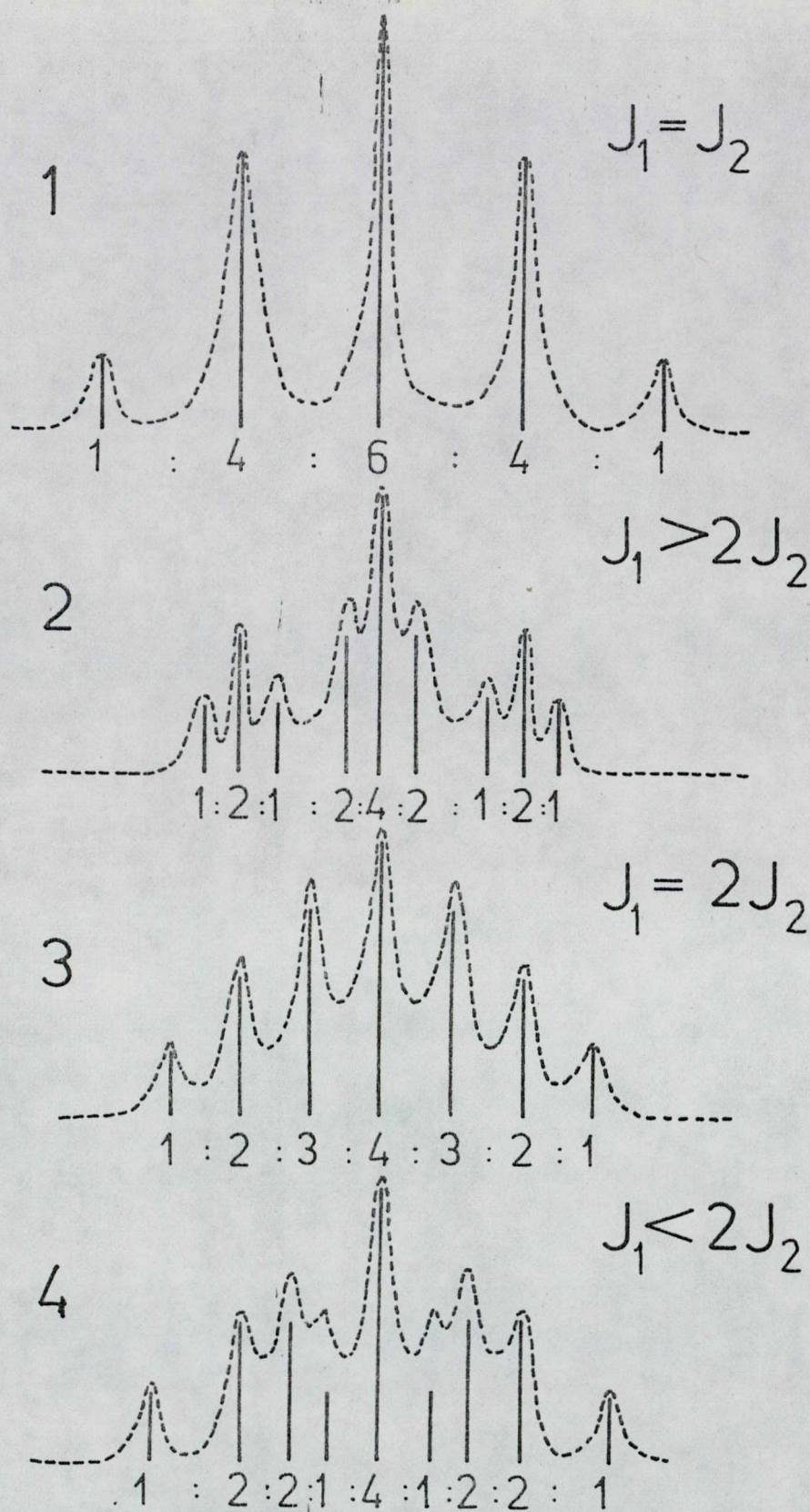
A PMR-spektroszkópia azonban nem ad információt közvetlenül a karboxil- illetve a karboxilátcsoporthoz tartozó atomjének állapotáról sem. A ^{13}C -NMR-(CMR)-spektroszkópia alkalmazása ennek pótlására ad lehetőséget. A CMR a belső mozgások vizsgálatában is többet nyújt a PMR-nél. A két módszer jól kiegészítheti egymást [82].

3.3.3.1. Az α -metilcsoport protonjának PMR rezonanciajelének szerkezete

A karboxilcsoportéhoz képest α -helyzetű metilcsoport protonjának rezonanciajele a Schoolery-szabály értelmében $\delta = 2,2$ ppm kémiai eltolódási érték közelében várható. A jel azonban a vicinális spin-spin csatolás miatt nem egyszerű szinglett, hanem a csatolási állandók egymáshoz képesti nagyságától függően különböző multiplett lehet.

A 3.3.3.1. ábrán tüntettük fel a két metilcsoport hatására bekövetkező felhasadás lehetséges módjait, a relatív intenzitásviszonyokkal együtt.

Az (1) típusú spektrum a valódi kvintettet mutatja be. Csatolási szempontból a csatolási állandó előjelétől eltekintve ekvivalens magok létét kell feltételeznünk. A két csatolási állandó abszolútértéke egyenlő. Az álkvintett intenzitásviszonyai a megadottól jelentősen eltérnek [57]. Ha a csatolásban lévő magok helyzete eltérő nagyságú csatolási állandót feltételez, akkor ezek egymáshoz való viszonya alapján (2), (3) vagy (4)



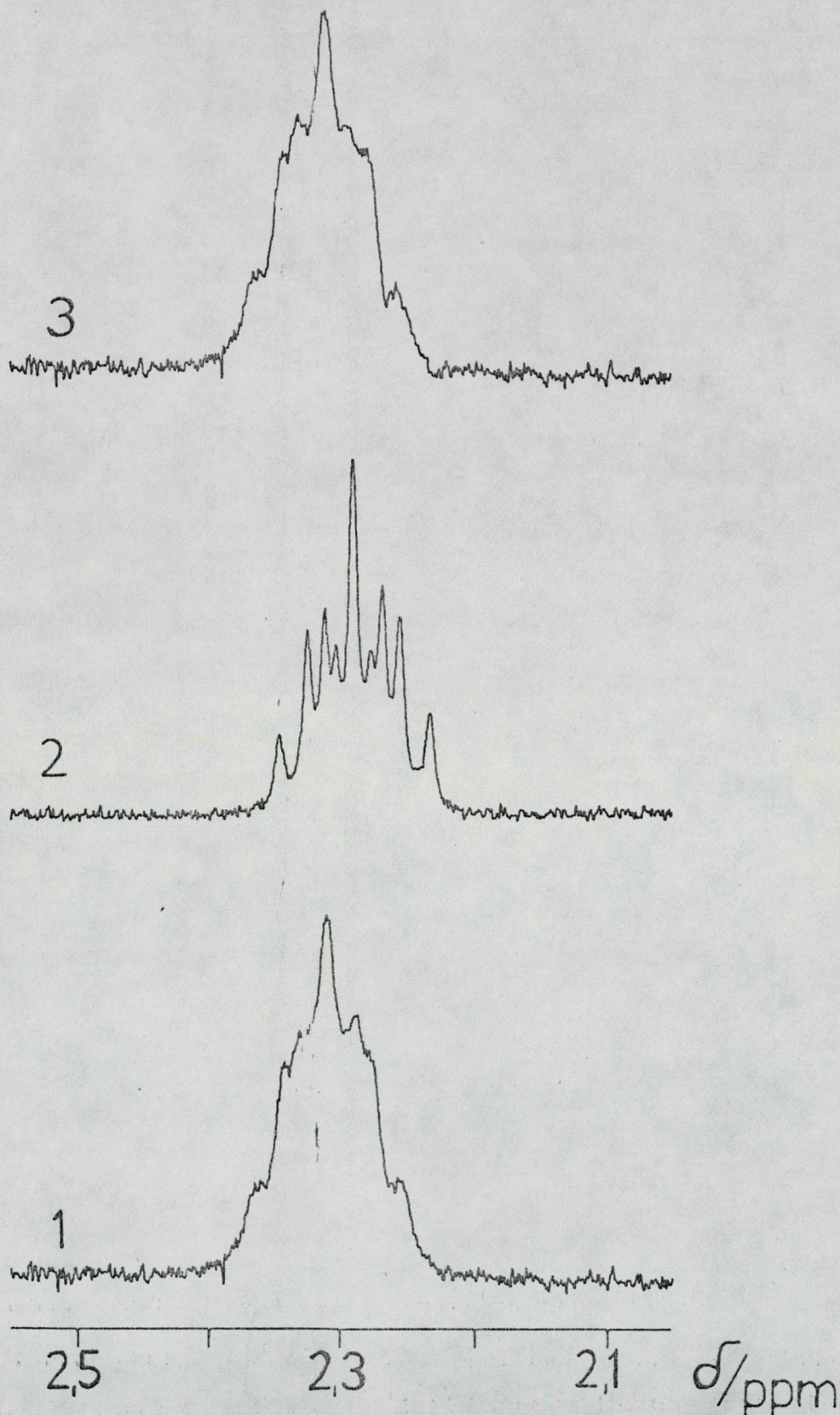
3.3.3.1. ábra: A metin csoport PMR-jelének lehetséges felhasadása két csatolt metilén csoport protonjainak hatására

tipusú lehet a metincsoport jele. A (2) és (4) a valódi triplett-triplettje típusú felhasadásnak megfelelő kilenc csúcsot adó eseteket szemlélteti. A (3)-as az álszeptett típusú felhasadást mutatja be, amelynek feltétele a csatolási állandók abszolútértékei közötti $J_1 = 2J_2$ feltétel teljesülése. Intenzitásviszonyai eltérnek a valódi szeptettétől, amely 1:6:15:20:15:6:1 intenzitásarányokkal jelentkezik.

3.3.3.2. A $\text{Zn}(\text{eh})_2$, a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$, a $\text{H}(\text{eh})$ és a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ ^1H -NMR vizsgálata

A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ PMR-spektrumát felvéve kaptuk a 3.3.3.2. ábra (1) jelét. A jel erősen kiszélesedett és két maximummal jellemezhető. A két maximum arra utal, hogy a spektrum több, addicionálódott spektrumot tartalmaz. A feltételezést alátámasztja, hogy a 3.2. fejezet (3)-as egyensúlyi reakciójában az oldószer víztartalmával reakcióba lépett a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ egy része, s így a spektrum az egyensúlyi reakció mindkét oldalán feltüntetett vegyületek spektrumából összegződött. Nehésvizet adva a rendszerhez, újra felvettük a PMR-spektrumot, amelyben a metinproton jelének a 3.3.3.2. ábra (2) görbéje adódott. Ez a 3.3.3.1. ábra (4) típusához tartozó két csatolási állandóval jellemezhető jól felhasadt jel. A csatolási állandók: $J_1 = 8,5 \text{ Hz}$, $J_2 = 5,5 \text{ Hz}$. A kémiai eltolódás értéke $\delta = 2,29 \text{ ppm}$, az (1)-es spektrum mellékmaximumával azonos. Az (1) spektrumból





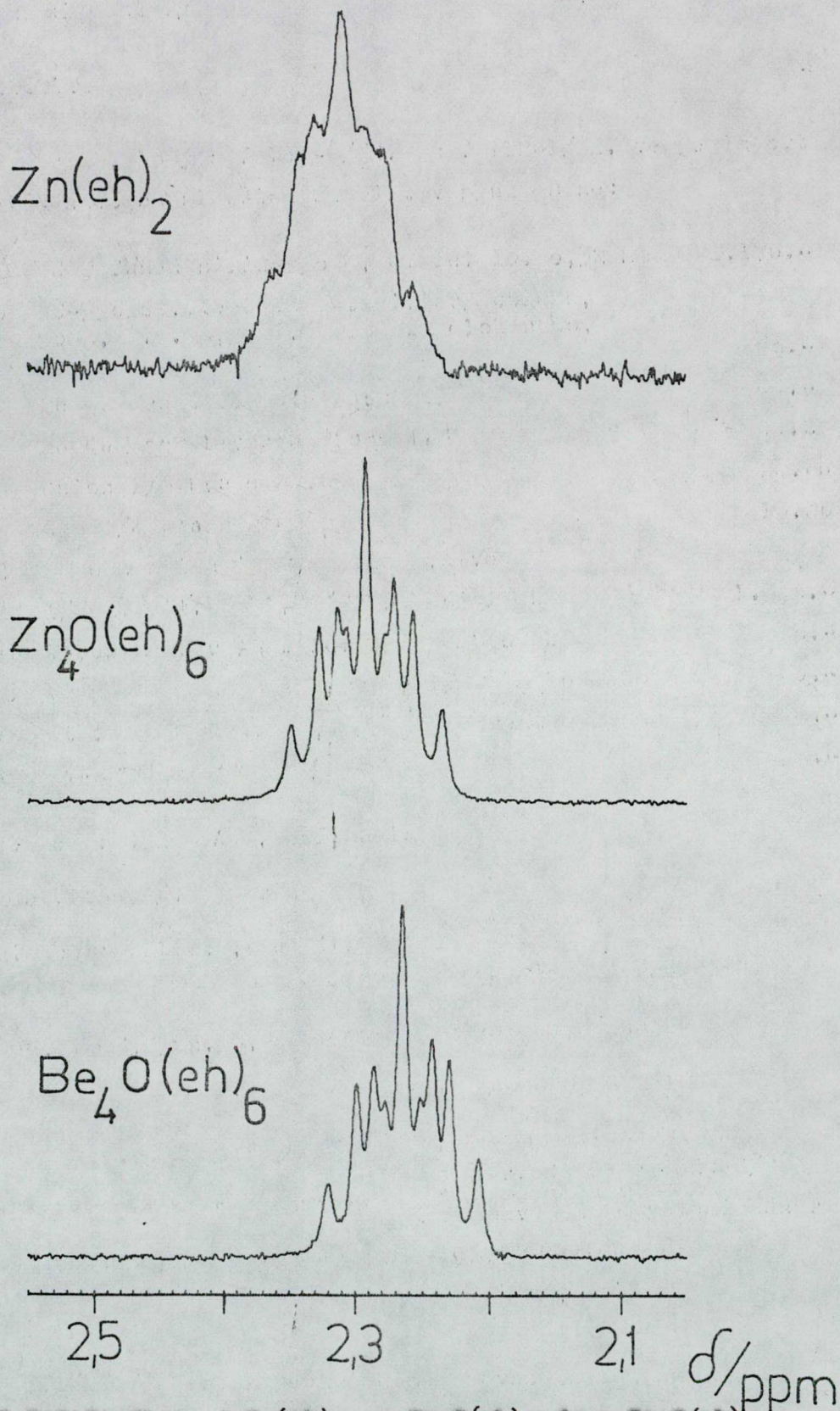
3.3.3.2. ábra: A Zn(en)_2 α -metin proton PMR rezonancia-jelének meghatározása (3) = (1) - (2) kloroformos oldatban

numerikus úton elimináltuk a (2)-t, melynek eredményeként kaptuk a (3), $\text{Zn}(\text{eh})_2$ -höz rendelhető metinjelét, melynek kémiai eltolódása $\delta = 2,31$ ppm. A jel kiszélesedése nem csökkent, de a csatolási állandók meghatározhatók lettek. A spektrumjelek jellemző adatait a 3.3.3.1. táblázatban adtuk meg.

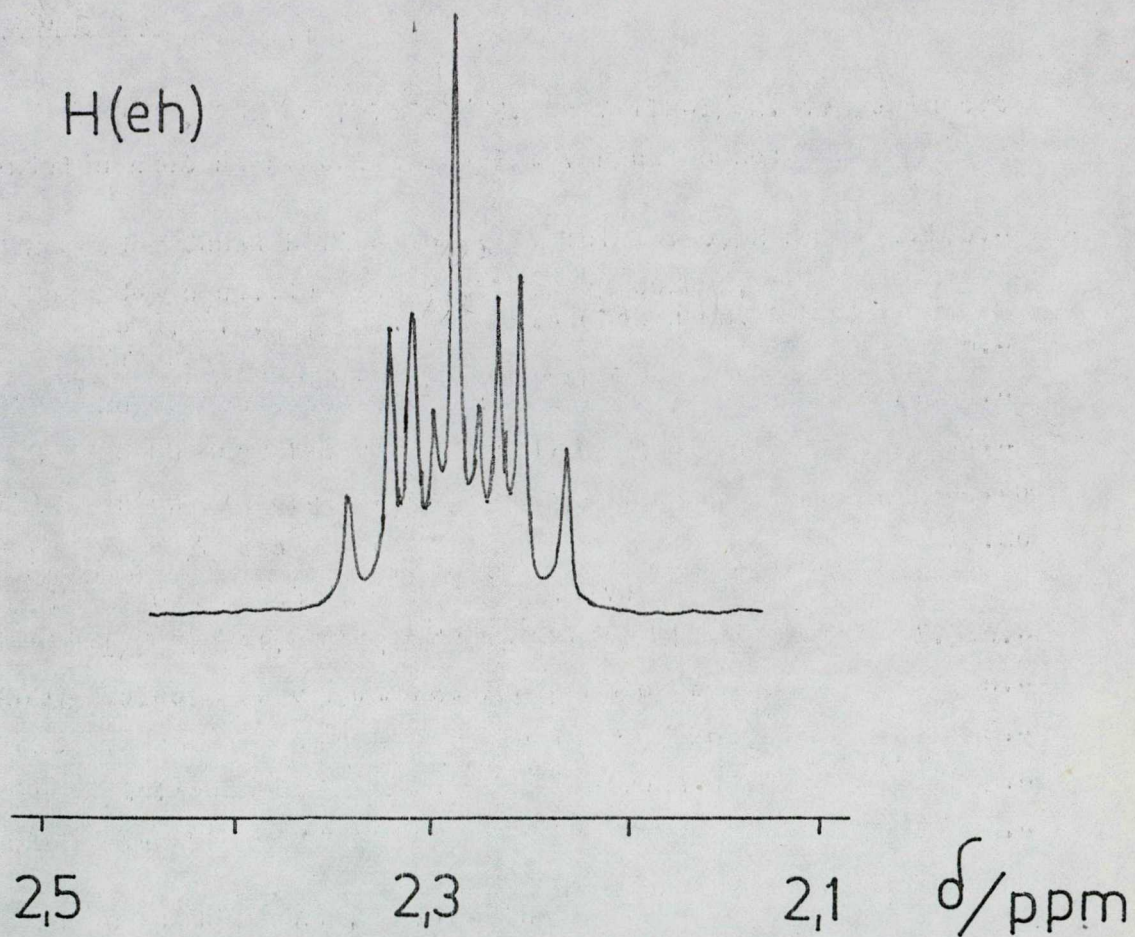
3.3.3.1. táblázat: A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ PMR-spektrumának metin-
-protonjelének meghatározása, δ -kémiai el-
tolódás, J-csatolási állandó, $\Delta\nu$ -jelszé-
lesség

R ^o 3.3.3.2. ábra	A spektrum felvételi módja	δ /ppm	J/Hz	$\Delta\nu$ /Hz
1	$\text{Zn}(\text{eh})_2$ deuterokloro- formban oldva	2,31 2,29	-	15,0
2	1 + D_2O	2,29	8,5 5,5	2,0
3	1 - 2 numerikus kivonás	2,31	8,5 5,5	15,0

A 3.3.3.3. ábrán a $\text{Zn}(\text{eh})_2$, a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ és a 2.1.2. fe-
jezetben leírtak szerint előállított, a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ -tal analóg
szerkezetű $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ ^{vegyület} összetételű PMR-szinképből a metincsoport
protonjának jelét adtuk meg. A berillium-karboxilátok körében a



3.3.3.3. ábra: A Zn(eh)_2 , a $\text{Zn}_4\text{O(eh)}_6$ és a $\text{Be}_4\text{O(eh)}_6$
 α -metin protonjának PMR-jele kloroformos
oldatban



3.3.3.4. ábra: A H(eh) α -metin proton PMR-jele klóro-
formos oldatban

négycentrumú forma a termodinamikailag stabil, jól ismert forma [108]. A 3.3.3.4. ábra a 2-etil-hexánsav α -metinprotonjának jelét mutatja be. A PMR-jelek jellemző adatait a 3.3.3.2. táblázatban foglaltuk össze.

3.3.3.2. táblázat: A $\text{Zn}(\text{eh})_2$, a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$, a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ és $\text{H}(\text{eh})$ α -metincsoportjának PMR-jele, δ -kémi-
iai eltolódás, J-csatolási állandó, $\Delta\nu$ -jel-
szélesség

Vegyület	α /ppm	J/Hz	$\Delta\nu$ /Hz
$\text{Zn}(\text{eh})_2$	2,31	8,5	15,0
		5,5	
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$	2,29	8,5	2,0
		5,5	
$\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$	2,26	8,5	2,0
		5,5	
$\text{H}(\text{eh})$	2,29	8,5	2,0
		5,5	

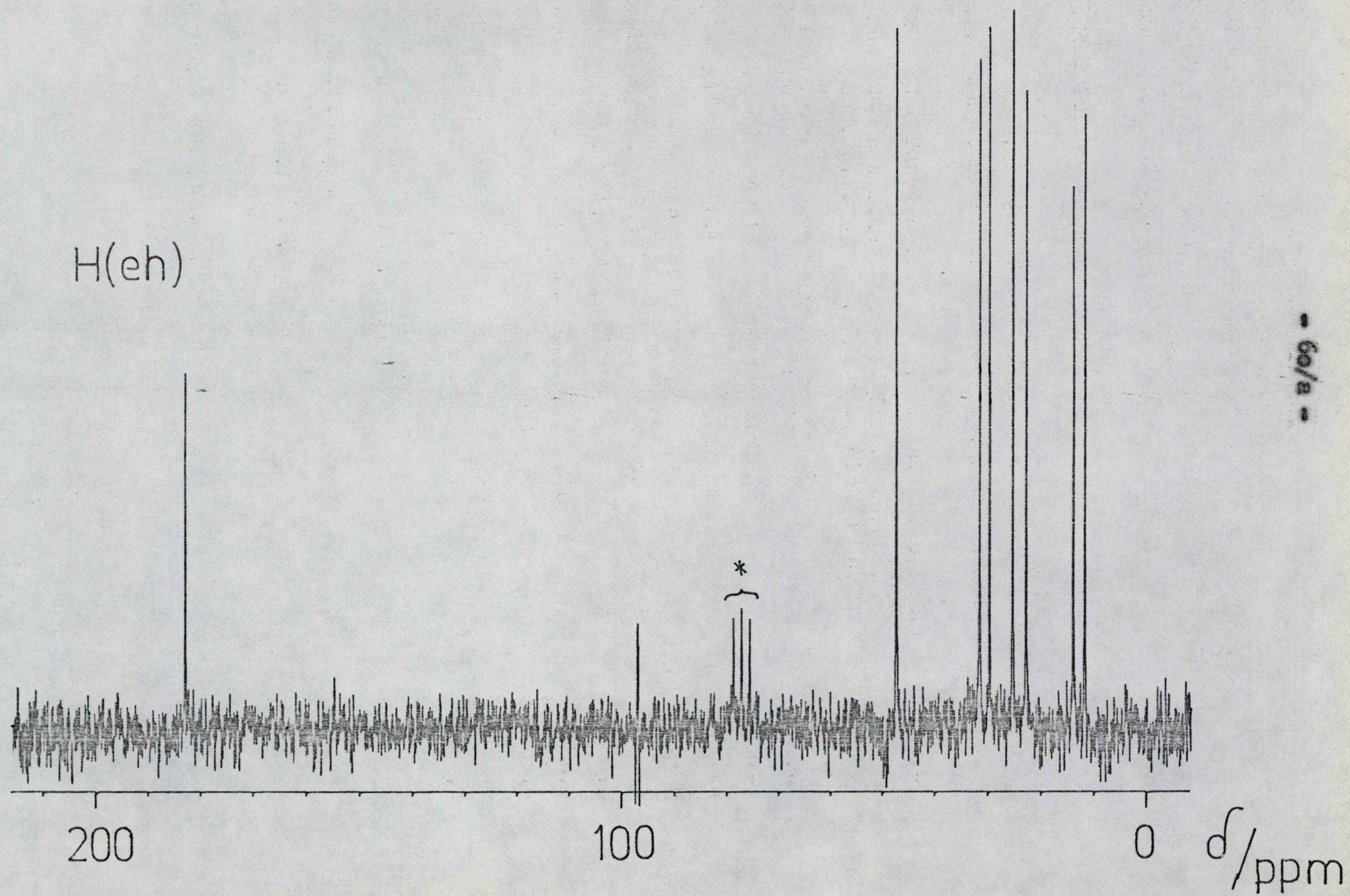
A sávok jellege a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ esetében tér el legjobban a többitől. A két analóg vegyület csak a kémiai eltolódás érté-

kében, a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ és a $\text{H}(\text{eh})$ pedig a felbontásban tér el egymástól. A jobb felbontás következtében a $\text{H}(\text{eh})$ jelének intenzitásviszonyai jobban közelítik az elméleti spektrumét. A 3.3.3.2. ábra (2)-es spektrumrészlete ezek alapján nyilvánvalóan a 3.2. fejezet (3) egyensúlyi reakciójában képződött termékek spektruma, amelyek egymást fedik. Ez újabb bizonyíték az egyensúly feltételezésének helyessége mellett.

3.3.3.3. A $\text{Zn}(\text{eh})_2$, a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$, a $\text{H}(\text{eh})$ és a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ ^{13}C -NMR jeleinek azonosítása

A CMR-spektrumok jelentősen egyszerűbbek a PMR-spektrumoknál, a szén-szén csatolások a ^{13}C izotópok kis gyakorisága miatt igen ritkán jelentkeznek, a sávok nem hasadnak fel. Minden spektrum az anion illetve a sav szénatomszámának megfelelően nyolc jelet tartalmaz, amint az ^a3.3.3.5-8. ábrán látható. A jelek közül a karboxil- és karboxilátcsoport szénatomjának rezonanciajele könnyen azonosítható a 170-190 ppm tartományban [57, 106, 109]. Problémát okoz az elágazó szénláncban lévő szénatomok jeleinek azonosítása. A metincsoport és a metilcsoportok jelei elkülönülnek a köztük lévő, metilénecsoportokhoz rendelhető jelektől. Bonyolult molekulákra alkalmazható összefüggést ad a [106] monográfia a CMR eltolódások várható értékeinek meghatározására. A képlet figyelembe veszi az adott szénatomtól α , β , γ és δ helyzetben lévő /nem hidrogén/ szubsztituens minőségét, a szomszédos szénatomok

3.3.3.5. ábra: A H(eh) CNR-spektruma kloroformos oldatban
/A n-gal jelzett triplett az oldószer jele/



Sample AEH-Zn-2

Diam. ☐ 2.5 ☒ 5 ☐ 10 ☐ 15
☐ 20 ☐ 25 ☐ _____ mm

Conc. _____

Solvent CDCl₃

Temp. ☒ amb. or _____ °K

Comments:

Lock: ☒ H ☐ F ☐
☐ int. ☐ ext. ☐ cap

Substance _____

Shift _____ ppm

Observer: ☒ FT ☐ CW ☐ Corr.
☐ single ☐ 2D quad.

Synth. 20.44 Hz

Offset 3150 Hz

SW 1800 Hz

Filter 3.60 Hz or sec

PW 35 μsec

F1 power 1600 dB

Acq. 17 sec

Delay 1 sec

16 K 2048 scans

Decoupling: ☒ H ☐

☐ HD ☐ CW ☒ BB ☐ INDO

☐ gated ☐ inverse-gated

Offset 1560 Hz

Synth. _____ Hz

101 dB ~2 watts

Transform _____ K

☒ EM ☐ CD ☐ GM

LB (TO) 0.4 Hz (sec)

GB _____ x acq. time

Plot ☐ standard ☐ Hz ☒ ppm

0 cm _____ div

F1 216 F2 -9

Reference TMS

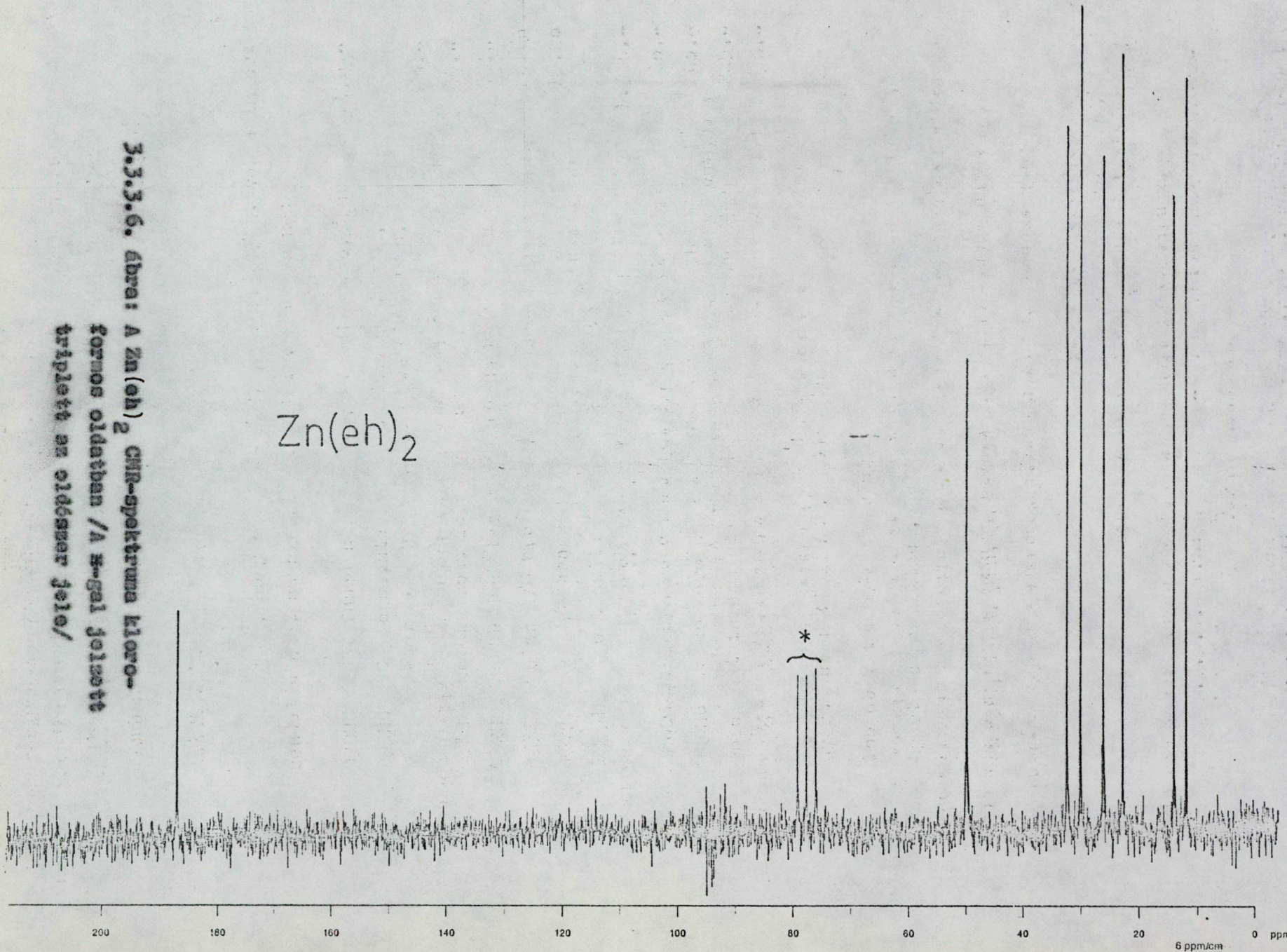
SR 23 Hz

Date 1983. 11. 28

Operator _____

Zn(eh)₂

3.3.3.6. ábra: A Zn(eh)₂ CNR-spektruma klóro-
 formos oldatban / A H-gal jelzett
 tripléte az oldószer jele/



20 MHz-¹³C

Sample AEH-Zn

Diam ☐ 2.5 ☒ 5 ☐ 10 ☐ 15
☐ 20 ☐ 25 ☐ _____

Conc. _____

Solvent CDCl₃

Temp. ☒ amb or _____ °C

Comments: _____

Lock: ☒ ¹H ☐ ¹³C ☐ _____
☐ int. ☐ ext. ☐ cap.

Substance _____

Shift _____ ppm

Observe: ☒ FT ☐ CW ☐ Corr.
☐ single ☐ quad

Synth 20.18

Offset 70.00

SW 1800 Hz

Filter 6400 Hz or s

PW 35 μsec = _____

F1 power 1600

Acq. 64 s

Delay 1 s

16 x 1024 sca

Decoupling: ☒ H ☐ _____

☐ HD ☐ CW ☒ BB ☐ INDO

☐ gated ☐ inverse-gated

Offset 1520

Synth _____

10H dB 2 wa

Transform

☒ EM ☐ CD ☐ GM

LB (TC) 1 Hz (se

GB _____ x acq. tm

Plot ☐ standard ☐ Hz ☒ ppm

6 /cm _____ /d

F1 216 F2 9

Reference MS

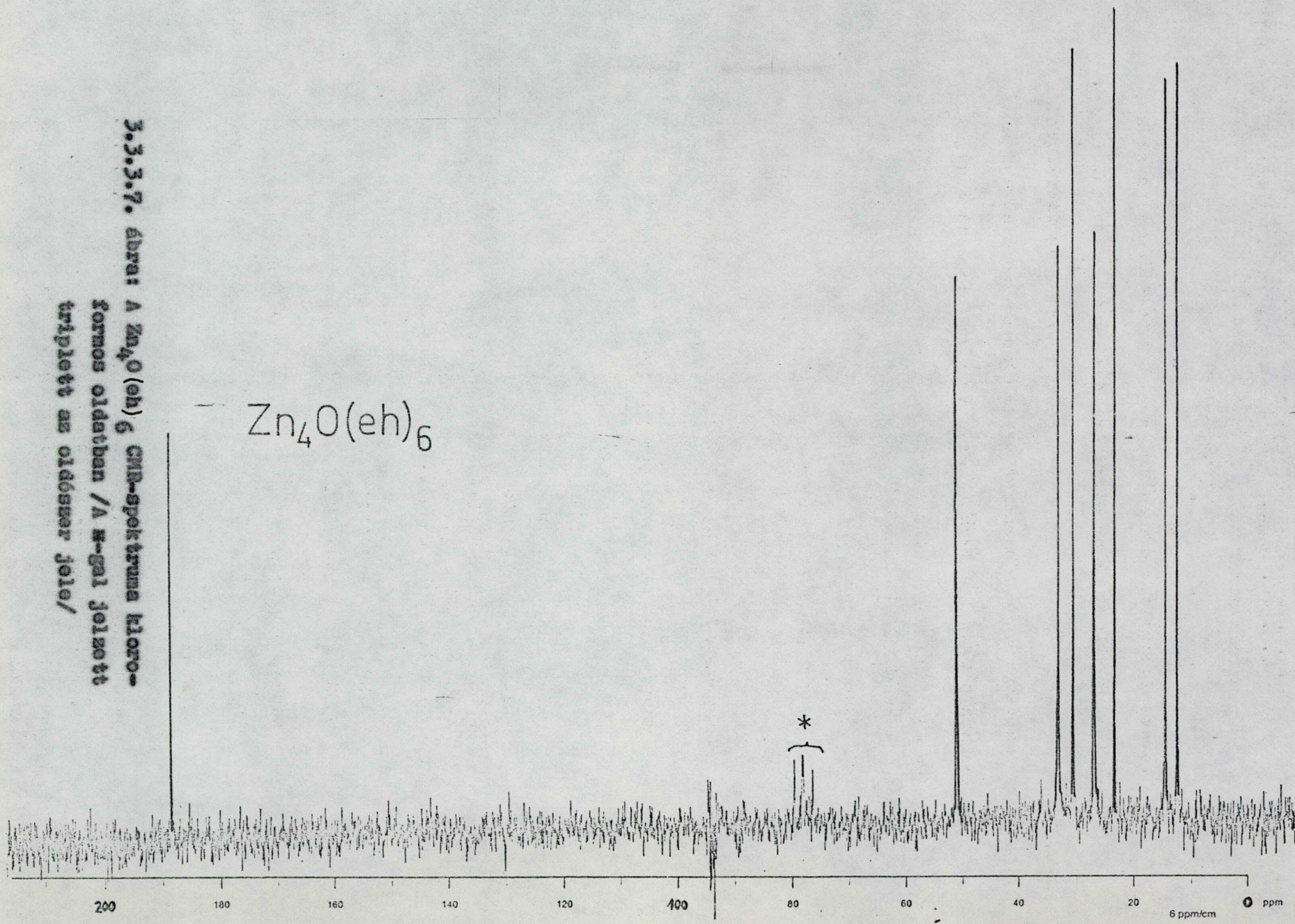
SR 22

Date 1983.11.28

Operator _____

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$

3.3.3.7. ábra: A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ CMR-spektruma klóro-
 formos oldatban / A n-gai jelzett
 triplett az oldószer jelle/



20 MHz-¹³C

Sample AEH-Be

Diam. ☐ 2.5 ☒ 5 ☐ 10 ☐ 15
☐ 20 ☐ 25 ☐ mm

Conc. _____

Solvent CDCl₃

Temp. ☒ amb. or _____ °K

Comments:

Lock: ☒ H ☐ F ☐
☐ int. ☐ ext. ☐ cap.

Substance _____

Shift _____ ppm

Observe: ☒ FT ☐ CW ☐ Corr.
☐ single ☒ quad

Synth. 20.49 MHz

Offset 7150 Hz

SW 4800 Hz

Filter 6100 Hz or sec

PW 3.5 μsec = _____ deg

F1 power 16.00 dB

Acq. 1.7 sec

Delay 1 sec

16 K 1024 scans

Decoupling: ☒ H ☐
☐ HD ☐ CW ☒ BS ☐ INDOOR

☐ gated ☐ inverse-gated

Offset 1560 Hz

Synth. _____ Hz

10 H dB 2 watts

Transform _____ K

☒ EM ☐ CD ☐ GM

LB (TC) 1.0 Hz (sec)

GB _____ x acq. time.

Plot ☐ standard ☐ Hz ☒ ppm

6 /cm _____ /div

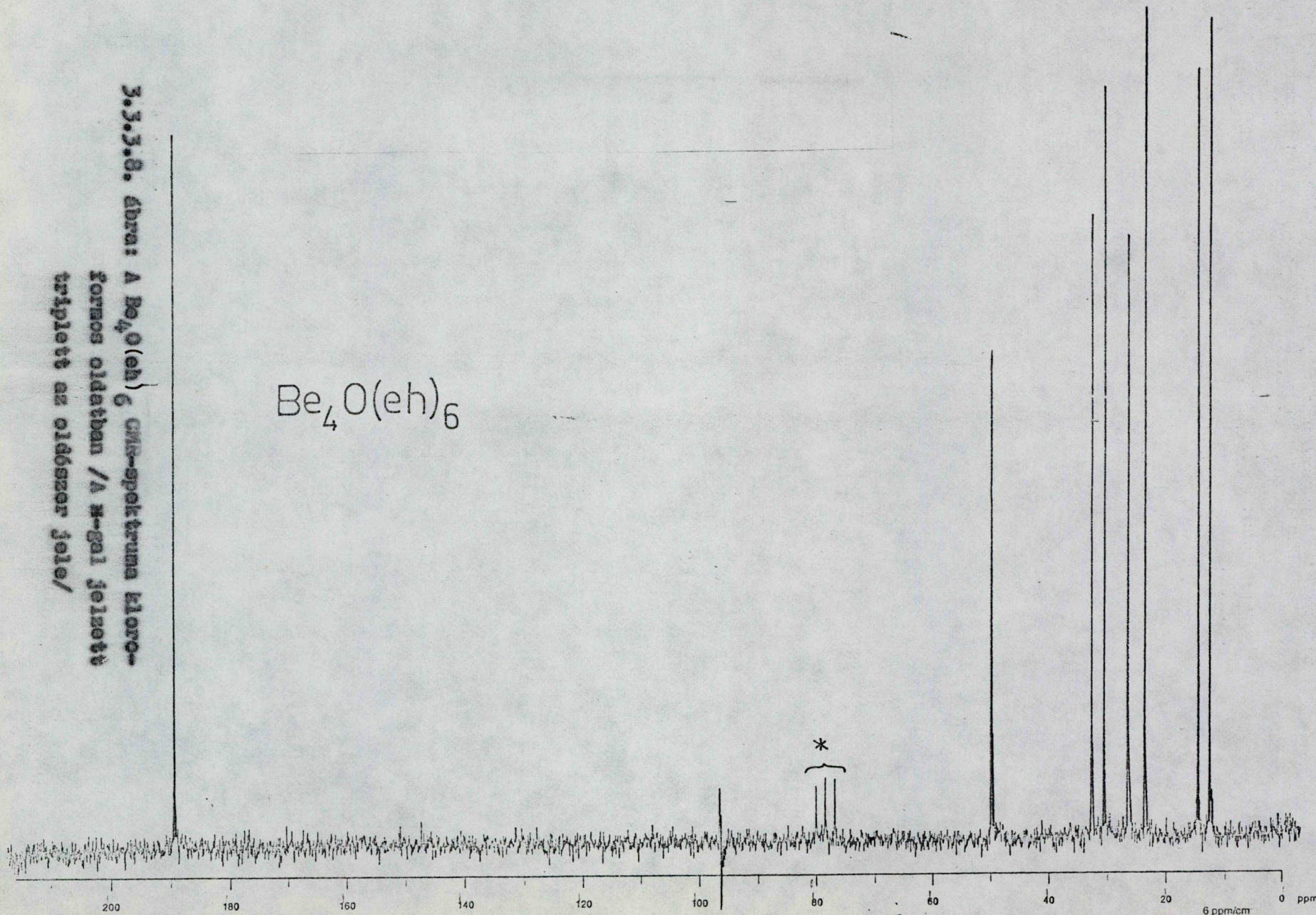
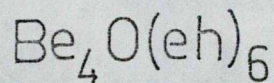
F1 216 F2 -9

Reference TMS

SR 23 Hz

Date 1983 III. 28

Operator _____



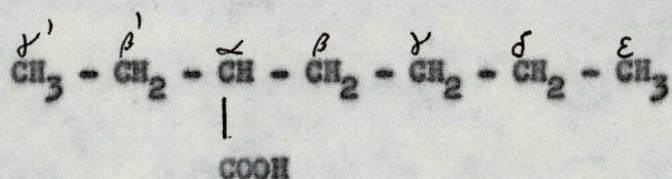
3.3.3.8. ábra: A $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ ¹³C-NMR-spektruma klóro-
 forms oldatban / A m-gai jelzete
 triplett az oldószer jole/

rendjét a γ -helyzetű szénatom, szubsztituens térállását is:

$$\delta_C = -2,3 + \sum_1 Z_i + S + K \quad (4)$$

ahol Z_i az $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ helyzetű szubsztituens inkrementuma, S a szomszédos legmagasabb rendű szénatom rendjének hatását kifejező "sztérikus" korrekció, K a γ helyzetű szubsztituens konformációját figyelembe vevő korrekció.

K értékének megállapításához nem állt rendelkezésre adatunk, így első közelítésben Z_i és S adatok alapján számítottuk a H(eh) és az (eh)⁻ CNR kémiai eltolódásainak várható értékeit. A szénlánc jelölése a 3.3.3.9. ábra szerint történt.



3.3.3.9. ábra: A 2-etil-hexánsav szénláncának jelölése

A számított eltolódás értékeket és az eltérésüket a 3.3.3.3. táblázat adja meg.

A kapott értékek alapján a α -metin- és a két metilcsoport jelei egyértelműen azonosíthatók a spektrumokban, mivel az esetleges γ -konformációs kölcsönhatások nem módosíthatják az eltolódásértékeket olyan mértékben, hogy az sorrendcserét okozhatna a hozzárendelésben.

3.3.3.3. táblázat: A H(eh) és az (eh)⁻ (4). össze-
függés alapján számított CNR eltolódásai
és különbségeik

Csoport	δ /ppm H(eh)	δ /ppm (eh) ⁻	$\Delta\delta$ /ppm H(eh) - (eh) ⁻
α -CH<	48,9	53,3	- 4,4
β -CH ₂	29,2	30,7	- 1,5
γ -CH ₂ -	31,7	32,0	- 0,3
δ -CH ₂ -	23,1	23,1	0,0
ε -CH ₃	14,0	14,0	0,0
β' -CH ₂ -	22,6	24,6	- 1,5
γ' -CH ₃	11,2	11,5	- 0,3

Tehát az α -metilcsoport jele 50 ppm közelében, az ε -metilcsoport jele 14 ppm közelében, a γ' -metilcsoport jele 11 ppm ^{körül} fog jelentkezni a spektrumokban.

A K értékek módosító hatása a metilencsoportok esetében viszont okozhat sorrendcserét.

Ugyanakkor a PMR adatokból a csatolási állandók azonos értékei alapján megállapítható, hogy az α -metilcsoport protonja és a β - illetve a β' -metilencsoport protonja közt fellépő, a diéderes szögtől függő [58] csatolás nem változik a karbonsav és a karboxilát forma közti átmenet következtében.

Jogosan feltételezünk tehát a konformációs hatástól azonos mértékű kémiai eltolódásváltozást, azaz a $H(eh)$ és a $fém-(2-etil-hexanát)$ vegyületek kísérletileg meghatározott CMR eltolódásértékeinek különbsége a β - és β' -metilén-csoportok esetében közel azonos lesz. A 3.3.3.4. táblázat adja meg csökkenő^a kémiai eltolódás sorrendjében a megfelelő metilénjelek CMR kémiai eltolódásait, illetve azok különbségeit a $H(eh)$, $Zn_4O(eh)_6$ esetében.

3.3.3.4. táblázat: A $H(eh)$ és a $Zn_4O(eh)_6$ metilén csoportjaihoz rendelhető CMR kémiai eltolódások, illetve azok különbsége

H^O	δ /ppm $H(eh)$	δ /ppm $Zn_4O(eh)_6$	$\Delta\delta$ /ppm $H(eh) - Zn_4O(eh)_6$
1	31,43	32,25	- 0,82
2	29,57	29,70	- 0,13
3	25,16	26,00	- 0,84
4	22,60	22,51	+ 0,09

A különbségekből arra lehet következtetni, hogy az (1) és (3) jel a β - illetve a β' -metilén-csoporthoz rendelhető, s közülük őselődik a γ -metilén-csoport jele (2), illetve a (4), így már csak a δ -metilén-csoporthoz rendelhető. Ez a



sorrend kapható meg a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ és a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ adataival történő összehasonlításból is.

Az így kapott sorrend nem egyezik^a konformációs effektus elhanyagolása alapján a (4) összefüggéssel számított γ -, β -, δ -, β^* -metilénjel csökkenő kémiai eltolódási sorrenddel a $\text{H}(\text{eh})$ esetében, illetve a γ , β , β^* , δ csökkenő sorrenddel a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ esetében. Az eltérés oka, hogy a szénláncban lévő nagy térkitöltésű csoportok bizonyos konformációkat kedvezőtlené tesznek, azaz a C-C kötés körüli rotáció részben gátolt. Megadható pl. a $\text{H}(\text{eh})$ -ra a lehetséges konformációk közül olyan, amelyre a (4) összefüggés alapján számított CNR eltolódások sorrendje azonos az általunk feltételezettel és a kémiai eltolódások értékei jól közelítik a kísérleti értékeket. Ennek a konformációnak azonban nincs jól magyarázható fizikai értelme.

A 2-etil-hexanátok CNR spektrumában a jelek tehát csökkenő kémiai eltolódásuk sorrendjében a karboxilát-, α -metin-, β -metilén-, γ -metilén-, β^* -metilén-, δ -metilén-, ε -metil-, γ^* -metilcsoportokhoz rendelhetők.

3.3.3.4. A $\text{Zn}(\text{eh})_2$, a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$, a $\text{H}(\text{eh})$ és a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ ^{13}C -NMR vizsgálata

A 3.3.3.3. fejezet alapján a vizsgált vegyületek CNR jeleinek a szénlánc különböző szénatomjaihoz való hozzárendelését a 3.3.3.5. táblázatban adtuk meg.

3.3.3.5. táblázat: A vizsgált vegyületek CMR kémiai eltolódásai a
3.3.3.3. fejezet alapján a szénlánc különböző szénatom-
jaihoz rendelve

Vegyület összeté- tele	δ /ppm $-\text{COO}^-(\text{H}^+)$	δ /ppm $\alpha -\text{CH}-$	δ /ppm $\beta -\text{CH}_2-$	δ /ppm $\gamma -\text{CH}_2-$	δ /ppm $\delta -\text{CH}_2-$	δ /ppm $\varepsilon -\text{CH}_3$	δ /ppm $\beta' -\text{CH}_2-$	δ /ppm $\gamma' -\text{CH}_3$
$\text{Ba}_4\text{O}(\text{oh})_6$	187,65	48,51	31,52	29,37	22,44	13,51	25,25	11,45
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{oh})_6$	187,12	50,16	32,25	29,70	22,51	13,64	26,00	11,64
$\text{Zn}(\text{oh})_2$	186,00	49,46	32,07	29,70	22,57	13,75	25,82	11,69
$\text{H}(\text{oh})$	182,85	47,19	31,43	29,57	22,61	13,73	25,16	11,59

Megállapítható, hogy a karboxilcsoportnak karboxilát-csoporttá való átalakulása jelentős változást okoz a csoport szénatomjának kémiai eltolódásában. Hatása kiterjed a szénlánc többi tagjára is. A hatás a γ - illetve γ' -helyzetű szénatomoknál már igen gyenge, a δ - és ε -szénatomnál elhanyagolható.

A karboxil- illetve karboxilátcsoport CMR-eltolódása a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6 > \text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6 > \text{Zn}(\text{eh})_2 > \text{H}(\text{eh})$ sorrendben változik.

Az α -, β - és β' -helyzetű szénatom kémiai eltolódása a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6 > \text{Zn}(\text{eh})_2 > \text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6 > \text{H}(\text{eh})$ sorrend szerint csökken.

Figyelemre méltó, hogy a β - és β' -szénatom kémiai eltolódásainak különbsége a vizsgált vegyületekre 0,02 ppm-ig egyező, 6,25-6,27 ppm értékeket mutat. Ez megerősíti a 3.3.3.3. fejezetben megadott CMR spektrumok értékelésének helyességét. Az eltérés ugyanis eszerint nem a karboxilátcsoportban végbemenő változás, hanem az eltérő alkil szubsztituens eredménye.

A karboxilátcsoport szénatomjának CMR-eltolódása a vizsgált vegyületeknél a fémion minőségének, illetve a kötődés módjának változásából eredhet. A $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ és a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ mint két analóg vegyület a fémion minőségének változásából eredő hatások vizsgálatát teszi lehetővé. A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ és a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ összehasonlítása, azonos fémion mellett a köt-és-módjának változásának hatására enged következtetni. A $\text{H}(\text{eh})$ alkalmas a σ, π kötésű rendszerek viselkedésének jellemzésére. A kétféle

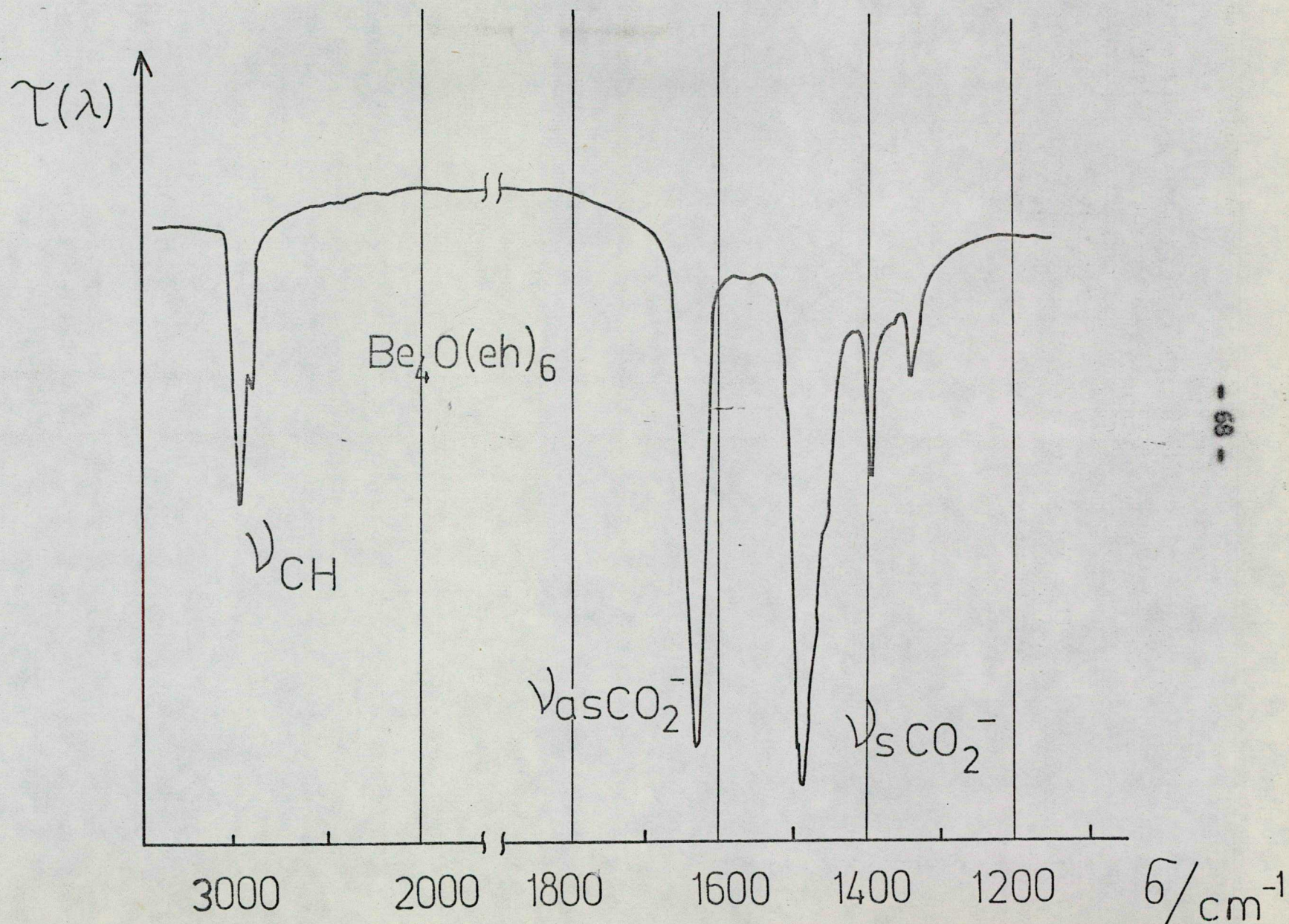
hatás a karboxilátcsoporthoz és a szénlánc CMR-eltolódásait - amint az a 3.3.3.5. táblázat adataiból kiderül - eltérő módon befolyásolja. E jelenség okainak felderítéséhez azonban nem elégséges csupán a CMR-eltolódások vizsgálata.

3.4. Az infravörös-szinképek és a mágneses magrezonancia-spektroszkópia eredményei alapján levonható szerkezeti következtetések

A 3.1-3.3. fejezetben ismertettük a cink-(2-etil-hexanát) vegyületek előállítási körülményeit, azonosítottuk a keletkező vegyületeket, megadtuk az infravörös-, PMR- és CMR-spektroszkópiai adataikat. A vizsgálatok körébe bevontuk a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ -tal analóg berilliumvegyületet a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ -ot.

Az infravörös-szinkép elnyelési sávjainak értelmezése a $\text{H}(\text{eh})$, a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ és a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ /melynek infravörös-szinképét a 3.4.1. ábrán adtuk meg/ esetében a karboxil- illetve karboxilátcsoporthoz rendelhető sávok értelmezése nem ütközött nehézségbe. A $\text{H}(\text{eh})$ 1720 cm^{-1} hullámszámú intenzív sávja a dimer állapotú sav $\nu_{\text{C=O}}$ vegyértékrezgéséhez, az 1755 cm^{-1} -ről található igen gyenge sáv a monomer sav $\nu_{\text{C=O}}$ rezgéséhez rendelhető. A $\nu_{\text{C-O}} + \beta_{\text{OH}}$ kombinációs sáv az oldószer saját elnyelése miatt nem volt azonosítható az $1260\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban. Bauer és munkatársai [110], akik az elágazó láncú zsírsavak infravörös-szinképét az adott tartományban vizsgálták, nem azonosították a sávokat, csak megállapították, hogy azok inten-

3.4.1. ábra: A $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ infravörös-szinképe kloroformos oldatban



zításviszonyainak változása jellemző a szubsztitúció módjára.

A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ és a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ infravörös-szinképében két-két intenzív sáv van, a karboxilátcsoporthoz szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgésének megfelelően. A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ szinképében a $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$ 1595 cm^{-1} , a $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2^-$ 1430 cm^{-1} hullámszámnál, míg a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ szinképében a $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$ 1630 cm^{-1} , a $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2^-$ 1480 cm^{-1} hullámszámnál található. Grigorjev [111] a periódusos rendszer első és második oszlopának acetátjait vizsgálva hasonló értékeket talált, a négymagvú Be^{2+} - és Zn^{2+} -acetátok esetében /a Be^{2+} vegyületnél 1639 cm^{-1} és 1483 cm^{-1} , illetve a Zn^{2+} vegyületnél 1600 cm^{-1} és 1441 cm^{-1} a két sáv hullámszáma/. Az infravörös-szinképek adatai összhangban vannak az általunk a 3.2. fejezetben feltételezett molekuláris szerkezettel.

A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ infravörös-szinképében a karboxilátcsoporthoz három intenzív elnyelési sáv rendelhető /lásd 3.4.5. ábra és [26]/, 1635 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} és 1430 cm^{-1} hullámszámnál.

Az 1430 cm^{-1} sáv egyértelműen a $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2^-$ rezgéshez rendelhető. A sáv hullámszámértéke arra utal, hogy a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ -hoz képest a fém-karboxilát kötés polaritásában lényeges változás nincs [104]. Szilárd fázisban háromértékű fémek karboxilátjait vizsgálva a hasonló jelenséget a szimmetriából eredő felhasadásként értékelték, megállapították viszont, hogy a kétértékű fémek karboxilátjainál a szimmetria ezt nem indokolja [47].

A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ polarizációs mikroszkóp alatt izotróp folyadéknak bizonyult, ami a kristályszerkezetből eredő hasonló hatásokat szintén kizárja. Ennek megfelelően a vegyületben eltérő

állapotú karboxilátcsoportokat kell feltételeznünk, amelyek vegyértékrezgéseikhez rendelhetők a sávok.

Az 1555 cm^{-1} hullámszámú sáv esetében nem kétséges, hogy $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$ sávként értékelhető, amely 4π delokalizált elektronrendszerű karboxilátcsoport vegyértékrezgéséhez rendelhető.

Az 1635 cm^{-1} hullámszámú sáv kétféle módon értelmezhető. Ha $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$ -ként értékeljük, akkor léteznie kell $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2^-$ párjának is. Feltételezve, hogy ez az 1555 cm^{-1} hullámszámú sávhoz rendelt 1430 cm^{-1} hullámszámú sávval esik egybe, akkor annak intenzitásában jelentősen felül kellene múlnia az 1555 cm^{-1} és az 1635 cm^{-1} intenzitását is. Amint az a 3.4.5. ábra spektrogramából kitűnik, az intenzitásviszonyok a karboxilátvegyületeknél tapasztaltaknak megfelelően alakulnak, a szimmetrikus vegyértékrezgési sáv kevésbé intenzív, mint az aszimmetrikus. Számszerűen ez nem megadható, mivel az 1430 cm^{-1} hullámszámú sáv moláris elnyelési tényezője /lásd 3.2. fejezet/ nem számítható.

Csupán az infravörös-szinkép alapján ugyanakkor az 1635 cm^{-1} -nél lévő sáv $\nu_{\text{C=O}}$ vegyértékrezgésként való értékelése sem indokolt. Ennek eldöntésére nyújtanak segítséget a mágneses magrezonancia-spektroszkópiák eredményei. A CMR-eltolódások eltérései alapján /lásd 3.3.3.3. fejezet/ a 4π delokalizált elektronrendszerű karboxilátcsoport és a σ, π kötésű karbonilcsoporttól eltérő anizotróp szomszédcsoport effektussal rendelkezik, a karboxilát, illetve az alkil-lánc szénatomjaira.

Az infravörös-szinképek alapján a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ -hoz képest a $\text{Be}_4\text{O}(\text{eh})_6$ -ban a szén-oxigén kötés rendje a szimmetrikus osz-

cillátor modell szerint nő.

A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ esetében ez nem indokolt a $\nu_{\text{CO}_2^-}$ 1430 cm^{-1} hullámszámértékének változatlansága miatt a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ szinképéhez képest. Ennek megfelelően, ha a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ két karboxilátcsoportja eltérő környezetű, de 4π delokalizált elektronrendszerű, akkor az anizotróp hatás következtében a CNR-eltolódások a karboxilát és a szénlánc szénatomjai esetében ellentétes irányba kell, hogy változzanak, amit a kísérleti eredmények nem tükröznek.

A karbonil típusú csoport anizotróp effektusa viszont kísérleti adataink és az irodalomban található adatok alapján is [74] diamágneses eltolódást okoz mind a karboxilát, mind a szénlánc szénatomjai esetében. A kísérleti eredmények az utóbbival egyező hatást mutatnak, amely az 1635 cm^{-1} hullámszámú infravörös elnyelési sávnak $\nu_{\text{C=O}}$ vegyértékrezgésként való értékelését valószínűsíti.

A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ tehát első közelítésben a 3.4.2. ábrán látható szerkezettel jellemezhető.



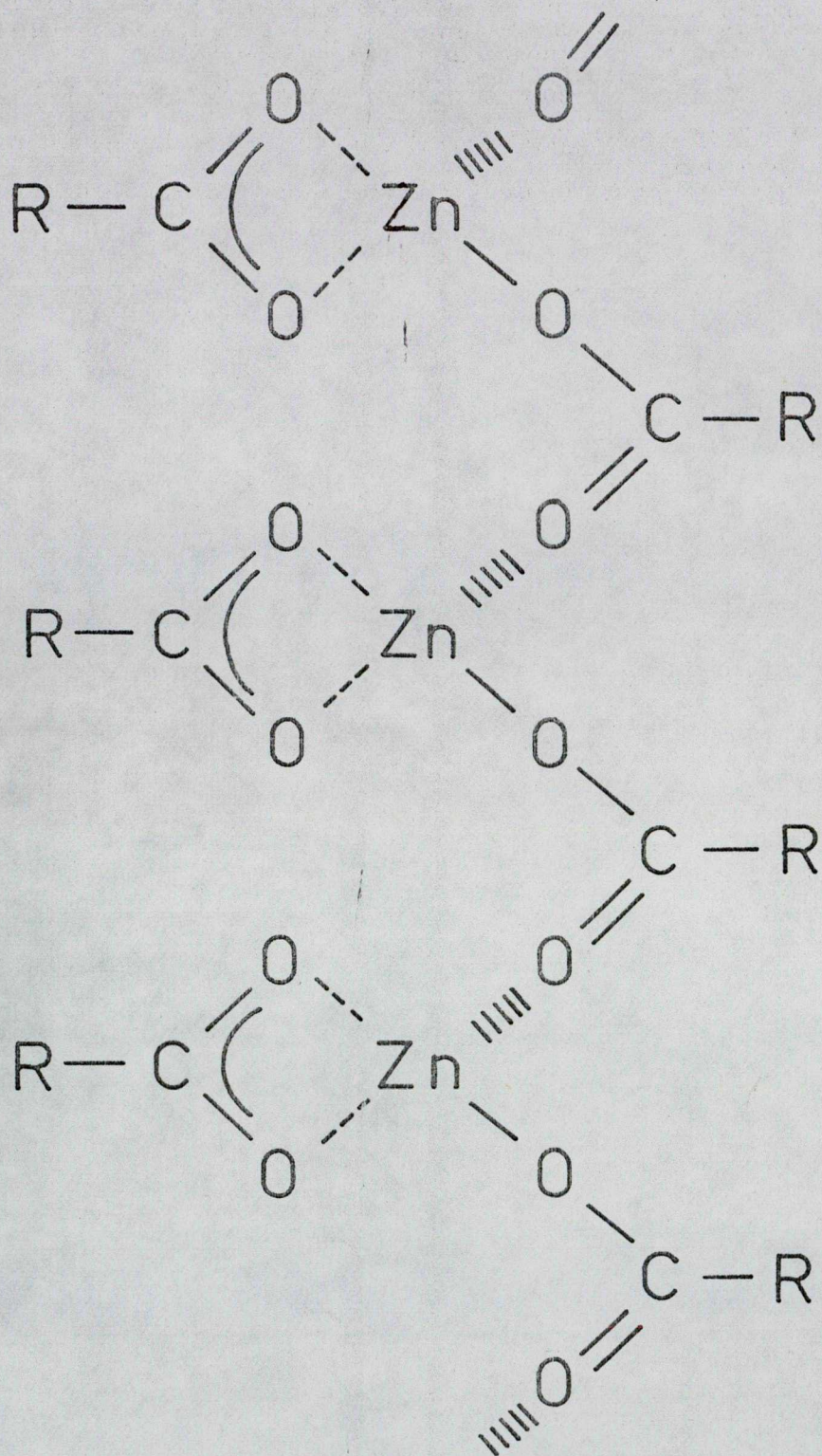
3.4.2. ábra: A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ szerkezete, kötésviszonyai első közelítésben

A 3.4.2. ábra felhívja a figyelmet a Zn^{2+} ion koordinációs szférájára. Az ábra a kation koordinációs szférájában csak három oxigénatomot feltételez. A cinkvegyületekben a kation koordinációja $2(sp); 4(sp^3); 5(sp^3d)$ és $6(sp^3d^2)$ [108] lehet. A leggyakoribb a négyes koordináció. Feltételeznünk kell tehát, hogy a karbonil-típusú kötést is tartalmazó karboxilátcsoport karbonil-típusú oxigénje is beletartozik legalább egy cinkion koordinációs szférájába.

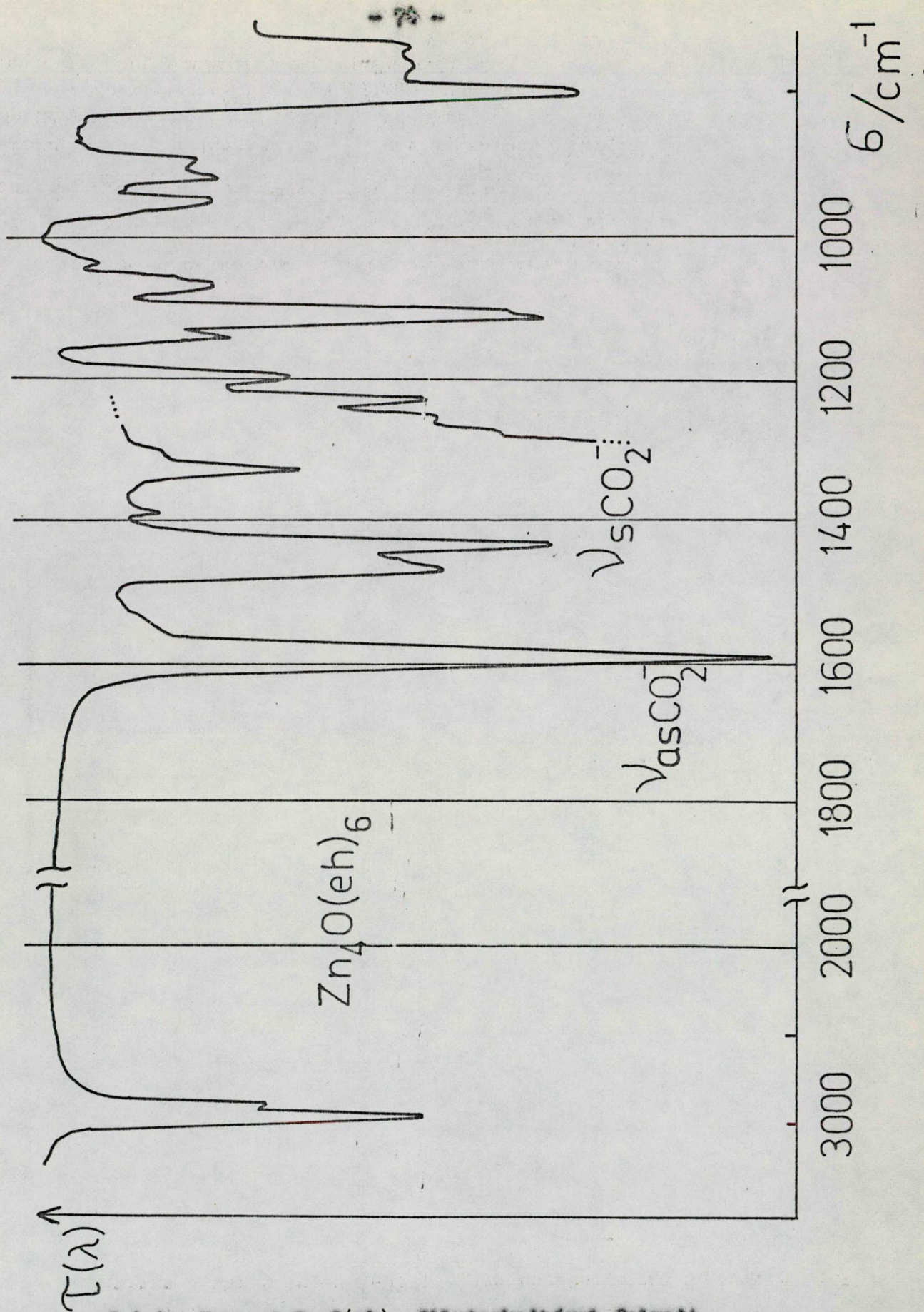
Az oxigén koordinációjának inter- vagy intramolekuláris voltát is el kell dönteni.

A molekulán belüli eltérő típusú karboxilátcsoportok viszonylagos helyzetét nem rögzíti kristályszerkezet, ami az intramolekuláris koordináció lehetőségét nem valószínűsíti. Fennáll a kicserélődés lehetősége a kétféle típusú csoport között, amit a $Zn(oh)_2$ PMR spektrumában az α -metincsoport protonjának kiszélesedett jele is $\Delta\nu = 15$ Hz indokol. Az intramolekuláris kicserélődés nem valószínűsíthető az előbb leírtak miatt /mezomer határalakok létének feltételezésével lenne azonos/. Az intermolekuláris kicserélődés a folyadékállapot miatt indokoltabban valószínűsíthető, azaz a $Zn(oh)_2$ időtárolagban a 3.4.3. ábrán megadott szerkezettel jellemezhető. A termikus egyensúly következtében az időben felbomlik és újra kialakul.

A feltételezett molekulászerkezeti különbségek a kétféle cink-(2-etil-hexanát) vegyület más tulajdonságaiban is meg kell, hogy nyilvánuljanak. Ennek ellenőrzésére olvégoztuk vegyületeink derivatográfiás és fizikai-kémiai mechanikai vizsgálatát.

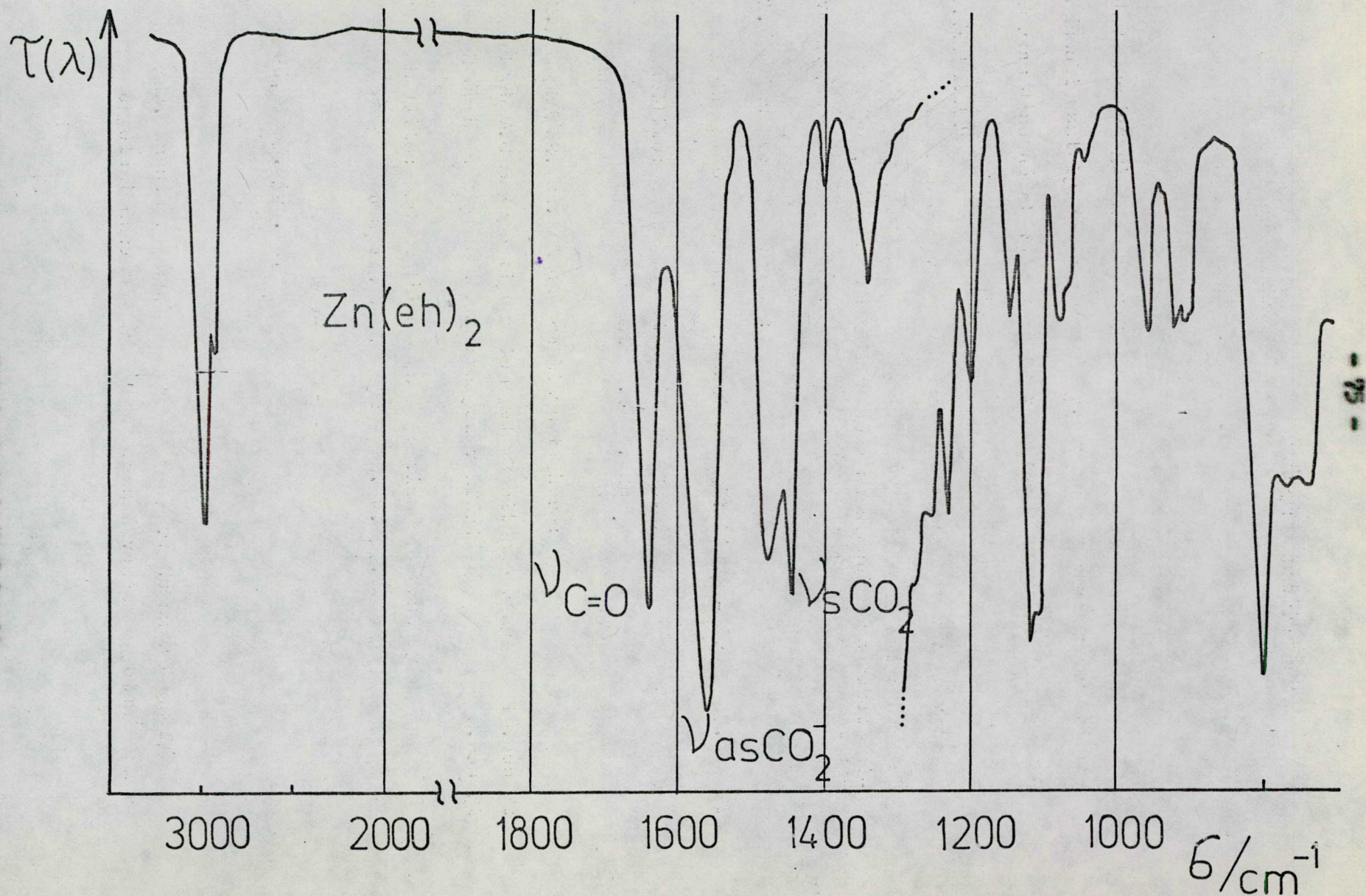


3.4.3. ábra: A $Zn(oh)_2$ -ot időátlagban jellemző szerkezet
kötési viszonyai



3.4.4. ábra: A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ filntechnikával felvett
infravörös-szinképe

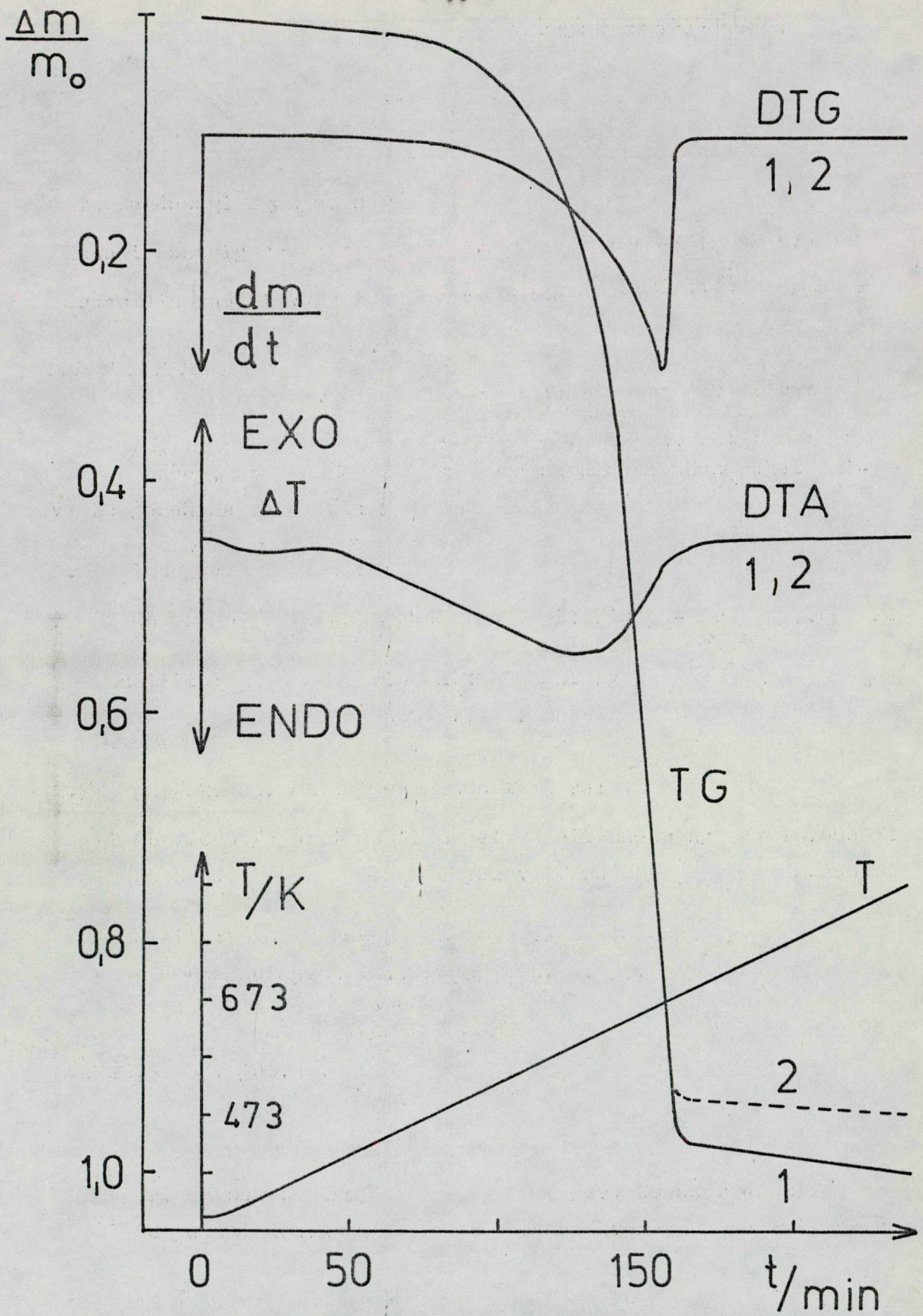
3.4.5. ábra: A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ filmtéchnológiával felvett
infravörös-szinképe



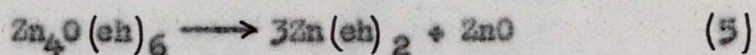
3.5. A cink-(2-etil-hexanát) vegyületek derivatográfiás és fizikai-kémiai mechanikai vizsgálata

A 3.4. fejezetben feltételezett szerkezeti felépítésű anyagok tulajdonságainak vizsgálatára a derivatográfiás elemzés látszott alkalmasnak, mivel az anyagban végbemenő tömegváltozással illetve entalpiaváltozással járó jelenségek egyaránt megfigyelhetők. A kétféle szerkezet várható bomlási mechanizmusa is feltehetően eltérő kell hogy legyen. A vizsgálat részben meglepő eredményeket hozott. A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ a normál láncú cink-karboxilátokkal ellentétben inert atmoszférában már atmoszférikus nyomáson is illékonynak bizonyult. Mint ezt a 3.5.1. ábrán is láthatjuk, a vegyület 460 K körül kezd párologni, 600 K körül forrásba jön, amit a DTA görbe jelez, majd maradék hátrahagyása nélkül elpárolog. Ez a molekulán belüli kötések viszonylag kovalens voltára utal, illetve arra, hogy a hőmérséklet emelése a molekulák között ható erőket jelentősen csökkenti. A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ esetében a görbék lefutása csak a TG görbe lefutásában tért el lényegesen a két vegyület esetében. A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ az eredeti tömeg 5 %-nak megfelelő mennyiségű fehér port hagyott hátra. A por Rinmann-zöld-próbának alávetve cink-oxidnak bizonyult.

Feltételeznünk kell tehát a két cink-(2-etil-hexanát) vegyület között egy viszonylag alacsony hőmérsékleten, a hőmérséklet hatására végbemenő átalakulási reakciót a



3.5.1. ábra: A Zn(OH)_2 - (1) és a $\text{Zn}_4\text{O(OH)}_6$ - (2) derivatográfiás görbái

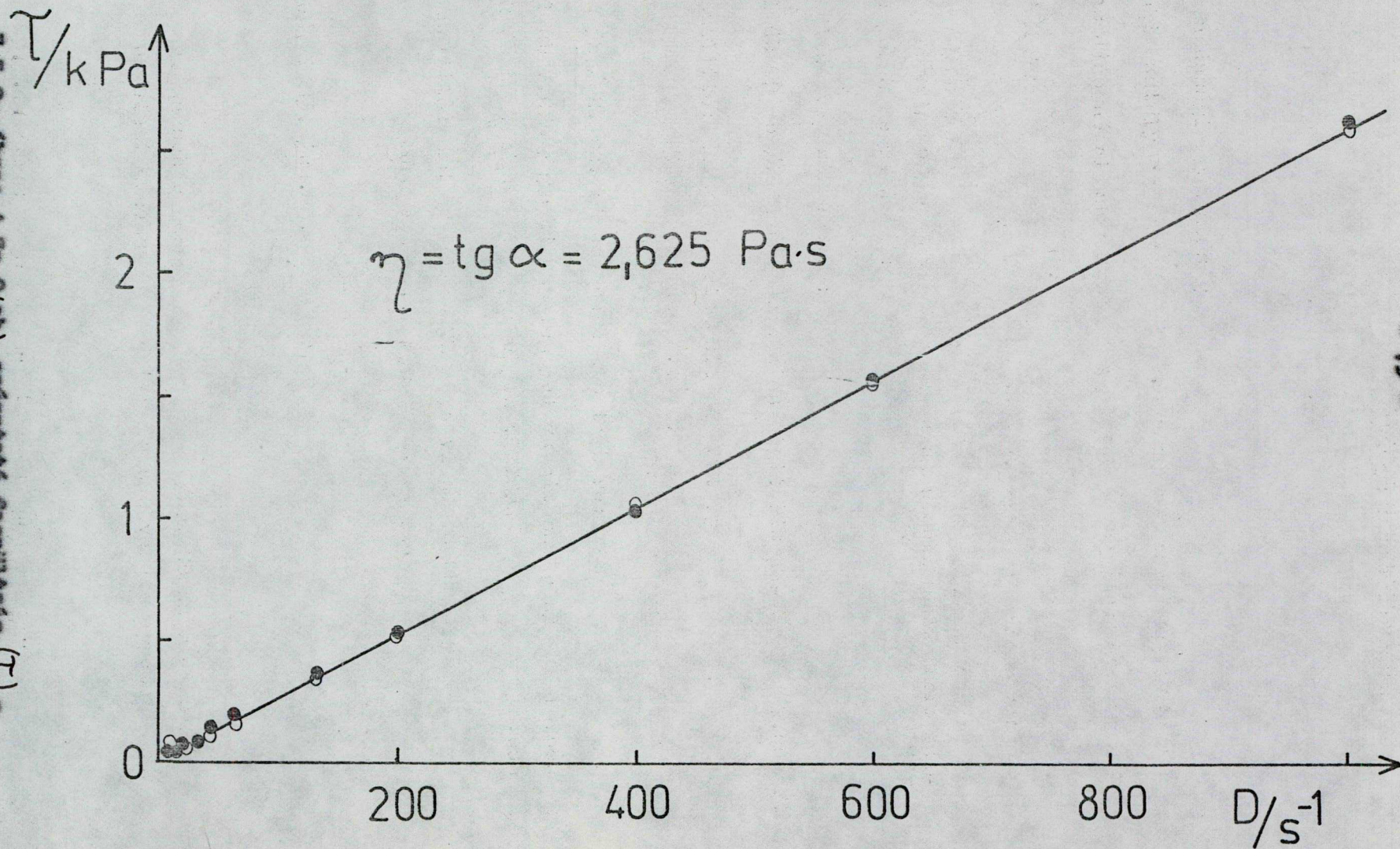


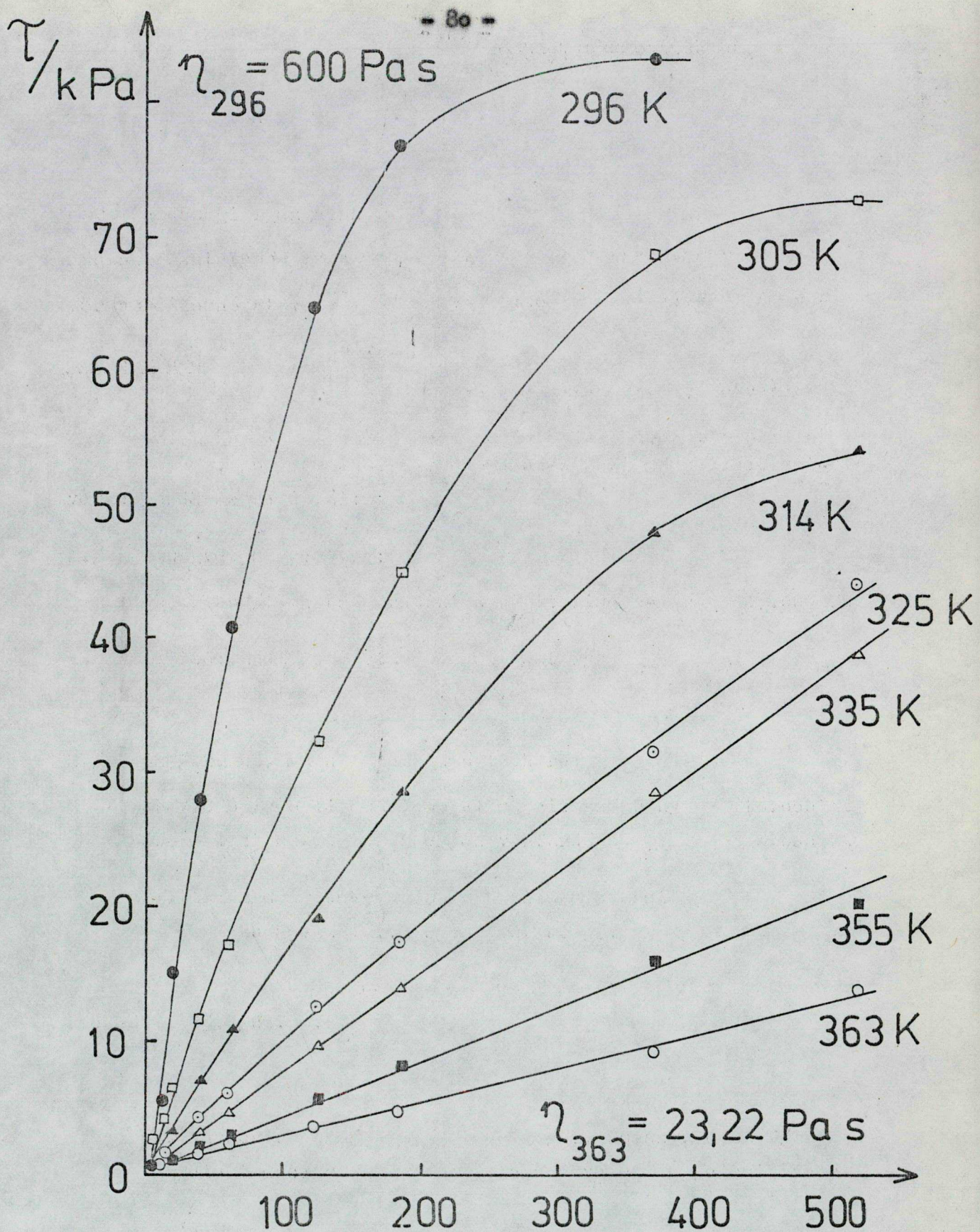
stöchiometria szerint. Az összefüggés alapján a keletkezett cink-oxid, a kiindulási tömeg 5,12 % kell, hogy legyen, ami igen jól egyezik a kísérleti értékkel. Az átalakuláshoz még maximális DTA érzékenységgel elvégzett mérés esetében sem lehetett entalpiaeffektust rendelni. Ismert ugyanakkor, hogy a vegyület berillium-analógjai már atmoszférikus nyomáson desztillálhatók [112].

A molekulák között ható erőknek a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ -hez rendelt szerkezet esetében viszonylag erős poláros kölcsönhatásoknak kell lenniük. A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ molekula poláros csoportját a szénláncok a tér minden irányából leárnyékolják, így kölcsönhatásaik várhatóan igen gyengék.

Hivel vegyületeink nem kristályos szilárd testek, lehetővé tették, hogy ezekre az erőkre a vegyületek mechanikai tulajdonságaikból - oldószer távollétében - következtethessünk. Felvettük a tiszta anyagok csúsztatófeszültség (τ)-csúsztató sebességgradiens (D) görbéit, amelyeket a 3.5.2. és 3.5.3. ábrán mutatunk be. A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ a legkisebb csúsztatófeszültség hatására deformálódik, s a sebességgradiens növekedésére lineárisan nő a csúsztatófeszültség, azaz newtoni-testként viselkedik, ami arra utal, hogy a molekulaszervezetnek megfelelően mechanikai szempontból gömbszimmetriát közelítő részecskéket tartalmazó rendszerként viselkedik. Az egyenes iránytangensből

3.5.2. ábra: A Zn_2O (oh) csúsztató feszültség (τ) -
 csúsztató sebességgradiens (D) görbéje
 296 K-on





3.5.3. ábra: A Zn(OH)_2 csúsztató feszültség (τ)-
csúsztató sebességgradiens (D) görbéje
különböző hőmérsékleteken

számított viszkozitás $\eta = 2,625 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ igen kis kölcsönhatásokra utal. A $\text{Zn}(\text{eh})_2$ esetében felvettük a csúsztatófeszültség - csúsztató sebességgradiens görbe hőmérsékletfüggését is. Szobahőmérsékleten a vegyület plasztikus testként viselkedik, azaz a csúsztatófeszültség^{nem} egyenes arányban nő a sebességgradienssel. A kezdeti, még viszonylag egyenes szakasz iránytangenséből számított viszkozitás $\eta_{296} = 600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ igen magas érték, erős intermolakuláris kölcsönhatásokra utal a rendszerben. A hőmérséklet emelésével a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ viselkedése közelíti a newtoni test viselkedését, azonban a számított viszkozitás $\eta_{363} = 23,22 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ még 363 K-en is egy nagyságrenddel nagyobb a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ -étól, ami a poláris csoportok közötti kölcsönhatások jelenlétére utal, ugyanúgy, mint a mechanikai viselkedés hőmérsékletfüggése.

3.6. A cink-hexanát /kapronát/ és a cink-oktanát /kaprilát/ összehasonlító vizsgálata, előállítás szempontjából, illetve infravörös-spektroszkópiai és derivatográfiás módszerekkel

A cink-(2-etil-hexanát) vegyületekkel azonos körülmények között előállítottuk a cink-hexanát és cink-oktanát vegyületeket. Mindkét anyag szobahőmérsékleten pelyhes csapadékként kiválik a rendszerből. A rendszert 330 K-re melegítve a csapadék feloldódik. Lehűlve a kloroformos fázisból tűszerű kristályok válnak ki. Vizsgáltuk ezeknek, s a vizes fázisban homogén

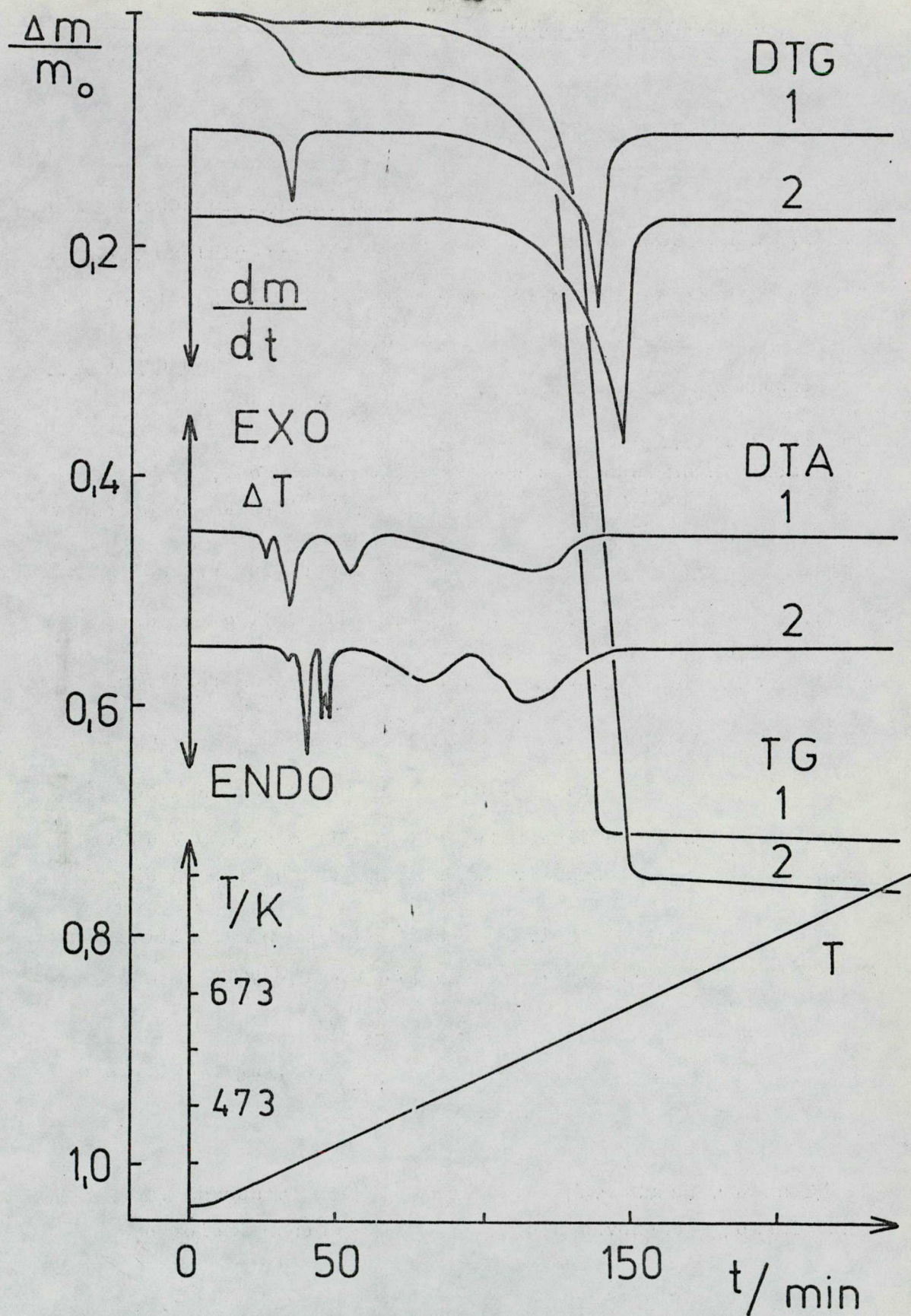
cserereakcióval előállított pelyhes csapadéknak infravörös szinképét. A különbözős lég- illetve savkoncentráció mellett előállított minták és a homogén cserereakcióban előállított anyagok szinképe nem tért el egymástól. A karboxilátcsoport-hoz rendelhető vegyértékrezgési sávokat a 3.6.1. táblázatban adjuk meg.

3.6.1. táblázat: A cink-kapronát és a cink-kaprilát karboxilátcsoportjához rendelhető sávok

Vegyület	$\frac{\nu_{\text{as CO}_2}}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\nu_{\text{s CO}_2}}{\text{cm}^{-1}}$
cink-kapronát	1555	1420
cink-kaprilát	1555	1415

A két vegyület infravörös-szinképe a szén-szén vegyértékrezgésekhez rendelhető sávok megjelenési tartományában tér el egymástól jelentősebben.

Mértük komplexometriásan cinkiontartalmukat, ez alapján $\text{Zn}(\text{kon})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ illetve $\text{Zn}(\text{kil})_2$ összetételűnek bizonyultak. Elvégeztük a két vegyület derivatográfias vizsgálatát is, melynek eredményét a 3.6.1. ábra mutatja be. A TG görbe alapján megerősíthető a cinktartalom alapján számított összetétel. Mindkét vegyület elbomlik, a bomlás 480-500 K között indul meg mind-



3.6.1. ábra: A cink-kapronát - (1) és a cink-keprilát - (2) derivatográfias görbék

két anyagnál és 633 K-nél fejeződik be a $\text{Zn}(\text{kon})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ illetve 663 K-nél a $\text{Zn}(\text{kil})_2$ esetében. A kristályviz távozása jól azonosítható a $\text{Zn}(\text{kon})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ esetében. A DTA görbe alapján mindkét vegyületnél több átalakulási pont azonosítható a 340-440 K hőmérséklettartományban. A bomlásokat elnyújtott lapos endoterm maximumok jellemzik. Mindkét vegyület az összetételnek megfelelő stöchiometrikus mennyiségű cinkoxidot hagy hátra.

A kísérleti adatok alapján megállapítható, hogy az adott körülmények között az egyenesláncú zsírsavakból a $\text{Zn}_4\text{O}(\text{oh})_6^-$ nak megfelelő összetételű vegyület nem nyerhető ki, ugyanakkor az előállított kristályos cink-karboxilát vegyületekben a karboxilátcsoportok egyenértékűek, s szimmetrikus delokalizált 4π elektronrendszerrel rendelkezők. Feltételezhető, hogy a rácsenergiából eredő energianyereség határozza meg a keletkező termék szerkezetét.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

1. Eltérő sav-bázis viszonyok mellett homogén vizes fázisú cserereakcióval előállítottuk, a közegből kloroformos extrakcióval kinyertük a cink-(2-etil-hexanát)-ot.

Megállapítottuk, hogy a termék kémiailag nem egységes anyag, összetétele a homogén közeg sav-bázis viszonyaitól függően változik.

2. Az eltérő sav-bázis viszonyok mellett előállított minták kvantitatív infravörös-szinképei és cinktartalma alapján megállapítottuk, hogy a termék 2-etil-hexánsav ($\text{H}(\text{eh})$) és két-féle összetételű cink-(2-etil-hexanát) vegyület keveréke.

A tisztán előállított cink-(2-etil-hexanát)-ok elemanalízise a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ mellett $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ összetételű vegyület létét bizonyította, melyet a relatív molekulatömeg mérése is megerősített.

A kvantitatív infravörös-szinképek alapján megállapítottuk továbbá, hogy a két cinkvegyület között kloroformos oldatban, szobahőmérsékleten a



egyensúly áll fenn. Ezt az ^1H -NMR vizsgálatok is megerősítették.

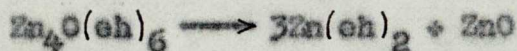
3. Felvettük a tiszta állapotban kinyert cinkvegyületek infravörös-szinképet, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-spektrumát. Elvégeztük

az IR-szinkép elnyelési sávjainak, illetve az NMR-spektrumok rezonanciajeleinek azonosítását.

Megállapítottuk, hogy a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ összetételnek a [katena-
- μ -(2-etil-hexanato-o,o')-cink(II)-(2-etil-hexanát)]; a
 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ összetételnek pedig a [μ -hexa-(2-etil-hexanato-o,o')-
 μ_4 -oxo-tetracink(II)]] szerkezet felel meg.

Megállapítottuk, hogy a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ összetételű vegyületben az 1635 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező sávot a hidligandum $\nu_{\text{C=O}}$ rezgéseként kell értékelni.

4. A tiszta állapotban lévő cinkvegyületek derivatográfiás elemzése alapján kimutattuk, hogy a $\text{Zn}(\text{eh})_2$ összetételű atmoszférikus nyomáson desztillálható. A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ összetételű vegyületben hő hatására a



átalakulás megy végbe.

5. A 2-etil-hexanátokkal azonos körülmények között előállítottuk a cink-kapronát és kaprilát egyenes szénláncú vegyületeit. Elvégeztük derivatográfiás elemzésüket, vizsgáltuk infravörös-szinképüket, s megállapítottuk, hogy az adott körülmények között a dikarboxilát típusú vegyület keletkezése a kedvezményezett.

5. IRODALOM

- [1] A. M. Goden, Flotacija, Gorgosztechizdat, Moszkva 1959.
str. 220.
- [2] E. I. Iszacsenkov, Kontaktnoje trényije i szmázki pri
obrabotke metallov davlenijem, izd. Masinosztrojenyje,
Moszkva 1978. str. 183.
- [3] Comprehensiv Inorganic Chemistry, Vol. 3. Pergamon Press,
Oxford 1973. p. 236.
- [4] P. M. Bogatúrjev, M. Sz. Cselcova, A. I. Plüplina,
N. A. Kusarenko, Lakokraszn. matejezialü, 3, 76 (1971)
- [5] Tajthy K., Lakk és festék, Műszaki Könyvkiadó,
Budapest 1980.
- [6] G. V. Korpuszov, R. D. Korpuszova, G. L. Valen,
E. N. Petrusova, Zs. nyeorg. him., 14, 1915 (1969)
- [7] C. Tanford, D. C. Kirk, M. K. Chantooni,
J. Am. Chem. Soc. 76, 5325 (1954)
- [8] H. Werner, P. Thometzek, Angew. Chem. 94, 707 (1982)
- [9] Körös E., Bioszervetlen Kémia, Gondolat, Budapest
1980. 140. o.
- [10] F. Kahlenberg, J. Phys. Chem. 6, 6 (1902)
- [11] A. F. Koenig, J. Am. Chem. Soc. 36, 951 (1914)

- [12] W. F. Whitmore, M. Lauro, Ind. Eng. Chem. 22, 646 1930
- [13] A. S. C. Lawrence, Trans. Farad. Soc. 34, 660 1938
- [14] F. Douvillé, C. Duval, J. Lecomte, Bull. Soc. Chim. France 2, 548 1942
- [15] C. Duval, J. Lecomte, A. Delay, Bull. Soc. Chim. France 11, 180 1944
- [16] F. W. Matthews, G. G. Warren, J. H. Michell, Anal. Chem. 22, 514 1950
- [17] D. L. Guertin, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, J. Fisher, Anal. Chem. 28, 1645 1956
- [18] E. P. Martin, R. C. Pink, J. Chem. Soc. 1948, 1750 1949
- [19] R. D. Vold, G. S. Hattiangdi, Ind. Eng. Chem. 41, 2311 1949
- [20] W. W. Harple, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, Anal. Chem. 24, 635 1952
- [21] S. M. Nelson, R. C. Pink, J. Chem. Soc. 1952, 1744 1952
- [22] H. Kambe, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1786 1961
- [23] V. R. Gray, A. E. Alexander, J. Phys. Coll. Sci. 53, 23 1949
- [24] F. A. Scott, J. Goldenson, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, J. Phys. Chem. 58, 61 1954

- [25] A. Gilmour, A. Jobling, S. M. Nelson, J. Chem. Soc. 1956, 1972 (1956)
- [26] A. H. Frye, R. W. Horst, J. Polymer Sci. 40, 419 (1959)
- [27] H. P. Kaufmann, Th. Lüssling, Fette und Seifen 55, 90 (1953)
- [28] J. A. Andor, J. Kiss, Acta Phys. Chem. Szeged 21, 143 (1975)
- [29] J. A. Andor, J. Balázs, Z. Kiss, Acta Phys. Chem. Szeged 22, 117 (1976)
- [30] Burger K., Modern koordinációs kémiai vizsgáló módszerek, Akadémiai Kiadó, Budapest 1967.
- [31] J. T. Edsall, J. Chem. Phys. 5, 508 (1937)
- [32] M. M. Davies, G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. 6, 755 (1938)
- [33] C. Duval, J. Lecomte, F. Douville, Bull. Soc. Chim. France 2, 263 (1942)
- [34] C. Duval, J. Lecomte, Bull. Soc. Chim. France 10, 180 (1943)
- [35] C. Duval, H. Gerding, J. Lecomte, Rec. Trav. Chim. 69, 391 (1950)
- [36] L. H. Jones, E. McLaren, J. Chem. Phys. 22, 1796 (1954)
- [37] K. J. Wilmshurst, J. Chem. Phys. 23, 2463 (1955)
- [38] K. Ito, H. J. Bernstein, Can. J. Chem. 34, 170 (1956)

- [39] R. E. Kagarise, J. Phys. Chem. 59, 271 (1955)
- [40] R. Theimer, O. Theimer, Monatshefte. 81, 313 (1950)
- [41] B. Ellis, H. Pyszora, Nature 181, 181 (1958)
- [42] M. Tsuboi, K. Onishi, I. Nakagawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima, Spectrochim. Acta 12, 253 (1958)
- [43] K. Fukushima, T. Onishi, T. Shimanouchi, S. Mizushima, Spectrochim. Acta 14, 236 (1959)
- [44] S. Mizushima, J. V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc. 75, 4870 (1953)
- [45] D. N. Sen, S. Mizushima, C. Curran, J. V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc. 77, 211 (1955)
- [46] D. M. Sweeny, C. Curran, J. V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc. 77, 5508 (1955)
- [47] M. J. Schmelz, I. Nakagawa, S. Mizushima, J. V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc. 81, 287 (1959)
- [48] D. Segnini, C. Curran, J. V. Quagliano, Spectrochim. Acta 16, 540 (1960)
- [49] V. Moreno, K. Dittmer, J. V. Quagliano, Spectrochim. Acta 16, 1368 (1960)
- [50] K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley et Sons, New York 1963. p. 198.
- [51] C. D. Garner, B. Hughes, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 17, 1 (1975)

- [52] T. Inomata, T. Moriwaki, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 1148 (1973)
- [53] G. B. Deacon, R. J. Phillips, Coord. Chem. Rev. 33, 227 (1980)
- [54] F. Vratny, C. N. R. Rao, M. Dilling, Anal. Chem. 33, 1455 (1961)
- [55] M. A. Poraj-Kosic, Zs. sztrukt. him. 21, 146 (1980)
- [56] H. Kanbe, I. Mita, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1797 (1961)
- [57] Sohár P., Mágneses magrezonancia spektroszkópia I. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest 1976.
- [58] M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959)
- [59] A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 79, 5361 (1957)
- [60] J. R. Cavanaugh, B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 34, 1094 (1961)
- [61] J. R. Cavanaugh, B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 34, 1099 (1961)
- [62] H. Spiesecke, W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 35, 722 (1961)
- [63] E. Pitcher, A. D. Buckingham, F. G. A. Stone, J. Chem. Phys. 36, 129 (1962)
- [64] E. J. Kula, D. T. Sawyer, S. I. Chan, C. M. Finley, J. Am. Chem. Soc. 85, 2930 (1963)

- [65] D. Chapman, D. R. Lloyd, R. H. Prince, J. Chem. Soc. 1963, 3645 1963
- [66] J. E. Sudmeier, C. N. Reilley, Anal. Chem. 36, 1698 1964
- [67] J. L. Sudmeier, C. N. Reilley, Anal. Chem. 36, 1707 1964
- [68] R. J. Day, C. N. Reilley, Anal. Chem. 36, 1073 1964
- [69] R. J. Day, C. N. Reilley, Anal. Chem. 37, 1326 1965
- [70] P. Tang, H. C. Li, J. Am. Chem. Soc. 86, 1293 1964
- [71] L. E. Erickson, J. W. McDonald, J. K. Howie, R. P. Glow, J. Am. Chem. Soc. 90, 6371 1968
- [72] L. E. Erickson, A. J. Dappen, J. C. Uhlenhopp, J. Am. Chem. Soc. 91, 2510 1969
- [73] L. E. Erickson, H. L. Fritz, R. J. May, D. A. Wright, J. Am. Chem. Soc. 91, 2513 1969
- [74] Sohár P., Kémiai Közlemények 57, 315 1982
- [75] J. P. Shoffer, J. Am. Chem. Soc. 96, 1599 1974
- [76] T. C. Farrar, E. D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR. Introduction to Theory and Method, Academic Press, New York 1971.
- [77] G. E. Maciel, D. D. Traficante, J. Am. Chem. Soc. 88, 220 1966
- [78] R. Hagen, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 91, 4504 1969

- [79] E. G. Paul, D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. 85, 1701 (1963)
- [80] D. M. Grant, E. G. Paul, J. Am. Chem. Soc. 86, 2984 (1964)
- [81] J. L. Ackerman, J. Tegenfeldt, J. S. Vaugh,
J. Am. Chem. Soc. 96, 6843 (1974)
- [82] Sohár P., Kémiai Közlemények 53, 101 (1980)
- [84] A. W. Balston, Fatty Acids and Their Derivatives,
J. Wiley et. Sons, New York (1948).
- [84] R. C. Mackenzie, Differential Thermal Analysis,
Academic Press, New York 1972.
- [85] G. S. Hattiangdi, M. J. Vold, R. D. Vold, Ind. Eng. Chem.
41, 2320 (1949)
- [86] H. Kambe, T. Ozawa, M. Onoue, S. Igarashi,
Bull. Chem. Soc. Japan 35, 81 (1962)
- [87] A. K. Galwey, J. Chem. Soc. 1965, 6188 (1965)
- [88] Csányi L., Farsang Gy., Szekács O., Műszeres analízis,
Tankönyvkiadó, Budapest 1969. 398. o.
- [89] J. A. Andor, I. Dreveni, G. A. Csirova,
Acta Phys. Chem. Szeged, 26, 95 (1980)
- [90] H. Pilpel, Chem. Rev. 63, 221 (1963)
- [91] J. G. Honig, C. R. Singleterry, J. Phys. Chem.
58, 201 (1954)

- [92] J. G. Honig, C. R. Singleterry, J. Phys. Chem.
60, 1108 1956
- [93] J. G. Honig, C. R. Singleterry, J. Phys. Chem.
60, 1114 1956
- [94] E. Kissa, J. Coll. Sci. 17, 857 1962
- [95] V. R. Gray, A. E. Alexander, J. Phys. Coll. Chem.
53, 9 1949
- [96] W. H. Bauer, H. Weber, S. E. Wiberley,
J. Phys. Chem. 62, 106 1958
- [97] V. D. Tughan, R. C. Pink, J. Chem. Soc. 1951, 1804 1951
- [98] H. Kambe, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 265 1962
- [99] H. Kambe, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 269 1962
- [100] W. U. Malik, A. K. Jain, O. P. Jhamb, J. Chem. Soc. A
1971, 1514 1971
- [101] A. Weissberger, E. S. Proskauer, Technique of Organic
Chemistry. Organic Solvents. Physical Properties and
Methods of Purification, Interscience Publishers Inc.
New York 1955.
- [102] Sajó I., Komplexometria, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1973.
- [103] K. Nakanyisai, Infrakörnyezetű spektrum i szerkezetűje
organikus kémiai szerkezetűje, Izd. "Mir", Moszkva 1965.

- [104] Holly S., Sohár P., Infravörös spektroszkópia,
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1968.
- [105] Kissné Erőss Á., Az Infravörös spektroszkópia analitikai
alkalmazása, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1974.
- [106] E. Pretsch, D. T. Clerc, J. Seibl, W. Simon,
Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen
mit spektroskopischen Methoden,
Springer-Verlag, Berlin 1976.
- [107] H. Koyama, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan 27, 113 (1954)
- [108] F. Cotton, J. Wilkinson, Szovremennaja nyeorganyicseszkaja
himija 2. csaszty, "Mir" Moszkva str. 75. str. 475.
- [109] E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter, Angew. Chem.
83, 659 (1971)
- [110] D. L. Guertin, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, J. Goldenson,
Anal. Chem. 28, 1194 (1956)
- [111] A. I. Grigorjev, Zs. nyeorg. him. 8, 802 (1963)
- [112] C. S. Marvel, M. M. Martin, J. Am. Chem. Soc. 80, 619 (1958)

T A R T A L O M

	Oldal
BEVEZETÉS	1
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
1.1. A fém-karboxilát vegyületek előállításának módszerei	4
1.2. A fém-karboxilátok vizsgálata infravörös-szinképük alapján	6
1.3. Mágneses magrezonancia-spektroszkópiai vizsgálatok	10
1.4. A fém-karboxilátok termikus tulajdonságainak vizsgálata	14
1.5. A fém-karboxilátok organikus közegű oldatainak vizsgálata	15
2. ALKALMAZOTT ANYAGOK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	20
2.1. Az alkalmazott anyagok és vizsgált vegyületek előállítása	20
2.2. Infravörös spektroszkópia	21
2.3. ^1H -NMR és ^{13}C -NMR vizsgálatok	23
2.4. Relatív molekulatömeg meghatározása gőznyomás-különbség alapján	23
2.5. A fémionok és a minták Zn^{2+} tartalmának meghatározása	23
2.6. Fizikai-kémiai mechanikai vizsgálatok	24
2.7. Derivatográfiás vizsgálat	24
2.8. Az oldószer víztartalmának meghatározása	24
2.9. Szén- és hidrogénanalízis	25

3. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	26
3.1. A vizes fázis összetételének hatása, annak infravörös-szinképére, a cinktartalom megoszlása a két fázis között	26
3.2. A cink-(2-etil-hexanát) vegyületek azonosítása, a köztük kialakuló egyensúly valószínűsítése kvantitatív infravörös-szinképek alapján	38
3.3. A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{eh})_6$ relatív molekulatömegének meghatározása, a cink-(2-etil-hexanát) vegyületek vizsgálata analitikai, infravörös- és mágneses magrezonancia-spektroszkópiai módszerekkel	47
3.4. Az infravörös-szinképek és mágneses magrezonancia-spektroszkópia eredményei alapján levonható szerkezeti következtetések	67
3.5. A cink-(2-etil-hexanát) vegyületek derivatográfias és fizikai-kémiai mechanikai vizsgálata	76
3.6. A cink-hexanát /kapronát/ és a cink-oktanát /kaprilát/ összehasonlító vizsgálata előállítás szempontjából, illetve infravörös spektroszkópiai és derivatográfias módszerekkel	81
4. ÖSSZEFOGLALÁS	85
5. IRODALOM	87

Köszönetemet fejezem ki Dr. Császár József tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy lehetővé tette és segítette a Tanszéken folytatott munkámat.

Megköszönöm dr. Andor József docensnek és dr. Drewni Irén adjunktusnak munkám közvetlen irányítását, azt a szakmai és emberi segítséget, amely lehetővé tette, hogy munkámat elkészítsem, az oktatás-kutatás területén tapasztalatokat gyűjtsek.

Szeretném megköszönni az Alkalmazott Kémiai, a Kolloid-kémiai és a Szerves Kémiai Tanszék vezetőinek, illetve munkatársainak a kiegészítő mérések lehetővé tételét.

Külön köszönet illeti Dr. Sohár Pál c. egyetemi tanárt, az EGYT Szerkezetkutatási Önálló Osztályának vezetőjét és munkatársát Pelczér Istvánt a mágneses magrezonancia-módszerek területén nyújtott segítségükért.

Nem utolsósorban szeretném megköszönni Nahóczky Endrénének és Márta Erzsébetnek a dolgozat technikai kivitelezésében nyújtott segítségüket.