

TUDOMÁNYOS MŰHELY

Szerkesztőségünk mindenkor igyekezett olvasóinknak átfogó tájékoztatást nyújtani a jelenkorban zajló tudományos-műszaki forradalom hazai és külföldi eredményeiről. E számunktól és új rovatunk, a TUDOMÁNYOS MŰHELY első megjelenésétől kezdve — anélkül hogy az *interpretatív* tájékoztatás igényét feladnók, sőt azzal a szándékkal, hogy tovább fokozzuk igyekezetünket ez irányban — a *Korunk* hasábjain teret és megnyilvánulási lehetőséget szeretnénk biztosítani a *kreatív* tudományosság számára, alkotó tudósaink és technikus szakembereink eredeti, saját munkájuk tárgyköréből merített, a szakszerűség és a közérdekűség kívánalmait lehetőség szerint együtt kielégítő tanulmányai közlésével.

Tisztában vagyunk azzal, hogy folyóiratunk nem szaktudományos közlési fórum; hogy — egyszerű példával élve — valamely, tájainkon született felfedezést vagy műszaki találmányt nem a *Korunk* hivatott a világ tudomására hozni. Hisszük azonban, hogy alkotó munkája közben minden tudós-nak, szakembernek támadnak olyan, szakmai és közérdeklődésre egyaránt számot tartó gondolatai, felhalmozódnak olyan mondanivalói, amelyek a szakközleményekbe jellegükből következően nem kerülnek be, s amelyek éppen-séggel itt, a TUDOMÁNYOS MŰHELY rovatban válhatnak közkinccsé a legadekvátabb formában. Ilyen értelemben kérjük és várjuk a kéziratokat mind a régi, mind az ezután jelentkező munkatársaktól.

KORUNK

Tények és feltételezések

Reakciókinetikai vizsgálatok a komplex vegyületek terén

Manapság sok szó esik a tudományos-műszaki forradalomról, a tudományok termelőerővé válásáról. Ennek a folyamatnak lényeges eleme a kemizálás, a kémia hasznosítása a termelés legkülönbözőbb területein, a nehézipartól a mezőgazdaságig. Ahhoz, hogy a kémiai reakciókat a legeredményesebben és a leggazdaságosabban használhassuk fel, ismerünk kell mechanizmusukat és azt, hogy miként befolyásolhatjuk e reakciók végbemenetelét, hogyan gyorsíthatjuk vagy lassíthatjuk őket, hogyan terelhetjük a céljainknak leginkább megfelelő irányba.

Ezekkel a kérdésekkel a *reakciókinetika* foglalkozik, amely a kémiai reakciók időbeli lefolyását vizsgálja, és célja a reakciók intim mechanizmusának a felderítése, annak a megállapítása, hogy a kémiai átalakulások milyen részfolyamatokból tevődnek össze, mi történik az atomokkal és a molekulákkal a kémiai reakciók közben, és hogy milyen ezeknek

a folyamatoknak az energetikája. A reakciókinetikai kutatások tehát a tudományos-műszaki forradalom fontos láncszemei.

Mínt hogy reakciókinetikai vizsgálatokat a *komplex vegyületek* területén végeztem, mielőtt érdembeli tárgyalásukra térnék, célszerűnek tartanék néhány dolgot elmondani magukról a komplex vegyületekről.

Komplex vegyületeket főleg az úgynevezett átmeneti elemek alkotnak, amelyek valamennyien kevésbé reakcióképes fémek (króm, mangán, vas, kobalt, nikkkel, réz és mások). A komplex vegyületekben e fémek atomjaihoz többnyire hat, ritkábban négy más atom vagy atomcsoport, úgynevezett *ligandum* kapcsolódik. Így például, ha vasat (Fe) nátrium-cianid (NaCN) oldatba teszünk, többek között keletkezik egy komplex ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, melyben a vasatomhoz hat ligandum, azaz hat cián (CN)-gyök kapcsolódik, és azt mondjuk, hogy a vasatom *koordinációs száma* 6. Ha a vasatomot egy szabályos oktaéder középpontjába képzeljük, a hat szénatom az oktaéder csúcaiban helyezkedik el.

A komplex vegyületeknek számos ipari felhasználásuk van, fontos szerepet játszanak sok kémiai reakcióban, ahol közbeeső termékként keletkeznek; élettani jelentőségük illusztrálására pedig elég, ha megemlítjük, hogy a vörös vérsajt hemoglobinja vaskomplexet tartalmaz, a növényi klorofill magnéziumkomplex, a B-12 vitamin pedig kobaltkomplex. A vegyészek nemzetközi szervezete, az IUPAC felismerte a komplex vegyületek tanulmányozásának fontosságát, és két évenként nemzetközi komplexkémiai konferenciát rendez. A legutóbbi — tizenharmadik — ilyen konferenciára 1970-ben került sor Lengyelországban.

A komplex vegyületek terén a reakciókinetikai vizsgálatok alig két évtizedes múltra tekintenek vissza, de már több ezer tudományos közlemény és néhány monográfia is megjelent ebben a tárgykörben. A tanulmányok többsége az úgynevezett *ligandumcsere reakciók* kinetikájával és mechanizmusával foglalkozik. E reakcióknál egy vagy több ligandum kicserélődik más ligandumokra. A vizsgálatok a jelenlegi szakaszban az alapkutatáshoz tartoznak, tehát pillanatnyilag ipari alkalmazásuk nincs. Ha viszont szem előtt tartjuk a reakciókinetikai vizsgálatokról és a komplex vegyületekről általában elmondottakat, meg lehetünk győződve arról, hogy ez a kutatási terület is fontos gyakorlati eredményeket fog hozni a közeljövőben.

*

Az utóbbi hét-nyolc évben tudományos kutatómunkám nagy részét a ligandumcsere reakciók kinetikai vizsgálatának szenteltem. Hogy választásom erre a területre esett, ahhoz több körülmény is hozzájárult. Egyrészt a komplexkémianak hazánkban sok évtizedre visszanyúló hagyományai vannak. A romániai komplexkémiai iskola megteremtői, Nicolae Costăchescu és Gheorghe Spacu, a svájci Alfred Werner tanítványai voltak, aki koordinációs elméletével a komplexkémia alapjait fektette le. Doktori értekezésemet Ralucan Ripan akadémikus vezetése alatt készítettem, aki szintén a komplexkémiai iskola egyik képviselője. Várhelyi Csaba, aki ugyancsak a Babeş—Bolyai egyetemen dolgozik, a komplex vegyületek szintézise terén nemzetközi viszonylatban is számottevő eredményeket ért el: eddig ezer-néhányszáz új komplex vegyületet állí-

tott elő. Minthogy én inkább elméleti beállítottságú vagyok, Várhelyi kollégám pedig a laboratóriumi szintézisek mestere, elhatároztuk, hogy egyesítjük erőnket, és az előállított komplexeket fizikai-kémiai vizsgálatoknak vetjük alá.

Az első lépéseket egy „véletlenszerű“ körülmény határozta meg. Az ötvenes években Kékedy László professzor és munkaközössége egy termoméretet szerkesztett, amelynek segítségével Kékedy Lászlóné a Várhelyi előállította komplexek termikus bomlását kezdte vizsgálni. Arra az érdekes megállapításra jutott, hogy egy bizonyos komplexfajtnál, és pedig a *dimetilglioximáto-diamino-kobalt komplexek* halogenidjeinél és tiocianátjainál a termikus bomlás első lépése egy ligandumcsere reakció: eltávozik egy amin molekula és belép a helyébe egy halogén vagy egy tiocianát ion.

Hozzáálltam a mérési eredmények feldolgozásához a szakirodalomban leírt egyik számítási eljárás segítségével, de hamarosan rájöttem, hogy a módszer nem kielégítő, ugyanis a szerzők az eljárás alapját jelentő képlet levezetésekor olyan egyszerűsítést végeztek, amely a termikus bomlás körülményei között nem jogosult. A pontos képletet levezetni nem lehet, mert az utolsó előtti lépésnél nem integrálható kifejezéshez jutunk. Új eljárások kidolgozásával próbálkoztam, amelyekkel meg lehetne kerülni a kifejezés integrálását, s az egyik közülük jól bevált. Ismertetése e cikk keretében túl nehéz volna, az érdeklődők megtalálhatják az eredeti közleményt (*Journal of Physical Chemistry* 72, 2406/1968). E módszer segítségével csaknem kétszáz komplex termikus bomlását vizsgáltuk. A számítások egy részét a kolozsvári Számítási Intézet végezte el a DACICC—1 elektronikus számítógéppel, az általam kidolgozott módszer szerint. A termoméret segítségével felvett termogravimetrikus görbékből a reakció *aktiválási energiáját* és más kinetikus paramétereket számítottunk ki, így például az *aktiválási entrópiát*. (A reakciók elindításához energiabefektetés szükséges, ahogy a tüzelőszereket is csak úgy tudjuk elégetni, ha előbb meggyújtjuk őket. Az ehhez szükséges energiát nevezzük aktiválási energiának. Ennek hatására vagy felbomlik valamelyik reakcióba lépő molekula, vagy a kiinduló anyagok molekuláiból egy átmeneti molekulaképződmény keletkezik. Ez a folyamat entrópiaváltozással jár, és ezt nevezzük aktiválási entrópiának.)

Megpróbáltunk összefüggést találni a komplexek szerkezeté, a ligandumok természeté és a termikus bomlás kinetikus paraméterei között, de rövidesen rájöttünk arra, hogy a folyamat túlságosan bonyolult ahhoz, hogy egyértelműen magyarázni tudjuk. A kapott eredményeket ugyanis erősen befolyásolják a kísérleti körülmények. A termogravimetriás vizsgálatok mellett hozzáfogtunk tehát a ligandumcsere reakcióknak *oldatokban* történő vizsgálatához; a termogravimetriás vizsgálatoknál pedig a továbbiakban a fő súlyt a különböző módszerek kritikai felülvizsgálására és a kísérleti körülmények hatásának tanulmányozására helyeztük.

Az oldatokban végzett tanulmányaink során főleg kobalt- és részben krómkomplexek vizsgálatával foglalkoztunk, és pedig elsősorban az *akvációs folyamatok* kinetikájával. (Az akváció a komplexek vizes oldatában végbemenő reakció, melynek során egyes ligandumok vízmolekulákra

cserélődnek ki.) Ezeket a folyamatokat eddig főleg semleges oldatokban vizsgálták, habár ismeretes volt, hogy bizonyos esetekben az oldat kémhatása (savassága vagy lúgossága) nagymértékben befolyásolhatja a reakció sebességét. Ezért vizsgálatainkban az oldat savasságának a hatását vizsgáltuk, az utóbbi időben pedig lúgos oldatokban is vizsgáltuk az akváció kinetikáját. Az eredmények igen érdekesek. Számos komplexnél sikerült a savasság hatását értelmeznünk úgynevezett *protolitikus egyensúlyok* segítségével, amely abban áll, hogy a komplexből proton (hidrogén ion) hasadhat le, vagy pedig proton kapcsolódhat a komplexhez. Ez a komplexben lévő elektronok eloszlásának megváltozását vonja maga után, és végső fokon az akváció aktiválási energiájának és aktiválási entrópiájának a növekedését vagy csökkenését eredményezi. Az oldat kémhatásának szerepét a legtöbb esetben így nagyon jól lehet értelmezni és kapcsolatba lehet hozni a komplex elektronszerkezetével.

A kémhatás megváltozása egyes esetekben nemcsak az aktiválási energia és entrópia változását vonja maga után, de megváltozhat a reakció mechanizmusa is. A kobalt-dimetilglioxim komplexeknél a kobalt atomhoz közvetlenül hat atom kapcsolódik, vagyis a kobalt koordinációs száma 6. Ha az egyik ligandum tiocianát ion, enyhén lúgos közegben a kobalt és a tiocianát ion között valószínűleg felszakad a kötés, a koordinációs szám 5-re csökken, a szabaddá vált helyre bemegy egy vízmolekula, majd abból lehasad egy proton, és így a tiocianát ion helyére végeredményben egy hidroxil ion kerül. Ha viszont a komplexből (pontosabban a komplexben lévő dimetilglioximból) előzőleg lehasadt egy proton, a reakció útja egészen más lesz. A komplexbe behatol egy hidroxil ion az oldatból, és lazán kötődik a kobalt atomhoz, amelynek így a koordinációs száma 7-re emelkedik. Ezután a tiocianát ion lehasad, és helyét elfoglalja a hidroxil ion.

A teljesen analóg *nitrokomplexnél*, amelyben a tiocianát helyett nitro-csoport van, ilyen mechanizmusbeli különbség nincsen. Mind a két alaknál (tehát akár lehasadt a proton, akár nem) először felszakad a kobalt atom és a nitro-csoport közötti kötés, és 5-ös koordinációs számú közbeeső termék keletkezik. A magyarázat valószínűleg a tiocianát és a nitro csoport alakjának különbözőségében keresendő. A nitrokomplexnél a hidroxil ionok bizonyára nem tudnak a kobalt atomhoz közvetlenül hozzáférni, és így 7-es koordinációs számú közbeeső termék nem keletkezhetik. Hogy az ok valóban ez-e, azt további vizsgálatainknak kell eldönteniük.

További érdekes eredményeket értünk el azzal, hogy összehasonlítottuk az akváció kinetikus paramétereit azonos kémhatású oldatokban, olyan vegyületek esetében, amelyeknél az egyik ligandumot megváltoztattuk. Így jól követhető a komplexek elektronszerkezete és a kinetikus paraméterek közötti összefüggés.

Eddigi közös eredményeinket mintegy negyven tudományos közleményben írtuk le, amelyeknek körülbelül fele hazai, másik fele külföldi (angol, francia, német, szovjet, osztrák és magyar) szakfolyóiratokban jelent meg. Közleményeinkkel több országos és nemzetközi konferencián vettünk részt, és eredményeinket külföldön is ismertek. A Német Kémiai Társaságtól, a Magyar Kémikusok Egyesületétől és a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetemtől meghívást kaptam, hogy előadást tartsak ku-

tatásainkról, egy angol kiadó pedig felkért egy termogravimetriai szakkönyv egyik fejezetének a megírására.

Ilyen eredményeket természetesen pusztán saját erőnkől nem érhetünk volna el. Legfőbb segítőtársaink a diákok voltak. A tudományos körök keretében, államvizsga-dolgozataikat készítve, állandóan legalább öt-hat diák vett részt a kutatómunkában. Többen közülük — Szécsi Márta, Doina Dobocan, Túrós János, Stela Bleoca, Rozalia Pop és mások — olyan szép eredményeket értek el, hogy tudományos közleményeinkben társszerzőkként szerepelnek. Egyesek annyira megszerették a kutatómunkát és olyan gyakorlatra tettek szert, hogy az egyetem elvégzése után is segítségünkre voltak; például Finta Zoltán, egykori tanítványom, éveken át minden szabad idejét erre áldozta.

*

Az évek folyamán összegyűjtött adatok és kísérleti eredmények nemcsak a reakciómechanizmusok tisztázását, valamint a molekulaszervezet és a kinetikus paraméterek közötti összefüggés megállapítását teszik lehetővé, hanem olyan kérdéseket is felvetnek, amelyek *messze túlmutatnak a kémia határain*. Vizsgálataink azt bizonyítják, hogy mind a termikus bomlásnál, mind az oldatban végbemenő ligandumcsere reakcióknál érvényesül az úgynevezett *kinetikai kompenzációs effektus*, amelyet még elég kevésbé tanulmányoztak. Ez abban áll, hogy ha valamilyen tényező hatására (más kísérleti körülmények, egyik ligandum kicserélése más ligandumra) megnő a reakció aktiválási energiája, ez maga után vonja az aktiválási entrópia növekedését is. Az előbbi csökkenti, az utóbbi pedig növeli a reakció sebességét, s a két hatás így többé-kevésbé kompenzálja egymást.

A termodinamikában jól ismert a *Le Chatelier-féle elv*, amely szerint ha fizikai vagy kémiai egyensúlyban lévő rendszerre valamilyen külső kényszer hat (megváltoztatjuk a nyomást, hőt közlünk a rendszerrel stb.), az egyensúly eltolódik, és pedig olyan irányban, hogy a külső kényszer hatását csökkentse, kompenzálja. Az az érzésem, hogy a két jelenség, a kinetikai kompenzációs effektus és a Le Chatelier-elv között *szoros kapcsolatnak kell lennie*, látszólagos különbözőségük ellenére. Sőt felvetnék egy sokkal merészebb kérdést is. Úgy tartják, hogy az alkalmazkodó képesség az élő szervezetek specifikus tulajdonsága, amely megkülönbözteti ezeket az élettelen rendszerektől. Mind a kinetikai kompenzációs effektus, mind pedig a Le Chatelier-féle elv az élettelen rendszereknek a külső körülményekhez való „alkalmazkodását” fejezi ki. Vajon mindez nem egy általánosabb természeti törvény három különböző megnyilvánulási formája?

Ha ezt a feltevést igazolni lehetne, ez újabb hidat verne az élettelen és élő világ közé, s újabb bizonyítéka lenne a világ anyagi egységének.

Zsakó János