

4. táblázat

Izomerarány I : II

Ariclesoport:				Gyűrűtagszám					
	Ariclesoport			5	6	5	6	5	6
p-Klórbenzoil	1 : 6	2 : 3	1 : 2	6 : 1	1 : 1	9 : 1			
Benzoil	0 : 1	0 : 1	1 : 8	2 : 3	1 : 1	4 : 1			
p-Metoxibenzoil	0 : 1	0 : 1	0 : 1	4 : 5	2 : 3	8 : 1			
o-Metilbenzoil	0 : 1	0 : 1	0 : 1	0 : 1	1 : 2	3 : 5			
o-Klórbenzoil	0 : 1	1 : 7	0 : 1	1 : 7	—	3 : 5			

ilyen vegyületek jelentős részénél a funkciócsoportok valamennyi lehetséges izomerben ugyanazok, pusztán kölcsönös térbeli helyzetük, esetleg kapcsolódási sorrendjük más, s ezért az infravörös spektrum alapján sok esetben nem lehet választani az izomerek között. Ilyenkor a szerkezetazonosítás egyetlen spektroszkópai eszköze a protonrezonancia.

A dolgozatban különböző izomer vegyületek protonrezonancia spektrumuk segítségével megoldott szerkezetmeghatározása szerepel.

**The elucidation of the structures of isomeric compounds by means of proton resonance spectroscopy.** P. Sohár

In the structure elucidation of organic isomers, especially great importance has been attached to

the use of proton resonance spectroscopy. In a significant part of these compounds, all possible isomers contain the same functional groups, and merely the mutual steric positions or the order of coupling is different, therefore their structures cannot be established on the basis of the infrared spectra. In such cases the only spectroscopic tool of structural analysis is proton resonance spectroscopy.

The present paper describes the elucidation of the structures of various isomeric compounds by means of proton resonance spectroscopy.

Budapest, Gyógyszerkutató Intézet.  
Érkezett: 1969. X. 6.

## Dioxán—víz elegyek összetételének hatása az oldott HCl, LiCl, KCl és KF átviteli számaira 5 és 25 C°-on

ERDEY-GRÚZ TIBOR és NAGYNÉ CZAKÓ ILONA

Korábbi közleményeinkben<sup>1-7</sup> egy-, két-, valamint háromértékű alkoholok és víz elegyeiben tanulmányoztuk az oldószer összetételének, illetve szerkezetének hatását néhány — hidrodinamikai, illetve prototrop mechanizmus szerint vezető ion vándorlási mechanizmusára. E munkánkban hid-

roxilesoportot nem tartalmazó nemelektrolitnak, az 1,4-dioxánnak a hatását vizsgáltuk vízben oldott ionok átviteli számaira, illetve mozgékony-ságaira.

A dioxán hatását vizes elektrolitoldatok vezetőképességére az utóbbi időben többen vizsgálták<sup>8</sup>,

<sup>1</sup> Erdey-Grúz T. és Majthényi L.: Magy. Kém. Folyóirat, 64. 212. 1958.

<sup>2</sup> Erdey-Grúz T., Kugler E. és Reich A.: Magy. Kém. Folyóirat, 63. 242. 1957.

<sup>3</sup> Erdey-Grúz T., Kugler E. és Hidvégi J.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 114. 1959.

<sup>4</sup> Erdey-Grúz T., Kugler E. és Hidvégi J.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 152. 1952.

<sup>5</sup> Erdey-Grúz T. és Majthényi L.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 167. 1959.

<sup>6</sup> Erdey-Grúz T. és Majthényi L.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 212. 1959.

<sup>7</sup> Erdey-Grúz T., Majthényi L. és Nagyné Czákó I.: Magy. Kém. Folyóirat, 73. 163. 1967.

<sup>8</sup> L. pl.: J. E. Lind and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 65. 999. 1961. — A. R. Tourky and H. A. Rick: J. Phys. Chem., 65. 40. 1961. — G. Atkinson and G. J. Hallada: J. Amer. Chem. Soc., 84. 721. 1962. — R. M. Kunze and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 67. 911. 1963. — J. C. Justice and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 67. 1707. 1963. — T. L. Fabry and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 68. 974. 1964. — J. R. Bard, E. S. Amis and J. O. Wear: J. Electroanal. Chem., 11. 296. 1966. — A. N. Campbell, E. M. Kartzmark and W. B. Maryk: Canad. J. Chem., 44. 935. 1966. — A. N. Campbell, E. M. Kartzmark and B. G. Olivier: Canad. J. Chem. 44. 925. 1966. — G. Atkinson and J. Mori: J. Chem. Phys., 45. 4716. 1966. — N. C. Das and P. B. Das: J. Indian. Chem. Soc., 43. 58. 1966. — У. Ф. Меженный и Э.



mert ez a nemelektrolit vízzel — nyilván az oxidánatomjai révén képződő hidrogénkötések folytán — minden arányban elegyedek, s ezen elegyek dielektromos állandója az összetételtől függően széles tartományban változik. A legtöbb idevonatkozó vizsgálat a vezetőképességre, illetve az ion-asszociációnak a dielektromos állandóval való összefüggésére vonatkozik. A dielektromos állandó csökkenése azonban szorosan összefügg a víz folyadékszerkezetének az oldott dioxán általi ronc-solódásával, és ez nemcsak a dielektromos állandó révén változtatja meg az elegyben oldott elektrolit vezetőképességét, hanem feltehetően az ionok vándorlási mechanizmusára kifejtett hatása révén is. Ez utóbbi hatás felderítéséhez az átvitel számok mérése számottevően hozzájárulhat, már csak annak folytán is, hogy ezeket a dielektromos állandó közvetlen hatása kevésbé érinti, mint a vezetőképességet.

A vízben egyrészt pusztán hidrodinamikai vándorlással, másrészt az emellett prototrop mechanizmussal is vezető ionok mozgékonyságának dioxán által előidézett változásait vizsgálándó, megmértük különböző összetételű víz-dioxán elegyekben oldott KCl, LiCl, KF, valamint HCl átviteli számait 5 és 25 C°-on. Az elektrolitok korlátolt oldhatósága miatt azonban a KCl, LiCl, illetve HCl esetében csak mintegy 50, illetve 60 mól-% dioxántartalomig, a KF esetében pedig a mérésre alkalmas indikátor oldhatóságának a dioxántartalom növekedésével való csökkenése miatt csak kb. 30 mól-% dioxánkoncentrációjú elegyekig mérhettünk. A kálium-hidroxid átviteli számainak dioxántartalmú vizes oldatokban való mérésére eddig nem sikerült megfelelő indikátort találni.

Dioxán-víz elegyekben oldott HCl-ban a hidrogénion átviteli számát 43 mól-% dioxántartalomig már *Harned* és *Dreby*<sup>9</sup> mérte elektromotoros erő mérésének a módszerével. Megállapították, hogy ezen tartományban a hidrogénion átviteli száma a vizes oldatnak megfelelő mintegy  $n_{H^+} = 0,84$ -ról  $n_{H^+} = 0,75$ -re csökken [l. az 1. a) ábrát]. Ebben a tartományban a mozgó határfelületek módszerével általunk mért értékek a kísérleti hibák határain belül megegyeznek *Harned* és *Dreby* adataival. Fontosnak véltük azonban ezen túlmenően annak a felderítését, hogy miként változik a hidrogénion átviteli száma a dioxán koncentrációjának további növekedtével. KCl és KF dioxántartalmú vizes oldataira csak nagyobb elektrolitkoncentrációkra vonatkozóan *Hittorf* módszerével mért adatok állnak rendelkezésre<sup>10</sup>, az összehasonlítás megkönnyítésére megmértük ezen adatokat is nagyobb hígítású oldatokban a mozgó határfelületek módszerével.

Л. Лещинский: Укр. Хим. Ж., 33. 904. 1967. — A. D'Aprano and T. Triolo: J. Phys. Chem., 71. 3475. 1967. — R. Bury; J. Chim. Phys., 64. 1223. 1967. — M. Goffredi and R. Triolo: Ricerca sci., 37. 1137. 1968. А. М. Голуб и В. И. Головорушкин: Ж. Физ. Х., 42. 1902. 1968. — A. D'Aprano and R. M. Fuoss: J. Amer. Chem. Soc., 91. 979. 1969.

<sup>9</sup> H. S. Harned and E. Dreby: J. Amer. Chem. Soc., 61. 3111. 1939.

## A kísérleti eljárás

Az átviteli számokat a mozgó határfelület módszerével az előző<sup>7</sup> közleményünkben ismertetett berendezéssel mértük. Kísérleti nehézségek miatt néhány esetben a viszonylag nagy dioxántartalmú elegyekben 5 C°-on nem sikerült az átviteli számokat megmérni.

KCl- és HCl-oldatokban a kation átviteli számait mértük meg közvetlenül. LiCl-oldatokban viszont o-jód-benzoesavas lítium indikátor alkalmazásával pontosabbnak bizonyult az anion átviteli számának a mérése, mivel így kevésbé diffúz, jobban követhető felület alakul ki a készülékben, mint kadmium-klorid indikátorral. A F<sup>-</sup>-ion átviteli számának meghatározásához több számba jöhető vegyület közül a p-toluol-szulfonsavas kálium bizonyult indikátorként a legmegfelelőbbnek.

A mérések átlagos hibája általában mintegy  $\pm 0,5\%$ , 50 mól-%, illetve ennél nagyobb dioxántartalmú elegyekben azonban  $\pm 1\%$  volt.

Az oldószer- és térfogatkorrektiót kis értékük miatt számításainkban elhanyagoltuk. A mérésekhez felhasznált anyagokat korábbi közleményeinkben<sup>1-6</sup> leírt módon tisztítottuk. A kereskedelemben kapható p. a. minőségű dioxánt *Eisenberger*<sup>11</sup> módszerével tisztítottuk és vízmentesítettük. A felhasználásra került dioxán maradék-víz-tartalma mintegy 0,2 mól-% volt.

## Kísérleti eredmények

A kísérleteinkben meghatározott átviteli számokat az 1—4. táblázatban foglaltuk össze. A vizsgált ionok átviteli számait az oldószerrelegy dioxán-

1. táblázat

A fluoridion átviteli száma dioxán-víz elegyekben oldott kálium-fluoridban

Indikátor: p-toluol-szulfonsavas kálium

KF-konc., c, mól/l	Dioxán-konc., mól-%	Indikátor koncentrációja, c <sub>i</sub> , mól/l	Áramintenzitás I, mA	n <sub>F<sup>-</sup></sub>	
				25 C°	5 C°
0,01	0,0	0,01	0,600—0,700	0,427	0,413
0,01	5,88	0,01	0,400—0,500	0,434	0,420
0,01	15,00	0,01	0,300—0,350	0,437	0,422
0,01	20,84	0,01	0,220—0,300	0,436	0,423
0,01	31,63	0,01	0,120—0,180	0,446	0,431

2. táblázat

A káliumion átviteli száma dioxán-víz elegyekben oldott kálium-kloridban

Indikátor: kadmium-klorid

KCl-konc., c, mól/l	Dioxán-konc., mól-%	Áramintenzitás, I, mA	n <sub>K<sup>+</sup></sub>	
			25 C°	5 C°
0,01	0,00	0,500—0,700	0,490	0,496
0,01	4,96	0,400—0,600	0,495	0,501
0,01	7,00	0,200—0,300	0,488	0,490
0,01	10,00	0,080—0,110	0,476	0,479
0,01	15,02	0,060—0,080	0,452	0,454
0,01	24,50	0,047—0,065	0,453	0,445
0,01	34,05	0,057—0,060	0,470	0,461
0,01	40,31	0,040—0,050	0,485	0,475
0,01	43,50	0,055—0,045	0,490	—
0,01	50,62	0,030—0,050	0,502	0,491

<sup>10</sup> J. O. Wear and E. S. Amis: J. Inorg. Nucl. Chem., 24. 903. 1962.

<sup>11</sup> M. Eisenberger: J. prakt. Chem., 130. 75. 1931.



3. táblázat

A hidrogénion átviteli száma dioxán-víz elegyekben oldott sósvanban

Indikátor: kadmium-klorid

HCl-konc., c, mól/l	Dioxán- konc., mól-%	Áramintenzitás, I, mA	$n_{H^+}$	
			25 C°	5 C°
0,025	0,0	0,500—0,600	0,827	0,840
0,025	4,35	0,450—0,600	0,831	0,843
0,025	9,25	0,400—0,550	0,828	0,841
0,025	10,34	0,400—0,550	0,829	0,831
0,025	16,29	0,350—0,450	0,815	0,823
0,025	20,98	0,320—0,400	0,799	0,806
0,025	29,95	0,250—0,350	0,777	0,780
0,025	39,57	0,140—0,260	0,743	0,747
0,025	42,97	0,100—0,140	0,735	—
0,025	47,00	0,100	0,715	—
0,025	51,78	0,040—0,100	0,692	0,710
0,025	57,40	0,011—0,016	0,615	—
0,025	58,11	0,012—0,013	0,509	—
0,025	60,29	0,010	0,420	—

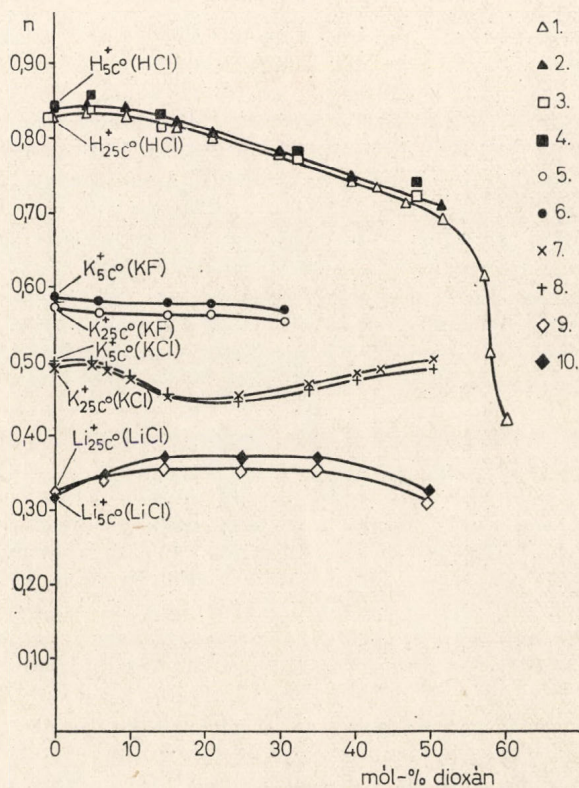
4. táblázat

A lítiumion átviteli száma dioxán-víz elegyekben oldott lítium-kloridban

Indikátor: o-jódbenzooesavas lítium

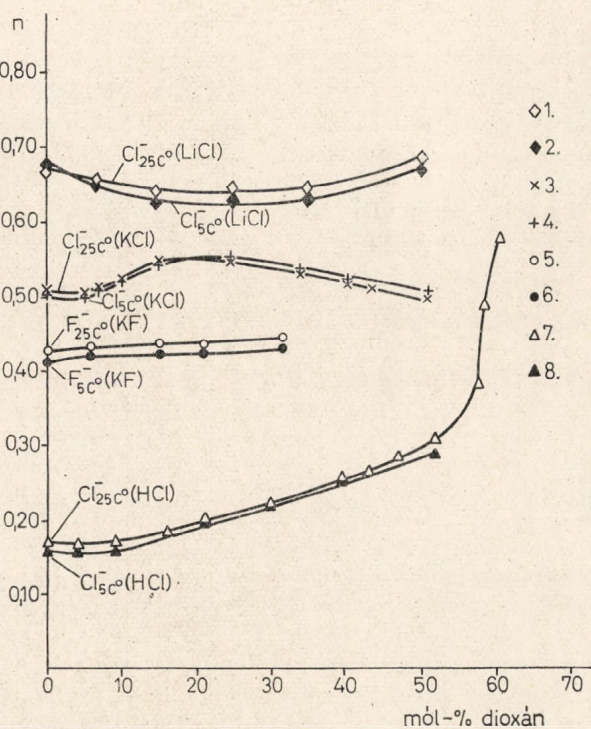
LiCl-konc., c, mól/l	Dioxán- konc., mól-%	Indikátor koncentrá- ciója, c <sub>ij</sub> , mól/l	Áramintenzitás, I, mA	$n_{Li^+}$	
				25 C°	5 C°
0,010	0,0	0,010	0,300—0,550	0,329	0,321
0,010	6,72	0,010	0,200—0,350	0,344	0,346
0,010	14,52	0,010	0,120—0,200	0,356	0,372
0,010	24,87	0,010	0,090—0,120	0,353	0,372
0,010	34,94	0,010	0,055—0,090	0,353	0,371
0,010	49,91	0,010	0,040	0,312	0,325

hatására csak igen kis mértékben nő az egész vizsgált dioxán-víz koncentrációtartományban.  $n_{F^-}$  5 C°-on az egész mérési tartományban kisebb, mint 25 C°-on. A  $K^+$ -ion átviteli száma KF-oldatokban ( $n_{K^+} = 1 - n_{F^-}$ ) ennek megfelelően kissé csökken a dioxán koncentrációjának a növekedtével.



a)

- $n_{H^+}$  HCl-ban 25 C°-on
- $n_{H^+}$  HCl-ban 5 C°-on
- $n_{H^+}$  HCl-ban 25 C°-on (Harned és Dreby adata)
- $n_{H^+}$  HCl-ban 5 C°-on (Harned és Dreby adata)
- $n_{K^+}$  KF-ban 25 C°-on
- $n_{K^+}$  KF-ban 5 C°-on
- $n_{K^+}$  KCl-ban 25 C°-on
- $n_{K^+}$  KCl-ban 5 C°-on
- $n_{Li^+}$  LiCl-ban 25 C°-on
- $n_{Li^+}$  LiCl-ban 5 C°-on



b)

- $n_{Cl^-}$  LiCl-ban 25 C°-on
- $n_{Cl^-}$  LiCl-ban 5 C°-on
- $n_{Cl^-}$  KCl-ban 25 C°-on
- $n_{Cl^-}$  KCl-ban 5 C°-on
- $n_{F^-}$  KF-ban 25 C°-on
- $n_{F^-}$  KF-ban 5 C°-on
- $n_{Cl^-}$  HCl-ban 25 C°-on
- $n_{Cl^-}$  HCl-ban 5 C°-on

1. ábra

A hidrogén-, kálium- és lítiumionok, valamint a klorid- és fluoridionok átviteli száma az oldószer-összetétel függvényében 5 és 25 C° hőmérsékleten

tartalmának függvényében az 1. a) és az 1. b) ábra tünteti fel. (A „hidrogéniont” egyszerűség kedvéért  $H^+$ -val jelöljük, ehelyütt is utalva arra, hogy a valóságban különböző módon szolvatált oxóniumionról van szó.)

A csupán hidrodinamikai vándorlással vezetők KF vizes oldataiban a  $F^-$ -ion átviteli száma dioxán

A szintén hidrodinamikailag vezető kálium-klorid-oldatokban  $n_{K^+}$  mintegy 4,5 mól-% dioxántartalomig nő, itt lapos maximumon megy át, majd 20 mól-% dioxánkoncentrációig csökken. Itt minimumon átmenve  $n_{K^+}$  kismértékben ismét növekszik az elegy dioxántartalmának a további növekedtével. A  $K^+$ -ion 5 C°-on mért átviteli száma



vizes oldatban valamivel nagyobb, mint 25 C°-on, e két érték viszonya azonban a mintegy 16 mól-% dioxánt tartalmazó elegyben megfordul, azaz  $n_{K^+}$  5 C°-on kisebbé válik, mint a 25 C°-on mért érték. A kloridion átviteli száma ( $n_{Cl^-} = 1 - n_{K^+}$ ) ennek megfelelően a fordított értelemben változik.

A  $Li^+$ -ion átviteli száma LiCl-oldatokban dioxán hatására a vizes oldatban mért értékhez képest kismértékben növekszik, 15–35 mól-% dioxántartalmú elegyekben úgyszólván állandó, majd kissé csökken. Vizes oldatban 5 C°-on  $n_{Li^+}$  valamivel kisebb, mint 25 C°-on, de kb. 4,5 mól-% dioxántartalomtól kezdve megfordul e sorrend.\*

Összefoglalóan megállapítható, hogy mindhárom csupán hidrodinamikailag vezető elektrolit vizes oldataiban mért átviteli számok az elegy dioxántartalmának a növekedésével csak igen kis mértékben, legfeljebb 0,05 átviteliszám-egység-gel változnak.

A protonátadás útján is vezető hidrogénion átviteli száma HCl vizes oldatában igen kis mértékben nő kis koncentrációjú dioxán hatására. Mintegy 10 mól-% dioxántartalomtól kezdve  $n_{H^+}$  csökken az elegy dioxánkoncentrációjának növekedésével. 53 mól-% dioxánkoncentrációtól kezdve a hidrogénion átviteli számának csökkenése meredekké válik, és 58 mól-%-os oldatban  $n_{H^+} = 0,5$  lesz. 5 C°-on a hidrogénion átviteli száma az egész vizsgált tartományban valamivel nagyobb, mint 25 C°-on.

### Az eredmények diszkussziója

A csupán hidrodinamikai vándorlással vezető KF, KCl és LiCl átviteli számaira vonatkozó mérések eredményeiből [l. az 1. a) és 1. b) ábrát] arra kell következtetni, hogy a  $K^+$ - és  $F^-$ -ionok mozgékonyságának a viszonyát a dioxán csak igen kis mértékben változtatja meg; 5 és 25 C°-on egyaránt valamivel növeli a  $F^-$ -ionok mozgékonyságát a  $K^+$ -ionokéhoz képest. Az oldószer szerkezetének a változása tehát e kétféle mozgékonytságot egyenlő arányban változtatja, ami nyilván összefügg azzal, hogy a  $K^+$ - és  $F^-$ -ion „csupaszon” egyenlő nagyok (kristályrácsbeli rádiuszuk:  $r_{K^+} = r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$ ).

Mások a viszonyok a KCl- és a LiCl-oldatokban. Kis koncentrációjú dioxán a  $K^+$ - és a  $Li^+$ -ion mozgékonyságát valamivel növeli a  $Cl^-$ -ionéhoz képest. KCl-oldatban azonban már 4 mól-% koncentrációtól kezdve a dioxán nagyobb mértékben

növeli a  $Cl^-$ -ion mozgékonyságát, mint a  $K^+$ -ionét. Mintegy 20 mól-% dioxánkoncentráció fölött viszont ismét a  $K^+$ -ion mozgékonyága növekszik a  $Cl^-$ -ionhoz viszonyítva.

LiCl-oldatokban a viszonylagos hatás megfordulása mintegy 25–30 mól-% dioxánkoncentrációnál következik be, újabb fordulat az általunk vizsgált koncentrációtartományban nincsen.

Az átviteli szám görbéinek ezen alakjából kitűnik, hogy többféle — és részben mindenesetre ellentétes — hatás idézi elő a mozgékonyság változásait, s e hatások összefüggenek az ionok méretének a különbözőségével (kristályban  $r_{Li^+} = 0,68 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$ ). A  $K^+$ - és  $Li^+$ -ion átviteli számának kezdeti növekedése feltételezhetően ezen ionok külső hidrátburkának dioxán által előidézett csökkenésével függ össze, ami a kisebb méretű és erősebben hidratált  $Li^+$ -ion esetében sokkal nagyobb arányú, mint a nagyobb méretű és kevésbé hidratált  $K^+$ -ion esetében. E tartományban mindkét esetben az anionnál kisebb méretű kation mozgékonyága növekszik. Az oldószer dioxántartalmának növekedésével mindinkább előtérbe lép egyrészt az ionok dioxán általi solvatációja, másrészt a víz szerkezetének dioxán hatására való felbomlása. A hidrogénion átviteli számának a változása arra mutat (l. alább), hogy ezen utóbbi effektus az 50 mól-% dioxántartalmú oldatokig terjedő tartományban nem nagymértékű. Feltételezhető tehát, hogy a  $K^+$ - és  $Li^+$ -ion átviteli számának a csökkenését ezen tartományban zömével a kationok dioxán általi solvatációja folytán bekövetkező méretnövekedése okozza. A kisméretű (és ennek folytán felületükön nagy térerősségű)  $Li^+$ -ionok sokkal erősebben kötik meg a víz dipólusmolekuláit, mint a hozzá képest nagyméretű  $K^+$ -ionok, aminek következtében a (kisebb dipólusmomentumú) dioxánmolekulák csak nagyobb dioxánkoncentrációjú oldatokban kerülhetnek be számottevő arányban a solvatárburokba.\* Feltehetően erre vezethető vissza az, hogy a  $Li^+$ -ion átviteli száma csak mintegy 40 mól-%-os oldattól kezdve csökken erőteljesebben. A  $K^+$ -ion átviteli számának a mintegy 25 mól-% dioxántartalmú oldatokból kezdődő növekedése talán azzal hozható összefüggésbe, hogy e nagyobb méretű ion esetében ezen koncentrációtartományban már számottevővé kezd válni a víz szerkezetének dioxán általi roncsolása, a vízmolekulák közötti hidrogénkötések egy részének felbomlása vagy fellazulása. Ennek következtében lazul az ionok hidrátburkának a kapcsolata a „szabad” oldószerrel, ami a mozgékonyság növelése irányában hat. Ezt a hatást úgy látszik, nem fedik el a víz és dioxánmolekulák között létrejövő hidrogénkötések, amelyek gyengébbek a vízmolekulák egymás közötti hidrogénkötéseinél.

\* A vízmolekulák dipólusmomentuma 1,84 Debye-egység, a dioxánmolekuláké gázban 0, folyadékban 0,40 Debye-egység<sup>13</sup>.

<sup>13</sup> A. Weissberger; Physik. Z., 30. 268. 1929. — J. W. Williams; J. Amer. Chem. Soc., 52. 1831. 1930. — M. Kubo; Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 30. 238. 1936.

\* A  $Li^+$ -ion átviteli számát dioxántartalmú vizes LiCl-oldatokban Bard, Wear, Griffin és Amis<sup>12</sup> is meghatározták, de tőlünk eltérően töményebb oldatokban és Hittorf módszerrel. A dioxántartalom növekedésével szerintük is kezdetben növekszik, majd csökken  $n_{Li^+}$ , de 10 és 20 mól-% dioxántartalmú oldatokban kis helyi minimum és maximum mutatkozik. A rendelkezésre álló adatok alapján nem dönthető el, hogy ez mennyiben vezethető vissza a nagyobb koncentrációra vagy a mérési módszerre (pl. a Hittorf-készülék részeit elválasztó diafragma hatására).

<sup>12</sup> J. R. Bard, J. O. Wear, A. Griffin and E. S. Amis; J. Electroanal. Chem., 8. 419. 1964.

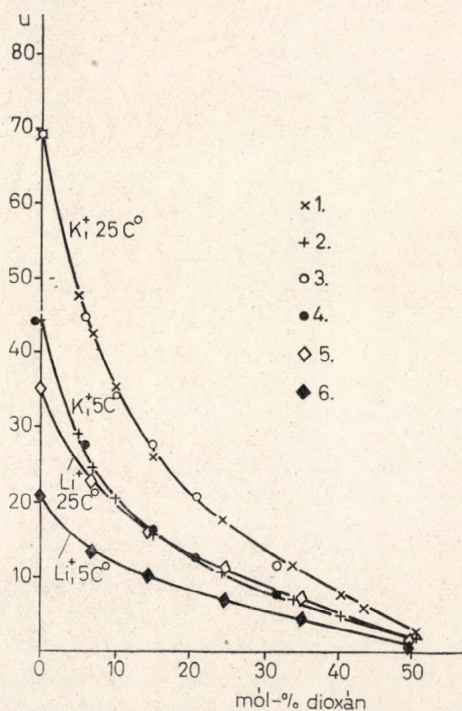


A  $K^+$ - és a  $Cl^-$ -ion átviteliszám-görbéinek összehasonlítása arra mutat, hogy a dioxánmolekulák általi szolvatáció ionmozgékonytságot csökkentő hatása mintegy 50 mól-%-ig nagyobb mértékű a  $K^+$ -ionra, mint (a nála nagyobb méretű)  $Cl^-$ -ionra. A víz szerkezetének dioxán általi roncsolódása, illetve a vízmolekulák közötti hidrogénkötések részbeni fellazulása viszont nagyobb mértékben növeli a  $K^+$ -ion mozgékonytságát, mint a  $Cl^-$ -ionét.

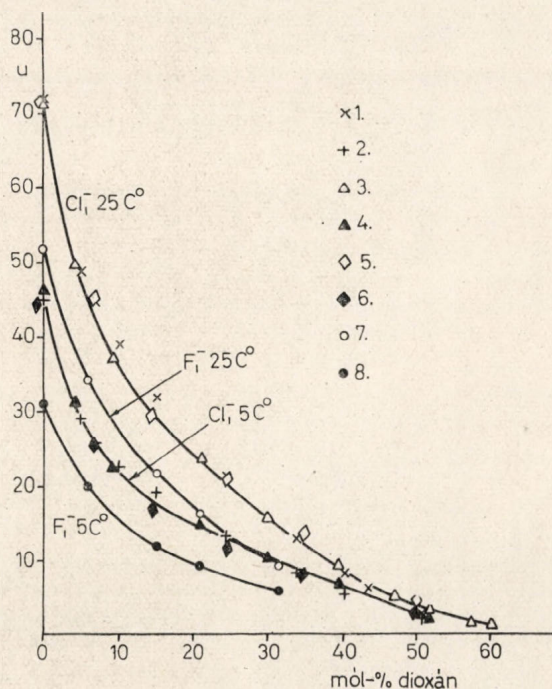
Fenti feltevéseink összhangban vannak Grünwald<sup>14</sup> vizsgálataival is, aki dioxán-víz-elektrolit rendszerek gőznyomásának a mérése alapján már 17 mól-% dioxántartalmú elegyekben feltételezte az ionok, különösen kationok szolvatációját dioxánnal.

Az átviteli számok hőmérsékleti koeficiensei is az ionméret hatására mutatnak. Az egyenlő kristallográfiai méretű ionokból álló KF oldatokban a dioxán — a vizsgált koncentrációtartományban — változatlanul hagyja a tiszta vizes oldatnak megfelelő hőmérsékleti koeficiensét. Az anionnál valamivel kisebb kationból álló KCl oldatokban mintegy 16 mól-% dioxántartalomig csökken az átviteli szám hőmérsékleti koeficiense, és itt előjelét is változtatja. A nagyon különböző méretű ionokból álló LiCl oldatokban viszont az átviteli szám hőmérsékleti koeficiensének előjelváltása már 4 mól-% dioxánt tartalmazó oldatban bekövetkezik. A hőmérsékleti koeficiens előjelváltása arra utal, hogy a dioxánnak az ionmozgékonytság változását előidéző különféle hatásait különböző mértékben befolyásolja a hőmérséklet.

A hidrogénion átviteli száma HCl vizes oldatában növekvő koncentrációjú dioxán hatására, utóbbi mintegy 5 mól-% koncentrációjáig kissé növekszik, majd a koncentráció növekedtével lassan csökken. Mintegy 25 mól-%-ig a  $H^+$ -ion átviteli számának a változása némileg hasonló a  $K^+$ -ionéhoz KCl-oldatokban. Feltehető tehát, hogy ezen változást zömében a  $H_3O^+$ -ion hidrodinamikai vándorlását befolyásoló tényezők idézik elő. Nagyobb dioxántartalmú oldatokban a  $H^+$ -ion átviteli száma tovább csökken. E csökkenés 53 mól-% dioxánkoncentrációtól kezdve rohamossá válik. 60 mól-%-os oldatban  $n_{H^+} = 0,420$ , vagyis ilyen oldatban a  $H^+$ -ion mozgékonytsága kisebb, mint a  $Cl^-$ -ioné. E két ionfajta mozgékonytsága 25 C°-on 58,0 mól-% dioxánt tartalmazó oldatban válik egymással egyenlővé. Az átviteli szám e meredek változását arra kell visszavezetni, hogy az oldószer-összetétel ezen tartományában megszűnik a protonátadás általi vezetési mechanizmus. E tartományban a dioxán már annyira szétroncsolja a víz folyadékszerkezetét, hogy nincsenek többé jelen számottevő arányban hidrogénkötések által összekapcsolt olyan vízpólierek, amelyek mentén a protonátadás bekövetkezhetnék. Ez egyúttal azt is biztosítja, hogy a prototrop vezetési mechanizmus megvalósulásához az is szükséges, hogy hidrogénkötéssel össze-



- a)
1.  $u_{K^+}$  KCl-ban 25 C°-on
  2.  $u_{K^+}$  KCl-ban 5 C°-on
  3.  $u_{K^+}$  KF-ban 25 C°-on
  4.  $u_{Li^+}$  LiCl-ban 25 C°-on
  5.  $u_{Li^+}$  LiCl-ban 5 C°-on



- b)
1.  $u_{Cl^-}$  KCl-ban 25 C°-on
  2.  $u_{Cl^-}$  KCl-ban 5 C°-on
  3.  $u_{Cl^-}$  HCl-ban 25 C°-on
  4.  $u_{Cl^-}$  HCl-ban 5 C°-on
  5.  $u_{Cl^-}$  LiCl-ban 25 C°-on
  6.  $u_{Cl^-}$  LiCl-ban 5 C°-on
  7.  $u_{F^-}$  KF-ban 25 C°-on
  8.  $u_{F^-}$  KF-ban 5 C°-on

2. ábra

A kálium- és a lítiumionok, valamint a klorid- és a fluorid-ionok mozgékonytsága az oldószer-összetétel függvényében 5 és 25 C°-on.

<sup>14</sup> E. Grünwald, G. Banghman, G. Kohastam: J. Am. Chem. Soc., 82. 5801. 1960.



kapcsolt vízmolekulák elegendő hosszú láncolata legyen jelen az oldatban.

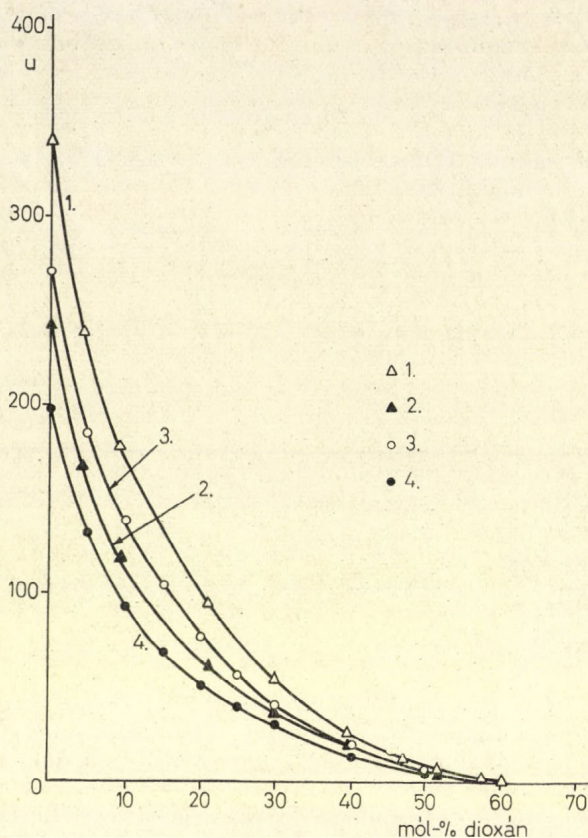
Az a körülmény, hogy nagy dioxánkoncentrációjú oldatokban, amelyekben már nincs prototrop mechanizmus szerinti vezetés, a hidrogénion mozgékonyasága kisebb, mint a klórioné, valószínűleg arra vezethető vissza, hogy a klórionoknál kisebb oxóniumionok ( $r_{H_3O^+} = 1,39 \text{ \AA}$ ) erősebben szolvatálódnak dioxánmolekulákkal, mint a klórionok. Ezáltal ezen oldószerlegyekben a szolvatált hidrogénionok nagyobb méretűek és kisebb mozgékonyaságúak, mint a szolvatált klórionok.

Az átviteli számokból Erdey-Grúz, Kugler és Balthazárné<sup>15</sup> vezetőképességi mérései segítségével — teljes disszociációt feltételezve — kiszámítható a vizsgált elektrolitok ionjainak a mozgékonyasága. A 2. a) és 2. b) ábrából kitűnik, hogy a dioxán valamennyi ion mozgékonyaságát nagymértékben csökkenti. Bár a nagy dioxántartalmú oldatokban aligha teljes a disszociáció, e körülmény hatása az adott tartományban a mozgékonyaság számítása vonatkozásában nem lehet jelentéktelen, mert a klórion átviteli száma csaknem független attól, hogy HCl-, KCl- vagy LiCl-oldatokra vonatkozó adatokból, a  $K^+$ -ioné pedig független attól, hogy KCl- vagy KF-oldatokra vonatkozókból számítjuk-e, noha ezen elektrolitok a disszociációállandó esetleges változásai vonatkozásában különbözőek. Csupán az 5–20 mól-% dioxántartalmú oldatokban mutatkozik a  $Cl^-$ -ion KCl-ra vonatkozó mozgékonyasága valamivel nagyobb, mint a LiCl-ra és a HCl-ra vonatkozó.

A legnagyobb mértékben a hidrogénion mozgékonyasága változik a dioxán hatására (1. 3. ábrát), ami a prototrop vezetési mechanizmus kiküszöbölődésének a következménye. A prototrop mechanizmus szerinti mozgékonyaság (az „extramozgékonyaság”) közelítőleg a hidrogénion és  $K^+$ -ion mozgékonyaságának a különbsége (az ábrán  $u_{H^+,e}$ ), ez 58 mól-%-nál több dioxánt tartalmazó oldatokban elenyészik.

Áttekintve a vizsgált ionok átviteli számának és mozgékonyaságának dioxán-víz elegyekben mutatkozó változásait feltűnő, hogy mintegy 4–5 mól-% dioxántartalmú oldatban csaknem minden esetben megváltozik a hatás iránya (az átviteli számnak szélső értéke van, a hőmérsékleti koefficiens előjele változik). Ez nyilván az ilyen összetételű elegyek olyan szerkezeti sajátosságára utal, amely egyaránt befolyásolja különböző ionok mozgékonyaságát. Ilyen szerkezeti sajátosság összefügghet a víz szerkezeti üregeinek fokozatos betöltődésével. Egy másik szembevetendő szerkezetváltozás az 50 mól-%-ot, illetve ennél több dioxánt tartalmazó elegyekben következik be.

Az eddig elmondottak alapján a következőkben összegezzük a vizes elektrolitoldatokhoz adott dioxánnak az oldat szerkezetére kifejtett hatását. Kis koncentrációjú dioxán az ionok külső hidrátburkát megbontja, és ezáltal főleg a katio-



3. ábra

A hidrogénion mozgékonyasága és extramozgékonyasága az oldószer-összetétel függvényében 5 és 25 C°-on. 1.  $u_{H^+}$  25 C°-on, 2.  $u_{H^+}$  5 C°-on, 3.  $u_{H^+,e}$  25 C°-on, 4.  $u_{H^+,e}$  5 C°-on

nok mozgékonyaságát növeli. Nagyobb dioxántartalmú elegyekben figyelembe kell venni egyrészt a víz folyadékszerkezetének dioxán hatására bekövetkező széttroncsolódását, valamint a dioxánmolekuláknak az ionok szolvátburkába való fokozatos beépülésének lehetőségét. Megfigyeléseink szerint az ionok méretének nagy szerepe van abban, hogy milyen dioxánkoncentrációnál kezdnek jelentőssé válni az egyes hatások. 50 mól-%-nál több dioxánt tartalmazó oldatokban a víz folyadékszerkezetének úgyszólván teljes felbomlásáról beszélhetünk, és fel kell tételeznünk dioxánnal, illetve dioxán-víz komplexumokkal szolvatált ionok jelenlétét ezen elegyekben.

### Összefoglalás

Víz és dioxán elegyeiben 5 és 25 C°-on mérve a LiCl, KF, KCl, és HCl oldataiban az ionok átviteli számát. Következtetések vonhatók a dioxán által az ionok szolvatációs állapotában és a folyadék szerkezetében előidéztet változásokra vonatkozóan.

A hidrodinamikai vándorlási mechanizmus szerint vezető elektrolitok átviteli számai annál nagyobb mértékben változnak dioxán hatására, minél nagyobb az ionok krisztallográfiai méretének a különbsége. Az azonos méretű ionokból álló KF átviteli számait a dioxán úgyszólván nem változtatja meg.

<sup>15</sup> Erdey-Grúz T., Kugler E. és Balthazárné Vass K.: még nem közölt eredmények.



Az átviteli számok arra mutatnak, hogy a dioxánnak legalább háromféle hatása van: csökkenti az ionok hidratációját, szolvatációt idéz elő, és megváltoztatja a víz folyadékszerkezetét, nagyobb koncentrációban fokozódó mértékben szétbontja a vízmolekulák közötti hidrogénkötéseket. 4–5 mól-% dioxánt tartalmazó oldatoknak olyan szerkezeti tulajdonságai vannak, amelyek csaknem valamennyi vizsgált átviteliszám-görbén szélső értéként, vagy a hőmérsékleti koeficiens előjelváltásaként megmutatkoznak.

A hidrogénion átviteli száma a dioxán hatására kis kezdeti növekedés után lassan csökken. 53 mól-% dioxántartalomnál a csökkenés rohamossá válik, s 60 mól-%-os oldószerlegyen  $n_{H^+} = 0,420$ . Ilyen körülmények között megszűnik a hidrogénionok prototrop vezetési mechanizmusa, ami feltételezhetően arra vezethető vissza, hogy a dioxán elroncsolja a víz folyadékszerkezetét, szétbontja a vízmolekulák közötti hidrogénkötéseket. Ez alátámasztja azt a nézetet, hogy a protonátmenet csak hidrogénkötések által összekapcsolt vízmolekulák között következhet be.

**Die Wirkung der Zusammensetzung von Dioxan-Wasser-Gemischen auf die Überführungszahlen des gelösten HCl, LiCl, KCl und KF bei 5 und 25 °C.** T. Erdey-Grúz und I. Nagy-Czakó

Aus den Meßergebnissen der Überführungszahlen der Ionen in Lösungen von LiCl, KF, KCl und HCl in Mischungen von Wasser und Dioxan bei 5 °C und 25 °C kann auf die Änderungen gefolgert werden, die durch das Dioxan in dem Solvationszustand der Ionen und in der Struktur der Flüssigkeit hervorgerufen werden.

Die Überführungszahlen von Elektrolyten, welche nach dem hydrodynamischen Wanderungs-

mechanismus leiten, werden in umso höherem Masse durch das Dioxan verändert, je höher der Unterschied zwischen den kristallographischen Abmessungen der Ionen ist. Die Überführungszahlen des aus Ionen gleicher Größe bestehenden KF werden durch das Dioxan kaum verändert.

Die Änderungen der Überführungszahlen weisen darauf hin, daß das Dioxan mindestens dreierlei Wirkungen ausübt: es verringert die Hydratation der Ionen, solvatiert die Ionen und ändert die Flüssigkeitsstruktur des Wassers; bei höheren Konzentrationen spaltet es die Wasserstoffbindungen zwischen den Wassermolekülen in steigendem Masse. Lösungen mit 4–5 Mol% Dioxangehalt besitzen Struktureigenschaften, welche in fast allen untersuchten Überführungszahl-Kurven zu Extremalwerten oder zum Vorzeichenwechsel des Temperaturkoeffizienten führen.

Die Überführungszahl des Wasserstoffions nimmt infolge des Einflusses des Dioxans (nach einer geringfügigen anfänglichen Zunahme) langsam ab. Bei 53 Mol% Dioxangehalt beginnt eine steile Abnahme und bei 60 Mol% beträgt der Wert von  $n_{H^+}$  nur 0,420. Unter diesen Umständen wird der prototrope Leitungsmechanismus der Wasserstoffionen behoben. Diese Tatsache kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, daß die Flüssigkeitsstruktur des Wassers durch das Dioxan zerstört wird, indem die Wasserstoffbindungen zwischen den Wassermolekülen gespalten werden. Dadurch wird die Auffassung unterstützt, daß die Protonenübertragung nur zwischen mit Wasserstoffbindungen verbundenen Wassermolekülen erfolgen kann.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.  
Érkezett: 1969. X. 9.

## Nukleotid bázis antimetabolit típusú lehetséges antikarcinogének elektronszerkezetének vizsgálata, I.

Monoszubsztituált pirimidinek, uracilok, timinek és citozinok

LADIK JÁNOS és BICZÓ GÉZA

A gyógyszerek molekulászerkezete és farmakológiai aktivitása közötti korrelációk felállítása régi törekvése a gyógyszerkémiának és farmakológiának. A vegyületek egyes csoportjai esetén ismeretesebb bizonyos korrelációk a kémiai szerkezet és aktivitásuk között<sup>1</sup>, de csak néhány kutató kísérelte meg, hogy korrelációkat állítson fel a farmakológiai aktivitás és az elektronszerkezet között<sup>2, 3</sup>.

A molekulászerkezet és a farmakológiai aktivitás közötti összefüggés kérdése meglehetősen bonyolult. A gyógyszermolekulának be kell lépnie a sejtbe, a sejtben belül el kell érnie azt a helyet, ahol hatását kifejti, adott molekulákhoz (vagy makromolekulákhoz) kell kötődnie a sejtben és a

receptor elektronszerkezetét specifikus úton kell befolyásolnia. Ugyanakkor más molekulákhoz csak kis mértékben szabad kötődnie, hogy ne legyen nagyon toxikus. A molekulának az a képessége, hogy áthatolhasson a sejtmembránon és diffúziós sajátosságai elsősorban térszerkezetétől függenek, de az elektronszerkezete is befolyásolja azokat.

<sup>1</sup> L. például: R. E. Bogdan: Experimental Chemotherapy. Szerk. R. J. Schnitzer és E. Hawking, Academic Press, New York-London, 1964. II. kötet, 169. o.

<sup>2</sup> B. Pullman and A. Pullman: Rev. Mod. Phys., 32. 428. 1960.

<sup>3</sup> B. Pullman: Electronic Aspects of Biochemistry. Szerk. B. Pullman, Academic Press, New York-London, 1964. 559. o.