

Zárójelentés az „Oszcilláló kémiai reakciók kinetikája és mechanizmusa” kutatási program (OTKA F034976) során elért eredményekről

A kutatási program célja ismert és újonnan előállított oszcilláló kémia reakciók mechanizmusának felderítése, a dinamikai viselkedés kémiai hátterének megértése volt. Olyan reakciókat vizsgáltunk, amelyek alkalmasak kémiai hullámok, illetve mintázatok előállítására is, hiszen napjainkban a nemlineáris dinamikai kutatások egyik legaktívabb területe a térbeli jelenségek vizsgálata. A kutatási program eredményeként eddig három publikáció jelent meg, egy elbírálás alatt áll és egy további előkészületben van. Eredményeinket nemzetközi konferenciákon (Gordon konferenciák, Faraday Discussion. . .) is bemutattuk.

Az 1,4-ciklohexándion — bromát oszcilláló kémiai rendszer vizsgálata

Az 1,4-ciklohexándion – bromát reakciót előnyös tulajdonságainak köszönhetően (hosszantartó oszcilláció zárt rendszerben, amelyet nem kísér csapadék vagy gázfejlődés) egyre többet használják kémiai hullámokkal kapcsolatos kísérletekben. A program egyik fő eredményeként tisztáztuk a leggyakrabban alkalmazott katalizátorok (ferroin, Mn(II), Ce(IV), $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$) szerepét ebben a reakcióban. Megmutattuk, hogy a katalizátor koncentráció függvényében „katalizált” és „nemkatalizált” oszcilláció, órareakció illetve gerjeszthetőség alakul ki. Ezeket a jelenségeket a reakció során termelődő 1,4-hidrokinon és a hozzáadott katalizátor egymással ellentétes hatásával magyaráztuk.

Az 1,4-ciklohexándion — bromát – ferroin oszcilláló reakció vizsgálata

A munka során a nemkatalizált 1,4-ciklohexándion – bromát oszcilláló kémiai rendszer korábban általunk kidolgozott mechanizmusából indultunk ki. Ennek legfontosabb eleme, hogy az 1,4-ciklohexándion brómozódása, illetve oxidációja során 1,4-hidrokinon illetve 1,4-benzokinon keletkezik. Az 1,4-hidrokinonnal kapcsolatban megmutattuk, hogy ez autokatalitikusan reagál a bromátionokkal. A ferroin hozzáadása (20 °C-on és 1 mol/dm³-es kénsav koncentrációnál) az oszcillációk periódusidejének csökkenését okozza. Egy kritikus ferroin koncentráció felett megszűnik az oszcilláció és órareakció szerű viselkedés tapasztalható.

A mechanizmus kidolgozásának első lépéseként megmértük illetve megbecsültük a legfontosabb részlépések, az 1,4-ciklohexándion – ferriin, a brómciklohexándion – ferriin és az 1,4-hidrokinon – ferriin reakciók sebességi együtthatóját. Megállapítottuk, hogy az 1,4-ciklohexándion – ferriin reakció során, hasonlóan a bromátos oxidációhoz, 1,4-hidrokinon keletkezik. Az 1,4-hidrokinont a ferriin képes tovább oxidálni 1,4-benzokinonná. A bromátoszillátorok egyik kulcslépése az inhibitor, a bromidionok termelődése. Ennek sebessége és sztöichiometriája döntően befolyásolja dinamikai viselkedést. Megmutattuk, hogy ebben a rendszerben a bromidionok egyik fontos forrása a brómciklohexándion – ferriin reakció.

Az előbb említett reakciókkal, illetve az autokatalitikus feroin – bromát reakció legfontosabb lépéseivel bővítve az alaprendszer mechanizmusát, kielégítően tudtuk szimulálni a kísérletekben megfigyelt viselkedésformákat. A részletes mechanizmus 22 reakciót és 15 komponenst tartalmaz. Eredményeinket a Physical Chemistry Chemical Physics folyóiratban publikáltuk (Szalai, I., K. Kurin-Csörgei, M. Orbán *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 8, 1271.).

Az 1,4-ciklohexándion — bromát – katalizátor rendszerek dinamikája

Az 1,4-ciklohexándion — bromát oszcilláló kémiai rendszer vizsgálatát folytatva tanulmányoztuk a Ce(IV), Mn(II) és a $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ katalizátorok hatását. Megállapítottuk, hogy három tipikus viselkedésforma különböztethető meg a zárt reaktorbeli kísérletek során. Egy, a katalizátorra jellemző kritikus koncentráció alatt „nemkatalizált” oszcillációk alakulnak ki, azaz a hozzáadott katalizátor nem befolyásolja számottevően a rendszer működését. A kritikus koncentráció felett, a savkoncentrációtól függően „katalizált” oszcilláció vagy órareakció viselkedés alakul ki. Kísérletesen is megmutattuk, hogy az utóbbi esetben a reakció gerjeszthetőséget is mutat.

Megmértük, illetve megbecsültük az 1,4-ciklohexándion, a brómciklohexándion, illetve az 1,4-hidrokinon és a katalizátor oxidált formája közötti reakciók sebességi együtthatóit. A kinetikai mérésekre alapozva részletes modellt írtunk fel, amely jól visszaadja a kísérletekben megfigyelt viselkedésformákat (nemkatalizált és katalizált oszcilláció, órareakció, gerjeszthetőség). A kísérletekben, illetve a szimulációkban kapott fázisdiagrammok jó egyezést mutatnak. A gerjeszthetőség szimulációja során monoton és nem-monoton relaxációt is tapasztaltunk, ami magyarázatot adhat az ebben a rendszerben megfigyelt, anomális diszperzióra és az ehhez kapcsolódó hullámjelenségekre (“shock structures”, “packet waves”).

Felírtunk egy redukált modellt is, amely 5 változót tartalmaz. Ez a vázmodell alkalmas a rendszer dinamikájának kvalitatív vizsgálatára és megértésére. Megmutattuk, hogy a bromidionok és a hidrokinon termelődés aránya szabja meg a rendszer viselkedését. A hozzáadott katalizátor hatása is elsősorban ennek az aránynak az eltolásában jelentkezik. A katalizátorok közti különbség egyértelműen visszavezethető a brómciklohexándion és a katalizátor oxidált formája közötti reakciók sebességi állandóiban mérhető különbségre.

Az elért eredményeket a Journal of Physical Chemistry A folyóiratban közöltük (Szalai, I.; Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I. R.; Orbán, M. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 10074.).

A klórdioxid – jód – jodid – malonsav rendszer dinamikájának vizsgálata

A bordeauxi Paul Pascal kutatóintézet, Patrick De Kepper által vezetett csoportjával együttműködésben elkezdtünk, egy az eredeti tervben még nem szereplő

kutatási témán is dolgozni. A cél egy olyan kísérleti módszer kidolgozása, amelynek segítségével szisztematikusan előállíthatók mintázatok bistabil, illetve oszcilláló rendszerekben. A módszert a klórdioxid – jód – jodid – malonsav rendszeren teszteltük, ahol stabil frontpárok és tranzienst labirintus mintázatok kialakulását figyeltük meg.

Azért választottuk ezt a reakciót, mivel bistabilitást mutat, illetve Turing-mintázatok is létrehozhatók vele. Így lehetőség nyílt a Turing-instabilitás és a térbeli bistabilitás esetleges kölcsönhatásának a vizsgálatára is. Megállapítottuk, hogy ebben a rendszerben ez a két jelenség lényegesen eltérő paramétereknél jelenik meg, közöttük nincs átfedés.

Az általunk javasolt tervező módszer lényege röviden az, hogy első lépésként nyitott gélreaktorokat alkalmazva megkeressük a térbeli bistabilitás paraméter tartományát. Ebben a tartományban alkalmas perturbációval kémiai frontokat hozunk létre, és tanulmányozzuk ezek dinamikai viselkedését, elsősorban a frontok mozgásának irányát és sebességét egy alkalmas kontrollparaméter függvényében. Ezután valamilyen nagy molekulatömegű komplexképző hozzáadásával szelektíven lelassítjuk az aktivátor effektív diffúzióját, így elérhető, hogy stabil frontpárok illetve stacionárius mintázatok alakuljanak ki.

Eredményeinkről előadás formájában számoltunk be a 2004. évi Gordon konferencián, illetve egy publikáció jelent meg a *Journal of Physical Chemistry A* folyóiratban (Szalai, I.; De Kepper, P. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 5315.).

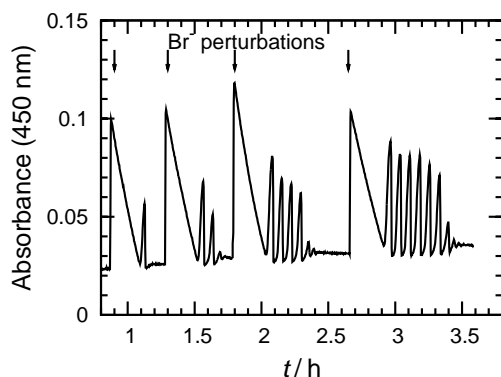
A bromát – hipofoszfát – acetón – kettős katalizátor rendszer mechanizmusának felderítése

Csoportunk munkájának egyik fontos célja, olyan rendszerek keresése amelyek alkalmasak térbeli jelenségek, kémiai hullámok illetve mintázatok előállítására. A bromát – hipofoszfát – acetón – kettős katalizátor rendszer ideálisnak mondható ebből a szempontból, mivel zárt rendszerben is hosszantartó oszcillációk alakulnak ki benne, és a reakció során nem keletkeznek zavaró melléktermékek (csapadék, illetve gázbuborékok). A kutatóprogram egyik fő feladata, ennek a reakciónak a vizsgálata volt. A munka a tervezettnél lényegesen több időt vett igénybe. Az oszcillációk kémiai hátterének felderítéséhez megmértük számos részreakció sebességi állandóját, illetve megvizsgáltuk a fontosabb alrendszerek viselkedését. Az itt elért eredményeket bemutató publikáció 2006. januárjában lett elküldve a *Journal of Physical Chemistry* folyóirathoz.

A bromát – hipofoszfát reakció tipikus órareakció, amelyben a bróm autokatalitikusan keletkezik. Mangán(II) katalizátor hozzáadásával lehetőség nyílik egy másik autokatalitikus folyamat beindulására, ez a bromát – brómossav reakció. Amennyiben fizikai (inert gázárammal) vagy kémiai (pl. acetón hozzáadásával) úton eltávolítjuk a brómot a rendszerből, koncentráció oszcilláció alakul ki. A

korábbi tapasztalatok szerint azonban ebben az összetételben csak néhány (5-10) oszcillációra képes a rendszer. Ismert, hogy a bromát – hipofoszfít – Mn(II) – acetone oszcilláló reakció rendkívül keverés érzékeny. Ezt elsősorban az illékony köztitermékek, a bróm illetve a brómaceton eltávozásával magyarázható. Megfigyeléseink szerint, a bromátoszillátorok jellemző viselkedésével szemben, ebben a rendszerben a keverés fordulatszámának növelésével növekvő számú oszcilláció alakul ki. Nagyon intenzív keverés esetén pedig órákon át tartó nagyszámú oszcilláció jön létre. A keverés intenzitásának növelése tehát hasonló hatást vált ki, mint a hozzáadott második katalizátor.

A bromát – hipofoszfít – Mn(II) – acetone rendszerhez adott második katalizátor, normál keverés mellett is, hosszan tartó oszcillációs viselkedést idéz elő. A legalkalmasabb erre a célra a $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Megállapítottuk, hogy a két katalizátor együttes jelenléte elengedhetetlen, önmagában a $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ alkalmazása nem elég. A második katalizátor szerepének tisztázására vizsgáltuk a bromát – acetone – $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ reakciót. Amennyiben a brómaceton – $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ kellő sebességgel képes bromidiont termelni, periodikus viselkedés kialakulása várható, a klasszikus Belouszov-Zsabotyinszkij reakció analógiájára. A 20 °C-on végzett kísérleteinkben azonban nem tapasztaltunk oszcillációs viselkedést. A rendszert bromidionok hozzáadásával perturbálva, azaz az acetone egy részét brómacetonná alakítva, egy kritikus koncentráció felett hosszantartó csillapított oszcillációk kialakulása figyelhető meg. Az ábrán egy spektrofotometriás mérés látható (450 nm-en a bróm, a $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ és a $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ elnyelésével kell számolni), amelynek során többszöri bromid perturbációval sikerül oszcillációkat létrehozni a bromát – acetone – $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ rendszerben.



1. ábra. Bromidion perturbáció hatására kialakuló oszcilláció a bromát – acetone – $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ rendszerben.

Vizsgáltuk hasonló körülmények között a bromát – brómaceton – Mn(II) reakciót is, de ebben az esetben nem alakult ki hosszantartó oszcilláció. Ez az ered-

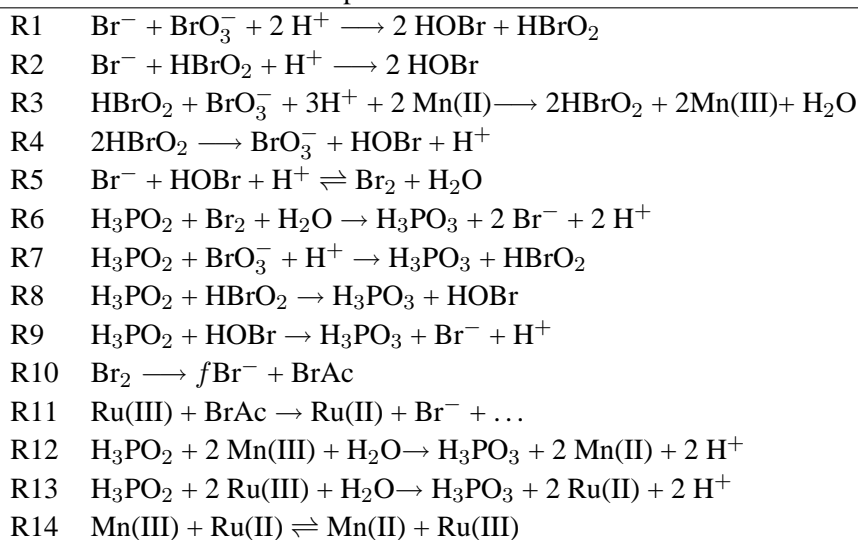
mény azt is jelzi közvetve, hogy a brómaceton – $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ reakció gyorsabb, mint a brómaceton – Mn(III) reakció.

Az így összeállt kvalitatív kép tehát a következő: a bromát – hipofoszfít – Mn(II) – acetone, amennyiben nem alkalmazunk extrém intenzív keverést, csak néhány oszcillációt mutat, és melléktermékként brómacetont termel. A feleslegben lévő bromát $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ jelenlétében viszont nagyszámú oszcillációra képes, amint a brómaceton koncentrációja meghalad egy kritikus értéket. A két oszcilláló rendszert a brómaceton, mint közös komponens kapcsolja össze. Egy, a kísérletekkel összhangban álló mechanizmus kidolgozásához a következő részlépések kinetikáját tanulmányoztuk:

- Ce(IV); Mn(III); $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$; ferriin – H_2PO_2^-
- Ce(IV); Mn(III); $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$; ferriin – Br^-
- Ce(III); $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$; ferroin – Mn(III)

Mindezeket figyelembe véve a következő mechanizmust írtuk fel:

1. táblázat. A bromát – hipofoszfít – acetone – kettős katalizátor rendszer modellje.

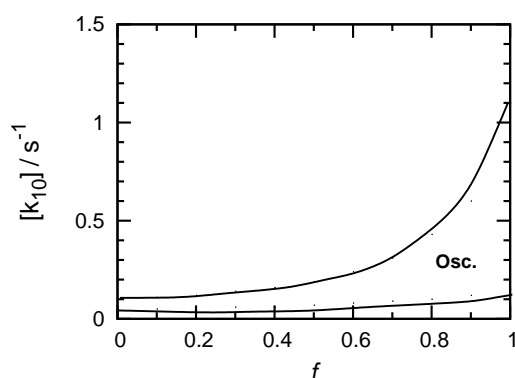


A modell kidolgozásánál a következő szempontokat vettük figyelembe:

1. a modelltől elvárjuk, hogy reprodukálja a kísérletekben megfigyelt dinamikai jelenségeket,
2. írja le a fizikai (heterogén), illetve a kémiai (homogén) brómeltávolítást,
3. ne tartalmazzon túl sok kísérletileg nehezen mérhető paramétert.

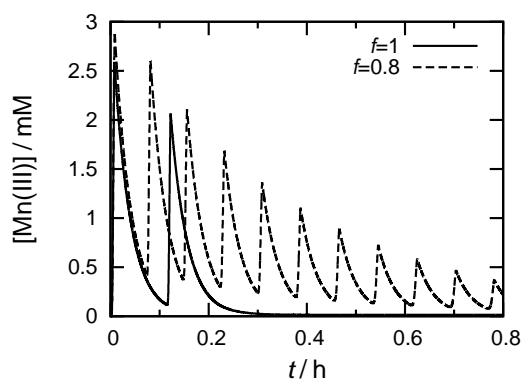
Az f paraméter a fizikai és a kémiai brómetávoltítás sebességének arányát adja meg. Amennyiben tisztán fizikai eltávolítás van (pl. inert gázáram), $f = 0$, mivel nem termelődik bromidion a folyamat során. Tisztán kémiai eltávolítás esetén $f = 1$. Az acetonos kísérletekben ez a két eltávolítási mód egyszerre van jelen ($0 \leq f \leq 1$), hiszen az oldat felszínén mindig eltávozik valamennyi bróm.

A következő fázisdiagrammon megmutattuk, hogy a fizikai eltávolítástól a kémiai felé haladva szélesedik az oszcilláció paramétertartománya, amint ezt a kísérletekben is tapasztaltuk.



2. ábra. A bromát – hipofoszfít – aceton – kettős katalizátor rendszer modelljének fázisdiagrammja.

A keverés intenzitásának növelése eltolja a fizikai és a kémiai brómetávoltítás arányát, azaz csökkenti f értékét. A kísérletekhez hasonlóan a szimulációkban is azt tapasztaltuk, hogy ilyenkor megnő az oszcillációk száma.



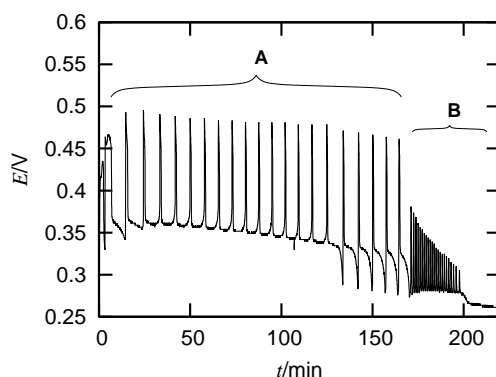
3. ábra. Numerikusan számolt oszcillációk különböző f paramétereknél.

Összefoglalva, sikerült egy olyan modellt létrehozni, amely képes megmagyarázni a keverésfüggést, az acetont illetve a katalizátorok szerepét, és jól adja vissza a rendszer dinamikai viselkedését.

A Briggs-Rauscher reakció egy új változat: a hidrogén-peroxid – jodát – Mn(II) – 1,4-ciklohexándion reakció

Az oszcilláló reakciók demonstrálására az egyik leggyakrabban használt reakció a Briggs-Rauscher reakció (jodát – hidrogén-peroxid – Mn(II) – malonsav), mivel az oszcillációkat látványos periodikus színváltozás kíséri. Ennek a reakciónak egy új változatát állítottuk elő, amelyben lecseréltük a malonsavat 1,4-ciklohexándionra. Az elért eredményeinket bemutató publikáció előkészületben van.

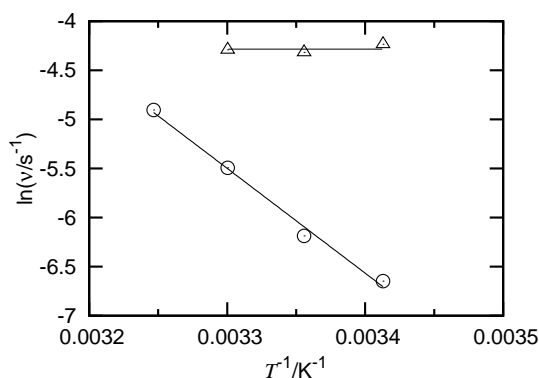
A jodát – hidrogén-peroxid – Mn(II) – 1,4-cyclohexándion rendszerben, a kiindulási koncentrációk széles tartományában alakul ki oszcilláció. Jellemzően egy 10-20 perces bevezető szakaszt követően 2-4 órán tartó periodikus viselkedés figyelhető meg. A reakció során a redoxi potenciál, a jodidion-szelektív elektród potenciálja, illetve a az abszorbancia (például a jód elnyelésnek megfelelő hullámhosszon) is periodikus módon változik. Azt tapasztaltuk, hogy az oszcilláció két egymástól lényegesen eltérő frekvenciájú szakaszra bontható, amelyek között éles váltás tapasztalható.



4. ábra. Redoxi potenciál oszcilláció a jodát – hidrogén-peroxid – Mn(II) – 1,4-ciklohexándion rendszerben. Kezdeti koncentrációk: $[KIO_3]=0,083 \text{ mol/dm}^3$, $[MnSO_4]=0,00815 \text{ mol/dm}^3$, $[H_2SO_4]=0,053 \text{ mol/dm}^3$, $[CHD]=0,09 \text{ mol/dm}^3$, $[H_2O_2]=0,5 \text{ mol/dm}^3$.

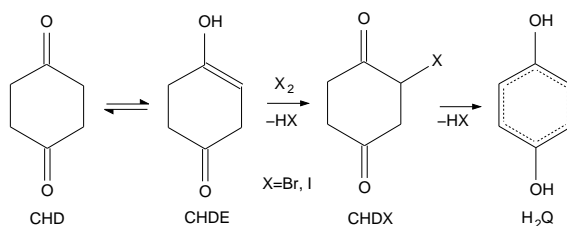
Megvizsgáltuk a reakció viselkedését a 20-40 °C-os hőmérséklet tartományban. A nagyobb periódusidejű szakasz esetében a mérhető látszólagos aktiválási

energia 89 ± 5 kJ/mol, ami nagyobb mint a hasonló körülmények között a malon-savas reakcióban mérhető (68 ± 2 kJ/mol). Meglepő módon a második, nagyobb frekvenciájú szakaszban a frekvencia, a mérési hibán belül, nem változott a hőmérséklet növelésével. A hőmérséklet kompenzáció ismert jelenség a biológiai rendszerekben, és az utóbbi időben a oszcilláló reakciók között is találtak már erre példát. Rábai és munkatársai a hidrogén-peroxid – jodát rendszerben, a Briggs – Rauscher reakció egyik alrendszerében, is megfigyelték ez a jelenséget (K. Kovács, L. L. Hussami, G. Rábai *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 10302.).



5. ábra. A kísérleti adatokból számolt látszólagos aktiválási energia a két különböző oszcillációs szakaszában, (⊙) az előző ábra „A” szakasza, illetve (△) „B” szakasza.

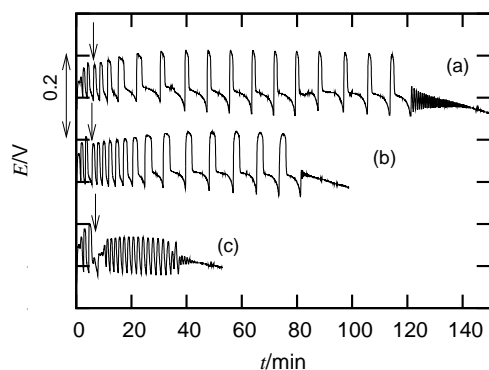
Vizsgáltuk az egyik fontos részreakció, a jód – 1,4-ciklohexándion reakció kinetikáját. A reakció sebességmeghatározó lépése az 1,4-ciklohexándion savkatalizálta enolizációja. Megállapítottuk, hogy a jódciklohexándion sem stabil, bomlásának terméke 1,4-hidrokinon. Korábban, az 1,4-ciklohexándion bromozódását vizsgálva ezekkel teljesen egybevágó eredményeket kaptunk.



6. ábra. Az 1,4-ciklohexándion halogéneződése.

Az 1,4-hidrokinon és az ennek oxidációjával keletkező 1,4-benzokinon inhibeálja az oszcillációkat a „klasszikus” Briggs – Rauscher reakcióban (R. Cervellati, K. Höner, S. D. Furrow, F. Mazzanti, S. Costa *Helv. Chim. Acta* **87** (2004)

133.). Ezek a vegyületek az általunk vizsgált reakcióban folyamatosan termelődnek. Megvizsgáltuk, hogy milyen hatással vannak, ha hozzá is adagoljuk ezeket az anyagokat a reagáló rendszerhez.



7. ábra. Az 1,4-benzokinin hatása a jodát – hidrogén-peroxid – Mn(II) – 1,4-cyclohexándion rendszerben. A nyilak az 1,4-benzokinin hozzáadagolásának időpontját jelzik. Az a, b és c görbék esetén egyre növekvő mennyiségű 1,4-benzokinit juttattunk a rendszerbe.

Azt tapasztaltuk, hogy lerövidül az oszcillációs szakasz hossza, majd egy kritikus érték felett már nem alakul ki periodikus viselkedés. Az 1,4-benzokinin esetében a frekvencia növekedése is megfigyelhető volt.

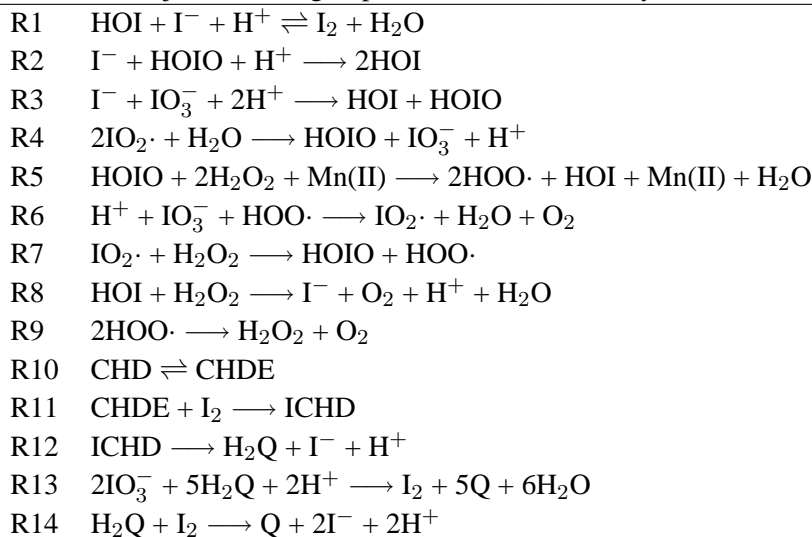
A szimulációkhoz, első lépésként, Furrow és munkatársai modelljét (*S. D. Furrow, R. Cervellati, G. Amadori J. Phys. Chem.* **106** (2002) 5841.) kiegészítettük a saját kinetikai méréseink eredményeivel.

Ebben a modellben fontos szerepe van a peroxid gyököknek. Kimaradt viszont a modellből Furrow és munkatársai azon feltételezése, miszerint a peroxid gyökök mind az 1,4-hidrokinonnal, mind az 1,4-benzokinnal képesek reagálni. Ezeknek a reakcióknak a beépítése nem javította a modell kvalitatív viselkedését, és jelenleg nincsenek kísérleti kinetikai adatok hozzájuk.

A modell a kísérletekben tapasztalt két oszcillációs szakasz közül, a nagyobb periódusidejű oszcillációkat jól leírja. A másik nagyobb frekvenciájú szakasz modellezéséhez további kinetikai adatok szükségesek, véleményünk szerint elsősorban az 1,4-hidrokinon és az 1,4-benzokinin reakcióival kapcsolatban. Jól ismert például, hogy savas közegben az 1,4-benzokinin képes a jodidionokat jóddá oxidálni, azaz az (R14) reakció megfordítható.

Az 1,4-ciklohexándiont tartalmazó Briggs – Rauscher reakció egyik előnyös tulajdonsága, a zárt rendszerben kialakuló hosszantartó oszcillációs viselkedés. Érdekes lenne, ha sikerülne kémiai hullámokat is előállítani ebben a reakcióban.

2. táblázat. A jodát – hidrogén-peroxid – Mn(II) – 1,4-cyclohexándion rendszer modellje.



Sajnálatos módon keményítő, vagy polivinil-alkohol hozzáadásával sem sikerült szín-oszcillációt létrehozni az eddig vizsgált körülmények között. Ez azzal magyarázható, hogy nem termelődik elegendő jód egy periódus alatt, amit spektrofotometriás méréseink is alátámasztottak. A feladat, tehát olyan összetétel keresése, amely megfelel ennek a követelménynek. További érdekessége ennek a rendszernek, hogy két különböző frekvenciájú oszcillációs szakasz jelenik meg benne, ami azt jelzi, hogy az 1,4-ciklohexándionból származó termékek is fontos szerepet játszanak a dinamikai viselkedésben.