

Hőmérséklet-kompenzáció kémiai oszcillátorokban

(OTKA pályázat zárójelentése)

A kutatást a pályázatban felvázolt tervek szerint végeztük. Egyetlen lényeges eltérés az eredetileg megfogalmazott tervektől az enantioszelektív autokatalízis modelljének oszcillációs modellé alakítása, és az enantiomer fölösleg oszcillációs mechanizmus szerinti kialakulásának modellezése jelenti. Bár ez utóbbi kutatási témát konkrétan nem foglalmaztuk meg a pályázat benyújtásakor, de új oszcillációs reakciórendszerek összeállítása szerepelt a tervekben, ami keretébe tartozónak tekintjük az enantioszelektív oszcillációs modellt. Ezért csatoljuk ezt az eredményt is a pályázathoz.

A pályázati terv elkészítésekor is rámutattunk arra, hogy a hőmérséklet változása nagyon sokrétűen hat a biológiai ritmusok és az időben periodikus kémiai reakciók jellemzőire. Többek között megváltoztatja a különböző paramétersíkokban megadható oszcillációs tartomány helyét, a görbék alakját, az esetleg kialakuló preoszcillációs szakasz hosszát, az amplitúdó nagyságát és a periódusidőt is. Átmeneteket indukál különböző stacionárius, oszcillációs, kaotikus állapotok között bistabil rendszerekben. Ezek a hatások rendszerint könnyen, pontosan, egyszerű kísérletekkel mérhetők, hiszen a hőmérséklet jól kontrollálható paraméter. Ugyanakkor fontos, bár kétségtelenül nem egyszerűen és nem mindig értelmezhető kiegészítő eredmények nyerhetők a komplex rendszerek dinamikájának megismerésére, a reakciómechanizmusok feltárására irányuló törekvésekhez is. A pályázat ideje alatt eltelt évek is igazolták, hogy a hőmérséklet hatásának tanulmányozása komplex rendszerek dinamikai viselkedésében egyre nagyobb jelentőségre tesz szert, hiszen minden kísérletileg hozzáférhető információra szükség lehet egy bonyolult dinamika megértéséhez. A téma irodalma az elmúlt öt év alatt tovább növekedett, kiteljesedett. Remélhetőleg az elvégzett munkánk is hozzájárul a tudományterület fejlődéséhez.

Ennek jegyében terveztük meg és végeztük el azt a munkát, amelynek során kiemelt figyelmet fordítottunk a periódusidő és a hőmérséklet kapcsolatára. Az általános tapasztalat szerint a hőmérséklet emelkedése csökkenti a ciklikus folyamatok periódusidejét^{1,2}, azonban egyre nagyobb számban válnak ismertté olyan főleg biológiai oszcillátorok, amelyek többé-kevésbé állandóan tudják tartani a periódusidejüket, bizonyos korlátok között változó környezeti hőmérséklet mellett is^{3,4}. Ezt a képességet nevezzük hőmérséklet-kompenzációnak, amelyre esetenként szükség van adott életfunkciók stabil fenntartásához, a „biológiai órák” pontos, környezeti hatásoktól mentes működtetéséhez. A legkülönbözőbb időskálán működő biológiai ritmusok körében kimutatták már szórványosan a hőmérséklet-kompenzációt, bár kétségtelen, hogy a megfigyelések szerint a cirkadiális (körülbelül egy napos ciklusokat mutató) rendszerek körében fordul elő gyakran. Nem meglepő módon sok esetben hatásos hőmérséklet-kompenzációt mutatnak azok a biológiai rendszerek, élőlények, amelyek szélsőséges hőmérsékleti viszonyok közepette fejlődtek ki és léteznek, míg abban a környezetben, amelyben kicsi a hőmérséklet változékonysága (trópusi övezetek), ritkán mutatkozik meg ez a képesség, hiszen nincsen rá szükség a túléléshez. Tehát ebben a vonatkozásban is megfigyelhető a környezethez való alkalmazkodás, az adott

külső körülmények közepette életképes szervezetek kiválasztódása és túlélése. Izgalmas kérdés, hogy vajon milyen kontrolmechanizmus útján jöhet létre a hőmérséklettől független periódusú ritmus? Erre a kérdésre több választ is megkíséreltek már adni^{5,6}, de egyik sem tekinthető minden szempontból megnyugtatónak. Nagy a valószínűsége annak, hogy nem egy általános érvényű, univerzális mechanizmus áll a jelenség mögött, hanem számos eltérő mód van rá, hogy egy adott periodikus rendszer hőmérséklet-kompenzációt alakítson ki.

A kémiai oszcillátorok feltehetően egyszerűbbek, és mindenképpen könnyebben tanulmányozhatóak, mint a hasonló dinamikai viselkedést mutató biológiai rendszerek. Ennek következtében talán könnyebben megérthetőek, így célszerűnek látszott megvizsgálni, hogy kimutatható-e ebben a körben hasonló hőmérsékleti hatás. Említést érdemel, hogy a legutóbbi időig nem találtak olyan tisztán kémiai rendszert, amelyben hőmérséklettől független periódusokat lehetett volna kísérletileg megfigyelni, bár célzott kutatásokat végeztek erre vonatkozóan. Különösen a Belousov-Zhabotinsky reakciót vizsgálták széles körben ebből a szempontból is.^{1,2} A kísérletek eredményei kivétel nélkül azt mutatták, hogy a periódusidő csökken a hőmérséklet növekedésével, rendszerint Arrhenius-szerű összefüggés állapítható meg a periódusidő reciprokának (frekvencia) logaritmusáé és a Kelvin fokokban kifejezett hőmérséklet reciprokáé között. Ebből kiszámították az oszcilláció látszólagos „aktiválási energiáját”, amiből értékes mechanisztikus következtetéseket is levontak¹. Ugyanakkor az elméleti oszcillációs modellekben fellelhetők azok a mechanisztikus feltételek, amelyek elvileg lehetővé teszik a hőmérséklet-kompenzációt⁷. A periodikus viselkedésű rendszereket alkotó elemi lépések, illetve a több lépéses komponens folyamatok is kivétel nélkül gyorsulnak a hőmérséklet növekedésével. Nincsen olyan komponens reakció, amely lassulna. Hogyan lehetséges mégis, hogy miközben minden folyamat gyorsul a rendszerben, de a periódusidő ennek ellenére állandó marad? Kézenfekvő, hogy állandó periódusidő csak úgy érhető el, ha a komponens folyamatok egyik csoportjának gyorsulása csökkenti a ritmus periódusidejét, míg a másik csoportba tartozó komponens folyamatok gyorsulása növeli azt. A két ellentétes hatás optimális esetben elvileg éppen kiegyensúlyozhatja egymást, ami elvezethet a hőmérséklettől független periódusok kialakulásához. Fontos kérdésnek tűnik, hogy milyen körülmények között állnak össze ezek a feltételek? Létrejön-e egyáltalán a szükséges és elégséges mechanisztikus és parametrikus feltételek összessége a valóságos kémiai rendszerekben, vagy csak elméleti lehetőségként kell számolni a hőmérséklet-kompenzációval a kémiában? Van-e közös mechanisztikus vonás a biológiai ritmusok és a kémiai oszcillátorok hőmérséklet-kompenzációjában, vagy egymástól teljesen eltérő módon valósulnak meg ezek? A felsorolt kérdések megválaszolásához igyekeztünk közelebb kerülni a pályázatban elvégzett munkával.

Részletes eredmények

1. Hőmérséklet-kompenzáció a Bray reakcióban.

A Bray reakció (a hidrogén-peroxid iodátion által katalizált oszcillációs bomlása) kísérleti tanulmányozása során azt figyeltük meg, hogy az általános tapasztalatnak megfelelően általában csökken a periódus hossza

növekvő hőmérséklettel. A szobahőmérsékleten mintegy négy napos periódusidő 60 °C néhány percesre csökken. Azonban esetenként éppen ellentétes változás figyelhető meg: a periódusidő növekszik növekvő hőmérséklettel. Ebben a kettős irányú változásban a hőmérséklet-kompenzáció lehetősége adott, és kísérletileg ki is mutatható, ha megfelelően választjuk meg a kísérleti körülményeket. Amennyiben a kádreaktorban lejátszódó oszcillációs reakcióban a kezdeti koncentrációkat rendre $[H_2O_2]_0=0,1953$ M, $[KIO_3]_0=0,050$ M, $[HClO_4]_0=0,055$ M értékre állítjuk, akkor a mért periódusidők és a hozzájuk tartozó hőmérsékletek rendre a következők: 9,63 perc - 50,2 °C; 13,52 perc - 55,8 °C; 12,47 perc - 61,0 °C; 10,29 perc - 65,2 °C; 12,2 perc - 70,2 °C.

Az adatokból látható, hogy a periódusidő a vizsgált 15 °C-os hőmérséklet-tartományban alig változik többet a periódusidő meghatározásának, illetve reprodukálhatóságának kísérleti hibájánál. A hőmérséklet-kompenzáció kimutatható áramlásos reaktorban is, amikor a reaktánsokat folyamatosan bevezetjük a kevert tankreaktorba, a reakcióelegy fölöslegét pedig elvezetjük. A $k_0=4,70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ áramlási sebesség mellett és $[H_2O_2]_0=0,1953$ M, $[KIO_3]_0=0,0750$ M, $[HClO_4]_0=0,075$ M bemenő reaktánskoncentrációk esetén a mért periódusidők és a hozzájuk tartozó hőmérsékletek rendre a következők: 72 sec – 61,8 °C; 88 sec – 65,2 °C; 95 sec – 69,6 °C; 105 sec – 75,0 °C; 102 sec – 80,0 °C; 100 sec – 83,4 °C. Eredményeinkből következik, hogy a hőmérséklet-kompenzáció magasabb hőmérsékleteken, 60 °C fölött várható.

A kísérleti eredmények mellett szimulációs számításokat is végeztünk. Az alkalmazott modell a reakcióról írt közleményünkben megtalálható (**J. Phys. Chem. A 109, 10302, (2005)**). A számítások azt mutatják, hogy a Bray oszcillátorra javasolt modellek tartalmaznak olyan komponens reakciókat, amelyek sebességének növelése csökkenti a periódusidőt, másrészt pedig vannak olyan komponens folyamatok, amelyek sebességének növelése növeli a periódusok hosszát. A két ellentétes hatás vezet a hőmérséklet-kompenzációhoz, ami a szimulációval valóban számítható is.

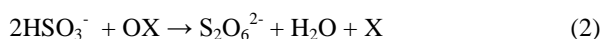
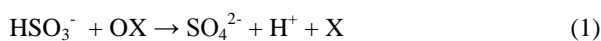
A bemutatott eredményt fontosnak tartjuk, hiszen ebben a klasszikus oszcillációs reakcióban kialakuló hőmérséklet-kompenzáció igazolja azt az elméleti megfontolást, hogy a kémiai oszcillátorokban is kialakulhat hőmérséklet-kompenzáció, kedvező kezdeti koncentrációk mellett. Mivel az oszcilláció zárt reaktorban is hosszú ideig fenntartható, ezért a hőmérséklet-kompenzációt nem csak áramlásos reaktorban, hanem zárt rendszerben is ki lehetett mutatni.

2. A bromátion és a szulfítion közötti oszcillációs reakció vizsgálata. Egy új lehetőség pH-oszcillátorok tervezésére

Kutattuk a hőmérséklet-kompenzáció lehetőségét a pH-oszcillátorok körében is. Megvizsgáltuk a bromát - szulfít - permanganát rendszerben áramlásos reaktorban jelentkező oszcilláció periódusidejének hőmérsékletfüggését különböző betáplálási koncentrációk és áramlási sebességek mellett. Az oszcilláció jellemzően 35-65 °C tartományban figyelhető meg ebben a rendszerben, ami meglepően széles tartomány, hiszen más esetekben ennél kisebb az oszcilláció kialakulására kedvező hőmérséklet-tartomány. Hőmérséklet-kompenzáció azonban nem észlelhető ebben a reakcióban, a Q_{10} kísérletileg meghatározott

értéke 1,8-3,1 közé esik. Vagyis a periódusidő 10 °C hőmérsékletnövekedés hatására 1,8-3,1-szeresére növekszik, ami a kémiai reakciókra tipikusan jellemző érték.

Ennek a reakciónak a kapcsán kidolgoztunk egy új elvet, aminek az alapján új típusú, szulfit alapú pH-oszcillátorok tervezése lehetséges. Az elv azon alapszik, hogy a szulfition kétféle sztöchiometria szerint oxidálható egyrészt szulfátionná, másrészt ditionátonná. A két eltérő sztöchiometriához nem csak két különböző oxidáló szerrel lehet eljutni, hanem az oxidálószer lehet egy és ugyanaz mindkét folyamatban, ami az oszcilláló rendszert összetétel szempontjából teszi egyszerűvé.



Az (1) szerinti reakció rendszerint autokatalitikus és hidrogéniont termel, ami az oszcillációhoz szükséges pozitív visszacsatolásra szolgálhat. A (2) viszont a hidrogénion-koncentráció csökkenésére vezet, így az oszcilláció másik szükséges feltételét, a negatív visszacsatolást adhatja. Esetenként teljesül az a feltétel, hogy a két komponens folyamat az oszcillációhoz kívánatos arányú sebességgel játszódjon le.

Kísérletileg kimutattuk, hogy a bromátion mindkét sztöchiometria szerint oxidálja a szulfitiont, bár a (2) folyamat súlya 1-2 % között van a teljes szulfitionra vetítve. Ez a csekélynek tűnő részarány is elegendő azonban ahhoz, hogy áramlásos reaktorban pH-oszcilláció jöjjön létre, ha a betáplált hidrogénion koncentrációja nem haladja meg a teljes szulfition-koncentráció 1-2 %-át. A megfigyelt dinamikai viselkedést egyszerű modellel tudtuk szimulálni. A reakció részletes leírása a megjelent közleményünkben található (**J. Phys. Chem. A** **109**, **5398**, (2005)). Kiterjedt vizsgálatokat végeztünk a hőmérséklet hatásának tanulmányozására is, de a keresett hőmérséklet-kompensációt nem észleltük a tanulmányozott körülmények között.

3. Hőmérséklet-változás indukálta út a káoszhoz

A szulfition és a tioszulfátion párhuzamos oxidációja hidrogén-peroxiddal áramlásos reaktorban nagy amplitúdójú pH-oszcillációt mutat, ami annak a következménye, hogy a hidrogénszulfition hidrogénion termelése közben autokatalitikusan oxidálódik szulfátionná, míg a tioszulfátion egy része tetratióntá oxidálódva hidrogéniont fogyaszt. Erről a reakciórendszerrel kiderült, hogy hőmérséklet-kompensációra képes adott körülmények között. A hőmérséklet-kompensáció egy korábban javasolt modell alapján értelmezhető. Más körülmények között viszont a dinamikai viselkedés jellege nagyon látványosan változik a hőmérséklet-változásával. Kísérleteink szerint a 21,0 °C-on megfigyelhető nagy amplitúdójú, egyszerű periódusos oszcillációból periódus-kettőződéseken át kaotikus állapotba jut a rendszer, ha a hőmérsékletet kis lépésekben 19,0 °C-ra csökkentjük. Fordított átmenet is megfigyelhető a káoszból a kisebb periódusidőt mutató egyszerű periódusos oszcilláció felé, ha tovább csökkentjük a hőmérsékletet kis lépésekben 15,0 °C-ra. 18,0 °C-on periódus 2 oszcilláció mérhető a rendszerben. Ez a hőmérséklet-változás indukálta átmenet az oszcillációs és kaotikus állapotok között modellezhető, ha figyelembe vesszük a rendszert alkotó

komponens folyamatok eltérő hőmérséklet érzékenységét. A komponens folyamatok aktiválási energiáiban meglévő kis különbségek elegendőek ahhoz, hogy a jelenséget értelmezni lehessen. Az eredményekről megjelent tudományos közlemény részletesen bemutatja a kísérleteket és a modellszámítást. (**J. Phys. Chem. A 112, 12007 (2008)**).

4. Hőmérséklet-kompensáció a jodát – szulfít - tiosulfát reakciórendszerben

Korábbi ismert, hogy a rendszerben áramlásos reaktorban, semibatch konfigurációban és zárt reaktorban is nagy amplitúdójú pH-oszcilláció alakul ki. Mivel zárt rendszerben csak néhány periódus jelentkezik, az is erősen csillapodó, ezért a hőmérséklet hatását a periódusok hosszára csak semibatch és áramlásos reaktorban tudtuk vizsgálni. Jodidionok hozzáadása esetén a rendszer nagyon széles hőmérséklet-tartományban (5-60 °C) mutat periódikus viselkedést. A jodidion szerepe a jodát-jodid (Dushman) reakción keresztül érvényesül ebben a rendszerben. A hőmérséklet növelésével esetenként a periódusok hossza nő, más esetekben csökken. Találtunk olyan körülményeket, amelyek között a periódus hossza csak kis mértékben változik a hőmérséklet változtatásával. A következő adatpárok mutatják az összetartozó hőmérsékleti értékeket (°C) és periódusidőket (sec): 25 – 1438; 30 – 1268; 35 – 1145; 40 – 1111; 45 – 1035; 50 – 966; 55 – 877; Az alkalmazott koncentrációk $[IO_3^-]_0 = 0,0125$ M, $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,0104$ M, $[SO_3^{2-}]_0 = 0,025$ M, $[I^-]_0 = 0,05$ M, $[H^+]_0 = 0,0105$ M, $k_0 = 1,30 \times 10^{-3} s^{-1}$. Bár a hőmérséklet növekedésével kis mértékű, de egyértelmű periódusidő csökkenés figyelhető meg, ennek a mértéke messze elmarad a kémiai reakciókban általában észlelhető hőmérséklet-függéstől. Ezért az oszcillációt tekinthetjük közel hőmérséklet-kompensáltként. Különösen elfogadható ez a 35-45 °C – os tartományon belül. Az elvégzett modellszámítások kielégítő egyezést mutatnak a kísérletileg tapasztalt dinamikai viselkedéssel. Eredményeinkről konferencián számoltunk be (**Szántó G. Tibor, Szabó Ágnes, Rábai Gyula: Hőmérséklet-kompensált pH-oszcilláció a jodát-szulfít-tiosulfát-jodid reakciórendszerben. XI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2005. november 11-13. abstract 202 oldal**).

5. Kloritron alapú oszcillátorok tanulmányozása félig nyitott kevert reaktorban

A kloritron alapú oszcillátorok általános modellje alapján várható a hőmérséklet-kompensáció, hiszen modellszámításokkal kimutatható a periódusidőre meglepően kis mértékben, illetve egymással ellentétesen ható komponens folyamatok jelenléte. Vagyis a mechanisztikus feltételek elvileg adottak a hőmérséklet-kompensációhoz. A jódmalonsav – kloritron – kloridion – kénsav semibatch oszcillációs reakcióval végeztünk kísérleteket. A feltételezett mechanizmus szerint kis aktiválási energiájú, gyökös komponens folyamatok vesznek részt ebben a reakciórendszerben, ami valószínűsíti, hogy az oszcillációs periódusok csak kismértékben függenek a hőmérséklettől. Az elvégzett kísérletek igazolták a várakozást. Amennyiben 300 ml $2,5 \times 10^{-3}$ M koncentrációjú jódmalonsavat, 0,050 M nátrium-kloridot, és 0,0050 M kénsavat tartalmazó vizes oldathoz 15 ml/óra sebességgel 0,0010 M nátrium-klorit oldatot vezetünk be, a Pt-telített Ag/AgCl kombinált redoxi elektróda potenciáljában mérhető periódusidő 105 ± 5 másodperc. 25 – 40 °C hőmérséklet-tartományban. Tapasztalatunk szerint ebben a reakciórendszerben más kísérleti körülmények

között sem függ a szokásos mértékben az oszcilláció periódusideje a hőmérséklettől. A reakciót jelenleg is vizsgáljuk, modellszámításokat végzünk. Folyóiratcikket tervezünk megjelentetni az eredményekről. Eddig egy vegyész hallgató szakdolgozatában szerepelnek az eredmények.

6. Oszcillációs szimmetriatörés a Soai reakcióban

A kísérletileg megvalósított aszimmetrikus autokatalízis (Soai reakció) modelljét alakítottuk át oszcillációs modellé oly módon, hogy egy hipotetikus reakciót adtunk hozzá, amely az autokatalizátort lassú folyamatban elvonja. Ezzel a módosított modellel szimulációs számításokat végeztünk. A modell CSTR-ben és semibatch reaktorban is oszcillációt mutat. A modellben az enantiomerek azonos reakciókban, teljesen azonos sebességgel vesznek részt. Amennyiben az egyik enantiomer kezdetben kicsiny feleslegben van, akkor a semibatch reaktorban kialakuló oszcilláció során az enantiomer felesleg nagymértékben felszaporodik, gyakorlatilag teljesen tiszta optikai izomer keletkezik az oszcilláció végére. A szimuláció szerint hosszabb számolási idő után akkor is kialakul enantiomer felesleg az oszcilláció során, ha kezdetben racém a reakcióközegben. Ez feltehetően a numerikus módszer hibája, ami nagyon csekély, mégis elegendő ahhoz, hogy megtörje a makroszkópikus szimmetriát. Ez az eredmény rámutathat arra, hogy az enantiomer felesleg kialakulása nagyon kis kezdeti egyenlőtlenség esetén is megtörténhet a valóságos kémiai rendszerekben. Ugyanezt a jelenséget CSTR-ben nem lehetett szimulálni. Az eredményeket részletesen közöltük (**J. Phys. Chem. B 112, 9196, (2008)**).

A témavezető irányítása alatt álló kutatócsoportban 1 fő PhD hallgató (Szántó Tibor), 4 fő végzős (Kárász Andrea, Szabó Ágnes, Tóth Ágnes, Antal Nikolett) vegyész hallgató dolgozott a pályázati támogatás időtartama alatt. Két vegyésztechnikus (Lengyelne Vass Éva, Marinka Jánosné), egy adminisztrátor (Román Istvánné) is a segítségünkre volt. Micskei Károly docenssel és egy olasz kutatócsoporttal is eredményes együttműködés valósult meg.

Irodalmi hivatkozások

1. Kőrös, E. *Nature* 251, 703, 1974.
2. Nagy, G., Kőrös, E., Oftedal, N., Tjelflaat, K., Ruoff, P. *Chem Phys. Letters* 250, 255, 1996.
3. Pogue, R., Morre, D.M., Morre, D.J. *Biochimica et Biophysica Acta-Molecular Cell Research* 44, 1498, 2000.
4. Ruoff, P. *Rensing, L. J. Theor. Biol.* 179, 275, 1996.
5. Lakin-Thomas, P.L., Brody, S., Cote, G.G. *J. Biol. Rhythms*, 6, 281, 1991.
6. Ruoff, P., Vinsjevik, M., Rensing, L. *Comments Theor. Biol.* 5, 361, 2000.
7. Ruoff, P. *Physica D*, 84, 204, 1995.