

Ph.D. ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Hegedűs László

**Oszcillációs Belouszov-Zsabotyinszkij reakció Marburg-
Budapest-Missoula (MBM) modellje és a hozzá kapcsolódó
kísérleti kutatások**

Témavezető:
Noszticzius Zoltán
egyetemi tanár

Konzulens:
Wittmann Mária
egyetemi docens



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizika Intézet, Kémiai Fizika Tanszék

2006

Előzmények, célkitűzés:

A klasszikus Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakció – a malonsav (MA) cérium (Ce^{4+}) katalizált savas bromát (BrO_3^-) általi oxidációja és brómozása – a leggyakrabban vizsgált kémiai oszcillátor, és kitűnő példája az időbeli és térbeli nemlinearitásnak a kémiában. Míg a szerves alrendszerben zajló reakciók régóta ismertek, addig a szerves alrendszernek csak bizonyos részleteit tárták fel. A reakcióban lévő negatív visszacsatolások még nem teljesen tisztázottak. Ez részben a szerves alrendszer összetettségének, részben az analitikai technikák hiányának tulajdonítható. Ebben nyújt segítséget ez a munka, amely a szerves reakciók közti- és végtermékeinek azonosításáról illetve új reakciósémák felállításáról szól. Ez vezetett végül a cérium ion katalizált úgynevezett „klasszikus” BZ reakció MBM modelljének a felállításához.

A BZ reakció szerves alrendszerének megismeréséhez vezető út első lépése a Ce^{4+} – MA és Ce^{4+} – BrMA reakciók tanulmányozása volt. Először is a HPLC technika alkalmazásával az elsődleges reakcióterméket azonosították, ami MA esetén etántetrakarbonsav (ETA) és malonil-malonát (MAMA), brómmalonsav (BrMA) esetén pedig brómeténtrikarbonsav (BrEETRA) volt. Ezekről feltételezték, hogy gyökrekombinációs termékek, aholis a rekombinálódó szerves gyökök a malonsavnak, illetve a brómmalonsavnak a Ce^{4+} -gyel történő reakciójában keletkeznek.

Munkám tárgya a BZ reakció szerves alrendszerének vizsgálata CO_2 , spektrofotometriás és különösen HPLC mérésekkel a reakciótermékek, és köztitermékek meghatározása, valamint új modellek felállítása, és a meglévők korszerűsítése céljából a kísérleti eredmények fényében. Munkám elsődleges célját, amely a további köztitermékek és végtermékek azonosítása volt, a Ce^{4+} - malonsav reakció vizsgálatával kezdtem [1]. A különféle reakciókat oxigén jelenlétében is vizsgáltam [2], amelyek bizonyították, hogy a klasszikus BZ reakció szerves alrendszere más aerob és anaerob körülmények között. Megvizsgáltam a Ce^{4+} - brómmalonsav reakciót is [1], ami a brómozott termékek szempontjából jelentős a BZ reakcióban. Kísérleteket végeztem a ferroin katalizált malonsavas BZ reakcióval, és itt is vizsgáltam az oxigén szerepét a reakció lefolyásában. Vizsgáltam a ferroin és a Ce^{4+} katalizált malonsavas és brómmalonsavas reakciókat az analógia

feltárására [3]. Méréseket végeztem az úgynevezett indukciós periódus termékeinek, közttermékeinek, mechanizmusának felderítésére [4], majd vizsgáltam a teljes BZ rendszer viselkedését, oszcillációját, termékeinek mennyiségi és minőségi változásait [5]. Kinetikai méréseket végeztem néhány részreakció sebességi állandójának meghatározására. A kísérleti eredményekre támaszkodva tovább finomítottam a BZ reakció modelljét: amerikai és német munkatársaimmal együtt kidolgoztuk a BZ reakció új modelljét, amelyet Marburg-Budapest-Missoula (MBM) modell néven publikáltunk [5].

Kísérleti technikák

CO₂ fejlődés mérése

A keletkezett széndioxidból egy meghatározott részt vékony szilikon-gumi membránon keresztül hidrogén gáz áramba juttattunk, ahol nikkell katalizátoron metánná konvertáljuk és ezt lángionizációs detektorral (Flame Ionization Detector, FID) mérjük.

HPLC készülék

A HPLC kísérleteket egy Simadzu gyártmányú készülékkel (két hullámhosszas, működési paramétere 220nm, 8nm sáv szélesség, 8µl cellatér fogat, 1cm úthossz.) végeztem. Az alkalmazott kationcserélő oszlopon a különböző szerves savakat ionkizárásos elven választotta szét igen hatékonyan. Az oszlop használata során a szerves savaknál bomlás nem tapasztalható.

UV-látható spektrofotometriás (UV-VIS) mérések

Két hullámhosszas készülék a Ce⁴⁺ abszorbancia mérésére 400 nm-en illetve a referenciára 650 nm-es interferencia szűrő. A reakciósebességi méréseknél a megfelelő gázzal (nitrogén vagy oxigén) kibuborékoltatott szerves savat tartalmazó oldatba reagens oldatot injektáltam egy 10,8 cm optikai úthosszúságú termosztálható cellába 20±0,05°C-on. Az előkísérleteknél az elkészített, megfelelő gázzal buborékoltatott reakcióelegyhez adtam a megfelelő komponenst 2 cm optikai úthosszúságú

kvarc cellába, majd a kéthullámhosszas készülékkel követtem a Ce^{4+} abszorbanciáját a reakció során.

Potenciometriás mérések

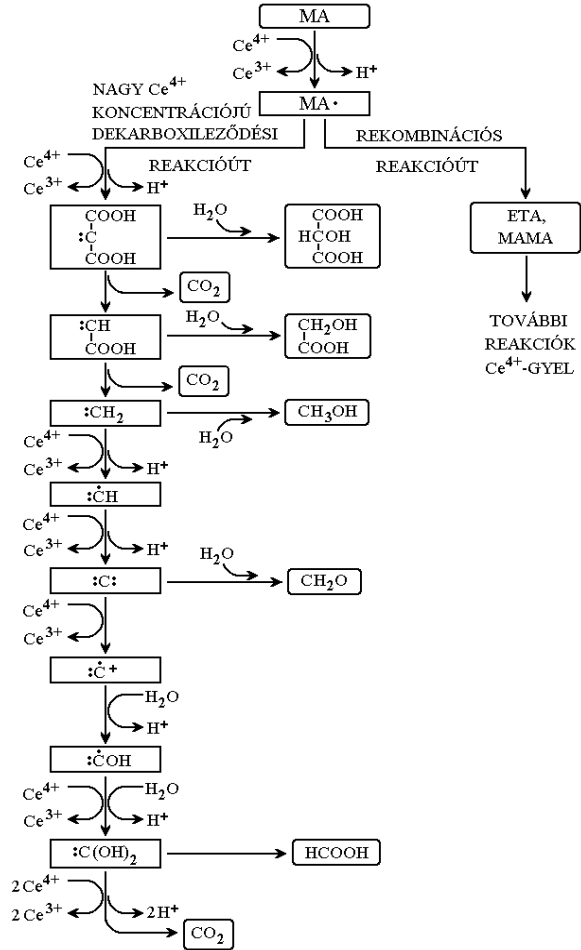
Elektródok: Radiometer típusú bromid-szelektív elektród és Metrohm típusú Ag/AgCl referencia elektród telített KCl - oldatban, 0,5 M kénsavat tartalmazó sóhíddal összekapcsolva. A mérést egy feszültségmérőn, egy regisztrálón és egy AD konverteren keresztül számítógéppel rögzítettem.

Új eredmények

1) A Ce^{4+} - MA reakció széndioxid fejlődésének mérései alapján az elsődlegesen keletkező malonil-gyök további reakciójaként két új dekarboxileződési reakcióutat valószínűsítettem az eddig is ismert rekombinációs reakcióút mellett. Az egyik a kis Ce^{4+} koncentrációjú dekarboxileződési reakcióút melynek terméke az ecetsav. A másik a nagy Ce^{4+} koncentrációjú dekarboxileződési reakcióút melynek termékei különböző reaktív intermedierek: ionok, gyökök, karbének és gyökionok, de végső soron a széndioxid. [1]

- A kis Ce^{4+} koncentrációjú dekarboxileződési út a 1. ábrán látható. Első lépésként a malonil gyök képződik, mely bomlásával alkil-acetil-gyök és a CO_2 keletkezik. Egy lehetséges következő lépés a különböző gyökök rekombinációja lehet. Kis Ce^{4+} betáplálási sebességnél a keletkező gyökök koncentrációja viszonylag kicsi, így még a kevésbé reaktív reakciópartnereknek is van esélye a reakcióra, mielőtt a gyökök rekombinálnának. Mivel a MA nagy feleslegben van jelen, így lehet egy ilyen reakciópartner. A MA – malonil-gyök reakció nem ad új terméket, de az acetil-gyökkel reagálva ecetsavat és egy új malonil-gyököt adhat.

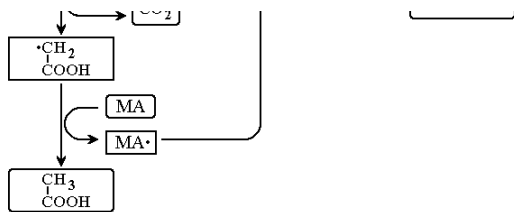
Ez a láncreakció – a lánccindítás után, amely 1 Ce^{4+} -et igényel - minden egyes lépésben 1 széndioxidot termel, vagyis a képződő CO_2 mennyisége a lánchossztól fog függeni, amely azonban 1-nél kisebb is lehet. A lánchosszúságot a lánczáró reakciók is befolyásolják, amelyekben a gyökök rekombinálnak ETA-t és MAMA-t adva, de termelődik etántrikarbonsav (ETRA) és borostyánkóssav (SA) is amelyek az acetil-gyökök jelenlétére utalnak.



Ce^{4+} oldatba) sokkal több széndioxid
ink magyarázni, ezért itt egy másik

lehetséges és logikusan feltételezhető
épződésük után a Ce^{4+} -gyel csak lassan
Ilyen pl. a tartronsav (TA) vagy pl. a
ül kevés széndioxid keletkezne. Emiatt
ert.

*A nagy Ce^{4+} koncentrációjú dekarboxileződési
reakcióút sémája a Ce^{4+} - malonsav reakcióban*

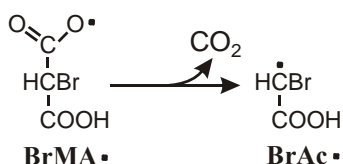


1. ábra A kis Ce^{4+} koncentrációjú
dekarboxileződési reakcióút sémája a Ce^{4+} -
malonsav reakcióban

Mivel glikolsav nem mutatható ki az elegyből olyan mennyiségben, mint egy végtermék, azt feltételezzük, hogy az oxidációnak legalább hangyasavig el kell mennie ahhoz, hogy a CO₂/MA arány a kísérletben mutatottal egyezzen. Egyben kizártuk azt is, hogy stabil intermedierek keletkezzenek, így ionok, gyökök, karbének és gyök-ionok jelenlétét feltételeztük, mivel ezek sokkal reaktívabb részecskék, így Ce⁴⁺-gyel gyorsan reagálhatnak. A valószínűsített karbén intermedierekre azonban jelenleg közvetlen kísérleti bizonyíték nem áll a rendelkezésünkre.

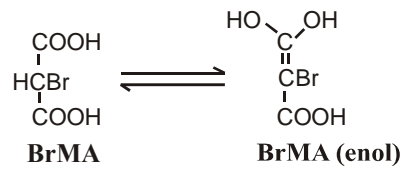
2.) A Ce⁴⁺ - BrMA reakció széndioxid fejlődésének vizsgálatai alapján a bromomalonil-gyök további reakciójaként dekarboxileződési reakcióutat feltételeztem az eddig is ismert rekombinációs reakcióút mellett. A dekarboxileződési reakcióút analóg a Ce⁴⁺ - MA reakciónál feltételezett kétféle mechanizmussal [1].

A BrMA- Ce⁴⁺ reakcióra analóg módon alakítottuk ki a sémát, de a kis és nagy Ce⁴⁺ koncentrációjú dekarboxileződési utat egyszerre jelenítettük meg (3. ábra). A BrMA esetén a széndioxid fejlődés sebessége 1 nagyságrenddel nagyobb, mint MA esetén, ez alapján a dekarboxileződés gyorsabban megy. Ennek az lehet az oka, hogy a BrMA esetén nem az alkil-, hanem a karboxiláto- típusú bromomalonil-gyökök képződnek, melyek rögtön dekarboxileződnek a következő sémát követve:

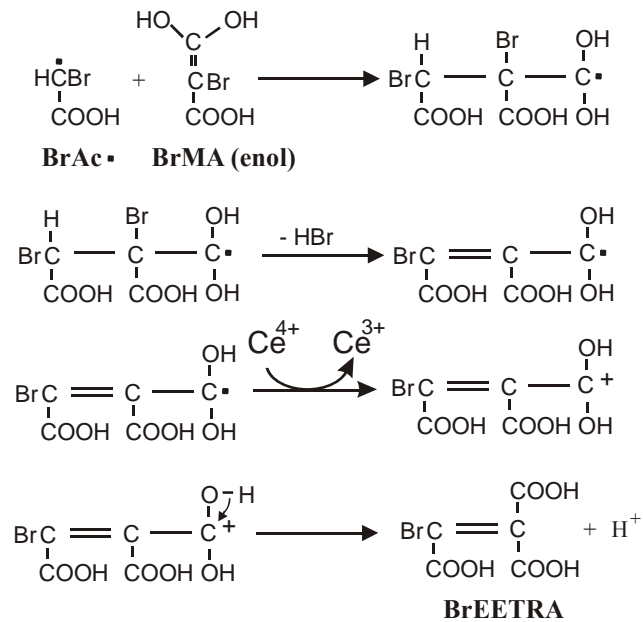


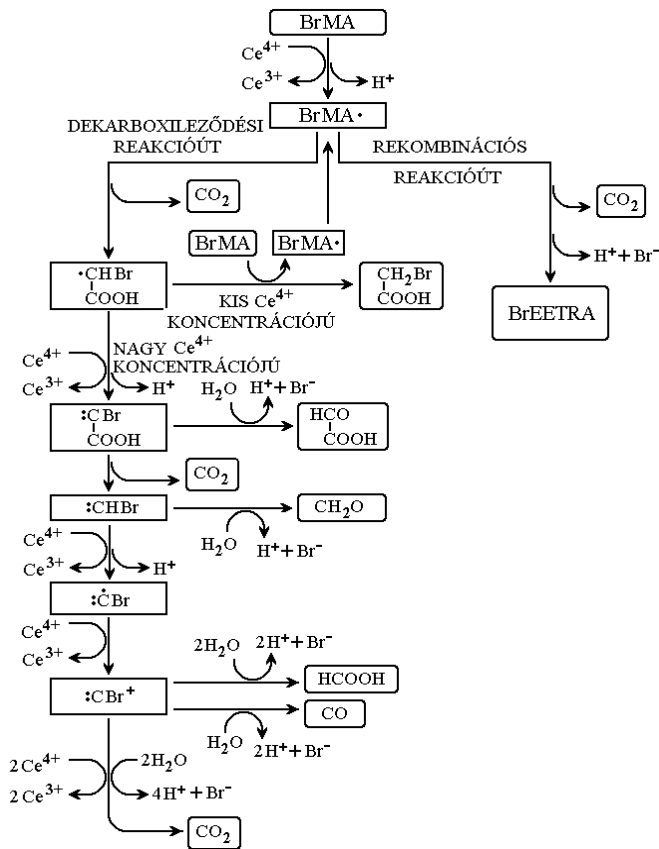
A karbén intermedier egy kicsit másképp képződik, mint MA esetén. A BrMA-gyök nem, hanem csak a belőle képződő bromo-acetil gyök reagál tovább Ce⁴⁺-gyel, a karbén intermedier ekkor képződik.

A bromo-acetil-gyök, ha nincs sok Ce⁴⁺ jelen, akkor valószínűleg a BrMA enol formájával reagál, a képződő új gyök pedig végül Ce⁴⁺-gyel, ami végülis brómeténtrikarbonsavat (BrEETRA) ad:



A bromomalonil-gyök dekarboxileződése és a BrMA enol forma figyelembevételével alkotott séma a következő:

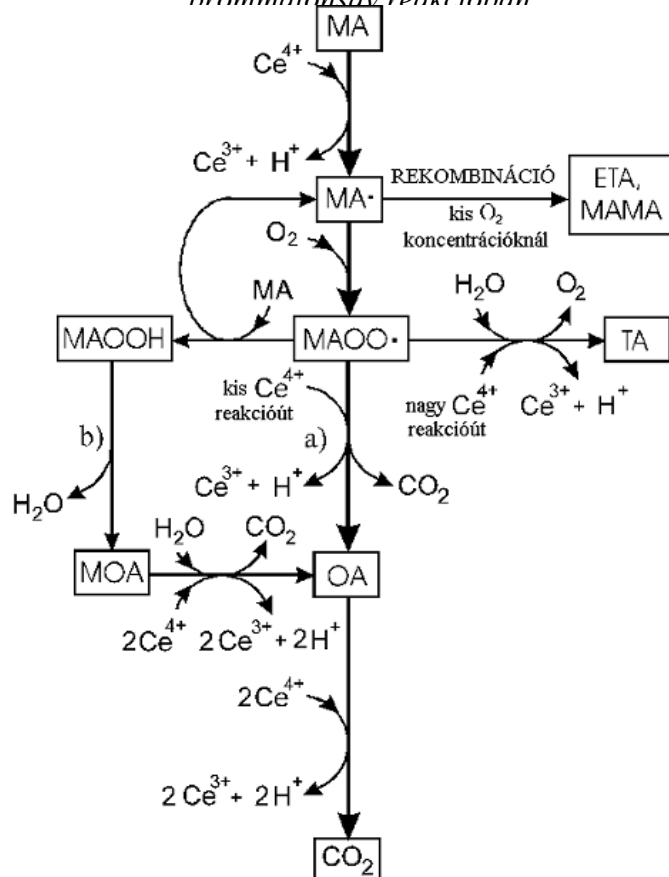




Kis Ce⁴⁺ koncentráció esetén a gyökök dekarboxileződése a domináns, ha a Ce⁴⁺ nagy feleslegben van, akkor a BrMA-ból több mint 2 CO₂ keletkezik.

Kis Ce⁴⁺ koncentrációnál elképzelhető az is, hogy a bromoacetyl gyök és a BrMA enol reakciójában keletkező szabad gyök dekarboxileződik, mielőtt egy újabb Ce⁴⁺ -gyel reagálna. Ez a hipotézis magyarázná azt a megfigyelést, hogy amikor rátáplálásos tankreaktor kísérleteknél kis Ce⁴⁺ befolyási sebességeket alkalmazunk, akkor 1 Ce⁴⁺ kb. 1 CO₂-ot generál

3. ábra A dekarboxileződési reakcióút sémája a Ce⁴⁺ - brómmalonsav reakcióban



erob (O₂) körülmények közötti vizsgálata során betáplálási sebességeknél (nagy stacionárius terméket ad. A másik reakcióút folyamatosan lesz domináns. Ez utóbbi az oxálsav (OA)

Az anaerob vizsgálatoknál a beadagolás sebességétől függetlenül csak a malonil-gyök kombinációs termékei keletkeznek az pentetrakarbonsav (ETA) és malonil-malonát (MAMA), és arányuk a kísérleti hibahatáron belül

tartronsavhoz vezet, az ábra jobb oldalán látható. A kis Ce^{4+} koncentrációjú reakcióutak, melyek oxálsav illetve CO_2 termékekhez vezetnek két párhuzamos reakcióúton a) és b), az ábra bal oldalán láthatók.

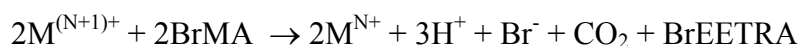
állandó. Oxigén jelenlétében a malonil-gyökök (MA) a szabad oxigénnel gyors reakcióban peroximalonil-gyököt (MAOO) képeznek, melynek diszproporcionálódása során két új reakcióút nyílik meg. Az egyik nagy Ce^{4+} betáplálási sebességeknél (nagy egyensúlyi Ce^{4+} koncentrációknál) aktív, ez tartronsav (TA) terméket ad. A másik reakcióút folyamatosan aktív, de csak kicsi egyensúlyi Ce^{4+} koncentrációnál lesz domináns. Ez utóbbi az oxálsav (OA) terméket adja. Két lehetséges reakcióban is keletkezhet az oxálsav. Az egyik a peroximalonil-gyök dekarboxileződése, majd a peroxid kötés H^+ -ion által segített átrendeződése („a” reakcióút) illetve a másik a malonsavval képződött hidroperoximalonsav (MAOOH) H^+ -ion által segített átrendeződése után képződött mezoxálsavon (MOA) keresztül („b” reakcióút).

A 4. ábrán összefoglaltam a kísérleti eredmények alapján feltételezett sémát az oxigén jelenlétében végzett cérium ion katalizált malonsav oxidációra (rekombinációs út, nagy Ce^{4+} koncentrációjú reakció út, „a” és „b” reakcióutak).

4.) A ferriin - BrMA és ferriin – MA reakciókat vizsgáltam anaerob körülmények között. A mérési eredmények alapján analógiát találtam a ferriin-BrMA és a Ce^{4+} - BrMA reakciók között. Realisztikusabb modellt állítottam fel a korábban javasolt gyök-gyök rekombinációs reakciók helyett. Megállapítottam, hogy a ferriin-MA és Ce^{4+} -MA reakciók között viszont nincs analógia, mivel a ferriin nem képes oxidálni a malonsavat. Ez esetben a ferriint valószínűleg a víz redukálja, és a malonsav csak mint katalizátor játszik szerepet ebben a reakcióban [3]

i) Analógia a ferriin-BrMA és a Ce^{4+} - BrMA reakciókban

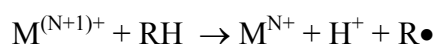
A kísérletek alapján az alábbi sztöchiometriák kombinációját lehet a reakciónál alkalmazni:



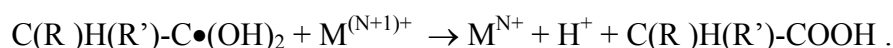
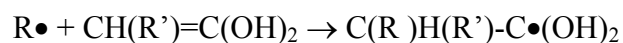
$M^{(N+1)+}$ és M^{N+} jelenti a katalizátor oxidált illetve redukált állapotát sorban. A séma a bromomalonil-gyök gyors dekarboxileződését és a további gyökök szintén gyors fogyását javasolja. Ez alacsony szerves gyök koncentrációt jósol. Valóban amíg a Ce^{4+} -MA reakcióban a malonil-gyök koncentrációja magas, addig a Ce^{4+} -BrMA reakció esetén a szerves gyökök koncentrációja alacsony.

ii) Realisztikusabb modell felállítás a korábban javasolt gyök-gyök rekombinációs reakciók helyett:

A mostani új modellben a következő reakcióban



képződő szerves gyökök ($R\bullet$) nem rekombinálnak egy másik gyökkel, hanem egy kettőskötést tartalmazó vegyülettel (itt a BrMA enol formája) lépnek reakcióba, így egy új gyököt képezve, amely a katalizátor oxidált formájával ismét reakcióba léphet.



A részletek mellőzése mellett elmondható, hogy hasonló sémát adhatunk meg az ETA és MAMA képződésére is a Ce^{4+} - MA reakcióban.

iii) Nincsen analógia a ferriin-MA és Ce^{4+} -MA reakciók között:

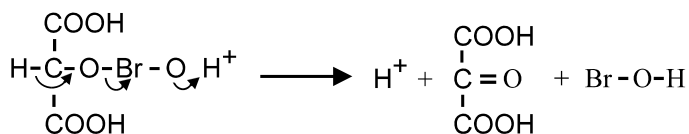
Mint az ismert, a Ce^{4+} -MA reakció első lépésében malonil-gyökök keletkeznek, melyek az ETA és MAMA termékeket adják. Azonban sem ETA-t sem MAMA-t, sem pedig a MA egyéb oxidációs terméket nem találtam a ferriin-MA reakcióban. Megállapítható tehát, hogy a ferriin – a Ce^{4+} -tól és az eddigi feltételezésektől eltérően – nem oxidálja a malonsavat.

5.) A Ce^{4+} katalizált BZ rendszer indukciós periódusának vizsgálata során az oxálsav azonosításával sikerült egyes gyökös reakciók mechanizmusát tisztáznom. Megállapítottam, hogy az oxálsav (OA) és mezoxálsav (MOA) fontos köztitermékei lehetnek mind a bromid-ion, mind a gyökkontrollált visszacsatolási köröknek. Emellett az etántetrakarbonsav (ETA) oxidációs termékét, az eténtetrakarbonsavat (EETA) és bomlástermékeit eténtrikarbonsavat, maleinsavat, fumársavat (EETRA, MaleA, FuA) sikerült azonosítanom [4]

Az első negatív visszacsatolás, a bromid-ionon (Br^-) keresztül, ismert a kezdetektől. Míg a szabályozás maga ismert, nem volt világos a bromid-ion forrása. Egyik forrás a Ce^{4+} -BrMA reakció, melynek mechanizmusa és termékei csak nemrég tisztázták

A második negatív visszacsatolást csak később, kb. 15 éve fedezték fel. Itt a szerves gyökök a szabályozók, melyek reagálnak a bróm-dioxid gyökkel ($BrO_2\cdot$), a második autokatalitikus intermediérral. Ebben a körben mind a szerves, mind a szervetlen gyökök forrása ismert, de nem voltak információk ezeknek a gyökös reakcióknak a termékeiről.

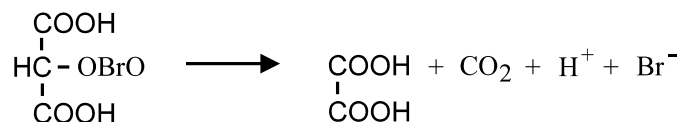
Az eredmények arra engednek következtetni, hogy az indukciós periódusban talált OA és az ott tapasztalható intenzív CO_2 fejlődés ennek a reakciónak (szerves gyök - $BrO_2\cdot$) tulajdonítható termékek. Mivel az indukciós periódus kezdetén a szerves gyökök nagy része malonil-gyök, így a



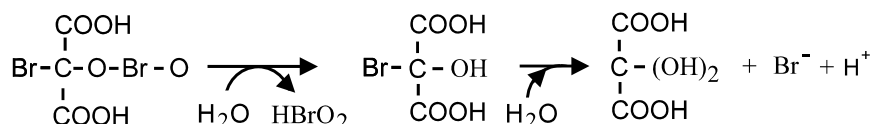
CO_2 és OA a malonil és a $BrO_2\cdot$ gyökből képződő malonil-bromid lebomlási termékei lehetnek. A feltételezett reakcióban az első lépésben mezoxálsav és hipobromosav (HOBr) keletkezik.

A mezoxálsav mint karakterisztikus első intermedier nem mutatható ki a reakcióelegyből, mert a Ce^{4+} nagyon gyors reakcióban oxidálja oxálsavvá.

Másik lehetőségként egy komplex átrendeződés lehet, melyben OA, CO_2 és Br^- keletkezik közvetlenül.



Ezt sem lehet teljesen kizárni, de nem lehet jelentős szerepe a reakcióútban, mert ez nem tenné lehetővé az úgynevezett „nem bromid-ion kontrollált” oszcillációkat. Emellett ennek a reakciónak szerepe lehet egy további bromid-ion forrásként. Az indukciós periódus későbbi fázisaiban a szituáció sokkal összetettebb, ahogy a bróm- és dibrómmalonsavból keletkező gyökök megjelennek a reakcióelegyben, ekkor a hidrolízis főszerepet kap a lebomlásban. A bromomalonil-bromit első lépésben brómtartronsavat és brómossavat ad, majd a következő lépésben a brómtartronsav gyorsan hidrolizál mezoxálsavvá és bromid-ionná.



Látható, hogy a brómmalonsav megjelenésével a bromid- és gyökkontrollált visszacsatolások keverednek: a gyökös reakciók bromid-iont termelnek, ezen keresztül kapcsolódnak a visszacsatolási körök. Továbbá az is érdekes, hogy az oxálsav maga is szubsztrát a BZ reakcióban és a hipobrómosav – oxálsav reakció további bromid-ion forrásként jelentkezik. Valószínűleg a mezoxálsav is hasonló szerepet játszik a reakcióban.

Ezek alapján összefoglalva: az oxálsav (OA) és mezoxálsav (MOA) fontos köztitermékei lehetnek mind a bromid-ion, mind a gyökkontrollált visszacsatolási köröknek.

Ezenfelül „dúsítással” és a termikus lebontással sikerült a reakcióelegyből kimutatni az ETA feltételezett oxidációs termékét, az eténtetrakarbonsavat (EETA) és bomlástermékeit eténtrikarbonsavat, maleinsavat, fumársavat (EETRA, MaleA, FuA) azonosítani.

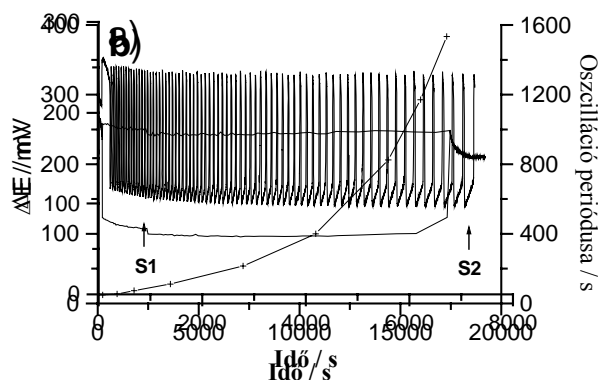
6.) Elvégeztem a teljes BZ reakció HPLC-s vizsgálatát cérium katalizátorral anaerob (N_2) körülmények között [5]. Ez az első, teljes BZ rendszeren végzett HPLC-s vizsgálat, melynek során az alábbi komponensek koncentrációit határoztam meg a reakció lefutása során:

a) Fő komponensek: savas bromát (BrO_3^-), malonsav (MA), brómmalonsav (BrMA).

b) Gyökrekombinációs termékek: brometéntrikarbonsav (BrEETRA), malonil-malonát (MAMA), etántetrakarbonsav (ETA).

c) Oxidált köztitermékek: oxálsav (OA) és tartronsav (TA).

d) Brómozott termékek: dibrómecetsav (Br_2AcA) és tribrómecetsav (Br_3AcA).

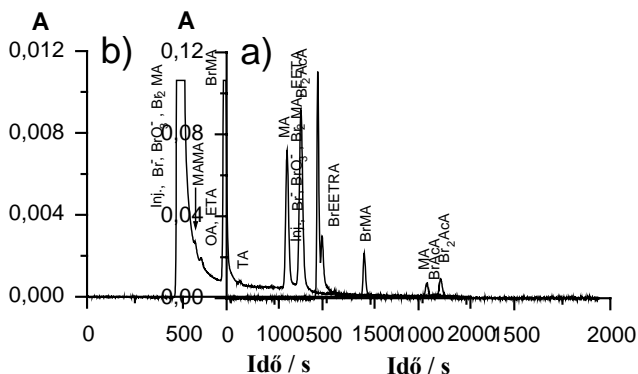


5. ábra A cérium-katalizált BZ oszcilláció lefutása kevert reaktorban.

Kiindulási koncentrációk: $[MA]_0 = 0,1 M$, $[NaBrO_3]_0 = 0,1 M$, $[Ce^{4+}]_0 = 5 \times 10^{-3} M$, $[H_2SO_4] = 1 M$

a) Potenciál oszcilláció bromid-szelektív elektróddal mérve. A nyilak jelzik a mintavételek idejét (S1 és S2) a HPLC vizsgálatához. A kromatogramok a 6. ábrán (S1, 15 perc) és a 7. ábrán (S2, 2 óra) láthatók.

b) A bromid elektród potenciál minimumok és maximumok illetve az oszcillációk periódusidejének lefutása.



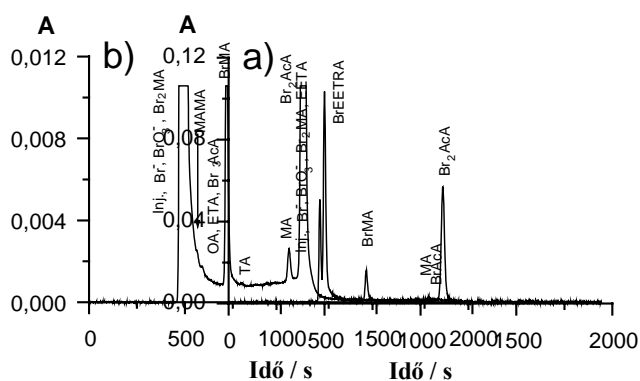
6. ábra A cérium-katalizált BZ rendszer S1 időpontban vett minta HPLC kromatogramja a) Kis- és b) nagy érzékenységgel mérve.

Először a rendszer oszcillációs viselkedését regisztráltam bromid-szelektív elektród segítségével.

Az 5. ábrán látható a cérium katalizátoros teljes rendszerben megfigyelhető oszcillációs tartomány illetve külön ábrán a potenciál minimumok, maximumok és az oszcilláció periódusideje. Ahogy az ábrán látható, az oszcilláció véges amplitúdóval jelenik meg és tűnik el.

A 6. ábrákon az oszcillációs tartomány elején (15 perccel az indítás után) vett mintából készült kromatogramok láthatók.. A bromát csúcs elhúzódaása elrejt néhány fontos csúcsot például a dibrómmalonsavét (Br_2MA) vagy az eténtetrakarbonsavét (EETA) amelyeknek a retenciós ideje 500 s. Nagyobb érzékenységgel mérve (6.b. ábra) további komponensek is felfedezhetővé válnak: malonil-malonát (MAMA $t_{\text{ret}}=570$ s), oxálsav (OA $t_{\text{ret}}=600$ s), etántetrakarbonsav (ETA $t_{\text{ret}}=600$ s), tartronsav (TA $t_{\text{ret}}=800$ s) és brómececsav (BrAcA $t_{\text{ret}}=1810$ s). Még tovább növelve az érzékenységet ezek az „apró” csúcsok jól elkülönülő éles csúcsokká válnak, melyek alapján már a mennyiségi meghatározás is elvégezhető. Az OA és ETA csúcsok közötti interferencia feloldása független kísérletekkel megtörtént, így az ETA csúcs hozzájárulása a 600 s-os csúcshoz a MAMA csúcs alapján ($\text{ETA/MAMA}=1,6$) jó közelítéssel számítható. Az OA mennyisége a maradék abszorbancia alapján számítható.

A 7. ábrák hasonló kromatogramokat mutatnak az oszcillációs tartomány vége felé vett mintából. A különböző komponensek mennyiségének időbeli alakulása látható, ha összehasonlítjuk



a 6. és 7. ábrákat.

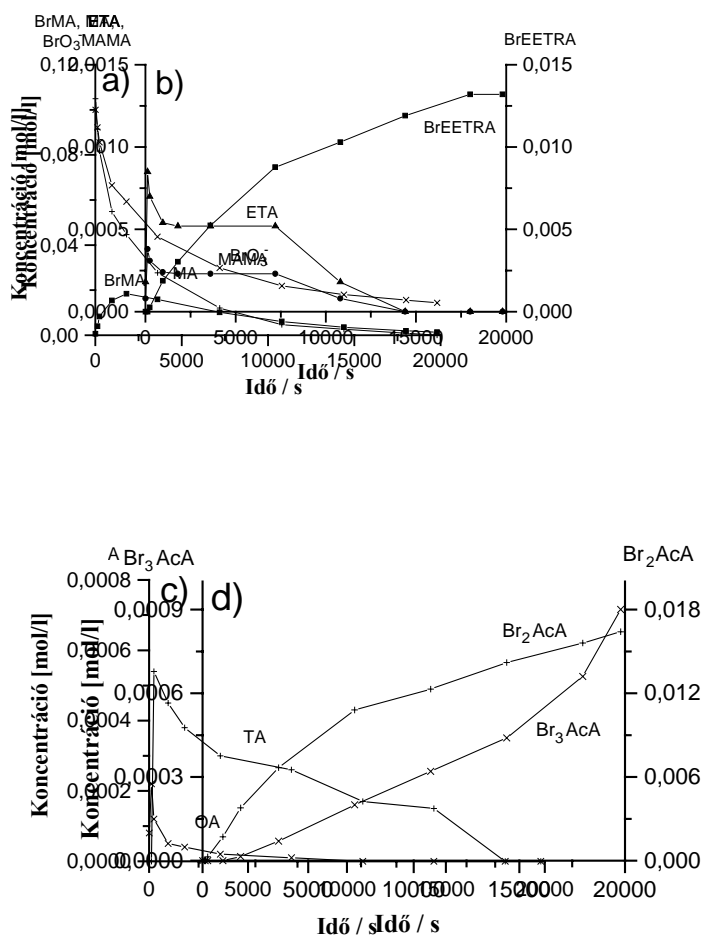
7. ábra A cérium-katalizált BZ rendszer S2 időpontban vett minta HPLC kromatogramja

a) Kis- és b) nagy érzékenységgel mérve.

Például a bromát, BrMA és MA csúcsok csökkentek, míg a BrEETRA és Br₂AcA csúcsok növekedtek a két mintavétel között eltelt idő alatt.

A kémiai koncentrációk időbeli fejlődése a HPLC mérések alapján

A 8. ábrán láthatók a különböző komponensek koncentrációi a reakcióidő függvényében. A koncentrációkat a minták 6. és 7. ábrán bemutatottakhoz hasonló HPLC kromatogramjai alapján kalibrációs mérések segítségével határoztam meg.



8. ábra A bromát és különböző szerves komponensek koncentráció lefutása a cérium-katalizált BZ reakcióban

a) Fő komponensek: savas bromát (BrO₃⁻), malonsav (MA), brómmalonsav (BrMA).

b) Gyökrekombinációs termékek: brometéntrikarbonsav (BrEETRA, jobb skála), malonil-malonát (MAMA, bal skála), etántetrakarbonsav (ETA, bal skála).

c) Oxidált közttermékek: oxálsav (OA) és tartronsav (TA).

d) Brómozott termékek: dibrómecetsav (Br_2AcA , jobb skála) és tribrómecetsav (Br_3AcA , bal skála).

7.) *Ferroin katalizátorral, anaerob (N_2) körülmények között a teljes BZ rendszeren is elvégeztem a komponensek koncentrációinak meghatározását [5]:*

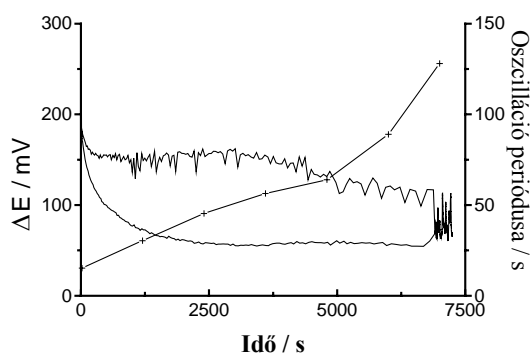
a) *Fő komponensek: savas bromát (BrO_3^-), malonsav (MA), brómmalonsav (BrMA).*

b) *Gyökrekombinációs termék: brometéntrikarbonsav (BrEETRA).*

c) *Oxidált közttermékek: oxálsav (OA), mezoxálsav (MOA) és tartronsav (TA).*

d) *Brómozott termékek: dibrómecetsav (Br_2AcA) és tribrómecetsav (Br_3AcA).*

Ahogy az a 9. ábrán látható az oszcilláció indukciós periódus nélkül kezdődik kicsi amplitúdóval, majd gyorsan növekedve ér el egy bizonyos amplitúdót, majd ez a szabályos oszcilláció véges amplitúdóval szűnik meg. Ezután már csak kaotikus oszcillációk figyelhetők meg. 2 óra után mindenféle oszcilláció megszűnik. A cériumos rendszerrel összehasonlítva elmondható, hogy az oszcillációk periódusideje kisebb, az oszcillációs tartomány rövidebb illetve az oszcillációk



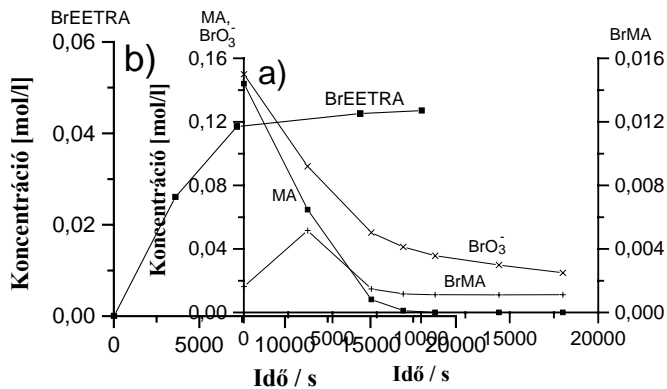
periódusideje kevésbé növekszik.

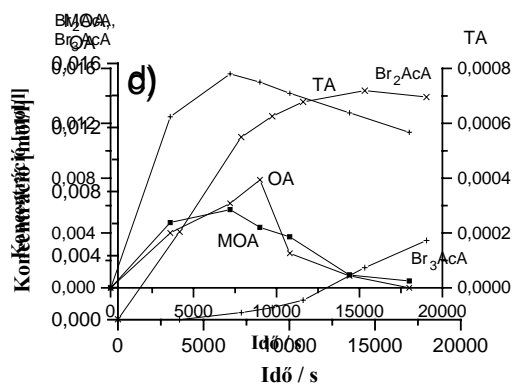
9. ábra A bromid elektród potenciál minimumok és maximumok illetve az oszcillációk periódusidejének lefutása ferriin-katalizált BZ reakció esetén kevert reaktorban
 Kiindulási koncentrációk: $[MA]_0 = 0,15 \text{ M}$, $[NaBrO_3]_0 = 0,15 \text{ M}$, $[ferriin]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ M}$.

A kémiai koncentrációk időbeli alakulása a HPLC mérések alapján

A 10. ábrán a fő komponenseket jelenítettem meg a reakcióidő függvényében ferriin katalizált oszcillációs reakcióban. Néhány szempontból a koncentrációprofilok hasonlóak a cériumos rendszeréhez (lásd 8. ábrák), de alapvető különbségek is láthatók.

A legfontosabb különbség, hogy ebben a rendszerben az ETA és MAMA nem képződik mérhető mennyiségben, ami arra utal hogy a ferriin – a Ce^{4+} -től eltérően -nem képes malonil gyököket generálni. Független kísérletek [5] azt mutatták, hogy a ferriin – malonsav reakcióban a malonsav oxidációja nagyon lassú vagy elhanyagolható, míg a ferriin – brómmalonsav reakció gyors és ennek fő terméke a BrEETRA.





10. ábra A bromát és különböző szerves komponensek koncentráció lefutása a ferriin-katalizált BZ reakcióban

A 10.c. ábrán az oxidált közttermékek (OA, MOA és TA) koncentrációit ábrázoltam a reakcióidő függvényében. A legfontosabb különbség a cériumos rendszerrel szemben, hogy egy relatíve magas mezoxálsav koncentráció jelenik meg. Mind az OA, mind a MOA esetében az oszcillációs tartományban nő a koncentráció, majd csak utána csökken folyamatosan. Ez a különbség a kétféle katalizátoros rendszer között azzal magyarázható, hogy amíg a cériumos rendszerben a Ce^{4+} gyorsan reagál az oxálsavval és különösen a mezoxálsavval, addig a ferriin nem képes oxidálni ezeket a szubsztrátokat. A ferriinos rendszerben az OA és MOA közvetlen a savas bromát által oxidálódik, képződni pedig a malonsav-bromát nem katalizált reakciójában képződnek. Az átlagos TA koncentráció is körülbelül kétszer akkora a ferriinos rendszerben és a maximuma az oszcillációs tartomány végére esik.

A 10.d. ábrán a brómozott termékek koncentrációit ábrázoltam. A Br_2AcA koncentráció a cériumos rendszerével megegyező, a Br_3AcA koncentráció viszont 4-szer magasabb a ferriinos rendszerben.

A HPLC vizsgálatok eredményei alapján elmondható, hogy a BZ oszcillációs reakciók stabil komponenseit lehet mérni ezzel a technikával, de még mindig vannak ismeretlen folyamatok ezeknek a komplex kémiai rendszereknek a mechanizmusában. Ez amiatt van, hogy sok gyök játszik szerepet a folyamatokban, de csak a gyökök viszonylag stabil rekombinációs termékeit lehet HPLC-vel detektálni.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy sok különbség van a mechanizmusokban és a reakciókban a kétféle katalizátoros rendszerben. Az is egyértelmű, hogy sok ismeretlen rész van még a ferroinos rendszer tekintetében, ezért ennek a rendszernek a leírásához még sok vizsgálat válhat szükségessé.

8.) A HPLC-s mérések és a jelenlegi feltételezett mechanizmusok alapján felállítottuk a cérium katalizált BZ reakció MBM modelljét [5]. Ebben az alábbi komponensek mennyiségét és koncentrációik lefutását hasonlítottuk össze a kísérletileg kimért adatokkal:

Fő komponensek: BrO_3^- , MA és BrMA.

Rekombinációs termékek: ETA+MAMA és BrEETRA.

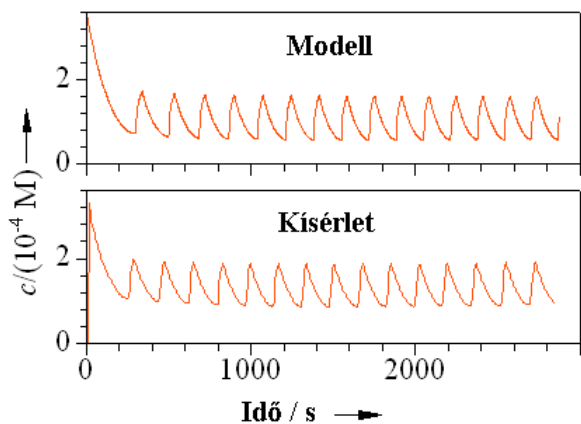
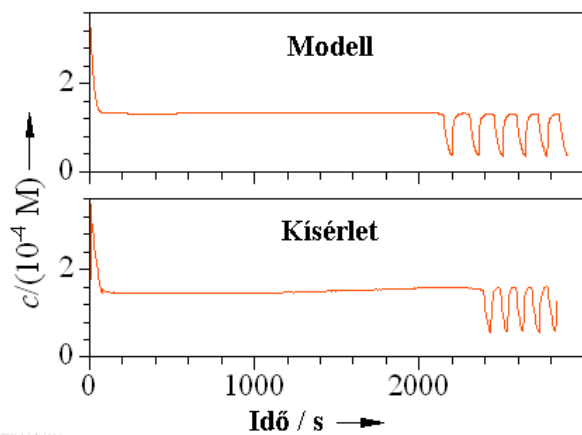
Oxidált köztitermékek: OA, MOA és TA.

Brómozott termékek: Br_2AcA és Br_3AcA .

A modell felépítésénél egy háromlépéses eljárást alkalmaztunk. Először a szervesetlen alrendszert vizsgáltuk, második lépésként összegyűjtöttük azokat a reakciókat, amelyek a tiszta brómmalonsav szubsztráttal indított BZ reakcióhoz szükségesek. Ebben az esetben az oszcilláció azonnal a katalizátor beadása után indukciós periódus nélkül teljes amplitúdóval indul. Harmadik lépésként kiegészítettük a modellt azokkal a reakciókkal, amelyek a tiszta malonsavval illetve malonsav – brómmalonsav szubsztráttal indított BZ reakcióhoz szükségesek. Ez utóbbi esetben egy úgynevezett indukciós periódus látható, amely jelzi, hogy az oszcilláció elindulásához még szerves intermedierek jelenléte szükséges. Végül összehasonlítottuk a modellszámításokat a kísérleti eredményekkel néhány kiválasztott kezdeti feltétel esetére.

A modellt két tipikus esetre teszteltük:

- i) tisztán brómmalonsavval induló BZ rendszerre (11. ábra) és



ii) tisztán malonsavval induló BZ rendszerre (12. ábra).

A 11. és 12. ábrákat megfigyelve az látható, hogy a brómmalonsav szubsztrátra az egyezés kitűnő, míg malonsav szubsztrátnál az oszcillációk periódusideje eltérő, a modellben valamivel nagyobb, mint a kísérletekben. A Ce^{4+} oszcillációk amplitúdója jó egyezést mutat mindkét esetben.

11. ábra Kísérleti és számított Ce^{4+} oszcillációk a BZ rendszerben tiszta brómmalonsavból indulva
 Kiindulási koncentrációk: $[BrMA]_0 = 0,05 M$, $[BrO_3^-]_0 = 0,15 M$, $[Ce^{4+}]_0 = 3,56 \times 10^{-4} M$, $[H_2SO_4] = 1 M$, hőmérséklet $20^\circ C$.

12. ábra Kísérleti és számított Ce^{4+} oszcillációk a BZ rendszerben tiszta malonsavból indulva
 Kiindulási koncentrációk: $[MA]_0 = 0,05 M$, $[BrO_3^-]_0 = 0,15 M$, $[Ce^{4+}]_0 = 3,56 \times 10^{-4} M$, $[H_2SO_4] = 1 M$, hőmérséklet $20^\circ C$.

A kísérleti és a számított koncentráció-idő diagramok összehasonlítása

A tesztelés után a szimulációt a HPLC méréseknél használt kezdeti koncentrációkkal vizsgáltuk. Mivel ez a sok komponens miatt rengeteg diagramot jelent, itt mindet nem közöljük, de az interneten megtalálhatók http://www.fke.bme.hu/Research/BZ_Simulation/index.html.

A cériumos és ferroinos rendszerek különbsége miatt az MBM modellben csak a cérium katalizált BZ oszcillátorral foglalkoztunk.

- i) Kis katalizátor koncentrációknál jó egyezést kaptunk a kísérletileg mért Ce^{4+} oszcillációkra.
- ii) A modell alapján koncentráció-idő diagramokat készítettünk több komponensre, melyeket összehasonlítottunk a nagyobb katalizátor koncentrációval végzett kísérletek HPLC vizsgálata alapján számított mennyiségekkel. Míg a legtöbb komponensnél a reakció lefutására jó egyezést kaptunk, a modell komolyan túlbecsülte a tartronsav (TA) mennyiségét és alábecsülte a BrEETRA mennyiségét.
- iii) Hat új reakciót feltételeztünk a modell későbbi tökéletesítésére. Reméljük, hogy az MBM modell már a jelenlegi formájában is képes realiztikus leírást adni sok cérium katalizált BZ rendszerre.

Alkalmazások, alkalmazási lehetőségek:

A ferroin és cérium katalizált BZ rendszerek közötti különbséget már több, mint 20 éve megfigyelték. Érdeemes volt megvizsgálni, vajon a reakciók termékei is azonosak-e a kétféle katalizátor esetén. Egy továbblépés lehet, ha a legtöbbször ferroin- , batoferroin – katalizált BZ rendszerrel végzett kémiai hullám kísérletek területén is fontos eredményekhez juthatnak a cérium katalizált BZ rendszerek kémiai viselkedésének vizsgálata által. Nemrégiben Turing szerkezeteket is találtak ezekkel a katalizátorokkal mikroemulziós rendszerekben.

A kísérleti eredmények figyelembevételével összeállított modell segítheti a cérium katalizált teljes BZ rendszer leírását, mechanizmusának további finomítását. Ehhez még hozzájárulhat az általunk feltételezett hat új reakció, melyek megerősíthetik a modell életképességét.

Az MBM modell korrekt felépítése, kísérleti ellenőrzése után képes lehet a BZ reakció szerves alrendszerének pontos leírására és esetleg felválthatja a máig is igen gyakran alkalmazott úgynevezett Oregonátor modellt.

A cérium - ferroin analógia mentén összehasonlító vizsgálatokkal hasonló modell dolgozható ki a ferroin katalizált BZ rendszerekre is, amely segítheti a korábban említett tér- és időbeli struktúrák kialakulásának megértését.

Végül megjegyezzük, hogy az általunk kifejlesztett HPLC technika más olyan oxidációs reakciók tanulmányozására is alkalmas, ahol az oxidáció kénsavas közegben történik. A reakciót ugyanis hígítással lehet leállítani, és ezután a mintát közvetlenül a HPLC készülékbe lehet injektálni, ugyanis az általunk alkalmazott eluens szintén híg kénsav.

Az értekezés témájában megjelent közlemények

- [1] Sz. Nagygyöry, M. Wittmann, Sz.Pintér, A. Visegrády, A. Dancsó, N. B. Thuy, Z. Noszticzius, L. Hegedűs and H. D. Försterling, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4885.
- [2] L. Hegedűs, H. D. Försterling, M. Wittmann and Z. Noszticzius, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9914.
- [3] L. Hegedűs, H. D. Försterling, L. Onel, M. Wittmann, and Z. Noszticzius, Contribution to the chemistry of the Belousov-Zhabotinsky reaction. Products of the ferriin – bromomalonic acid and the ferriin – malonic acid reactions *J. Phys. Chem. A* **2006**, *in press*
Web Release Date: 09-Nov-2006
- [4] L. Hegedűs, H. D. Försterling, E. Kókai, K. Pelle, G. Taba, M. Wittmann, and Z. Noszticzius, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 4023.
- [5] L. Hegedűs; M. Wittmann; Z. Noszticzius; S. Yan; A. Sirimungkala; H.D. Försterling; R.J. Field, *Faraday Discussions* **2001**, *120*, 21.