

Kinetikai mérések egyedi és együttes értékelésének összehasonlító vizsgálata

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Kormányos Balázs

Témavezetők:

Dr. Peintler Gábor egyetemi docens

Dr. Horváth Attila egyetemi adjunktus

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Kémia Doktori Iskola

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék



Szeged, 2010

1. Bevezetés és célkitűzések

A reakciókinetikai kísérleti adatok értékelése régóta széleskörben elfogadott értékelési módszerek alapján történik. A kezdeti sebességek módszere, illetve a kinetikai görbék egyedi exponenciális függvényekkel történő illesztése már a tudományterület fejlődésének kezdetén is majdnem kizárólagosan alkalmazott értékelési technikának számítottak reakciórendszerek mechanizmusának felderítésére. Ahhoz, hogy ezekre az exponenciális jellegű függvényekre matematikai egzaktsággal lehessen görbét illeszteni, szükségessé vált az elsődleges kísérleti adatok transzformációja, hiszen ha el lehetett érni, hogy különböző matematikai módszerekkel a mért jel és a koncentráció között fennálló nemlineáris függvénykapcsolatot lineárisrá alakítsák, akkor az így kapott adatsorra az egyenesillesztés sokkal egyszerűbben kivitelezhető volt a rendelkezésre álló egyszerű eszközökkel. Ezt a lineáris függvénykapcsolatot azután visszaalakítva az eredeti formájába az illesztés során meghatározott paraméterek transzformáltjai, illetve kombinációi adták meg a kísérletben keresett sebességi állandót vagy állandókat. A kezdetben vizsgált egyszerű kémiai rendszerek kinetikájának értelmezését ezekkel a módszerekkel nagy biztonsággal meg lehetett adni.

Egy irodalmi kutatás rávilágított arra a tényre, hogy maguk a kinetikával foglalkozó kémikusok is túlnyomó többségben a korábban említett egyszerűsített eljárásokat használják, holott ezek nem kellően körültekintő alkalmazásával nagyon könnyen kelepcebe csalhatják magukat, és az így kapott eredmények közzétételével meglehet, hogy másokat is téves következtetések levonásához segíthetnek hozzá. Olyan neves kinetikával is foglalkozó folyóiratok közleményeit vizsgáltam át "pseudo-first order" és "initial rate" keresőszavak alapján, mint a *Journal of the American Chemical Society*, a *Journal of Physical Chemistry A* és *B* és az *Inorganic Chemistry* 1997-től 2007-ig. A keresés több mint 3000 találatot eredményezett, ami szintén alátámasztja azt a tényt, hogy a reakciómechanizmusok felderítésében napjainkban is ezek az egyszerűsített értékelő eljárások játszzák a fő szerepet.

A disszertáció második fejezetében összefoglaltam az általam vizsgált két

valós kémiai rendszer irodalmi hátterét. A vas(III)-szulfát rendszer esetén meglepően kevés közleményt találtam, melyek többségében a rendszer egyensúlyi viszonyaival kapcsolatos vizsgálatokról számoltak be, vagy felhasználták volna rendszerben jelenlévő részecskék stabilitási állandóit, ám azok nem álltak rendelkezésre. Lényeges kinetikát taglaló publikáció csak kettő jelent meg és azok is az 50-es években. Ezekben a cikkekben a szerzők természetszerűleg csak az akkoriban elérhető értékelési eljárásokra támaszkodva vonták le következtetéseiket, melyek többsége most is helytálló. Azonban ahhoz, hogy az egyszerűsítési feltételeknek meg tudjanak felelni, a kísérletek során alkalmazható koncentrációtartományokat korlátozni kellett. Ebből következik, hogy nem is adódott lehetőség bizonyos folyamatok megjelenésére, melyek az egyszerűsített értékelést tévútra vezethették. Ez a kettősség mai napig létezik, ha a pszeudo-elsőrend módszerét kívánjuk alkalmazni. Mindezek erősítették azt a törekvésemet, hogy e rendszer egyensúlyi és kinetikai viszonyait tisztázzam.

A hipoklórossav - kloritron rendszer a kémiai oszcillációk tanulmányozása során került a kémikusok figyelmének középpontjába. Kinetikáját a 80-as években tanulmányozták, és az akkori értékelési módszerekkel a lehető legpontosabb mechanizmusára is javaslatot tettek. A területen azóta felmerült új eredmények – nevezetesen a kloridion katalizáló szerepe – hatására azonban szükségessé, és lehetővé vált a mechanizmus finomítása, illetve továbbfejlesztése.

A fent bemutatott keresés megdöbbentő eredménye arra sarkallt, hogy a valós rendszerek vizsgálatán túl, valós rendszereken alapuló, de egyszerűsített modellek vizsgálatával méginkább érzékeltessem azt a különbséget, ami az egyszerűsített értékelő eljárások és az együttes görbeillesztés alkalmazása során feltárt mechanizmusok között megfigyelhető.

A kidolgozott modellrendszerek mindegyike olyan valós kémiai rendszeren alapul, melyet több nemzetközileg elismert kutatócsoport is tanulmányozott. Nem egy esetben előfordult a valós rendszerek esetén, hogy éppen az egyedi görbeillesztéssel felállított mechanizmust sikerült megcáfolni együttes görbeillesztés alkalmazásával.

A modellek kidolgozásánál arra törekedtem, hogy minél többféle, a valós vizsgálatok során előforduló mechanizmustípusra, illetve mind az egyedi exponenciális illesztés, mind a kezdeti sebességek módszerének alkalmazása lehetséges buktatóira adjak példát.

2. Alkalmazott módszerek

A vas(III)–szulfát rendszerben először a rendszer egyensúlyi összetételét tisztáztam spektrofotometriás módszerrel, $25,0 \pm 0,5$ °C hőmérsékleten, 1,0 M ionerősségnél. A mérés tervezését és az adatok értékelését a PSEQUAD programmal végeztem. Az abszorbeáló részecskék számának megállapítására az abszorbanciamátrixok lineáris algebrai vizsgálata során az MRA és M^3 programokat használtam. A kinetikai méréseket szintén $25,0 \pm 0,5$ °C hőmérsékleten, 1,0 M ionerősségen végeztem „stopped-flow” spektrofotometriás módszerrel. A kísérleti adatok értékelésére a ZiTa kinetikai értékelő programcsomagot használtam.

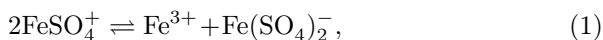
A hipoklórossav–kloridion rendszerben spektrofotometriás módszerrel vizsgáltam a reakciósebesség kloridion koncentrációfüggését 0,5 M ionerősség mellett. Az eredmények értékelését szintén a ZiTa programcsomaggal végeztem.

A modellrendszerek szimulált kísérleti adatainak előállítását a már említett ZiTa programmal végeztem. A kapott görbékre a Gauss eloszlású hiba szuperponáláshoz programot írtam. Az így kapott görbéken az egyedi exponenciális illesztéseket az AXUM technikai rajzoló és adatkezelő programmal végeztem.

3. Új tudományos eredmények

Vas(III)–szulfát rendszer

1. Vizsgáltam a vas(III)-ion hidrolitikus egyensúlyi viszonyait $T(\text{Fe}^{3+}) = 0,1574-0,6296$ mM és $T(\text{H}^+) = 1-100$ mM koncentrációtartományban 1 M ionerősség mellett vizes oldatban. Ezen körülmények között a $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ és az $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ részecskék stabilitási állandóját lehetett meghatározni, melyek értéke rendre $10^{-2,836 \pm 0,010}$ és $10^{-2,939 \pm 0,074}$.
2. A vas(III)–szulfát rendszer egyensúlyi tanulmányozása során meghatároztam a jelenlévő szulfátiont tartalmazó részecskék összetételét és azok stabilitási állandóit. Ezen körülmények között a $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, az $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, a $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ és a $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ részecskék stabilitási állandóját lehetett meghatározni, melyek értéke rendre $10^{-2,843 \pm 0,012}$, $10^{-2,880 \pm 0,080}$, $10^{-2,324 \pm 0,020}$ és $10^{-3,834 \pm 0,030}$.
3. A kinetikai mérések eredménye alapján javaslatot tettem a rendszer mechanizmusára. A megadott mechanizmus fő érdekessége, hogy nem követi az egyensúlyi kémiában gyakran alkalmazott lépcsőzetes komplexképződés elvét. A biszulfáto komplex képződésének kulcslépése a



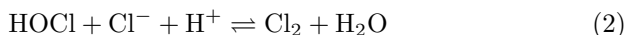
egyensúly, mely mindkét irányban gyors, sebességi együtthatóira csak egy alsó határérték adható meg.

4. A kísérleti görbékét értékeltem egyedi exponenciális illesztéssel is. Ezzel az értékelési móddal nem tudtam elfogadható reakciómechanizmust meghatározni. A kapott pszeudo-elsőrendű állandókat a ligandum koncentráció függvényében ábrázolva, az illesztett egyeneseknek nullától különböző tengelymetszete volt, amely függött a pH-tól, illetve minden illesztett egyenes közös x-tengely metszésponttal rendelkezett. Ezek a tapasztalatok

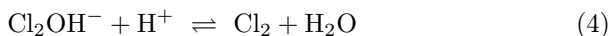
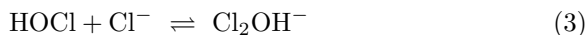
együttesen vezettek arra a következtetésre, hogy a rendszer bonyolultabb mechanizmussal jellemezhető annál, hogy egyedi görbeillesztéssel és lineárizálással értékelni lehessen.

Hipoklórossav–klorit ion rendszer

5. A kloridion katalizáló hatásának magyarázatát a



egyensúlyon keresztül adtam meg. A fenti folyamat valójában 2 további egyensúlyra bontható fel a Cl_2OH^- részecske segítségével



amelynek HOCl-nél nagyobb reaktivitása és reakcióiban a kloridion visszatermelődése képes magyarázni a kloridionnak mind a klór-dioxid fejlődés kezdeti sebességének növekedésére kifejtett hatását, mind pedig a klór-dioxid hozam változását HOCl és klorit feleslegben egyaránt.

6. Az illesztések eredménye alapján a Cl_2O_2 spontán bomlása helyett a köz-titermék HOCl katalizált bomlását találtam megalapozottnak. Ennek következtében viszont ez a reakció vált a klorátion képződésének fő irányává.

Szimulációs modellrendszerek

7. Az **A** modell bizonyította, hogy elágazó mechanizmussal jellemezhető rendszer esetén fontos reakciólépés veszthető el az egyedi exponenciális illesztés nem körültekintő alkalmazásával.
8. A **B** modell segítségével bemutattam, hogy egy kétlépéses komplexképződési folyamatot tévesen egylépésesként azonosíthatunk, ha kizárólag az

egyedi exponenciális illesztés által adott adatokra támaszkodunk. A teljes mechanizmus meghatározása ebben az esetben lehetséges egyedi görbeillesztéssel, ha az egyensúlyi viszonyokat pontosan ismerjük.

9. A **C** modellen egy „stopped-flow” technikának megfelelő módszerrel vizsgált, és ennek megfelelően értékelt rendszeren láttattam, hogy egy kétlépcsős komplexképződés tévesen egy lépésesként azonosítható. A teljes mechanizmus meghatározása e rendszer esetén, szemben a **B** rendszerrel, akkor sem lett volna lehetséges, ha az egyensúlyi viszonyokat pontosan ismerjük.
10. A **D** modell segítségével a kezdeti sebességek módszerének hiányosságára hívtam fel a figyelmet. A végsztöchiometria pH függésének figyelmen kívül hagyásával tévesen a sebességmeghatározó lépés pH függésére lehet következtetni.

Közlemények

1. **B. Kormányos**, I. Nagypál, G. Peintler, A. K. Horváth
Effect of chloride ion on the kinetics and mechanism of the reaction between chlorite ion and hypochlorous acid.
Inorganic Chemistry, 2008, 47(17):7914-20. IF : 4, 147
2. **B. Kormányos**, G. Peintler, A. Nagy, I. Nagypál
Peculiar kinetics of the complex formation in the iron(III)-sulfate system
International Journal of Chemical Kinetics, 2008, 40(3):114-124 IF : 1, 370
3. **B. Kormányos**, A. K. Horváth, G. Peintler, I. Nagypál
Inherent pitfalls in the simplified evaluation of kinetic curves.
Journal of Physical Chemistry A., 2007, 111(33):8104-9. IF : 2, 918

Összesített hatástényező:

Σ IF = 8, 435

Konferenciaelőadások és poszterek

1. I. Nagypál, **B. Kormányos**, G. Peintler, A. K. Horváth
Inherent pitfalls in the simplified evaluation of kinetic curves.
233rd ACS National Meeting, 2007, Chicago, IL, USA, (előadás)
Lecture & Abstract, Abstract Inor-851
2. **B. Kormányos**, A. Horváth, G. Peintler, I. Nagypál
Az egyszerűsített kiértékelési módszerek kelepcei a reakciókinetikában
MTA Reakciókinetikai Munkabizottsági ülés, 2007, Balatonalmádi (előadás)
3. G. Peintler, **B. Kormányos**, A. Nagy, I. Nagypál
Kinetics of Reaching the Equilibrium State in Iron(III)- and Sulphate Containing
Solutions. (poszter, absztrakt)
Royal Society of Chemistry, Inorganic Reaction
Mechanisms Meeting 2003, Athens, Greece