

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

**A tritónation néhány
redoxireakciójának kinetikai vizsgálata**

Ph.D. értekezés tézisei

Csekő György

Témavezető

Dr. Horváth Attila

egyetemi docens

PÉCS, 2014

1. Bevezetés

A térben periodikus jelenségeknek az ad kiemelkedően fontos szerepet, és így mind a mai napig nem csökkent a kémikusok érdeklődése ezen jelenségek iránt, hogy segítségükkel a mindennapi életben nehezen megfigyelhető folyamatokat lehet modellezni. Az egydimenziós reakciófront mozgása teljesen analóg a gyújtózsínoron terjedő láng mozgásával, a kétdimenziós reakciófront mozgása pedig analógiát mutat a bozóttüzek terjedésével. Számos reakció ismert, mely segítségével ezen jelenségek megfigyelhetőek, ezek közül kiemelkedik a napjainkban is sokat tanulmányozott rendszer, a tetracionát–klorit (CT) reakció, melyet 1986-ban Nagypál és munkatársai vizsgáltak először. A rendszer intenzív kutatása 1996-ban kezdődött, mikor Tóth és munkatársai cellás szerkezet létrejöttét figyelték meg a nemkevert CT-reakcióban, ha a hidrogénionok egy részét immobilizálták. Ezek után a CT-reakciót több kutatócsoport is tanulmányozta, segítségével számos érdekes periodikus kémiai jelenséget vizsgáltak, mint mintázatképződést, 2D-instabilitást, 3D-front instabilitást, térbeli bistabilitást, gerjesztett hullámokat és oszcillációt. A jelenségek leírásánál kezdetben a rendszer első vizsgálatakor meghatározott sebességi egyenletet és sebességi együtthatót használták. Kiderült azonban, hogy a sebességi együttható értékét jelentősen módosítani kell, részben azért is, mert maga a rendszer meglehetősen bonyolult, így annak kinetikája nem jellemezhető egyetlen sebességi együtthatóval.

2010-ben Peintler és munkatársai a CT-reakció mechanizmusának új eredményeit felhasználva megpróbálták módosítani a nemkevert vizsgálatok értelmezése során leggyakrabban használt kinetikai modellt. Javaslatot tettek a CT-reakció sztöchiometriájára kis klorition feleslegben, — ami a jellemző kísérleti körülmény a térben periodikus jelenségek vizsgálatánál — úgy találták, hogy figyelembe kell venni a klorition bomlását is. A térben periodikus jelenségek leírásánál használt sebességi egyenletet is módosították, a Nagypál és munkatársai által meghatározott sebességi egyenlet helyett javasoltak egy új 2 tagból álló összefüggést. Ezen sebességi egyenletben a hidrogénion koncentrációja második és harmadik hatványon is szerepel, ezért a nemkevert

CT-vizsgálatoknál nagy figyelmet kell fordítani arra, hogy a hidrogénion koncentrációja ne növekedhessen egy határérték felé, ami a reakciófront spontán begyulladását okozza. Ezt a frontreakciók vizsgálatánál úgy akadályozzák meg, hogy valamilyen erős bázissal meglúgosítják a reaktánsokat tartalmazó reakcióelegyet. A tetracionátról azonban ismert, hogy lúgos közegben hidrolizál, miközben tioszulfát-, tritionát-, szulfát-, és szulfitionok keletkeznek. A tioszulfát–klorit, valamint a szulfít–klorit reakció kinetikai viselkedésére már korábban javaslatot tettek, így ezen mellékreakciók figyelembe vehetőek a modellszámításoknál. Szisztematikus keresés után arra az eredményre jutottunk, hogy a tritionát–klorit reakció kinetikájáról semmilyen adat nem lelhető fel az irodalomban. Sőt, az egyetlen számunkra releváns találatban is csak a tritionátion lúgos hidrolíziséről találtunk információt, a redox átalakulásai azonban ismeretlenek.

2. Célkitűzések

Kísérleti munkám alapvető célja az volt, hogy a CT-reakció jobb modellezhetőségének érdekében értelmezzük a tritionát–klorit reakció kinetikai viselkedését. Mivel nem találtunk információkat a tritionátion redox viselkedéséről az irodalmi kutatás során, ezért a tritionát–klorit reakció könnyebb értelmezhetőségéért elsőként a tritionát–jód, valamint a tritionát–klorit reakció lehetséges alrendszeit, a tritionát–HOCl és tritionát–klór-dioxid reakciókat tanulmányoztuk.

3. Alkalmazott módszerek

A vizsgálataink során a kinetikai méréseket pufferelt közegben hajtottuk végre. A jód–tritionát, a klór-dioxid–tritionát, valamint a klorit–tritionát reakciókat enyhén savas körülmények között vizsgáltuk, a pH-t ecetsav/nátrium-acetát pufferrel szabályoztuk. A HOCl–tritionát reakciót széles pH tartományban tanulmányoztuk, semleges pH környékén dihidrogén-foszfát/hidrogén-

foszfát, 12-es pH környékén pedig hidrogén-foszfát/foszfát puffert használtunk. Minden kinetikai mérés során a hőmérsékletet $25,0 \pm 0,1$ °C-ra, az ionerősséget pedig 0,5 M-ra állítottuk be. A reakciófront terjedésének vizsgálata nempufferelt körülmények között történt, ezen méréseknél a hőmérséklet 25 ± 1 °C volt.

A reakciókat spektrofotometriásan vizsgáltuk, a jód–tritonát, a klórdioxid–tritonát és a klorit–tritonát reakciók a vizsgált pH tartomány egészében, míg a HOCl–tritonát reakció 12-es pH környékén kellően lassú ahhoz, hogy hagyományos diódasoros spektrofotométerrel (Zeiss S10 vagy Zeiss S600) kövessük a reakciók előrehaladtát. A HOCl–tritonát reakció reakcióideje semleges pH környékén jellemzően 10 s alatt van, ezért ebben a pH tartományban a reakciót stopped-flow (Applied Photophysics SX20) technikával követtük. A sztöchiometriai vizsgálatoknál a végtermékek minőségi meghatározását egy Nicolet 5700 FT-RAMAN készülékkel végeztük. Az 1D-front terjedési sebességének vizsgálatát egy 50 cm hosszú kapilláris csőben végeztük, melynek belső átmérője $0,733 \pm 0,006$ mm.

A vizsgált hullámhossz tartományokban a fényelnyelő részecskék számát az MRA programmal határoztuk meg. A kinetikai paramétereket együttes görbeillesztéssel határoztuk meg a ZiTa programcsomaggal. Az 1D-front terjedési sebességének számításakor a parciális differenciálegyenlet rendszert a BDF2 módszerrel integráltuk.

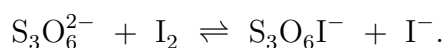
4. Új tudományos eredmények

Az elért eredmények és a megfigyelések a következő pontokban foglalhatóak össze:

A jód–tritonát rendszer:

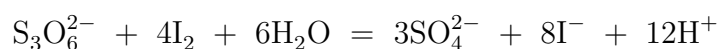
1. A reakció részletes vizsgálata alapján megállapítható, hogy annak sebessége független a pH-tól, valamint a jodidion nagymértékben csökkenti a reakciósebességet. Ezen nagymértékű jodidion inhibíció nem magyarázható kizárólag a trijodidion képződésével és annak kisebb re-

akciókészségével. A rendszer ezen tulajdonságát a reaktánsok gyors előegyensúlyán keresztül tudtuk megmagyarázni, amely erősen balra tolódik el:



A reakció ezen sajátságai alapján nagy hasonlóságot mutat a jódtetracionát rendszerrel.

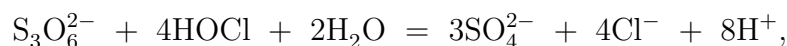
2. Az általunk vizsgált pH tartományban megadtuk a reakciót jellemző sztöchiometriai egyenletet. Azt találtuk, hogy mindkét reaktáns feleslegében az alábbi sztöchiometriai egyenlet érvényes:



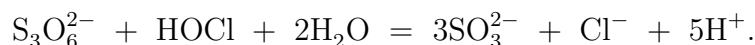
3. 63 kinetikai görbe együttes illesztése alapján javaslatot tettünk a reakció 5 lépéses kinetikai modelljére. A javasolt kinetikai modell segítségével magyarázatot adtunk a reakció pH függetlenségére, a jodidion komplex inhibáló hatására, valamint levezettünk egy sebességi egyenletet, amellyel értelmeztük a kinetikai paraméterek között tapasztalt korrelációkat.

A HOCl-triticionát rendszer:

4. Megállapítottuk, hogy a reakció az általunk vizsgált kísérleti körülmények között két határsztöchiometriával jellemezhető, HOCl feleslegben:



míg triticionátion feleslegben a következő határsztöchiometria dominál:

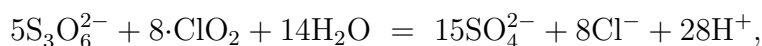


A szulfition jelenlétét a végtermékben jodometriás titrálással közvetve igazoltuk, mely során a szulfitiont formaldehiddel maszkíroztuk.

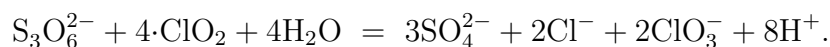
5. 80 kinetikai görbe együttes illesztése alapján javaslatot tettünk a reakció 7 lépéses kinetikai modelljére. Ezen modell segítségével értelmezni tudtuk a reakció változó sztöchiometriáját, valamint a kinetikai görbék lefutását 6,6–12,2-es pH tartományban. Az általunk javasolt modell alapján a Cl(I) mindkét formája kinetikailag aktív tritionáttal szemben.

A klór-dioxid–tritionát rendszer:

6. Megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált kísérleti körülmények között a reakció két határsztöchiometriával jellemezhető, tritionátion feleslegben:



míg klór-dioxid feleslegben az alábbi sztöchiometria dominál:

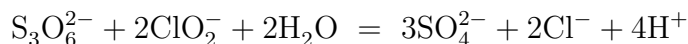


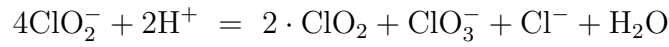
A klorátion keletkezését Raman spektroszkópiai mérésekkel igazoltuk.

7. 118 kinetikai görbe szimultán illesztése alapján javaslatot tettünk a reakció 13 lépéses kinetikai modelljére, mely alapján mind a klorid-, mind pedig a hidrogénion autokatalizátora a rendszernek. Ezen modell segítségével értelmezni tudtuk a reakció változó sztöchiometriáját, valamint a kinetikai görbék lefutását 4,35–5,70-es pH tartományban. Levezettünk egy sebességi egyenletet, amellyel értelmeztük a kinetikai paraméterek között tapasztalt korrelációkat.

A klorit–tritionát rendszer:

8. Spektrofotometriás mérések alapján megállapítottuk, hogy a reakció sztöchiometriája az alábbi három egyenlet lineáris kombinációjával bármilyen kiindulási klorit/tritionát arány mellett megadható:





9. A kezdeti sebességek módszerével megállapítottuk, hogy a klorit ion és a hidrogénion részrendűsége szigorúan egy, illetve kettő, míg a tritronátioné jó közelítéssel fél. Mindezek alapján a következő sebességi egyenletet javasoltuk az 1D frontterjedés sebesség koncentrációfüggésének kvantitatív leírásához*:

$$-\frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} = k_{27}[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]^{1/2}[\text{ClO}_2^-][\text{H}^+]^2.$$

10. Nemkevert körülmények között megadtunk egy egyszerű modellt, amely 1:3–1:6 tritronát:klorit arányok között — ahol a reakciófront terjedési sebessége a legnagyobb — megfelelő pontossággal leírja a reakciófront terjedési sebességének koncentrációfüggéseit.
11. Megmutattuk, hogy a klorit–tritronát rendszerben is fellép a specifikus savkatalízis. Ezen effektus figyelembe vételével összhangba tudtuk hozni a különböző módszerekkel és eltérő kísérleti körülmények között meghatározott sebességi együttható (k_{27}) értékeit.

*Megőriztem a disszertációban használt számozást a sebességi együtthatónak.

5. Tudományos közlemények, előadások

I. A Ph.D. értekezés alapjául szolgáló tudományos közlemények:

1. **Csekő Gy.**, Horváth A. K.: Non-Triiodide Based Autoinhibition by Iodide Ion in the Trithionate–Iodine Reaction. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 6521. **IF: 2,732**
2. **Csekő Gy.**, Horváth A. K.: Kinetics and Mechanism of the Chlorine Dioxide–Trithionate Reaction. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 2911. **IF: 2,771**
3. **Csekő Gy.**, Rauscher E., Horváth A. K.: Kinetics and Mechanism of the Hypochlorous Acid–Trithionate Reaction. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 8836. **IF: 2,771**
4. **Csekő Gy.**, Ren L., Liu Y., Gao Q., Horváth A. K.: A New System for Studying Spatial Front Instabilities: The Supercatalytic Chlorite–Trithionate Reaction. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 815. **IF: 2,771**

II. Egyéb tudományos közlemények:

1. **Csekő Gy.**, Varga D., Horváth A. K., Nagypál I.: Simultaneous Investigation of the Landolt and Dushman Reactions. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 5954. **IF: 2,871**
2. Horváth A. K., Nagypál I., **Csekő Gy.**: Theoretical Investigation on the Concentration Dependence of the Landolt Time. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 7868. **IF: 2,871**
3. Peintler G., **Csekő Gy.**, Petz A., Horváth A. K.: An improved chemical model for the quantitative description of the front propagation in the tetrathionate–chlorite reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 2356. **IF: 3,453**

4. Rauscher E., **Csekő Gy.**, Horváth A. K.: On the Complexity of Kinetics and the Mechanism of the Thiosulfate-Periodate Reaction. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5802. **IF: 4,601**
5. Xu L., **Csekő Gy.**, Kégl T., Horváth A. K.: General Pathway of Sulfur-Chain Breakage of Polythionates by Iodine Confirmed by the Kinetics and Mechanism of the Pentathionate-Iodine Reaction. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7837. **IF: 4,593**
6. **Csekő Gy.**, Xu L., Horváth A. K.: A kénlánc oxidációjának kinetikája a politionát-jód reakciókban. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2013**, *119*, 88. **IF: 0,000**
7. **Csekő Gy.**, Hu Y., Song Y., Kégl R. T., Gao Q., Makarov S. V., Horváth A. K.: Kinetic Evidence of Tautomerism of Thiourea Dioxide in Aqueous Acidic Solutions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, *11*, 1875. **IF: 3,120**
8. Xu L., **Csekő Gy.**, Petz A., Horváth A. K.: Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Pentathionate Ion by Chlorine Dioxide in a Slightly Acidic Medium. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 1293. **IF: 2,771**

III. Egyéb előadások:

1. Horváth A. K., Nagypál I., **Csekő Gy.**, Varga D.: A Landolt-reakció: újabb eredmények. MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés, Gyöngyöstarján, 2008. november 6-7.
2. Rauscher E., **Csekő Gy.**, Horváth A. K.: A tioszulfát-perjodát reakció kinetikája. MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés, Siófok, 2011. május 5-6.
3. Xu L., **Csekő Gy.**, Kégl T., Horváth A. K.: Kinetics and mechanism of the pentathionate-iodine reaction. CECE 2013 10th International Interdisciplinary Meeting on Bioanalysis, Pécs, 2013. április 25-27.