

# pH-oszcilláció kémiai reakciókban

RÁBAI Gyula

Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék; 4010 Debrecen

## Bevezetés

A hidrogénion (illetve a hidroxidion is) vitathatatlanul fontos tényező a vizes oldatokban lejátszódó kémiai reakciók többségében. Koncentrációja sokszor alapvetően befolyásolja a sztöchiometriát, továbbá hatással van a reakciósebességre is. Összetett reakciók egyes lépéseiben keletkezik, más lépésekben pedig fogy. Ennek következtében esetenként sajátos visszacsatolások kulcsszereplőjévé válhat. Ezek a kinetikai hatások olyan különösen érdekes dinamikai viselkedés forrásai lehetnek, mint például az oligo-oszcilláció, vagy a periodikus és kaotikus oszcillációk. 1985-ben írtunk egy előzetes közleményt a Magyar Kémiai Folyóiratba a hidrogénion-oszcillátorokról,<sup>1</sup> amelyben javasoltuk a pH változásának szisztematikus követését oszcillációs és oligo-oszcillációs reakciókban. Rámutattunk, hogy a pH-mérés egyszerűsége mellett kétségtelen előnye az akkor elterjedten alkalmazott redoxi potenciál meghatározásához képest, hogy megbízhatóbban rendelhető a kísérletileg mért jel a hidrogénionhoz, mint a redoxi potenciál a reakcióban résztvevő részecskék valamelyikéhez. Jeleztük, hogy ezen a módon olyan új kísérleti adatokhoz lehet jutni, amelyek lehetővé, illetve esetenként szükségessé teszik az ismert oszcillációs reakciók mechanizmusára vonatkozó javaslatok finomítását, pontosabbá tételét. Arra is számítottunk, hogy a pH szisztematikus mérésével új, esetleg biokémiai jelentőségű oszcillációs reakciókat lehet felfedezni, illetve olyan kémiai rendszereket lehet összeállítani, amelyek pH-oszcillációt mutatnak. A pH-oszcilláció a hidrogénion-koncentráció időben, vagy térben néhány, vagy sok szélsőértéket mutató változása a reakció során. Tekintettel arra, hogy az előzetes közleményt illik a témát részletesebben kifejtő publikációnak követnie, jelen cikkben megpróbálok eleget tenni ennek az illemszabálynak, még ha egy kicsit megkétszév is.

Az előzetes közleményünk megjelenése óta eltelt negyedszázadban olyan jelentős előrehaladást tapasztalhattunk a pH-oszcillátorok kutatása terén, amely igazolta, sőt meg is haladta az akkori várakozásainkat. A pH időbeli változásának nyomon követése sok olyan kémiai oszcillátor felfedezését, illetve tervszerű összeállítását eredményezte, amelyekben az oligo-oszcillációs, valamint egyszerű periodikus viselkedés mellett komplex periodikus, sőt esetenként kaotikus oszcillációk is megfigyelhetők voltak döntően áramlásos reaktorban. Ezeket a jelenségeket több esetben jól lehetett modellezni a rendszerben lejátszódó komponens-reakciók független kísérletekben meghatározott empirikus sebességi egyenleteit figyelembe véve. Dolgozatomban megkísérlem, hogy rövid áttekintést adjak erről a területről kiemelt figyelmet szentelve a Debreceni Egyetemen elért eredményeknek. Előre kell bocsátani, hogy a pH-oszcillátorok ma már az oszcillációs reakciók legnagyobb családját képezik, és a terület művelésében, az

eredmények elérésében nagyon fontos szerepet játszottak magyar kutatók.

## pH-oligo-oszcillátorok

Korábbi közleményeinkben Beck Mihály kezdeményezésére oligo-oszcillációs reakcióknak javasoltuk nevezni azokat a régebben overshoot-undershoot<sup>2</sup> folyamatként számon tartott reakciókat, amelyekben a résztvevők valamelyikének koncentrációja az idő függvényében egynél több, de csak néhány szélsőértéket mutat. Ez a jelenség meglepő, hiszen egy „közönséges” kémiai reakciónál az várható, hogy a reaktánsok koncentrációja monoton csökken, a termékeké monoton növekszik, a köztitermékeké pedig egy maximumot ér el az idő függvényében. Meg kell jegyezni, hogy az oszcilláció és az oligo-oszcilláció között a megfigyelhető szélsőértékek számában jelentkező különbségen kívül abban is eltérés van, hogy alapvetően más típusú reakciómechanizmus hozza létre a két jelenségszort. Míg az oszcillációra jellemző, hogy az egymást követő maximumokat visszatérően ugyanazok a komponens-folyamatok alakítják ki a koncentráció-idő görbén, addig az oligo-oszcilláció esetén rendre más komponens-reakciók kerülnek túlsúlyba a második, harmadik, esetleg további szélsőértékek helyén. Kétségtelen, hogy ilyen jelenség csak összetett reakciókban, reakciórendszerekben alakulhat ki oly módon, hogy az oligo-oszcillációt mutató anyag több komponens-folyamat közös szereplője, egy vagy több komponens-folyamatban keletkezik, másokban pedig fogy. A bromátion – aszkorbinsav – malonsav reakciórendszerben a bromidion koncentrációjában lehetett megfigyelni több szélsőértéket az idő függvényében, amelyet egyszerűen lehetett modellezni is.<sup>3,4</sup> Más halogénáttal megvalósított oxidációk során is kimutattunk a halogénidion koncentrációjában több szélsőértéket az idő függvényében.<sup>5,6</sup> Mégis azt lehet mondani, hogy ritka ez a jelenség. Mivel a hidrogénion közös szereplője a vizes oldatban lejátszódó sok reakciónak, ezért várható, hogy az egyébként nagyon ritka oligo-oszcilláció gyakrabban megfigyelhető a pH-ban, mint bármilyen más változó koncentrációjában. Erre több példát is felsorakoztattunk<sup>7</sup>

## A pH-oszcillátorok két csoportja

Elfogadott ma már, hogy egy vizes oldatban lejátszódó oszcillációs reakcióban a hidrogénionnak (vagy ezzel egyenértékűen a hidroxidionnak) két fajta szerep juthat:

**A pH indikátora az oszcillációnak.** Vannak olyan esetek, amikor az oszcilláció kialakulásáért felelős visszacsatolásokban a hidrogénion nem játszik döntő

\*e-mail: rabai.gyula@science.unideb.hu

szerepet, tehát nem elsődleges fontosságú a részvétele a jelenség kialakulásáért felelős mechanizmusrészben. Néha azonban ilyenkor is mérhető pH-oszcilláció, mintegy indikátorként jelezve magát a reakció oszcillációs jellegét. Ezekre a pH-oszcillációkra többnyire jellemző a pH-váltakozásának kis amplitúdója, hiszen a hidrogénion kezdeti koncentrációja rendszerint lényegesen nagyobb, mint a visszacsatolásokban kulcsszerepet játszó résztvevők jellemző koncentrációja. Legrégebbi ismert példa erre a hidrogén-peroxid – jódát reakciórendszer (Bray reakció), ahol a mért pH a jód és a jodidion koncentrációjával, valamint a redoxi potenciállal párhuzamosan mutat oszcillációs lefutást.<sup>8</sup> A mért pH-amplitúdó csupán néhány század pH egység pH=2 környezetében, hiszen a  $[H^+]$  kezdeti értéke néhány század M, míg a nagy amplitúdóval oszcilláló jodidion század mM koncentrációban van jelen. Ugyancsak ebbe a csoportba sorolható a kloritron és a tioszulfátion közötti reakcióban CSTR-ben (folyamatos áramlású kevert tartályreaktor) kimutatott hidrogénion-koncentráció oszcilláció is.<sup>17</sup> Nem szabad azonban elfeledkezni arról, hogy az ismert esetek mindegyikében elengedhetlenül fontos, hogy a közeg pH-ját jól válasszuk meg, ellenkező esetben nem oszcillációs módon játszódik le a reakció, ha egyáltalán végbe megy. Tehát a közeg optimális pH-ja akkor is fontos, ha nem a hidrogénion-koncentráció változása hozza létre a szükséges visszacsatolásokat, ami azonban nem azt jelenti, hogy a hidrogénion egyáltalán nem szerepel a reakciómechanizmusban. A fentieket támasztja alá az az érdekes megfigyelés, hogy ha megfelelően megválasztott sav-bázis puffer alkalmazásával állítjuk be az optimális pH értéket, akkor a pH-ban egyébként mérhető kis amplitúdójú oszcilláció majdnem teljesen elnyomható, miközben a többi mért paraméterben változatlanul megfigyelhető a periodikus viselkedés. Ha azonban a pufferrel beállított pH nem kedvező, akkor semmilyen paraméterben nem figyelhető meg a periodikus válasz.

**A pH vezérli az oszcillációt.** Más esetekben az oszcilláció azért jöhet létre, mert a hidrogénion kulcsszereplője a szükséges visszacsatolásoknak.<sup>9</sup> Vegyük figyelembe példának okáért azt a lehetőséget, amikor a vizsgált reakciórendszer egy komponens-folyamatában hidrogénion keletkezik, és ugyanakkor a hidrogénion koncentrációjának növekedése gyorsítja ezt a folyamatot. Az így létrejövő pozitív visszacsatolás (autokatalitikus komponens-reakció) a kulcsa lehet a hidrogénion oszcilláció kialakulásának. Ezeket a reakciókat soroljuk a pH-vezérelt oszcillátorok csoportjába.<sup>9</sup> Jellemző rájuk, hogy a pH-változás rendszerint nagy, több pH egység is lehet. Ennek megfelelően a hidrogénion-koncentrációtól függő komponens-folyamatok sebessége is több nagyságrendet változhat. Az első ilyen nagy amplitúdójú pH-oszcillációt 1985-ben Orbán és Epstein mutatták ki a szulfidion hidrogén-peroxidtal megvalósított oxidációja során CSTR-ben.<sup>10</sup> A platina elektródán mért redoxi potenciál és az oldat színének periodikus váltakozása mellett nagy amplitúdójú pH-oszcillációt is észleltek, amelyet periodikus csapadékkiválás - visszaoldódás is kísért. Ez tekinthető az első olyan reakciónak, amelyben a hidrogénion-koncentráció kinetikai szabályozó szerepe kétséget kizáróan kulcsfontosságú az oszcilláció kialakulásában, amint azt a vonatkozó mechanizmus-javaslat mutatja.<sup>11</sup> Az azóta eltelt időben sok reakcióról kiderült a pH-mérés módszerével,

hogy kedvező körülmények között periodikusan játszódnak le. Az ismeretek bővülése fokozatosan elvezetett azoknak az alapvető elveknek a kikristályosodásához, amelyek alkalmazásával új periodikus rendszereket lehet tervszerűen összeállítani megfelelően megválasztott egyszerűbb reakciókat használva építőelemként. Továbbá kaotikusan viselkedő reakciórendszereket is létre lehetett hozni, és sikerült egyszerű módon, szigorúan kémiai alapokon megérteni működésüket. Ma már pH-vezérelt oszcillációs reakciók felhasználásával dinamikus és stacionárius térbeli szerkezetek is létrehozhatók reakció-diffúzió kémiai rendszerekben. Meg kell jegyezni, hogy egy adott pH-oszcillátort csak akkor lehet egyértelműen besorolni a fenti két csoport valamelyikébe, ha megbízhatóan ismert a mechanizmusa. A mechanizmus ismerete nélkül, a mért jellemzők alapján csak valószínűsíthető, hogy melyik csoportba tartozik a kérdéses reakció. Mostanra már olyan nagy számban vált ismertté pH-oszcilláció, hogy a csoportosítás még ezzel a bizonytalansággal is indokolt, hiszen a pH-oszcillációk képezik az ismert oszcillációs reakciók legnagyobb családját.

### pH-vezérelt oszcillációk

Az 1. táblázat tartalmazza az 1985 óta leírt pH-oszcillációs reakciókat, reakciórendszereket. A már említett első nagy amplitúdójú pH-oszcillátort<sup>10</sup> további felfedezések követték. Ismereteim szerint a pH-vezérelt (pH-regulated) kifejezést először Orbán és Epstein<sup>13</sup> használta 1987-ben erre a típusú reakciócsaládra. A pH-vezérelt oszcillátorok felfedezésében kulcsszerepe van az áramlásos reaktornak (CSTR), amelyben sokkal több kémiai reakció mutat oszcillációt, mint zárt reaktorban. Itt ugyanis kevesebb feltételt kell teljesítenie a rendszer kémiájának, mert a folyamatos anyagbeáramlás helyettesíti az úgynevezett „tápreakciókat”, amelyek zárt rendszerben szükségesek, hogy folyamatosan pótolják az egyes ciklusokban elfogyott kulcsrészcsoportokat. Természetesen a kevesebb feltételnek több kémiai rendszer képes megfelelni. Az áramlásos reaktor azért is előnyös a dinamika tanulmányozására, mert igazi fenntartott állapot – stacionárius, oszcillációs, kaotikus – csak ebben a kísérleti elrendezésben lehetséges.

Az 1. táblázatban látható, hogy vannak csupán két kiindulási anyagból álló, egyszerűnek tűnő reakciók, valamint több komponensből tervszerűen összeállított reakciórendszerek. A látszólag egyszerűbb összetétel nem szükségképpen jelenti azt, hogy az oszcilláció mechanizmusa is egyszerűbb. Sőt gyakran éppen ennek az ellenkezője igaz, az egyszerűbb összetételhez bonyolultabb, nehezebben feltárható mechanizmus társul.

A kémiai oszcilláció matematikai modellekben tükröződő általános kinetikai feltételeiből kiindulva megfogalmazható, hogy legalább két alapvetően fontos komponens-reakcióra van szükség ahhoz, hogy egy oszcillációs rendszer létrejöhessen. Az egyik egy olyan öngyorsuló reakció, amely meg tudja valósítani a szükséges pozitív visszacsatolást. Ez az esetek többségében autokatalízis révén lehetséges, de néha a sajátinhibíció (szubsztráthinhibíció) is szerepet játszik.

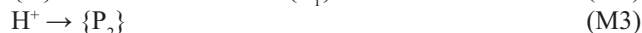
1. Táblázat. pH-szabályozott oszcillációs reakciók és reakciórendszerek

reakciórendszer	Év	referencia
$S^{2-} + H_2O_2$	1985	10
$IO_3^- + HSO_3^- + Fe(CN)_6^{4-}$	1986	12
$S_2O_3^{2-} + H_2O_2 + Cu^{2+}$	1987	13
$IO_3^- + HSO_3^- + tiokarbamid$	1987	14
$IO_3^- + HSO_3^- + S_2O_3^{2-}$	1988	15, 16
$BrO_3^- + HSO_3^- + Fe(CN)_6^{4-}$	1989	17
$H_2O_2 + HSO_3^- + Fe(CN)_6^{4-}$	1989	18
$H_2O_2 + Fe(CN)_6^{4-}$	1989	19, 20
$IO_4^- + S_2O_3^{2-}$	1989	21
$IO_4^- + NH_2OH$	1989	22
$IO_3^- + NH_2OH$	1990	23
$BrO_2^- + I^-$	1992	24
$BrO_2^- + NH_2OH + fenol$	1994	25
$BrO_2^- + S_2O_3^{2-} + fenol$	1995	26
$BrO_3^- + HSO_3^- + márvány (CaCO_3)$	1996	27
$H_2O_2 + HSO_3^- + márvány CaCO_3$	1996	28
$H_2O_2 + HSO_3^- + HCO_3^-$	1996	29
$H_2O_2 + HSO_3^- + HCO_3^- + Fe(CN)_6^{4-}$	1996	30
$H_2O_2 + HSO_3^- + S_2O_3^{2-}$	1999	31
$BrO_3^- + HSO_3^- + MnO_4^- (Mn^{2+})$	1999	32
$S_2O_4^{2-} + H_2O_2$	2001	33
$S_2O_4^{2-} + H_2O (bomlás)$	2002	34
$BrO_3^- + HSO_3^-$	2005	35

A másik pedig egy olyan folyamat, amely kellő időbeli eltolódással képes elvonni a reakcióközéből az öngyorsulásért felelős anyagfajtát. Ezeknek a reakcióknak a kölcsönhatása oszcillációt eredményezhet egy nyitott rendszerben, ha a kezdeti feltételek és a sebességi viszonyok kedvezőek. Egy ilyen párosítás egyszerűnek tűnik, azonban a gyakorlatban mégis nagyon ritkán sikerül oszcillációs rendszert összerakni. Ugyanis az oligo-oszcillációs rendszerekkel foglalkozó bekezdésben írtakhoz hasonlóan ez esetben is nehéz két olyan megfelelő kinetikájú reakciót találni, amelyekben egy közös részecske a kívánalmaknak megfelelően vesz részt. Ez esetben is nagyobb esélyt ad a sikeres válogatáshoz, ha ez a közös részecske a  $H^+$ , ami vizes oldatban szinte minden kémiai folyamatban szerepel. Így azután vizes közegben számos olyan reakció akad, amelyek hidrogénionra nézve autokatalitikus. Ugyancsak nehézség nélkül találhatók hidrogénionot fogyasztó folyamatok is vizes oldatban. Ennek a nagy választéknak a következtében pH-oszcillációt mutató reakciórendszerek szisztematikus összeállítása egyszerűbb részfolyamatokból sokkal eredményesebb volt, mint más típusú oszcillációk tervszerű létrehozása ezen a módon.

### pH-vezérelt oszcillációt mutató reakciórendszerek tervezésének alapjai<sup>36</sup>

A hidrogénion rendszerint protonálódási egyensúlyokon keresztül fejt ki kinetikai hatását (katalitikus hatás, inhibíciós hatás). Ezért a tervezés első lépéseként vegyünk figyelembe egy olyan egyszerű oszcillációs modellt, amely egy protonálódási egyensúlyból (M1) indul ki és tartalmazza a szükséges autokatalitikus (M2) és protont elvonó (M3) komponens-folyamatokat:



Ha a kapcsos zárójelben lévő részecskék koncentrációját állandónak tekintjük, akkor a modell három dinamikai változót tartalmaz csupán. Megjegyzendő, hogy (M2) nem elemi lépés, de két lépésből álló, nagyon egyszerű mechanizmussal értelmezhető:

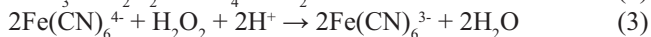
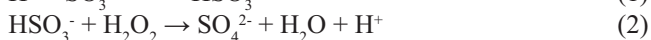


(M2a) egy második protonálódási egyensúly, amit (M2b) sebességmeghatározó lépés követ. Az egyszerűbb kezelhetőség érdekében használjuk a nem elemi (M2) folyamatot a továbbiakban. Válasszuk (M1) pK értékét 7,0-nak. Az (M1) – (M3) modell alapján numerikus szimulációval nagy amplitúdójú pH-oszcillációt kapunk áramlásos rendszerben  $A^-$  és  $H^+$  egyenletes bevezetése, valamint mindhárom változó egyenletes elvezetése mellett (CSTR konfiguráció). A sebességi állandókat és a bemenő koncentrációkat természetesen optimálisan kell megválasztani. Az optimalizált sebességek egy tipikus kombinációja lehet például a következő:  $v_{M1} = 10^{10}[A^-][H^+]$ ;  $v_{-M1} = 10^3[AH]$ ;  $v_{M2} = 10^5[AH][H^+]$ ;  $v_{M3} = 0,1[H^+]$ .

A bemenő koncentrációkat  $[A_0] = 0,005$ ;  $[H^+] = 0,001$  M értékre választva széles áramlási sebesség-tartományban ( $k_0 = 2,7 \times 10^{-6} - 4,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) számítható oszcilláció mindhárom változó koncentrációjában.

Az (M1) – (M3) séma segítséget nyújt ahhoz, hogy megtaláljuk a megfelelő komponens-folyamatokat egy ilyen típusú rendszerhez. A modellnek megfelelő kémiai rendszerben  $A^-$  legkézenfekvőbbben egy könnyen protonálódó, oxidálható anion lehet, pl.  $SO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $AsO_3^{3-}$ . Ezek az anionok protonált formában általában gyorsabban reagálnak oxidáló szerekkel, mint deprotonált alakban.<sup>37</sup> Az oxidálószer lehet halogénion,  $H_2O_2$ ,  $S_2O_8^{2-}$ , esetleg oxigén. Ha az oxidáció során hidrogénion keletkezik, akkor megteremtődik az (M2) szerinti autokatalitikus visszacsatolás, hiszen a reakció előrehaladásával növekszik a hidrogénion koncentrációja, nő a protonált részecske aránya, gyorsul a reakció. Másrészt a hidrogénion elvonására alkalmas kémiai reakciók is kiválaszthatók. Ezek is lehetnek redoxi reakciók, de mára már kiderült, hogy a szilárd  $CaCO_3$  (márvány) lassú oldódása, sőt a  $HCO_3^-$  protonálódása és a  $CO_2$  lassú távozása is betöltheti ezt a szerepet.

A tervszerűen összeállított pH-vezérelt oszcillációra tipikus példa a hidrogén-peroxid – szulfition – ferrocianid-ion oszcillációs reakciórendszer.<sup>18</sup>



Független kinetikai mérések alapján a (2) reakció sebességi egyenlete két tagból áll, amelyek közül az egyik a hidrogénion-koncentrációjától független, a másik pedig első rend szerint függ tőle:

$$v_2 = (k_2 + k_2'[\text{H}^+])[\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2')$$

A  $v_2$  sebességi egyenlet alakja jelzi, hogy a (2) reakció autokatalitikus  $\text{H}^+$ -ra nézve, hiszen  $\text{H}^+$  képződik és a sebesség nő a  $[\text{H}^+]$  növekedésével. A  $v_2$  szerinti sebességi egyenlet azzal a mechanizmussal magyarázható legkézenfekvőbben, hogy a kétszeresen protonált szulfition gyorsabban reagál a hidrogén-peroxiddal, mint az egyszer protonált alak. A (3) reakció szerepel hidrogénion elvonóként, így ez a kémiai rendszer jól megfelel az (M1) – (M3) sémának. Áramlásos reaktorban valóban megfigyelhető nagy amplitúdójú pH-oszcilláció.<sup>18</sup> Később kiderült, hogy a ferrocianid-ion és a hidrogén-peroxid közötti reakció szulfition nélkül is mutathat oszcillációt CSTR-ben, ha kedvezően választjuk meg a kísérleti körülményeket.<sup>19</sup> Erre az oszcillációra azért van lehetőség, mert a ferrociano-komplexek és a  $\text{H}_2\text{O}_2$  között végbemenő reakció iránya a közeg pH értékétől függ, hiszen a  $\text{H}_2\text{O}_2$  redukciós potenciálja függ a pH-tól:

$$E(\text{V}) = 0,84 - 0,059\text{pH}.$$

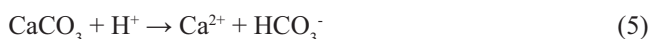
Mivel a hexacianoferrat(II)/(III) standard oxidációs potenciálja 0,36 V,  $\text{pH} \leq 8$  esetén tízszeres  $\text{H}_2\text{O}_2$  felesleget alkalmazva a ferrocianid-ion oxidációja (3), míg nagyobb pH értékeknél a ferricianid-ion redukciója megy végbe (4):



A pH-oszcilláció szempontjából fontos, hogy a (3) reakcióban a  $\text{H}^+$  képződik, míg a (4)-ben fogy.

Ez utóbbi oszcillátor érdekes sajátossága, hogy a dinamikai viselkedése nagyon érzékeny látható fényre, ami azzal van összefüggésben, hogy a (3) reakció fotokatalitikus.<sup>38</sup>

Az (M1) – (M3) sémának megfelelő reakciórendszerben a hidrogénion elvonására  $\text{CaCO}_3$  is használható, amely (5)-nek megfelelően távolítja el a  $\text{H}^+$ -t.



A szilárd  $\text{CaCO}_3$ -ot például egy darab márvány formájában elhelyezve a reaktorban az oszcilláció megvalósítható a  $\text{HSO}_3^-$  különböző oxidációiban.<sup>27, 28</sup> Mivel az (5) szerinti hidrogénion elvonás sebessége függ a reaktorba helyezett márvány folyton változó felületi állapotától, ezért az így létrehozott pH-oszcilláció paraméterei (periódusidő, amplitúdó) lassan változnak az idő előre haladásával.

Fontos körülmény, hogy az (5) reakcióban keletkező  $\text{HCO}_3^-$  további hidrogéniont vehet fel (6) szerint, amely azután  $\text{CO}_2$  formájában el is hagyhatja a reakcióelegyet.



Az (5) és (6) reakciósor alapján megvalósuló hidrogénion-elvonás láthatóan összetett folyamat, aminek következtében az oszcilláció negatív visszacsatolása több, egymástól időben is elkülönülő lépésben alakul ki. Ennek az az eredménye, hogy a dinamikai viselkedés kaotikussá válik. A káoszhoz vezető periódus-kettőződéses út az egyszerű periodikus oszcillációtól komplex oszcillációkon át mind kísérletileg, mind modellszámítással kimutatható. A kaotikus pH-oszcilláció szilárd márvány helyett  $\text{HCO}_3^-$  hozzáadásával is megfigyelhető a  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HSO}_3^- - \text{HCO}_3^-$  rendszerben<sup>29</sup> azt igazolva, hogy a kaotikus viselkedés a homogén rendszerben is kialakul. Valószínűleg ez a legegyszerűbb mechanizmusú kaotikus oszcilláció, amelyet kémiai reakciókban eddig megfigyeltek. A kaotikus viselkedés a nagyon egyszerű (1), (2), (6) reakció sorral modellezhető.<sup>29</sup> További kaotikus oszcillációt mutató rendszer<sup>31</sup> a  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HSO}_3^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  reaktánsokból állítható össze.

### A pH-oszcillátorok alkalmazása

Bár még számos megoldásra váró érdekes részletkérdés felmerülhet a pH-oszcillátorok területén, mégis úgy vélem, hogy a jelenség legfontosabb kérdései mára már tisztázódtak. Ezért bizonyára lanyhulni fog a kutatói érdeklődés a terület iránt. Ezzel gyökeresen ellentétes tendencia, vagyis az érdeklődés élénkülése csak akkor várható, ha esély kínálkozik arra, hogy egyik-másik reakció valamilyen formában hasznosításra kerüljön. Több érdekes elképzelés került napvilágra a pH-oszcillátorok felhasználásával kapcsolatban már eddig is. Így például felvetették, hogy egy nagy amplitúdójú pH-oszcillátort alkalmazni lehetne periodikus gyógyszeradagolás vezérlésére.<sup>39, 40</sup> Az elképzelés azon alapszik, hogy bizonyos gyógyszermolekulák vizes oldatban protonált, vagy deprotonált formában lehetnek jelen az oldat pH-jától függően. Ennek megfelelően a molekulák töltés nélküliek, vagy töltéssel rendelkeznek. A töltés nélküli részecskék sokkal gyorsabban tudnak áthaladni a lipofil membránon, mint a töltéssel rendelkezők. Így ha a kérdéses gyógyszeroldat pH-ja oszcillálna, spontán periodikus gyógyszeráthaladást lehetne fenntartani pl. bőrön keresztül. Az ötletet érdemes tovább gondolni, bár a mai napig ismert pH-oszcillátorokkal az elgondolás biztosan nem valósítható meg a gyakorlatban. Talán egy jól kézben tartható, hosszú ideig zárt reaktorban működő, nagy amplitúdójú pH-oszcillátor létrehozása adhatna lendületet ennek a kutatási iránynak. A hangsúly a zárt reaktoron van, mert a CSTR, vagy a félig nyitott reaktor működtetése nem egyszerű az adott helyzetben.

Ugyancsak kecsegtető alkalmazási lehetőséget rejt magában a pH-érzékeny hidrogélek és a pH-oszcilláció kölcsönhatása, ahol a pH-oszcilláció a gélek térfogatának, alakjának periodikus váltakozását vezérli.<sup>41</sup> Az ilyen oszcilláló térfogatú gélek szimulálhatják biológiai rendszerek periodikus térfogatváltozásait, egyéb mozgását, illetve fontos életfolyamatok szabályozását.

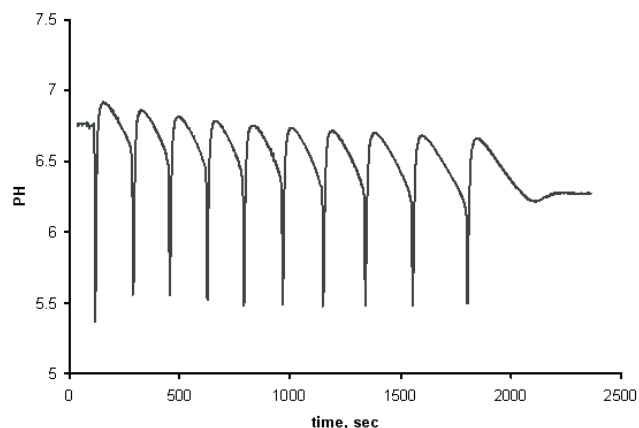
Egy újabb alkalmazás a DNS molekula konformációjának pH-oszcillátorral előidézett periodikus váltakozása.<sup>42</sup> A citozinban gazdag és proton-érzékeny DNS-molekulának kétféle konformációja lehetséges: nyitott és zárt. A két forma közötti periodikus átmenetet ritkán dezoxiribózok vagy enzimek segítségével érték el. Figyelemre méltó, hogy a konformációk közötti periodikus váltás egyszerű pH-oszcillátorral is előidézhető. Fontos, hogy a pH-oszcillátor által átfogott pH-tartomány biokompatibilis legyen, mert egyébként elbomlik a DNS molekula.

Amennyiben egy olyan egyensúlyra vezető kémiai folyamatot kapcsolunk pH-oszcillátorral, amelyiknek az egyensúlyi helyzetét a pH változásával eltolhatjuk, akkor oszcillációt lehet előidézni olyan ionok koncentrációjában, amelyek közvetlenül nem vesznek részt az oszcillációért felelős mechanizmusban. Eredményes ez a megközelítés komplex egyensúlyokkal (CaEDTA), vagy csapadék-képződéssel járó egyensúlyi reakciók esetén.<sup>43</sup>

### Egy új zárt rendszerű pH-oszcilláció

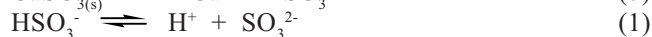
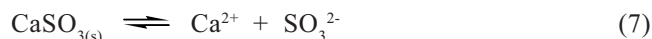
Végezetül szeretném az olvasót arra készíteni, hogy készítsen el egy főzőpohárban sokáig, nagy pH-amplitúdóval oszcilláló reakciórendszert, és mutassa be diákjainak, kollégáinak. Ehhez szükséges anyagok a következők:  $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , metil-vörös indikátor. Amennyiben kristályos kalcium-szulfit nem áll rendelkezésre a laboratóriumban, akkor készítsen pár grammot úgy, hogy vízben jól oldódó kalcium sóból (klorid, nitrát) oldjon fel 0,1 mólnyi mennyiséget kevés vízben, ehhez adjon 0,1 mólnyi  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ot, amelyet előzetesen szintén feloldott. Az elegyítés után kivált csapadékot, szűrje le, mossa vízzel, kevés acetonnal. Szobahőmérsékleten való szárítás után tárolja levegőtől elzárva. A kalcium szulfit barátságos anyag, élelmiszeripari adalékként is használják. Kell még készíteni 0,10 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,010 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  és 0,010 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldatokat. Készítsen jeges fürdőt, és a jeges fürdőbe helyezett lombikba mérjen be 227 ml desztillált vizet, 13,0 ml kénsav oldatot és 10,0 ml nátrium-karbonát oldatot az előbb elkészített törzsoldatokból. Adjon ehhez az oldathoz 2,0 g kalcium-szulfitot. Kevertesse mágneses keverővel. Adjon hozzá 5,0 ml szokásos koncentrációjú metil-vörös indikátort. Miután lehült az oldat, adjon hozzá 50 ml előhűtött hidrogén-peroxid oldatot. Piros és sárga színek váltakozása figyelhető meg, amelyek körülbelül 2 perces időközönként követik egymást mintegy fél órán keresztül. Ez a pH-oszcillátor sokkal olcsóbb, sokkal barátságosabb, veszélytelenebb az ismert Belouszov–Zsabotyinszkij, vagy Briggs–Rauscher reakciókhoz képest. Ezért iskolai demonstrációkhoz célszerűbben alkalmazható, mint klasszikus elődei. Az 1. ábrán látható a mért pH periodikus váltakozása a kalcium-szulfitot, hidrogén-peroxidot, nátriumkarbonátot és kénsavat tartalmazó vizes szuszpenzióban. További előnye ennek a zárt rendszerű pH-oszcillátornak, hogy a mechanizmusa is jobban érthető diákok számára. A vízben rosszul oldódó kalcium szulfitból (7) származó szulfition gyorsan protonálódik az enyhén savas oldatban (1).

A hidrogénszulfid-iont a feleslegben jelen lévő hidrogén-peroxid autokatalitikus reakcióban oxidálja (2). A (2) reakció azért autokatalitikus, mert  $\text{H}^+$  képződik az oxidáció során, ugyanakkor a vonatkozó sebességi egyenlet (2') egy



**1. Ábra.** A mért pH periodikus váltakozása a kalcium szulfit – hidrogén-peroxid – nátrium-karbonát – kénsav vizes szuszpenzióban 2,0 °C hőmérsékleten. 0,2 g kristályos  $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ot adtunk 25,0 ml vizes oldathoz, amely 1,0 ml 0,010 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,30 ml 0,010 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oldatot tartalmazott. Ehhez adtunk 5,0 ml előhűtött 0,10 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  oldatot. A reakcióelegyet mágneses keverővel kevertük.

$[\text{H}^+]$ -tól függő tagot is tartalmaz. Ez az autokatalitikus reakció elfogyasztja a  $\text{HSO}_3^-$ -t. Ezt követően kerül előtérbe a (8) reakció, amelyben a hidrogénion a  $\text{HCO}_3^-$  ionokkal  $\text{CO}_2$ -t képez, ami csökkenti a  $[\text{H}^+]$  értékét, így lassítja a (2) folyamatot. Ezáltal lehetővé válik a  $\text{HSO}_3^-$  koncentrációjának újbóli növekedése a kalcium-szulfit oldódása révén, és kezdődhet előlről egy újabb ciklus. Fontos rámutatni, hogy a (8) reakció nem nagyon gyors, és hűtéssel elérhető olyan kedvező sebességarány a komponens folyamatok között, amely lehetővé teszi a periodikus pH váltakozást.



Az (1), (2), (7) és (8) reakciókból álló séma alapján jól modellezhető a kísérletileg tapasztalt oszcilláció. A modellezés eredményeit hamarosan közölni fogjuk.

### Összefoglalás

A dolgozat rövid áttekintést ad a pH-oligo-oszcillációt és pH-oszcillációt mutató reakciókról. Megmutatja az oligo-oszcilláció és az oszcilláció közötti különbségeket. A pH-oszcillátorok csoportosítása mellett bemutatja, hogy a jelenség kialakulásához szükség van egy hidrogéniont autokatalitikusan termelő (pozitív visszacsatolás) és egy hidrogéniont fogyasztó komponens-folyamatra. Ha ez a két folyamat megfelelő sebességgel játszódik le, akkor periodikus pH-oszcilláció alakul ki CSTR-ben. Esetenként félig nyitott reaktorban is megjelenik a pH-oszcilláció. Komplex periodikus, illetve kaotikus oszcilláció is létrejöhet, ha a hidrogéniont elvonó folyamat több, időben elkülönülő lépésből tevődik össze. A pH-oszcillátorok lehetséges alkalmazásai új lendületet adhatnak az oszcillációs reakciók kutatásának. Az új alkalmazásokhoz fontos lehet zárt reaktorban is pH-oszcilláló mutató reakciórendszerek felkutatása. Erre mutatja be példaként a dolgozat a  $\text{CaSO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCO}_3^-$  reakciórendszert.

## Köszönetnyilvánítás

A publikáció elkészítését a TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 számú projekt támogatta. A projekt az Új Magyarország Fejlesztési Terven keresztül az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap és az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

## Irodalom

1. Beck, M.; Rábai, Gy. *Magy. Kém. Foly.* **1985**, *91*, 332-333.
2. Rábai, Gy.; Bazsa, Gy.; Beck, M. T. *J. Amer. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6746-6748.
3. Rábai, Gy.; Bazsa, Gy.; Beck, M. T. *Magy. Kém. Foly.* **1980**, *86*, 112-117.
4. Rábai, Gy.; Bazsa, Gy.; Beck, M. T. *Int. J. Chem. Kinetics* **1981**, *13*, 1277-1288.
5. Beck, M. T.; Rábai, Gy. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1687-1689.
6. Beck, M. T.; Rábai, Gy. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1669-1672.
7. Beck, M. T.; Rábai, Gy. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3907-3910.
8. Matsuzaki, I.; Woodson, J. H.; Liebhafsky, H. A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1970**, *43*, 3317.
9. Rábai, Gy.; Orbán, M.; Epstein, I. R. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 258-263.
10. Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2302-2305.
11. Rábai, Gy.; Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5415-5419.
12. Edblom, E. C.; Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *108*, 2826-2831.
13. Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 101-106.
14. Rábai, Gy.; Nagy, Zs. V.; Beck, M. T. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1987**, *33*, 23-29.
15. Rábai, Gy.; Beck, M. T. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4831-4835.
16. Rábai, Gy.; Beck, M. T. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2804-2807.
17. Edblom, E. C.; Luo, Y.; Orbán, M.; Kustin, K.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2722-2727.
18. Rábai, Gy.; Kustin, K.; Epstein, I. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3870-3874.
19. Rábai, Gy.; Kustin, K.; Epstein, I. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8271-8273.
20. Rábai, Gy. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1083-1084.
21. Rábai, Gy.; Beck, M. T.; Kustin, K.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2853-2857.
22. Rábai, Gy.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7556-7559.
23. Rábai, Gy.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6361-6365.
24. Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1252-1256.
25. Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2930-2935.
26. Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2358-2362.
27. Rábai, Gy.; Hanazaki, I. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10615-10619.
28. Rábai, Gy.; Hanazaki, I. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15454-15459.
29. Rábai, Gy. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 7085-7089.
30. Rábai, Gy.; Kaminaga, A.; Hanazaki, I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2181-2182.
31. Rábai, Gy.; Hanazaki, I. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7268-7273.
32. Okazaki, N.; Rábai, Gy.; Hanazaki, I. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 10915-10920.
33. Kovács, K. M.; Rábai, Gy. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9183-9187.
34. Kovács, K. M.; Rábai, Gy. *Chem. Commun.* **2002**, 790-791.
35. Szántó, T. G.; Rábai, Gy. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5398-5402.
36. Rábai, Gy. *ACH Models in Chemistry* **1998**, *109*, 257-263.
37. Szirovicza, L.; Nagypál, I.; Boga, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2842-2845.
38. Gáspár, V.; Beck, M. T. *Polyhedron* **1983**, *2*, 38-42.
39. Giannos, S. A.; Dihm, S. M.; Berner, B. *J. Pharm. Sci.* **1995**, *16*, 539.
40. Siegel, R.; A. Pitt, C. G. *J. Controlled Release* **1955**, *33*, 173.
41. Yoshida, R.; Ichijo, H.; Hakuta, T.; Yamaguchi, T. *Macromol. Rapid. Commun.* **1995**, *16*, 305.
42. Liedl, T.; Simmel, F. C. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1894.
43. Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I. R.; Orbán, M. *Nature* **2005**, *433*, 139-142.

## pH-oscillations in chemical reactions

Brief description of the pH-oligo-oscillation and pH-oscillation found in chemical reactions and differences between them are presented in this paper. In addition to a list of the known pH-oscillators, the author discusses that an autocatalytic hydrogen ion producing (positive feedback) and a hydrogen ion consuming composite process (negative feedback) are needed for pH-oscillation to occur. These kinds of composite processes taking place with appropriate rate in a CSTR give pH-oscillation to rise.

Similar behaviour in a semibatch reactor configuration has also been summarized. Complex periodic oscillation or even chaos may develop if the hydrogen ion consuming composite process consists of several separated steps. Possible applications of pH-oscillators may open new research field. It seems to be important for opening new directions of application to discover long-lived, large amplitude pH-oscillations in a closed reactor. An example of such an oscillator is given in the  $\text{CaSO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCO}_3^-$  reaction system.