

**Összetett kinetikai jelenségek értelmezése a klórfenolok  
katalizált lebontásában, a kén(IV) autooxidációjában és a  
királis autokatalízisben**

habilitációs értekezés

Lente Gábor

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Kar  
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék  
2007.



# Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések .....	5
2. Vizsgálati módszerek .....	7
3. Új tudományos eredmények .....	9
3.1. A klórfenolok katalitikus oxidációja .....	9
3.2. A kén(IV) autooxidációja és ezzel kapcsolatos reakciók .....	19
3.3. Királis autokatalitikus jelenségek értelmezése .....	26
4. Az eredmények várható alkalmazási lehetőségei .....	31
5. Publikációk .....	33
6. Függelék .....	F1–F250



## 1. Bevezetés és célkitűzések

A klórfenolok a természetben le nem bomló, igen mérgező vegyületek. Bizonyos ipari szennyvizekben (például papíriumekben) nagy mennyiségben vannak jelen. Az ilyen szennyvizekből el kell távolítani őket, viszont a beszárítást követő égetés erre a célra nem felel meg, mert ilyenkor jelentős mennyiségben keletkeznek a klórfenoloknál is mérgezőbb dioxinok. A probléma ma ismert legkedvezőbb megoldása a szobahőmérsékleten végzett teljes kémiai lebontás, célszerűen környezetbarát oxidálószer, leggyakrabban hidrogén-peroxid felhasználásával. Ezekhez a folyamatokhoz katalizátorra van szükség. Saját munkánk célja különböző fémkomplexek katalitikus hatékonyságának szisztematikus összehasonlítása és néhány hatékony katalizátor működési mechanizmusának részletes feltérképezése volt.

A kén(IV) autooxidációját már közel egy évszázada tanulmányozzák céltudatosan. A téma jelentőségét az adja, hogy a nagy gazdasági és környezeti károkat okozó savas esőket elsősorban a légkörbe kerülő kén-dioxid oxigénnel és vízzel való reakciója során képződő kénsav okozza. Bár a savas esők kérdésköre az utóbbi időben az iparosodott országokban tapasztalható enyhe javulás miatt nem kap nagy nyilvánosságot a napisajtóban, valójában még mindig jelentős környezetvédelmi probléma, amely a fejlődő országokban manapság is súlyosbodik. Kísérleti munkánk során célunk a vízben oldott kén-dioxid ( $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_2$ , "kénessav"\*) és az oxigén közvetlen és katalizált reakciójának vizsgálata volt. Az összetett folyamatok minél több részreakcióját is igyekeztünk függetlenül tanulmányozni.

A királis autokatalízis jelenségének a biológiai kiralitás\*\* keletkezését értelmezni kívánó elméletekben van jelentős szerepe. Ha egy akirális kiindulási anyagokból keletkező királis termék szigorúan enantioszelektív katalizátora saját képződésének, ez a valós rendszerekben mindig jelen lévő csekély ingadozások felerősítésével a reakció végén kísérletileg is észlelhető enantiomerfelesleg véletlenszerű kialakulásához vezethet a várt racém elegy helyett. Ezt a rendkívül ritka jelenséget nevezik abszolút aszimmetrikus szintézisnek, s homogén reakciórendszerekben a rá eddig ismert két példát az elmúlt tíz év során találták. Meglepő módon a jelenség értelmezésére eddig csak determinisztikus kinetikai megközelítésű modelleket javasoltak. Céлом ezért kettős volt. Egyrészt fel akartam hívni a figyelmet arra, hogy elvileg hibás dolog determinisztikus megközelítésmódot használni véletlen kimenetű kísérletek értelmezésére. Másrészt igyekeztem kifogástalan matematikai háttérrel igazolni azt, hogy a már

---

\* A kénessav szokásos képlete ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) által jelzett szerkezetnek megfelelő vegyületet mindaddig nem sikerült kimutatni. Ezért a hidrogénszulfition ( $\text{HSO}_3^-$ ) konjugált savi párjának jelölésére a  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_2$  képletet használok. A jelölés nem jelenti azt, hogy csupán egyetlen vízmolekula hidratálná az oldott kén-dioxidot.

\*\* A "biológiai kiralitás" kifejezés arra a jelenségre utal, hogy a természetben előforduló királis molekulák (pl. aminosavak és szénhidrátok) enantiomerpárjai közül élő szervezetekben csak az egyik található meg jelentős mennyiségben. Ennek a kifejezésnek ilyen használatát a "1<sup>st</sup> Interdisciplinary Symposium on Biological Chirality" (Serramazzoni, 1998) résztvevőinek megegyezése hagyta jóvá. Az irodalomban a "homokiralitás" szót is használják ugyanilyen jelentéstartalommal.

mások által korábban kidolgozott sztochasztikus kinetikai megközelítésmód alkalmas az ilyen jellegű kísérleti tapasztalatok értelmezésére, illetve előrejelzésére. Ezek mellett céлом volt az is, hogy a modellszámítások eredményéből következtetést vonjak le egyes hatásoknak a biológiai kiralitás kialakulásában betöltött szerepére.

A reakciókinetikai kutatások az utóbbi közel két évtized során két szempontból is jelentős fejlődésen mentek át a személyi számítógépek megjelenésének és teljesítményük növekedésének köszönhetően. Az egyik fejlődési irányt a kísérleti adatok mennyiségi és minőségi javulása jelenti, elsősorban az UV-látható és az NMR spektroszkópia időbeli és spektrális felbontásának növelése révén. Manapság már rutinszerűen lehet egyetlen mechanizmus kimunkálását több tízezer egyedi pontból álló adathalmazra alapozni, bár az is kétségtelen, hogy pusztán az adatok számának növelése nem helyettesítheti a hozzáértő és találékony kísérlettervezést. A másik jelentős fejlesztési irány a kiértékeléshez használt módszerek javítása volt. Korábban a javasolt mechanizmusok és kísérleti adatok összevetése során gyakran volt szükség a matematikai műveletek egyszerűsítése céljából olyan kémiai feltételezéseket tenni, amelyeket független ismeretek nem, vagy csak részben támasztottak alá. Arra is ismert példa a szakirodalomban, hogy hibás kvantitatív kiértékelés hibás kvalitatív következtetésekre vezetett. Manapság néhány, többé vagy kevésbé felhasználóbarát program segítségével a reakciókinetikában szokásos matematikai problémák egyszerűsítés nélkül megoldhatók.

Míg a jobb minőségű és nagyobb számú kinetikai adatok gyűjtése teljesen általánossá vált, addig a fejlett kiértékelési módszereket szakértő módon alkalmazó kutatócsoportok száma sajnálatosan csekély. Nem ritka dolog, hogy számos különböző programmal megoldható matematikai problémát kémiai szempontból hozzáértő szakemberek elvileg megoldhatatlannak tartanak. A pszeudo-elsőrendű körülmények között végzett kinetikai mérésekre való törekvés olyannyira meggyökeresedett, hogy gyakran fel sem ismerik azt, ha maguk a kísérleti adatok egyértelműen megcáfolják a pszeudo-elsőrendű feltételezéseket, vagy ha egy reakció értelmezésére javasolt mechanizmus nem jósol ilyen típusú kinetikai görbéket. Nem helyes azonban a pszeudo-elsőrendű körülmények között végzett méréseket és kiértékelési módszereket általánosságban elutasítani: valójában ezen kipróbált és statisztikailag is kedvező módszerek alkalmazása kívánatos, de mindig alaposan meg kell vizsgálni, hogy nem vezetnek-e hibás eredményekhez.

A kutatócsoportunkban végzett munka során igen nagy figyelemmel vagyunk a megfelelő minőségű adatok gyűjtésére és a kiértékelési módszerek matematikailag kifogástalan alkalmazására. A már említett három témakör közül a klórfenolok katalizált lebontásának és a kén(IV) autooxidációjának vizsgálata saját kísérleti eredményeinkről és azok értelmezéséről számol be, a királis autokatalitikus jelenségek modellezésénél elméleti következtetéseimet igyekeztem a más kutatók által publikált kísérleti adatokkal összevetni.

## 2. Vizsgálati módszerek

Vizsgálatainkhoz a kísérleti módszerek széles tárházát használtuk. Reakciók időbeli lefolyásának követésénél mindig gondosan tisztáztuk a módszer részecszeszelektivitásának és időbeli felbontásának korlátait. Leggyakrabban UV-látható spektroszkópiát használtunk. Néhány tíz másodpercig vagy ennél tovább tartó reakciók esetén többnyire kézi keverést és 1,000, 0,200 vagy 0,100 cm optikai úthosszúságú kvarcküvetéket alkalmaztunk. Gyorsabb reakciókat *stopped flow* készülékkel vizsgáltunk, amelynek keverésből eredő holtideje kb. 1 ms, legjobb időfelbontása kb. 10  $\mu$ s volt. Kinetikai méréseket potenciometriás módszerrel is végeztünk pH-érzékeny üvegelektrodot, kloridionszelektív szilárdtest-elektrodot és oldott oxigén mérő elektrodrendszert használva, ezek időfelbontását az elektrod jellemzően néhány másodperces válaszideje korlátozta. Időnként NMR spektrumokban mért jelek integráljaira is alapoztunk kinetikai következtetéseket, bár az egyetlen NMR spektrum felvételéhez szükséges idő (legalább 1-2 perc  $^1\text{H}$  NMR esetén) jelentősen korlátozta ezen módszer használhatóságát a vizsgált reakciórendszerekben. Néhány esetben reakcióelegyekekből való mintavételezés utáni klasszikus titrálásos, HPLC, vagy segédreagens használataival végzett UV-látható spektrofotometriás analízis eredményeit is felhasználtuk kinetikai következtetések levonására, bár így jó minőségű kinetikai görbékhez szükséges számú pontot csak nagy időráfordítással lehetséges mérni.

A termékek azonosítását és kvantitatív sztöchiometriai analízist UV-látható spektroszkópia, multinukleáris ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ) magmágneses rezonancia (NMR) spektroszkópia, *electrospray* ionizációs tömegspektrometria (ESI-MS), ionszelektív elektrodokat használó potenciometria, nagynyomású folyadékkromatográfia (HPLC), tömegspektrométerrel kapcsolt gázkromatográfia (GC-MS), teljes széntartalom (TOC) mérés és klasszikus analitikai titrálásos (leggyakrabban acidi-alkalimetriás, jodometriás és permanganometriás) módszerek segítségével végeztünk. A kinetikai és egyensúlyi adatok számítógépes kiértékeléséhez elsősorban a Micromath Scientist, Microsoft Excel, PSEQUAD, Microcal Origin, Kaleidagraph, Matlab, ZiTa és Kinsim programokat használtuk.



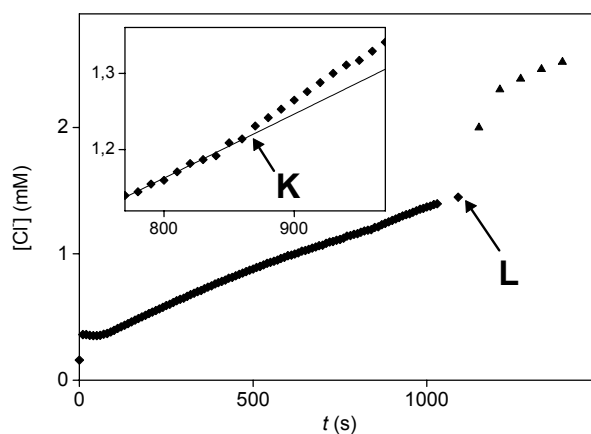


### 3. Új tudományos eredmények

#### 3.1. A klórfenolok katalitikus oxidációja

3.1.1. *Kimutattuk, hogy a klórfenolok teljes kémiai lebontásának sebességére az UV és a látható fény is hatással van, s ennek valószínű oka a kinon típusú köztitermékek fotokémiai aktivitása. (CI.1.)*

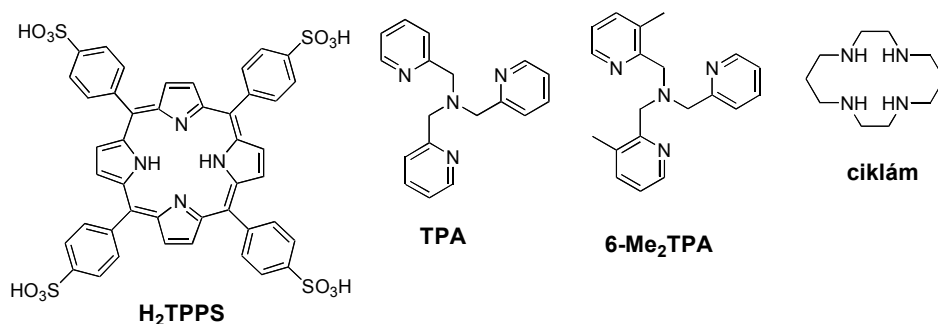
Igazoltuk, hogy a megvilágításnak hatása van a klórfenolok teljes oxidatív lebontásának sebességére attól függetlenül, hogy milyen katalizátort vagy oxidálószeret használunk, és milyen mértékben és pozícióban klórozott fenolokkal tanulmányozzuk a reakciót. A jelenség valószínű oka a klórfenolok oxidációjában általában első jelentős köztiterméként szereplő szubsztituált kinonok fotokémiai reaktivitása. A kinonok általában színes anyagok, s mind vizes, mind nem vizes közegben széles körben tanulmányozott fotoreakcióik ismertek. A kórfenol-oxidáció fényérzékenysége annyira jelentős, hogy már a szokásos laboratóriumi világítás is kimutatható mértékben gyorsíthatja a reakciót. Tudomásunk szerint korábbi irodalmi vizsgálatok esetén nem voltak figyelemmel erre a hatásra, így elképzelhető, hogy ténylegesen fotokémiai reakcióutakat termikusként értelmeztek.



**1. ábra** A megvilágítás hatása a kloridion keletkezési sebességére a 2,4,6-triklórfenol (TCP) és  $\text{H}_2\text{O}_2$  reakciójában  $\text{Fe}^{\text{III}}$ (TPPS) jelenlétében. A belső, kis ábra ugyanennek a görbének a kb. 800 és 1000 s közötti szakaszát mutatja ki a laborvilágítás hatásának bemutatására. K: a laboratóriumi világítás felkapcsolása. L: egy erős fényű halogénlámpával való közvetlen megvilágítás kezdete.  $[\text{TCP}]_0 = 0,83 \text{ mM}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$ ;  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPS})]_0 = 5,0 \text{ }\mu\text{M}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,10 \text{ M}$  ( $\text{NaNO}_3$ ).

### 3.1.2. Módszert dolgoztunk ki a klórfenolok oxidációja során használt vastartalmú katalizátorok katalitikus hatékonyságának szisztematikus összehasonlítására. (C1.5.)

Korábbi irodalmi adatokat áttekintve megállapítható, hogy a klórfenolok oxidációjában katalizátorként számos különböző fémkomplexet használtak, amelyek leggyakrabban vasat tartalmaztak. Ezek aktivitásának megalapozott összevetése azonban gyakran nehézségekbe ütközik, mert jelentősen eltérő kísérleti körülmények között vizsgálták őket, illetve a reakcióval járó számos különböző kémiai változás közül különbözőket követtek. A probléma megoldására részletes kísérletsorozatot terveztünk és hajtottunk végre, s ezek alapján sztöchiometriai és kinetikai hatékonysági jelzőket definiáltunk, amelyek minden katalizátorral azonos körülmények között meghatározhatók és egymással összehasonlíthatók. Saját kísérleteinkben hatféle vaskomplexet vizsgáltunk meg:  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPS})$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPA})$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}(6\text{-Me}_2\text{-TPA})$ , *cisz*- $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ciklám})$ , *transz*- $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ciklám})$ \* és vastimsóként bemért  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{aq})$ . Sztöchiometriai hatékonysági jelzőként a fogyott hidrogén-peroxid, valamint a keletkezett kloridion és szén-dioxid mennyiségét használtuk az ideális sztöchiometria alapján várthoz hasonlítva. Míg ezen jelzők különböző katalizátorokat használva mért értéke nem tért el jelentősen, addig kinetikai szempontból egyértelműen a  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  bizonyult a legjobbnak.

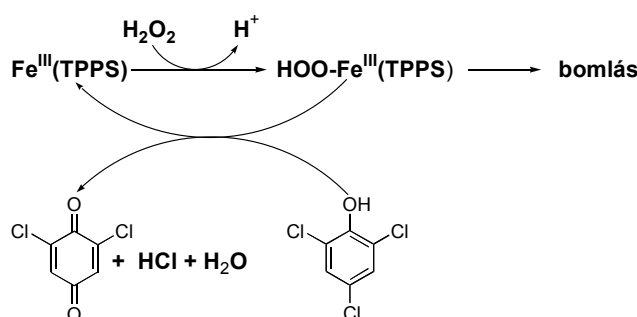


**2. ábra** Az összehasonlító vizsgálatok során használt vaskomplexek ligandumainak szerkezeti képlete.

\* Ligandumnevek rövidítései: TPPS = 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfofenil)porfirin, TPA = trisz(2-piridilmetil)-amin, 6-Me<sub>2</sub>-TPA = bisz[2-(6-metilpiridil)metil](2-piridilmetil)-amin, ciklám = 1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán.

3.1.3. Részletes kísérleti vizsgálatok eredményeként kinetikai modellt javasoltunk a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ (TPPS) katalitikus hatásának értelmezésére klórfenolok és hidrogén-peroxid reakciójában. (C1.2.)

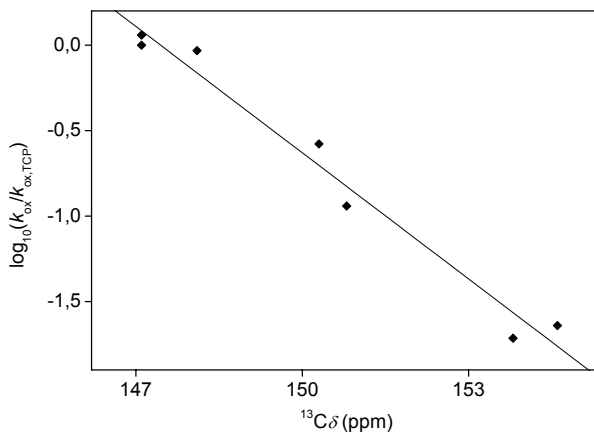
A klórfenolok közvetlenül nem reagálnak  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal, a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ (TPPS) komplex azonban hatékonyan katalizálja a folyamatot. Az oxidációs reakciósor első lépésében a klórfenolból egy klórozott kinon képződik, a leggyakoribb 2,4,6-triklórfenolból a 2,6-diklór-1,4-benzokinon. Ezen katalitikus folyamat értelmezésére háromlépéses kinetikai sémát javasoltunk, amelynek első folyamatában a katalizátor és a  $\text{H}_2\text{O}_2$  vas(III)hidroperoxo-komplexet képez, amelynek képlete  $\text{HOO-Fe}^{\text{III}}$ (TPPS). Ez a forma a folyamat során csekély, *steady-state* koncentrációban van jelen, ezért spektrofotometriásan nem detektálható. Reakciója az oxidálható klórfenollal mindkét reaktánsra nézve elsőrendű. Független reakcióban történő bomlásának sebessége nem függ a  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációjától. A *steady-state* kinetikai feltételek miatt nem lehetséges ezen két reakció sebességi állandóját külön meghatározni, csak a két érték arányát.



3. ábra A 2,4,6-triklórfenol és a  $\text{H}_2\text{O}_2$  közötti,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ (TPPS) által katalizált reakció kinetikai értelmezésére javasolt séma.

3.1.4. Korrelációt találtunk különböző klórfenolok és a  $\text{HOO-Fe}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  köztitermék közötti reakció sebességi állandója és a klórfenol fenolos oxigénhez kapcsolódó szénatomjának  $^{13}\text{C}$  NMR kémiai eltolódása között. (C1.4.)

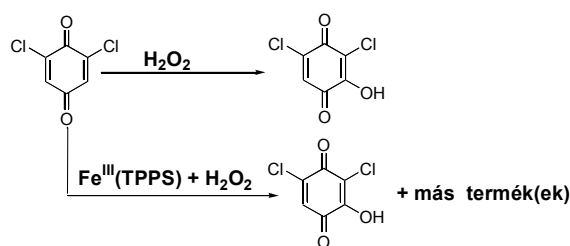
Több, különböző helyzetben klórozott fenol és a  $\text{H}_2\text{O}_2$  közötti,  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  által katalizált reakció első lépését megvizsgáltuk. A kísérleti tapasztalatok minden esetben értelmezhetők voltak a 3.1.3. tézispontban és a 3. ábrán bemutatott háromlépéses kinetikai modellel. A három lépés közül csak egy, a  $\text{HOO-Fe}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  és a klórfenol reakciójának sebességi állandója ( $k_{\text{ox}}$ ) függ az alkalmazott klórfenoltól. A vizsgálatokat hét, különböző módon klórozott fenolt (4-klórfenol, 2,4-diklórfenol, 2,6-diklórfenol, 3,4-diklórfenol, 2,4,5-triklórfenol, 2,4,6-triklórfenol és  $[3,5\text{-}^2\text{H}_2]$ -2,4,6-triklórfenol) használva végeztük el. A két utolsó vegyület összehasonlítása azt mutatta, hogy a H-D csere nem okoz jelentős kinetikai izotóphatást. A  $k_{\text{ox}}$  sebességi állandó relatív értékeinek változása nem mutatott kapcsolatot sem a klórfenolok pK-ival, sem a Hammett-féle szubsztitúciós állandókkal. Összefüggést találtunk azonban a fenolos oxigénhez kapcsolódó szénatom  $^{13}\text{C}$  kémiai eltolódása és  $k_{\text{ox}}$  között. Ezen korreláció háttérében valószínűleg nem okozati kapcsolat van, hanem a két mennyiség változását okozó hatás közös, minden bizonnyal a klórfenol elektroneloszlásban rejlő eredetére utal.



4. ábra Különböző klórfenolok oxidációjának relatív sebességi állandója és a klórfenol fenolos oxigénhez kapcsolódó szénatomjának  $^{13}\text{C}$  NMR kémiai eltolódása közötti korreláció.

3.1.5. Igazoltuk, hogy a 2,6-diklór-1,4-benzokinon katalizátor jelenléte nélkül is oxidálható hidrogén-peroxiddal, bár a  $Fe^{III}$ (TPPS) katalizátor jelenlétében más termék keletkezik. (C1.4.)

A 2,4,6-triklórfenol teljes kémiai lebontásának első jelentős köztterméke a 2,6-diklór-1,4-benzokinon (DCQ). Ez a vegyület – a klórfenoloktól eltérően – katalizátor jelenléte nélkül is reagál  $H_2O_2$ -dal 2-hidroxi-3,5-diklór-1,4-benzokinon keletkezése közben. A folyamat sebessége elsősorban a DCQ-ra és a  $H_2O_2$ -ra nézve, míg savas közegben a hidrogénionra vonatkozó rendűség – 1. A  $Fe^{III}$ (TPPS) jeletősen katalizálja a reakciót. A 2-hidroxi-3,5-diklór-1,4-benzokinon termék képződése ekkor is kimutatható, de csakis a nem katalitikus részreakció eredményeként. A katalitikus részfolyamat kinetikájának értelmezésére a 3.1.3. tézispontban és a 3. ábrán bemutatott háromlépéses modell alkalmasnak bizonyult azzal a kiegészítéssel, hogy klórfenol helyett a DCQ az oxidálható vegyület. A katalitikus reakcióúton kloridion keletkezik, így a folyamatban nem keletkezhetsz 2-hidroxi-3,5-diklór-1,4-benzokinon. A termék valószínűleg a hattagú gyűrű felnyílásával képződik, azonosítani azonban nem sikerült, akár több különböző anyag keveréke is lehet.



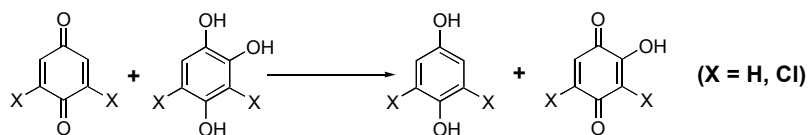
5. ábra A 2,6-diklór-1,4-benzokinon közvetlen és  $Fe^{III}$ (TPPS) által katalizált reakciója  $H_2O_2$ -dal.

3.1.6. Megvizsgáltuk az 1,4-benzokinin és a benzol-1,2,4-triol közötti reakció kinetikáját, és rámutattunk a folyamat valószínű szerepére a kinonok vizes közegű fotoreakciói során. (C1.3.)

A benzokininok vizes közegű fotoreakcióinak értelmezése során felmerült annak a lehetősége, hogy a teljes reakcióban a (szubsztituált) 1,4-benzokininok és a benzol-1,2,4-triolok közötti redoxireakciónak is fontos szerepe van. Közvetlen kísérleteinkben megállapítottuk, hogy a reakció fény hatása nélkül is gyorsan (a szubsztituensektől és a koncentrációktól függően néhány tíz ms-tól néhány tíz s-ig terjedő időskálán) végbemegy. A kiindulási anyagok és termékek közül a szubsztituált hidroxiki-nonoknak igen intenzív színe van, így spektrofotometriás módszerrel lehetett a reakciót követni. A kinetikai vizsgálatok azt mutatták, hogy a reakció mindkét reaktánsára, az 1,4-benzokininra (Q) és a benzol-1,2,4-triolra (BT) nézve is elsőrendű, míg hidrogénionra nézve a rendűség  $-1$ . Így a sebességi egyenlet:

$$v = k \frac{[Q][BT]}{[H^+]} \quad (\text{E3.1.6.1})$$

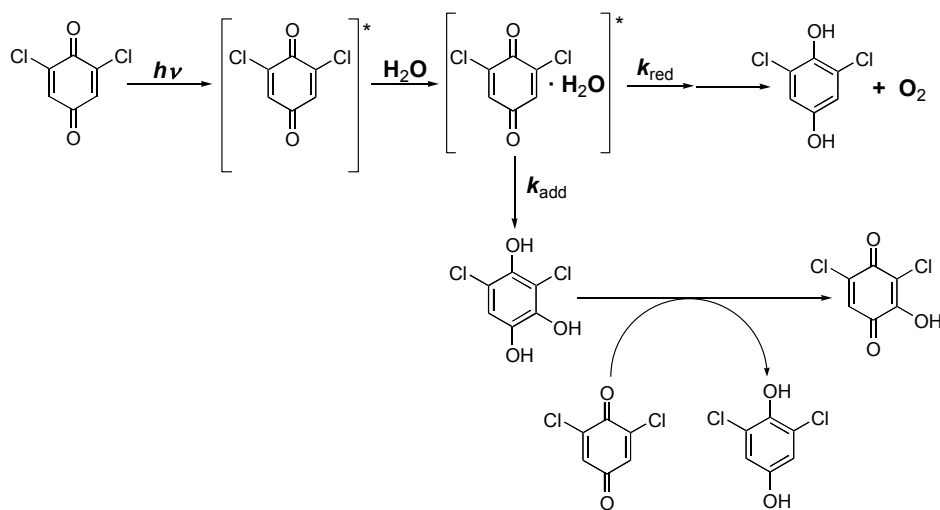
Az ebben a sebességi egyenletben meghatározott, összességében elsőrendű sebességi állandó ( $k$ ) három nagyságrenddel nagyobb a klórral szubsztituált reaktánsok esetére ( $X = \text{Cl}$ ,  $k = 4,8 \text{ s}^{-1}$ ), mint a szubsztituátlanoknál ( $X = \text{H}$ ,  $k = 1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).



6. ábra Szubsztituált 1,4-benzokininok reakciója szubsztituált benzol-1,2,4-triolokkal.

3.1.7. Részletesen megvizsgáltuk a 2,6-diklór-1,4-benzokinon vizes közegű fotokémiai bomlását, és kinetikai modellt javasoltunk a tapasztalatok értelmezésére. (CI.3.)

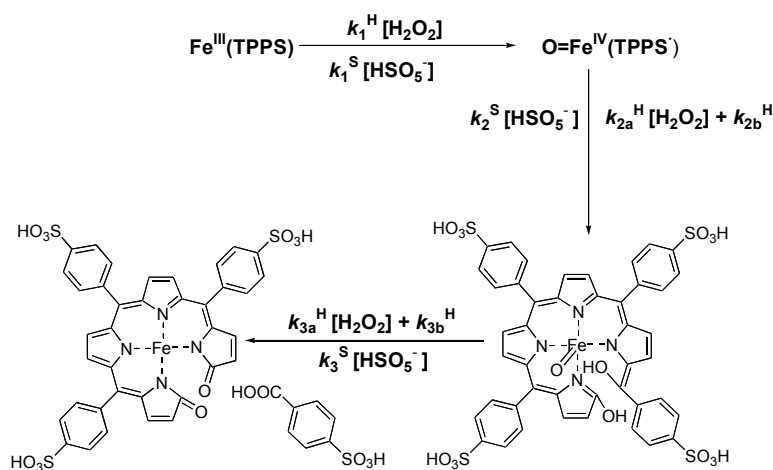
A 2,6-diklór-1,4-benzokinon vizes közegű fotoreakciói szerepet játszanak a 3.1.1. tézispontban bemutatott fotokémiai hatás kialakulásában, ezért a folyamatot közvetlenül is megvizsgáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy a vizes közegű fotoreakció végterméke egyaránt tartalmazza az eredeti vegyület egy redukált (2,6-diklórbenzol-1,4-diol) és oxidált származékát (2-hidroxi-3,5-diklór-1,4-benzokinon). A közvetlen diszproporcio lehetőségét kizárja, hogy a két termék nem 1:1 arányban keletkezik. Részletes kinetikai vizsgálataink eredményeként olyan modellt javasoltunk, amelyben a gerjesztett kinon reagál a vízzel és párhuzamos reakcióutakon redukálódik vagy addíciós reakcióba lép. Az addíciós lépés terméke (a 3.1.6. tézispontban említett) sötét reakcióban egy újabb kiindulási kinont redukál. A folyamat részletes, kvantitatív vizsgálatához egy új módszert használtunk, amelynek lényege diódasoros spektrofotométerek alkalmazása fotokémiai reakciók egyidejű előidézésére és követésére. Kinetikai modellünket a  $[3,5\text{-}^2\text{H}_2]$ -2,6-diklór-1,4-benzokinon deuterált származék kinetikai vizsgálata is alátámasztotta.



7. ábra A 2,6-diklór-1,4-benzokinon vizes közegű fotoreakciójának értelmezésére javasolt kinetikai séma.

3.1.8. Teljes formálkinetikai leírást adtunk a  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  hidrogén-peroxiddal és peroxomonoszulfát-ionnal történő oxidációjára, azonosítottuk a reakció termékeit és kinetikai modellt javasoltunk. (C1.6.)

A  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  vízoldható porfirin igen hatékony katalizátora a klórfenolok  $\text{H}_2\text{O}_2$  hatására bekövetkező teljes kémiai lebontásának. A katalízis mechanizmusának tisztázásához alapvető fontosságú, hogy a katalizátor és az oxidálószer között egyéb reaktáns távollétében lejátszódó folyamatokat is függetlenül tanulmányozzuk. Kísérleteinkben  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot és  $\text{HSO}_5^-$ -ot használtunk oxidálószerként. Mindkét esetben három, időben részben átfedő folyamatot észleltünk, amelyekben a vastartalmú közti- és végtermékek ugyanazok voltak. A termékeket ESI-MS mérésekkel azonosítottuk. A kísérleti tapasztalatok értelmezésére kinetikai modellt javasoltunk, amelyben mindkét detektálható köztitermék nagy oxidációs számú vascentrumot tartalmazó komplex.



**8. ábra** A  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  és  $\text{H}_2\text{O}_2$  vagy  $\text{HSO}_5^-$  oxidálószer közötti reakció értelmezésére javasolt kinetikai séma.



3.1.9. Megvizsgáltuk a  $Fe^{III}(TAML)^-$  komplex reakcióit azid- és foszfátionokkal, s következtetéseket vontunk le a komplex vízcseresebességére és bomlására. (C1.7.)

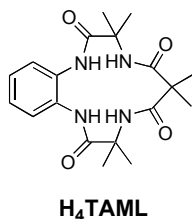
A TAML<sup>®</sup> ligandumcsaládot\* Terrence J. Collins professzor kutatócsoportja fejleszti oxidációs folyamatok környezetbarát katalíziséhez a *Carnegie Melon University*-n (USA, Pennsylvania állam, Pittsburgh). Az általuk előállítottak közül a legkedvezőbbnek tűnő komplex, a  $Fe^{III}(TAML)^-$  tulajdonságait vizsgáltuk meg részletesen. Megállapítottuk, hogy a komplexben lévő szabad koordinációs helyre az azidion reverzibilisen kötődik.



A folyamat túl gyors volt ahhoz, hogy lefolyását *stopped-flow* technikával követni tudjuk. Ebből a tényből alsó korlátot adtunk meg a komplex vízcseresebességére ( $1,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ). Hasonló komplexképződést nem tudtunk kimutatni rodanid- és karbonáttal. Sem komplexképződést, sem redoxireakciót nem tapasztaltunk jodidionnal. Komplexképződést foszfátionnal sem tapasztaltunk, de ebben a rendszerben néhány óra alatt a  $Fe^{III}(TAML)^-$  bomlását mutattuk ki:



Megvizsgáltuk a bomlási folyamat kinetikáját, és értelmezésére kinetikai modellt javasoltunk.



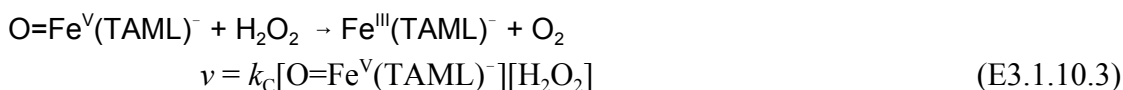
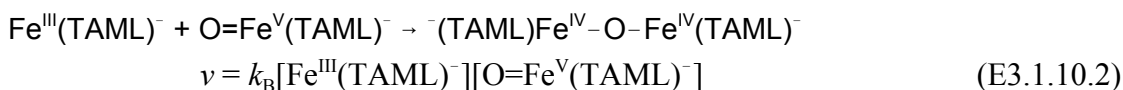
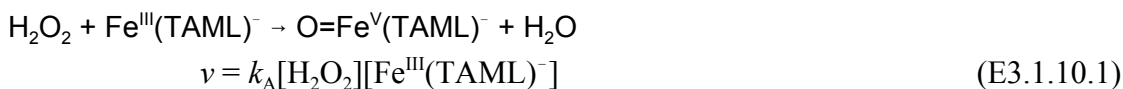
9. ábra A kísérleteinkben használt TAML ligandum képlete.

---

\* TAML = tetraazido makrociklusos ligandum

3.1.10. Kinetikai modellt javasoltunk a  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})^-$  komplex és a hidrogén-peroxid között lezajló reakció kezdeti szakaszára. (K1.9.)\*

A  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})^-$  komplex kitűnő katalizátora  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidációs reakcióinak. A katalitikus folyamatok megértéséhez elengedhetetlen, hogy a katalizátor és az oxidálószer kölcsönhatását egyéb reaktánsok befolyásától mentesen is megvizsgáljuk. Ehhez spektrofotometriát és oxigénérzékelő elektródot használtunk saját munkánkban. Észleléseink szerint a reakció első másodpercében a  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})^-$  és a  $\text{H}_2\text{O}_2$  2:1 sztöchiometriai arányban új részecskét képez, amely aztán egyre csökkenő koncentrációban mutatható ki a rendszerben néhány óráig. A tapasztalatok értelmezésére a következő, háromlépéses modellt javasoltuk, amelynek a  $\text{O}=\text{Fe}^{\text{V}}(\text{TAML})^-$  részecske csekély koncentrációban jelen lévő, *steady-state* köztterméke, míg a  $^-(\text{TAML})\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TAML})^-$  más reakcióban is előállított, szerkezetileg gondosan jellemzett, a folyamatban detektálható kétmagvú vaskomplex.

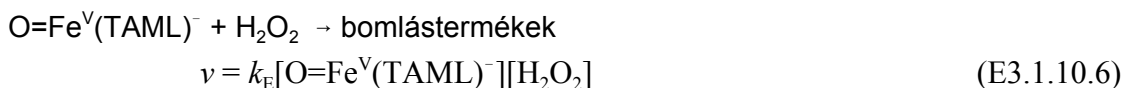
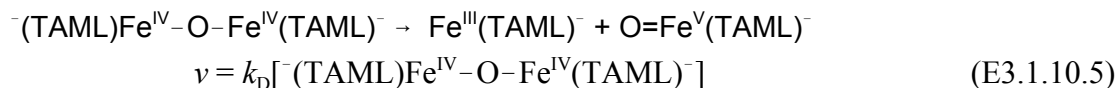


A *steady-state* közelítés használatával a következő integrált sebességi egyenlet vezethető le:

$$\ln \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})^-]}{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})^-]_0} + \frac{k_C[\text{H}_2\text{O}_2]}{k_B} \left( \frac{1}{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})^-]_0} - \frac{1}{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})^-]} \right) = -2k_A[\text{H}_2\text{O}_2]t \quad (\text{E3.1.10.4})$$

A rendszer kinetikai érdekessége, hogy a differenciálegyenlet analitikusan megoldható, a megoldás viszont explicit formában nem adható meg. Megfelelő számítógépes program használatával azonban az implicit megoldás is pontosan annyira alkalmas a kinetikai görbék illesztésére, mint a szokásosabb explicit képletek.

A reakciót hosszabb időskálán is megvizsgáltuk. Megmutattuk, hogy az E3.1.10.1-E3.1.10.3 reakciókhoz két további folyamat hozzáadásával olyan modell adható meg, amely minden kísérleti tapasztalatot értelmez.




---

\* Az eredmények tudományos közleményként való publikációjára később kerül sor.

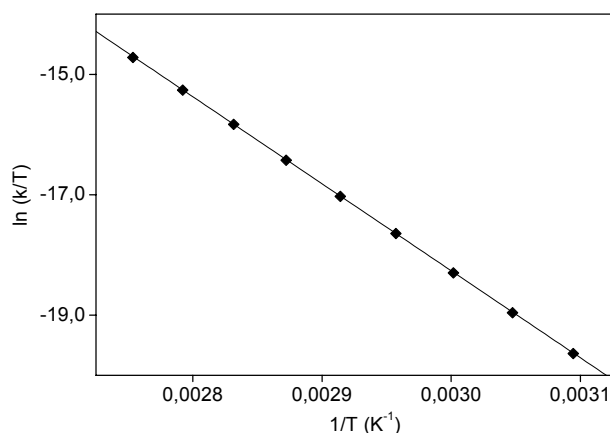
### 3.2. A kén(IV) autooxidációja és ezzel kapcsolatos reakciók

3.2.1. *Részletesen megvizsgáltuk a ditionácion oldatbeli, magas hőmérsékleten végbemenő diszproporcióját. (C2.1. és C2.2.)*

Megcáfoltuk azt az irodalomban néha még ma is idézett, az 1910-es évekből származó állítást, miszerint a ditionácionnak a szokásos tartományban (0–14) mérhető p*K*-i lennének, s megerősítettük, hogy a ditionsav mindkét lépésében erős sav. Igazoltuk, hogy savas közegben és magas hőmérsékleten (50 °C felett) a ditionácion diszproporcionálódik. A folyamat mind a ditionácionra, mind a hidrogénionra nézve elsőrendű, sztöchiometriája pedig a következő:



A  $k_{\text{dit}}$  másodrendű sebességi állandóra vonatkozó hőmérsékletfüggő adatokat felhasználtuk annak az Eyring-egyenlettel kapcsolatos kinetikai tévhitnek az eloszlatására, amely szerint az aktiválási entrópiát a “végtelen hőmérsékletre való extrapoláció” miatt törvényszerűen csak kivételesen nagy hibával lehet meghatározni.



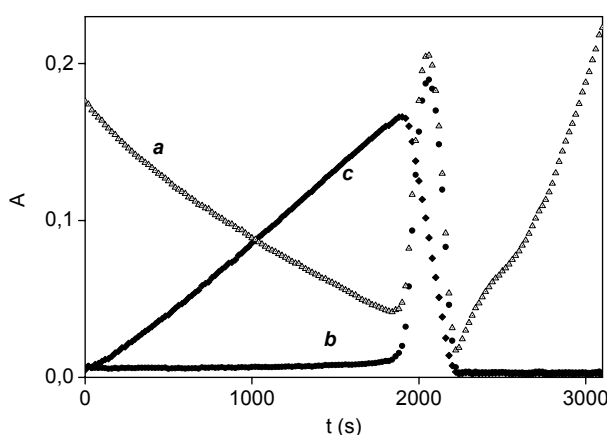
**10. ábra** A ditionácion diszproporciós sebességi állandójának hőmérsékletfüggése Eyring-ábrázolásban.

3.2.2. Részletesen megvizsgáltuk a ditionácion oxidációjának kinetikáját számos szerves kémiai oxidálószerrel, s a tapasztalatok értelmezésére modellt javasoltunk. (C2.1.)

A ditionácionra jellemző inertség abban is megmutatkozik, hogy szobahőmérsékleten gyakorlatilag semmilyen reakcióba nem vihető. Olyan hőmérsékleteken, ahol a 3.2.1. tézispontban leírt diszproporció végbemegy, a  $S_2O_6^{2-}$  már számos oxidálószerrel reagál. Kísérleteinkben a következő, egyszerű, szerves oxidálószereket használtuk:  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_3^-$ ,  $Br_3^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $IO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr(VI)$ ,  $Ce(IV)$  és  $H_2O_2$ . Az oxidáció sebessége minden esetben nulladrendű az oxidálószerre nézve, és a sztöchiometriai faktorokat figyelembe véve mindig megegyezik a ditionácion diszproporciójának sebességével. Ezen kinetikai tapasztalatok értelmezhetők egy olyan általános modellel, amelyben az oxidálószer (Ox) nem reagál közvetlenül a ditionácionnal, hanem csak az annak sebességmeghatározó diszproporciója során keletkező kén(IV)-gyel:



Ez az egyszerű séma időnként igen váratlan kinetikai görbealakokat eredményezhet nagy ditionácion-feleslegnél, amelyre példaként a ditionácion–perjodácion rendszerben egyazon kísérlet során három különböző hullámhosszon felvett kinetikai görbét mutat be a 11. ábra.

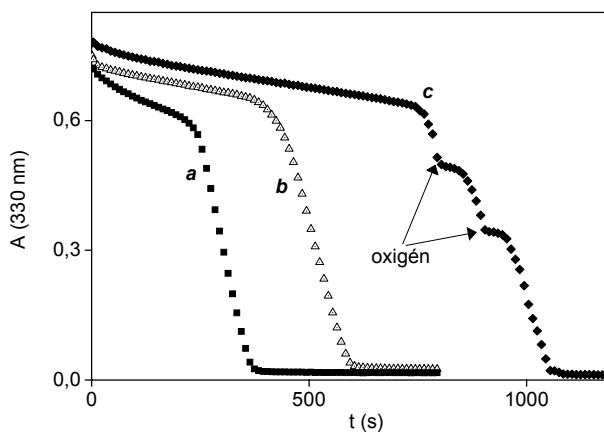


**11. ábra** Kinetikai görbék a ditionácion és perjodácion reakciója során.  $[S_2O_6^{2-}] = 52 \text{ M}$ ;  $[IO_4^-] = 0,61 \text{ mM}$ ;  $[H^+] = 0,73 \text{ M}$ ;  $\lambda = 275 \text{ nm}$  (a),  $350 \text{ nm}$  (b),  $465 \text{ nm}$  (c);  $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ; optikai úthossz =  $0,874 \text{ cm}$ ;  $I = 0,88 \text{ M}$  ( $Na_2S_2O_6$ ,  $HClO_4$ ).

3.2.3. Megállapítottuk, hogy az oldott oxigén csak akkor játszik szerepet a ditionácion oxidációja során, ha valamely kiindulási anyag vagy termék katalizátora a kén(IV) autooxidációjának. (C2.1.)

Az oldott oxigén magasabb hőmérsékleten is csak akkor befolyásolja a ditionácion oxidációját, ha a folyamatban olyan részecske van jelen, amely katalizálja a köztiterméként keletkező kén(IV) autooxidációját. Ez fordul elő, ha Ce(IV)-et használunk oxidálószerként, vagy ha az oxidálószerből jodidion keletkezik végtermékként.

Jodidion jelenlétében a katalízis nem túl hatékony, ezért az oldott oxigén fogyása csak akkor észlelhető, ha az oxidálószer már elfogyott. A Ce(IV)-es rendszerben viszont igen érdekes, töréspontos kinetikai görbéket lehet megfigyelni, mert itt az egyes reakciósebességek aránya olyan, hogy amíg az oldott oxigén és Ce(IV) egyszerre vannak jelen, addig elsősorban az  $O_2$  fogy a redoxireakcióban.



**12. ábra** A Ce(IV) és a ditionácion reakciója során mért kinetikai görbék. A c esetben a nyíl által jelzett időpontoknál külső beavatkozással oxigént adtunk az oldatba.  $[S_2O_6^{2-}] = 65 \text{ mM}$  (a,b),  $86 \text{ mM}$  (c);  $[H^+] = 0,31 \text{ M}$  (a,b),  $0,21 \text{ M}$  (c);  $[Ce(IV)] = 0,50 \text{ mM}$  (a,b),  $0,45 \text{ mM}$  (c);  $[O_2] = 0,10 \text{ mM}$  (a),  $0,20 \text{ mM}$  (b,c);  $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ; optikai úthossz =  $0,874 \text{ cm}$  (a,b),  $1,000 \text{ cm}$  (c);  $I = 0,51 \text{ M}$  (a,b),  $0,47 \text{ M}$  (c) ( $HClO_4$ ,  $Na_2S_2O_6$ ).

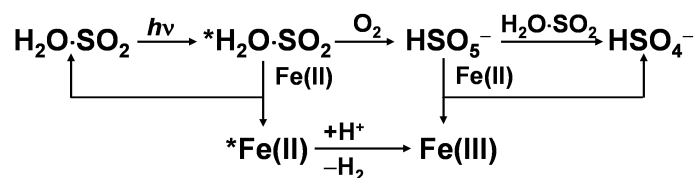
3.2.4. Megállapítottuk, hogy a vízben oldott kén-dioxid közvetlen fotokémiai autooxidációja nem láncreakció, és a folyamat értelmezésére kinetikai modellt dolgoztunk ki. (C2.4.)

Kvantitatív fotokémiai kísérletekben meghatároztuk a kén(IV) katalizátor nélküli, vizes oldatban, fény hatására bekövetkező autooxidációjában az oxigén fogyasztásra vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényezőt, ami 0,35-nak adódott minden egyes kísérletben. Megállapítottuk, hogy a reakció elsőrendű a fényintenzitásra nézve, és a folyamat nem halad előre detektálhatóan a megvilágítások közötti sötét periódusokban. A reakció nulladrendű az oxigénre nézve és a pH-tól sem függ a sebessége. Kimutattuk, hogy nem keletkeznek detektálható mennyiségben gyökök rekombinálódásából származó melléktermékek (ditió- és peroxodiszulfát-ion). A vizsgálatokhoz a 3.1.7. tézispontban már megemlített, diódasoros spektrofotométer felhasználásán alapuló, általunk fejlesztett mérési módszert használtuk.

A kinetikai tapasztalatok értelmezésére modellt javasoltunk, amelynek első lépésében gerjesztett hidratált kén-dioxid ( $*\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_2$ ) keletkezik, majd egy oxigénmolekulával reagálva peroxomonoszulfát-ionná ( $\text{HSO}_5^-$ ) alakul, ami gyorsan oxidál egy másik hidratált kén-dioxidot, és hidrogénsulfát-ion képződik végtermékként (13. ábra a 3.2.5. tézispontnál). Megmutattuk, hogy ez a közvetlen folyamat annyira lassú, hogy hatása katalizátorok jelenlétében az esetek túlnyomó többségében észlelhetetlen.

3.2.5. Megállapítottuk, hogy vas(II)ion jelenlétében vas(III)ion is képződik a  $H_2O \cdot SO_2$  autooxidációja során, és a lejátszódó reakció ekkor sem láncreakció. (C2.4.)

Azt tapasztaltuk, hogy a kén(IV) autooxidációjának sebessége, hasonlóan a katalizátor nélküli folyamathoz, vas(II)ion jelenlétében is elsőrendű a fényintenzitásra nézve. Vas(III) képződését detektáltuk a folyamatban, ami egyidejűleg két úton is végbemehet: egyrészt a  $HSO_5^-$  a kén(IV) helyett a vas(II)iont oxidálja, vagy a  $*H_2O \cdot SO_2$  gerjesztési energiáját közvetlenül átadja a vas(II)ionnak, s így további lépésekben vas(III)ion képződik (13. ábra). A javasolt séma kísérleti adatokkal való összhangját modellszámításokkal igazoltuk, mely során *steady-state* közelítést alkalmaztunk a rendszerben jelen lévő összes reaktív köztitermékre.

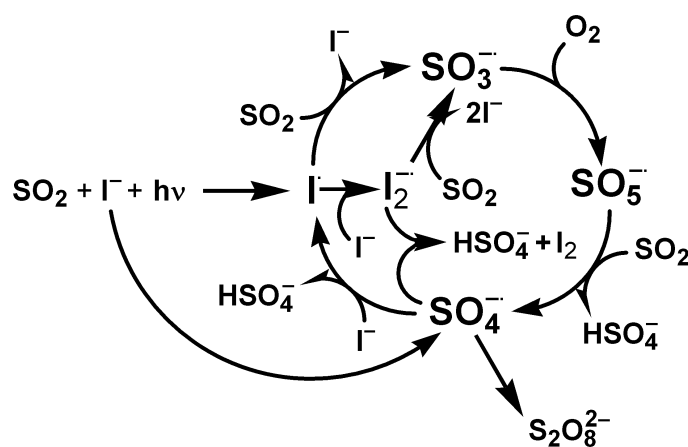


13. ábra A kén(IV) fotoiniciált autooxidációjának és a vas(II) hatásának értelmezésére javasolt séma.

3.2.6. *Bebizonyítottuk, hogy a kén(IV) fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációja során a jodidion és a hidratált kén-dioxid is aktív fényelnyelő részecske, és fényelnyelésük igen hatékony gyökös láncreakciót iniciál, amelyre kinetikai modellt dolgoztunk ki. (C2.5.)*

Azt tapasztaltuk, hogy a kén(IV) fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációjának sebessége igen összetett módon függ a kén(IV) és a jodidion koncentrációjától, illetve a pH-tól, ugyanakkor független az oxigénkoncentrációtól. A kvantumhasznosítási tényezők 100 és 1000 között változtak a kísérleti körülményektől függően. Megállapítottuk, hogy a megvilágítási szakaszok közötti sötét periódusban is folytatódik a reakció. Mindezek alapján arra következtettünk, hogy láncreakció játszódik le. Ezt támasztotta alá az is, hogy a reakció közel 0,5-rendű a fényintenzitásra nézve.

Kísérleti tapasztalataink alapján összetett kinetikai modellt javasoltunk, amelyben a láncvivők a szulfitiongyök ( $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ), a szulfátiongyök ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), a peroxomonoszulfát-iongyök ( $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ), a jódatom ( $\text{I}^{\cdot}$ ) és a jódmolekula-iongyök ( $\text{I}_2^{\cdot-}$ ). Két lánczáró lépés van, mindkettő másodrendű a láncvivőkre nézve (14. ábra). Az általunk javasolt, első látásra minden bizonnyal igen összetettnek tűnő modell összesen 14 lépésből áll, amelyekből csupán kettőre nincsen független kísérletekből ismert adat.



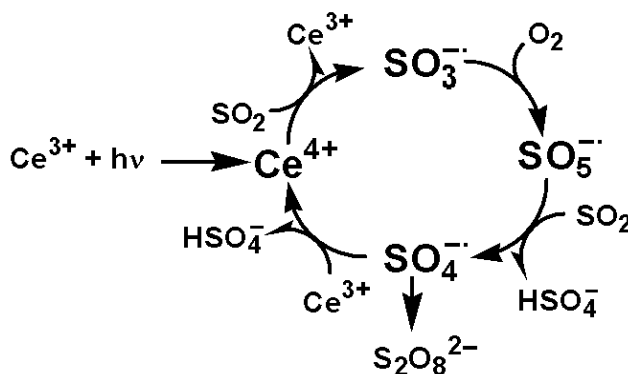
14. ábra A kén(IV) fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációjának értelmezésére javasolt séma.



3.2.7. Igazoltuk, hogy a kén(IV) fotoiniciált és cérium(III)-katalizált autooxidációja során igen hatékony láncreakció játszódik le, az aktív fényelnyelő részecske a cérium(III), s a tapasztalatok értelmezésére kinetikai modellt javasoltunk. (C2.3.)

Megállapítottuk, hogy a kén(IV) fotoiniciált és cérium(III)-katalizált autooxidációja nulladrendű a reaktánsokra, elsőrendű a katalizátorra és 0,5-rendű a fényintenzitásra nézve. Meghatároztuk az oxigén fogyasztásra vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényezőket az egyes kísérletekben, amelyek igen nagyok ( $> 100$ ) voltak, és a kísérleti körülményektől függően változtak. Azt tapasztaltuk, hogy a megvilágítási szakaszok közé beiktatott sötét periódusban is folytatódik a reakció, és részletes vizsgálatokat végeztünk megszakított megvilágítás mellett. A kapott eredmények kiértékelésénél új matematikai eljárást dolgoztunk ki és alkalmaztunk annak eldöntésére, hogy első- vagy másodrendű-e a lánzcáró lépés a lánccivőkre nézve.

Kísérleti tapasztalataink alapján egy egyszerű kinetikai modellt javasoltunk, amelyben a lánccivő a cérium(IV), a szulfitiongyök ( $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ), a szulfátiongyök ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) és a peroxomonoszulfát-iongyök ( $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ) (15. ábra). A lánzcárás másodrendű a lánccivőkre nézve, ami egyaránt következett a 0,5-rendű fényintenzitás-függésből és a megszakított megvilágítás mellett végzett kísérletek eredményeinek matematikai kiértékeléséből.

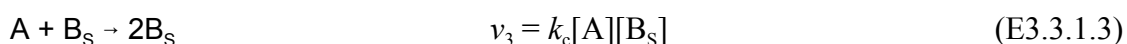
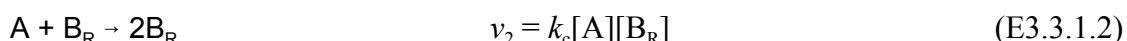
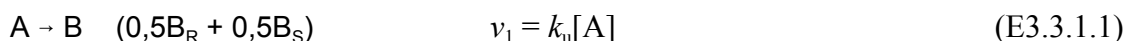


15. ábra A kén(IV) fotoiniciált és Ce(III)-katalizált autooxidációjának értelmezésére javasolt séma.

### 3.3. Királis autokatalitikus jelenségek értelmezése

3.3.1. *Elsőként használtam sztochasztikus kinetikai megközelítést a királis autokatalízis értelmezésére. (C3.1.)*

Az egyik legegyszerűbb királis autokatalitikus modell, amelyben egy akirális A molekulából egy királis B molekula keletkezik, három lépésből áll. Az első lépésben A-ból közvetlenül racém B keletkezik, a további két lépésben pedig a B egy-egy enantiomere szelektív katalizátora saját keletkezésének. A modell a szokásos kinetikai jelölésmóddal így adható meg:



A modell annyira egyszerű, hogy a kinetikában majdnem szinte kizárólagosan használt determinisztikus megközelítésben felírható differenciálegyenlet-rendszere analitikusan is megoldható. A termék egyik enantiomerjére vonatkozó explicit megoldás:

$$[B_R] = [B_S] = \frac{1}{2}[A]_0 \left( 1 - e^{-(k_u+k_c[A]_0)t} \frac{k_u + k_c[A]_0}{k_u + k_c[A]_0 e^{-(k_u+k_c[A]_0)t}} \right) \quad (\text{E3.3.1.4})$$

Megmutattam, hogy a determinisztikus megközelítés bizonyos  $k_u/k_c$  arányoknál feloldhatatlan ellentmondásokhoz vezet, amelyek oka az, hogy a koncentráció–idő függvényeket folytonosnak feltételezzük, holott egy reakcióelegy valójában diszkrét molekulákból áll. Az ellentmondások feloldására a folytonos idő – diszkrét állapot (CDS) típusú sztochasztikus kinetikai megközelítés kínál lehetőséget. Ebben a koncentráció–idő függvények helyett az egyes molekulafajták számának megadásával meghatározott állapotok időfüggő valószínűségének van központi szerepe. Ha  $P(r,s,t)$  annak a valószínűsége, hogy  $t$  időpillanatban éppen  $r$  darab  $B_R$  és  $s$  darab  $B_S$  molekula van jelen, és kezdetben az A molekulák száma  $n$ , akkor a sztochasztikus modellből levezethető differenciálegyenlet-rendszer a következő:

$$\begin{aligned} \frac{dP(r,s,t)}{dt} = & -(\kappa_u + \kappa_c r + \kappa_c s)(n - r - s)P(r,s,t) + \\ & + \{0,5 \times \kappa_u + \kappa_c(r-1)\}(n - r - s + 1)P(r-1,s,t) + \\ & + \{0,5 \times \kappa_u + \kappa_c(s-1)\}(n - r - s + 1)P(r,s-1,t) \end{aligned} \quad (\text{E3.3.1.5})$$

A determinisztikus és sztochasztikus paraméterek közötti kapcsolat egyszerű:

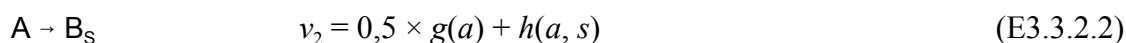
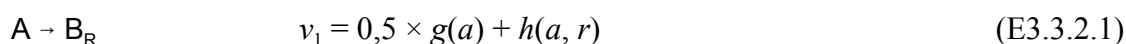
$$\kappa_u = k_u \quad \text{és} \quad \kappa_c = \frac{k_c}{N_A V} \quad (\text{E3.3.1.6})$$

A képletben  $N_A$  az Avogadro-állandó,  $V$  a minta térfogata.

Megmutattam, hogy a sztochasztikus egyenletrendszer és a megoldás tulajdonságainak vizsgálata a királis autokatalízis jelenségének mélyebb megértéséhez vezet.

3.3.2. Sztochasztikus kinetikai eszközökkel részletesen megvizsáltam egy királis autokatalitikus modellosztályt, és megadtam a termék egyes enantiomerjeire vonatkozó valószínűségi eloszlásfüggvényt. (C3.1. és C3.2.)

A 3.2.1. tézispontban ismertetett egyszerű, királis autokatalitikus modell egy közti-termékeket nem tartalmazó, de jelentősen általánosított változatát vizsgáltam meg részletesen sztochasztikus kinetikai megközelítéssel:



A képletekben  $a$  az A molekulák számát,  $r$  a  $B_R$  molekulák számát,  $s$  a  $B_S$  molekulák számát jelenti,  $g$  és  $h$  a sebességek koncentrációfüggésének ismeretében megadható függvények. Megmutattam, hogy a végtermékben az enantiomerek statisztikai eloszlása kizárólag a  $h$  és  $g$  függvények hányadosaként definiált  $\zeta$  függvénytől függ. Részletesen számba vettem azokat az eseteket, ahol  $\zeta$  csak a termék-molekulák számának  $\zeta$ -dik hatványától függ:

$$\zeta(i,j) = h(i,j)/g(i) = \beta j^\zeta \quad (\text{E3.3.2.3})$$

Elsőrendű autokatalízis, vagyis  $\zeta = 1$  esetében a termék végső enantiomereloszlása független a kiindulási molekulák (A) kezdeti számától,  $s$  a  $B_R$  enantiomer móltörtjét  $x_r$ -rel jelölve a valószínűségi sűrűségfüggvény a következő matematikai formában adható meg:

$$f(x_r) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2\alpha}\right)\Gamma\left(\frac{1}{2\alpha}\right)} x_r^{\frac{1}{2\alpha}-1} (1-x_r)^{\frac{1}{2\alpha}-1} \quad (\text{E3.3.2.4})$$

Ebben a képletben  $\Gamma$  az Euler-féle gammafüggvényt jelenti,  $\alpha$  pedig azonos az (E3.3.2.3) egyenletben definiált  $\beta$ -val  $\zeta = 1$  esetre.

Magasabb rendű autokatalízis, vagyis  $\zeta > 1$  esetében kellően nagy kiindulási molekulaszámnál mindig az várható, hogy a termékben az egyik enantiomer igen nagy feleslegbe kerül a másikhoz képest. A konvergencia ehhez a végső eloszláshoz azonban igen lassú, ezért numerikus módszert dolgoztam ki a kisebb kezdeti molekulaszámokra érvényes eloszlásfüggvény kiszámítására.

3.3.3. *Négy kritériumot fogalmaztam meg, amelyek alkalmasak arra, hogy a királis autokatalízisben bizonyos feltételek között szükségszerűen fellépő sztochasztikus jelleg és a reprodukálhatatlanság között különbséget lehessen tenni. (C3.2.)*

A királis autokatalitikus folyamatok lényege, hogy mindenféle királis külső hatás nélkül akirális reaktánsból királis termék keletkezhet úgy, hogy véletlenszerűen hol az egyik, hol a másik enantiomer van feleslegben. Az előző két tézispontban bemutatott módon ez lehet a rendszer természetes sajátja (sztochasztikus jelleg), és nem külső körülményeknek a kísérletező által nem észlelt megváltozására visszavezethető különbség (reprodukálhatatlanság).

A reprodukálhatatlanság és a sztochasztikus jelleg kísérleti megkülönböztetésére négyféle próbát javasoltam:

1. A királis autokatalízist olyan kísérletekkel kell igazolni, ahol a termék egyik enantiomerjét előzetesen hozzáadják a reakcióhoz. Egy ilyen kísérletben a királis indukcióhoz használt enantiomer keletkezik feleslegben, és a reakcióidő rövidebb, mint induktor nélkül.

2. A királis induktor használata nélküli kísérletet kellően sokszor (lehetőleg 50-nél többször) meg kell megismételni, hogy az enantiomerfelesleg keletkezésének sztochasztikus jellege igazolható legyen. Egy ilyen kísérletsorozatban kapott valószínűségi eloszlás szimmetrikus, amit a Wilcoxon-féle statisztikai próbával lehet igazolni.

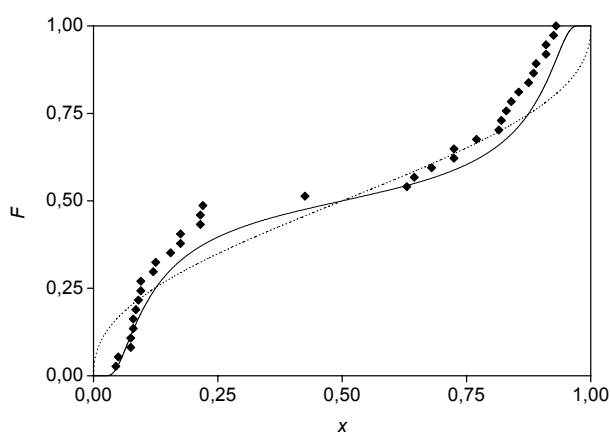
3. A vizsgált reakció kinetikáját is tanulmányozni kell. A folyamat időfüggésében is felismerhető sztochasztikus ingadozások jelentkeznek.

4. Minden más szempontból azonos kísérleteket különböző oldattérfogatokban is el kell végezni. A reakcióidő és a végső enantiomerfelesleg valószínűségi eloszlása ilyen körülmények között függ a teljes térfogattól sztochasztikus reakció esetén.

Ha egy kísérletileg vizsgált reakció mind a négy próbának eleget tesz, akkor nagy biztonsággal lehet állítani, hogy sztochasztikus jellegről, és nem reprodukálhatatlanságról van szó.

3.3.4. A királis autokatalitikus reakciókban keletkező enantiomerek eloszlására vonatkozó, sztochasztikus kinetikai megfontolásokon alapuló előrejelzéseket kísérleti adatokkal hasonlítottam össze. (C3.2.)

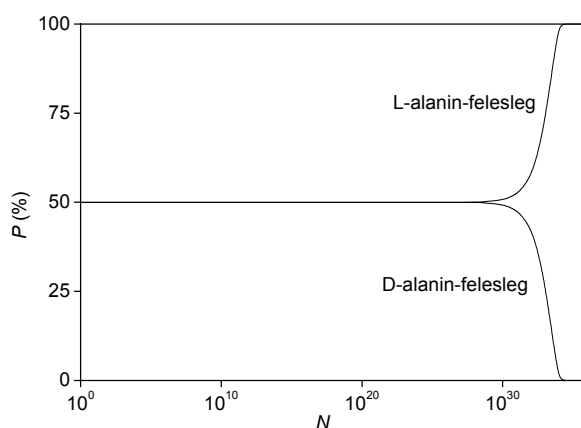
Abszolút aszimmetrikus szintézisre két reakcióban ismert az irodalomban publikált példa: Soai és munkatársai egy pirimidin-5-karbaldehyd és diizopropilcink reakciójában keletkező királis pirimidil-alkanol (37 párhuzamos kísérlet), míg Kondepudi és munkatársai egy hárommagvú kobaltkomplexből ammónium-bromid hatására keletkező egymagvú, oktaéderes kobalt(III)-komplex (20 párhuzamos kísérlet) esetében észlelték enantiomerfelesleg véletlenszerű keletkezését. Az utóbbi reakcióban az enantiomerfeleslegek kicsik voltak és követték az ilyen körülmények között kémiai modelltől függetlenül várható normális eloszlást. A Soai-reakció érdekesebb, mert az itt keletkező enantiomerfeleslegek nagyobbak. Amint az a 16. ábrán látható, a másodrendű autokatalízist feltételező kémiai modell valamelyest jobban illeszkedik a kísérleti pontokra, bár statisztikai megfontolások szerint az elsőrendű autokatalízis – amelynek enantiomereloszlását a 3.3.2. tézispontban szereplő E3.3.2.4 egyenlet adja meg – sem utasítható vissza megalapozottan.



**16. ábra** A Soai-reakcióban keletkező enantiomerfelesleg (K. Soai és mtsai, *Tetrahedron: Assym.*, **2003**, *14*, 185) valószínűségi eloszlásfüggvénye az egyik enantiomer móltörtjét független változónak választva. A kísérleti adatokat pontok, a legjobban illeszkedő első-, illetve másodrendű autokatalízist tartalmazó modellt szaggatott, illetve folytonos vonal jelöli.

3.3.5. Rámutattam, hogy a gyenge magerők paritásértésének következményeként ugyanazon királis molekula különböző enantiomerjei között fellépő csekély energiakülönbség nem lehet a biológiai kiralitást meghatározó ok. (C3.3.)

Az elméleti fizika már a hatvanas évektől ismeri, hogy a gyenge magerők belső aszimmetriája miatt minden, hidrogénnél nehezebb atommagnak egyfajta kiralitás tulajdonítható. Ennek következményeként a kémiai szerkezetükből fakadóan királis molekulák (így pl. aminosavak vagy szénhidrátok) különböző enantiomerjeinek teljes energiája és így kémiai stabilitása nem szigorúan azonos. A ma ismert legalaposabb kvantumkémiai számítások a D- és L-alanin közül a természetben előforduló, vagyis az L enantiomert mutatták stabilabbnak. A D és L forma közti energiakülönbséget az irodalom paritásértés-energiának nevezi, s nagyságrendjét  $10^{-13}$  J/mol értékűnek becsülték. Elméleti számolásokkal kimutattam, hogy az ezen energiakülönbség által okozott enantiomerfelesleg jóval kisebb, mint a statisztikusan várható ingadozások. Egy tökéletes racém elegyben is igen valószínűtlen, hogy mindkét enantiomerből pontosan ugyanannyi molekula legyen jelen, s annak a valószínűsége, hogy a D- vagy L-izomer van feleslegben, 50-50% a paritásértés-energia elhanyagolásával. Ennek figyelembe vételével 1 Mmol (=  $10^6$  mol) molekula esetén is csupán 50,6% a valószínűsége annak, hogy az L (stabilabb) enantiomer legyen feleslegben az alanin esetében. Így ez az energiakülönbség még erősítő mechanizmusok figyelembe vételével sem lehet oka annak, hogy a természetben az L-, és nem a D-aminosavak fordulnak elő.



**17. ábra** Az L- és D-alanin feleslegének kialakulási valószínűsége a teljes molekulaszám függvényében egyensúlyi elegyben a paritásértés-energiát is figyelembe véve.

#### 4. Az eredmények várható alkalmazási lehetőségei

Klórozott fenolokkal kapcsolatos vizsgálataink eredményeként eljárást dolgoztunk ki különböző katalizátorok hatékonyságának sokoldalú, szisztematikus összehasonlítására, és néhány kedvezőnek ítélt katalizátor működési mechanizmusára is részletes információt kaptunk. Mindezek az eredmények alkalmasak arra, hogy új, a korábbiaknál hatékonyabb katalizátorok fejlesztéséhez utat mutassanak. Jelentősnek tűnik a fény reakciósebességre gyakorolt hatásának kimutatása, mert ezt a hatást már a napfény is kifejtheti, s így a megfigyelés akár ipari szennyvízkezelési módszerek hatékonyságnövelésének alapjául is szolgálhat.

A vizes fázisú, közvetlen vagy katalizált kén(IV) autooxidáció értelmezésére kinetikai modelleket javasoltunk. Az itt levont következtetésekre független eredményeként építeni lehet a légköri modellek megalkotásában, amelyek a savas esők képződési sajátosságainak mélyebb megértését, s így káros hatásaik csökkentését eredményezhetik. Az adatok fontosak lehetnek ipari füstgázok kénmentesítésének fejlesztésében, s így a savas esőket főként okozó kén-dioxid kibocsátásának csökkentésében.

A királis autokatalízis terén elért eredményeimtől azt remélem, hogy az eddig kizárólagosnak mondható, véleményem szerint ilyen jelenségek értelmezésére elvileg alkalmatlan determinisztikus kinetikai megközelítés helyett más kutatók, illetve kutatócsoportok is meg fogják fontolni a sztochasztikus megközelítésmód használatát, esetleg más, nem kiralitással kapcsolatos, de véletlenszerű elemeket is tartalmazó rendszerekben is. Elméleti megfontolásaim útmutatást adnak a reprodukálhatatlanság és a sztochasztikus jelleg kísérleti megkülönböztetésére, így elképzelhető, hogy a jövőben az abszolút aszimmetrikus szintézisre jelenleg ismert két kísérleti példához továbbiakat is sikerül hozzátenni.





## 5. Publikációk

### 5.1. A habilitációs dolgozatban összefoglalt tudományos közlemények

C1.1. Gábor Lente, James H. Espenson

**Photoaccelerated oxidation of chlorinated phenols**

*Chemical Communications*, **2003**, 1162-1163.

C1.2. Gábor Lente, James H. Espenson

**Unusual Kinetic Role of a Water-Soluble Iron(III) Porphyrin Catalyst in the Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol by Hydrogen Peroxide**

*International Journal of Chemical Kinetics*, **2004**, 36, 449-455.

C1.3. Gábor Lente, James H. Espenson

**Photoreduction of 2,6-Dichloroquinone in Aqueous Solution. Use of a Diode Array Spectrophotometer Concurrently to Drive and Detect a Photochemical Reaction**

*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, 163, 249-258.

C1.4. Gábor Lente, James H. Espenson

**A Kinetic Study of the Early Steps in the Oxidation of Chlorophenols by Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Water-Soluble Iron(III) Porphyrin**

*New Journal of Chemistry*, **2004**, 28, 847-852.

C1.5. Gábor Lente, James H. Espenson

**Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol by Hydrogen Peroxide. Comparison of Different Iron-Based Catalysts**

*Green Chemistry*, **2005**, 7, 28-34.

C1.6. Gábor Lente, István Fábrián

**Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Water Soluble Porphyrin Fe<sup>III</sup>TPPS with Hydrogen Peroxide and Peroxomonosulfate Ion**

*közlésre beküldve*

C1.7. Victor Polshin, Alexander D. Ryabov, Delia Laura Popescu, Arani Chanda, Dave Horner, Evan Beach, Sujit Mondal, Jennifer Henry, Colin Horwitz, Michael Hendrich, Gábor Lente, István Fábián, Terrence J. Collins

**Mechanisms of the General Acid Catalysis in Demetalation of Fe<sup>III</sup>-TAML Activators**

*közlésre összeállítva*

C2.1. Gábor Lente, István Fábián

**Effect of Dissolved Oxygen on the Disproportionation and Oxidation of the Dithionate Ion. Extremely Unusual Kinetic Traces**

*Inorganic Chemistry*, **2004**, *43*, 4019-4025.

C2.2. Gábor Lente, István Fábián, Anthony J. Poë

**A common misconception about the Eyring equation**

*New Journal of Chemistry*, **2005**, *29*, 759-760.

C2.3. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián

**Highly Efficient Photoinitiation in the Cerium(III)-Catalyzed Aqueous Autoxidation of Sulfur(IV). An Example of Comprehensive Evaluation of Photoinduced Chain Reactions**

*Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 4785-4793.

C2.4. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián

**Kinetics of the light-driven aqueous autoxidation of sulfur(IV) in the absence and presence of iron(II)**

*Dalton Transactions*, **2006**, 955-960.

C2.5. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián

**Kinetics and Mechanism of the Photoinitiated Autoxidation of Sulfur(IV) in the Presence of Iodide Ion**

*közlésre beküldve*

C3.1. Gábor Lente

**Homogeneous Chiral Autocatalysis: a Simple, Purely Stochastic Kinetic Model**

*Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, *108*, 9475-9478.

C3.2. Gábor Lente

**Stochastic kinetic models of chiral autocatalysis: a general tool for the quantitative interpretation of total asymmetric synthesis**

*Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, *109*, 11058-11063.

C3.3. Gábor Lente

**Stochastic analysis of the parity violating energy differences between enantiomers and its implications for the origin of homochirality**

*Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, *110*, 12711-12713.

## 5.2. A habilitációs dolgozat témájához kapcsolódó konferenciaanyagok

K1.1. Gábor Lente, James H. Espenson (poszter)

**Kinetics and Mechanism of the Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol by Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Water-Soluble Iron(III) Porphyrin**

*Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms*, 2003. február 16-21., Ventura, CA, USA.

K1.2. Gábor Lente, James H. Espenson (előadás)

**Photooxidation of water by 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone**

*International Conference on Solution Chemistry*, 2003. augusztus 23-28., Debrecen.

K1.3. Lente Gábor (előadás)

**A 2,6-diklórkinon fotoredukciója vizes oldatban - diódasoros spektrofotométer használata fotokémiai reakciók tanulmányozására**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2003. október 30-31., Gyöngyöstarján.

K1.4. Lente Gábor (előadás)

**Klórfeholok katalitikus oxidációja hidrogén-peroxiddal - kezdeti lépések**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2004. április 29-30., Balatonalmádi.

K1.5. Lente Gábor, James H. Espenson (előadás)

**Vastartalmú komplexek katalitikus hatásának vizsgálata 2,4,6-triklórfehol teljes kémiai lebontásában**

*39. Komplexkémiai Kollokvium*, 2004. május 26-28., Gárdony.

K1.6. Lente Gábor, Fábíán István (előadás)

**Fe(TPPS) vízdoldható porfirin reakciója hidrogén-peroxiddal és peroxomonoszulfáttal**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2005. április 28-29., Balatonalmádi.

K1.7. Lente Gábor, Fábíán István (előadás)

**Fe<sup>III</sup>(TPPS) vízdoldható porfirin sztöchiometrikus és katalitikus reakciói hidrogén-peroxiddal és peroxomonoszulfáttal**

*40. Komplexkémiai Kollokvium*, 2005. május 18-20., Dobogókő.

K1.8. Gábor Lente, István Fábián (előadás)

**Kinetics of the reaction between water-soluble iron(III) porphyrin Fe(TPPS) and hydrogen peroxide**

*35th Inorganic Reaction Mechanisms Group Annual Meeting*, 2006. január 4-7., Krakko, Lengyelország.

K1.9. Lente Gábor, Deák Szabina, Fábián István (előadás)

**Fe<sup>III</sup>(TAML) komplex reakciója hidrogén-peroxiddal**

*41. Komplexkémiái Kollokvium*, 2006. május 31. – június 2., Mátrafüred.

K1.10. Lente Gábor, Bellér Gábor, Kalmár József, Baranyai Zsuzsa, Kun Alíz, Kék Ildikó, Fábián István (előadás)

**A peroxomonoszulfát-ion reakciói egyszerű szervesetlen redukálószerrel**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2006. november 2-3., Gyöngyöstarján.

K1.11. Gábor Lente, Gábor Bellér, József Kalmár, Zsuzsa Baranyai, Alíz Kun, Ildikó Kék, István Fábián (poszter)

**Reactions of the peroxomonosulfate ion with simple inorganic reducing agents**

*Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms*, 2007. február 18-23., Ventura, CA, USA.

K2.1. Lente Gábor, Fábián István (előadás)

**A ditionation diszproporciója és reakciói oxidálószerrel**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2002. április 25-26., Balatonalmádi.

K2.2. Gábor Lente, István Fábián (előadás)

**Reactions of the Dithionate Ion: Disproportionation and Oxidation**

*Inorganic Reaction Mechanisms Meeting*, 2003. január 9-11., Newcastle-upon-Tyne, UK.

K2.3. Kerecsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (előadás)

**Szulfition fotoiniciált és cérium(III)-katalizált autooxidációja**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2004. április 29-30., Balatonalmádi.

K2.4. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (előadás)

**Szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációja**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2004. október 28-29., Gyöngyöstarján.

K2.5. István Fábián, Gábor Lente (előadás)

**Activation parameters in solution kinetics: use, misuse, and abuse**

*34th Inorganic Reaction Mechanisms Group Annual Meeting*, 2005. január 5-7., Liverpool, UK.

K2.6. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián (poszter)

**Photoinitiated aqueous autoxidation of sulfur(IV): comparison of cerium(III) and iodide catalysis**

*34th Inorganic Reaction Mechanisms Group Annual Meeting*, 2005. január 5-7., Liverpool, UK.

K2.7. Gábor Lente, Ildikó Kerezsi, István Fábián (poszter)

**Photoinitiated aqueous autoxidation of sulfite ion: comparison of cerium(III) and iodide catalysis**

*Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms*, 2005. február 13-18., Ventura, CA, USA.

K2.8. Fábián István, Lente Gábor (előadás)

**Tévhitek, hitek és tények az oldatfázisú reakciók aktiválási paramétereivel kapcsolatban**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2005. április 28-29., Balatonalmádi.

K2.9. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (előadás)

**Fotokémiai reakciók a vas(II)-szulfition-oxigén rendszerben**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2005. április 28-29., Balatonalmádi.

K2.10. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (előadás)

**A fény hatása a kén-dioxid katalitikus autooxidációjára**

*Tavaszi szél 2005 Konferencia*, 2005. május 5-8., Debrecen.

K2.11. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián (poszter)

**Photoinitiated catalytic aqueous autoxidation of sulfur(IV)**

*International Conference on Solution Chemistry*, 2005 augusztus 20-25., Portoroz, Szlovénia.

K2.12. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián (előadás)

**Sulfur(IV) autoxidation enlightened**

*35th Inorganic Reaction Mechanisms Group Annual Meeting*, 2006. január 4-7., Krakkó, Lengyelország.

K2.13. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (előadás)

**Fény derült a kén(IV) autooxidációjára**

*41. Komplexkémiai Kollokvium*, 2006. május 31. – június 2., Mátrafüred.

K3.1. Lente Gábor (előadás)

**Királis autokatalízis: egy példa a sztochasztikus kinetika alkalmazására**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2004. október 28-29., Gyöngyöstarján.

K3.2. Lente Gábor (előadás)

**Általános sztochasztikus kinetikai modellek abszolút aszimmetrikus reakciók értelmezésére**

*A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése*, 2006. április 27-28., Balatonalmádi.





# **Függelék**