

Bírálat

Horváth Attila: Kén- és halogéntartalmú oxoanionok összetett redoxireakcióinak kinetikája és mechanizmusa című MTA doktori értekezéséhez

Készítette Rábai Gyula az MTA doktora

Horváth Attila szerteágazó munkát mutat be értekezésében. Különböző szervetlen kénvegyületek vizes oldatokban lejátszódó diszproporcionálódásának és oxidációs reakcióinak sztöchiometriáját, kinetikáját és mechanizmusát tárgyalja kísérletekkel és számítógépes szimulációkkal alátámasztva. Oxidáló ágensként jód- és klórtartalmú vegyületeket használ. Mind a kén, mind pedig a halogén számos stabilis oxidációs állapotban létezhet, aminek következtében a közöttük lejátszódó reakciók minden esetben összetett kinetikát, változó sztöchiometriát mutatnak. A mechanizmusuk nehezen megfejthető. A kénvegyületek reakciói mellé, a szerző szerint is, mintegy kakuktojásként került be az arzénessav oxidációja, amely akár ki is maradhatott volna a dolgozathoz. Bár a kutatásra választott reakcióknak esetenként száz évre visszanyúló, kiterjedt irodalma van, mégis indokolt és időszerű a témaválasztás. Ugyanis a vonatkozó irodalmi közlések esetenként ellentmondásosak, a korábban javasolt mechanizmusok nincsenek kellően alátámasztva modellekkel, szimulációkkal. Miközben ezek a reakciók fontos szerepet játszanak, egyebek mellett, a nemlineáris dinamikai jelenségeket előidéző reakciórendszerekben is. A nemlineáris jelenségek megértéséhez pedig fontos a komponens folyamatok mechanizmusának megismerése.

A kísérleti eredmények, a reakciók mechanizmusára vonatkozó javaslatok, valamint a számítógépes szimulációk eredményei a 144 sűrűn gépelt oldal terjedelmű értekezésben

részletesen olvashatók. Ezen felül a mű jól áttekinthető tartalomjegyzéket, hasznos ábrajegyzéket és 257 hivatkozást felsoroló irodalomjegyzéket tartalmaz.

A jelölt új tudományos eredményeit 11 tézispontban összegzi, amelyeket rövidítve átveszek az értekezésből, és vastagon szedett sorokban értékelem az újszerűséget és jelentőséget:

1. Modellt javasolt a politionátok lúgos közegben lejátszódó diszproporcionálódására, amely értelmezi a politionát–hidroxidion reakciók változatos termékeloszlását, s egyúttal a sebességmeghatározó politionát–hidroxidion reakciókon túlmenően magába foglalja a kinetikai szempontból fontos politionát–tiosulfát és politionát–szulfít folyamatokat. Korrelációt mutatott ki a politionátok megtámadott kénatomjának elektronsűrűsége, és a politionát–nukleofil ágens reakció sebességi együtthatója között. **Értékelésem szerint ez fontos, új tudományos eredmény, amely a politionátok vizes oldataiban spontán lejátszódó folyamatok megismeréséhez hozzájárul.**

2. Általános sztöchiometriai egyenletet állított fel a politionátok jóddal való oxidációjára, mely szerint a reakció végtermékei a szulfátion és a jodidion. Kimutatta, hogy a reakció autoinhibíciós, amennyiben a keletkező jodidion lassítja a folyamatot. Az autoinhibíciós hatás nem elsősorban a jód-jodid-trijodid egyensúly következménye, hanem sokkal inkább a redoxi reakciók sorozatát megelőző előegyensúlyban keletkező jodóniumion és jodidion közötti reverzibilis kölcsönhatás okozza. **A jódos oxidációkban gyakori a képződő jodidion sajátinhibíciója, amelyet a jodid-jód egyensúlyban keletkező trijodidion kinetikai renyhességével szokás értelmezni. Saját tapasztalatom szerint ez a magyarázat nem mindig kielégítő. A tézispontban javasolt magyarázat, amely túlmutat a trijodion ismert sajátinhibíciós szerepén, új tudományos eredmény.**

3. Igazolta, hogy a politionát–klór-dioxid reakciók kéntartalmú végterméke kizárólag a szulfátion, míg a másik reaktáns a kloridion mellett klorátionná alakul, ami a változó sztöchiometria következménye. A politionát–klór-dioxid reakciók közös

sajátosága, hogy a hidrogénionok mellett a kloridionok is katalizálnak, ráadásul a kloridion-katalizált reakciókban a nagyobb klór-dioxid-politionát arányra jellemző határsztöchiometria válik kedvezményezetté. A javasolt modellek mindegyikében központi szerep jut a rövid élettartamú, kis koncentrációban megjelenő $\cdot S_x O_6 ClO_2$ adduktnak. **Régóta ismert, hogy a Cl(III) és Cl(IV) redukciói során, még redukálószer feleslege esetén is számolni kell a Cl(III), illetve a Cl(IV) indukált diszproporcionálódásával, aminek eredményeként a magasabb oxidációs állapotú (Cl(III)-ból Cl(IV) és Cl(V), Cl(IV)-ból pedig Cl(V)) klórszármazék keletkezik. A javasolt mechanizmus számot ad erről a tapasztalatról is, ezért a tézispontot új eredményként értékelem.**

4. Kimutatta és értelmezte a tetracionát–klorit reakció kezdeti szakaszán a klór-dioxid keletkezésében jelentkező, mindkét reaktánstól függő, szokatlan változást. Megmutatta, hogy a reakció nemcsak a hidrogénionra és a kloridionra nézve autokatalitikus, hanem a hipoklórossavra, mint kulcsköztitermékre nézve is. A hidrogénion szuperkatalitikus jellege (az autokatalizátor részrendűsége nagyobb mint egy) nemcsak a közvetlen reakcióban jelenik meg, hanem a hipoklórossavra nézve autokatalikus útban is. **Megítélésem szerint ez az eredmény is új. Azt azonban vitatom, hogy szuperkatalitikusnak kellene nevezni azt az autokatalitikus reakciót, amelyben az autokatalizátor formálkinetikai részrendje nagyobb egynél. Ezeket találójában, az irodalomban szokásos módon másodrendű, harmadrendű, stb. autokatalitikus reakcióknak célszerű nevezni.**

5. Igazolta, hogy pufferelt közegben a klasszikus Landolt-reakció Landolt-ideje a reaktánsok koncentrációjának függvényében egy zárt formulával írható le, amely közvetlen kapcsolatot teremt a Landolt-idő és a kiindulási reaktáns koncentrációk között. Az új formulából levezethetőek az irodalomban eddig megjelent, látszólag egymásnak ellentmondó összefüggések. **Az 5. tézispontban összegzetteket is új tudományos eredménynek fogadom el. Korábról sok, egymásnak ellentmondó kísérleti eredmény áll rendelkezésre a Landolt-idő változásával kapcsolatban, amelyek között igyekszik rendet tenni.**

6. A Landolt-típusú tioszulfát-perjodát reakció leírására olyan modellt javasolt, ami nemcsak a Landolt-idő koncentrációfüggéseit írja le, hanem a mért görbék kései szakaszát is, amelyek több esetben komplex $[I_2]$ -idő függvényt mutatnak. **Ezt a tézispontot is új tudományos eredményként fogadom el. Megjegyzem azonban, hogy a perjodát-tioszulfát reakció áramlásos reaktorban nagy amplitúdójú pH-oszcillációt mutat, ha megfelelően választjuk meg az input koncentrációkat és az áramlási sebességet. Hiányolom ennek a tapasztalatnak a leírását a 4.18 táblázatban feltüntetett modell segítségével.**

7. Megmutatta hogy a jodát-szulfít-tioszulfát reakciórendszeren tapasztalható éles szélsőértéket mutató pH-idő görbék, valamint a szűk koncentráció-tartományban tapasztalható oszcilláció magyarázatához nincs szükség a tioszulfácion katalitikus, illetve a biszulfition inhibíciós hatásának feltételezésére. Elegendő figyelembe venni a Landolt reakció hidrogénionra nézve szuperkatalitikus jellegét, valamint a szulfition részleges visszatermelődését a tioszulfát-jodát reakcióban. **A reakciórendszer megértése szempontjából fontos, új tudományos eredmény. A jelölt által javasolt mechanizmus egyszerűbb és valószínűbb a korábban ismert modellnél.**

8. Igazolta, hogy mind a pentationát-jodát, mind pedig a pentationát-perjodát reakció Landolt-típusú. Mindkét folyamat különbözik azonban az eredeti Landolt reakciótól abban, hogy az órajellegű viselkedésért felelős jód megjelenése nem feltétlenül esik egybe a szubsztrát (pentationátion) teljes elfogyásával. A különbség az eredeti Landolt- reakcióhoz képest arra vezethető vissza, hogy a séma harmadik lépése — a szulfít-jód reakcióhoz képest — nem pillanatszerű. **Ezt a pontot is új tudományos eredménynek tekintem.**

9. Igazolta, hogy az arzénessav közvetlenül reagál a jodácionnal egy Landolt-típusú reakcióban, s a reaktánsok esetleges jodidszennyezésének hatása csak elhanyagolható mértékben változtatja meg a Landolt-időt. Az arzénessav-jodát reakció rendszer alrendszereinek szisztematikus tanulmányozásával felépített egy olyan kompatibilis, 13

lépéses kinetikai modellt, amely képes értelmezni a jodát–arzénessav, a Dushman- és az arzénessav–jód reakciókban mérhető kinetikai görbék sajátosságait. **Elfogadom új tudományos eredményként.**

10. Megmutatta, hogy a jodid–perjodát reakció esetén a jódfejlődés kezdeti sebességében tapasztalható pH függés nem a reakciót indító lépés pH-függésének következménye. A reakció indítólépése valójában pH független, ám a reakció sztöchiometriája változik a pH függvényében, ami könnyedén félreértelmezhető úgy, mintha maga a reakciósebesség lenne pH függő, ha csak a kezdeti sebességek módszeréből kapott információkra hagyatkozunk. **Érdekes új tudományos eredménynek értékelem.**

11. Kísérletileg igazolta, hogy a tetraciónation fotoérzékenysége autokatalitikus, vagy akár oszcillációs folyamatokat is indukálhat, ám megvilágítás hiányában a „reaktánsok” között termikus reakció nem játszódik le. Emiatt a tetraciónation reakcióinak tanulmányozásakor körültekintően kell bánni az alkalmazott kísérleti technikával, nehogy a fotokémiaiailag iniciált folyamatot és az azt követő reakciók sorozatát hibásan termikus reakcióként értelmezzük. **A tézisben megfogalmazottakat a bírálatra adott válasz ismeretében fogom értékelni.**

Megjegyzések:

1. A dolgozat bevezetőjében azt írja, hogy a Belouszov-Zsabotyinszkij reakció mellett a tioszulfát-klorit reakció a másik olyan rendszer, amely a nemlineáris dinamikai jelenségek széleskörű demonstrálására alkalmas. Nem értek egyet ezzel a megállapítással. A BZ reakció olyan mértékben egyeduralkodó ezen a területen, hogy semmilyen ismert reakciórendszer nem mérhető hozzá. Ráadásul a tioszulfát-klorit reakció zárt rendszerben nem is mutat oszcillációt. A zárt rendszerű oszcillációhoz szükség van jodátionra, vagy jodidionra is a klorition és a tioszulfátion mellett. A térbeli struktúrák is sokkal gazdagabban,

változatosabban jelennek meg a BZ alapú reakció-diffúzió rendszerekben, mint a klorit-tioszulfát, vagy más reakciók esetén.

2. Az ábrákon a reakcióidőket másodpercben tüntetni fel még akkor is, amikor nagyon lassú a folyamat. Példának okáért a 4.5 ábrán az időtengely 120 ezer, míg a 4.80 ábrán 400 ezret meghaladó másodpercig tart. Nem minden olvasó érzékeli, hogy milyen hosszú idő 400 ezer másodperc (111 óra). Ha az időtengely egysége óra lenne, kényelmesebb lenne az olvasó dolga.

3. A 4.3; 4.4; 4.5 táblázatokban a politionát - jód reakciók modelljét tünteti fel. Mindegyik modellben szerepel a jód hidrolízise:



Ugyanakkor az IOH további reakcióival nem számol a modell. Bár az irodalom szerint az IOH általában gyorsabb reakciókra képes mint az elemi I_2 , jelen esetben mégis indokolt az IOH lehetséges redoxi reakcióinak az elhanyagolása, mert a kísérletek szerint a pH változása nincsen érezhető hatással a reakciósebességekre. Ez esetben viszont felesleges a modellbe beírni a jód hidrolízisét. Továbbá a közölt kísérleti eredmények valószínűleg értelmezhetők a jodidion-jód-trijodidion egyensúly figyelembe vétele nélkül is (4.3; 4.4; 4.5; táblázatok).

4. A 4.16, 4.19, 4.22, 4.24 sebességi egyenletek természetesen nem érvényesek akkor, amikor a jodidion koncentráció nagyon kicsi. Célszerű lett volna megadni, hogy milyen jodidion koncentrációig tekinti a szerző érvényesnek ezeket az egyenleteket.

1. Az értekezés címében a reakciók mechanizmusa szerepel, míg a munka további részeiben nem nagyon fordul elő a mechanizmus szó. Inkább kinetikai modellekről beszél. Véletlen ez a különbségtétel, vagy oka van? A kérdést azért tartom indokoltnak, mert a mechanizmust elemi lépésekből (vagy legalábbis ennek vélt lépésekből) szokás felvenni, míg a modell önmagukban is összetett komponens reakciókat tartalmazhat.

2. A megjegyzések között a 3. pont alatt jeleztem, hogy néhány modellben bizonyos komponens reakciók valószínűleg feleslegesek. Ezzel ellentétben a 4.11. táblázatban szereplő R10 és R11 komponens reakciók nagyon összetettnek tűnnek. Nem lehetett volna ezeket több lépésre felbontani?

3. A kinetikai tanulmányok bírálóinak klasszikus kérdése, hogy az ionerősség változtatásának hatását vizsgálták-e? Itt az átlagosnál indokoltabbnak tartom a kérdést, mert olyan lépések (helyesebben komponens folyamatok) szerepelnek a modellekben, amelyek reaktánsai azonos töltésekkel bírnak. (pl. 4.7 táblázat R2, R3, R4, R7, stb.). Amennyiben a töltéssel bíró részecskék reakciói sebességmeghatározó szerepet töltenek be a modellekben, akkor az ionerősség sebességre gyakorolt hatása fontos információ lehet.

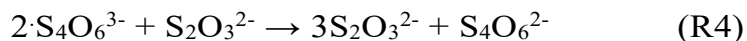
4.1. A tetrationation fotoindukált oszcillációs bomlásáról a jelölt és szerzőtársai 16 évvel ezelőtt számoltak be a J. Am. Chem. Soc. hasábjain. Az eltelt idő alatt más laboratóriumban reprodukálták-e a jelenséget? Azért lenne jó más forrásból származó megerősítés, mert a szigorúan monoton növekvő abszorbanca - idő görbéken az oszcillációra utaló lépcsők nagyon kicsik (1-2 ezred abszorbanca érték), mely már-már feszegeti a sugárforrás és az optikai rendszer stabilitásának határait.

4.2. Megpróbálták-e más kísérleti módszerrel, például redoxi potenciál mérésével igazolni a reakció oszcillációs jellegét? A redoxi potenciál kicsi, akár néhány mV-os periodikus váltakozása meggyőző megerősítése lehetne az oszcillációnak.

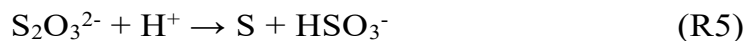
4.3. A 4.84. ábra aláírása szerint a megvilágítás szakaszos volt, percenként 1 másodperc. A szakaszos megvilágításnak mi volt az oka? Nem lehetett volna folyamatos besugárzást alkalmazni?

4.4. A 4.27. táblázatban megadott modell alapján számított oszcillációs koncentráció - idő görbék egyike sem mutatja a kísérletileg mért, határozottan emelkedő trenddel jellemezhető lépcsőzetes alakzatot. A köztitermékek szimulált koncentráció - idő függvényei trend nélküli, vízszintesen futó vonal mentén oszcillálnak az idők végezetéig? Zárt rendszerben ilyen jelenség nem lehet.

3.5. Az R4 komponensreakcióban "P" termékként jelöli, kémiaailag nem azonosítja a tioszulfátion mellett keletkező anyagot. A "P" koncentrációja mutat trendszerű lépcsőzetes emelkedést a szimulációkban? A "P" nemigen lehet más, mint terationation ($S_4O_6^{2-}$, a kiindulási anyag), hiszen az R4 anyagmérlegéből szinte szükségszerűen ez következik. Nem nagyon lehet másként összerakni a 4 kénatomot, 6 oxigénatomot és a 2 negatív töltést.



A szöveges magyarázat szerint a reakció termékei között fontos az elemi kén, amely kolloid formában jelenik meg, és a fényszórása révén oka lehet az abszorbancia látszólagos növekedésének. Ezzel egyetértek. Véleményem szerint azonban az elemi kén forrása a tioszulfátion savkatalizált diszproporcionálódása elemi kénre és hidrogén-szulfitionra:



A kísérletben alkalmazott acetát pufferben az (R5) reakció kétséget kizáróan lejátszódik. Véleményem szerint a módosított (R4)-gyel és az új (R5)-tel a modell alkalmas a kén lépcsőzetes képződésének szimulálására, ami

magyarázhatja az abszorbancia lépcsőzetes növekedését. Ráadásul a tioszulfát irreverzibilis fogyása miatt (R5) az oszcilláció nem határciklusos lesz, hanem reálissá válik. Lehetne-e pótlólag ilyen számításokat elvégezni?

Összegezve a bírálóiban megfogalmazott értékeléseket és kritikai észrevételeket, feltétlenül alkalmasnak tartom az értekezést nyilvános vitára bocsátani.

Debrecen, 2018. 02. 12.

Dr. Rábai Gyula

Az MTA doktora