

Doktori értekezés tézisei

**Porfinvázaz vas(III)-komplexek bromátos
oxidációjának vizsgálata**

Dénesné Rácz Krisztina

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémia Doktori Iskola
Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program

A doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György egyetemi tanár, D. Sc.

Doktori programvezető: Dr. Záray Gyula egyetemi tanár, D. Sc.

Témavezető: Dr. Burger Mária egyetemi docens, a kémiai tudomány
kandidátusa
és Ungvárainé Dr. Nagy Zsuzsanna egyetemi docens, a kémiai tudomány
kandidátusa

ELTE TTK, Kémiai Intézet

2008

I. Bevezetés

A biológiai és biokémiai rendszerekben régóta ismeretesek olyan nemlineáris jelenségek, mint pl. az időbeli oszcilláció és a térbeli szerkezetek képződése. Ennek jól ismert példái az oszcilláló glikolízis, a peroxidáz – oxidáz reakció és a szívizom szövetekben vagy élesztő kivonatanban gerjesztett hullámok. Ezek a jelenségek meglehetősen összetettek, ezért a mechanizmusuk vizsgálata és megértése gyakran nagy nehézségekbe ütközik. Az egyszerű oszcilláló kémiai reakciók, például a Belousov – Zsabotjinszkij reakció részletes tanulmányozása jóval egyszerűbb. Annak ellenére, hogy ezek az egyszerű kémiai oszcillációk gyakran a fiziológiástól teljesen eltérő körülmények között játszódnak le, alapvető tulajdonságaik sok szempontból hasonlítanak az élő szervezetekben végbemenő bonyolult jelenségek jellemzőihez, így – bizonyos határokon belül – felhasználhatók arra, hogy következtetéseket vonjunk le belőlük a biológiai és biokémiai folyamatokra. Emiatt egyre növekvő érdeklődés kíséri a biomimetikus jelenségek vizsgálatát. A biomimetikus modellrendszerek kialakításának egyik útja az, hogy az egyszerű kémiai oszcillátorok komponenseit biológiai szempontból fontos vegyületekkel helyettesítik. Ilyen kísérlet volt a BZ-reakció szerves szubsztrátumának almasavval és aszkorbinsavval, katalizátorának pedig mangán(II)-ionokkal való helyettesítése, vagy a hexaciano-ferrát(III)-ion heminnel való helyettesítése a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ rendszerben. A Belousov-Zsabotjinszkij reakció leggyakrabban használt katalizátorát, a ferroint már évekkel ezelőtt megpróbálták porfirinvas vaskomplexekkel például heminnel helyettesíteni. Ezek a kísérletek eddig nem jártak sikerrel, valószínűleg a hemin vízben való kis oldhatósága és a savas közegre való érzékenysége miatt. Így továbbra is kérdés, hogy lehetséges-e ilyen vagy hasonló szerkezetű vegyületekkel nemlineáris viselkedést mutató rendszereket létrehozni.

Doktori munkám során két porfirinvas vegyület, a hemin és a szulfonált tetrafenilporfirin vas(III)-komplexének bromátionokkal végbemenő reakcióját vizsgáltam. Munkám és dolgozatom a két vegyületnek megfelelően két fő részre tagolódik. Az első rész a hemin és a bromát közti reakciót tárgyalja. A hemin azonban a bromátos oxidációhoz szükséges savas közegben nem stabilis, és ez nagyon megnehezítette a kísérleteket és beszűkítette a vizsgálható koncentrációtartományt. Ezért kerestünk egy hasonló szerkezetű porfirint, amelynek vaskomplexe reményeink szerint a heminéhez hasonló reakcióba lép a bromáttal, de savas közegben való nagyobb stabilitása kiköszöböli a hemin esetében tapasztalt nehézségeket. Ez a vegyület a mezo-tetra(4-szulfonátófenil)porfirin vas(III)-komplexe.

Közvetlen célunk mindkét reakció esetében a reakciók kinetikájának és mechanizmusának felderítése volt.

II. Alkalmazott módszerek

A felhasznált TPPS-t és Fe^{III} TPPS-t Gonsales és Srivastava módszerével, a hipobrómosavat a Noszticzius által leírt módon állítottuk elő. A hemin Fluka, a többi felhasznált vegyszer Reanal gyártmányú, analitikai tisztaságú volt. A hemint $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú törzsoldatban használtuk.

A kísérleteket $20,0^\circ\text{C}$ -on végeztük. A heminnel és a TPPS-sel kapcsolatos kísérletekhez szükséges savas közeget kénsavval állítottuk be. A Fe^{III} TPPS-sel végzett mérésekhez szükséges gyengén savas közeg pH-ját Britton-Robinson pufferoldattal biztosítottuk. Az ionerősség állandó értéken tartását a Fe^{III} TPPS reakcióiban a nagy feleslegben használt pufferoldat biztosította. A hemin reakciói esetében a szintén nagy feleslegben lévő kénsav a kísérletek nagy részében elegendő volt az ionerősség állandó értéken tartásához. Egyes esetekben szükség volt nátrium-szulfát hozzáadására, ekkor a reakcióelegy kénsav- és Na_2SO_4 -koncentrációjának összegét tartottuk állandó értéken. Az ionerősség változása ezekben az esetekben is 7% alatt maradt.

A reakciók követését spektrofotometriás és potenciometriás módszerekkel végeztük.

Spektrofotometriás mérések:

A spektrofotometriás méréseket Milton Roy Spectronic 3000 Array spektrofotométerrel, 1 cm-es, keverhető, termosztálható küvettában végeztük. A hemin koncentrációjának meghatározásához a $\text{pH} = 6$ -on 365 nm-en megjelenő abszorpciós csúcson mértük a fényelnyelést, a kalibráló görbét kerülő úton, a kinetikai görbák $t = 0$ időpontra extrapolált abszorpciájából számítottuk. A TPPS koncentrációját 414 és 435 nm-en, a Fe^{III} TPPS-ét pedig 394 nm-en mértük.

Potenciometriás mérések:

Az oldatok pH-ját Radelkis OP-808P kombinált üvegelektroddal, Radelkis OP-211/1 típusú digitális pH-mérővel mértük.

A bromidion-koncentráció meghatározásához Radelkis OP-Br-0711P típusú bromidszelektív elektródot és Radelkis OP-0830P típusú kalomel referenciaelektrodot

használtunk. Bromácionok jelenléte a mért potenciál értékét megváltoztatta, ezért a kalibráló görbék meghatározását a mérési körülményekkel azonos koncentrációjú bromát jelenlétében végeztük.

A számítógépes szimulációt a hemin és a bromát közti reakció esetében a LSOE, a Fe^{III} TPPS és a bromát reakciójában a CVOE integráló programmal végeztük.

III. Új tudományos eredmények, következtetések

1. Felderítettük a hemin és a savas bromát közti autokatalitikus reakció kinetikáját.

Találtunk olyan koncentrációviszonyokat, amelyeknél a savas közeg ellenére elkerülhető a hemin savi bomlása, és csak a bromátos oxidáció játszódik le. Igazoltuk, hogy az oxidáció autokatalitikus jellegű. Spektrofotometriás módszerrel meghatároztuk a reakció maximális (inflexiós pontban mért) sebességének koncentrációfüggését. A heminre, a bromátra és a hidrogénion-koncentrációra nézve egyaránt elsőrendű reakciót tapasztaltunk. A sebességi állandót két különböző ionerősségnél határoztuk meg. A reakció indukciós periódusa a bromát és hidrogénion koncentrációjának növelésével csökken, a heminkoncentrációtól azonban független. Megvizsgáltuk a bromidion és a bróm hatását a reakció perturbációjakor, és megállapítottuk, hogy mindkét adalékanyag hasonló hatású: alacsony koncentrációban kismértékben növelik a bevezető szakasz hosszát, nagyobb koncentrációban csökkentik azt a reakciósebesség növekedése miatt.

2. A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk a hemin – bromát reakció legvalószínűbb mechanizmusát.

A mechanizmus felírásakor figyelembe vettük az autokatalízis bizonyított voltát, a kinetikai és perturbációs vizsgálatok eredményeit, valamint a Belousov-Zhabotinsky reakció mechanizmusából ismert, a bromát redukciójára vonatkozó lépéseket. A bromát savas közegben a heminnel való reakcióban is ugyanezekben a lépésekben redukálódik. A reakcióban a bróm nem játszik döntő szerepet, hanem a heminnel a $\text{BrO}_2\cdot$ gyök lép közvetlenül reakcióba.

3. Modellszámításokkal igazoltuk a javasolt mechanizmust.

A feltételezett mechanizmus lépései alapján készült modellel a kísérleti kinetikai görbe jellegét, a reakció legfontosabb jellemzőit, a tendenciákat reprodukálni tudtuk. A modellszámításokkal meghatároztuk a hemin és a BrO_2^- gyök közti reakciólépés sebességi együtthatóját.

4. Felderítettük a bromát és a mezo-tetra(4-szulfonátofenil)porfin vas(III)-komplexe között lejátszódó reakció kinetikáját. A szerkezetükben lévő hasonlóság ellenére a hemin és a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ reakciója alapvetően különböző kinetikát mutat. Spektrofotometriás vizsgálatok alapján igazoltuk, hogy a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ bromátos reakciójában az autokatalízis nem játszik szerepet. A többlépéses reakció első szakasza közel semleges közegben jól elkülönül a további fázisoktól, így a kezdeti sebesség mérésével meghatároztuk a kiindulási reakciólépés sebességi egyenletét és sebességi együtthatóját. A $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ -re és a bromátra nézve elsőrendű reakciót kaptunk, amely a hidrogénion-koncentrációtól független. A sebességi együtthatót spektrofotometriás és potenciometriás módszerrel is meghatároztuk és hasonló értékeket kaptunk. A pH-változás követésével megállapítottuk, hogy a reakció első szakasza fogyasztja, a további része pedig termeli a hidrogénionokat. A reakció adalékanyagokkal való perturbációjából arra következtettünk, hogy a bromidionok szerepe a kinetika szempontjából elhanyagolható (a bromid végtermék), a bróm és a hipobrómosav azonban lényeges szerepet játszik. A bromidion-koncentráció potenciometriás mérésével megállapítottuk, hogy a reakcióban a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ -ből 1:1 anyagmennyiség-arányban keletkezik bromidion, a bromát tehát 6 elektronos redoxreakcióban oxidálja a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ -t.

5. Megállapítottuk a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ és bromát közti reakció valószínű mechanizmusát.

A hemin bromátos reakciójától eltérően a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ bromátos reakciója egy három lépésből álló konszekutív reakcióssal írható le. A bromát a három lépésben egy-egy oxigén átadásával HBrO_2 és HOBr köztitermékeken át bromidionná redukálódik. A $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ és a hidrogén-peroxid irodalomból ismert hasonló reakciójával összevetve valószínűsíthető, hogy a hat elektronos oxidációban a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ -ből egy biliverdin-analóg vas(III)-komplexe keletkezik. A reakcióban két szerves intermedier fellépésével kell számolni, amelyek közül az egyik feltételezhető szerkezetét is megadtuk.

6. Modellszámításokat végeztünk a javasolt mechanizmus alapján, amellyel a reakció fontosabb jellemzőit reprodukálni tudtuk. A három lépésből álló reakcióssor első lépésének sebességi együtthatóját kísérletileg, míg a második és harmadik reakciólépés sebességi

állandóját modellszámítások segítségével határoztuk meg. A javasolt mechanizmus alapján, a számított sebességi állandókkal és megfelelően választott abszorpciós együtthatókkal a modell jól reprodukálta a kísérletileg mért abszorbancia – idő görbéket és azoknak a koncentrációviszonyoktól függő változását.

IV. Közlemények jegyzéke

Az értekezés alapját képező közlemények:

1. Rácz, K., Burger, M., Nagy-Ungvárai, Zs.: Autocatalytic Oxidation of Hemin by Acidic Bromate. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2006**, 38, 503
2. Rácz, K., Burger, M., Lagzi, I., Ungvárai-Nagy, Zs.: Oxidation of a Water-Soluble Porphyrin Complex by Bromate, *React. Kinet. Catal. Lett.*, megjelenés alatt

Poszter:

1. Rácz, K., Burger, M., Nagy-Ungvárai, Zs.: Autocatalytic reaction between hemin and acidic bromate”. Nonlinear Phenomena in Chemistry, ESF REACTOR Workshop, Budapest, 24-27 Jan. 2003. (poszter)