

B3619

ÚJ ADATÉRTÉKELÉSI MÓDSZEREK
ÉS
ALKALMAZÁSAIK
A
REAKCIÓKINETIKÁBAN



Doktori értekezés tézisei

Peintler Gábor

József Attila Tudományegyetem
Fizikai Kémiai Tanszék
Szeged, 1999

Bevezetés

A kutatók a számítógépeket legtöbbször nem közvetlenül, hanem — többnyire mások által írt — programok segítségével használják adataik feldolgozására vagy egyéb feladatok megoldásához. A használt programok minősége és igényessége az egyik meghatározója annak, hogy mérési adataikat milyen színvonalon tudják feldolgozni. Természetesen továbbra is *a kémiai tapasztalat, a tudás és az intuíció a legfontosabb*, de ezek is csak rossz eredményre vezethetnek, ha nem választják meg jól az eszközeiket. Ezért fontos, hogy a kísérleti adatok kiértékelésének módszerei vegyék figyelembe a megfelelő elméleti megfontolásokat és gyakorlati tapasztalatokat.

A tapasztalatok összegzése és felhasználói programokba történő beépítése sokkal lassúbb folyamat, mint a technikai fejlődés. Ez azzal a veszéllyel jár, hogy a kutatók rutinszerűen használnak olyan műszereket és értékelési eljárásokat, amelyeket nem igazán értenek, „fekete dobozként” kezelnek. A tévedés lehetősége ezáltal megsokszorozódik.

Egy kutató nem számíthat arra, hogy ezeket a problémákat egy kereskedelmi cég előbb-utóbb megoldja, mert „fogyasztása” a világhoz képest elenyésző. „Fel kell nőni” a rendelkezésre álló technikához, hogy a kutatásokat kellő körültekintéssel lehessen végezni: a kutatóknak maguknak kell kidolgozni az új helyzet által megkövetelt új eljárásokat. Értekezésemben arról a munkámról számolok be, amelyet *nagyszámú mérési adat gyűjtése, feldolgozása és értékelése* terén végeztem az elmúlt 10 évben, főleg a reakciókinetika területén.

Előzmények

Munkacsoportunkban 1987 óta foglalkozunk olyan oldatreakciók mechanizmusának felderítésével, amelyek bizonyos körülmények között egzotikus viselkedést (oszcilláció, multistabilitás, káosz, stb.) mutatnak. Az eddig tanulmányozott reakciók — többek között — a tioszulfát – klorit, jodid – klorit, tetracionát – klorit, tetracionát – klórdioxid, hipoklórossav – klorit és hipoklórossav – klór-dioxid reakciók voltak. A munka során fokozatosan szereztük meg a következő tapaszt-

talatokat:

- Annak ellenére, hogy az oldategyensúlyi és oldatkinetikai vizsgálatok során gyakorlatilag ugyanazokat a berendezéseket használják, a kinetikai adatok értékelése során elfogadott igényszint sokkal kisebb. Az egyensúlyi kísérleti adatok alapján történő modellmeghatározást csak akkor tekintik sikeresnek, ha a mért adatokat sikerül a kísérleti pontosság határain belül visszazámolni. Ezzel szemben a kinetikában — ha a vizsgált reakció egy kicsit is bonyolultabb — meglegszenek ún. félkvantitatív kiértékeléssel: már az is elfogadott eredmény, ha a mért és számított görbék *jellege* megegyezik.
- Az oldatkinetikában általában kevés kísérleti adatot mérnek a feltételezett mechanizmus bonyolultságához képest. A kísérleti kémikus pedig egyetlen módon tudja növelni az ajánlott mechanizmus valószínűségét: több kísérleti információt gyűjt. Nem ritka, hogy néhány (< 10) kísérleti görbe alapján írnak fel bonyolult (10–100 elemi vagy mechanisztikus lépésből álló) mechanizmusokat.
- Több görbe együttes kiértékelése, azaz a kísérleti információk együttes kezelése nem alapkövetelmény.
- A mért és számított adatok eltéréseinek minimalizálásán alapuló paraméterbecslési eljárásokat csak speciálisan egyszerű esetekben alkalmazzák. A paraméterbecslés irányába mutató érzékenységanalízist is alapvetően elvi mechanizmusok tulajdonságainak vizsgálatára használják, nem illesztésre. Az érzékenységanalízis fejlődési irányai is inkább formális kezelési módok kifejlesztésére irányulnak.
- Az olyan mérési adatokat, amelyekben nem tisztán egy részecske koncentrációja, hanem több komponens koncentrációjának együttes hatása mérhető (pl. abszorbancia átfedő spektrumú részecskék esetén), ritkán tudják kvantitatív módon kiértékelni.
- A széles körben használt értékelő eljárások nem tudják kihasználni azt a tényt, hogy az utóbbi egy-két évtized technikai fejlődése két szempontból is új lehetőséget nyitott a reakciókinetikai kutatásokban:
 - a. A személyi számítógépek teljesítőképessége és ára már egy évtizede elfogadható igényes reakciókinetikai kutatások végzéséhez.

- b. A számítógépekkel összekötött — gyakran automatikus — mérőrendszerek nemcsak pontosabban mérnek, hanem gyakorlatilag tetszőleges mennyiségű információt képesek mérni és tárolni.

Ezen tapasztalatok alapján az értékelő módszerek "hozzáigazítása" a technikai lehetőségekhez fontos feladat a reakciókinetikai kutatások területén.

Célkitűzés és megvalósítás

1989-ben kezdtem hozzá egy olyan programcsomag elkészítéséhez, amely tetszőleges módszerekkel mért, gyakorlatilag korlátlan mennyiségű kísérleti adat felhasználásával segít megbecsülni egy feltételezett mechanizmus paramétereinek értékét, a legkisebb négyzetek elve alapján.

A programcsomag teljes kidolgozása kb. hat évet vett igénybe. Nem maga a programírás igényelt sok időt, hanem a finomítás, új kísérleti rendszerekre való alkalmazás, a tapasztalatok és más kutatók által javasolt lehetőségek beépítése. Ez a ciklus többször ismétlődött, míg 1995-től a programcsomag minden eddig felmerült igényt ki tud elégíteni. A programok tökéletesítése közben természetesen folytak a kísérleti munkák is, így a kísérleti és értékelési módszereket váltakozva fejlesztettük, hol az egyik, hol a másik volt a szűk keresztmetszet. A kísérleti munkák egy része nem a tioszulfát – klorit reakcióhoz kapcsolódott, paraméterbecslő programunkat más jellegű kémiai reakción is kipróbáltuk. Sok olyan reakció mechanizmusának keresésében is részt vettünk, amelyhez a kísérleti adatokat mások mérték.

Az eltelt időszakban egy olyan új eljárást is kidolgoztam, amelyek a reakcióban résztvevő fényelnyelő részecskék számát, ill. ennek változását határozza meg valamely paraméter, mint pl. idő, hullámhossz vagy kezdeti koncentráció függvényében. Az új számolási módszer akkor alkalmazható, ha a kísérleti adatokra érvényes a Lambert-Beer törvény (vagy egy ezzel analóg összefüggés). Az eljárás a kísérleti adatmátrix rangjának számításán alapul és modellmentes, tehát csak a közvetlen kísérleti adatokból, egyéb feltételezések nélkül szolgáltat olyan infor-

mációkat, amelyek kinyerésére eddig gyakorlatilag nem volt lehetőség.

A fentiek alapján az értekezés

- bemutatja az kidolgozott két új értékelő eljárást,
- részletezi a fentebb leírtaknak megfelelően elvégzett kísérletek egy részét és
- ismerteti az új kiértékelési módszerek alkalmazását és ezek eredményeit néhány reakcióban.

Eredmények

1. Kifejlesztettem egy kinetikai paraméterbecslő programcsomagot, amellyel minden eddig felmerülő igényt sikerült kielégíteni. A programcsomaghoz teljes angol nyelvű dokumentációt készítettem. A program nyújtotta lehetőségek — amelyek közül néhány egyedüli a kinetikában — a következők:
 - a. Elsődleges mérési adatok illeszthetők, nemcsak a koncentráció – idő görbék.
 - b. Több kísérleti görbe együttes kezelése alaptulajdonság. Megoldott az eltérő típusú kísérletek együttes illesztése, így több kísérleti módszerrel is vizsgált rendszerben a kísérleti információk *együttesen* vehetők figyelembe.
 - c. A hiányzó adatokat a program korrekt módon kezeli, így a méréseket illetően nincs szükség semmilyen megszorításra (pl. ekvidisztáns időkből történő mérés, több görbe azonos időpontoknál tartalmazzon mért adatokat, stb.).
 - d. Abszolút, relatív és ortogonális eltérések minimalizálása is lehetséges.
 - e. A sebességi együtthatók, valamint a mért jelet befolyásoló egyéb paraméterek (pl. moláris abszorbanciák, holtidő, stb.) együttesen finomíthatók, és bármelyikük tetszőlegesen rögzíthető. A programcsomag olyan paramétereket is tud kezelni, amelyek illesztésének csak a kísérleti adatok egy részénél van értelme (mérési módszer és/vagy görbespecifikus adatok).

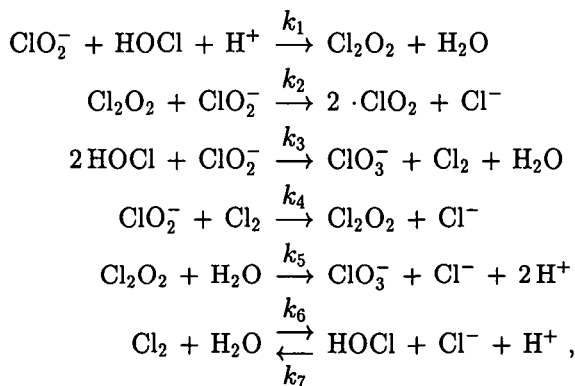
A paraméterek közötti kapcsolatok tetszőleges bonyolultságig definiálhatók.

- f. Az illesztési folyamat végig kontrollálható, minden részeredmény tárolható.
 - g. Gyors grafikus megjelenítés.
 - h. Tetszőleges nagyságú adatbázist tud kezelni, gyakorlatilag csak a használt számítógép memóriája és tárolókapacitása szab határt.
 - i. Minimális a számítógépigény (egy XT-n is fut), de a komolyabb eszköz előnyei is kihasználhatók.
 - j. A számítási sebesség optimalizált.
 - k. Programozási tudás nem *feltétlenül* szükséges, de bonyolultabb modellek esetén nagy előny. A programcsomag képességei nem abszolútak, így a felhasználó a programozási ismereteit kamatoztatni tudja.
 - l. A számítási folyamat bármikor megszakítható és újraindítható. Időigényes feladatok tetszőlegesen sok részletben lefutathatók.
 - m. Egyszerűbb feladatok a menürendszer hatékonyságával és gyorsaságával oldhatók meg.
2. Új eljárásokat dolgoztam ki a mátrixrang-analízis alkalmazására, amelyek figyelembe veszik a modern mérőrendszerekkel kapott adatbázisok speciális tulajdonságait. Ezek segítségével egyértelműen megállapítható a fényelnyelő részecskék száma, és a mátrixrang-analízist már a következő feladatok megoldására is használhatjuk:
- kiugróan hibás adatok kiszűrése,
 - adatszám tetszőleges csökkentése lényeges információ elvesztése nélkül és
 - ún. *maradékabszorbanancia görbék* számítása.
3. Szisztematikus kísérleti vizsgálatokat végeztem a hipoklórossav – klorit, hipoklórossav – klór-dioxid és acetone – jód reakciók kine-

tikájának felderítésére. A kísérleti adatokat az új adatértékelő eljárások segítségével dolgoztam fel, és mindegyik reakcióban olyan mechanizmust javasoltam, amely a *kísérleti hibák határain belül* leírja a mérési eredményeket. A vizsgált reakciók mindegyikénél szisztematikus sztöchiometriai — és ahol szükséges volt, egyensúlyi — vizsgálatsorozatokat is végrehajtottunk a kinetikai kísérletek mellett. Az alkalmazott kísérleti módszerek a spektrofotometria, klasszikus analitikai titrálások és a pH-metria voltak. A javasolt mechanizmusok és az illesztésekhez felhasznált kísérleti adatbázisok főbb jellemzői a következők:

Hipoklórossav – klorit reakció:

A fejlődő klór-dioxid abszorbanciáját mértük 360 nm-en. Kilencc mérési sorozat összesen 87 kísérleti görbét együttesen illesztve a következő mechanizmust javasoltuk:

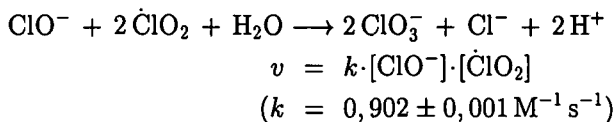


ahol a sebességi együtthatók (vagy azok arányainak) illesztett értékei a következők (k_6 és k_7 irodalmi adat):

$$\begin{aligned}
 k_1 &= (1,12 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} & k_6 &= 11,1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \\
 k_2/k_5 &= (5,6 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} & k_7 &= 1,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 k_3 &= (2,11 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 k_4/k_6 &= (3,8 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}
 \end{aligned}$$

Hipoklórossav – klór-dioxid reakció:

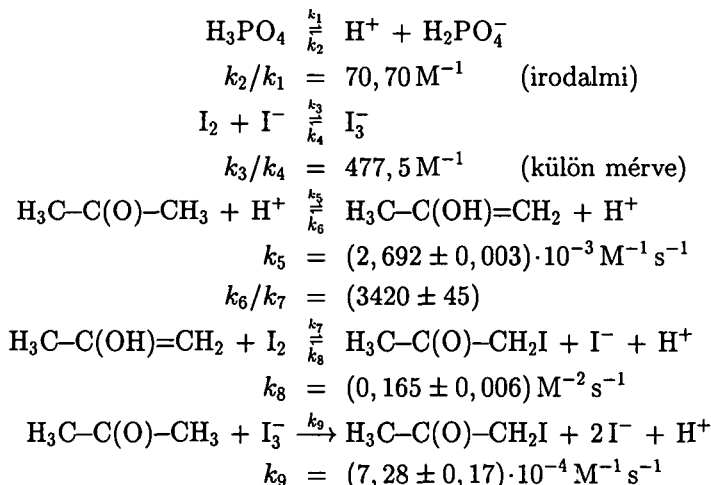
Három mérési sorozatban összesen 19 különböző kezdeti koncentrációnál követtük a reakcióelegyek abszorbanciáit (három elnyelő részecske volt), párhuzamosan hat hullámhosszon. Az együttes illesztés végeredményeként azt kaptuk, hogy a



folyamat önmagában képes az összes kísérleti adatot leírni.

Aceton – jód reakció:

Három mérési sorozatban összesen 20 eltérő kezdeti koncentrációnál követtük a jód és trijodid együttes abszorbanciáját, párhuzamosan kilenc különböző hullámhosszon. A kísérleti adatokat a



mechanizmus írta le legjobban a feltüntetett paraméterekkel.

4. Módosítottam a diffúzióállandók meghatározására kidolgozott rétegeződési módszert. Megoldottam a kísérletek során kapott fényeltérülés görbe teljes leolvasását és a kísérleti adatok közötti összefüggéseket *elhanyagolások nélkül* vezettem le. Ezáltal a *teljes fé-*

nyeltérülés görbe felhasználható a diffúzióállandó nemlineáris paraméterbecsléssel történő számításához.

A továbbfejlesztett rétegeződési módszer segítségével meghatároztam négy anyag (malonsav, nátrium-klorid, kálium-klorid és perklórsav) diffúzióállandóját vizes oldatban, 25 °C-on. A végeredmények a következők:

vegyület	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	irodalmi adatok ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
malonsav	$(6,49 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	—
NaCl	$(1,47 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$(1,472 - 1,485) \cdot 10^{-5}$
KI	$(1,85 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(1,859 - 2,065) \cdot 10^{-5}$
HClO ₄	$(2,89 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$	$(2,67 - 3,32) \cdot 10^{-5}$

5. A butiraldehid aldolkondenzációjának kinetikai vizsgálatán keresztül bebizonyítottam, hogy van lehetőség az FT-IR készülék használatával *kvantitatív* értékelésre is használható abszorbancia-adatok gyűjtésére. A mátrixrang-analízis új eljárásai a spektroszkópiai ismeretekkel együtt olyan információkat adnak a vizsgált reakcióról, amelyek jelentősen leszűkítik a lehetséges mechanizmusok körét.
6. Bebizonyítottam, hogy a kiralitás-erősítő modellek egyszerűsítésének irodalomban elfogadott módszere ellentmondásokhoz vezet, és az egyszerűsítés elhagyásával pontosítottam a módosított Frank-modell tulajdonságaira kimondott tételeket.

Publikációk

Az értekezéssel kapcsolatos közlemények

1. G. Peintler: *FTA*, *A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms*, Versions 2.1–5.0. Inst. of Physical Chemistry, JATE; Szeged, Hungary (1989–1998).

2. G. Peintler, I. Nagypál, I. R. Epstein: *Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Chlorite ion and Hypochlorous Acid*. J. Phys. Chem., **94**, 2954–2958 (1990).
3. Xiaoying He, K. Kustin, I. Nagypál, G. Peintler: *A Family of Magnetic Field Dependent Chemical Waves*. Inorg. Chem., **33**, 2077–2078 (1994).
4. I. Gutman, G. Peintler, I. Nagypál: *Some Properties of a Frank-Type Chiral Amplification Model*. React. Kinet. Catal. Lett., **53**, 353–361 (1994).
5. G. Peintler, I. Nagypál, A. Jancsó, I. R. Epstein, K. Kustin: *Extracting Experimental Information from Large Matrixes. 1. A New Algorithm for the Application of Matrix Rank Analysis*. J. Phys. Chem. A, **101**, 8013–8020 (1997).

Az értekezéssel kapcsolatos előadások konferenciákon

6. G. Peintler: *Model-free Calculation of Concentration vs. Time Curves from Spectrophotometric Kinetic Experiments. Examination of Co(II)-EDTA²⁻-H₂O₂ reaction*. XXXI. Komplexkémiiai Kollokvium, Tata, Hungary; Lecture (1996).
7. G. Peintler, A. K. Horváth, A. Nagy, I. Nagypál: *Correct Calibration of Stopped-Flow Spectrophotometers. Theory and Applications*. Royal Society of Chemistry, Inorganic Reaction Mechanisms Meeting 97, Debrecen, Hungary; Lecture & Abstract, L31 (1998).
8. Peintler G., Horváth K. A., Nagy A., Hoffmann E.: *Összetett reakciórendszerek stopped-flow vizsgálata* XXXIV. Komplexkémiiai Kollokvium, Tata, Hungary; Lecture & Abstract (1999).

Az értekezéssel kapcsolatos posztterek konferenciákon

9. G. Peintler, I. Nagypál, I. R. Epstein: *On the Mechanism of the Tetrathionate-Chlorite Reaction: A Formal Kinetic Order of TEN!* International Conference on Dynamics of Exotic Phenomena in Chemistry, Hajdúszoboszló, Hungary; Abstract, 237–238 (1989).

Egyéb előadások konferenciákon

10. Jakab É., Berkesi O., Peintler G., Nagypál I.: *A Raman spektroszkópia egyensúlyi kémiai alkalmazásai XXXIII.* Komplexkémiái Kollokvium, Paks, Hungary; Lecture & Abstract (1998).

Egyéb közlemények

11. T. Szabó-Plánka, G. Peintler, A. Rockenbauer, M. Győr, M. Varga-Fábián, L. Institórisz, L. Balázspiri: *Electron Spin Resonance Study of Copper(II) Complexes of X-Glycine and Glycyl-X-type Dipeptides, and Related Tripeptides. Variation of Coordination Modes with Ligand Excess and pH in Fluid and Frozen Aqueous Solutions.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1925–1932 (1989).
12. E. Boga, G. Peintler, I. Nagypál: *Propagating Reaction Front in the Cobalt(II)-Catalyzed Autoxidation of Benzaldehyde.* J. Am. Chem. Soc., **112**, 151–153 (1990).
13. E. Boga, S. Kádár, G. Peintler, I. Nagypál: *Effect of magnetic fields on a propagating reaction front.* Nature, **347**, 749–751 (1990).
14. L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler: *PSEQUAD for Chemical Equilibria*, Technical Software Distributors, 1991.
15. P. Sipos, G. Peintler, G. Tóth: *Effect of electrophilic and nucleophilic substituents on the protonation microequilibria of tyrosine derivatives.* Int. J. Peptide Protein Res., **39**, 207–210 (1992).

16. Zs. László, I. Ilisz,, G. Peintler, A. Dombi: *VUV Intensity Measurement of a 172 nm Xe Excimer Lamp by means of Oxygen Actinometry*. *Ozone Sci. & Eng.*, **20**, 421–432 (1998).
17. Cs. Visy, E. Kriván, G. Peintler: *MRA combined spectroelectrochemical studies on the redox stability of PPy/DS films*. *J. of Electroanalytical Chemistry*, **462**, 1–11 (1999).

Egyéb poszterek konferenciákon

18. I. Nagypál, E. Boga, G. Peintler: *Propagating Co(III) front in the O₂-Co(OAc)₂-Benzaldehyde System*. Gordon Conference, Plymouth, New Hampshire; Poster (1988).
19. T. Szabó-Plánka, G. Peintler, A. Rockenbauer, M. Györ, M. Varga-Fábián, L. Institórisz, L. Balázspiri: *ESR Study of Coordination Modes in Aqueous Solutions of Copper(II) and X-Glycine and Glycyl-X-type Dipeptides, and Related Tripeptides*. IInd Symposium on Inorganic Biochemistry and Molecular Biophysics, Karpacz, Poland; Poster & Proceedings, 321–327 (1989).
20. E. Boga, G. Peintler, S. Kádár, I. Nagypál: *The Effect of Magnetic Field on the Propagating Chemical Front in the Co(II)-catalyzed Autooxidation of Benzaldehyde*. 4th International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation, Balatonfüred, Hungary; Poster & Abstract, P-24(81) (1990).
21. S. Jordán, G. Peintler, O. Berkesi, J. Mink, I. Nagypál: *FT-IR Rapid-Scan TRS Study of the Condensation Reactions of Aldehydes*. XXIII European Congress on Molecular Spectroscopy, Balatonfüred, Hungary; Poster & Abstract, PA7.8(166) (1996).
22. L. Fülöp, G. Peintler, O. Berkesi, J. Mink, I. Nagypál: *Quantitative FT-Raman Studies on Equilibria of Inorganic Ions under Extreme Conditions*. XXIII European Congress on Molecular Spectroscopy, Balatonfüred, Hungary; Poster & Abstract, PC14.3(446) (1996).

23. É. Jakab, L. Fülöp, **G. Peintler.**, O. Berkesi, I. Nagypál: *FT-Raman Spectroscopy as a Powerful Quantitative Analytical Tool to Study Equilibria under Extreme Conditions: the Sulphate-Hydrogen Sulphate Case* 7th Austrian Hungarian International Conference on Vibrational Spectroscopy, Balatonfüred, Hungary; Poster & Abstract, P6 (1999).