

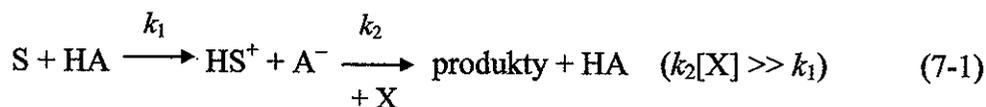
7 STRUKTURA A REAKTIVITA, CHEMICKÉ OSCILACE

7.1 LINEÁRNÍ KORELACE GIBBSOVÝCH ENERGIÍ ΔG^\ddagger a ΔG_r

Vztahy mezi strukturou látek a rychlostmi jejich chemických přeměn jsou dlouhodobě v centru pozornosti chemiků, protože na základě jejich poznání a teoretické interpretace lze efektivně kontrolovat průběh chemických reakcí a činit kvalifikované odhady jejich reakčních rychlostí. Tento problém je dnes paralelně řešen dvěma způsoby: (i) matematicko-statistickou analýzou experimentálních dat a interpretací získaných vztahů v teorii chemické kinetiky; (ii) kombinací kvantově-chemických výpočtů hyperploch Gibbsovy energie reagujících soustav a počítačových simulací dynamiky molekulových soustav vycházejících ze zákonitostí stochastických procesů a mezimolekulových interakcí. I přes současný bouřlivý rozvoj počítačové techniky jsou výpočty ad (ii) možné jen pro relativně jednoduché reakční soustavy zahrnující menší počty částic. Proto v oblasti predikce kinetických parametrů chemických reakcí zatím dominují poznatky založené na empirických studiích.

7.1.1 HAMMETTOVA ROVNICE

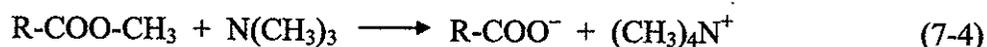
Při studiu obecné katalýzy chemických reakcí zjistili Brønsted a Pedersen (1931), že existuje lineární korelace mezi logaritmy rychlostních konstant kyselých katalyzovaných reakcí (7-1) a logaritmy disociačních konstant (7-2) katalyzujících kyselin K_{HA} :

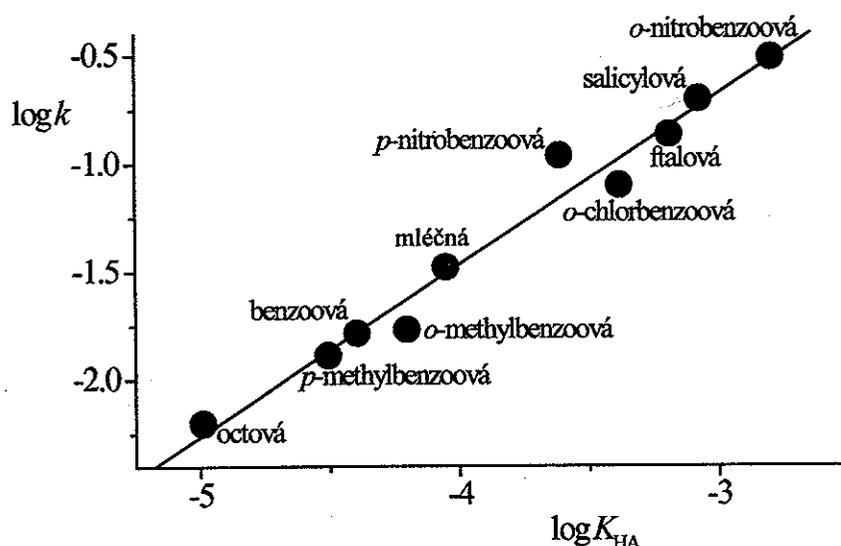


$$\log k_1 = a + b \log K_{HA} \quad (7-3)$$

Usoudili, že se jedná o korelaci mezi rychlostí a rovnováhou reakcí stejného druhu - přenosu protonu z kyseliny na jinou molekulu (reaktant při reakci, vodu při disociaci kyseliny).

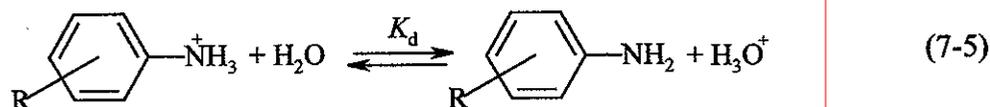
Dva roky na to zjistili Hammett a Pfluger, že obdobná korelace (viz. obr. 7-1) existuje i mezi logaritmem rychlostní konstanty reakce trimethylaminu s methylestery karboxylových kyselin a logaritmy disociačních konstant těchto kyselin, ač se v tomto případě nejedná o reakce stejného druhu.



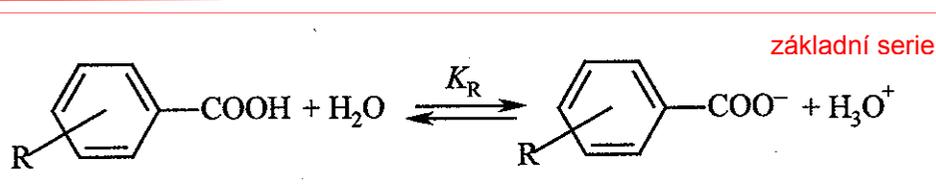


Obr. 7-1 Lineární korelace mezi logaritmy rychlostní konstanty reakce methylesterů uvedených kyselin s trimethylaminem (7-4) a disociační konstanty téže kyseliny pro teplotu 100 °C.

Později Hammett a další zjistili platnost takových korelací pro řadu dalších reakcí, zejména reakcí *p*- a *m*- substituovaných benzoových kyselin a jejich derivátů, i když zdaleka ne pro všechny (neplatí např. pro mnohé reakce derivátů *o*-substituovaných benzoových kyselin a alifatických kyselin). Navíc bylo zjištěno, že obdobné korelace platí i mezi rovnovážnými konstantami, např. mezi disociačními konstantami substituovaných aniliniových iontů a disociačními konstantami stejně substituovaných benzoových kyselin, a že tyto korelace existují i mezi rychlostními konstantami různých reakcí derivátů odvozených od stejného strukturního základu.



Empirické poznatky zpracoval Hammett tak, že kyselou disociací *m*- a *p*- substituovaných benzoových kyselin ve vodě při 25 °C zvolil za standardní reakční sérii, k níž vztáhl rychlostní a rovnovážné konstanty jiných reakčních sérií. Učinil tak proto, že hodnoty disociačních konstant substituovaných benzoových kyselin jsou známé s dostatečnou přesností a spolehlivostí.



Obr. 7-2 Disociace benzoových kyselin - referenční reakční série pro Hammettovu rovnici. K_R je disociační konstanta benzoové kyseliny nesoucí na benzenovém kruhu substituent R.

V rámci jisté i -té reakční série pak bude pro rychlostní konstantu reaktantu se substituentem R platit korelační rovnice:

$$\log k_{R,i} = C_i + \rho_i \log K_R \quad (7-6)$$

kde C_i a ρ_i jsou konstanty pro danou i -tou reakční sérii. např. pro sérii reakcí (7-4) nebo pro sérii reakcí (7-5).

Dalším krokem analýzy uvedených korelací je volba referenčního substituentu, za který byl zvolen vodík. Z hlediska substituentu je tedy referenční reakcí reakce nesubstituovaného reaktantu a k ní komplementární je disociace nesubstituované benzoové kyseliny. Pro tento případ tedy bude platit referenční korelační rovnice:

$$\log k_{H,i} = C_i + \rho_i \log K_H \quad (7-7)$$

Odečtením rovnice (7-7) od rovnice (7-6) se C_i vyruší a získáme vztah:

$$\log \frac{k_{R,i}}{k_{H,i}} = \rho_i \log \frac{K_R}{K_H} = \rho_i \sigma_R \quad (7-8)$$

který lze psát v přehlednější formě:

$$\log k_{R,i} = \log k_{H,i} + \rho_i \sigma_R \quad (7-9 a)$$

Vztah je obecně známý jako Hammettova rovnice a platí i pro korelace rovnovážných konstant reakcí různě substituovaných substrátů, $K_{R,i}$.

$$\log K_{R,i} = \log K_{H,i} + \rho_i \sigma_R \quad (7-9 b)$$

Hammettův parametr σ_R je roven dekadickému logaritmu podílu disociačních konstant R-substituované a nesubstituované benzoové kyseliny.

$$\sigma_R = \log (K_R/K_H) \quad (7-10)$$

Tento parametr je kvantitativní mírou schopnosti substituentu R donovat nebo akceptovat elektrony do základního molekulového skeletu. Je-li R elektronegativním substituentem, např. halogen, NO₂, CN apod., odčerpává ze skeletu benzoové kyseliny a jeho prostřednictvím i z její karboxylové skupiny elektrony. Tím podporuje její disociaci a zároveň stabilizuje vzniklý benzoátový anion. Elektron-akceptorové substituenty tedy zvyšují disociační konstantu kyseliny a hodnoty jejich Hammettových parametrů jsou dle definice (7-9) kladné. Naopak, elektron-donorové substituenty zvyšují hustotu elektronů ve skeletu i karboxylové skupině benzoové kyseliny, což působí proti její disociaci. Pro elektron-donorové substituenty je $K_R \ll K_H$, takže podle definice (7-9) jsou hodnoty jejich Hammettových parametrů záporné.

Parametr ρ_i je mírou citlivosti reakcí i -té série ke změnám elektronové hustoty v oblasti jejich reakčního centra. Je-li pro reakci příznivé odčerpávání elektronů z reakčního centra, je její hodnota ρ_i kladná, neboť jen tehdy bude podle rovnice (7-8) stoupat její rychlost se vzrůstající hodnotou parametru σ_R . V opačném případě, když je pro reakci příznivá zvýšená hustota elektronů v reakčním centru, bude hodnota ρ_i záporná. Z hodnot

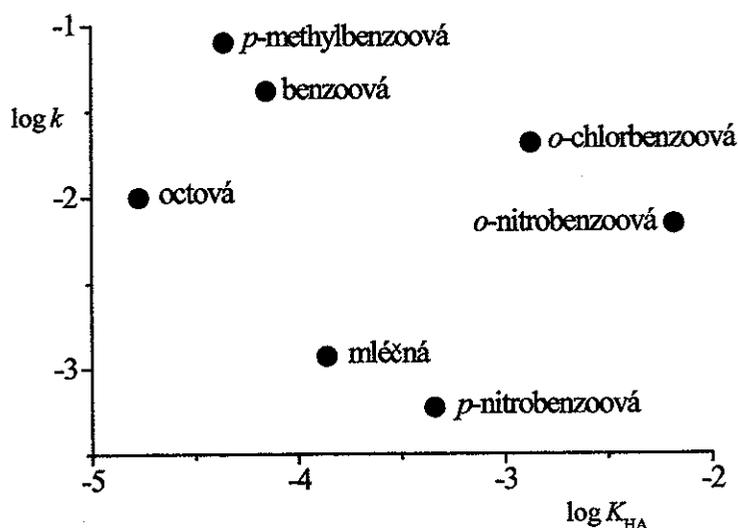
parametrů ρ_i lze tedy činit významné závěry týkající se mechanismů studovaných reakcí. Význam parametrů Hammettovy rovnice je shrnut v následujícím přehledu; hodnoty těchto parametrů lze nalézt v chemických tabulkách nebo monografiích.

$\sigma_R > 0$	substituent R je akceptorem elektronů
$\sigma_R < 0$	substituent R je donorem elektronů
$\rho_i > 0$	reakci urychluje odčerpávání elektronů z reakčního centra
$\rho_i < 0$	reakci urychluje dodávání elektronů do reakčního centra

7.1.2 TAFTOVA ROVNICE

Lineární korelace podle Hammettovy rovnice často selhávají v případě reakcí *o*-substituovaných aromatických derivátů a řady reakcí alifatických sloučenin (viz. obr. 7-3), ale zdaleka ne ve všech případech (viz. obr. 7-1). Toto selhání se připisuje sterickým efektům substituentů, které jsou závislé na vzdálenosti substituentu od reakčního centra.

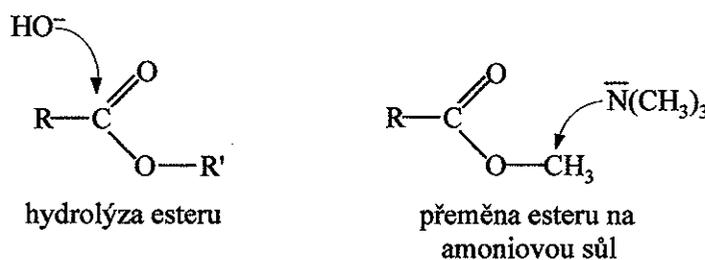
V obr. 7-1 a 7-3 jsou ukázány korelační výnosy pro dvě rozdílné reakce obdobných substrátů, esterů karboxylových kyselin. Jak je zřejmé, pro bázičnou hydrolyzu ethylesterů korelace rychlostních konstant s disociačními konstantami kyselin zcela selhává, zatímco pro přeměnu methylesterů kyselin na tetramethylamoniové sole kyselin, reakce (7-4), je korelace prakticky perfektní. Přitom v obou případech jsou do korelací zahrnuty *o*-substituované benzoové i alifatické kyseliny!



Obr. 7-3. Absence korelace mezi rychlostní konstantou bázičké hydrolyzy ethylesterů a disociační konstantou příslušné karboxylové kyseliny.

Vysvětlení těchto rozdílů je následující. Při alkalické hydrolyze probíhá reakce na karbonylovém uhlíku, který je přímo navázán na uhlíkový skelet molekuly. Oproti tomu při přeměně esteru na amoniiovou sůl atakuje amin první uhlík alkyly, který je od substituenty na skeletu substrátu, R, dosti vzdálený. Proto substituent skeletu nemá na průběh této reakce vliv, zatímco průběh hydrolyzy esteru ovlivňuje podstatným způsobem.

Pro reakce se stérickými efekty navrhl Taft řešení založené na poznatku, že při bazicky katalyzovaných reakcích se silně uplatňují jak stérické tak indukční (elektronové) vlivy substituentů, zatímco při kysele katalyzovaných reakcích zůstávají stérické vlivy stejné ale indukční efekty se uplatňují podstatně méně.



Obr. 7-4 Rozdíly v ataku substrátu činidlem při hydrolyze esteru a při přeměně esteru na amoniiovou sůl karboxylové kyseliny.

Je-li tedy možno danou reakci katalyzovat kysele i bazicky, což lze např. při hydrolyze esterů, transesterifikaci apod., pak vhodně zvolený parametr založený na rozdílu rychlostních konstant bazicky a kysele katalyzované reakce bude reprezentovat indukční vlivy substituentu, protože jeho stérické vlivy se v takto definované parametru vyruší. Pro takto definované parametry substituentů pak může platit rovnice obdobná Hammettové rovnici, která je známá jako Taftova rovnice:

$$\log k_{R,i} = \log k_{Me,i} + \rho_i^* \sigma_R^* \quad (7-11)$$

Jako referenční reakci zvolil Taft hydrolyzu esterů ve vodném acetonu, pro kterou zvolil hodnotu reakčního parametru $\rho_i^* = 2,48$, která odpovídá Hammetově hodnotě ρ_i pro stejnou reakci. Pro parametr σ_R^* , známý jako (Taftova) polární konstanta substituentu, zvolil jako referenční skupinu CH₃ (methyl - Me) a parametr proto definoval vztahem:

$$\sigma_R^* = \frac{1}{2,48} \left[\log \left(\frac{k_R}{k_{Me}} \right)_{\text{báze}} - \log \left(\frac{k_R}{k_{Me}} \right)_{\text{kys.}} \right] \quad (7-12)$$

Význam hodnot Taftových parametrů - elektronově donor-akceptorové vlastnosti substituentu a citlivost reakčního centra na změny hustoty elektronů - je stejný, jako pro výše diskutované Hammettovy parametry. Zbývá ještě dodat, že Hammettova i Taftova rovnice jsou použitelné pro katalyzované i nekatalyzované reakce.

7.1.3 LINEÁRNÍ KORELACE GIBBSOVÝCH ENERGIÍ

Z korelačních rovnic mezi rychlostními a rovnovážnými konstantami vyplývá obecný poznatek o existenci korelace mezi aktivačními a reakčními Gibbsovými energiemi. Uvažujme korelaci mezi rychlostní konstantou elementární reakce k derivátu benzenu nebo benzoové kyseliny a disociační konstantou odpovídající substituované benzoové kyseliny K (indexy substituentů pro jednoduchost vynecháme). Pro rychlostní konstantu bude platit vztah vyplývající z teorie aktivovaného komplexu:

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (4-81)$$

a pro rovnovážnou konstantu vztah známý z termodynamiky:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_r}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_r}{RT}\right) \quad (7-13)$$

kde ΔG_r je reakční Gibbsova energie a ΔH_r a ΔS_r jsou reakční entalpie a reakční entropie. Nyní z těchto vztahů dosadíme do korelační rovnice (7-6) napsané s použitím přirozených logaritmů (abychom v rovnici neměli převodní faktory log na ln).

$$\ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = C - \rho \frac{\Delta G_r}{RT} \quad (7-14)$$

Tuto rovnici algebraicky upravíme do tvaru:

$$\Delta G^\ddagger = \rho \Delta G_r + RT \left(\ln \frac{kT}{h} - C \right) = \rho \Delta G_r + \text{konst}(T) \quad (7-15)$$

ze které vyplývá, že existuje lineární korelace mezi aktivační Gibbsovou energií uvažované elementární reakce derivátu benzenu a reakční Gibbsovou energií disociace stejně substituované kyseliny benzoové.

Vztah (7-15) tedy říká, že existuje např. lineární korelace mezi aktivační Gibbsovou energií přeměny methylesteru na tetramethylamoniovou sůl odpovídající kyseliny a disociační konstantou této kyseliny. Protože rovnovážnou konstantou, s níž rychlostní konstantu dané reakce koreluje, může být přímo rovnovážná konstanta této reakce, je zřejmé, že existuje přímá lineární korelace mezi aktivační a reakční Gibbsovou energií dané elementární reakce. Je-li pro danou sérii reakcí $\rho > 0$, potom čím větší je ΔG_r reakce, tím větší bude její ΔG^\ddagger . Je-li ale pro sérii reakcí $\rho < 0$, pak čím větší bude ΔG_r konkrétní reakce z této série, tím nižší bude její ΔG^\ddagger .

Výše uvedený způsobem lze na základě korelací rovnovážných konstant rozdílných reakcí stejně substituovaných substrátů odvodit i korelační rovnici mezi reakčními energiemi těchto reakcí, např. mezi ΔG_r disociace substituovaných anilinů a ΔG_r disociace stejně substituovaných karboxylových kyselin. Tato korelační rovnice má tvar:

$$\Delta G_{r,1} = \rho \Delta G_{r,2} - RTC \quad (7-16)$$

Objev uvedených lineárních korelací Gibbsových energií indukoval snahy odhalit a popsat korelace mezi aktivačními a reakčními entalpiemi a mezi aktivačními a reakčními entropiemi. Ukázalo se však, že takové korelace prakticky neexistují. Jejich absence indikuje, že mnohdy značné změny ΔH^\ddagger a ΔH_r při změně substituentu jsou téměř přesně kompenzovány opačnou změnou entropického členu $-T\Delta S^\ddagger$ resp. $-T\Delta S_r$. Např. pokles ΔH^\ddagger resp. ΔH_r díky lepší solvataci příslušných částic musí nutně vést k poklesu ΔS^\ddagger resp. ΔS_r , neboť se tím zvyšuje organizovanost soustavy. Entropický člen $-T\Delta S^\ddagger$ resp. $-T\Delta S_r$ proto roste a kompenzuje změny ΔH^\ddagger resp. ΔH_r .

7.2 KINETICKÉ IZOTOPOVÉ EFEKTY

Pod pojmem kinetický izotopový efekt rozumíme změnu rychlosti reakce způsobenou izotopovou substitucí v molekule látky, která je součástí reakční směsi. Rozlišujeme:

- primární izotopový efekt, kdy je izotopově substituován atom, který je součástí reagující chemické vazby;
- sekundární izotopový efekt, kdy je izotopově substituován atom jiné vazby než té, která při reakci vzniká nebo zaniká;
- izotopový efekt rozpouštědla.

Tyto efekty lze vysvětlit v rámci teorie aktivovaného komplexu.

Primární a sekundární izotopový efekt je z kinetických izotopových efektů největší, neboť se bezprostředně týká reagující chemické vazby. Uvažujme dvojici elementárních reakcí spočívajících v přenosu atomu vodíku mezi dvěma částicemi, přičemž při první reakci bude přenášeno protium (lehký vodík) a při druhé reakci deuterium:



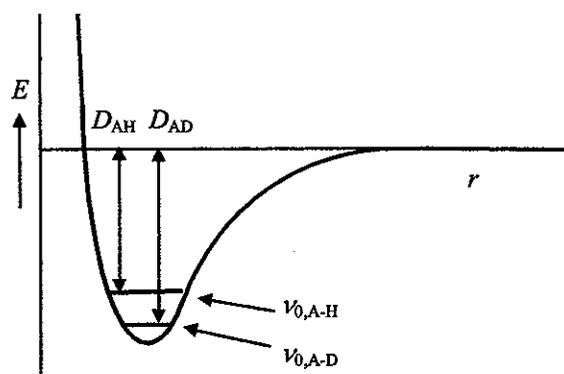
V základním stavu bude energie vazby A-H vyšší než energie vazby A-D, protože atom deuteria je hmotnější a základní frekvence valenční vibrace, ν_0 , je nepřímo úměrná odmocnině z redukované hmotnosti oscilátoru, μ :

$$\nu_{0,\text{A-H}} = \sqrt{\frac{K}{\mu_{\text{A-H}}}} \quad \nu_{0,\text{A-D}} = \sqrt{\frac{K}{\mu_{\text{A-D}}}} \quad (7-19)$$

$$\mu_{\text{A-H}} = \frac{m_{\text{A}}m_{\text{H}}}{m_{\text{A}} + m_{\text{H}}} \quad \mu_{\text{A-D}} = \frac{m_{\text{A}}m_{\text{D}}}{m_{\text{A}} + m_{\text{D}}} \quad (7-20)$$

kde K je silová konstanta oscilátoru dělená $4\pi^2$ a m hmotnosti odpovídajících částic. Odtud vyplývá, že podíl vibračních frekvencí nulového bodu protiovaného a deuteriovaného reaktantu je přibližně roven $\sqrt{2}$:

$$\frac{v_{0,A-H}}{v_{0,A-D}} = \sqrt{\frac{\mu_{A-D}}{\mu_{A-H}}} = \sqrt{\frac{m_A m_D}{m_A m_H} \frac{m_A + m_H}{m_A + m_D}} \approx \sqrt{\frac{m_A m_D}{m_A m_H}} = \sqrt{2} \quad (7-21)$$



Obr. 7-5 Rozdíl energií nulového bodu protiovaného a deuteriovaného substrátu; D je disociační energie při disociaci ze základního stavu (při 0 K). Energie nulového bodu je pro vazbu C-H asi o 5 kJ/mol vyšší než pro vazbu C-D.

Izotopový efekt kvantitativně charakterizujeme podílem rychlostních konstant reakce substrátu s lehčím a těžším izotopem; pro substituce protia deuteriem to je poměr k_H/k_D . Tento poměr můžeme vyjádřit pomocí výrazu pro rychlostní konstantu (4-81), přičemž lze předpokládat, že izotopická substituce nemá vliv na aktivační entropii reakce. Tehdy bude poměr rychlostních konstant roven poměru členů s aktivačními entalpiemi:

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\left(-\frac{\Delta H_H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta H_D^\ddagger}{RT}\right) \quad (7-22)$$

V případě, kdy vazba A-H resp. A-D je v aktivovaném komplexu úplně rozštěpena, bude její energie v tomto komplexu v obou případech nulová a rozdíl aktivačních entalpií bude dán pouze rozdílem energií valenčních vibrací A-H a A-D v základním stavu. Protože energie nulového bodu oscilátoru je rovna $h\nu/2$, bude platit vztah:

$$\frac{k_H}{k_D} \cong \exp\left(\frac{h(\nu_{0,A-H} - \nu_{0,A-D})}{2kT}\right) = \exp\left(\frac{h\nu_{0,A-H}(\sqrt{2}-1)}{2\sqrt{2}kT}\right) \quad (7-23)$$

(Rozdíl vibračních energií se týká jednotlivých molekul; proto je ve vztahu místo plynové konstanty konstanta Boltzmanova). Dosadíme-li do tohoto vztahu typickou frekvenci vibrace C-H, $\nu_{C-H} \cong 9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, dostaneme pro maximální možný primární izotopový efekt týkající se vazeb uhlík-vodík při teplotě 300 K hodnotu:

$$k_{C-H}/k_{C-D} = 8,2 \quad (7-24)$$

Obdobným způsobem lze pro primární izotopový efekt při substituci protia tritiem při teplotě 300 K získat hodnotu:

$$\frac{k_{\text{C-H}}}{k_{\text{C-T}}} \cong \exp\left(\frac{h\nu_{0,\text{A-H}}(\sqrt{3}-1)}{2\sqrt{3}kT}\right) \cong 20 \quad (7-25)$$

Hodnoty maximálních primárních izotopových efektů pro vazby dusík-vodík a kyslík-vodík při teplotě 300 K jsou:

$$k_{\text{N-H}}/k_{\text{N-D}} = 9,2 \quad \text{a} \quad k_{\text{O-H}}/k_{\text{O-D}} = 10,6 \quad (7-26)$$

Izotopové efekty jiných prvků než vodíku jsou podstatně slabší, protože podíl redukovaných hmotností příslušných oscilátorů je nízký. Tak např. pro vazbu C-H je efekt dosažitelný pro substituční pár ^{12}C vs ^{13}C pouze 1,02 a pro pár ^{12}C vs ^{14}C jen 1,04.

Sekundární izotopový efekt. Není-li při reakci štěpena vazba mezi izotopicky substituovaným atomem a zbytkem molekuly reaktantu, jedná se o sekundární izotopický efekt. Ten je menší než efekt primární, ale může nabývat kladných i záporných hodnot. Je-li např. v aktivovaném komplexu zeslabována vazba C-H resp. C-D v sousedství reakčního centra, bude izotopický efekt kladný. Zůstává-li tato vazba prakticky nedotčena, bude izotopický efekt nulový, bude-li naopak tato vazba zesilována, bude sekundární izotopický efekt kladný.

Izotopový efekt rozpouštědla je významný zejména při reakcích ve vodném prostředí, protože záměna vody za deuterium oxid je i cenově přijatelná. Vzhledem k vyšší hmotnosti deuteria je frekvence jeho valenční vibrace ν_{OD} nižší než analogická frekvence ν_{OH} v molekule normální vody. Proto těžká voda má "pevnější" nadmolekulární strukturu než voda lehká a její narušení rozpuštěnou látkou je obtížnější.

Uvažujme reakci, jejíž aktivovaný komplex je významně polárnější než reaktanty, nebo reakci, jejíž aktivovaný komplex vzniká ze dvou iontů se stejným znaménkem (viz. iontové reakce, kap. 5.2.2 a 5.2.3). Tehdy bude tvorba aktivovaného komplexu podporována jeho dobrou solvatací rozpouštědlem, která je snazší v lehké vodě. To má za následek experimentálně měřitelné kinetické izotopové efekty rozpouštědla $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 1,1 - 2$. Protože poměr rychlostních konstant často značně závisí teplotě, bývá zvykem kvantifikovat izotopový kinetický efekt rozpouštědla rozdílem aktivačních entalpií a aktivačních entropií:

$$\delta\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\ddagger_{\text{D}_2\text{O}} \quad \delta\Delta S^\ddagger = \Delta S^\ddagger_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^\ddagger_{\text{D}_2\text{O}} \quad (7-27)$$

Kinetické izotopové efekty mají uplatnění především při studiích reakčních mechanismů důležitých reakcí, protože z nich lze získat jinak těžko dostupné informace týkající se jejich aktivovaných komplexů.

7.3 CHEMICKÉ OSCILACE

Některé složité chemické reakce se za určitých podmínek dostávají do stádia, kdy jejich rychlost periodicky stoupá a klesá. Tento jev nazýváme chemické oscilace a reakce s tímto průběhem klasifikujeme jako reakce oscilační.

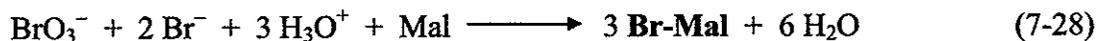
Mezi nejdéle známé oscilační reakce patří degenerované hoření plyných uhlovodíků, známé jako studený plamen. V tomto případě se jedná o chemické oscilace při rozvětvené řetězové reakci, které jsou doprovázené oscilacemi světelného záření a teploty (amplituda až 200 °C). Tyto termochemické oscilace zhoršují spalování benzinů v motorech a jsou proto potlačovány antidekonačními přísadami do paliv. Popsána je řada chemických oscilátorů založených na katalytických redox reakcích bez explozivního průběhu. Oscilace vykazují i mnohé enzymově katalyzované reakce a celé komplexní procesy v biologických soustavách, na nichž enzymy participují.

7.3.1 MECHANISMUS CHEMICKÝCH OSCILACÍ

Neznámějšími a nejvíce prostudovanými oscilačními reakcemi jsou redoxně katalyzované oxidace organických látek bromičnanovými anionty BrO_3^- známé jako reakce reakce Bělousovova – Žabotinského. Modelovou reakcí tohoto typu je oxidace malonové (tj. propan-1,3-diové) kyseliny, $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$, katalyzovaná redoxním systémem $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ nebo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, probíhající v přítomnosti bromidových aniontů. Nejsou-li bromidové anionty v počáteční reakční směsi přítomny, probíhá nejprve pomalá oxidace malonové kyseliny samotným bromičnanem, Mal, kterou jisté množství aniontů Br^- vznikne.

Mechanismus celkové reakce, který navrhl R.J. Field, E. Körös a R.M. Noves, je ukázán v reakčním schématu v obr. 7-7. Tento, tzv. FKN mechanismus, lze rozdělit do tří dílčích procesů *A*, *B* a *C*, které můžeme popsat níže uvedenými úhrnnými stechiometrickými rovnicemi:

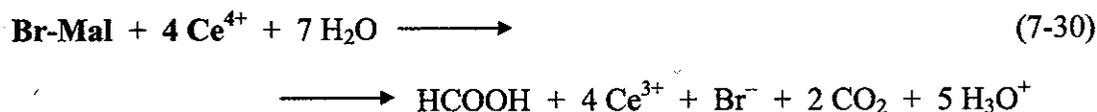
Proces *A* – bromace kyseliny malonové, Mal, na kyselinu brommalonovou, Br-Mal, $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ (dále Mal) \rightarrow HOOC-CHBr-COOH (dále Br-Mal):

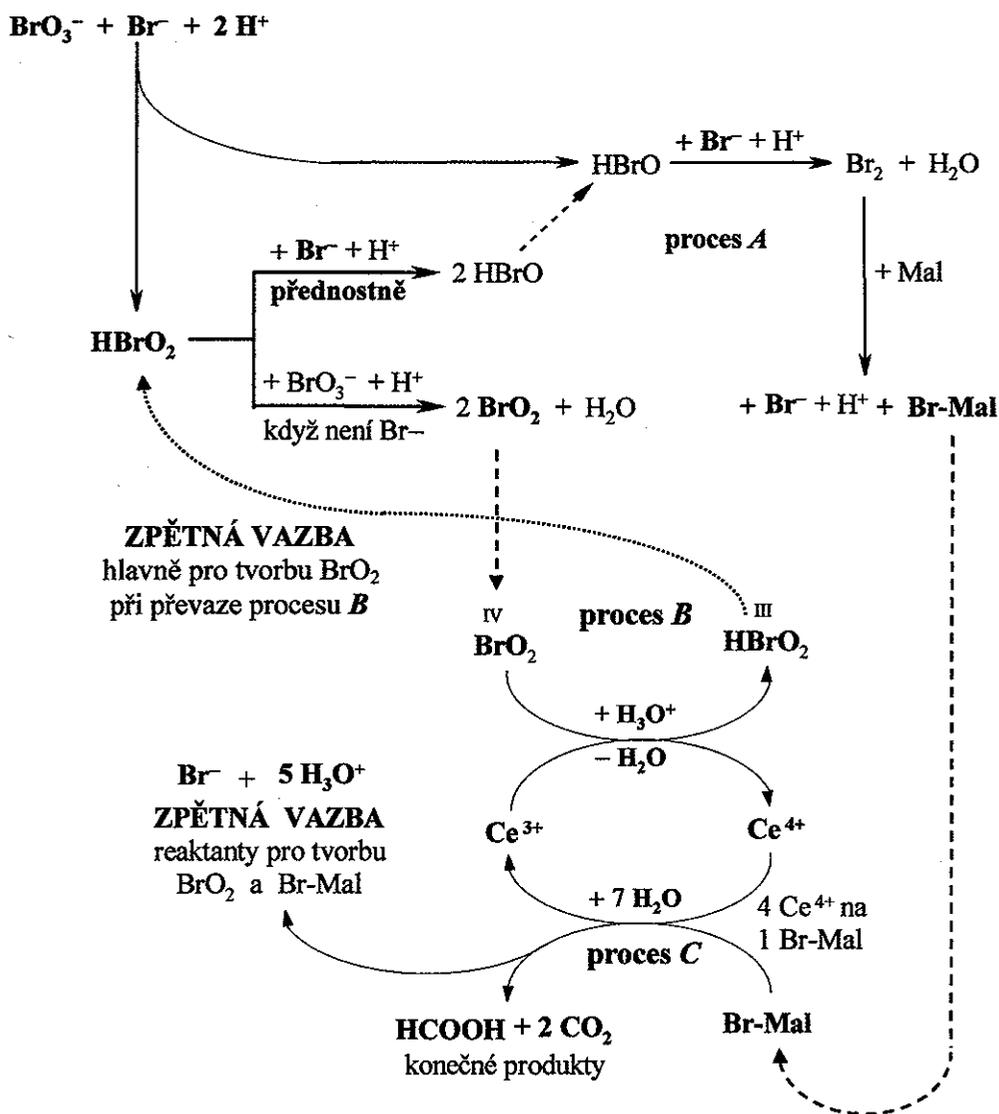


Proces *B* – převod redoxního katalyzátoru do oxidované formy:



Proces *C* – oxidace brommalonové kyseliny kationty generovanými v procesu *B*:

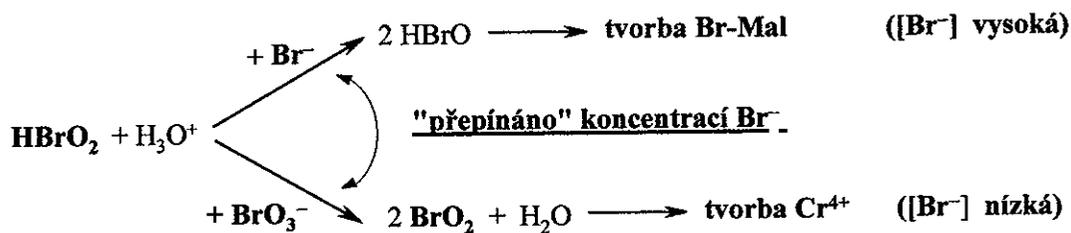




Obr. 7-7. Reakční schéma reakce Belousovova a Žabotinského – FKN mechanismus.

Proces A – jehož konečným produktem je **Br-Mal** (kyselina brommalonová) se odehrává jako **otevřená sekvence** následných reakcí, podél které se anionty BrO_3^- reakcemi s anionty Br^- postupně redukuje na kyselinu bromitovou HBrO_2 , kyselinu bromnou HBrO a brom Br_2 , který teprve nabromuje kyselinu malonovou. Tento proces je relativně rychlý, ovšem jen tehdy, když je v reakční směsi dostatek bromidových iontů, protože v každém redukčním kroku se spotřebovává jeden bromidový anion (**obr. 7-7**).

Proces B – jehož konečným produktem jsou ionty Ce^{4+} (obecně kationty pro oxidaci Br-Mal), probíhá jako reakce s **cyklickou sekvencí** dílčích kroků. Při tomto procesu je skutečným oxidantem nízkovaleนต์ních iontů (Ce^{3+} , popř. Fe^{2+}) oxid bromičitý BrO_2 ! Ten vzniká reakcí kyseliny HBrO_2 s anionty BrO_3^- , které silně konkuruje reakce HBrO_2 s anionty Br^- , (viz **obr. 7-7**). Anionty BrO_3^- a Br^- tedy spolu soutěží o kyselinu bromitovou, přičemž „přepínačem“ při této kompetici je koncentrace bromidových iontů, jejichž reakce s HBrO_2 je při srovnatelných koncentracích iontů BrO_3^- a Br^- významně rychlejší:

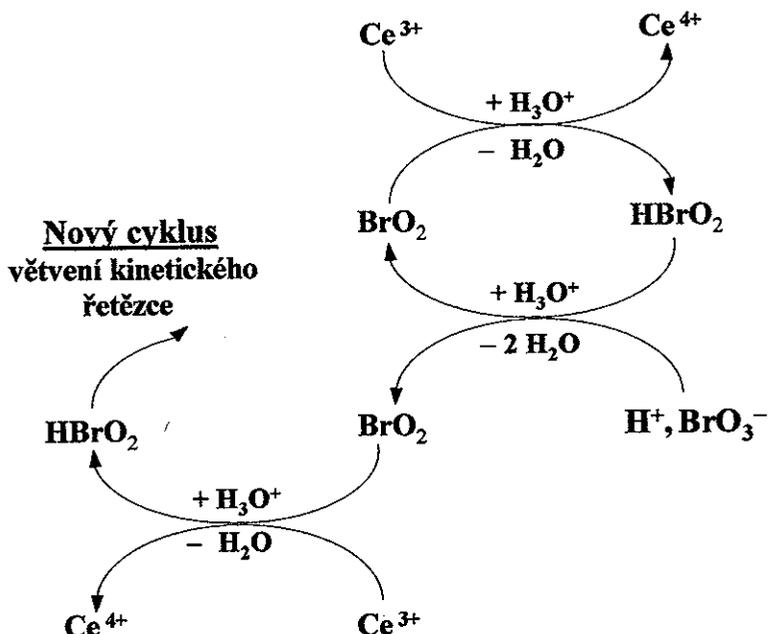


Obr. 7-8. Přepínač mezi procesy *A* a *B* při reakci Belousovova a Žabotinského.

Klíčové body mechanismu chemických oscilací jsou následující.

Fáze A. Hodnota $[\text{Br}^-]$ je dostatečně vysoká. Naprostá většina HBrO_2 se redukuje na HBrO , takže BrO_2 prakticky nevzniká. Proto téměř neprobíhá oxidace Ce^{3+} na Ce^{4+} a v soustavě dominuje proces *A* - tvorba **Br-Mal**. Kyselina **Br-Mal** se v soustavě kumuluje, protože není dostatek oxidujících iontů Ce^{4+} pro její rozklad.

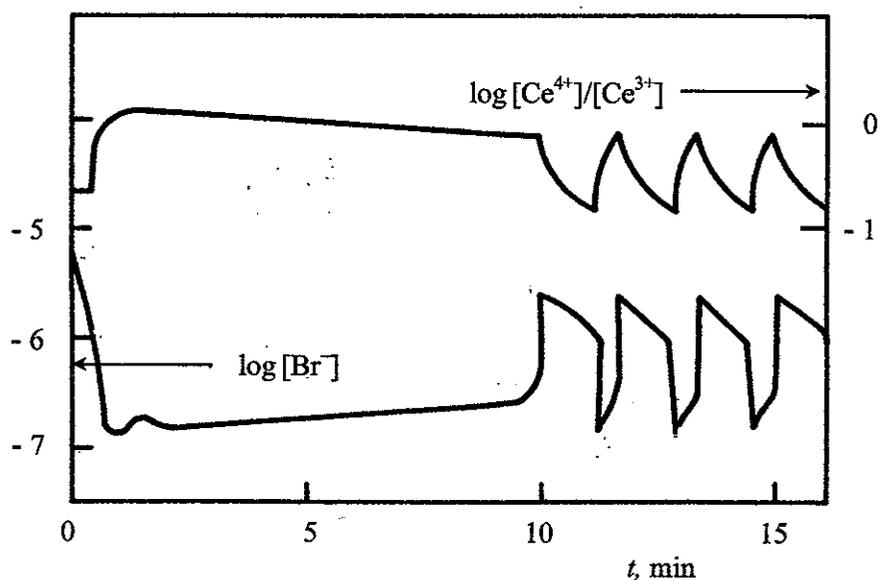
Fáze B. Hodnota $[\text{Br}^-]$ se v důsledku tvorby **Br-Mal** sníží a začne se uplatňovat proces *B*, přeměna HBrO_2 na BrO_2 a následná tvorba oxidujících kationtů Ce^{4+} . Důležitým momentem je skutečnost, že oxidace Ce^{3+} na Ce^{4+} pomocí BrO_2 probíhá jako reakce s cyklickou sekvencí elementárních kroků, která je navíc rozvětvená! Proto se v soustavě v krátkém čase nahromadí značné množství iontů Ce^{4+} schopných oxidovat **Br-Mal**. K udržování nízké hodnoty $[\text{Br}^-]$ přispívá i vysoká koncentrace HBrO_2 v reakční soustavě; vzniklé anionty Br^- jsou odstraňovány reakcí $\text{HBrO}_2 + \text{HBr} \rightarrow 2 \text{HBrO}$. Na tvorbu Br_2 reakcí $\text{HBrO} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ pak není v soustavě dostatek iontů.



Obr. 7-9. Reakční schéma procesu *B*, oxidace kationtů Ce^{3+} na Ce^{4+} bromičnanem – skutečným oxidantem je BrO_2 , jedná se o rozvětvenou katalytickou reakci.

Fáze C. V soustavě dominuje proces *C* - akumulované ionty Ce^{4+} odbourávají molekuly kyseliny Br-Mal na konečné reakční produkty. Přitom jako vedlejší produkty vznikají ionty Br^- , které inhibují tvorbu iontů Ce^{4+} a tak přepnou akumulaci děj z procesu *B* na proces *A*. Zbylé ionty Ce^{4+} se spotřebují a soustava se znovu dostává do fáze *A*.

Periodické opakování stavů, kdy postupně dominují procesy *A*, *B* a *C*, má za následek periodické změny koncentrací meziproductů v reakční soustavě. V obr. 7-10 jsou ukázány oscilace koncentrací aniontů Br^- a kationtů ceru v průběhu reakce Belousovova a Žabotinského.



Obr. 7-10. Oscilace koncentrací kationtů ceru a bromidových aniontů při katalytické oxidaci malonové kyseliny bromičnanem. Křivky pro případ, kdy reakce startuje bez iontů Br^- . V počáteční fázi reakce je těchto iontů trvale nedostatek a vzniklé kationty Ce^{4+} oxidují nebromovanou kyselinu malonovou, při čemž nevznikají ionty Br^- . Oscilace začnou, až když se dostatek bromičnanu zredukuje na ionty Br^- , takže jejich koncentrace dosáhne úrovně potřebné pro oscilace.

Celkově lze říci, že k chemickým oscilacím při reakci Belousovova a Žabotinského dochází kvůli zpětné vazbě způsobené tím, že produkt pozdější dílčí reakce (v pořadí podél reakční cesty) je jednak reaktantem dřívějších dílčích kroků a navíc inhibuje některé dřívější reakční kroky. Obdobné zpětné vazby existují i u ostatních chemických oscilačních reakcí, včetně reakcí biochemických, jakou je již zmíněná anaerobní glykolýza a také u oscilací biologických. Taková zpětná vazba může za určitých podmínek způsobit přepínání reakčního systému mezi dvěma stacionárními stavy, které má za následek oscilace reakční soustavy.

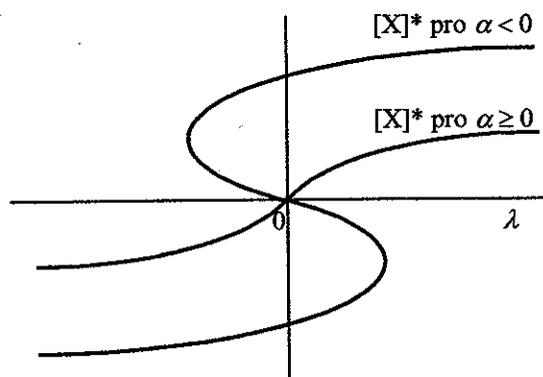
7.3.2 FORMÁLNÍ KINETICKÝ POPIS OSCILAČNÍCH REAKCÍ

Charakteristickým rysem oscilačních reakcí je nelinearita jejich rychlostních rovnic. To znamená, že v rychlostní rovnici jsou členy druhého a vyššího stupně. Nachází-li se systém v blízkosti stavu chemické rovnováhy, tj. když jeho odchylky od rovnovážného složení, Δx , jsou malé, lze tyto vyšší členy zanedbat a soustava se chová lineárně (viz chemické relaxace, kap. 3.4). Je-li však soustava od rovnováhy vzdálená, členy vyššího řádu zanedbat nelze a soustava pak může za určitých okolností, avšak zdaleka ne vždy, vykazovat oscilační chování.

Příznivá situace pro vznik chemických oscilací nastává např. tehdy, když pro stacionární koncentraci meziprojektu X dostaneme kubickou rovnici:

$$[X]^3 + \beta[X]^2 + \alpha[X] = \lambda \quad (7-31)$$

Ta může mít buď jeden nebo tři reálné kořeny. Např. pro $\beta = 0$ a $\alpha \geq 0$ má rovnice jen jedno řešení, které je funkcí parametru λ . To znamená, že reakční soustava, pro kterou toto řešení platí, má pro každou hodnotu λ jen jeden možný stacionární stav. Je-li opět $\beta = 0$, ale $\alpha < 0$, má rovnice pro určité oblasti hodnot λ rovněž jedno řešení, ale pro jistou oblast hodnot λ má řešení tři, viz obr. 7-11. Při reakci, pro kterou tato podmínka platí, se tedy mohou uplatňovat tři různé stacionární stavy.



Obr. 7-11. Závislost kořenů, $[X]^*$, kubické rovnice $[X]^3 + \alpha[X] = \lambda$ na hodnotě parametru λ .

Uvažujme nyní reakční soustavu, ve které probíhá reakce vedoucí přes meziprojekt X, jehož stacionární koncentrace se řídí vztahem

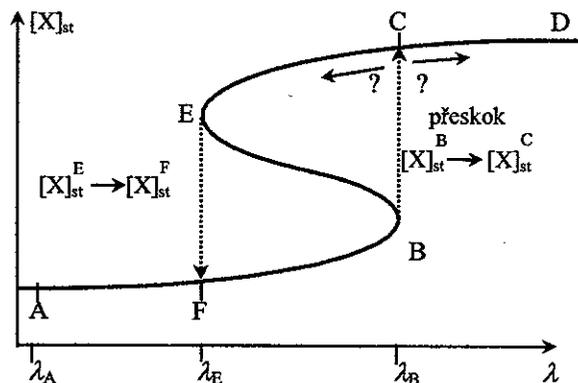
$$[X]_{st}^3 + \beta[X]_{st}^2 + \alpha[X]_{st} = \lambda(t) \quad (7-32)$$

kde hodnota parametru λ se mění s časem, neboť je funkcí koncentrací reaktantů, produktů a některých dalších meziprojektů. Necht' tato kubická rovnice má tři reálné kořeny, takže závislost $[X]_{st}$ na $\lambda(t)$ bude mít sigmoidální průběh, viz obr. 7-12.

Necht' se na počátku reakce ustaví stacionární stav odpovídající bodu A na uvedené sigmoidální křivce. S rostoucí reakční dobou se hodnota $[X]_{st}$ v soustavě bude měnit v dů-

sledku změn. Když s reakční dobou hodnota $\lambda(t)$ poroste, bude se hodnota $[X]_{st}$ měnit infinitesimalním způsobem podél uvedené křivky od bodu A směrem k bodu B, který je hraničním bodem stability. Když se ale přiblíží k bodu B, ve kterém platí, že:

$$\frac{d[X]_{st}}{d\lambda(t)} \rightarrow \infty \quad (7-33)$$



Obr. 7-12. K výkladu obecného mechanismu chemických oscilací; závislost $[X]_{st}$ na hodnotě parametru $\lambda(t)$ podle kubické rovnice (7-32).

V této oblasti způsobují malé změny hodnoty $\lambda(t)$ velké fluktuace hodnot $[X]_{st}$ a při jedné z takových fluktuací systém přeskočí do nového stacionárního stavu odpovídajícího bodu C na sigmoidální křivce, protože jediné stabilní stacionární stavy pro $\lambda > \lambda_B$ se nacházejí na větvi C-D této křivky. Po přeskočení do oblasti bodu C mohou nastat dva případy:

- změny složení soustavy odpovídající novému stacionárnímu stavu i nadále vedou k růstu hodnoty $\lambda(t)$ s rostoucím časem; tehdy se systém bude dále pohybovat plynule směrem k bodu D a dále směrem k rovnovážnému stavu a k jeho chemickým oscilacím nedojde.
- změny složení soustavy odpovídající novému stacionárnímu stavu povedou k poklesu hodnoty $\lambda(t)$ s rostoucím časem; tehdy se systém bude pohybovat po horní větvi sigmoidální křivky z bodu C k bodu E, který je druhým hraničním bodem stability, ve kterém rovněž platí podmínka (7-33) a v důsledku narůstající amplitudy fluktuací posléze přeskočí do bodu F na spodní větvi sigmoidy. Odtud se systém bude opět pohybovat směrem k hraničnímu bodu stability B, kde přeskočí do bodu C atd. Systém se tak dostane do stavu chemických oscilací.

Z uvedeného rozboru vyplývá, že k tomu, aby se systém dostal do stavu chemických oscilací, nepostačuje pouze nelinearita jeho stacionárních stavů; musí v něm navíc existovat i mechanismus, kterým se přepíná směr časové závislosti parametru λ . To je splněno např. při reakci Belousovova a Žabotinského, kdy v podstatě dochází k přepínání mezi oxidovaným a redukováním stacionárním stavem. Nicméně, i výše uvedený, zjednodušený

popis této reakce je již tak složitý, že jemu odpovídající soustavu diferenciálních rovnic nelze analyticky řešit a získat výrazy pro stacionární koncentrace klíčových meziproductů. Analýzy chemických oscilátorů se proto obvykle provádějí metodou numerického řešení soustav diferenciálních rovnic popisujících danou reakci.



CHEMICKÁ KINETIKA

Doc. RNDr. Jiří Vohlídal, CSc.

Lektorovali: ing. Jiří Čejka, CSc.
RNDr. Zdeněk Tuzar, CSc.

Vydala Univerzita Karlova v Praze
Nakladatelství Karolinum, Praha 1, Ovocný trh 3
jako učební text pro posluchače Přírodovědecké fakulty UK
Praha 2001

Dáno do tisku: březen 2001

Vytiskla tiskárna Nakladatelství Karolinum

AA 11,16 - VA 11,58 - 1. vydání - Náklad 300 výtisků

382-062-01 17/99

Cena Kč 185,-

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou nakladatelství

ISBN 80-246-0232-6