

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.

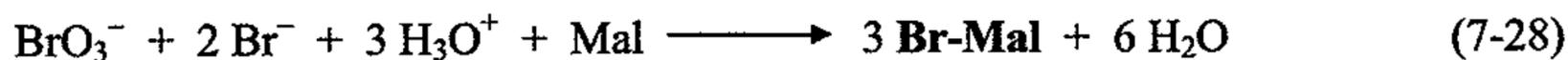
Mezi nejdéle známé oscilační reakce patří degenerované hoření plynných uhlovodíků, známé jako studený plamen. V tomto případě se jedná o chemické oscilace při rozvětvené řetězové reakci, které jsou doprovázené oscilacemi světelného záření a teploty (amplituda až 200 °C). Tyto termochemické oscilace zhoršují spalování benzinů v motorech a jsou proto potlačovány antidetonačními 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

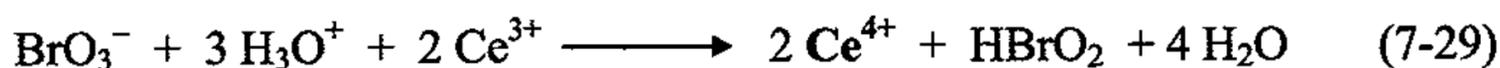
Neznámějšími a nejvíce prostudovanými oscilačními reakcemi jsou redoxně katalyzované oxidace organických látek bromičnanovými anionty BrO_3^- známé jako reakce Bělousovova – Žabotinského. Modelovou reakcí tohoto typu je oxidace malonové (tj. propan-1,3-diové) kyseliny, $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$, 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 navrhli 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:

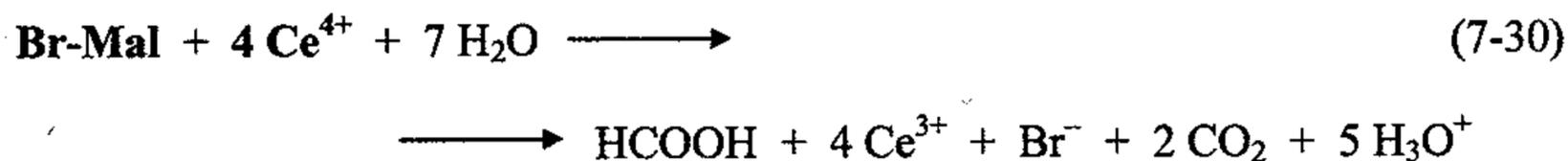
Proces *A* – bromace kyseliny malonové, Mal, na kyselinu brommalonovou, Br-Mal, $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ (dále Mal) \rightarrow HOOC-CHBr-COOH (dále Br-Mal):

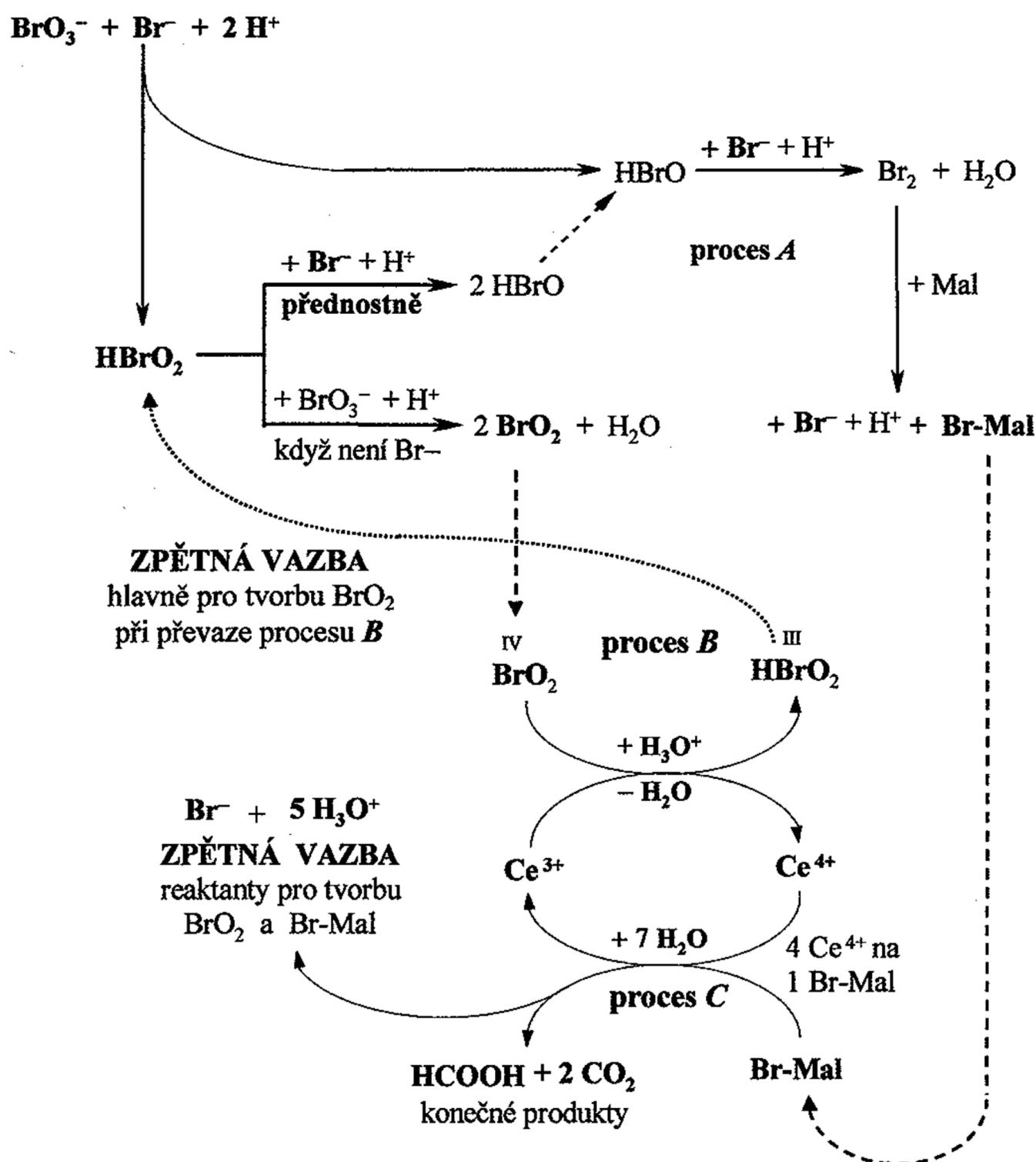


Proces *B* – převod redoxního katalyzátoru do oxidované formy:



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

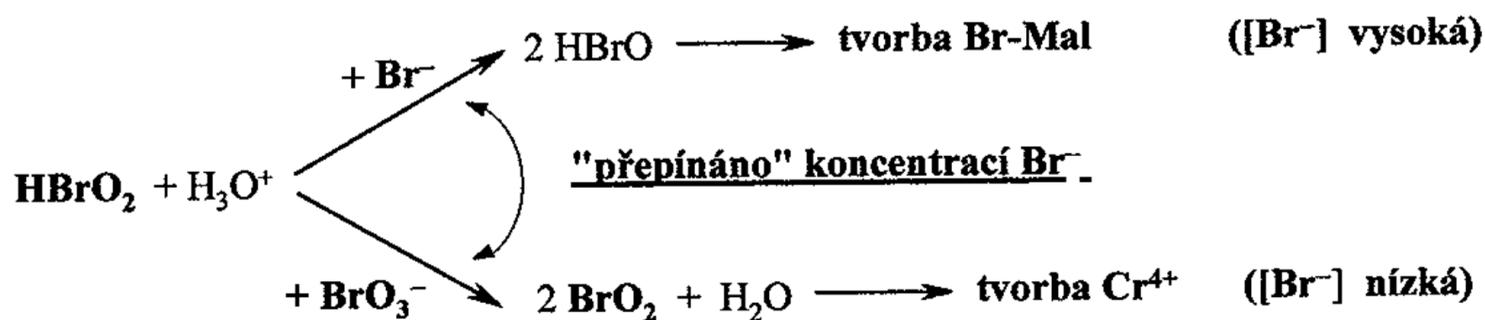




Obr. 7-7. Reakční schéma reakce Belousovova a Žabotinského – FKN mechanismus.

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 bromitou 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 nízkovalemtních 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 bromitou, 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:

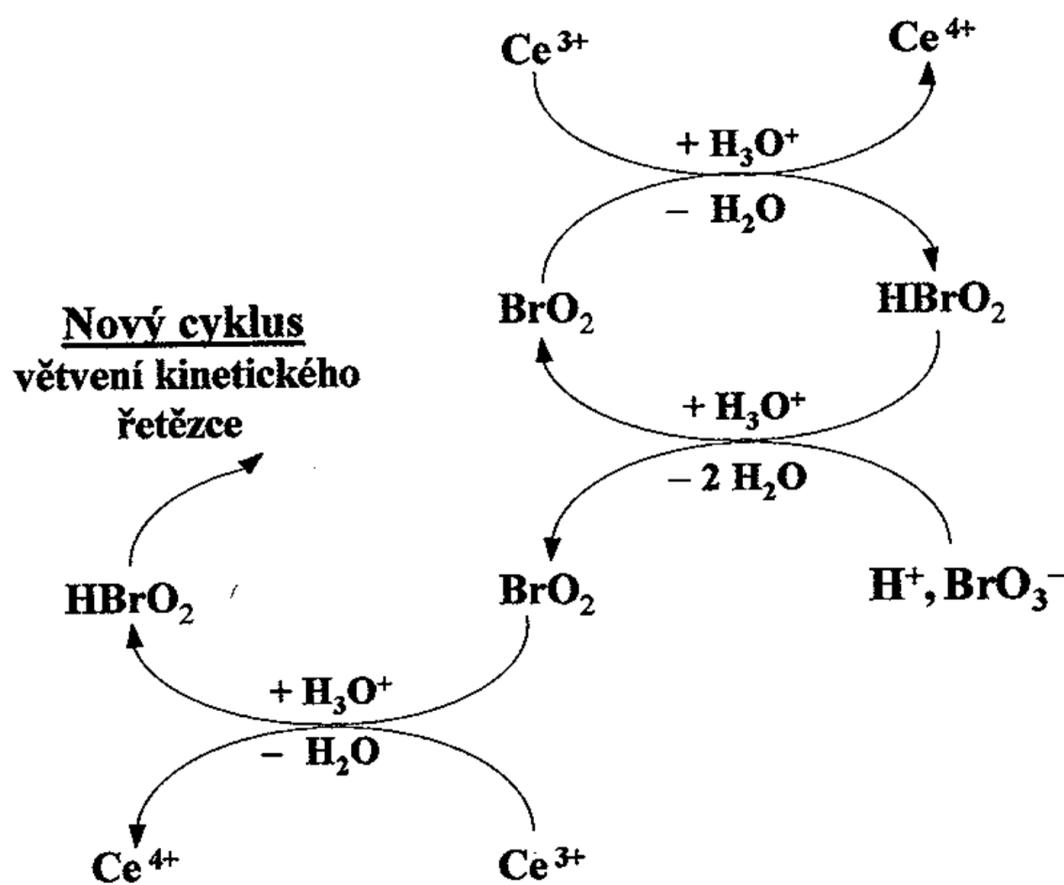


Obr. 7-8. Přepínač mezi procesy *A* a *B* při reakci Belousovova a Žabotinského.

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.

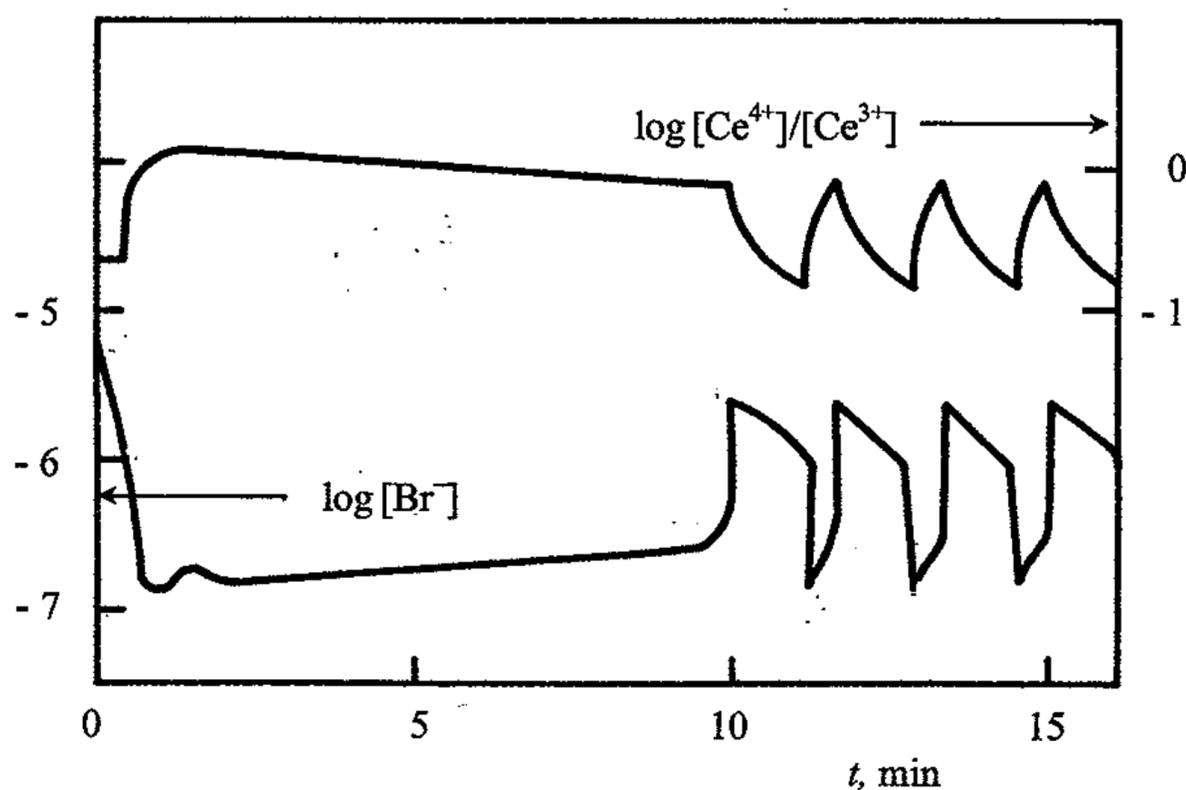
Fáze B. Hodnota $[\text{Br}^-]$ se v důsledku tvorby Br-Mal sníží a začne se uplatňovat proces *B*, přeměna HBrO_2 na BrO_2 a následná tvorba oxidujících kationtů Ce^{4+} . Důležitým momentem je skutečnost, že oxidace Ce^{3+} na Ce^{4+} pomocí BrO_2 probíhá jako reakce s cyklickou sekvencí elementárních 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.