

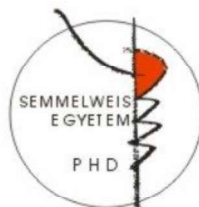
Önszerveződés autokatalitikus kémiai rendszerekben: pH és kalciumion mintázatok kialakítása

Doktori tézisek

Molnár István

Semmelweis Egyetem

Gyógyszertudományok Doktori Iskola



Témavezető:

Hivatalos bírálók:

Szigorlati bizottság elnöke:

Szigorlati bizottság tagjai:

Dr. Szalai István, D.Sc., egyetemi tanár

Dr. Gáspár Vilmos, D.Sc., nyugalmazott
egyetemi tanár

Dr. Béni Szabolcs, Ph.D., egyetemi docens

Dr. Török Tamás, D.Sc., egyetemi tanár

Dr. Horváth Péter, Ph.D., egyetemi docens
Oltiné Dr. Varga Margit, Ph.D.,
egyetemi docens

Budapest
2020

Bevezetés

A periodikus jelenségek az élet számos területen, így a biológiai rendszerekben is megjelenhetnek. Élő szervezetekben a periodicitás rendszerint fontos szabályozó funkciót tölt be, elég a szív működést biztosító szinuszcsozó ingerképzésére, vagy a cirkadián ritmusra gondolni. A periodicitás térben is megjelenhet, erre jó példa az állatok kültakarójának mintázata.

Kémiai rendszerben is megfelelő körülmények között kialakulhat periodicitás. Az időbeli periodicitás (oszilláció) során valamely köztitermék koncentrációja időben periodikusan változik. A térbeli periodicitás reakció-diffúzió hullámként vagy mintázatként jelenhet meg. A mintázatképződés során homogén kiindulási állapotból stacionárius struktúrák alakulnak ki. A kémiai reakció-diffúzió rendszerek vizsgálata segítségével viszonylag egyszerűsítve tanulmányozhatók azok az alapvető fizikai-kémiai jelenségek, amelyek a természetben is megjelennek.

Célkitűzés

Munkám során a célkitűzéseim a következők voltak:

(1) Landolt-típusú autokatalitikus reakciók alapvető tulajdonságainak vizsgálata és összehasonlítása több oxidálószer alkalmazva. A reakciók inflexiós idejének és a pH változás nagyságának matematikai leírása. Reverzibilis protonmegkötés autokatalitikus reakcióra gyakorolt hatásának tanulmányozása.

(2) Oxidálószerként bromátiont tartalmazó reakciókban reakció-diffúzió hullámok előállítás. A gélvastagság és hőmérséklet – mint alapvető paraméterek – hatásának vizsgálata. A bromátion – szulfition reakció-diffúzió rendszerben a részleges szulfition oxidáció és hosszú hatótávolságú aktiváció – mint negatív visszacsatolások – szerepének tisztázása.

(3) A bromátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion rendszerben stacionárius mintázatok létrehozása az irodalomban leírt tervező módszer segítségével, ezek

összehasonlítása a többi oxidálószer (hidrogén-peroxid vagy jodátion) – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion reakcióban leírtakkal.

(4) A bromátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion reakcióhoz a CaEDTA^{2-} pH függő kialakulását kapcsolva térbeli kalciumion hullámok előállítására.

Módszerek

Zárt rendszerű kísérletekhez kevert, termoszált reaktort használtam. A reakcióelegy pH-ját kombinált üvegelektóddal követtem, az analóg jelet digitalizáltam és számítógépen rögzítettem.

A reakció-diffúzió jelenségek vizsgálatához két különböző típusú egyoldalról táplált gélreaktort (OSFR) alkalmaztam: a diffúziós anyagtranszport irányára merőleges megfigyelésekhez gyűrű, a diffúziós anyagtranszport irányából történő kísérletekhez korong alakú reaktort. Előbbiben egy gélgyűrű merül a folyamatos diffúziós betáplálást biztosító folyamatosan táplált, kevert reaktorba (CSTR), azzal csak a külső kerületén érintkezik. A reaktor megvilágítása és a képek készítése felülről történt. Korong alakú OSFR esetén a gélkorong mögött a CSTR tartalma vékony rétegben áramlik a gél mögött. A reaktort a CSTR felől világítottam meg, a képeket a szemközti oldalról készítettem. A reaktorokat termosztáltam; a reaktánsok bejuttatását mindkét esetben perisztaltikus pumpa segítségével biztosítottam. A gél 2%-os agarózból

készítettem. A reakció-diffúzió jelenségek vizualizálására brómkrezolzöld pH indikátort alkalmaztam a bromátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion (BSF), és arzenazo(III) fémindikátort a bromátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion – kalcium-edetát (BSFCaEDTA) rendszerben. A megvilágításra spot lámpát használtam, optikai szűrőn keresztül. A zajszint csökkentésére a képrögzítés során képátlagolást végeztem. A képek ImageJ szoftver segítségével dolgoztam fel. A fekete-fehér képeket esetenként utólag az indikátor színeinek megfelelően átszíneztem.

Elővizsgálataim során Landolt-típusú hidrogénionra autokatalitikus reakciók zárt rendszerű szimulációihoz a Rábai modellt használtam a hidrogénion fogyasztó reakció kihagyásával.

Nyitott rendszerű szimulációim során a parciális differenciálegyenleteket másodrendű véges differenciák módszerével diszkretizáltam. A kapott rendszert a SUNDIALS CVODE algoritmussal oldottam meg. A Dirichlet peremfeltételt alkalmaztam a CSTR és a gél határán, a Neumann peremfeltételt a gél és az átjárhatatlan fal határán.

Eredmények

Doktori munkám során elért eredményeim a következők:

(1) Kísérletesen vizsgáltam a szulfition autokatalitikus oxidációját hidrogén-peroxidot, bromátiont és jodátiont alkalmazva oxidálószerként. Szimulációkat készítettem az oxidációra a Rábai-modell felhasználásával. A pH változás és az inflexiós idő mindhárom esetben független az oxidálószer anyagi minőségétől. Ezeket egyszerű egyenletekkel leírtam. Reverzibilis protonmegkötő anyag jelenlétében is végeztem vizsgálatokat, amely az oszcilláló reakciók felhasználása szempontjából fontos. Reverzibilis protonmegkötő nélkül a reakció során jelentkező pH változás független a kiindulási oxidálható gyenge sav mennyiségétől, jelenlétében függ tőle.

(2) Kísérletesen előállítottam és megfigyeltem térbeli bistabilitást és oszcillációt a BSF reakcióban a diffúzió irányára merőleges és azzal párhuzamos irányból. Vizsgáltam a gélvastagság és hőmérséklet hatását az oszcillációra, ezek jó kontrollparamétereknek adódtak. Numerikus szimulációkat készítettem a rendszer leírására

az irodalomból ismert modell segítségével. Megállapítottam, hogy három különböző negatív visszacsatolás segítségével is létrejöhet oszcilláció a reakció-diffúzió rendszerben: a [hexaciano-ferrát(II)]-ion oxidációjával, annak hiányában a szulfiton részleges oxidációja és a hosszú hatótávolságú aktiváció is létrehozhat térbeli periodicitást.

(3) Az irodalomból ismert tervező módszer felhasználásával stacionárius hidrogénion mintázatokat állítottam elő. Vizsgáltam a struktúrák kialakulását a kiindulási [hexaciano-ferrát(II)]-ion koncentráció függvényében. Annak növelésével a kialakuló mintázatok szervezettségi szintje nőtt: alacsony koncentrációknál labirintusmintázatot, növelve filamentszerű struktúrát majd hexagonális Turing mintázatot állítottam elő. Kísérletesen igazoltam, hogy az ionerősség növelése – inert só hozzáadásával – a stacionárius struktúrák kialakulása ellen hat.

(4) Kalciumion hullámokat és mintázatokat állítottam elő úgy, hogy a CaEDTA^{2-} protonálódási és komplexképződési egyensúlyait kapcsoltam a BSF reakcióhoz. Azonos kiindulási koncentrációknál a

savkoncentrációt változtatva kis hidrogénionkoncentrációknál hullámok, nagy koncentrációnál mintázatok megjelenését írtam le. Stacionárius struktúrák megjelenése csak a hidrogénion effektív diffúziós állandójának csökkentése alapján várható. A BSF reakció modelljét kibővítve az EDTA⁴⁻ protonálódási egyensúlyaival és kalciumkomplexeinek képződésével numerikus szimulációkat végeztem. Számításaim CSTR esetén jó egyezést mutattak az irodalomban leírt kísérleti eredményekkel. Az EDTA⁴⁻ és CaEDTA²⁻ is tompítja az oszcillátor hidrogénion amplitúdóját. A CaEDTA²⁻ pufferhatása nagyobb, ennek oka az oszcilláció pH tartományában jelentkező nagyobb protonáltsági fok változás. A kalciumion oszcilláció amplitúdója maximumot mutat. Számítottam a hidrogénion effektív diffúziós koefficiensét a pH függvényében CaEDTA²⁻ jelenlétében. Ez az oszcilláció tartományban a kritikus alatt van, ezzel magyarázható a megfigyelt stacionárius struktúrák létrejötte.

Következtetések

(1) A Landolt-típusú autokatalitikus reakciók vizsgálatának eredményeiből az a következtetés vonható le, hogy reverzibilis protonmegkötő jelenléte jelentősen csökkenti a pH változást: jelenléte nélkül a pH-változás független a hidrogén-szulfid-ion koncentrációtól, jelenlétében pedig függ tőle. A protonmegkötő komponens a reakciósebességet lassítja. A Landolt-típusú autokatalitikus reakciókra épülő oszcillátorokban a pH-változás az amplitúdót, az inflexiós idő a periódusidőt határozza meg. A kapcsolások során alkalmazott reverzibilis protonmegkötő módosítja az oszcillátor tulajdonságait: a vezérelt rendszer visszahat az őt vezérlő rendszerre.

(2) A bromátion – szulfidion – [hexaciano-ferrát(II)]-ion rendszerben három féle mechanizmussal jöhet létre térbeli oszcilláció. Ezek közül a hosszú hatótávolságú inhibíció és a részleges szulfidion-oxidáció hatására létrejövő oszcillációk paramétertartománya szűk, kísérletes előállításuk nehéz. A kísérletekben a

[hexaciano-ferrát(II)]-ionok oxidációja adja a negatív visszacsatolást.

(3) Kísérleteim az irodalomban leírt tervező módszer eredményességét támasztják alá. Az autokatalitikus hidrogénionok mozgékonyságának csökkentésére NaPAA-ot alkalmazva, alacsony betáplálási [hexaciano-ferrát(II)]-ion koncentráció mellett laterális frontinstabilitást, magasabb koncentrációk esetén stacionárius mintázatok kialakulását figyeltem meg.

(4) A tervező módszer sikerességére enged következtetni az is, hogy használatával a BSF-CaEDTA indukált oszcillátorban is sikerült térbeli kalciumion-hullámokat és mintázatokat előállítani. A kalciumion mintázat kialakulása a hidrogénion diffúzió sebességének csökkenését jelzi, ezt számításokkal igazoltam. A szimulációk alapján kismolekulájú protonálható komponens is képes a hidrogénionok mozgékonyságát effektíven csökkenteni.

Saját publikációk jegyzéke

Az értekezés témájában megjelent közlemények:

1. Molnár I, Takács N, Kurin-Csörgei K, Orbán M, Szalai I. (2013) Some general features in the autocatalytic reaction between sulfite ion and different oxidants. *Int J Chem Kinet*, 45: 462-468. IF: 1,566
2. Molnár I, Kurin-Csörgei K, Orbán M, Szalai I. (2014) Generation of spatiotemporal calcium patterns by coupling a pH-oscillator to a complexation equilibrium. *Chem Commun*, 50: 4158-4160. IF: 6,834
3. Molnár I, Szalai I. (2015) Pattern Formation in the Bromate–Sulfite–Ferrocyanide Reaction. *J Phys Chem A*, 119: 9954-9961. IF: 2,883

4. Molnár I, Szalai I. (2017) Kinetic and Diffusion-Driven Instabilities in the bromate-sulfite-ferrocyanide system. J Phys Chem A, 121: 1900-1908. IF:2,836

Az értekezéstől független közlemények:

1. Molnár I, Kurin-Csörgei K, Szalai I. (2018) Spatiotemporal dynamics of minimal bromate oscillators in an open one-side-fed reactor. Phys Chem Chem Phys, 20: 13851-13857. IF: 3,567