

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXV.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2012. október 29-31.

Szerkesztette:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

ISBN

978-963-315-099-3

EGZOTIKUS IZOMERIZÁCIÓS REAKCIÓK – MEGOLDÁS EGY ÁLTALÁNOS REAKCIÓTÍPUSRA?

Tóbiás Roland¹, Tasi Gyula¹

¹SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

Tartalom

Az izomerizációs folyamatok igen nagy jelentőséggel bírnak, főleg azokban az esetekben, amikor a ligandumok elhelyezkedése is befolyásolja a vegyületek alkalmazhatóságát. Ahhoz azonban, hogy a pontos izomereloszlást megállapítsuk, a korrekt matematikai és reakinetikai tárgyalásmód elengedhetetlen. Munkánk során az utóbbi időben kissé elfeledett, általánosított modellt elemeztük, mellyel az összes elsőrendű reakció konzisztens módon kezelhető. Ehhez segítségül hívtuk a Laplace-transzformációt, illetve a mátrixalgebra és a nemlineáris algebra eszközeit, megalkotva az N komponensű elsőrendű reakciórendszer komponensmérlegének általános (szemi)analitikus megoldását.

Kulcsszavak: Gráfreakciók · Sokszögreakciók · Laplace-transzformáció · Analitikus és szemianalitikus megoldás

1. Bevezető

Mivel a szakirodalomban eddig nem illették összefoglaló névvel az elsőrendű reakciórendszereket, hanem szinte minden esetben „ N komponensű rendszer”-ként ^[1] hivatkozták, ezért ezt az egyértelműség végett érdemes megtennünk. Nevezéktanunkat gráfelméleti fogalmakra ^[2] alapozzuk.

Elsőként állapodjunk meg abban, hogy minden olyan reakciórendszert, mely nem tartalmaz másodrendű reakciólépéseket, **gráfreakciónak** nevezünk. Jelöljük a reakcióban résztvevő komponensek számát N -el! Abban az esetben, ha a rendszerben $N > 2$, az adott modellre **sokszögreakciónak** (pl. $N=3$: háromszögreakció, $N=4$: négyszögreakció) is utalunk a következőkben.

Most fogalmazzunk meg néhány gráfelméleti definíciót a gráfreakciók két alapvető típusának pontos meghatározásához!

Legyen adott egy N elemű A halmaz, mely a P_N gráf csúcsait tartalmazza, egy $\rho: (\forall (\alpha, \beta) \in A^2) (\alpha \neq \beta \Rightarrow (\alpha, \beta) \in \rho)$ irreflexív reláció és egy olyan $f: \rho \rightarrow \mathbb{N}^+$ leképezés, melyre igaz, hogy $(\forall (\alpha, \beta), (\gamma, \delta) \in \rho) (\alpha = \delta \wedge \beta = \gamma \Leftrightarrow f(\alpha, \beta) = f(\gamma, \delta))$, és amelynek $f(\alpha, \beta)$ értékei az élek sorszámai! Azt a $P_N = \langle A, \rho \rangle$ rendezett párral jellemezhető gráfot, melyre létezik ez az f leképezés, **teljes gráfnak** nevezzük. Abban az esetben, ha f injektív, **irányított teljes gráfról** beszélünk. A $P_N = \langle A, \tilde{\rho} \rangle$ gráf **irányított**, ha $\tilde{\rho} \subset \rho$ és $\tilde{\rho}$ -n létezik egy g injektív leképezés \mathbb{N}^+ -ba. Definiáljunk (1) alatt egy $\chi \subseteq A^2$ tranzitív relációt a $\tilde{\rho} \subset \rho$ reláció segítségével!

$$i. (\forall (\alpha_1, \alpha_2) \in \tilde{\rho} \wedge \forall ((\alpha_2, \alpha_3) \vee (\alpha_3, \alpha_2)) \in \tilde{\rho}) (\alpha_3 \neq \alpha_1 \Rightarrow (\alpha_1, \alpha_3) \in \chi \wedge (\alpha_3, \alpha_1) \in \chi) \quad (1)$$

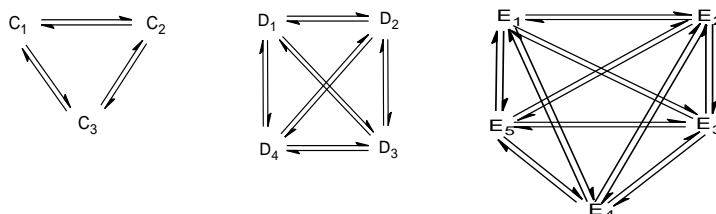
$$ii. (\forall (\alpha_1, \alpha_3) \in \chi \wedge \forall ((\alpha_3, \alpha_4) \vee (\alpha_4, \alpha_3)) \in \tilde{\rho}) (\alpha_4 \neq \alpha_1 \Rightarrow (\alpha_1, \alpha_4) \in \chi \wedge (\alpha_4, \alpha_1) \in \chi)$$

Ha a $P_N = \langle A, \tilde{\rho} \rangle$ gráfunkra $(\exists \alpha, \beta \in A) ((\alpha, \beta) \notin \chi)$, akkor P_N -t **nem összefüggő gráfnak** nevezzük, ellenkező esetben pedig az **összefüggő gráf** elnevezéssel illetjük.

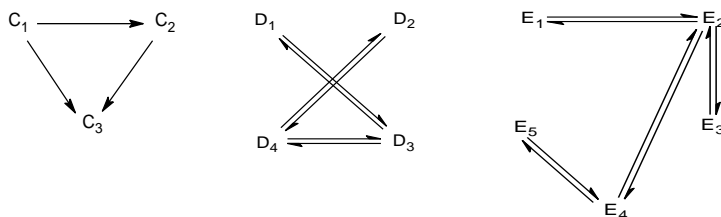
Vegyünk egy $\hat{\rho}_i = \{(\alpha, \beta) \in \hat{\rho} : \beta \in A\}$ és egy $\hat{\rho}'_i = \{(\beta, \alpha) \in \hat{\rho} : \beta \in A\}$ relációt ($i = 1, 2, \dots, N$), melyek számossága $|\hat{\rho}_i|$ és $|\hat{\rho}'_i|$! Az $E_N = \langle A, \hat{\rho} \rangle$ irányított gráf **Euler-gráf**, ha $(\forall i)(|\hat{\rho}_i| = |\hat{\rho}'_i|)$.

Ezek alapján a **speciális gráfreakciók** (S_N) teljes Euler-gráffal, az **általánosított gráfreakciók** (G_N) összefüggő, irányított gráffal jellemezhető elsőrendű reakciók. A teljes Euler-gráf esetén $R = N(N-1)$, összefüggő irányított gráfnál pedig $R \leq N(N-1)$, ahol R az élek száma. E fogalmak szemléltetésére tekintsünk néhány példát (**1-2. ábra**)!

1. ábra: Néhány speciális gráfreakció



2. ábra: Néhány általánosított gráfreakció



2. A differenciálegyenlet-rendszer és megoldása

Tekintsük tehát az $S_N = \langle M, \rho \rangle$ gráffal jellemezhető speciális gráfreakciókat! M és ρ épüljön fel a következőképp: $M = \{A_1, A_2, \dots, A_N\}$ és $\rho = \{(A_i, A_j) \in M^2 : i \neq j\}$! Ezek alapján nyilvánvaló, hogy M elemei szimbolizálják a reakcióban résztvevő komponenseket, ρ elemei pedig a lejártszódó reakciókat.

Adjunk meg egy $g: \rho \rightarrow \mathbb{N}^+$ és egy injektív $f: \mathbb{N}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+$ leképezést! f értelmezési tartománya és g értékkészlete tartalmazza a reakciók sorszámait, f értékkészlete pedig a sebességi együtthatókat! Legyen $k = f \circ g$ és $(\forall (A_i, A_j) \in \rho)(k(A_i, A_j) = k_{ij})$! k_{ij} jelölje azon a folyamatnak a sebességi együtthatóját, melyben az A_j komponens A_i -vé alakul! Az A_j speciesz koncentrációját reprezentálja $[A_j](t)$ ($j = 1, 2, \dots, N$)!

Állítsuk fel (2) alatt az S_N gráfhoz rendelt reakciórendszer differenciális mérlegét ^[1]!

$$\begin{aligned} \frac{d[A_1]}{dt} &= -k_{21}[A_1](t) - k_{31}[A_1](t) - \dots - k_{N1}[A_1](t) + k_{12}[A_2](t) + k_{13}[A_3](t) + \dots + k_{1N}[A_N](t) \\ \frac{d[A_2]}{dt} &= -k_{12}[A_2](t) - k_{32}[A_2](t) - \dots - k_{N2}[A_2](t) + k_{21}[A_1](t) + k_{23}[A_3](t) + \dots + k_{2N}[A_N](t) \\ &\vdots \\ \frac{d[A_N]}{dt} &= -k_{1N}[A_N](t) - k_{2N}[A_N](t) - \dots - k_{(N-1)N}[A_N](t) + k_{N1}[A_1](t) + k_{N2}[A_2](t) + \dots + k_{N(N-1)}[A_{N-1}](t) \end{aligned} \quad (2)$$

(2) felírható mátrixalakban is, ha a koncentrációk vektorát $\Omega(t)$ -vel, annak idő szerinti deriváltját $\dot{\Omega}(t)$ -vel, a koefficiensmátrixot pedig \mathbf{K} -val jelöljük:

$$\dot{\Omega}(t) = \mathbf{K}\Omega(t), \quad (3)$$

ahol

$$(\mathbf{K})_{ij} = \begin{cases} -\sum_{i \neq j} k_{ij}, & \text{ha } i = j \\ k_{ij}, & \text{ha } i \neq j \end{cases}. \quad (4)$$

A (3)-as differenciálegyenlet-rendszerhez az alábbi kezdeti érték vektort rendeljük:

$$\Omega(t=0) = \{[A_j](t=0) = [A_j]_0 \geq 0\} = \Omega_0. \quad (5)$$

Most alkalmazzuk a Laplace-transzformációt a (3)-as mátrixegyenletre, használva Laplace-transzformáltakra vonatkozó jól ismert szabályokat ^[3] és az (5)-ös összefüggést:

$$s \cdot \omega(s) - \Omega_0 = \mathbf{K}\omega(s), \quad (6)$$

ahol $\omega(s) = \left\{ \int_0^\infty [A_j](t) e^{-st} dt \right\}$ és $s \in \mathbb{C}$ pedig az $\omega: \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}^N$ leképezés független változója! Fejezzük ki $\omega(s)$ -t a (6)-os egyenletből!

$$\omega(s) = (s\mathbf{E} - \mathbf{K})^{-1} \Omega_0 = \frac{\Theta(s)\Omega_0}{p(s)}, \quad (7)$$

ahol $\Theta(s)$ $s\mathbf{E} - \mathbf{K}$ előjeles aldeterminánsaiból álló mátrixának transzponáltja, $p(s)$ pedig \mathbf{K} karakterisztikus polinomja.

Elvégezve a parciális törtekre bontást és az inverz Laplace-transzformációt, a következő megoldást kapjuk:

$$\Omega(t) = \Xi(t) \Omega_0, \quad (8)$$

ahol

$$\Xi(t) = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{k=0}^{n_i-j} \frac{\varepsilon_{ik} \Delta_{i,n_i-j-k}}{k! (j-1)!} t^{j-1} e^{-s_i t}. \quad (9)$$

$\Xi(t)$ -ben szereplő jelölések: L $p(s)$ különböző értékű s_i gyökeinek száma, n_i az s_i gyök multiplicitása; ε_{ik} és Δ_{i,n_i-j-k} pedig (10)-(11) alatt található meg.

$$\varepsilon_{ik} = \left. \frac{d^k}{ds^k} \left[\frac{(s-s_i)^{n_i}}{p(s)} \right] \right|_{s=s_i} \quad (10)$$

$$\Delta_{i,n_i-j-k} = \left. \frac{1}{(n_i-j-k)!} \frac{d^{(n_i-j-k)} \Theta(s)}{ds^{n_i-j-k}} \right|_{s=s_i} \quad (11)$$

Az összefüggésekből látható, hogy az analitikus megoldhatóság csak $p(s)$ fokszámtól függ. Mivel $\sum_{j=1}^N [A_j](t) = 0$, így a \mathbf{K} mátrix egyik egyszeres sajátértéke zérus, melynek következtében a karakterisztikus polinomnak $N-1$ darab ismeretlen sajátértéke van. Ez az $N-1$ darab gyök csak akkor határozható meg minden esetben algebrailag, ha $N-1 \leq 4 \Leftrightarrow N \leq 5$ (vö. a Ruffini–Ábel-tétel).

$N > 5$ -nél a sajátértékeket numerikusan tudjuk csak megkeresni (pl. gyors implicit QR-algoritmussal [4]). Ez esetben *szemianalitikus megoldásról* beszélünk.

Végül foglalkozunk a $G_N = \langle M, \bar{\rho} \subset \rho \rangle$ gráffal jellemezhető reakciók anyagmérlegével is! Válasszuk zérusnak s_N azon reakcióinak sebességi együtthatóit, melyek G_N -ből hiányoznak! Az s_N -rendszerre eképp felírt anyagmérleg megegyezik G_N mérlegével. Ezek alapján látható, hogy G_N -reakció megoldása s_N megoldásának egy speciális esete.

4. Diskusszió

A következőkben nézzük meg a móltörtgörbék tulajdonságait! Mielőtt azonban ezt megtennénk, helyezzük középpontba azt a két legfontosabb szempontot, melyet mindenképpen teljesíteniük kell a kinetikai görbéknek:

$$(\forall t \in \mathbb{R}_0^+) \left(\sum_{j=1}^N [A_j](t) = \sum_{j=1}^N [A_j]_0 \right) \wedge \lim_{t \rightarrow \infty} [A_j](t) = [A_j]_{\infty} < \infty \quad (j=1,2,\dots,N). \quad (12)$$

(12) mellett fontos követelmény még a kezdeti érték feltétel teljesítése is (vö. (5) egyenlet).

A móltörtet $d_i(t)$ -vel jelöljük ($i=1,2,\dots,N$). A legnagyobb kezdeti móltörtű komponensre reaktánsként, a legkisebbre termékként, a többire intermedierként fogunk utalni.

Az $N > 2$ esetben többszörös és komplex sajátérték is előfordulhat, a görbék tulajdonságait azonban nem befolyásolja túlzottan a sajátérték típusa. A komplex sajátértékek okozta oszcilláció sem jelentős, hiszen az exponenciális csillapítás minimálisra csökkenti az imaginárius rész hatását.

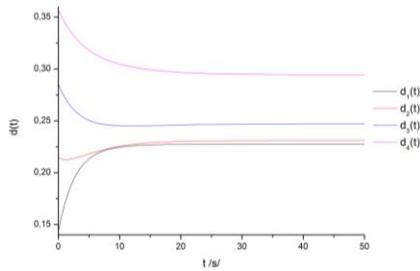
Az intermedierek móltörtfüggvényei extrémummal rendelkeznek abban az esetben, ha az adott szpeciesz kiindulási móltörtje kisebb, mint az egyensúlyi móltört (ellenkező esetben, illetve $(N-1)$ -szeres gyökök esetén nem találunk extrémumhelyet). A reaktáns móltörtje monoton csökken, a terméké pedig monoton nő az reakcióidővel.

Most foglaljuk össze táblázatosan a példaként választott speciális négyzögreakció szimulációja során alkalmazott kezdeti koncentrációkat és sebességi együtthatókat! A grafikonok a **3-5. ábrán** megtekinthetők.

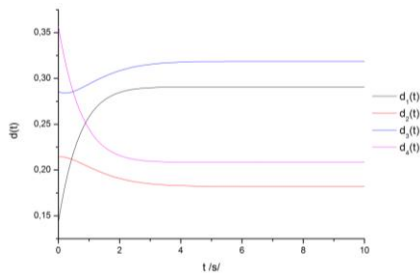
1. táblázat: A szimulált görbékhez tartozó paraméterek

| Gyöktípus | Egyszeres valós gyök | Komplex gyök | Többszörös valós gyök |
|------------------------------|--|--|--|
| Kezdeti mennyiség | $[A_1](0) = 1.0 \text{ M}; [A_2](0) = 1.5 \text{ M}; [A_3](0) = 2.0 \text{ M}; [A_4](0) = 2.5 \text{ M}$ | | |
| Sebességi együtthatók | $k_{12} = 0.12 \text{ s}^{-1}$ $k_{21} = 0.09 \text{ s}^{-1}$ $k_{13} = 0.11 \text{ s}^{-1}$ $k_{23} = 0.08 \text{ s}^{-1}$ $k_{14} = 0.10 \text{ s}^{-1}$ $k_{24} = 0.07 \text{ s}^{-1}$ $k_{31} = 0.06 \text{ s}^{-1}$ $k_{41} = 0.03 \text{ s}^{-1}$ $k_{32} = 0.05 \text{ s}^{-1}$ $k_{42} = 0.02 \text{ s}^{-1}$ $k_{34} = 0.04 \text{ s}^{-1}$ $k_{43} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ | $k_{12} = 0.20 \text{ s}^{-1}$ $k_{21} = 0.50 \text{ s}^{-1}$ $k_{13} = 0.50 \text{ s}^{-1}$ $k_{23} = 0.50 \text{ s}^{-1}$ $k_{14} = 0.16 \text{ s}^{-1}$ $k_{24} = 0.12 \text{ s}^{-1}$ $k_{31} = 0.17 \text{ s}^{-1}$ $k_{41} = 0.50 \text{ s}^{-1}$ $k_{32} = 0.13 \text{ s}^{-1}$ $k_{42} = 0.50 \text{ s}^{-1}$ $k_{34} = 0.50 \text{ s}^{-1}$ $k_{43} = 0.09 \text{ s}^{-1}$ | $\forall k_{ij} = 0.1 \text{ s}^{-1} \quad (i \neq j)$ |

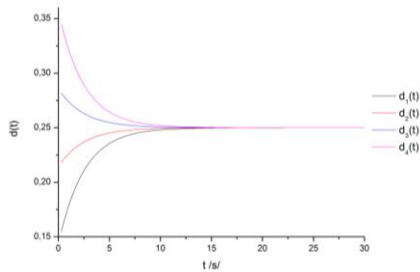
3. ábra: A négyzögreakció kinetikai görbéi egyszeres valós sajátértékekkel



4. ábra: A négyzögreakció kinetikai görbéi egyszeres komplex sajátértékekkel



5. ábra: A négyzögreakció kinetikai görbéi többszörös valós sajátértékekkel



5. Összefoglalás

Az általunk használt fogalmak meghatározását követően bemutattuk az elsőrendű reakciók általános (szemi)analitikus megoldását. Ezt követően konkrét kezdeti koncentrációk és sebességi együtthatók segítségével egy példán szemléltettük a módszer kiválóságát. A bemutatott megoldás alkalmazható (kis módosításokkal) egyensúlyban levő rendszer nem túl nagy mértékű perturbációjának modellezésére is (stabilitásvizsgálat).

- [1] J. Wei, C. Prater, *Adv. Catal.* (**13**), 203-390, 1962
- [2] Hajnal Péter: *Gráfelmélet*, 1-27. oldal, Polygon Kiadó, Szeged, 1997
- [3] Hanka-Zalay: *Komplex függvénytan*, 345-375. oldal, Műszaki Kiadó, Budapest, 2003
- [4] D. Bini, P. Boito, Y. Eidelman, L. Gemignani, I. Gohberg, *Lin. Alg. Appl.*, (**432**), 2006-2031, 2010