



## РОЛЬ КИСЛОРОДА В АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ БРИГГСА–РАУШЕРА

*Д. А. Усанов, В. Г. Ребров, А. П. Рытик, А. В. Бондаренко*

Приведено описание влияния аэрации химической среды автоколебательной реакции Бриггса–Раушера на характеристики автоколебаний. Установлено, что изменение концентрации иодных комплексов в ходе реакции Бриггса–Раушера может быть связано с ростом концентрации кислорода в растворе и флуктуациями концентрации реагентов. Исследовано влияние на автокооперативные механизмы реакции Бриггса–Раушера одного из основных природных окислителей, кислорода, и его радикальных форм. Показана динамика изменения электродного потенциала: при насыщении раствора реакции кислородом при искусственной аэрации, при воздействии на раствор электромагнитным излучением на частотах, характерных для спектра поглощения кислорода, и сочетании излучения и аэрации.

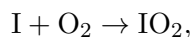
*Ключевые слова:* Автоколебательные процессы, реакция Бриггса–Раушера.

### Введение

Первые наблюдения незатухающих колебаний в реальных химических системах относятся, по крайней мере, к началу прошлого столетия, однако, действительный интерес к данному предмету возник в последние 40 лет [1]. Этому есть несколько причин. Во-первых, явления, происходящие в реакции Белоусова–Жаботинского, привлекли внимание экспериментаторов и теоретиков, работающих в области химии и техники. Во-вторых, обнаружение факта наличия ритмических процессов (спонтанных или индуцированных извне) на любом уровне биологической организации вызвало у биологов интерес к этой проблеме. Наконец, современная теория динамических систем теперь позволяет осуществлять эффективный анализ сложных систем. В настоящее время в литературе достаточно подробно описаны все основные стадии жидкофазных автоколебательных химических реакций, в том числе реакции Белоусова–Жаботинского, Брея–Либавского, Бриггса–Раушера и др. [2]. Также широко представлены работы об исследованиях аналогичных процессов в живых системах как на уровне клеточных структур [3,4], так и на организменном уровне [5–7].

Так, еще в 1965 году Graven S.N., Estrada S., Lardy H.A. [8] открыли циклическое поглощение и высвобождение ионов  $[K^+]$  и  $[H^+]$  во взвеси митохондрий (из сердечной мышцы).

Изменение цвета автоколебательной реакции Бриггса–Раушера происходит благодаря периодическому изменению концентрации иод-крахмального комплекса. Протекание реакции зависит от соотношения химических потенциалов ионов в двух фазах [1]. Отметим, что в работах Коваленко А.С. [9,10], посвященных исследованию реакции Бриггса–Раушера в тонком слое при воздействии света, была описана одна из возможных стадий реакции



из чего авторы сделали вывод, что именно эта стадия является источником активных радикалов  $[IO_2]$ , независимым от концентрации переключателя фаз колебаний иод-ионов. Протекание этой стадии реакции также может приводить к переключению фазы колебаний и их полному ингибированию в зависимости от светового воздействия. В работе [2, с. 215] в разделе «Необъясненные эффекты реакции Бриггса–Раушера» отмечено, что кислород вполне может участвовать в реакции, хотя и не включен в её основные 13 стадий. В работах [11,12] показана возможность управлять процессом автоколебаний реакции Бриггса–Раушера и, что особенно важно, отмечена значительная роль антиоксидантного эффекта.

Йод быстро образуется при низкой концентрации ионов  $[I^-]$ , при этом раствор становится желтым. Затем концентрация ионов  $[I^-]$  возрастает по мере увеличения ионов  $[I_2]$ , и образуется синий комплекс крахмал-иод. Большая часть кислорода и  $CO_2$  выделяются во время образования ионов  $[I_2]$ . Концентрация ионов  $[I_2]$  достигает максимума и начинает падать, пока, наконец, раствор не становится прозрачным. Резкое падение ионов  $[I^-]$  делает возможным повторение цикла.

Ранее кооперативное поведение в автоколебательных химических реакциях уже было показано, например, в работах [13,14]. Кооперативность активных центров динеина, вызывающая колебательную активность среды реакции, описана в работе [15]. Автоколебательная реакция Бриггса–Раушера при воздействии терагерцового электромагнитного излучения на частотах поглощения молекулярного кислорода была исследована в работе [16]. Показано, что воздействие излучения на этих частотах изменяет характер осцилляций и может увеличить общее время автоколебательного режима. Однако в этой работе не было исследовано влияние на ход реакции кислорода, растворенного из окружающей среды, а также совместного воздействия электромагнитного излучения и аэрации на ход автоколебательного процесса.

*Целью настоящей работы* является исследование: влияния кислорода и электромагнитного излучения на частотах, характерных для спектра поглощения молекулярного кислорода, а также совместного действия излучения и аэрации на параметры протекания реакции Бриггса–Раушера.

### Экспериментальная часть

Ингредиенты реакции Бриггса–Раушера готовили по методике, описанной в [2]. К ним относились:

- 1) 100 мл раствора 30% пероксида в мерной колбе, доведенного по объёму до 250 мл дистиллированной водой;

2) 1.1 мл концентрированной кислоты  $H_2SO_4$ , смешанной с 50 мл воды, и 3.52 г йодноватой кислоты, доведенной до 250 мл дистиллированной водой;

3) растворенного при нагреве в 20 мл дистиллированной воды 0.08 г крахмала, 3.9 г малоновой кислоты ( $C_3H_4O_5$ ) и 0.85 г сульфата марганца (II), после охлаждения доведенного добавлением дистиллированной воды в мерную колбу до объема 100 мл.

Для регистрации изменений в характере протекания реакции использовали схему экспериментальной установки, показанную на рис. 1. После приготовления растворов их смешали в одной химической посуде и разлили в две одинаковые колбы по 20 мл (1) (для точного разделения объемов использовали автоматические пипетки).

С помощью видеокамеры 9 Sony HDR-220E производили видеорегистрацию в оптическом диапазоне хода автоколебательной реакции. Данные в режиме реального времени поступали через порт USB в компьютер 11, где с помощью программной обработки производили запись видеок кадров, обработку и вывод результатов. Перед анализом серии видеок кадров проводили калибровку баланса белого цвета каждого кадра.

Раствор реакции в колбе 1 облучали с использованием генератора электромагнитных колебаний 6 на диоде Ганна, работающего на частотах первой зоны поглощения атмосферного кислорода (129 ГГц). Мощность генератора составляла 100 мкВт. При помощи рупора 6 был сформирован пучок электромагнитных волн, полностью охватывающий исследуемый раствор реакции. Плотность мощности в области нахождения колбы с раствором составляла  $0.012 \text{ мВт/см}^2$ . Режим генерации – непрерывный.

Перемешивание раствора реакции Бриггса–Раушера осуществляли магнитной мешалкой 7. Все измерения проводились при давлении 760 мм рт. ст. и комнатной температуре. Для регистрации химических изменений в растворе реакции, включая изменения количества растворенного кислорода, использовали рН-метр-иономер серии «Эксперт-001» 8 с датчиками 2 и 3:

- ионоселективный электрод «Иод»;
- датчик растворенного кислорода ДКТП, интегрированный с датчиком температуры.

Одновременно с видеорегистрацией колебаний реакции Бриггса–Раушера проводился анализ в программе Exp2pr, работающей с анализаторами жидкости серии «ЭКСПЕРТ-001», в которой в режиме реального времени отражалась динамика

концентрации растворенного кислорода, электрического потенциала йодоселективного электрода и температуры в среде [17]. Аэрацию раствора реакции проводили при помощи компрессора 5 через распылитель 4 со скоростью потока не более 20 см/с. Общий вид экспериментальной установки показан на рис. 2. Полученные данные затем анализировали при помощи программы MathCad v.14.

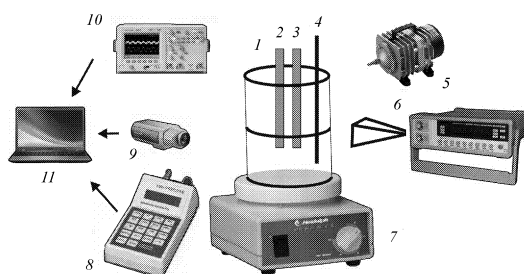


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

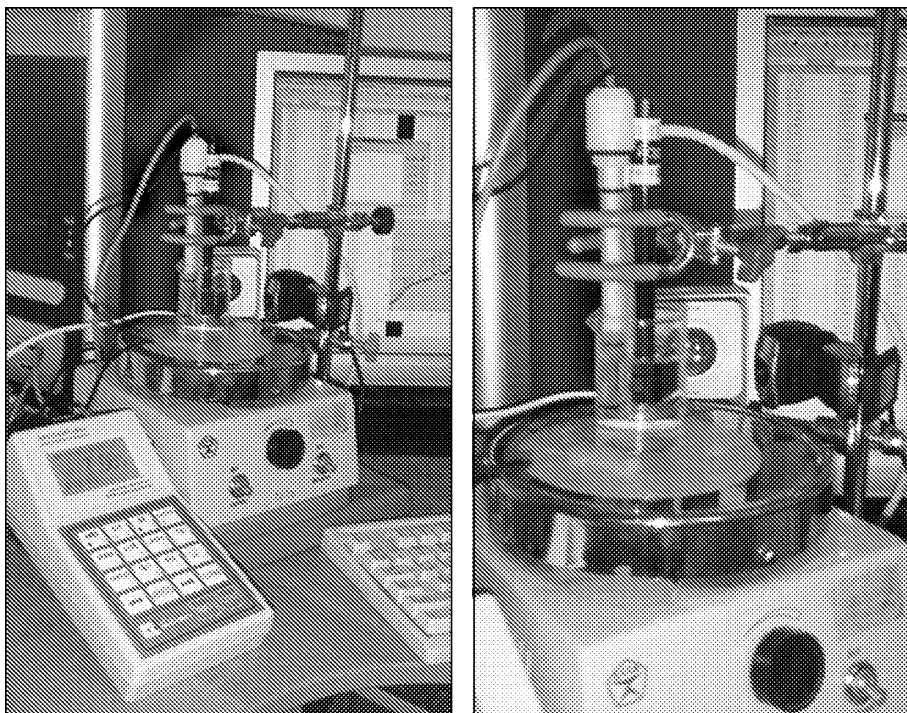


Рис. 2. Фотография экспериментальной установки для регистрации автоколебаний химической реакции Бриггса–Раушера

Для выявления влияния молекулярного кислорода на параметры автоколебаний реакции Бриггса–Раушера выполняли три серии экспериментов, в каждой из которых проводили не менее двух сравнений сред в контрольной колбе и в экспериментальной:

- 1) при искусственной аэрации с помощью подачи кислорода в раствор реакции;
- 2) при облучении ЭМИ на частотах спектра поглощения кислорода;
- 3) при совместном действии облучения ЭМИ и аэрации.

### 1. Искусственная аэрация раствора реакции Бриггса–Раушера

В первой серии экспериментов в раствор реакции подавали кислород с регулярным его перемешиванием. На рис. 3 представлена временная зависимость электрического потенциала иодоселективного электрода для автоколебательного режима реакции Бриггса–Раушера в аэрируемой и контрольной средах реакции.

Из результатов, представленных на рис. 3, видно, что при аэрации присутствует нестабильность в амплитуде колебаний электродного потенциала, что может быть связано с процессом перемешивания. При этом общее количество осцилляций реакции Бриггса–Раушера для аэрируемого раствора меньше, чем число осцилляций в контрольном растворе (рис. 4, ср. кривую *аэрация* с кривой *контроль*). В облученном растворе наблюдается увеличение общего времени автоколебательного режима, что уже отмечалось нами ранее в работе [16].

Следует заметить, что скорость выхода в насыщение реакции имеет существенное значение в случае «облучение + аэрация» (см. рис. 4). Из литературы известно, что в реакции Бриггса–Раушера скорость перемешивания раствора реакции

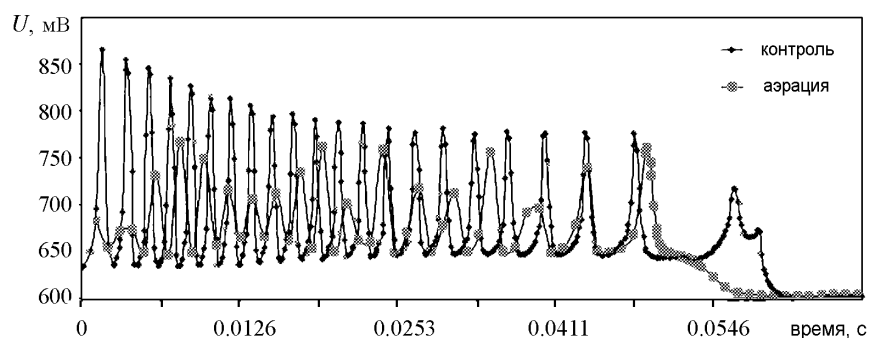


Рис. 3. Зависимость электродного потенциала от времени для аэрированной и контрольной среды реакции

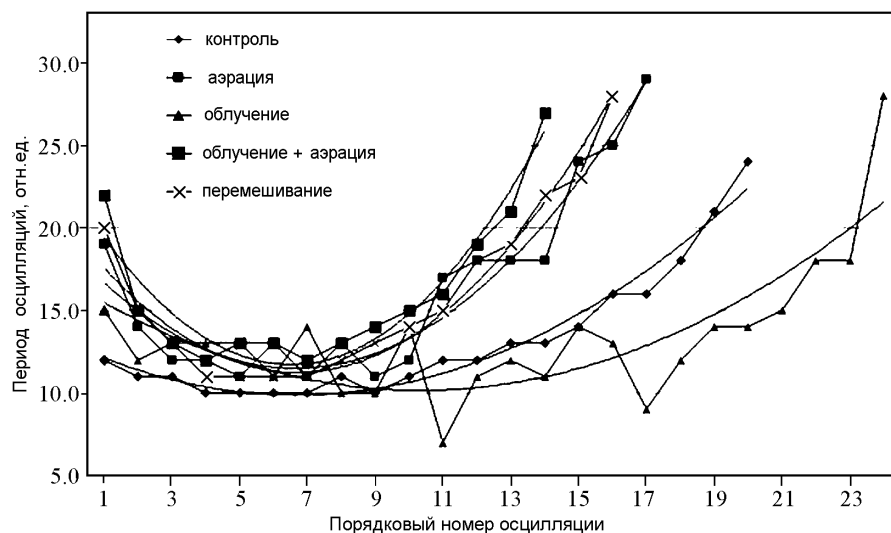


Рис. 4. Зависимость периода осцилляций от их порядкового номера для пяти случаев воздействия

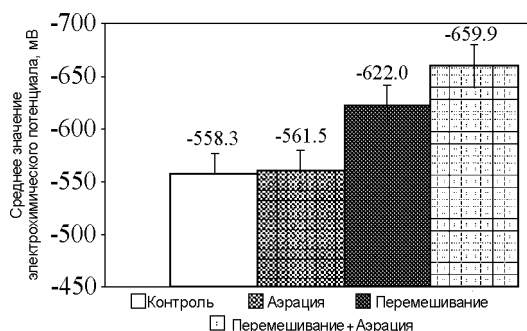


Рис. 5. Средние значения электродного потенциала на йодоселективном электроде

заметно влияет на характер протекания реакции [18]. Был поставлен эксперимент по измерению значений электродного потенциала для случаев аэрации и перемешивания (рис. 5). Выяснилось, что *аэрация* и *контроль* незначительно отличались в значениях потенциала, в то время как при *перемешивании* и *дополнительной аэрации* амплитудные значения потенциала были намного более высокими, чем в остальных случаях. Так для случая «*перемешивание + аэрация*» среднее значение электрохимического потенциала йода составляло ( $-660$  мВ), в то время как для случая *аэрации* только ( $-561$  мВ) (см. рис. 5).

Из результатов, приведенных на рис. 3–5, можно сделать вывод, что автоколебательный процесс при аэрации характеризуется уменьшением периода колебаний по сравнению с контролем. Абсолютная скорость движения среды может влиять на поведение и на конечный продукт сложных нелинейных гомогенных химиче-

ских реакций, протекающих в этой среде [21, 22]. Механизм управления реакцией Бриггса–Раушера в серии экспериментов с искусственной аэрацией, скорее всего, связан именно с изменением в процессах перемешивания раствора реакции.

### Воздействие электромагнитного излучения на частотах спектра поглощения кислорода

Для этой серии экспериментов на одну из колб (далее «облученная колба») со средой реакции воздействовали электромагнитным излучением на частотах, характерных для спектра поглощения кислорода, и измеряли зависимость электродного потенциала от времени (рис. 6).

Из рисунка видно, что общее время автоколебательного режима больше по сравнению с контрольным случаем, как и число самих осцилляций. При этом расстояние между осцилляциями со временем уменьшается медленнее, чем в контрольной среде. Такой характер может быть связан с поглощением излучения и изменением параметров эндогенного кислорода, в частности, его диффузионной способности.

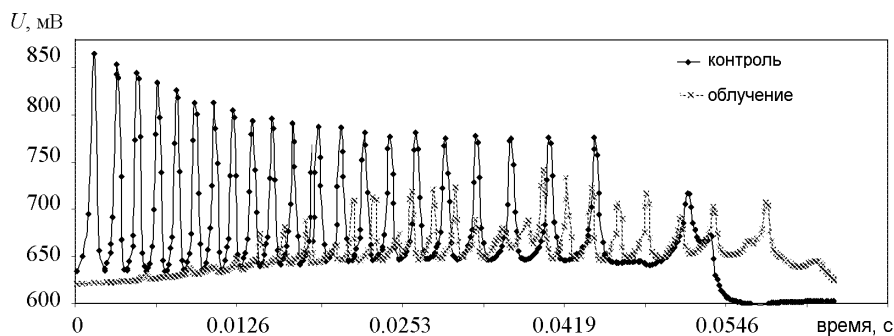


Рис. 6. Зависимость электродного потенциала от времени для облученной и контрольной сред реакции

### Совместное действие облучения и аэрации среды Бриггса–Раушера

Проверка величины эффекта от совместного воздействия излучения на частоте максимума поглощения кислорода и аэрации раствора реакции показана на рис. 7. Для этой серии экспериментов одну из колб с реакцией, кроме воздействия электромагнитным излучением на частотах, характерных для спектра поглощения кислорода, дополнительно подвергали воздействию аэрации. Из результатов, приведенных

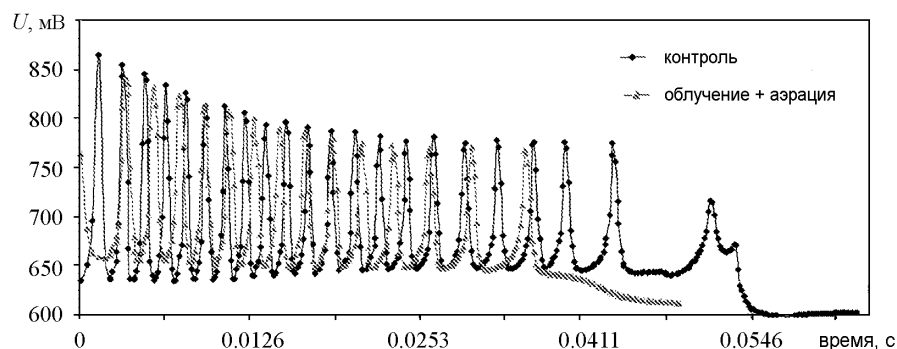


Рис. 7. Зависимость электродного потенциала от времени для облученной и аэрируемой среды реакции в сравнении с контрольной средой

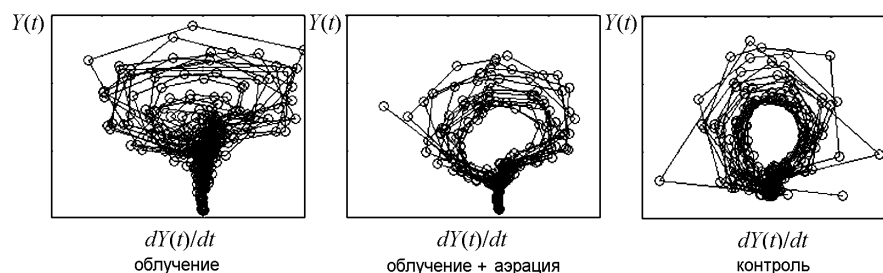


Рис. 8. Фазовые портреты автоколебаний реакции Бриггса–Раушера. Здесь  $Y(t)$  – значения амплитуды для времени  $t$

на рис. 7, видно, что количество осцилляций уменьшилось. Ранее на рис. 4 было показано, что период осцилляций сократился по сравнению с контролем почти вдвое, что, в свою очередь, говорит об ускорении автоколебательной реакции.

На рис. 8 приведены три фазовых портрета для контрольной, облученной и облученной с аэрированием среды раствора реакции. Из рисунка видно, что автоколебательный режим для контрольной среды реакции имеет более структурированный фазовый портрет, характеризующийся наличием сформированной области сравнительно узкого диапазона траекторий колебаний: протеканию реакции способствует постепенное регулярное перемешивание, что обеспечивает взаимодействие максимального количества реагентов. Для случая «аэрация + облучение» эта область является несколько «размытой». Для облученного раствора реакции наблюдается максимально длительный режим автоколебаний, в то время как для аэрируемой – самое короткое время реакции и не наблюдается области со сравнительно стабильной траекторией. Фазовый портрет для аэрируемой среды отражает нестабильный характер колебаний.

### Результаты и выводы

Таким образом, установлено, что на поведение реакции Бриггса–Раушера влияет не только концентрация исходных реагентов, но и флуктуации концентрации реагентов в растворе реакции, фактор перемешивания, температура растворов, электромагнитное поле и т.д. При аэрации реакция протекает быстрее, что может быть связано с тем, что в контрольном случае в ходе реакции участвует только растворенный кислород, уже содержащийся в растворе, в то время как при аэрации вносится дополнительное перемешивание, которое могло внести непостоянство в концентрации задействованного в реакции кислорода. Полученные в работе результаты подтверждают факт возможности управления осцилляциями автоколебательной реакции, в частности, пролонгацией автоколебаний и перезапуском реакции.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1382.2012.4

### Библиографический список

1. Briggs T.S., Rauscher W.C. An oscillating iodine clock // J. Chem. Educ., 1973, Vol.50, №7. P.496
2. Жаботинский А.М., Огмер Х., Филд Р.И. и др. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р.Филда и М.Бургера. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 720с.

3. Буданов В.Г. Мезопарадигма синергетики: Моделирование человеко-размерных систем и метод ритмокаскадов / Синергетика. Труды семинара. Том 4. Естественно-научные, социальные и гуманитарные аспекты. М.: Изд-во МГУ. 2001. С. 54.
4. Иваницкий Г.Р., Медвинский А.Б., Цыганов М.А. От динамики популяционных автоволн, формируемых живыми клетками, к нейроинформатике // Успехи физических наук. 1994. Т.164, № 10. С.1041.
5. Андреев Е.А., Белый М.У., Ситько С.П. Проявление собственных характеристических частот организма человека // Доклады АН УССР. 1984. № 10. С. 56.
6. Кольцов Н.К. Организация клетки. М.-Л.: Биомедгиз, 1936. 652 с.
7. Корзухин М.Д., Жаботинский А.М. Математическое моделирование химических и экологических автоколебательных систем // Колебательные процессы в биологических и химических системах / Под ред. Г.М.Франк. М., 1967. С. 231.
8. Graven S. N., Estrada S., Lardy H.A. // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 1965. Vol. 53. 1076.
9. Коваленко А.С., Тихонова Л.П. Сложные колебательные режимы и их эволюция в реакции Белоусова–Жаботинского // Ж. физ. химии. 1989. Т. 63, № 1. С. 71.
10. Коваленко А.С., Тихонова Л.П., Яцимирский К.Б. Влияние молекулярного кислорода на концентрационные автоколебания и автоволны в реакциях Белоусова–Жаботинского // Теор. и экспер. химия. 1988. Т. 24, № 6. С. 661.
11. Furrow Stanley D.A. Modified recipe and variations for the Briggs–Rauscher oscillating reaction // J. Chem. Education. 2012. November, 89 Issue. P. 1421.
12. Muntean N., Baldea I., Szabo G. et all. Antioxidant capacity determination by the Briggs–Rauscher oscillating reaction in a flow system// An application of functional dynamics in analytical chemistry. Studia Universitatis Babes–Bolyai Chemia. 2010. Vol. 55, Iss. 1. P. 121.
13. Ryan Basch Sean, Castorani Matt Seiders. An investigation of the Briggs–Rauscher reaction // Milestone, 5 Math, November 21, 2003, P. 512.
14. Киселев М.А., Грызунов Ю.А., Добрецов Г.Е., Комарова М.Н. Размер молекулы сывороточного альбумина человека в растворе // Биофизика. 2001. Т. 46, вып. 1. С. 423.
15. Гольдштейн Б.Н., Аксиров А.М., Закржевская Д.Т. Простая кинетическая модель колебательной активности динеина // Молекулярная биология. 2008. Том 42, №1. С.138.
16. Рытик А.П., Усанов Д.А. Влияние терагерцового электромагнитного излучения на частоте поглощения молекулярного кислорода на автоколебательную реакцию Бриггса–Раушера // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2012. Т. 20, № 5. С. 44.
17. Плэмбек Д. Электрохимические методы анализа/ Пер. с англ. М., 1985. С. 450.
18. Melikhov D.P., Vanag V.K. Study of possible macromixing effects in photoinduced phase transitions in the Briggs–Rauscher reaction under batch conditions// Russian Journal of Physical Chemistry. 1995. № 11. P. 2064.

Саратовский государственный  
университет

Поступила в редакцию 20.03.2013  
После доработки 26.06.2013



## THE ROLE OF OXYGEN IN BRIGGS–RAUSCHER AUTOOSCILLATING REACTION

*D. A. Usanov, A. P. Rytik, V. G. Rebrov, A. V. Bondarenko*

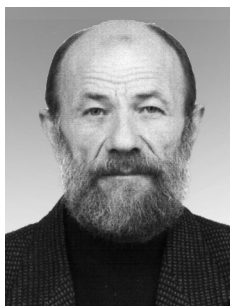
It is description of the way in which chemical environment of Briggs–Rauscher autooscillating reaction affects characteristics of oscillations. It has been ascertained that variations of the iodide complexes concentrations perhaps occurs due to increases of oxygen concentration in media and intermediate's concentration fluctuation. Influence was investigated one of the basic natural oxidizing agent oxygen and its radical forms on autocoperative mechanisms of Briggs–Rauscher reaction. Time history electrode potential was shown at saturation of environment with artificial aeration with oxygen in the reaction medium, the electro-magnetic radiation at frequencies of the absorption spectrum of oxygen environment, and the combined action of radiation and aeration.

*Keywords:* Autooscillations, Briggs–Rauscher reaction.



*Рытик Андрей Петрович* – родился в Саратове (1980). Защитил диссертацию на соискание степени кандидата физико-математических наук (2006). Доцент кафедры медицинской физики (2010). Область научных интересов – биомедицинская физика, физика взаимодействия терагерцового излучения с физическими средами. Опубликовал более 70 статей в отечественных и зарубежных журналах.

410012 Саратов, ул. Астраханская, 83  
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского  
E-mail: ra4csz@yandex.ru



*Ребров Виктор Георгиевич* – родился в Саратове (1946), окончил Саратовский государственный университет (1971). После окончания СГУ проходил аспирантуру в МГУ, защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата биологических наук (1989). В настоящее время работает на кафедре физики твердого тела СГУ. По совместительству является старшим научным сотрудником НИИМФ. Научные интересы – физические основы функционирования живой клетки. Опубликовал около 50 научных работ по вышеуказанной тематике.

410012 Саратов, ул. Астраханская, 83  
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского  
E-mail: rebrovvg@ya.ru



*Бондаренко Анна Васильевна* – родилась в 1993 году в Котово (Волгоградская обл.), является студенткой второго курса факультета нано- и биомедицинских технологий Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского. Область научных интересов – биомедицинская физика, физика взаимодействия терагерцового излучения с физическими средами.

410012 Саратов, ул. Астраханская, 83  
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского  
E-mail: neznakomka317@yandex.ru