

Oscilláló kémiai reakciók: Múlt, jelen, jövő

ORBÁN Miklós

ELTE TTK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/a. 1117 Budapest,

MTA székhelyi előadás. Elhangzott 2004. december 14-én

Bevezetés

Az oszcilláló vagy (más néven) periodikus jelenségeket a fizikában, a biológiában és az asztrológiában már régóta ismerik és régóta tanulmányozzák. Gondolhatunk például a mechanikai inga mozgására, az elektromos rezgőkörben fellépő áram és feszültség oszcillációkra, mint *fizikai* példákra, az élő szervezetekben előforduló biológiai ritmusokra, az állatfajok populációs dinamikájára, mint *biológiai* példákra, vagy a bolygók periodikus mozgására, a Saturnust körülvevő koncentrikus kóralakzatokra, mint *kozmológiai* példákra.

A kémiai változásokból eredő, azt kísérő periodikus jelenségek *rendszeres* kutatása azonban csak rövid, alig 4 évtizedes múlttal rendelkezik. A kémia lemaradása a többi tudományággal szemben meglepő, hiszen – ha szórványosan is – kémiai periodicitásra utaló megfigyelésekről jóval korábbi feljegyzések is beszámolnak. Robert Boyle már a XVII. század végén leírta, hogy foszfor oxidációjakor periodikusan felvillanó lumineszcencia észlelhető.¹ Fechner 1828-ban potenciál oszcillációt mutatott ki elektrokémiai rendszerben.² A századforduló körül több kutató periodikus H₂ fejlődést tapasztalt fémek savban való oldásakor.³ Morgan 1916-ban a szénmonoxid ritmikus keletkezését figyelte meg hangyasav bomlási reakciójában.⁴ Bray 1921-ben a H₂O₂ jodát-katalizált bomlásakor az oxigén pulzusokban történő fejlődése mellett a jód koncentrációjának periodikus változásait is kimutatta.⁵ Belousov 1951-ben a citromsav bromátos oxidációjában a reakcióelegy színének oszcillációját tapasztalta.⁶ Mindezek a korai megfigyelések azonban az 1960-as évek közepéig észrevétlenek maradtak.

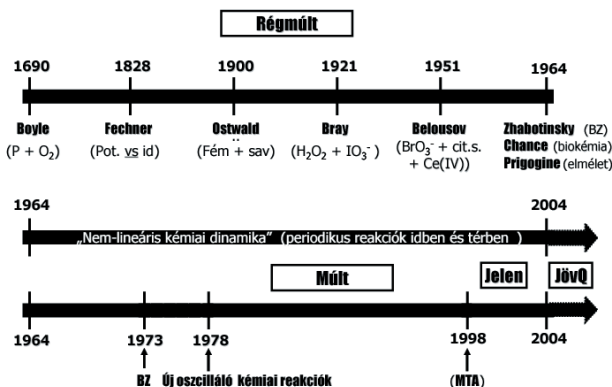
Az 1964-es év mérföldkő a homogén közegű oszcilláló kémiai reakciók kutatásában. Az érdeklődés az oszcilláló kémiai reakciók iránt ugrásszerűen megnőtt, amikor Zhabotinsky továbbfejlesztette Belousov kísérleteit és megadta a Belousov reakció vázmechanizmusát,⁷ Chance felfedezte az első biokémiai oszcillátort (a glikolízis oszcillációs lefolyását),⁸ továbbá Prigogine által kifejlesztett irreverzibilis termodinamika⁹ alapján lehetővé vált a periodikus kémiai folyamatok elméleti értelmezése.

1964-től számítjuk azt az időszakot, amelyben az oszcillációs jelenségek kutatása – *nemlineáris kémiai dinamika* néven – önálló és rohamosan fejlődő diszciplínává vált, köszönhetően elsősorban a kísérleti technikák fejlődésének (CSTR, CFUR,...), számítógépek alkalmazásának (szimulációk), továbbá más tudományágakhoz való kapcsolódás (interdiszciplinaritás) felismerésének.

A kémiai oszcillációs jelenségek kutatásába 1973-ban kapcsolódtam be. Az alapfogalmakat a BZ rendszer tanulmányozásával sajátítottam el. 1978-tól kezdődően foglalkozom új oszcilláló kémiai reakciók előállításával, az új rendszerek dinamikai viselkedésének feltérképezésével,

és a periodikus jelenségek kémiai hátterének feltárásával.

Előadásomban bemutatom és rendszerbe foglalom a ma ismert oldatfázisú oszcilláló kémiai reakciókat és megnevezem azokat, amelyeket laboratóriumunk állított elő 1978 és 2004 között. Ezt az időszakot 3 részre osztom: *múlt* – *jelen* – *jövő* időszakokra. A „*múlt*”-ban elért eredményeinkről az 1998-es székfoglalóban már beszámoltam. Ezekből most csupán annyit ismételtek, amennyi szükséges a „*jelen*” eredményeinek beillesztésére a korábbi ismeretek közé. A „*jelen*” eredményeiről részletesebben szólok. Eredménynek tekintem azt is, ha a saját előállítású rendszereinket más laboratóriumokban tanulmányozzák, akár tudományos, akár alkalmazási céllal. A „Zárszóban” a nemlineáris kémiai dinamika *jövőbeni* fejlődési irányait próbálom megjósolni. A kémiai oszcilláció kutatásának kezdeteit és a jelen székfoglalóban összefoglalt munkához kapcsolódó időszakokat az 1. ábrán mutatom be.



1. Ábra. A kémiai oszcilláció kutatásának időszakai

Kémiai oszcillációs jelenségek

Az oszcilláló kémiai reakciók bemutatása és rendszerezése előtt néhány mondatban összefoglalom a *kémiai eredetű periodikus jelenségeket*.

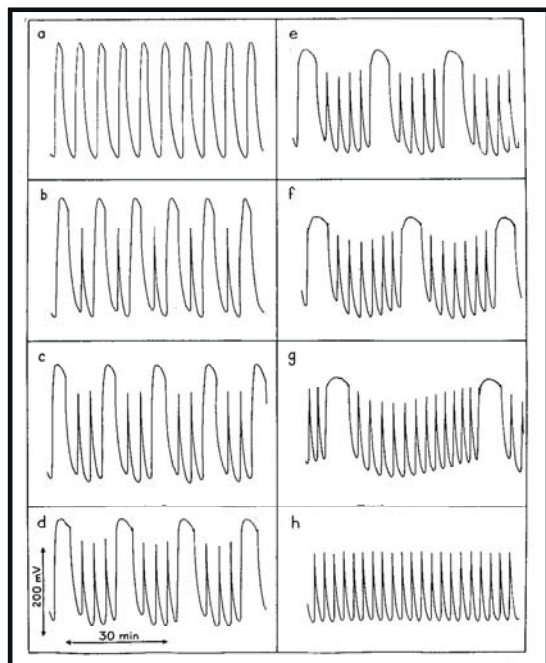
Kémiai oszcillációról akkor beszélünk, amikor egy kémiai rendszerben a résztvevő speciesek koncentrációja nem monoton, hanem periodikusan változik.

Koncentráció oszcilláció jelentkezhethet az *időskálán*, ekkor beszélünk *oszcilláló kémiai reakcióról*. Az oszcillációk színes köztitermék képződése esetén vizuálisan is követhetők, de legtöbbször csak műszerrel regisztrálhatók, az oszcilláló komponens valamely – a koncentrációjával arányos – jelének (pl. a fényabszorpciónak, az elektródpotenciálnak, stb.) mérése útján. A fizikai-kémiai

értelemben vett *zárt* rendszerben az idő függvényében mért oszcillációs jelek csillapított amplitúdóval követik egymást, majd megszűnnek, amikor a rendszer közelíti, vagy eléri a termodinamikai egyensúlyt. Az oszcillációk azonban csillapítatlan amplitúdóval tetszőleges ideig fenntarthatók *nyitott* rendszerben, pl. áramlásos kevert tankreaktorban (CSTR), amelyben a folyamatos reagensbetáplálás biztosítja

az egyensúlytól távoli állapotot. Az oszcillációs jelek legtöbbször egyszerű szerkezetűek. Lehetnek azonban különböző alakú összetett, de *szabályos* formájúak és néha nagyon *szabálytalanok*, *aperiodikusok*. Ez utóbbi változatot hívjuk *kémiai káosznak*. A periodikus egyszerű és összetett, valamint az aperiodikus redoxipotenciál vs idő görbék láthatók a 2. ábrán.

Periodikus oszcillációk



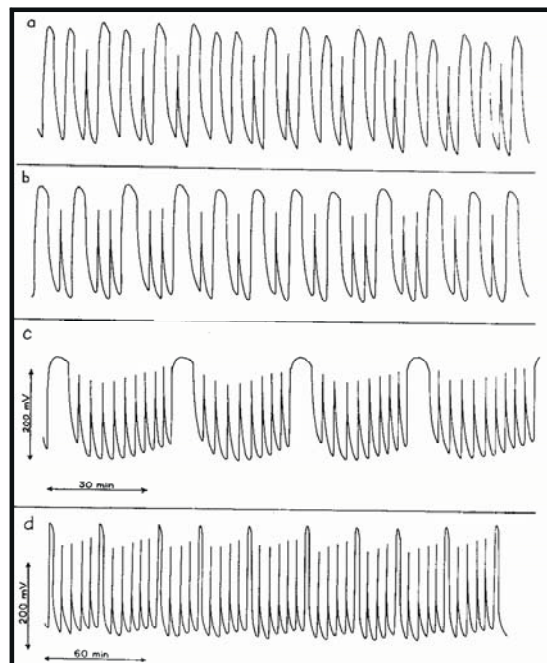
2. Ábra. Időbeni kémiai oszcillációk: periodikus egyszerű (a, h), periodikus komplex (b-c, f, g) és aperiodikus (a-d) oszcillációk a $\text{ClO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ áramlásos rendszerben

Koncentráció oszcillációk nemcsak *időben*, hanem a *térkoordináták* mentén is kialakulhatnak. Konvekció mentes vékony oldatrétegben, gélben vagy membránon, az oszcillációs kinetika és diffúzió következtében, kémiai mintázatok képződhetnek. Ezek 2 változatban, *dinamikus* vagy *stacionárius* formában jelenhetnek meg. A dinamikus szerkezetek mozgó kémiai hullámok, amelyek időben növekvő sugarú *koncentrikus körök*, vagy ezek megzavarásával létrejövő, jobbra vagy balra forgó, egy-vagy több-karú *spirálok* (3. ábra).

Összetett dinamikus térbeni szerkezetek is léteznek. Egy kísérletileg előállított összetett dinamikus szerkezetet mutat a 4. ábra. Szimuláció alapján jószolt még összetettebb struktúrákat láthatunk az 5. ábrán, ezek időben is és térben is periodikusak. Kísérleti keresésük folyamatban van. *Stacionárius térbeni struktúrák*, azaz állóhullámok is létrejöhetnek. Ilyen szerkezetet képvisel a *Turing struktúra*, amely szabályosan elhelyezkedő pontok vagy labirintus formájú sávok térben kialakuló mintázata (6. ábra).

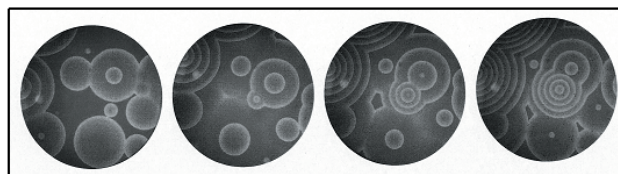
A bemutatott jelenségekben az a különlegesség, hogy a kémiai reakciók és fizikai folyamatok kombinációja olyan végállapotot eredményez, amelyben a rendezettség nagyobb mértékű, mint volt a kiindulási állapotban. A homogén

Aperiodikus oszcillációk

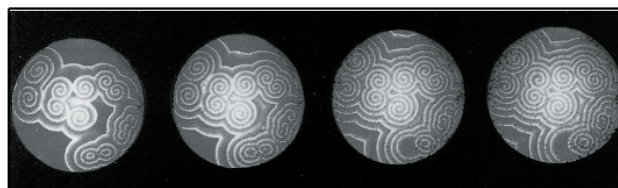


rendszer spontán önszerveződése időben vagy térben periodikus szerkezetté látszólag ellentmondásban van a Boltzman-féle általános érvényű rendezetlenségi elvvel. Az ellentmondást az irreverzibilis termodinamika oldja fel.

Dinamikus (mozgó) struktúrák :

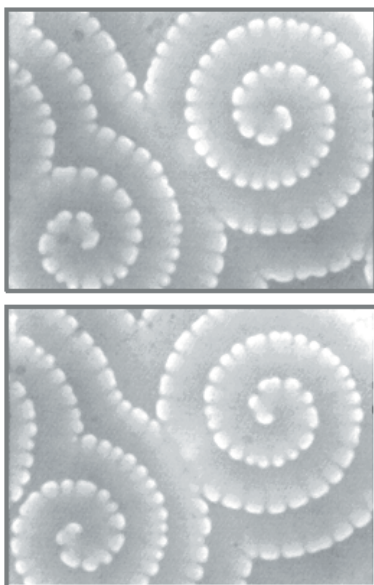


koncentrikus körök

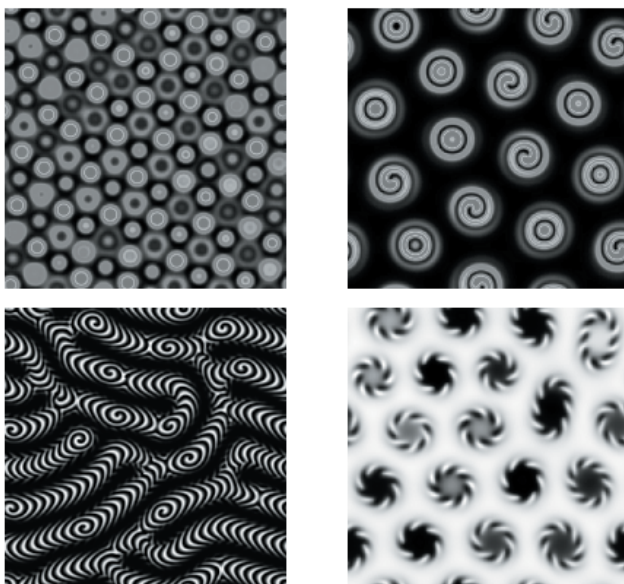


spirálok

3. Ábra. Térbeni kémiai oszcilláció: egyszerű dinamikus mintázatok (mozgó koncentrikus körök és spirálok)

ÖSSZETETT dinamikus struktúrák :**kísérletileg előállított**

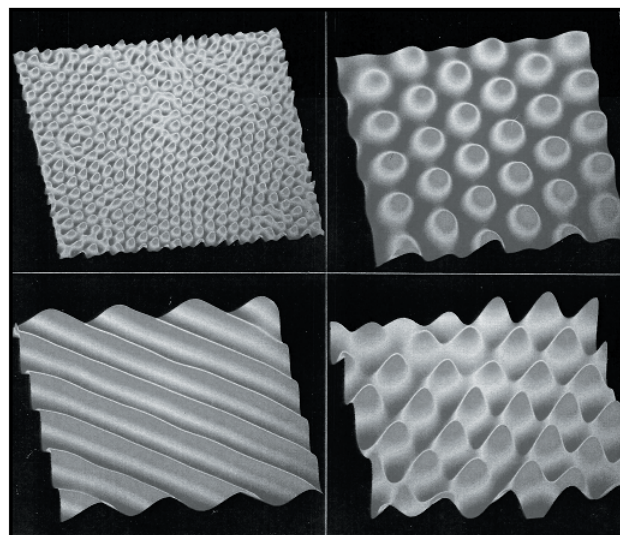
4. Ábra. Összetett (időben és térben periodikus) kísérletileg előállított struktúra

ÖSSZETETT dinamikus struktúrák :**szimuláció alapján jósolt**

5. Ábra. Összetett (időben és térben periodikus) szimuláció alapján jósolt struktúrák

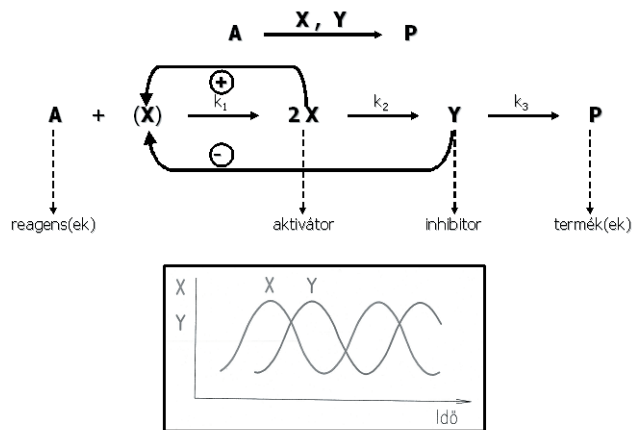
Aktivátor – inhibitor mechanizmus

Az időben és térben periodikus kémiai jelenségek kialakulása az „aktivátor-inhibitor” mechanizmus alapján értelmezhető. Egy ilyen mechanizmus szerint lejátszódó $A \rightarrow P$ bruttó reakcióban aktivátor (X) és inhibitor (Y) tulajdonságú köztitermékek keletkeznek, fáziskéséssel. X

Stacionárius (álló) struktúrák :**Turing struktúra**

6. Ábra. Térbeni kémiai oszcilláció: stacionárius (Turing) struktúrák

keletkezése lassan indul, majd – lévén autokatalitikus species – keletkezése felgyorsul. A később megjelenő Y fogyasztja X-et, leállítja az $A + X$ reakciót, majd terméké alakulva eltűnik a rendszerből. Ezzel zárul az $A \rightarrow P$ ciklus. Ha az A-nak van utánpótlása, a ciklus újra és újra indulhat, ami X és Y koncentrációjának az időben történő oszcillációját idézi elő. Az aktivátor – inhibitor mechanizmus működése a 7. ábrán követhető.



7. Ábra. Aktivátor – inhibitor mechanizmus

Az „aktivátor – inhibitor” mechanizmus érvényesülése a periodikus jelenségek kialakulásának *szükséges, de nem elégséges* feltétele. *Időbeni oszcillációhoz* parametrikus feltételek teljesülése is kell, a rendszer csak bizonyos k érték-intervallumban mutat oszcillációt. *Káosz* kialakulásához –legalábbis modelreakciókban – minimálisan 3 köztitermék vagy megfordítható reakciólépések feltételezése szükséges. *Mozgó kémiai hullámok* létrejöttének további feltétele az, hogy az aktivátor és inhibitor molekula diffúzió állandója közel azonos legyen ($D_{akt} \approx D_{inh}$). *Turing struktúra* csak akkor jöhet létre, ha az inhibitor diffúzió állandója nagyságrenddel nagyobb az aktivátorénál ($D_{inh} \gg D_{akt}$).

A feltételek modelszámításokban, szimulációkban könnyen, a valóságban, kísérletekben lényegesen nehezebben teljesíthetők. Ez az oka annak, hogy a jelenségeket jól tudjuk modellezni, de kevés a laboratóriumi példa. *Oscilláló kémiai reakció* viszonylag sok van. *Mozgó kémiai hullámok* sokkal kevesebb rendszerben sikerült létrehozni. Oldatfázisban *kémiai káoszt* csak 3 kísérleti rendszerben észleltek. *Turing struktúra* eddig csak 1 rendszerrel, a CIMA rendszerrel volt kísérletileg megvalósítható.

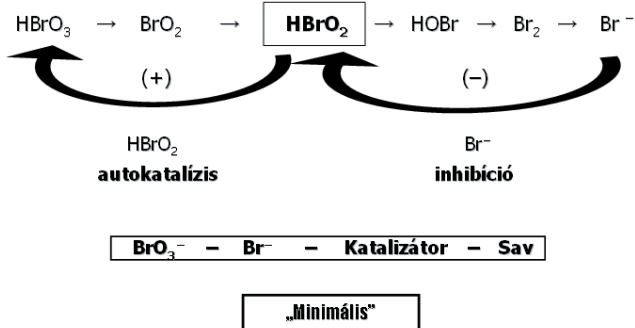
Kémiai oszcillátorok csoportosítása: korábbi és újabb példák

A nemlineáris kémiai dinamika összes (eddig ismertett) jelensége közül a legalapvetőbb viselkedési forma az időbeni koncentráció oszcilláció vagy oszcilláló kémiai reakció. Csak az a rendszer tud káoszt, mozgó vagy stacionárius kémiai hullámokat kialakítani, amelyek – valamilyen körülmények között – időben oszcillációra képesek.

Előadásom további részében bemutatom és rendszerbe foglalom a ma ismert oldatfázisú oszcilláló kémiai reakciókat. Azokat a reakciókat sorolom egy csoportba, amelyekben az oszcillációs ciklus kémiája hasonló. Ilyen alapon 8 csoport vagy oszcillátor család különböztethető meg, nevezetesen: bromát: (BrO_3^-), klorit: (ClO_2^-), oxigén: (O_2), hidrogénperoxid: (H_2O_2), mangán (KMnO_4 , Mn(IV) , MnSO_4), H^+ -ion (pH), bromit: (BrO_2^-) és Cu(II) -katalizált oszcillátorok.

Bromát oszcillátorok

Felfedezésük Belousov (1951) nevéhez fűződik, aki a BrO_3^- és citromsav között lejátszódó reakcióban az alkalmazott Ce(IV) katalizátor színének oszcillációját, azaz a Ce(III) és Ce(IV) koncentráció periodikus változását észlelte. Az oszcillátor összetételét Zhabotinsky módosította, citromsav helyett malonsavat alkalmazott, a Ce(IV) -et ferroinnal vagy Mn(II) -vel helyettesítette. A katalizált BrO_3^- – *Malonsav* rendszer a híres Belousov-Zhabotinsky (BZ) reakció.



8. Ábra. A HBrO_3 redukciós lépései és a „minimális bromát oszcillátor”

A bromát csoport általános összetétele: *Bromát – Szubsztrát – Katalizátor – Sav*. A csoportban a BrO_3^- a közös komponens, amit a szubsztrát redukál. Redukciója Br^- -ig 5 lépésben történik (8. ábra). A redukciós folyamatban (+) és (-) visszacsatolós lépések is szerepelnek, tehát az oszcillációs kinetika hordozója a BrO_3^- redukciója. A BrO_3^- reagál Br^- ionnal is, ezért BrO_3^- és a Br^- között lejátszódó reakció – áramlásos reaktorban és katalizátor jelenlétében

– oszcilláló reakció. Az oszcillációt a $\text{BrO}_3^- - \text{Br}^- - \text{Katalizátor}$ rendszerben kísérletileg 1982-ben találtuk meg. Ez a legegyszerűbb összetételű BrO_3^- oszcillátor, az összes BrO_3^- oszcillátor magja, ezért a rendszert „minimális bromát oszcillátornak” neveztük el.¹⁰

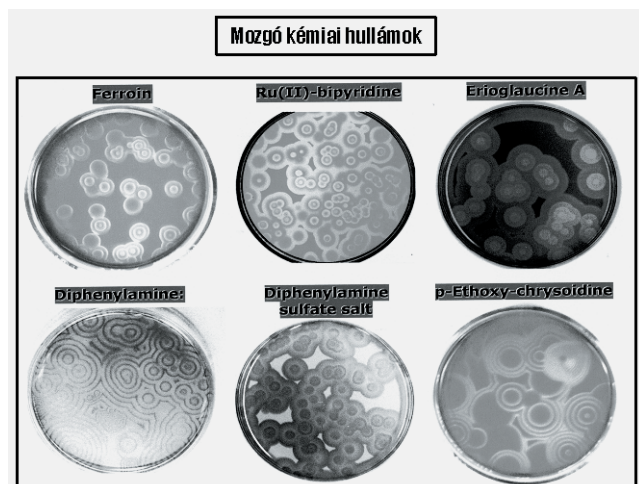
A 9. ábrán a különböző variánsokat mutatom be. A *katalizátor* és a *szubsztrát* variálható. Az alkalmazható szubsztrátok száma kb. 80-90. Ezek között sok szerves és még több szerves vegyület található. A szerves szubsztrátú BrO_3^- oszcillátorok (egy kivétellel) csak nyílt rendszerben, a szerves szubsztrátumúak zárt rendszerben is oszcillálnak. A variánsok 70 %-a csak katalizátorral (BZ rendszerek), kb. 30 %-a katalizátor nélkül is (UBO rendszerek) működik. (Az ábrán bekereteztük a saját előállítású rendszereket, amelyek a variánsok kb. felét teszi ki).

Katalizátorral	Katalizátor nélkül
SZERVETLEN : Br^- („minimális”) SO_3^{2-} ; N_2H_4 ; AsO_3^{3-} ; Sn^{2+}	SZERVETLEN : I^-
SZERVES : (BZ típus) alifás karbonsavak szacharidok aminosavak; ... (kb. 40-50 szubsztrát)	SZERVES : (UBO típus) fenolok aromás aminok (kb. 30 szubsztrát)

9. Ábra. A bromát oszcillátorok szubsztrátjai

Gondolom – sokukban felmerülő kérdés, hogy mire jó ez a sok variáns? Miért keresünk újakat, amikor már van elég belőlük? A válasz a következő: Mindegyik variáns többé-kevésbé különböző, bármelyik lehet valamilyen szempontból érdekes. Az oszcillációs ciklus kémiáját alapvetően a BrO_3^- ion szabja meg, de a dinamikai viselkedés gazdagsága elsősorban a szubsztráttól függ. Példaként hasonlítsuk össze a $\text{BrO}_3^- - \text{Ce(IV)} - \text{Br}^-$ („minimális”) és a $\text{BrO}_3^- - \text{Ce(IV)} - \text{Malonsav}$ (BZ) variánsokat: A $\text{BrO}_3^- - \text{Ce(IV)} - \text{Br}^-$ oszcillátor kémiai mechanizmusa egyszerű, 7 elemi lépésben megadható. Ozcillációra csak egy szűk paraméter tartományban és csak áramlásos reaktorban képes. A malonsavas változat, a BZ reakció, mechanizmusa igen bonyolult, 100 elemi lépés felírása is kevés a pontos kémiai jellemzéshez. Dinamikai viselkedése rendkívül sokszínű: oszcillál zárt rendszerben is, mutatja a káosz jelenséget, álló és mozgó struktúrák létrehozására egyaránt alkalmas, stb. a BZ rendszer sokoldalúsága miatt elnyerte az oszcilláló kémiai rendszerek „állatorvosi lova” címet.

A BZ rendszernek, sokoldalúsága ellenére hibája is van: a reakció végterméke CO_2 gáz, ami zavarja a kémiai mintázatok kifejlődését, ezáltal azok időbeni tanulmányozását. Kerestük és az utóbbi években meg is találtuk a mintázatképződés tanulmányozására a BZ-nél alkalmasabb variánsokat. A zárt rendszerben is működő $\text{BrO}_3^- - \text{Ciklohexándion} - \text{Indikátor}$ és a $\text{BrO}_3^- - \text{H}_2\text{PO}_2^- - \text{Aceton} - \text{Mn(II)/Ru(II)}$ összetételű oszcillátorainkban buborékmentes, több órán át is fennmaradó kémiai hullámok állíthatók elő.¹¹ A 10. ábrán láthatók a CHD szubsztrátos BrO_3^- oszcillátorban a különböző indikátorok illetve katalizátorok jelenlétében kialakuló kémiai hullámok.

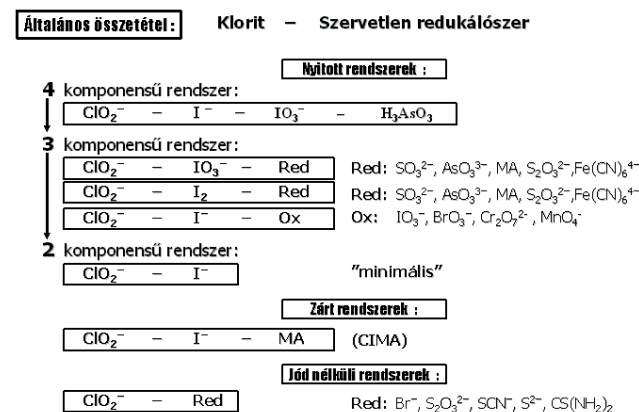


10. Ábra. A $BrO_3^- - CHD - Indikátor$ rendszerben kialakuló (a valóságban vörös, sárga, zöld, kék, narancs és lila színű) mozgó kémiai hullámok

A $BrO_3^- - CHD - Indikátor$ rendszer mechanizmusát is meghatároztuk. Tisztáztuk a CHD oxidációs lépéseit, a BrO_3^- redukciókinetikáját, az aktivációs, az inhibíciós és a regenerálódási folyamatokat, elvégeztük a periodikus viselkedés számítógépes szimulációját.¹² A rendszerünket jelenleg az amerikai Floridai Egyetemen (University of Florida)¹³ és a kanadai Windsor Egyetemen (University of Windsor)¹⁴ tanulmányozzák és több, más rendszerekben még nem tapasztalt hullámdinamikai jelenséget (anomális diszperzió, hullámtorlódás, hullám-újjaszületés...stb.) mutattak ki. Az angliai Cambridge-ben (University of Cambridge)¹⁵ NMR technikával vizsgálják a rendszerben észlelt mintázatokat.

Klorit oszcillátorok

Klorit oszcillátorok családja 27 variánsból áll. Általános összetételük: *Klorit - Szervetlen redukálószer*. Összefoglalásuk a 11. ábrán látható. A csoport első képviselőjét 1981-ben, az akkori munkatársam, Patrick De Kepper találta meg két olyan autokatalitikus reakció összekapcsolásával, amelyeknek közös az aktivátora (I_2). Az én feladatomból volt a bonyolult reakcióban rejlő oszcillációs mag megkeresése.



11. Ábra. Klorit oszcillátorok

Először a 4 komponensű rendszert 3, majd 2 komponensűre sikerült redukálni, így jutottunk el a $ClO_2^- - I^-$ összetételű

„minimális” verzióhoz. A komponensek csökkentése sok új variáns előállítását eredményezte. A $ClO_2^- - I^-$ reakció, malonsav hozzáadásakor zárt rendszerben is oszcillál. Jódot nem tartalmazó klorit oszcillátorok 5 változatát is előállítottuk.

A csoport legjelentősebb tagjai a $ClO_2^- - I^-$, a $ClO_2^- - I^- - Malonsav$ (CIMA) és a $ClO_2^- - S_2O_3^{2-}$ reakciók. A $ClO_2^- - I^-$ oszcillátor arról nevezetes, hogy az összes ma ismert oldatfázisú oszcillátor közül ennek a rendszernek legkidolgozottabb a mechanizmusa. A $ClO_2^- - I^-$ reakcióban rejlő oszcillációs kinetika forrása a I_2 autokatalitikus keletkezése és a I^- ion inhibíciója. A CIMA rövidítéssel ismertté vált rendszert ma sok laboratóriumban, elsősorban Bordeauxban (Franciaország), Austinban (USA), Walthamban (USA) és Santiago de Compostella-ban (Spanyolország) – használják a Turing által elméletileg már 1952-ben megjósolt, de kísérletileg csak 1990-ben előállított Turing szerkezetek tanulmányozására. A $ClO_2^- - S_2O_3^{2-}$ oszcillátor két okból is említést érdemel: (a) ez a reakció a „bolond óra”, óra, mert óra reakció, de bolond, mert minden alkalommal más időben indul el, néha egy perc, néha egy óra múlva, (b) ebben találtuk meg az oldatfázisban kísérletileg előállított kémiai káosz második példáját.

Oxigén oszcillátorok

Az O_2 oszcillátorokban az oxidálószer a vízben oldott oxigén. Összetételüket a 12. ábrán mutatom be. Ebből a csoportból laboratóriumunk nem állított elő képviselőt.

Általános összetétel:			
O_2	+	Szubsztrát	Katalizátor
1. O_2	+	$S^{2-} + SO_3^{2-}$	Metilénkék pH > 12
2. O_2	+	C_6H_5CHO	Co(II) + Br ⁻ T = 80-90 °C ; jégecet
3. O_2	+	Cylohexanon	Co(II) T = 80-90 °C
4. O_2/CO	+	$HC \equiv CH$	Pd(II) + Br ⁻ n-butanol - DMSO
5. O_2/CO	+	$PhC \equiv CH$	Pd(II) + I ⁻ T = 40 °C ; metanol

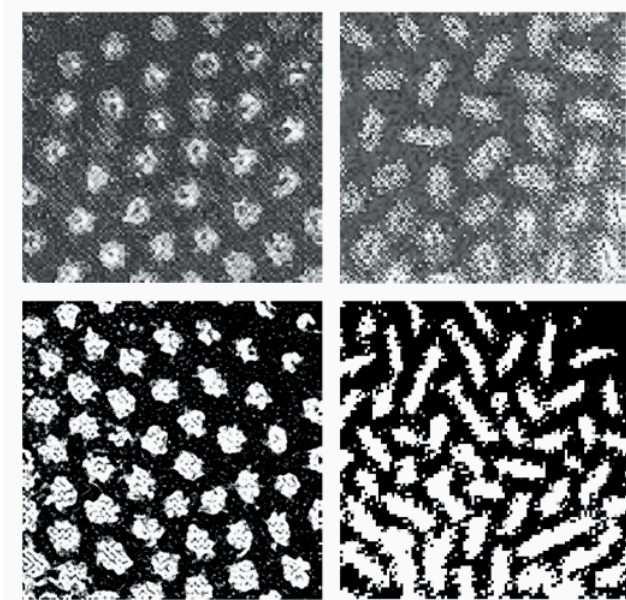
1. Burger, Field; (1978), 1984
 2. / 3. Jensen Roelofs 1983
 4. / 5. Temkin (1985), JPC, 101 (1997) 9825
 (oxidative carboxylation with $Q : CO [1 : 1]$)

12. Ábra. Oxigén oszcillátorok

Szoros kötődésünk van azonban a 12. ábra 1. pontjában említett $O_2 - S^{2-} - SO_3^{2-} - Metilénkék$ összetételű u.n. „metilénkék-oszcillátorhoz”, amely kapcsán éles tudományos vitába keveredtünk egy jónevű német kutatócsoporttal (vezetője Arnold F. Münster). A német laboratórium – több publikációban és konferencia előadásban – bejelentette, hogy a metilénkék-oszcillátorral, speciális körülmények között, látványos színű és változatos mintázatú Turing struktúrákat állítottak elő.¹⁶ A bejelentés azért váltott ki nagy visszhangot, mert ez a kísérlet eredményezte (volna) a laboratóriumban előállított Turing struktúra második példáját. Mint már említettem, eddig ez csak egy rendszerben, a CIMA rendszerben sikerült. A metilénkék-oszcillátorral előállított Turing struktúra vizsgálatára több kutatócsoport, a miénk is, azonnal ráállt. Az eredeti közleményben leírt receptet követve a szerkezeteket mi is észleltük. De egyben azt is kimutattuk, hogy a pontokból vagy csíkokból, sávokból álló képződmények csak *formailag* hasonlítanak a Turing struktúrához, de eredetüket tekintve, ehhez nincs semmi közük. A problémára részletesebben kitérek:

A Münster-féle kísérletben a metilénkék-oszcillátor komponenseit egy poliakrilamid (PAA) gélrétegbe ágyazták, a géltre a metilénkék vizes oldatát rétegezték. Az O_2 a levegőből ezen az oldaton át került a rendszerbe. A „Turing szerkezet” – a gélrétegben – 15-20 perc után jelent meg és fejlődött ki először kék pontok, majd csíkok formájában és maradt fenn 1-2 óráig. (13. ábra felső része).

Kísérleteinkben észrevettük, hogy ugyanolyan kinézésű, de fehérszínű pontok illetve csíkok jelennek meg a világosszürke gélben, ha a metilénkéket, az oszcillációs ciklus hordozóját, teljesen kihagyjuk a rendszerből (13. ábra alsó része). Az O_2 és S^{2-} között lejátszódó reakció nem oszcilláló rendszer, tehát a szerkezet nem lehet az aktivátor-inhibitor mechanizmus alapján kialakuló reakció-diffúzió-s szerkezet, nem lehet Turing struktúra. Bebizonyítottuk, hogy az észlelt mintázat a szulfidot tartalmazó gélréteg készítésekor alakul ki. A gélesedés alatt felszabaduló jelentős exoterm hő miatt a még folyékony rétegben konvekciós áramok keletkeznek. Az áramok mentén a polimerizációt inhibáló O_2 -nel való érintkezés következtében konvekciós mintázat képződik, amely a gél megszilárdulásakor rögzítődik. Ez a szerkezet láthatatlan. Láthatóvá akkor válik, amikor vízzel (vagy metilénkék oldattal) érintkezik. A S^{2-} -tartalmú gél, ellentétben a tiszta PAA-dal, jelentős mértékben és egyenetlenül duzzad, ami a gélben levő szerkezetet előhívja.

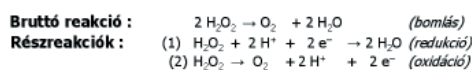


13. Ábra. A „metilénkék – oszcillátorral” előállított „Turing-szerű” struktúrák

Érveinket az „új Turing struktúra” létezése ellen a *Chemical Physics Letters*¹⁷ és a *Journal of Physical Chemistry*¹⁸ folyóiratokban közzeltük. A kérdés véglegesen az 1999-es Gordon Konferencián a témáról tartott előadásunk után, az azt követő vitában dőlt el. Az eredmény: a Turing szerkezetnek kikiáltott mintázat visszaminősült egy közönséges hidrodinamikai jelenségen alapuló Bénard-féle szerkezetté, olyan fizikai szerkezetté, amely hőmérséklet-gradiens hatására tiszta folyadékok vékony rétegében is könnyen előállítható.

Hidrogénperoxid oszcillátorok

A H_2O_2 oszcillátorok működése a H_2O_2 bomlási reakcióján alapul, amely speciális katalizátor jelenlétében periodikus lefolyású. Öt oszcillátort ismerünk ebből a csoportból. A bruttó folyamatot és a részreakciókat, valamint az oszcillátorok összetételét a 14. ábrán tüntettem fel. Az 1. sorszámú rendszer, a H_2O_2 -nak jód-katalizálta bomlása, a híres Bray reakció 1921-ből. A 2. sorszámú az 1. rendszer változata, a Briggs-Rauscher reakció.



Oscilláló reakció (bomlás) speciális katalizátorok (és szubsztrátok) jelenlétében

1.	IO_3^- / I_2	pH = 1 - 2	(Bray 1921)
2.	$IO_3^- / MA + Mn(II)$	pH = 1 - 2	(Briggs-Rauscher 1973)
3.	$SCN^- + Cu(II)$	pH = 10 - 12	(Orbán JACS, 109, 6893, (1986)
4.	$Fe(CN)_6^{4-}$	pH = 5 - 7	(Rábai 1991)
5.	$Cr_2O_7^{2-}$	pH = 3 - 3.5	(Beck, ... 1991)

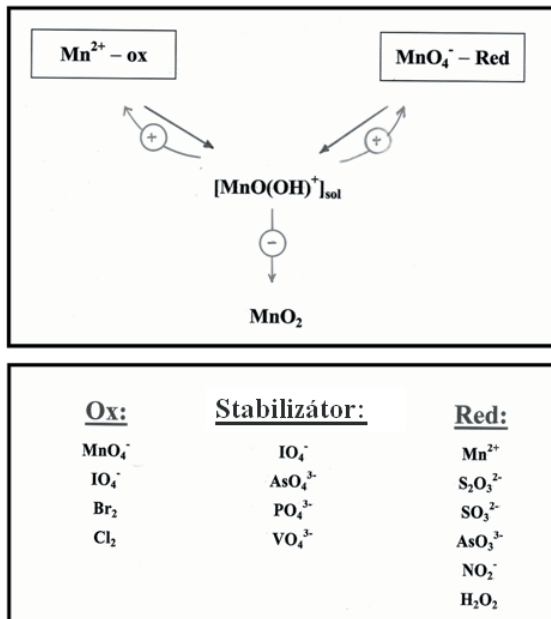
14. Ábra. H_2O_2 oszcillátorok

A 14. ábrán 3. sorszám alatt említett saját előállítású H_2O_2 – SCN^- – $Cu(II)$ oszcillátor zárt rendszerben is hosszú ideig működő szín és potenciál oszcillációkra képes. Egyszerű kivitelezhetősége és jó reprodukálhatósága miatt sok laboratóriumban használják. Spanyol (University of Cordoba)¹⁹ és olasz (Università di Bologna)²⁰ kutatók *analitikai célra* alkalmazzák. Mikromennyiségű szerves anyagok (pl. vanillin, paracetamol, aszkorbinsav,...) meghatározására kinetikus módszert dolgoztak ki, ami azon alapszik, hogy a $Cu(II)$ katalizátorral kölcsönhatásba lépő anyagok a koncentrációjuk arányában változtatják meg az oszcilláció paramétereit. Német kollégák (Würtzburg²¹ és Drezda²²) *oszcilláló lumineszcencia* jelenségét tanulmányozták a rendszerrel, amely luminol hozzáadásakor periodikus fényimpulzusokat bocsájt ki, vagy vékony oldatrétegben világító dinamikus szerkezetek kialakítására képes.

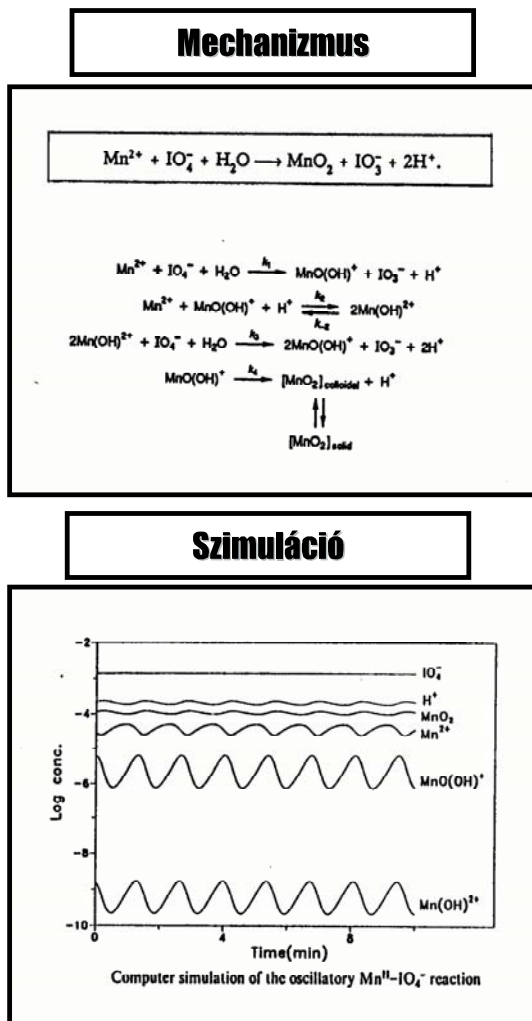
Mangán oszcillátorok

Mangán oszcillátorok működése az oldható $Mn(IV)$ köztitermék autokatalitikus keletkezésén alapszik, amely akár a $Mn(VII)$ redukciójával, akár a $Mn(II)$ oxidációjával megvalósítható. A (–) visszacsatolást az oldott $Mn(IV)$ -nek MnO_2 csapadék formájában történő szabályozott sebességű kiválása biztosítja. A szabályozás a $Mn(IV)$ speciestt stabilizáló XO_4^{n-} összetételű reagenssel történik. A 15. ábrán láthatók az alkalmazott oxidáló- és redukálószer, illetve stabilizátorok, ezek kombinációjából származnak a variánsok. Kb. 30 variáns ismert, amelyek legalább 90%-át laboratóriumunk állította elő. Közülük a legfontosabb és legrészletesebben tanulmányozott a $MnO_4^- - Mn^{2+}$ -Stabilizátor összetételű „minimális” rendszer és a $Mn^{2+} - IO_4^-$ reakció. Példaként bemutatom a $MnO_4^- - IO_4^-$ oszcillátor igen egyszerű mechanizmusát és a mechanizmussal végzett szimulációk eredményét, amely teljesen egyezik a kísérletileg tapasztalt viselkedéssel (16. ábra)

A Mn -oszcillátorok kutatása jelenleg is témánk. A



15. Ábra. Mangán oszcillátorok kiindulási komponensei: oxidálószer, redukálószer és stabilizátorok



16. Ábra. A $MnO_4^- - IO_4^-$ oszcillátor mechanizmusa és a mechanizmus alapján szimulált időbeni oszcillációk

közelmúltban egy olyan új, 3 tagú alcsoportot állítottunk elő, amely oszcillációs ciklusában és dinamikájában is különbözik a korábbiaktól.²³ Az új alcsoport kémiai összetétele: $KMnO_4$ vagy oldható MnO_2 , vagy $Mn_2(SO_4)_3 - H_2PO_4^-$. Az oszcillációk csak galvanikus elrendezésű cellában, Pt elektródon jelentkeznek, az oldatban nem kimutathatók. Az új rendszerek nemcsak nyitott, hanem zárt rendszerben is oszcillálnak (a 17. ábrán láthatók a $Mn(VII) / Mn(IV) / Mn(III) - H_2PO_4^- - Pt$ rendszerekben zárt, félig nyitott és nyitott kísérleti körülmények között regisztrált, 400 – 600 mV amplitúdójú potenciál oszcillációk). Az új csoport nyitott áramkörű elektrokémiai oszcilláló reakciók közé sorolható, ahol a $Mn(III)$ -nak a Pt felületén történő redukciója játszódik le oszcillációs kinetika szerint.

H^+ ion oszcillátorok (pH oszcillátorok)

A pH oszcillátorokban a sorozatos vagy párhuzamos kémiai reakciók által bekövetkező pH változások idézik elő azokat a (+) és (-) visszacsatolásokat, amelyek az oszcillációs ciklust kialakítják. A pH oszcillációja tehát nem következménye, hanem hajtóereje az oszcillációs kinetikának. A pH oszcillátorokban a pH akár 3–4 egységet is változhat egy oszcillációs ciklusban. A 18. ábrán példaként bemutatom a $IO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ rendszerben regisztrált pH oszcillációkat.

Egy pH oszcillátor 2 lényeges részreakciót tartalmaz: az egyik H^+ termelő autokatalitikus reakció, a másik H^+ fogyasztó folyamat. Oszcilláció a pH-ban akkor áll elő, ha a részreakciók időben elkülönülve játszódnak le. A két részreakció megvalósítható egy szubsztráttal, annak részleges, majd teljes oxidációjával, vagy két különböző szubsztráttal. Az egy-szubsztrátos változatok száma 6, ezekben a redukálószer kén és nitrogén vegyület, az oxidálószer H_2O_2 , IO_3^- vagy IO_4^- (19. ábra). A két-szubsztrátosok száma 11. Itt a H^+ -termelő folyamat a SO_3^{2-} oxidációja kénsavvá, a H^+ -fogyasztó lépés a másik szubsztráttal történő reakció (20. ábra). Mindkét típusú pH oszcillátor első képviselőit laboratóriumunk állította elő.

Jelenleg sok kutató foglalkozik pH oszcillátorok előállításával és alkalmazási lehetőségeivel. Néhány példát említek: (1) 2000-ben olyan szabadalmat nyújtottak be (Cambridge, MA, USA),²⁴ amely pH oszcillátorok használatát javasolja periodikus gyógyszeradagolás iniciátoraként. Az elképzelés szerint a gyógyszerből a hatóanyagot a pH oszcillátor a maximális vagy minimális pH-n szabadítaná fel, ami egy membránon átjutva a bőrön keresztül szívódna fel. (2) A $IO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ pH oszcillátorunkkal Austinban (University of Texas, USA)²⁵ többféle stacionárius és időfüggő periodikus és aperiodikus térbeni struktúrákat állítottak elő membránon, nyitott reaktorban. (3) A $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ pH oszcillátor különösen népszerű a mért nagy pH változások és széles oszcillációs tartománya miatt. Jelenleg 2 laboratóriumban használják:

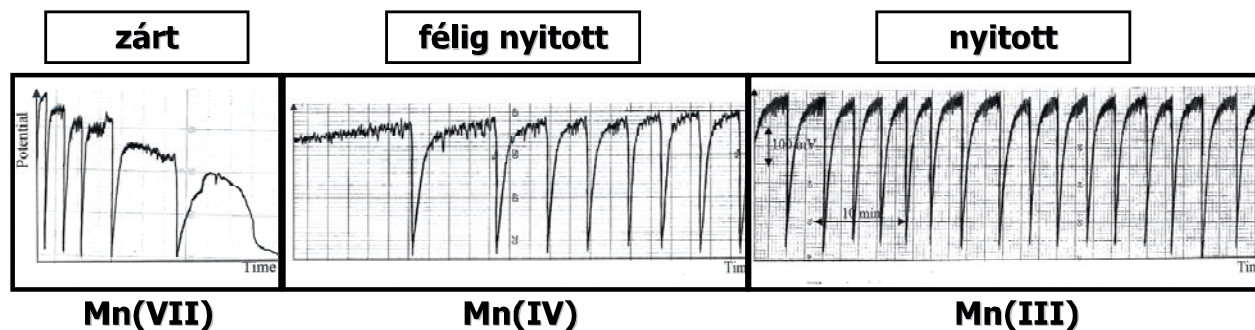
(a) Sheffield Egyetemen (University of Sheffield, UK)²⁶ u.n. „molekuláris motor” szerkesztésén dolgoznak, ami az oszcilláló reakció kémiai energiáját mechanikai munkává alakítja. Olyan hidrogélt helyeztek a $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ pH oszcillátorba, amelynek térfogata több 100 %-ot

Összetétel:

Mn(VII) – H₂PO₂⁻ – Pt

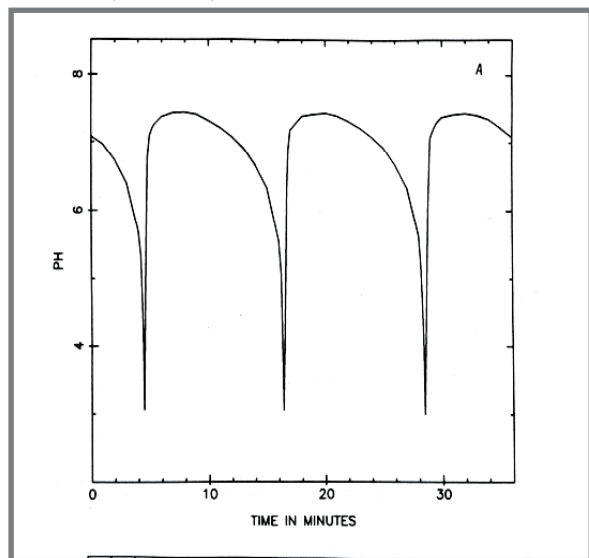
Mn(IV) – H₂PO₂⁻ – Pt

Mn(III) – H₂PO₂⁻ – Pt

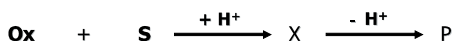


17. Ábra. A Mn(VII/IV/III) – H₂PO₂⁻ – Pt rendszerben mért potenciáloszcillációk zárt, félig nyitott és nyitott rendszerben

változik, amikor a pH a minimális értékről a maximálisra vált. A gél periodikus tágulása és összehúzódása egy munkavégzésre alkalmas mechanikus szerkezetet működtet. (b) Laboratóriumunkban (ELTE) indukált oscillációk előállításra használjuk a BrO₃⁻–SO₃²⁻–Fe(CN)₆⁴⁻ pH oscillátort (l. később).

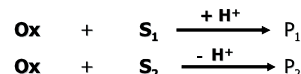


18. Ábra. pH oscillációk a IO₃⁻ – SO₃²⁻ – Fe(CN)₆⁴⁻ áramlásos rendszerben



	Oxidálószer	Szubsztrát	Referencia
1. - 3.	H ₂ O ₂	S ²⁻ S ₂ O ₃ ²⁻ (Cu ²⁺) S ₂ O ₄ ²⁻	Orbán, Epstein; (1985) Orbán, Epstein; (1987) Kovács, Rábai; (2001)
4.	IO ₃ ⁻	NH ₂ OH	Rábai, Epstein; (1990)
5. - 6.	IO ₄ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻ NH ₂ OH	Rábai, Epstein; (1989) Rábai, Epstein; (1989)

19. Ábra. Egy-szubsztrátos pH oscillátorok



	Oxidálószer	Szubsztrát (1)	Szubsztrát (2)	Referencia
1. - 3.	IO ₃ ⁻ BrO ₃ ⁻ H ₂ O ₂	HSO ₃ ⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Edblom, Orbán; (1986) Rábai, Epstein; (1989) Rábai, Epstein; (1989)
4. - 5.	H ₂ O ₂	HSO ₃ ⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (+ HCO ₃ ⁻) (+ HRP)	Rábai, Hanazaki(1997) Vaneg; (1998)
6. - 7.	H ₂ O ₂	HSO ₃ ⁻	CaCO ₃ HCO ₃ ⁻	Rábai, Hanazaki(1996) Frerichs, et. al.;(1998)
8. - 9.	IO ₃ ⁻	HSO ₃ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻ Hémin	Rábai, Epstein; (1998) Hauser et. al.; (2001)
10.	ClO ₂ ⁻	HSO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻ (H ⁺)	Frerichs, et. al.;(2001)
11.	ClO ₂ ⁻	SO ₃ ²⁻ + H ⁺	(minimális)	Frerichs, et. al.;(2001)

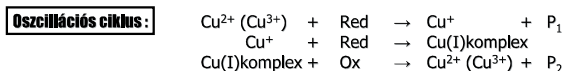
20. Ábra. Két-szubsztrátos pH oscillátorok

Cu(II)-katalizált oscillátorok

A Cu(II)-katalizált oscillátorok a kén-vegyületek oxidációjával kapcsolatosak. Az oscillációs ciklusban a szubsztrát a Cu(II)-t redukálja és a keletkező Cu(I)-et átmenetileg stabilizálja, így az oxidálószer csak késleltetve képes a Cu(II) regenerálására. A 4 ismert oscilláló rendszert és az oscillációs ciklust a 21. ábrán mutatom be. A kén-vegyületek oxidációja Cu(II) katalizátor nélkül lassú, monoton reakció, Cu(II) ionok jelenlétében a reakciók felgyorsulnak. [Cu(II)] = 5 × 10⁻⁶ – 8 × 10⁻⁵ M alkalmazásakor CSTR-ben egyszerű és komplex oscilláció valamint, többféle bistabilitást alakul ki. Több vagy kevesebb réz(II) nem vált ki oscillációt.

Érdekes története van a szűk koncentráció tartományban fellépő Cu(II)-katalizált oscillációk megtalálásának. A H₂O₂ és S₂O₃²⁻ közötti reakciót más céllal vizsgáltam, de oscillációkat észleltem. Az oscilláció kizárólag akkor jelentkezett, ha a vegyületeket a Múzeum körüti pincében levő laboratóriumban reagáltattam. Hiába próbálkoztam a kultúraltabb emeleti laborban, más épületben, sőt más városban. A csak pincében észlelhető oscilláció oka az volt, hogy ott egy rézből készült desztilláló készülék szolgáltatja a tiszta vizet, amely – szennyezésként – éppen az optimális 10⁻⁵ M Cu(II)-t tartalmazta.

	Red		Ox	
1.	$S_2O_3^{2-}$	-	H_2O_2	(Orbán, Epstein; 1987)
2.	$S_2O_3^{2-}$	-	$S_2O_8^{2-}$	(Orbán, Epstein; 1989)
3.	S^{2-}	-	ClO_2^-	(Orbán, Epstein; 1990)
4.	SCN^-	-	H_2O_2	(Orbán; 1986)



21. Ábra. Réz(II)ion-katalizált oszcillátorok

Mostanában nem kerestünk új Cu(II)-katalizált oszcillátorokat, de azért hallunk róluk. A 2004-es ESF konferencián beszámoltak arról, hogy a $H_2O_2-S_2O_3^{2-}-Cu(II)$ rendszer gazdag dinamikáját modellezzik a Prágai Egyetemen (Igor Schreiber et al), a $S_2O_3^{2-}-S_2O_8^{2-}-Cu(II)$ rendszerünket pedig a Palermo Egyetemen (Maria Turco Liveri et al) gyökös polimerizáció iniciátoraként próbálják alkalmazni azzal a céllal, hogy műanyagot oszcillációs folyamatban állítsanak elő (model számítások bizonyították, hogy az oszcilláló folyamat nagyobb határfokú, mint a stacionárius, ami – a biológusok szerint – egyik oka lehet annak, hogy a biológiai evolúció sok oszcillációs ciklust alakított ki az élő szervezetekben).

BrO₂⁻ oszcillátorok

A BrO₂⁻ oszcillátorokkal szétfoglalómban nem foglalkozom, csak a teljesség kedvéért sorolom fel a 3 ismert variáns a 22. ábrán. Előállításuk és kutatásuk jelentős korlátja az, hogy a NaBrO₂ reagens 10 éve nem kapható a kereskedelemben, laboratóriumi előállítása pedig igen körülményes. Érdekességként megjegyzem, hogy a BrO₂⁻ oszcillátorok kémiai mechanizmusukban alapvetően eltérnek mind a formailag hasonló ClO₂⁻, mind a BrO₃⁻ alapú oszcillátoroktól.

Összetétel:	BrO ₂ ⁻	-	Red	
1.	BrO ₂ ⁻	-	I ⁻	(Orbán, Epstein; 1992)
2.	BrO ₂ ⁻	-	NH ₂ OH - Phenol	(Orbán, Epstein; 1993)
3.	BrO ₂ ⁻	-	S ₂ O ₃ ²⁻ - Phenol	(Orbán, Epstein; 1994)

22. Ábra. Bromit oszcillátorok

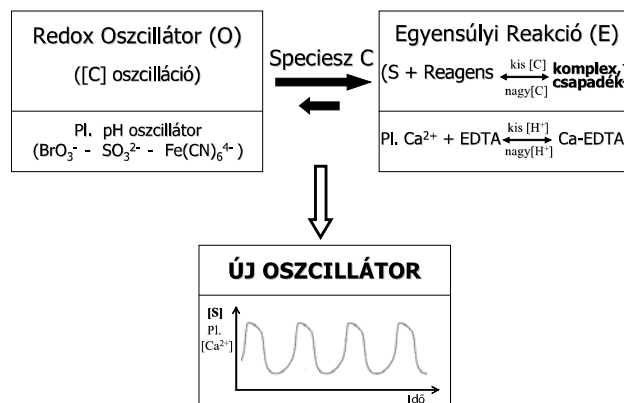
A „jelen” kihívásai

Az oszcilláló kémiai reakciókkal kapcsolatos alapkutatókban – jelenleg – 3 probléma, illetve feladat megoldása jelent kihívást: (1) Zárt rendszerű pH oszcillátor kifejlesztése; (2) Oszcilláció és rokon jelenségek előidézése emulziókban (kapcsolódás a nano-rendszerekhez) és nem-vizes közegekben; (3) Periodikus koncentráció oszcillációk létrehozása nem-vegyértékváltó ionokkal. Laboratóriumunkban a (3) feladat megoldásán dolgozunk kb. 1 éve és jelentős részsikert értünk el: spontán lejátszódó kémiai folyamatban periodikus Ca²⁺, Al³⁺ és F⁻ koncentráció oszcillációkat indukáltunk és regisztráltunk.

Mint az előadásomban bemutatott példák is demonstrálták, a ma ismert összes oldatfázisú oszcilláló kémiai rendszer

működése redoxi kémián alapul. Koncentráció oszcillációt laboratóriumban csak azokkal az elemekkel tudtunk létrehozni, amelyek több stabil oxidációs állapotban léteznek. Számos biológiai példa bizonyítja, hogy pl. a Ca²⁺, K⁺, Na⁺, stb., amelyeknek oldatfázisban csak 1 stabil oxidációs számuk van, élő sejtekben résztvesznek periodikus folyamatokban. Igény és kihívás tehát olyan kémiai rendszerek létrehozása, amelyekkel a biológiai oszcillációk modellezhetők.

Módszerünk elvét a 23. ábrán mutatom be. Minthogy (+) és (-) visszacsatolásokon alapuló oszcillációs ciklus a nem-vegyértékváltó ionokkal nem valósítható meg, kerülő utat választottunk. Egy már ismert – redoxi kémián alapuló – oszcilláló rendszert kapcsolunk össze olyan egyensúlyi reakcióval, amelyben a célelem (ion) részt vesz. Ha a kémiai oszcillátor valamelyik oszcilláló komponense erősen befolyásolja az egyensúlyi reakció irányát és mértékét, ugyanakkor az egyensúly nem (nagyon) zavarja az oszcillátor működését, akkor az egyensúlyban résztvevő komponensek koncentrációja a primer oszcillátor frekvenciájával oszcillál.



23. Ábra. Indukált ion-oszcillációk tervezése

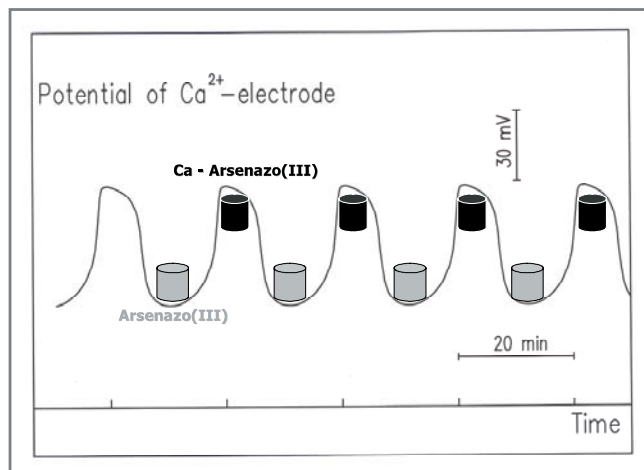
Ca²⁺, Al³⁺ és F⁻ koncentráció oszcillációk előállításához a kiválasztott induktor a $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ pH oszcillátor volt, amelyben a pH 2.7 – 6.3 között oszcillál 20-25 perces periódus idővel.

Ca²⁺-ion oszcillációk előállításához a pH érzékeny Ca²⁺ + EDTA ↔ CaEDTA komplexképződési egyensúlyt kapcsolunk a pH oszcillátorhoz. pH ~ 3-nál komplex nem képződik, azaz az összes kalcium ionos formában van jelen. pH ~ 6-nál teljes a komplexképződés, szabad Ca²⁺ ion nincs az oldatban. A $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-} - CaEDTA$ rendszerben tehát a pH oszcillátor frekvenciájával megegyező Ca²⁺ ion pulzusok keletkeznek, amelyek Ca²⁺-ISE-dal regisztrálhatók (24. ábra), vagy Ca²⁺-indikátorral (Arzenazo-III komplexképzővel) vizuálisan is követhetők.

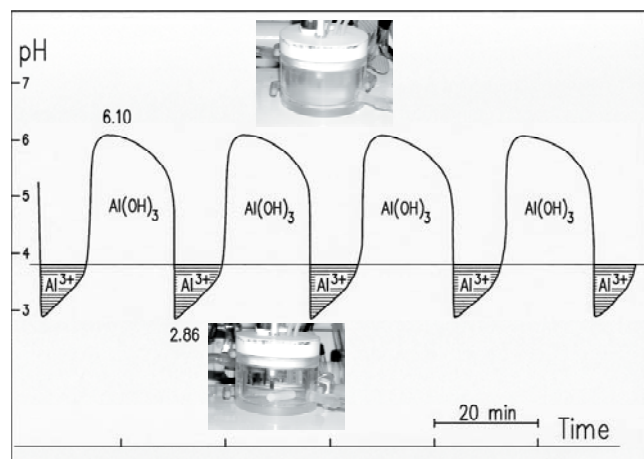
Al³⁺-ion oszcillációhoz kiválasztott egyensúly az Al³⁺ + 3OH⁻ ↔ Al(OH)₃ csapadékképződési reakció volt. Az Al(III) a minimális pH-nál szabad Al³⁺ ion formában, a maximális pH-nál kötött Al(OH)₃ alakban van jelen. A 25. ábrán látható, hogy az oldat alacsony pH értéknél kristálytisza, magas pH-nál azonban zavaros, tehát a pH periodikus változása Al³⁺ ion pulzusokat vált ki.

F⁻ ion oszcilláció előállításához (amit nem részletezek), a pH oszcillátort két konsekutív egyensúlyhoz, egy csapadékos

és egy komplexképződéses reakcióhoz kapcsoltuk. A F^- -ion pulzusokat F^- -ISE-vel regisztráltuk.



24. **Ábra.** Ca^{2+} -ionkoncentráció oszcillációk a $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-} - CaEDTA$ áramlásos rendszerben



25. **Ábra.** Al^{3+} -ionkoncentráció oszcillációk a $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-} - Al(NO_3)_3$ áramlásos rendszerben

Módszerünk mind a kémia mind pedig a biológia számára érdekes lehet. A kémia számára azért, mert más oszcillátorok, más egyensúlyokkal kapcsolva további új oszcillátorok, pl. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} vagy Cl^- oszcillációk előállítását teszi lehetővé. A biológia számára azért, mert az élő szervezetekben előforduló Na^+ , K^+ , Mg^{2+} vagy Cl^- stb. oszcillációk egyik lehetséges mechanizmusát szolgáltatja. A módszert leíró és a Ca^{2+} , Al^{3+} , F^- oszcillációkat bemutató és biológiai vonatkozásokat tartalmazó kéziratunkat a *Nature* – 2004. november 22-én – közlésre elfogadta.²⁷

Jövőkép

A nemlineáris kémiai dinamika kutatása gyorsan, publikációkban kifejezve majdnem exponenciálisan nőtt az elmúlt 3 évtized alatt. Eredményei elsősorban az alapkutatások ismerettárát gazdagítják, a gyakorlati alkalmazások száma még szerény. Egyelőre nem lehet pontosan látni, hogy milyen irányba fejlődik. Az biztosan mondható, hogy olyan kísérleti és elméleti módszerek kifejlesztése, amelyekkel tervezni és szabályozni lehet a kémiai dinamikai jelenségeket, a kutatások egyik fő célja marad. Valószínűnek látszik az is,

hogy olyan komplex kutatások kezdődnek, amelyekben a nemlineáris kémiai reakciókat fizikai folyamatokkal, pl. a hidrodinamikával, elektromos, mágneses és gravitációs erőterrel kombinálva tanulmányozzák. A biológiával való kapcsolódás erősödése is prognosztizálható, hiszen sok a hasonlóság a kémiai és biológiai periodikus jelenségek között. Például, formailag teljesen azonos a $BrO_3^- - H_2PO_4^- - Aceton - Ru(II)/Fe(II)$ rendszerben kialakuló spirál alakú kémiai hullám és a nyálkagomba kolóniában, táplálék hiánykor fellépő rendeződés vagy a béka petesejt felületén időszakosan megjelenő spirál szerkezet (26. ábra). A hasonló jelenségeknek nem feltétlenül hasonló az oka és magyarázata, az azonban megkérdőjelezhetetlen, hogy az élő szervezetekben előforduló biológiai oszcillációk eredete – az előbbi 2 biológiai szerveződés is – kémiai alapokon nyugszik.



M. Orbán, K. Kurin-Csörgei, A.M. Zhabotinsky, I.R. Epstein, *Faraday Discussion*, **120**, 11, (2001)

S.C. Müller, T. Plesser, B. Hess, *Science*, **230**, 661, (1985)

P. Canacho, J.D. Lechleiter, *Science*, **260**, 226, (1993)

26. **Ábra.** Spirálhullámok kémiai és biológiai rendszerekben

A nemlineáris kémiai dinamika mint kutatási terület jövője és további fejlődése szempontjából szerencsés volna, ha valami áttörő eredmény születne az alkalmazások irányában. Erre elsősorban az anyagtudományok (polimer kémia) területén van esély. Számomra azonban az sem tragédia, ha a nemlineáris kémiai dinamika egyelőre marad ami volt, egy izgalmas alapkutatási terület, ami alkalmas kínál az előadásomban tárgyalt érdekes és szokatlan jelenségek kísérleti és elméleti tanulmányozására.

Köszönetnyilvánítás

Befejezve előadásom szakmai részét, most – az Akadémiai Székfoglalók hagyományainak megfelelően – a köszönetnyilvánítás következik.

Elsőként említem intézeti főnökeimet, *Schulek Elemér*, *Szabó Zoltán* akadémikusokat, akitől a kutatói pályám kezdetén kaptam biztatást és támogatást. *Kőrös Endre* professzornak az oszcilláló kémiai reakciók témakörének megismerését és a kb. 12 éves eredményes közös munkát köszönhetem.

Az utóbbi 10 évben a tudományos kutatómunkámban a legtöbb segítséget *Csörgeiné Dr. Kurin Krisztina* egyetemi docenstől kaptam. Krisztina elsősorban a kísérletek tervezésében és kivitelezésében, továbbá az eredmények prezentálásában kiváló. *Dr. Szalai István* munkatársamat Kőrös Endre professzortól örököltem. István a modellszámítások, szimulációk területén nyújtott segítséget. Mindkettőjüknek köszönöm a közös munkát.

Legfontosabb külföldi kapcsolatomban az amerikai Brandeis University-n működő kutatócsoport vezetőjéhez *Irving R. Epstein* professzorhoz és híres munkatársához *Anatol M.*

Zhabotinsky professzorhoz fűződik. Az amerikai csoporttal, MTA-NSF támogatással, 25 éve dolgozom együtt.

Kiemelten köszönöm munkahelyem az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken dolgozó kollégáim támogatását, a stimuláló és barátságos környezetet.

Köszönöm az oszcillációs témában tevékenykedő hazai tudományos kollektíváknak, a BMGTE, DE, SZE kutatóinak érdeklődését és kritikáját.

Az anyagi segítségért köszönetemet fejezem ki a Magyar

Tudományos Akadémiának és az Oktatási Minisztériumnak, a National Science Foundation-nak és az European Science Foundation-nak (OTKA, FKFP, MTA-NSF, MTA-ESF).

Köszönöm a Kémiai Osztálynak, hogy rendes tagjává léptetett elő.

Köszönöm feleségemnek és családomnak türelmet, megértését és támogatását.

Köszönöm az előadásomon megjelentek megtisztelő figyelmét.

Hivatkozások

- Harvey, E.N. *A History of Luminescence. From the Earliest Times until 1900*, Am. Philos. Soc.: Philadelphia, **1957**.
- Fechner, G. Th. *Schweigg. J. Chem. Phys.* **1828**, 53, 129.
- Ostwald, W. *Phys. Zeitsch.* **1899**, 8, 87; Heathcote, H. L. Z. *Phys. Chem.* **1901**, 37, 368.
- Morgan, J. S. *J. Chem. Soc. Trans.* **1916**, 109, 274.
- Bray, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 1262.
- Belousov, B. P. *Sb. Ref. Radiats. Med.*, Medgiz: Moscow, **1959**.
- Zhabotinsky, A. M. *Dokl. Nauk SSSR* **1964**, 157, 392; *Biofizika* **1964**, 9, 306.
- Chance, B. et al. *Biochem. Biophys. Res. Com.* **1964**, 16, 174; **1964**, 16, 182.
- Prigogine, I. *Introduction to the Theory of Irreversible Processes*, Interscience: N. Y. **1967**.
- Orbán, M.; De Kepper, P.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2657.
- Orbán, M.; Kurin-Csörgei, K.; Zhabotinsky, A. M.; Epstein, I. R. *Faraday Disc.* **2001**, 120, 11; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1146.
- Szalai, I.; Kurin-Csörgei, K.; Orbán, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 10074.
- Hamik, C. T.; Steinbock, O. *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 6144.
- Wang, J. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3188.
- Britton, M. B. *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 5033.
- Münster, A. F. et al. *Chem. Phys. Lett.* **1955**, 242, 273; *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2540.
- Kurin-Csörgei, K.; Orbán, M.; Zhabotinsky, A. M.; Epstein, I. R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 70; **1999**, 311, 105.
- Orbán, M.; Kurin-Csörgei, K.; Zhabotinsky, A. M.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 36.
- Perez-Bellido, D. et al. *Analyst* **1997**, 122, 287.
- Cervellati, R. et al. (személyes közlés).
- Schneider, F. W. et al. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3318.
- Brandl, H. et al. *Chem. in unserer Zeit* **1993**, 27, 303.
- Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I. R.; Orbán, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 7352.
- Giannos, S. A. et al. *US Patent No. 6068 853*, May 30, **2000**.
- Swinney, H. L. et al. *Science* **1993**, 261, 192.
- Crook, C. J. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1367.
- Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I. R.; Orbán, M. *Nature* **2005**, 433, 139.