

A „nemlineáris kémiai dinamikai jelenségek” kutatása az ELTE Analitikai Kémiai Tanszékén

CSÖRGEINÉ KURIN Krisztina, SZALAI István és ORBÁN Miklós*

TE, TTK, Kémiai Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

Bevezetés

A „nemlineáris kémiai dinamika” témakörében az ELTE Kémiai Intézet Analitikai Kémiai Tanszékén (korábban Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) 1971 óta folyik kutatómunka, amelynek fő célja a kémiai rendszerekben – bizonyos feltételek teljesülésekor – fellépő különleges dinamikai viselkedési formák, az időben és térben megvalósuló koncentráció eloszlás (az oszcilláló kémiai reakciók és mintázatképződés), valamint kapcsolt jelenségek (multistabilitás, gerjeszthetőség, kémiai káosz) tanulmányozása, a jelenségek kialakulását eredményező feltételek tisztázása, a jelenségek laboratóriumi előállítása, kémiai hátterük (mechanizmusuk) feltárása és számítógépes szimulációja.

Kutatásaink motivációja az a várakozás, ill. feltételezés, hogy az anyagi világ valamennyi szerveződési szintjén megjelenő időben és térben periodikus jelenségekről molekuláris szinten, azaz kémiai rendszerekben nyerhető egzakt összefüggések, szabályok, törvényszerűségek felhasználhatók az élő és élettelen természetben gyakran megnyilvánuló – sokkal bonyolultabb – ritmikus jelenségek és önszerveződések eredetének és mechanizmusának értelmezésében.

Kutatási témánk Tanszékünkön történt bevezetése Körös Endre professzor nevéhez fűződik, aki amerikai tanulmányútja során (Eugene, 1971), R.M. Noyes és R.J. Field társaságában dolgozva megismerte és tanulmányozta a csak rövid idővel korábban A.M. Zhabotinsky által kísérleti és elméleti vonatkozásban is jelentősen továbbfejlesztett Belousov-féle oszcilláló kémiai reakciót.¹ A Field-Körös-Noyes által 1972-ben javasolt, a Belousov-Zhabotinsky-reakció (BZ-reakció) mechanizmusát (FKN-mechanizmus) leíró közleményt a „citation classic” cikkek sorában tartják számon.²

Az oszcilláló kémiai reakciók területén végzett korai munkáink a BZ-reakció kémiai részleteinek pontosabb megismerésére, továbbá az oszcillációt követő hőváltozások meghatározására irányult. Analitikai és kalorimetriás módszerekkel megmértük az egy oszcillációs ciklus alatt bekövetkezett anyagátalakulásokat és az azt kísérő hőmennyiség változásokat. Figyelmet keltett az a kísérletünk, amelyben kimértük, hogy a BZ-reakcióban a hőmérséklet periódusonként lépcsőzetesen emelkedik, azaz a hőmérséklet nem oszcillál, a hőmérséklet időbeni változásának sebessége periodikus.³

A „Nemlineáris kémiai dinamika laboratórium” (NKDL) mai kutatási profilja már az 1970-es évek végén kialakult.

Az azóta eltelt időszakban a nemlineáris kémiai dinamika alábbi 3 részterületén végeztünk kutatómunkát és értünk el nemzetközileg is elismert eredményeket: 1. Időben periodikus, vagy oszcilláló kémiai reakciók előállítása; 2. Az általunk előállított oszcilláló kémiai rendszerek mechanisztikus tanulmányozása; 3. Térben periodikus dinamikai szerkezetek (kémiai hullámok) és stacionárius struktúrák (Turing-szerkezetek) előállítása. Közleményünkben legfontosabb munkáinkat és eredményeinket foglaljuk össze.

1. Időben periodikus (oszcilláló) kémiai reakciók előállítása

Az 1970-es évek végéig csak két – a kémiájukban alapvetően különböző – oszcilláló kémiai reakció, a Bray-reakció ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-IO}_3^-$ rendszer) és a BZ-reakció (BrO_3^- -malon sav-katalizátor) volt ismert. A nemlineáris kémiai dinamikai jelenségek kémiai hátterének és a rendszerek viselkedési formáinak tanulmányozására kizárólag a BZ-reakció szolgált. Különböző laboratóriumok az egyik legfontosabb célként tüzték ki új oszcilláló kémiai rendszerek előállítását. Érdekes fejlemény volt egy egyetemi hallgató megfigyelése R.J. Field laboratóriumában (1978), aki a szulfidion és oxigén közötti metilénkék által katalizált reakcióban színoszcillációt észlelt. Az oxigén-kén-metilénkék ($\text{O}_2\text{-S}^{2-}\text{-Mblue}$) oszcillátor kísérleti jellemzésében és későbbi leírásában kutatócsoportunk egyik tagjának (Burger M.) jelentős szerepe volt.⁴

Az új oszcilláló kémiai rendszerek keresésére irányuló kísérleteink 1978-ban kezdődtek. A témakörben elért sikereinket mutatja az a tény, hogy az 1978-tól napjainkig tartó időszakban felfedezett és előállított oszcilláló kémiai reakciók – 8 oszcillátor család, ezekben számtalan variáns – túlnyomó többsége a budapesti laboratóriumban és kooperációs partnerünk I.R. Epstein (Brandeis University, Waltham, MA, USA) csoportjában NSF-MTA projektek keretében dolgozó ösztöndíjas magyar kutatók munkájának eredménye. Az új rendszereket – felfedezésük időbeni sorrendjében – az alábbiakban mutatjuk be.

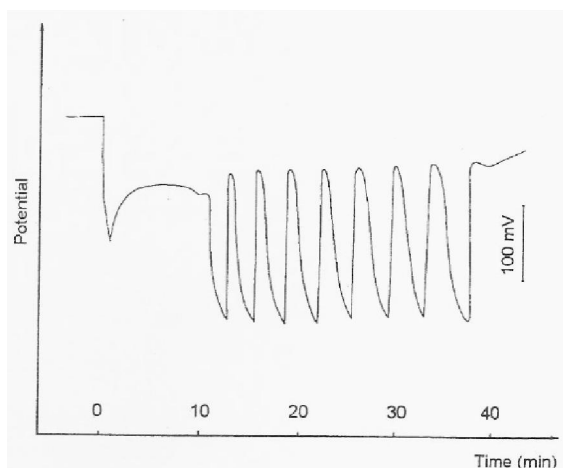
1.1. „Nem-katalizált” bromát oszcillátorok és új katalizált rendszerek

BZ-reakció alatt a malonsav bromáttal, katalizátor (Ce^{4+} , Mn^{2+} , feroin) jelenlétében történő oxidációját értjük, amelyben a komponensek elegyítése után, zárt rendszerben, különböző köztitermékek koncentrációja ill. az ezekkel kapcsolatos válaszjelek (pl. az oldat színe, a bromid-szelektív elektród és a Pt elektród potenciálja) időben

* Tel.: +36-1-3722542 ; fax: +36-1-3722592; e-mail: orbanm@chem.elte.hu

sorozatos minimum és maximum értéket vesznek fel, azaz oszcillálnak. Az már Zhabotinsky munkájából, de még pontosabban az FKN mechanizmus alapján ismert volt, hogy az oszcillációs viselkedésért elsősorban a bromátion kémiai felelős. Malonsavval történő redukciója tartalmazza mind a pozitív (a HBrO_2 autokatalitikus keletkezése), mind a késleltetett negatív (Br^- inhibitor keletkezése) visszacsatolást, amely a BrO_3^- és malonsav között lejátszódó bruttó folyamat részreakcióinak optimális sebessége esetén a rendszer oszcilláló viselkedését eredményezi.

1978-ban közzétettük azt az eredményünket,^{5,6} amely bizonyította, hogy a BZ-oszcillátorban a bromát szerepével korábban egyenrangúnak gondolt malonsav funkciót számos redukálószer képes ellátni. Ezek többsége – elsősorban a fenol- és anilin-származékok – katalizátor alkalmazása nélkül is oszcillációs kinetikával oxidálhatók savas bromáttal. A katalizátor nélkül is működő bromát oszcillátorokat az idevonatkozó irodalom „UBO-rendszerek” (uncatalyzed bromate oscillators) néven tartja nyilván. Eredeti közleményünkben 23 olyan szerves anyagot említünk, amely a malonsav helyettesítésére alkalmas. Az 1. ábrán példaként a BrO_3^- -fenol reakcióban, zárt rendszerben mért potenciál oszcillációt mutatjuk be.



1. Ábra. Redoxipotenciál oszcillációk a BrO_3^- -fenol rendszerben. Kísérleti körülmények: Pt vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ elektród, $[\text{KBrO}_3] = 0,025 \text{ M}$, $[\text{fenol}] = 0,003 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ M}$, hőmérséklet: 25°C .

Később szervesetlen redukálószer egész soráról (Sn^{2+} , N_2H_4 , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , I^- ...) kimutattuk, hogy a bromáttal történő reakciójuk oszcilláló jellegű, de csak akkor ha a reakció nyílt rendszerben (ún. CSTR-ban*) és katalizátor jelentésében játszódik le.^{7,8} Előállítottuk a bromát oszcillátorok legegyszerűbb változatát, a BrO_3^- - Br^- -katalizátor rendszert is, amely az irodalomban a „minimal bromate oscillator” nevet kapta.⁹ Összességében a bromát oszcillátor családot mintegy 40 variánsal bővítettük.

1.2. Klorit oszcillátorok

Az első klorit-alapú oszcillátort Epstein professzor ötlete [két, bistabilitást mutató rendszer a IO_3^- - AsO_3^{3-} és ClO_2^- - I^- összekapcsolása közös intermedier (I_2) közvetítésével]

*A reaktánsok állandó sebességgel történő folyamatos bevezetését, a reakcióelegy intenzív keverését és a termékek elvezetését lehetővé tevő állandó térfogatú és konstans hőmérsékleten tartott reaktor (edény), angolul: continuously stirred tank reactor.

alapján a Brandeis Egyetemen állították elő.¹⁰ Az összetételében bonyolult 4-komponensű rendszerben az oszcillációs mag felderítése, a ClO_2^- - I^- oszcillátor felfedezése¹¹ és ez alapján a klorit oszcillátorok családjának létrehozása¹² döntően a magyar kooperációs fél munkája. A kb. 25 variánszt számláló csoport több tagja jelentős szerepet játszott a nemlineáris kémiai dinamika fejlődésében. Példaként említhető a ClO_2^- - I^- oszcillátor, amelynek mechanizmusát az összes oszcilláló kémiai rendszer közül a legpontosabban sikerült felderíteni,¹³ a ClO_2^- - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ rendszer, amely a kémiai káosz második kísérleti példáját szolgáltatta,¹⁴ vagy a ClO_2^- - I^- -malonsav zárt-rendszerű változat, amelyben mind dinamikai (mozgó kémiai hullámok),¹⁵ mind pedig stacionárius (Turing) szerkezetek létrehozhatók.¹⁶

A klorit oszcillátorok előállításával kapcsolatos tapasztalataink alapján megfogalmazódott a CSTR oszcillátorok szemiempirikus tervezési módszere,¹⁷ amely meghatározó szerepet játszott a későbbi oszcilláló kémiai rendszerek felfedezésében.

1.3. Kénvegyületek Cu(II)-katalizált oxidációján alapuló oszcillátorok

Négy oszcillátorunk tartozik ebbe a kategóriába, a H_2O_2 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - Cu^{2+} ,¹⁸ a H_2O_2 - SCN^- - Cu^{2+} ,¹⁹ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - Cu^{2+} ,²⁰ és a ClO_2^- - S^{2-} - Cu^{2+} ²¹ reakciók. A Cu(II)ion a kénvegyületek oxidációjának jellegzetes katalizátora. A katalitikus ciklusban a Cu(II) [esetenként a Cu(III)] oxidálja a kénvegyületet, a keletkező Cu(I)-et a redukálószer átmenetileg stabilizálja, majd az oxidálószer visszaalakítja a kiindulási Cu(II) állapotba. Oszcilláció a két részfolyamat időbeni eltolódása miatt következik be. Érdekesség, hogy a 4 rendszer kémijában a Cu(II)-katalizisen kívül nincs közös pont: az első rendszerben az oszcilláció hajtóereje a pH-változással járó (+) és (-) visszacsatolás, a másodikban a H_2O_2 katalizált bomlása játszódik le, a harmadik rendszerben gyökös mechanizmus vezet oszcillációkhoz, a negyedik reakció egy tipikus ClO_2^- oszcillátor. A $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ és S^{2-} -tartalmú rendszerek CSTR oszcillátorok, H_2O_2 - SCN^- - Cu^{2+} zárt rendszerben is működik.

1.4. Mangán redoxi reakcióin alapuló oszcilláló rendszerek

A mangánionok kémijában oldatfázisban megvalósuló oszcilláló rendszerek alapja a Mn(IV)-vegyület autokatalitikus keletkezése, amely a Mn^{2+} oxidációjával, vagy a MnO_4^- redukációjával is bekövetkezik. Oxidálószerként MnO_4^- és IO_4^- , redukálószerként Mn^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , NH_2OH , AsO_3^{3-} , NO_2^- stb. használható. Áramlásos körülmények között oszcillációs viselkedés lép fel, ha az autokatalitikus lépés befejeződése után az oldott Mn(IV) megfelelő sebességgel távozik az oldatfázisból szilárd MnO_2 formájában. A sebesség szabályozását az oldható $\text{MnO}(\text{OH})_2$ vegyülettel komplexet képező XO_4^{n-} típusú anionok (IO_4^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-}) rendszerbe juttatásával valósítottuk meg. Előállítottuk a mangán oszcillátor család több mint 20 variánsát,²² közöttük a minimál változatot, amelynek összetétele MnO_4^- - Mn^{2+} - XO_4^{n-} .²³ Az oldatfázisban működő mangán oszcillátorok működési mechanizmusától alapvetően különböző, heterogén fázisú oszcilláló rendszereket is előállítottunk. Mn(VII), Mn(IV), vagy

Mn(III) ionok Pt-felületen történő redukciójakor fellépő oszcillátorokról a "Heterogén közegű oszcilláló rendszerek" alcim alatt teszünk említést.

1.5. pH oszcillátorok

A ma ismert kémiai oszcillátorok közül a pH oszcillátorok képezik az egyik legfontosabb csoportot. Sok képviselőjük ismert, összetétel szempontjából nagyon változatosak és az oszcillátorok gyakorlati alkalmazása tekintetében is a legígéretesebbek.

A pH oszcillátor H^+ -termelő (ami rendszerint autokatalitikus H^+ -ra) és H^+ -fogyasztó részreakciókból áll. Oszcilláció a pH-ban akkor jelentkezik, ha a két-irányú folyamat időben elkülönülve játszódik le. A pH oszcillátor H^+ -termelő és H^+ -fogyasztó reakciói megvalósulhatnak egy oxidálószer és egy redukálószer bruttó reakciójának részeként (egyszubsztrátos pH oszcillátor), vagy olyan kombinációban, amelyben az oxidálószer két szubsztráttal reagál, az egyikkel H^+ -termelő, a másikkal H^+ -fogyasztó reakcióban (kétszubsztrátos pH oszcillátor).

Az első egyszubsztrátos ($H_2O_2-S^{2-}$)²⁴ és az első kétszubsztrátos ($IO_3^- - HSO_3^- - Fe(CN)_6^{4-}$)²⁵ oszcillátort laboratóriumunk állította elő, működésüket értelmeztük, rámutatva, hogy az említett rendszerekben a pH változása (amely általában 2-4 pH egység a 2,5-8 pH tartományban) nem indikátora, következménye, hanem hajtóereje az oszcillációs viselkedésnek. Ma már 20-nál is több pH oszcillátor ismert, döntően Rábai Gyula (DE) munkájának köszönhetően.²⁶ Oxidálószerként BrO_3^- , BrO_2^- , IO_4^- , IO_3^- , ClO_2^- és H_2O_2 , szubsztrátként szervesetlen kén- és nitrogénvegyületek, ferrocianid, karbonát és hidrogénkarbonát használatos. A pH oszcillátorok túlnyomó többsége csak nyílt rendszerben (CSTR-ben) működik. Legújabb munkánk egyik eredménye, hogy néhány CSTR pH oszcillátort sikerült zárt rendszerben is működő pH oszcillátorra alakítani: a $BrO_3^- - HSO_3^- - Mn^{2+}$, a $BrO_3^- - HSO_3^- - Fe(CN)_6^{4-}$ és a $IO_3^- - HSO_3^- - Fe(CN)_6^{4-}$ összetételű rendszerekben 2-3 órán át tartó, 5-10 perces periódusidejű, nagy amplitúdójú pH oszcillációkat regisztráltunk.²⁷ A zárt rendszerben működő pH oszcillátorok jelentősen kiterjesztik azok alkalmazhatóságát pH-függő fizikai és kémiai folyamatok vezérlésére.

1.6. Bromit oszcillátorok

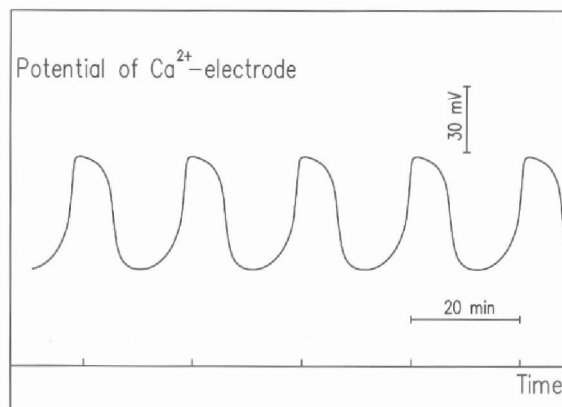
A BrO_2^- csak lúgos közegben stabil, ezért oszcilláló kémiai rendszer ezzel az oxidálószerrel pH 5-10 között hozható létre. Három redukálószer a I^- , NH_2OH , és a $S_2O_3^{2-}$, az utóbbi kettő fenol jelenlétében bizonyult alkalmasnak BrO_2^- oszcillátor létrehozására CSTR-ben. Annak ellenére, hogy a BrO_2^- protonált alakja ($HBrO_2$) a bromát oszcillátorok autokatalizátora, a BrO_2^- a klorit ion oxihalogén analógja, a bromit oszcillátorok működése teljesen eltér mind a bromát, mind a klorit oszcillátorok mechanizmusától: a $BrO_2^- - I^-$,²⁸ a $BrO_2^- - NH_2OH - fenol$ ²⁹ és $BrO_2^- - S_2O_3^{2-} - fenol$ ³⁰ rendszerek 1-, illetve 2- szubsztrátos pH oszcillátoroknak tekinthetők.

1.7. Nem-vegyértékváltó ionok periodikus koncentráció oszcillációja

A ma ismert, oldatfázisban, izoterm körülmények között lejátszódó oszcilláló kémiai rendszerekben a periodikus

viselkedés egyik alapvető feltétele, a pozitív visszacsatolás kizárólag redoxi reakciókban valósul meg. Ennek a ténynek következménye, hogy a nem-redoxi ionok közvetlenül nem képesek résztvenni az oszcillációs ciklusban, azaz koncentrációjuk oszcillációja az eddigi oszcillációs sémák alapján nem megvalósítható. Biológiai rendszerekben azonban kimutatták a Ca^{2+} , Na^+ , K^+ stb ionok oszcillációját, ezért célul tűztük ki nem-redoxi tulajdonságú ionok koncentráció oszcillációjának laboratóriumi létrehozását.

Az alábbi, csak vázlatosan ismertetett módszerrel³¹ sikerült kb. két nagyságrendet átfogó koncentráció pulzusokat létrehozni több kationnal (Ca^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) és anionnal F^- , $(COO)_2^{2-}$. Kerestünk olyan komplexképződési és csapadékképződési egyensúlyokat, amelyekben a cél-ion résztvesz és amely kapcsolható már ismert redoxi-alapú oszcillátorhoz. Optimális esetben a primer oszcillátor képes az egyensúlyt mindkét irányban mozgatni, ennek eredményeként az egyensúlyban résztvevő valamennyi speciesz koncentrációja, így a cél-ioné is, az alap oszcillátor frekvenciájával oszcillál. Redoxi oszcillátorként pH oszcillátort ($BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$, $BrO_3^- - SO_3^{2-}$), egyensúlyi reakcióként erősen pH-függő komplexképződési és csapadékképződési reakciókat [$Ca^{2+} + EDTE$, $Al^{3+} + H_2O$, $Al^{3+} + F^-$, $Ca^{2+} + (COO)_2^{2-}$, $M + SO_3^{2-}$ ($M = Ca^{2+}$, Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})] használtuk.^{32,33,34} A $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-} - Ca - EDTE$ rendszerben indukált Ca-ionszelektív elektróddal mért Ca^{2+} pulzusok a 2. ábrán láthatók.



2. Ábra. Ca^{2+} pulzusok a $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-} - Ca - EDTE$ rendszerben. Kiindulási koncentrációk: $[NaBrO_3] = 6,5 \times 10^{-2} M$, $[Na_2SO_3] = 2,5 \times 10^{-2} M$, $[K_4Fe(CN)_6] = 2 \times 10^{-2} M$, $[H_2SO_4] = 10^{-2} M$, $[Ca-EDTE] = 2,5 \times 10^{-3} M$, k_0 (áramlási sebesség) $1,45 \times 10^{-3} s^{-1}$, hőmérséklet: $45^\circ C$.

Nem alaptalan az a feltételezésünk, hogy az oldatfázisban csak egy stabil oxidációs számmal bíró ionoknak az élő szervezetekben tapasztalt koncentráció oszcillációja az általunk használt módszer szerint, hasonló mechanizmus alapján játszódik le.

1.8. Heterogén közegű oszcilláló rendszerek

Heterogén rendszerekben oszcillációk két reakciótypusban fordulnak elő: (a) gázok (H_2 , CO , NH_3 ,...) katalizátor felületen, magas hőmérsékleten végbemenő oxidációja történhet oszcilláló jelleggel is; (b) galváncella elrendezésben, potenciosztatikus vagy galvanosztatikus körülmények mellett végzett elektrokémiai reakciókban áram vagy potenciál oszcillációk léphetnek fel. Hasonlóság

a két csoport között (és különbség a homogén közege oszcillátoroktól), hogy itt a szilárd fázis felületének boritottsága változik periodikusan, oszcilláció a fluid fázisban nem mutatható ki.

Előállítottuk a heterogén oszcillátorok olyan képviselőit, amelyek átmenetet képeznek a két csoport között. Az oszcillációt eredményező folyamatok – az oldatfázisban levő komponensek adszorpciója, a kémiai reakció és a termékek deszorpciója – rendszereinkben is a szilárd fázis (Pt) felületén mennek végbe, de külső áram vagy potenciál alkalmazása nélküli (nyílt) elektrokémiai cellában, szobahőmérsékleten.

Vízben oldott oxidálószerek (BrO_3^- , ClO_2^- , Br_2 , Cl_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2)– H_2 gáz–(Pt) összetételű rendszerekben,³⁵ Pt-lemez elektródon nagy amplitúdójú (BrO_3^- esetében 1000 mV) potenciál oszcilláció jelentkezik, amely egy bizonyos ideig még a H_2 gáz bevezetésének leállítása után is fennáll. Forgó Pt elektród alkalmazásával, a forgatás sebességének függvényében egyszerű és komplex oszcillációkat mértünk.

Vízben oldott Mn(VII)/Mn(IV)/Mn(III)– H_2PO_2^- –(Pt) összetételű rendszerekben,³⁶ galváncella elrendezésben a Pt-elektrodon nagy amplitúdójú (500–600 mV) potenciál oszcillációk mérhetők mind áramlásos, mind zárt rendszerekben. Pt jelenléte nélkül a hipofoszfition és mangán specicszek közötti reakció lassú és monoton lefolyású. Az a tapasztalat, hogy a Mn(III) oxidációs állapotot stabilizáló F^- és PO_4^{3-} jelentősen megnöveli az oszcillációs tartomány élettartamát arra utal, hogy a periodikus folyamat a Mn(III) és H_2PO_2^- közötti reakcióban alakul ki, amelyben az elektroncsere a Pt-felület közvetíti.

2. Oszcilláló kémiai rendszerek mechanisztikus tanulmányozása

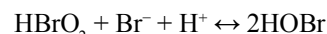
Az oszcilláló kémiai reakciók mechanisztikus tanulmányozása két fő célt szolgál: (a) az oszcilláció kialakulásáért felelős kémiai háttér (mechanizmus) megismerését; ennek birtokában, (b) a rendszerben, a paraméterek függvényében fellépő stacionárius és dinamikus állapotok (steady state, egyszerű és komplex oszcillációk, kémiai káosz, kémiai hullámok, Turing-struktúrást) modellezését és szimulációját.

Az általunk előállított valamennyi oszcillátor családban megneveztük a bruttó reakciót és a legfontosabb részreakciókat, a pozitív és negatív visszacsatolást előidéző lépéseket, több esetben javasoltunk elemi lépésekből álló vázmechanizmust, kiegészítve ezt egyes részleteket is értelmező további reakciókkal. Vázlatosan ismertetjük néhány oszcilláló rendszerünkre vonatkozó mechanizmus javaslatunkat.

2.1. A „nem-katalizált” bromát oszcillátorok (UBO rendszerek) mechanizmusa

A UBO rendszerek leírását célzó mechanizmus³⁷ a BZ-rendszerre (BrO_3^- –malonsav (MA)–katalizátor) részletesen kidolgozott FKN mechanizmus¹ alkalmazása katalizátor és malonsav jelenléte nélküli (BrO_3^- –fenol/anilin származék) rendszerekre. Mind az eredeti (FKN) és az alkalmazott,

az irodalomban OKN rövidítéssel jelölt mechanizmus meghatározó lépése a két közttermék, az autokatalitikus HBrO_2 specicsz és az inhibitor szerepű Br^- közötti pillanatszerű reakció:



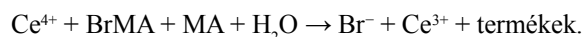
amelynek következménye, hogy a rendszerben egyidejűleg csak az egyik (amelyik feleslegben van) lehet jelen. A „ Br^- -gazdag” állapotban a $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$ reakcióban HOBr, majd a MA + HOBr reakcióban BrMA képződik és a Br^- elfogy:



A „ Br^- -szegény” állapotban a HBrO_2 katalizátor-asszisztált autokatalitikus keletkezése, később diszproporciója (elbomlása) játszódik le:



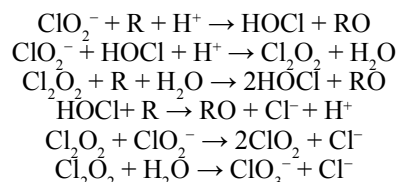
Az oszcillációs ciklus a Br^- újratermelődésével zárul, amely a MA ill. BrMA és a katalizátor oxidált formája közötti reakció eredménye:



Az OKN mechanizmusban (amely 10, a kibővített változat 16 elemi lépést tartalmaz) MA helyett fenol (vagy anilin) származék, katalizátorként szemikinin, intermedierként dihidroxibenzol és mono/di/tribrómfenol, végtermékként kinon és brómkinnon szerepel. A zárt-rendszerű BrO_3^- –fenol oszcilláló reakcióban a hidrokinon, a kinonok és brómkinnonok képződését kísérletileg (HPLC) is kimutattuk,³⁸ a szemikinin jelenlétére a színváltozásból következtettünk.

2.2. Klorit oszcillátorok vázmechanizmusa

A klorit oszcillátorok általános összetétele: ClO_2^- –Red (R), ahol R = I^- , Br^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- . A ClO_2^- – I^- oszcillátor mechanizmusa részletesen ismert¹¹ és jelentősen különbözik a többi ClO_2^- –Red variáns működésétől. Az előbbi a jó redoxi reakcióin alapul, az utóbbiak oszcillációs ciklusa a ClO_2^- kémiájával írható le. ELTE – DE kooperációban egy 6 elemi lépést tartalmazó vázmechanizmust javasoltunk a jó-specicszt nem tartalmazó ClO_2^- –Red összetételű oszcillátorok viselkedésének modellezésére:³⁹

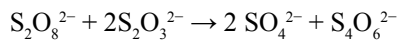


Startreakcióként a $\text{ClO}_2^- + \text{R}$ lassú reakció szolgál, amelyben az R oxidált formája (RO = HOBr, S, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), a ClO_2^- -ből pedig HOCl keletkezik. A HOCl a ClO_2^- felesleggel Cl_2O_2 -t termel, ez az R-rel reagálva 2 HOCl-t eredményezve biztosítja a rendszerben a (+) visszacsatolást (HOCl autokatalízis). Az autokatalízist a HOCl + R (vagy RO) reakció állítja le, ennek végterméke Cl^- és RO (vagy lehet BrO_3^- , SO_4^{2-} is). A rendszerben megjelenő ClO_2 és ClO_3^- a Cl_2O_2 -nek ClO_2^- -tal és vízzel történő reakciójában képződik. Új oszcillációs periódus akkor indul, ha a reaktorban (CSTR) az elreagált anyagokat áramlással pótoljuk. A vázmodellel az irodalomban található kinetikai adatokat

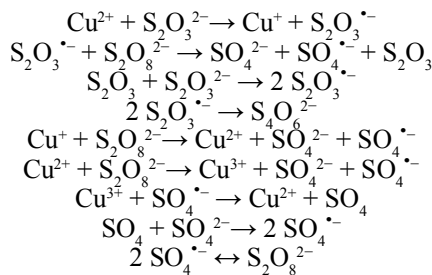
és két változó paramétert használva, jól szimulálható a kísérletileg mért koncentráció oszcilláció, az oszcillációs tartomány, a komplex oszcilláció, káosz és autokatalízis, de a biritmiticitás és multistabilitás leírásához a modell kiterjesztése szükséges.

2.3. Cu(II)-katalizált $S_2O_8^{2-}$ - $S_2O_3^{2-}$ oszcillátor mechanizmusa

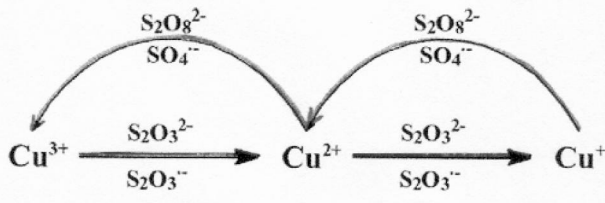
Kísérletet tettünk az oszcillátor szimulációjára az irodalomban fellelhető adatok, a bruttó reakció és gyökös lépések sorozatából összeállított vázmechanizmus felhasználásával.⁴⁰ A Cu(II)-katalizált bruttó reakció a következő:



A modellezéshez felhasznált vázmechanizmus 9 elemi lépést tartalmaz:



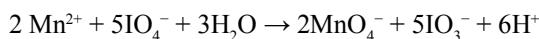
A vázmechanizmusban kulcsszerepe van a Cu^{2+}/Cu^+ és a Cu^{3+}/Cu^{2+} redoxipárok által katalizált $S_2O_3^{\cdot-}$ és $SO_4^{\cdot-}$ gyökök autokatalitikus keletkezésének. A negatív visszacsatolásként a gyökök rekombinációja szerepel. A Cu(II)-katalizált oszcillációs ciklust az alábbi diagram szemlélteti:



A vázmodell kielégítően szimulálja a kísérletileg mért oszcillációs jel (Pt potenciál) alakját, de az észlelt periodikus O_2 fejlődés, pH változás és a mért fázisdiagram szimulációjához a további 9 lépéssel kibővített modellünk is csak kiindulási alapként használható.

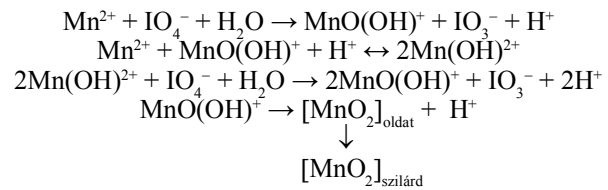
2.4. Mangán-kémia alapuló oszcillátorok mechanizmusa

A Mn-oszcillátorok mechanisztikus vizsgálatára a Mn^{2+} - IO_4^- CSTR-rendszert választottuk ki.⁴¹ A reakciót a Mn^{3+} kvalitatív azonosítására is használjuk, a bruttó reakcióban a végtermékek MnO_4^- és IO_3^- :

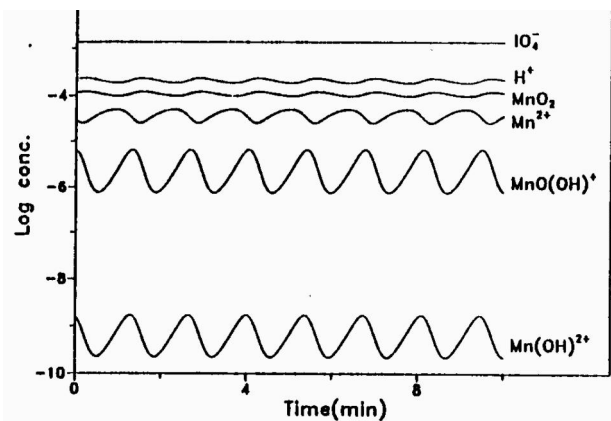


A javasolt mechanizmust leíró vázmodellben 11 elemi lépés, közöttük több (Mn-speciest tartalmazó) diszproporciós reakció szerepel. A modell egyszerűbb változata 4 (nem

elemi) lépésben összefoglalható, amely tartalmazza az oldható Mn(IV) autokatalitikus keletkezését és annak szilárd fázisban történt, stabilizátor alkalmazásával szabályozott sebességű kilépését a rendszerből:



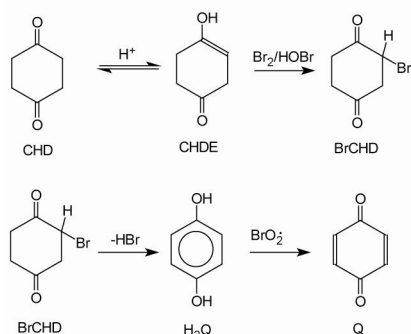
A modell jól szimulálja a kísérleti tapasztalatokat, például azt, hogy a CSTR-ben lejátszódó Mn^{2+} - IO_4^- reakcióban a Mn^{2+} -koncentrációhoz képest kb. 10x-es IO_4^- felesleg alkalmazásakor lépnek fel oszcillációk (a IO_4^- -koncentráció jó közelítéssel konstans), vagy azt, hogy az oldat színe egy-egy periódus alatt sárga [(az oldható Mn(IV)-speciész, a $MnO(OH)_2$ sárga] és szintelen, nem pedig ibolya és szintelen között változik (CSTR-ben MnO_4^- nem keletkezik). A különböző oxidációs állapotú Mn-speciész koncentráció oszcillációját a 3. ábra mutatja.



3. Ábra. A MnO_4^- - IO_4^- CSTR oszcillátor szimulációja. Kiindulási koncentrációk: $[IO_4^-] = 1,5 \times 10^{-3}$ M, $[Mn^{2+}] = 1,5 \times 10^{-4}$ M. Áramlási sebesség: $k_0 = 0,01$ s⁻¹. Sebességi állandók: $k_1 = 1$ M⁻¹s⁻¹, $k_2 = 5 \times 10^7$ M⁻²s⁻¹, $k_3 = 1 \times 10^8$ M⁻²s⁻¹, $k_4 = 5 \times 10^{-1}$ s⁻¹.

2.5. BrO_3^- - 1,4-ciklohexándion (CHD) - (katalizátor/indikátor) zárt rendszerű oszcillátor mechanizmusa

A BrO_3^- -CHD oszcillátor mechanizmusának részletes feltárását az indokolta, hogy a rendszer, amely zárt formában is több órán keresztül több száz oszcillációt és egyéb dinamikai viselkedést mutat, az egyik legalkalmasabb jelölt időben és térben periodikus jelenségek tanulmányozására. Csoportunk a BrO_3^- -CHD rendszer és ferroin-katalizált változata működésének leírására 19 lépésből álló részletes mechanizmust^{42,43} és egy 6 lépésből álló egyszerű modellt⁴⁴ javasolt. A mechanizmusnak a BrO_3^- redukcióját tartalmazó része megegyezik a BZ-reakció mechanizmusában szereplőkkel. Munkánkban új eredményként a szerves komponens (CHD) oxidációja részleteinek tisztázása szolgál. A BrO_3^- és CHD reakciójában a CHD brómozódása, majd aromatiszációja, végül p-kinonná alakulása játszódik le. A folyamat feltételezett lépéseit az alábbi reakciósor szemlélteti:



Az oszcillációt eredményező ciklusban az autokatalízist a $BrO_2^- - H_2Q$ reakció, a (-) visszacsatolást (a Br^- termelő lépés) a BrCHD intermedier H_2Q köztitermék alakulása biztosítja. A $BrO_3^- - CHD$ -ferroin rendszerben megfigyelt változatos dinamika szimulációjához az általunk kísérletileg mért sebességi együtthatókat használtuk fel.

3. Térben periodikus dinamikai mintázatok (kémiai hullámok) és stacionárius struktúrák (Turing-szerkezetek) előállítása

Ha egy kémiai rendszerben a koncentráció oszcilláció létrejöttének alapvető feltételei [az egyensúlytól távoli állapot, (+) és (-) visszacsatolások lehetősége, parametrikus megfelelések] teljesülnek, a periodikus koncentráció eloszlás megjelenési formája a reakció kivitelezési módjának függvénye. Erős keverés esetén a specieszek koncentrációja a reakcióter minden pontján azonos, de időben különböző, így időbeni periodicitás, azaz oszcilláló reakció jön létre. A reakcióelegy keverését mellőzve és a konvekciót is kizárva[†] a reakció és diffúzió kölcsönhatásában térben periodikus koncentráció eloszlás, ún. „reakció-diffúziós” szerkezet, kémiai mintázatképződés alakulhat ki. A mintázat jellege a kémiai önszerveződés megvalósulásában alapvető szerepet játszó aktivátor (az autokatalitikus köztitermék) és inhibitor [a (-) visszacsatolást biztosító speciesz] diffúzió állandójának viszonyától függ. Közel azonos diffúzió állandók esetén dinamikus szerkezetek (mozgó koncentrikus körökből álló hullámfrontok, vagy forgó spirálhullámok), nagyon eltérő diffúzió állandóknál stacionárius struktúrák (Turing-szerkezetek) jöhetnek létre.

Kutatólaboratóriumunk mind a dinamikus, mind a stacionárius struktúrák előállításában figyelemre méltó eredményeket ért el.

3.1. Mozgó kémiai hullámok előállítása és tanulmányozása

Mozgó kémiai hullámokat elsőként Zhabotinsky állított elő a ferroin-katalizált Belousov-reakció (BZ-reakció) vékony oldatrétegében.⁴⁵ Ennek $Ru(bpy)_3SO_4$ -katalizált változatát laboratóriumunk produkálta 1974-ben.⁴⁶ Az UBO-rendszerek felfedezését követően számos variáns (pl. BrO_3^- és anilin/pirogallol/szulfanilsav/ 2,4-diaminodifenilamin) oldatrétegében kimutattuk a céltáblaszerű mozgó kémiai hullámok és spirálok megjelenését.⁴⁷ A struktúrák vizuális észlelését az intenzív (kék, vörös, barna)

színű köztitermékek biztosítják, ehhez indikátor, vagy ferroin bevitelére nincs szükség. Mozgó struktúrák mellett stacionárius mozaik szerkezeteket és rövid életű tranziens hullámokat is megfigyeltünk és kimutattuk, hogy ezek nem „reakció-diffúziós” kölcsönhatás, hanem az oldatrétegben kialakuló konvekciós mozgások eredménye.

A ClO_2^- oszcillátorok kifejlesztésével lehetővé vált klorit-alapú mintázatképződés létrehozása is. Ehhez előállítottuk a $ClO_2^- - I^-$ -malonsav (rövidítéssel: CIMA) reakciót, amelyben a köztitermék I_2 megjelenése keményítővel indikálható.¹⁵ A CIMA kiváló rendszernek bizonyult reakció-diffúziós szerkezetek, mozgó kémiai hullámok és stacionárius szerkezetek (Turing-struktúra) tanulmányozására.

Mozgó kémiai hullámok vizsgálatához 1997-ig csupán a már tárgyalt BZ, UBO és CIMA rendszerek álltak rendelkezésre, de kísérleti szempontból egyik sem volt tökéletes. A BZ-rendszerben gáz (CO_2) fejlődik, ami zavarja a szerkezetek kialakulását, az UBO rendszerek viszonylag rövid élettartamúak, a CIMA rendszer csak alacsony hőfokon ($4^\circ C$) működik kellő ideig. Célul tűztük ki a mozgó kémiai hullámok vizsgálatához ideális rendszer kifejlesztését. Ideálisnak tekinthető az az oszcillátor, amely zárt rendszerben, szobahőmérsékleten hosszú ideig működik, nincs gáz vagy szilárd közti- és végterméke, a szerkezet kifejlődése vizuálisan követhető, a rendszer (pl. fényel) perturbálható, mechanizmusa egyszerű és ismert. A felsorolt követelmények többségét két rendszerünk a $BrO_3^- - CHD$ -redoxi indikátor^{48,49} (difenilamin, ferroin, krisoidin, erioglaucin) és a $BrO_3^- - H_2PO_2^-$ -aceton-Mn(II)-Ru(II) vagy ferroin⁵⁰ kielégíti. A $BrO_3^- - CHD$ -difenilamin rendszerben kialakuló hullámszerkezet (lásd 4. ábra) hosszan tartó, esztétikus, fényel könnyen perturbálható.



4. Ábra. Kémiai hullámok a $BrO_3^- - CHD$ -difenilamin rendszerben. Kiindulási koncentrációk: $[NaBrO_3] = 0,2 M$, $[CHD] = 0,15 M$, $[H_2SO_4] = 0,3 M$, $[NaBr] = 0,3 M$, $[DPA] = 10^{-4} M$.

Akét szubsztrátot és két katalizátort tartalmazó $BrO_3^- - H_2PO_2^-$ -aceton-Mn(II)-Ru(II) vagy ferroin zárt rendszerben mind az időbeni oszcilláció, mind a kémiai hullámok fejlődése 3-5 órán keresztül fenntartható. Az 5-komponensű oszcillátor „magját” képező $BrO_3^- - Br^-$ -aceton-Ru(II) összetételű rendszerben az időbeni oszcilláció mellett mozgó kémiai hullámok is kimutathatók, de mindkét jelenség élettartama lényegesen lerövidül a teljes rendszerben megfigyelt élettartamhoz képest.⁵¹

[†]például, a reakcióelegyet lefedett Petri-csészébe rétegezve, vagy egy/több komponensét gélben rögzítve

3.2. Stacionárius mintázatok (Turing-struktúra) tervezése és előállítása

Stacionárius reakció-diffúziós kémiai struktúrák létezésének elvi lehetőségét Alan Turing már 1952-ben kimutatta,⁵² de laboratóriumi előállításukra először csak 1990-ben került sor.¹⁶ A kísérletes Turing-struktúra a CIMA reakció speciális körülmények között (nyílt gélreaktor használata, a köztitermék I_2 diffúzó állandójának drasztikus csökkentése keményítővel,...) történt kivitelezésével volt megvalósítható.

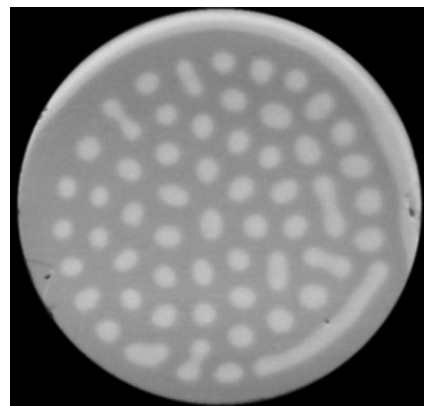
A Turing-szerkezetekkel kapcsolatos kutatásokban két vonalon voltunk/vagyunk érdekeltek: (a) jelentős munkát fektettünk be a Turing struktúrák második kísérleti példájaként bejelentett, az O_2-S^{2-} -Mblue oszcillátorral kifejlesztett mintázatok^{53,54} reprodukálására; (b) francia kooperációs együttműködésünk (Bordeaux, CNRS laboratórium) keretében részt veszünk Turing struktúrák tervezés útján történő előállítását célzó projektben. Mindkét vonalon vannak értékelhető eredményeink:

(a) *Egy „Turing stuktúra” cáfolata.* Megismételtük és sikeresen reprodukáltuk azokat a kísérleteket, amelyekben a Turing struktúrának vélt mintázatokat az O_2-S^{2-} -Mblue rendszerben megfigyelték. Hexagonális elrendezésű pontokból, labirintus-szerű csíkokból álló struktúrák alakultak ki metilénkék oszcillátor szulfid-komponensét tartalmazó poliakrilamid (PAA) gélréteg és a levegővel (O_2) érintkező metilénkék oldatréteg határfelületén. Kísérleteink bebizonyították, hogy a Turing stuktúrákhoz megtevesztésig hasonló mintázatok nem „reakció-diffúzió” eredetűek.^{55,56} A gélrétegben látható mintázat már a PAA gél készítésekor, a kezdetben folyadékfázisban levő elegyben kialakul az exoterm polimerizációs hő következtében fellépő konvekciós áramok hatására, majd a gélesedéskor rögzítődik. A géle rétegzett metilénkék oldat a szerkezetet nem létrehozza, hanem csak „előhívja”, láthatóvá teszi. A Turing-struktúraként leírt jelenség tehát valójában Benard cella szerkezet, amelyet a hidrodinamika hozza létre. A Turing struktúrák második laboratóriumi példáját csak 2008-ban sikerült előállítani kutatócsoportunk aktív közreműködésével.

(b) *Turing-stuktúrák előállítása és tervezése.* Az utóbbi évek egyik fontos tudományos eredményének tekintjük Turing-struktúra észlelését a CIMA reakciótól kémiai összetételében teljesen eltérő másik rendszerben a jodát-szulfid-ferrocianid (FIS) pH oszcillátorban.⁵⁷ Az eredményhez Swinney és munkatársai által 1994-ben publikált kísérletből⁵⁸ kiindulva jutottunk, akik a FIS rendszert használva változatos mintázatképződést, például poliakrilamid gélben kifejlődő majd eltűnő, kör alakú foltok képződését és a jelenség többszöri ismétlődését figyelték meg. A foltokban a pH alacsonyabb, mint a környezetükben, ezért a kvázi-stacionárius szerkezet pH-indikátorral jelezhető volt. A Swinney-kísérlet újdonsága és érdekessége miatt kutatócsoportunk Brandeis Egyetemen és a Bordeaux-i laboratóriumban dolgozó tagjai többször próbálták reprodukálni, kezdetben sikertelenül. Az eredménytelenség okára 2008-ban Bordeauxban derült fény. A kvázi-stacionárius mintázat kialakulása annak tulajdonítható, hogy a FIS oszcillátor aktivátorának a H^+ -nak diffúzióját

a poliakrilamid részleges hidrolízisében termelődő egyik komponens nagyságrendekkel lelassította, így teljesült a stacionárius reakció-diffúzió szerkezet kialakulásához szükséges alapvető feltétel. Turing-struktúra megjelenésének ezt a feltételét tudatosan teljesítettük: poliakrilamid helyett agaróz gélt, a FIS oszcillátor működésében kulcs szerepet játszó hidrogénionok diffúziójának drasztikus csökkentéséhez Na-poliakrilátot használtunk. A H^+ -ok mozgékonyasága a nagy molekulatömegű poliakrilát-ionhoz kapcsolódva olyan mértékben lecsökkent, ami elégséges volt stacionárius mintázat kialakulásához. A nyílt reaktor egyik oldalfalát képező agaróz gélben krezolzöld indikátorral láthatóvá tett Turing-struktúra (függően kísérleti paramétereiktől, kék környezetben hexagonális elrendezésű sárga pontokból vagy csíkokból álló mintázat) jelent meg.⁵⁹

A témához tartozó további eredményünk volt egy olyan módszer kidolgozásában való részvétel, amely lehetővé teszi Turing-struktúra előállítását tervezéssel.⁵⁷ A módszer egy összetételénél fogva CSTR-ben bistabilitásra és időbeni oszcillációra képes rendszer dinamikai tulajdonságainak lépésről-lépésre történő kísérletes felderítésén keresztül (ennek lépései: a térbeni bistabilitás és a mozgó kémiai hullámok paraméter tartományának megkeresése gélreaktorban, majd a hullámok lelassítása, végül leállítása egy alkalmas inhibitorral) vezet el a mintázat kialakulásához. Használhatóságát a jodát-szulfid-tiokarbamid rendszerben bizonyítottuk, amelyben Turing-mintázatok megjelenése mellett (lásd 5. ábra), a gélreaktorban egyéb dinamikai jelenségeket is megfigyeltünk.⁶⁰



5. Ábra. Turing mintázat a $IO_3^-SO_3^{2-}$ -tiokarbamid (Tu) rendszerben (a világos foltok a savas, a sötétkék környezet a semleges/enyhén lúgos kémhatású területet jelzi). Kiindulási koncentrációk: $[NaPAA]_0 = 6$ mM, $[Tu]_0 = 5$ mM, $H_2SO_4]_0 = 3,57$ mM, λ (a két folt közötti átlagos távolság) = $1,85 \pm 0,9$ mm.

Jelenleg további kémiaileg különböző összetételű rendszerekben próbálunk reakció-diffúzió alapú mintázatokat létrehozni. Az eltérő kémiai mechanizmus lehetővé teszi, hogy még változatosabb dinamikai viselkedésformákat találjunk. Legújabb eredményünk ezt igazolni látszik: a $H_2O_2-SO_3^{2-}-Fe(CN)_6^{4-}$ és a $H_2O_2-SO_3^{2-}-HCO_3^-$ rendszerekben lokalizált mintázatok alakultak ki,⁶¹ amelyek alkalmasak például információtárolásra, vagy labirintusokban a legrövidebb útvonal megtalálására.

A „nemlineáris kémiai dinamika” természetesen szerepel az ELTE Kémiai Intézet oktatási programjában is. Kutatásaink kezdete óta tartunk speciálkollégiumokat (jelenleg

„Oscilláló kémiai reakciók és rokon jelenségek” és „Mintázatképződés kémiai rendszerekben” címeken) Kémia MSc, gyógyszerész és a Doktori Iskola hallgatói részére. A NKDL rendszeresen foglalkoztat tudományos diákkörös, szakdolgozatot és PhD-munkát végző hallgatókat.

Összefoglalás

A cikkünkben rövid leírását adtuk az ELTE-n a „nemlineáris kémiai dinamika” témakörében 1971 óta folyó kutatómunkáról. Összefoglaltuk azokat az eredményeinket, amelyekkel a spontán önszerveződéssel kialakuló időben és térben periodikus kémiai reakciók létrehozása, működési mechanizmusuk tisztázása területén hozzájárultunk a nemlineáris kémiai dinamikai jelenségekkel kapcsolatos ismeretek gyarapításához.

Eredményeinknek is tulajdonítható, hogy periodikus kémiai rendszerek ma már tervezés útján is létrehozhatók.

Alkalmazva a közreműködésünkkel is kifejlesztett szemiempirikus tervezési módszert számos, a kémiai háttérükben különböző oszcillátor családot állítottunk elő, nevezetesen a nem-katalizált bromát oszcillátorokat, a klorit oszcillátorok kb. 25 variánsát, a kénvegyületek Cu(II)-katalizált oxidációján alapuló rendszereket, a mangán(II)- és permanganátionok redoxi reakcióit magába foglaló oszcillátorokat, az egy- és kétszubsztrátos pH oszcillátorok prototípusát, a bromit oszcillátorokat, több esetben az oszcilláció magjaként szolgáló minimál változatot is (BrO₃⁻-Br⁻-katalizátor, MnO₄⁻-Mn²⁺-stabilizátor, ClO₂⁻-I⁻ rendszerek). Heterogén közegben, vízben oldott oxidálószer, redukálószer és Pt_s - Ref elektródpárt tartalmazó rendszerekben nagy amplitúdójú potenciál oszcillációkat mértünk. Oszcillációk csak a Pt_s felületen jelentkeztek, az oldatfázisban nem. Ezek a rendszerek „nyílt áramkörű” elektrokémiai oszcillátorok közé sorolhatók. Egy általunk javasolt módszerrel megvalósítottuk a ma ismert (a redoxi kémián alapuló) oszcillációs mechanizmusokban közvetlenül részt venni nem képes nem-vegyértékváltó kationok és anionok indukált koncentráció oszcillációját. Néhány CSTR pH oszcillátorunkat zárt rendszerben is működő változattá alakítottuk, jelentősen megnövelve azok gyakorlati alkalmazásának esélyeit.

Oszcillátoraink kémiai mechanizmusát több esetben sikerült tisztázni és dinamikai viselkedésüket eredményesen szimulálni.

Az oszcilláló kémiai rendszerek előállítására és mechanizmusuk tanulmányozására mellett a térben periodikus dinamikus és stacionárius struktúrák keresése is fő célunk volt. Modellreakcióként az időben oszcilláló rendszereket használtuk. Mozgó kémiai hullámok kifejlődését tapasztaltuk az UBO-rendszerek, a CIMA reakció, a BrO₃⁻-CHD-katalizátor és a BrO₃⁻-aceton-H₂PO₂⁻-Mn²⁺-Ru²⁺ oszcillátorok vékony oldatrétegében. Turing-struktúrákat állítottunk elő nyílt géltreaktorban a FIS, a IO₃⁻-SO₃²⁻-tiokarbamid rendszerekben, Na-poliakrilát jelenlétében.

Oszcilláló kémiai reakcióinkat számos külföldi laboratóriumban modellként használják nemlineáris kémiai

dinamikai jelenségek demonstrációjára, a jelenségek mechanizmusának tanulmányozására és szimulációjára, vagy alkalmazzák periodikus fizikai, biokémiai és kémiai folyamatok vezérlésére, valamint H₂O₂-SCN⁻ oszcillátor katalizátorával (Cu²⁺) kölcsönhatásba lépő sok szerves anyag mikrométerben történő meghatározására.

Jövőbeni kutatási terveinkben az időben és térben periodikus kémiai rendszerek tervezési módszereinek finomítása és újabb, összetételükben változatosabb, bonyolultabb variánsok előállítására szerepel. Az ilyen rendszerek tanulmányozása nyújthat újabb és alaposabb ismereteket a nemlineáris kémiai dinamika jelenségek részletes mechanizmusának feltárásában.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők ez úton is köszönetüket fejezik ki néhai Kőrös Endre professor emeritusnak az „oszcilláló kémiai reakciók” kutatásának hazai bevezetéséért és a témát kutató csoport létrehozásáért az ELTE-n. Munkánkban való jelentős közreműködésért köszönetet mondunk kooperációs partnereinknek, elsősorban Irving R. Epstein professzornak (Brandeis University, Waltham, MA, USA) és Patrick De Kepper professzornak (CNRS, Bordeaux, Franciaország), továbbá valamennyi együttműködő munkatársnak [kiemelten Anatol M. Zhabotinsky (Waltham), Rábai Gyula (Debrecen), Horváth Judit (Bordeaux) kollégáknak]. Köszönet illeti hazai egyetemeinken (BMGTE, DE, SZE) a nemlineáris kémiai dinamika területén dolgozó kollégákat munkánk iránt tanúsított érdeklődésükért. Kutatásainkhoz anyagi támogatást az MTA-NSF project (1983-1995), számos OTKA pályázat (67701, 62029, 77986, 100891) és TÉT pályázat (F17/04) biztosította.

Hivatkozások

- Zhabotinsky, A.M. *Biofizika* **1964**, *9*, 206–311.
- Field, R.J.; Körös, E.; Noyes, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8649–8664.
- Körös, E.; Orbán, M.; Nagy, Zs. *Nature* **1973**, *242*, 30–31.
- Burger, M.; Field, R.J. *Nature* **1984**, *307*, 720–721.
- Körös, E.; Orbán, M. *Nature* **1978**, *273*, 371–372.
- Körös, E.; Orbán, M. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1672–1674.
- Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3212–3219.
- Alamgir, M.; Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3725–3728.
- Orbán, M.; De Kepper, P.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2657–2658.
- De Kepper, P.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2133–2134.
- Dateo, C.E.; Orbán, M.; De Kepper, P.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 504–509.
- Orbán, M.; De Kepper, P.; Epstein, I.R.; Kustin, K. *Nature* **1981**, *292*, 816–818.
- Lengyel, I.; Jing, Li; Kustin, K.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3708–3719.
- Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3907–3910.
- De Kepper, P.; Epstein, I.R.; Kustin, K.; Orbán, M. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 170–171.
- Castets, V.; Dulos, E.; Boissonade, J.; De Kepper, P. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2953–2956.
- Epstein, I.R.; Kustin, K.; De Kepper, P.; Orbán, M. *Scientific American* **1983**, *248*, 112–120.

18. Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 101–106.
19. Orbán, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6893–6898.
20. Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2891–2896.
21. Orbán, M. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1990**, *42*, 343–353.
22. Doona, C.J.; Kustin, K.; Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7484–7489.
23. Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8543–8544.
24. Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2302–2305.
25. Edblom, C.E.; Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2826–2830.
26. Rábai, Gy. *Magy. Kém. Folyóirat* **2011**, *117*, 117–122.
27. Poros, E.; Horváth, V.; Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I.R.; Orbán, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7174–7179.
28. Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1252–1256.
29. Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2930–2935.
30. Orbán, M.; Epstein, I.R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2358–2362.
31. Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I.R.; Orbán, M. *Nature* **2005**, *433*, 139–142.
32. Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I.R.; Orbán, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7588–7592.
33. Horváth, V.; Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I.R.; Orbán, M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4271–4276.
34. Horváth, V.; Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I.R.; Orbán, M. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1248–1252.
35. Kurin-Csörgei, K.; Orbán, M. *J. Phys. Chem. A* **1996**, *100*, 19141–19147.
36. Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I.R.; Orbán, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7352–7358.
37. Orbán, M.; Körös, E.; Noyes, R.M. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3056–3057.
38. Szókán, Gy.; Orbán, M. *ACH-Models in Chemistry* **1995**, *132*, 179–189.
39. Rábai, Gy.; Orbán, M. *J. Phys. Chem. A* **1993**, *97*, 5935–5939.
40. Orbán, M.; Kurin-Csörgei, K.; Rábai, Gy.; Epstein, I.R. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55*, 267–273.
41. Orbán, M.; Lengyel, I.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1978–1982.
42. Szalai, I.; Körös, E. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 6892–6897.
43. Szalai, I.; Kurin-Csörgei, K.; Orbán, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1271–1275.
44. Szalai, I.; Körös, E.; Györgyi, L. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 243–249.
45. Zaikin, A.N.; Zhabotinsky, A.M. *Nature* **1970**, *225*, 535–537.
46. Körös, E. *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1974**, *9*, 99–100.
47. Orbán, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4311–4314.
48. Kurin-Csörgei, K.; Orbán, M.; Zhabotinsky A.M.; Epstein, I.R. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 6827–6829.
49. Orbán, M.; Kurin-Csörgei, K.; Zhabotinsky A.M.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1146–1150.
50. Orbán, M.; Kurin-Csörgei, K.; Zhabotinsky A.M.; Epstein, I.R. *Faraday Disc. Chem. Soc.* **2001**, *120*, 11–19.
51. Kurin-Csörgei, K.; Horváth, V.; Orbán, M. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, *90*, 405–411.
52. Turing A.M. *Phil. Trans. Royal. Soc. B* **1952**, *237*, 37–72.
53. Watzl, M.; Münster, A.F. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 273–278.
54. Watzl, M.; Münster, A.F. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2540–2546.
55. Kurin-Csörgei, K.; Orbán, M.; Zhabotinsky A.M.; Epstein, I.R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 70–74 és **1999**, *311*, 105–107.
56. Orbán, M.; Kurin-Csörgei, K.; Zhabotinsky A.M.; Epstein, I.R. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 36–40.
57. Szalai, I.; De Kepper, P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 783–786.
58. Lee, K.J.; McCormick, W.D.; Pearson, J.E.; Swinney, H. *Nature* **1994**, *369*, 215–218.
59. Horváth, J. Szalai, I.; De Kepper, P. *Science* **2009**, *324*, 772–775.
60. Horváth, J. Szalai, I.; De Kepper, P. *Physica D – Non-linear Phenomena* **2010**, *239*, 776–784.
61. Horváth, J. Szalai, I.; Takács, N.; De Kepper, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20228–20234.

Research on the phenomena of “nonlinear chemical dynamics” at Eötvös University, Department of Analytical Chemistry

This paper is concerned with the results achieved at Eötvös University during the last 40 years on the research field of nonlinear chemical dynamics. Within this topic our team has focused on designing, finding and studying novel types of chemical systems that show periodic behaviors in time and space. Here we summarize our contribution to the knowledge gained until now about chemical self-organization.

We were successful with producing the great majority of the known liquid phase oscillatory chemical reactions using the semiempirical design method developed with our assistance in the early 80-ies. Our new systems include a subgroup of bromate oscillators (referred to as “uncatalyzed bromate oscillatory systems”), about 25 variants of the chlorite oscillators, the bromite systems, the family of manganese-chemistry based oscillators, the group of Cu(II)-catalyzed oscillators, the prototype of the one- and two-substrate pH oscillators. Many variants in each group were identified, among them three “minimal” or core systems, the catalyzed BrO_3^- - Br^- , the MnO_4^- - Mn^{2+} and the ClO_2^- - I^- CSTR reactions. In order to clarify the chemical background that prevails behind the temporal periodic processes thorough mechanistic studies and simulations were carried out in most cases. Two families of heterogeneous oscillators were developed where the oscillatory processes took place in the surface of Pt₅ immersed in aqueous solution of an

oxidant and a reductant. A method was suggested and applied successfully to generate oscillations in the concentration of some non-redox cations and anions, which – due to their chemical nature – are unable to participate in the known redox chemistry based oscillatory mechanisms. Three CSTR pH oscillators were converted into a form that was capable of oscillating under closed condition, increasing significantly their chances for practical applications. Many of our oscillatory reactions serve now as model system in different laboratories world-wide to demonstrate periodic reactions for students, to develop and study dynamical and stationary chemical patterns, to use for analytical purpose and a few of them were suggested to use for practical application.

Beside temporal oscillations efforts were made to produce spatial dynamical and stationary patterns. Systems capable of exhibiting temporal oscillations were tested. Travelling waves developed in a thin layer of the mixtures that contained the components of the UBO systems, the CIMA reaction, the BrO_3^- -CHD-catalyst and the BrO_3^- -acetone- H_2PO_2^- - Mn^{2+} - Ru^{2+} oscillators. Turing structures were observed in the one-side open gel reactor using the IO_3^- - SO_3^{2-} - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ and IO_3^- - SO_3^{2-} -thiourea oscillators in the presence of Na-polyacrylate.

Our further goal to be achieved is to refine the design methods and find newer and more complex temporal and spatial periodic systems. The knowledge of large variety and great diversity of such systems helps us to obtain key insights into the innermost details of all phenomena related to nonlinear chemical dynamics.