

ÉRTEKEZÉSEK

EMLÉKEZÉSEK

KŐRÖS ENDRE

EGY ÚJ SZEMLELETMÓD
TÉRHÓDÍTÁSA
A KÉMIAI DINAMIKÁBAN



111

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST



ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

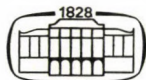
SZERKESZTI
TOLNAI MÁRTON

KÖRÖS ENDRE

EGY ÚJ SZEMLELETMÓD
TÉRHÓDÍTÁSA
A KÉMIAI DINAMIKÁBAN

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1993. OKTÓBER 19.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia 1982. évi CXLII. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes és levelező tagok székfoglalói — önálló kötetben — látnak napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982. számú állásfoglalása rendelkezett.

ISBN 963 05 6816 0

Kiadja az Akadémiai Kiadó
1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35.

© Kőrös Endre, 1994

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes fejezeteket illetően is.

Printed in Hungary

TARTALOM

Bevezetés	7
Rövid történeti áttekintés	10
A kutatások lendületet kapnak	16
Az oszcillátorok termokémiája	22
Multidiszciplináris konferenciák alakítják a szemléletmódot	25
Mechanizmus, perturbációk, szabályozás .	32
Kapcsolat a kemo- és biooszcillátorok között	36
Gerjeszthetőség	38
Oktassuk az új tudományos eredményeket	39
Köszönetnyilvánítás	41
Irodalom	43

BEVEZETÉS

Az élő és élettelen anyagi világban számos olyan folyamatot figyelhetünk meg, amely időben periodikus jelleggel megy végbe, továbbá igen sok olyan képződménnyel találkozunk, amely valamilyen időben és térben ritmikus anyagáramlásnak és szerveződésnek eredményeképpen jött létre.

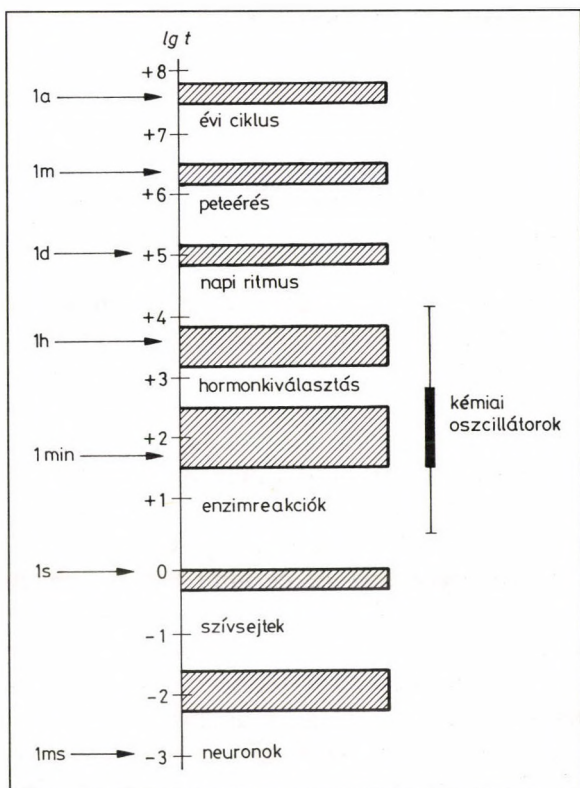
Ezek a ritmikus vagy periodikus (oszilláció) jelenségek egyrészt az anyag szerveződésének minden szintjén megfigyelhetők, másrészt az időskálán igen széles tartományban helyezkednek el. Csoportosításukat is ennek megfelelően két különböző módon végezhetjük el.

Az 1. ábra az anyag szerveződési szintje szerinti csoportosítást mutatja be a molekuláris szinttől a populációig, vagyis viszonylag egyszerű szervetlen kémiai reakcióktól a populációdinamikáig. A 2. ábra pedig a biológiai szerveződési szinten megjelenő periodicitások időskáláját, vagyis a megfelelő jelenségekhez tartozó periódusidőket (ill. azok logaritmusát) szemlélteti. Ezen az ábrán összehasonlítás céljából feltüntettük a kémiai oszcillátorok periódusidő-tartományát is, amely néhány másodperc és néhány óra közé esik, de leggyakrabban 0,5 és 5 perc közötti.

<i>molekuláris</i>	
a) egyszerű szerves és szerves reakciók	kémia
b) biopolimerek reakciói	biokémia
<i>sejtalkotó</i>	biológia
<i>sejt</i>	
<i>többsejtű szervezetek</i>	
<i>szervek</i>	fiziológia
<i>teljes szervezet</i>	
<i>népesség</i>	ökológia
<i>nagy méretű rendszerek</i>	geológia, meteorológia

1. ábra. A szerveződés szintjei

Az, hogy az oszcilláló folyamatok olyan közönségesek a biológiai rendszerekben, továbbá, hogy igen széles időskálát ölelnek át onnan ered, hogy ezeknek a folyamatoknak szabályozó szerepük van. A szabályozó rendszerek az evolúció során fejlődtek ki és különültek el részben megjelenési forma, részben időintervallum szerint. A kialakult pozitív és negatív visszacsatolás a nemlinearitás forrása, amely oszcillációkban kifejezésre jutó instabilitáshoz vezet.



2. ábra. A biológiai szerveződési szinten megjelenő periodikus jelenségek időskálája

A kémiai rendszerek között is vannak olyanok, amelyekben nemlineáris aktiváló és inhiváló folyamatok mennek végbe. Ilyen rendszerek azonban sokkal ritkábbak, mivel ezek nem állnak evolúciós kényszer alatt, vagyis nincs semmi élettani szerepük.

RÖVID TÖRTÉNETI ÁTTEKINTÉS

A kémiai oszcillátorokkal kapcsolatos szélesebb körű kutatások viszonylag elég későn, csak a hetvenes évek elején indultak el. Az iniciátor az a — ma már nyugodtan állíthatjuk — nagy jelentőségű és nagy hatású felfedezés volt, amely BELOUSZOV nevéhez fűződik, aki az ötvenes évek elején megfigyelte, hogy bromátion citromsavval történő cérium katalizálta redukciója nem az oldatkémiai reakciók ismert időbeli változása szerint játszódik le, hanem valami szokatlan utat követ, mivel a katalizátor oxidált alakja (a cérium(IV)ion), amely sárga színű, időben periodikusan jelenik meg és tűnik el [1].

A hatvanas évek során ZSABOTYINSZKIJ munkássága tárta fel ennek a reakciónak sok jellegzetességét és írta le néhány kémiai változatát [2]. A bromátion oszcilláló jelleggel végbenéző katalitikus (vagy katalizátor nélküli) redukcióját a 70-es évek közepétől Belouszov — Zsabotyinszkij-(BZ)-reakciónak nevezzük. Rendkívül sok rendszer mutatja ezt a viselkedést és ezek tárgyalására még a későbbiekben visszatérünk.

Egészen 1968-ig a kutatóknak csak igen szűk köre tudott valamit BELOUSZOV és ZSABOTYINSZKIJ munkásságáról. Egy kicsit széle-

sebb körben akkor vált ismertté ez az oszcilláló reakció, amikor Prágában a FEBS 5. kongresszusához kapcsolódóan Biological and Biochemical Oscillators címmel szimpóziumot szerveztek, és ezt követte a következő évben egy azonos tárgykörű szimpózium Hangőben, Finnországban. Ezeken a szimpóziumokon már néhány kémiai oszcillációval kapcsolatos előadás is elhangzott. A prágai szimpóziumon ismertette ZSABOTYINSZKIJ, BELOUSZOV több mint másfél évtizeddel korábbi felfedezését, és részletesen tárgyalta saját eredményeit a bromát-malonsav katalizátor rendszer dinamikus viselkedésével kapcsolatban. A két szimpóziumon döntően a biológiai periodikus jelenségekkel kapcsolatban hangzottak el előadások, és több beszámoló foglalkozott az akkor még elég újnak számító glikolitikus oszcillációkkal. A szimpóziumok anyagát néhány évvel később könyv alakban megjelentették [3].

De milyen ismereteink voltak a prágai konferencia előtt az oszcilláló kémiai reakciók területén? A 3. ábrán, a teljességre való törekvés nélkül, néhány fontosabban tartott korai megfigyelésről adunk áttekintést.

Ezek közül a több mint 70 évvel ezelőtt felfedezett Bray-reakció érdemel elsősorban figyelmet. Ennek a reakciónak az értelmezésével kapcsolatban még erősen megfigyelhető annak a nézetnek az uralkodó volta, miszerint homogén, zárt rendszerben periodikus kémiai viselkedés nem lehetséges. Különösen meglepő,

1828	Fechner [4]	$\text{Fe}/\text{AgNO}_3/\text{Ag}$ periodikus Ag leválás és oldódás
1834	Munck [5]	$\text{P}_{(\text{göz})} \xrightarrow{\text{O}_2}$ foszfor-oxidok periodikus fényfelvillanás
1900	Ostwald [6]	$\text{Cr} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2$ a hidrogénfejlődés sebességének periodicitása
1916	Morgan [7]	$\text{HCOOH} + \text{cc. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}$ a szén-monoxid-fejlődés sebességének periodicitása
1921	Bray [8]	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{IO}_3^-]{\text{kat.}}$ O_2 az oxigénfejlődés sebességének és a jódkoncentráció időbeli változásának oszcillációja

3. ábra. A kémiai oszcillátorokra vonatkozó néhány korai megfigyelés

hogy SHAW és PRICHARD még 1968-ban is ezt a kételyt hangsúlyozzák [9].

A hatvanas évek során ezt a merev elutasító álláspontot egyre kevesebben fogadják el, és mind többen vélik, hogy a homogén oldatfázisú kémiai reakciók során is kialakulhat térbeli-időbeli szerveződés, továbbá hogy ilyen szerveződések alapjai lehetnek egyes ritmikus biológiai jelenségeknek. A vélemények ilyen

irányú megváltozása annak tulajdonítható, hogy körültekintően végrehajtott kísérletek, továbbá jól megalapozott elméletek már azokban az években is bizonyították, hogy léteznek oszcilláló jelleggel végbemenő kémiai folyamatok.

Kísérleti vonalon az alábbi eredmények tekinthetők a legfontosabbnak:

1. csillapított oszcilláció a fotoszintézis sötét reakciói során keletkező egyes köztitermékek koncentrációjában [10];

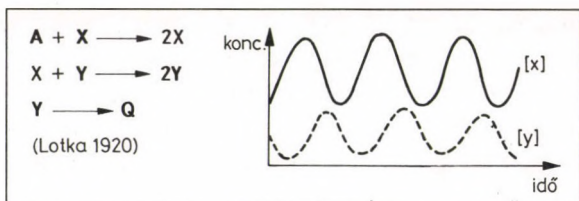
2. glikolitikus oszcilláció élesztősejt kultúrában és annak bizonyítása, hogy a fruktofoszfokináz enzim allosztériája felelős elsősorban az oszcillációért [11];

3. a dioxigénkoncentráció csillapított oszcillációja a NADH tormaperoxidáz katalizálta aerob oxidációja során ($2\text{NADH} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NAD}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$) [12];

4. periodikus enzimszintézis a sejtciklus alatt [13];

5. időbeli oszcilláció a bromát-malonsav katalizátor rendszerben [2].

Elméleti vonalon a homogén kémiai rendszerekben létrejövő oszcilláció lehetőségeivel a század elején LOTKA foglalkozott. Egyik modelljében két autokatalitikus reakciót csatolt össze és kimutatta, hogy a kinetikai egyenletek olyan megoldáshoz vezetnek, amely a köztitermékek koncentrációjának időbeli szélső értékek szerinti változását mutatja (4. ábra) [14].



4. ábra

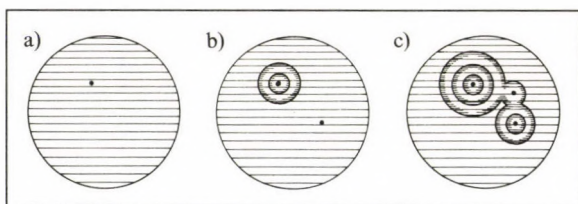
Egy másik jelentős elméleti munka TURING nevéhez fűződik, aki „The Chemical Basis of Morphogenesis” című 1952-ben megjelent tanulmányában kimutatta, hogy a reakció-diffúzió egyenletek térben periodikus megoldásokat eredményezhetnek [15]. Ez azt jelenti, hogy bizonyos feltételek teljesítése esetén térben homogén rendszerek stabilitása megszűnhet és stacionárius térbeli mintázatok alakulhatnak ki. Felhasználva az első, saját maga által tervezett digitális számítógépet, egyenleteinek olyan megoldásai adódtak, amelyek ábrázolva a zebra csíkjaihoz, a leopárd foltjaihoz, a levelek erezeteihez — tehát valamilyen mintázathoz — hasonlítottak. Ez a később igen nagy hatású munka akkor — több mint 40 évvel ezelőtt — csak nagyon szűk körben vált ismertté és szinte egyáltalán nem váltott ki érdeklődést.

Megengedi-e a termodinamika azt, hogy időbeli és térbeli periodicitások kialakuljanak? Ezt a fontos kérdést PRIGOGINE és GLANSDORFF válaszolják meg. Vizsgálva ezt a problémát kimutatták, hogy az egyensúlytól távoli nyílt

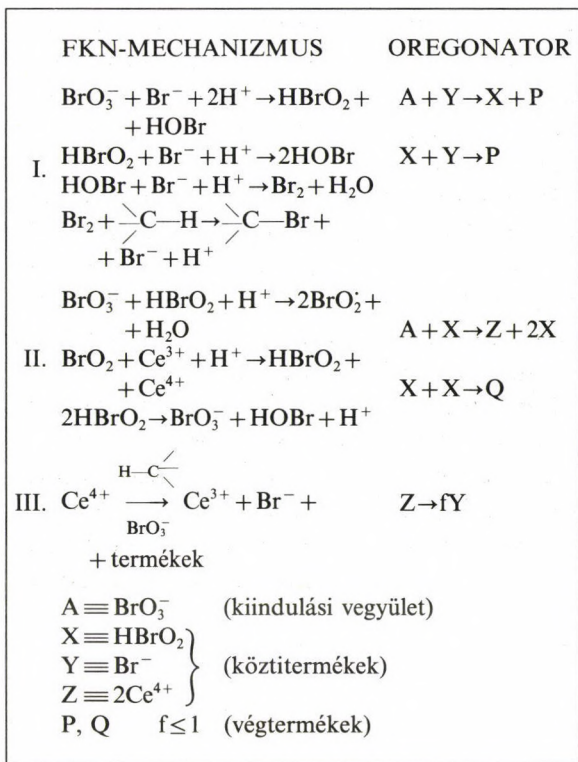
kémiai rendszerekben a stacionárius állapot elvesztheti stabilitását és ennek következtében időbeli és/vagy térbeli struktúrák alakulhatnak ki [16]. PRIGOGINE ezeket disszipatív struktúráknak nevezte, ezzel akarván hangsúlyozni, hogy az önszerveződő, makroszkopikusan rendezett mintázatokat nyílt rendszerben, távol az egyensúlytól, termodinamikailag, a szabad energia disszipálódása tartja fenn.

A KUTATÁSOK LENDÜLETET KAPNAK

Két évvel a prágai konferencia után ZAIKIN és ZSABOTYINYSZKIJ egy, a Nature-ben megjelent cikkében közli azt az igen érdekes megfigyelést, hogy nem kevert BZ-rendszerben ún. ütemszabályozó központokból kémiai hullámok indulnak ki, és az eredetileg minden szempontból homogén oldat strukturálttá válik (5. ábra) [17]. Ugyancsak két évvel később, 1972-ben, NOYES, FIELD és KÖRÖS javaslatot tesz a BZ-reakció részletes mechanizmusára (FKN-mechanizmus) és a kémiai oszcilláció értelmezésére [18]. Majd további két év telik el és megszületik egy olyan 5 lépést és 3 közti terméket tartalmazó modell, az Oregonator, amely az FKN-mechanizmus legfontosabb elemeit tartalmazza és jól



5. ábra. A kémiai hullámok kialakulása a nem kevert, ferroin katalizálta BZ-rendszerben. *a)* Az oldat rózsaszín színű és megjelenik benne az első „ütemszabályozó” (pacemaker) centrum (a centrum a katalizátor oxidált alakja miatt kék színű); *b)* a centumból kémiai hullámok terjednek tova és megjelenik a második centrum; *c)* a kialakult „struktúra” egy későbbi időpontban



6. ábra

adja vissza a reakció három fontos közti terméke (a Ce^{4+} , a HBrO_2 és a Br^-) koncentrációjának időbeli változását (6. ábra) [19].

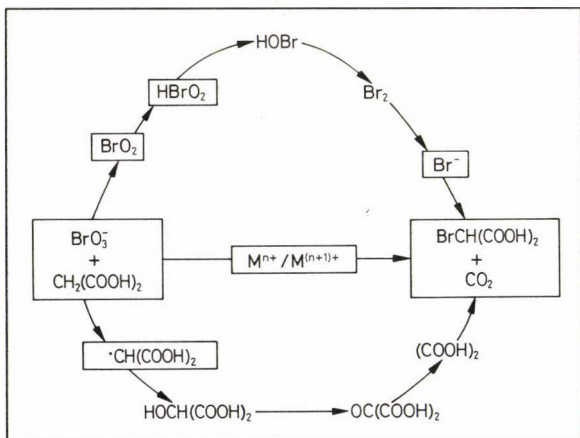
1974 decemberében a Faraday Society Londonban „Physical Chemistry of Oscillatory Phenomena” címmel három napos szimpóziumot szervez, amelyen már jelentős szerephez jut a BZ-reakció. Ez az első alkalom, hogy a

kémiai oszcillátorok területén akkor dolgozó kutatók személyesen is találkoznak egymással. Ennek eredményeképpen a bromátoszccillátorokkal kapcsolatos kutatások még nagyobb lendületet kapnak.

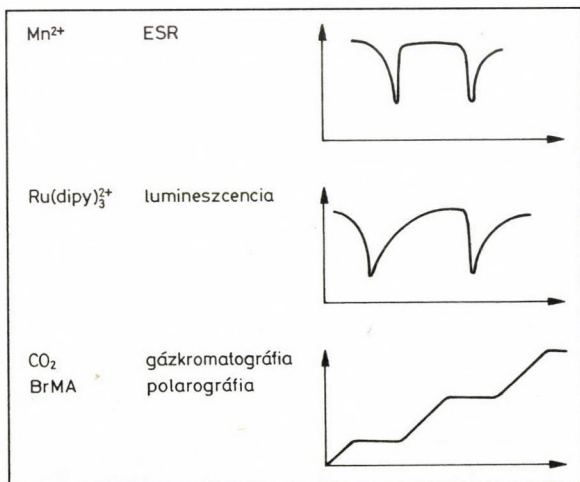
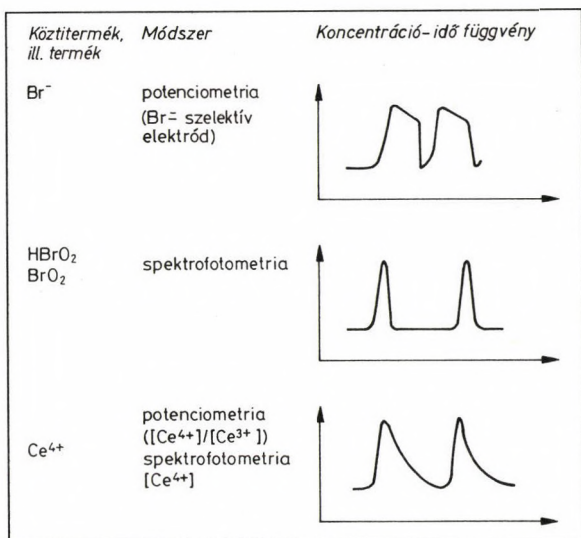
Itt mutatjuk be a BZ-reakciók termokémiája terén elért első eredményeinket, ismertetjük a különböző BZ-katalizátorokat tartalmazó rendszerek viselkedését és végül a $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$ katalizálta nem kevert rendszerben a kémiai hullámok létrejöttét és terjedését [20].

Egyre több módszert alkalmaznak a reakció folyamatos követésére és különösen azok válnak jelentőssé, amelyek a köztitermékek koncentrációjának időbeli változásáról adnak felvilágosítást.

A reakció során mérhető részecskék kémiai minőségét a 7. ábra, a koncentráció-idő görbé-



7. ábra. A BZ-reakció során mérhető részecskéket bekereteztük



8. ábra. A bromátoszillátorok időbeli viselkedésének követésére alkalmazott fontosabb módszerek

<i>Módszer</i>	<i>Vizsgált reakció</i>
relaxációs technika (hőm. ugrás)	$\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
“stopped flow” módszer	a) $\text{BrO}_3^- + 4\text{M}^{n+} + 5\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{(n+1)} + \text{HOBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ b) $\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HOBr}$ c) $2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$
spektrofotometria	a) $\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ b) $\text{BrO}_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+}$
impulzusradiolízis	$\text{BrO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{Mn}^{3+}$
ESR	$\text{Ce}^{4+} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$
potenciometria	bromidképződési és bromid-fogyasztó reakciók

9. ábra. A BZ-rendszer egyes összetevő reakciói és a vizsgálati módszerek

ket pedig a 8. ábra mutatja be. Fontosnak tartjuk kiemelni azt, hogy koncentrációoszillációt csak a köztitermékek mutatnak, a kiindulási és a végtermékek esetében a koncentrációváltozás sebességének időbeli változása mutat periodicitást.

A BZ-rendszerek minél alaposabb megértéséhez igen széleskörűen vizsgálták és vizsgál-

1. A bruttó reakció legalább két sztöchiometriai folyamattal írható le.
2. Minden elemi vagy pszeudoelemi reakció a szabad energia csökkenés irányába megy végbe.
3. Legalább az egyik sztöchiometriai folyamatban autokatalízis vagy autoinhibíció kell, hogy fellépjen.
4. Relaxációs oszcilláció akkor lép fel, amikor a rendszer az egyik kinetikai állapotból (az egyik sztöchiometriával leírt reakcióútból) a másik kinetikai állapotba (a másik sztöchiometriával leírt reakcióútba) megy át.
5. Az egyik kinetikai állapotban páros számú elektront tartalmazó részecskék reagálnak egymással, míg a másik kinetikai állapotban egyes részecskék páratlan számú elektronnal rendelkeznek.
6. A két kinetikai állapot közötti egymást követő átmenethez lassú vagy késleltetett visszacsatolás szükséges.

10. ábra. A bromátoszccillátorok általános jellemzői

ják az oszcilláló rendszerek ún. összetevő reakcióit. Ezek közül néhányat és az alkalmazott vizsgálati módszereket az 9. ábrán mutatjuk be.

Az évek során felgyülemlett kísérleti adatok alapján világossá válik, hogy melyek a bromátoszccillátorok általános jellemzői. Ezeket foglalja össze a 10. ábra.

AZ OSZCILLÁTOROK TERMOKÉMIÁJA

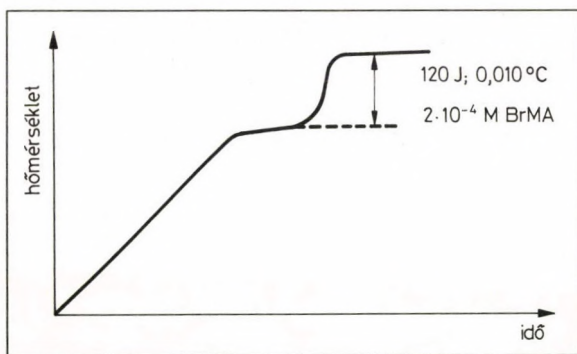
Emeljük ki a jellemzők közül a 2. pontot, mivel az oszcilláló kémiai reakciókat kísérő hőváltozással részletesen foglalkoztunk. Tetjük ezt azért is, mivel a 70-es évek elején számos, szerintünk helytelen nézet kezdett uralkodóvá válni. FRANCK és GEISELER [21], valamint BUSSE [22] a BZ-reakciót követő hőváltozással kapcsolatos kísérleti eredményeiből ugyanis arra lehetett következtetni, hogy a kémiai oszcilláció során exoterm és endoterm folyamatok változtatják egymást; ők a reakció során hőmérséklet-oszcillációt figyeltek meg. BUSSE, saját kísérleti eredményeit értékelve azt írja, hogy a BZ-reakció során bruttó hőfejlődés mérhető, mivel az egy periódus alatt keletkező energia a szén-dioxid képződéséhez kapcsolható mechanikai energiává alakul.

Ezt a problémát egyértelműen tisztázták több BZ-rendszeren végzett kalorimetriás vizsgálataink. Ezek azt bizonyították, hogy a reakció minden szakaszában exoterm, és nem a hőmérséklet, hanem a hőfejlődés sebessége oszcillál [23]. Egy oszcillációs periódus során a fejlődő hő igen jelentős, 60—120 J, függően a reagáló rendszer kémiai összetételétől. Mivel az egy periódus alatt átalakult anyagmennyiséget is meg tudtuk mérni, így a BZ-reakció

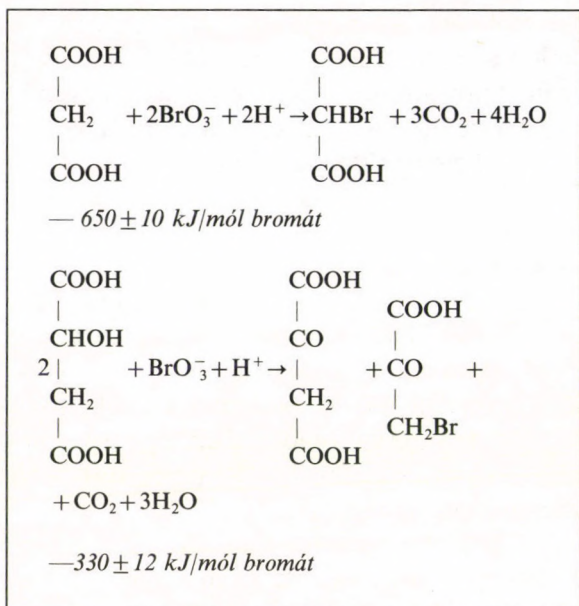
reakcióhője is kiszámítható volt (11. ábra). Ez malonsavas rendszer esetében 650 ± 10 kJ/mol bromátnak adódott [24], az almasavas rendszerben pedig 330 ± 12 kJ/mol bromát volt a mért reakcióhő [25] (12. ábra).

A kalorimetriás vizsgálatokkal kapcsolatban érdemes megemlíteni, hogy PLESSER és LAMPERT kimutatták, hogy a glikolízis során is — mint ez várható — oszcillál a hőfejlődés sebessége és ez az oszcilláció szinkronban van a redukálószer, a NADH, koncentrációjának időbeli oszcillációjával. Megállapították, hogy az általuk vizsgált rendszerben egy periódus során (a periódus idő kb. 10 perc volt) 5—6 joule hő termelődik [26].

A hőfejlődés kérdésével kissé más aspektusból KOCH is foglalkozott. Ő nem izoterm körülmények között (hanem folyamatos fűtést alkalmazva) vizsgálta a különböző oszcilláló rendszerek hőváltozását a hőmérséklet függvé-



11. ábra



12. ábra. BZ-reakciók termokémiája

nyében. E módszer segítségével felvilágosítást kaphatunk a reakció során keletkező köztitermékek kémiai minőségére vonatkozóan. Ezt a nem izoterm reakcióanalízisnek nevezett módszert alkalmaztuk a nem katalizált bromátosz-cillátorok vizsgálatára is [27].

MULTIDISZCIPLINÁRIS KONFERENCIÁK ALAKÍTJÁK A SZEMLÉLETMÓDOT

Jelentős dátuma volt a kutatások kölcsönös megismertetésének 1976. Ennek az évnek a tavaszán a dortmundi Max Planck Intézet vezetője, BENNO HESS azzal a céllal hívott össze kb. 60 kutatót, hogy kerekasztal mellett megvitassuk: milyen kapcsolat lehet a kémiai és biokémiai, ill. biológiai oszcillátorok között, továbbá, hogy a kémiai oszcillátorokkal kapcsolatos eredmények segítenek-e jobban megérteni a sokkalta bonyolultabb biokémiai, ill. biológiai oszcillátorok működését. Az intézet fő kutatási területe azokban az években a glikolitikus oszcilláció részletes tanulmányozása és az azt leíró modellek kidolgozása volt.

Ezen a munkaértekezleten néhány nagyon fontos kapcsolatra derült fény. Így többek között arra, hogy a bromátoszczillátorokra kidolgozott mechanizmusunk (az FKN-mechanizmus) lényegét kiemelő Oregonator modell [19] gerjeszthetősége és a Huxley—Hodgkin-modellből számítható küszöbjelenségek között, amely az idegaxon mentén történő elektromos jelek terjedését írja le, hasonlóság található [28].

Továbbá ez a kollokvium keltette fel az érdeklődést a kémiai hullámok, a kémiai struktúrák iránt, és itt vált sokunk előtt nyilvánva-



13. ábra. a) Spirálok a Belouszov—Zsabotyinszkij-rendszerben

lóvá, a biológus GERISH előadása kapcsán, hogy a WINFREE által felfedezett BZ-spirálhullámok [29] időben nagyon hasonló viselkedést mutatnak, mint a „kiéheztetett” sejtes nyálkagomba, a *Dictyostelium discoideum* kolónia [30] (13. ábra). Ennek az egysejtű szervezetnek a kolóniájában, ha a táplálékuk (baktériumok) elfogy, egyes sejtek (centrumok) 5—10 perces periódussal c-AMP-t bocsájtanak ki és a pulzáló jelsorozat hatására a sejtek spirál alakban rendeződnek el, és végül struktúrával rendelkező sejttelület hoznak létre. Ezen megfigyelés ráirányította a figyelmet arra, hogy milyen



13. ábra. b) Spirálok a nyálkagomba aggregálódása során

fontos szerepe van a bioritmusnak a sejtek közötti kommunikációban. Megállapították továbbá azt is, hogy nemcsak a c-AMP kibocsátás mutat időbeli periodicitást, hanem a c-AMP receptor kémiai minősége is oszcillál az aktív (foszforilált) és az inaktív (defoszforilált) állapot között. Igen jelentős megfigyelés az is, hogy a c-AMP pulzusoknak van egy optimális frekvenciája, amelynél a célsejtben a fiziológiai válasz kialakul [31].

Ezen a kollokviumon kezdett világossá válni, hogy milyen sokrétű vizsgálatokra lehet felhasználni modellként a BZ-oszcillátorokat. Ugyanakkor egyre jobban előtérbe került az a

probléma is, hogy melyek a kémiai oszcilláció feltételei. Mivel ezt a kérdést mi is igen fontosnak ítéltük, elkezdtuk a problémakör részletes vizsgálatát. Követve a bevezető (preoszcillációs) szakaszban egyes komponensek felhalmozódását, sikerült a klasszikus BZ-rendszer esetében — legalábbis részben — tisztázni, hogy milyen termékeknek milyen mértékben kell a reakció során felhalmozódnia ahhoz, hogy a reakció nem oszcilláló jellegűből oszcillálóvá váljék [32].

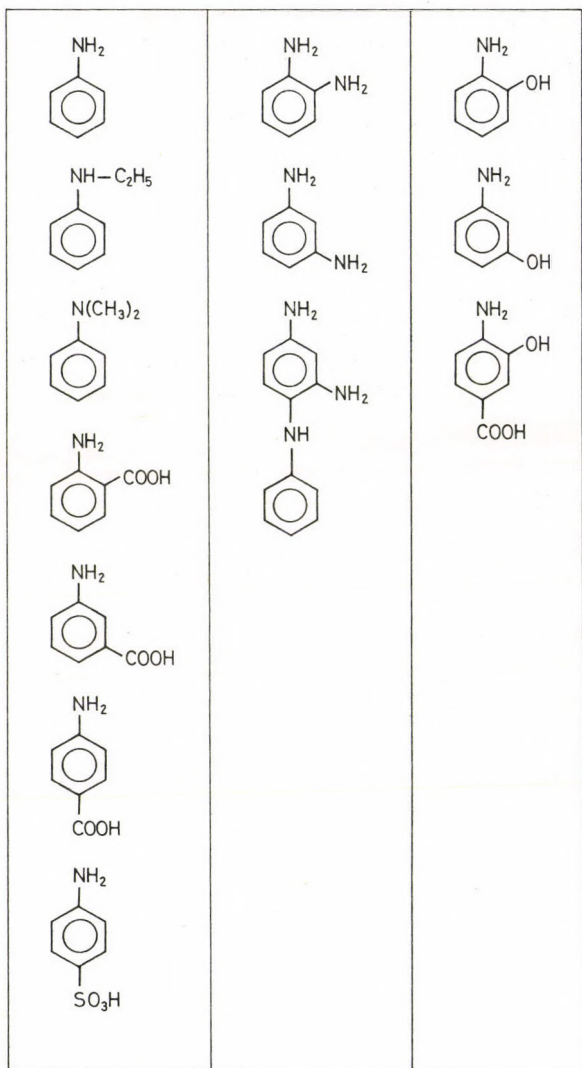
A kutató munka során azonban tudatosodott bennünk, hogy ez nem egy egyszerű és nem is egy rövid távú feladat. A kérdés még mindig foglalkoztat minket, és ilyen irányú kutatások — a nem katalizált bromátoszccillátorokon — jelenleg is folynak.

A 70-es évek végére kitűnő iskola szerveződött Bordeaux-ban a Paul Pascal Kutatóintézetben PACAULT, majd később VIDAL és DE KEPER irányítása alatt. A bordeaux-i csoport három konferenciát szervezett: 1978-ban, 1981-ben és 1984-ben. Az elsőt a nem katalizált bromátoszccillátorokkal kapcsolatos kutatásainkat ismertettük. A kémiai oszcillátorok ezen új típusát az előző évben fedeztük fel, és ezzel a felfedezéssel a vizsgálható oszcilláló rendszerek számát jelentősen megnöveltük [33, 34]. Néhány jellemző szerves vegyületet, amely savas közegben a bromátot oszcilláló jelleggel redukálja a 14. ábrán mutatjuk be. Ezek a rendszerek azonban még mindig a BZ-típusú-

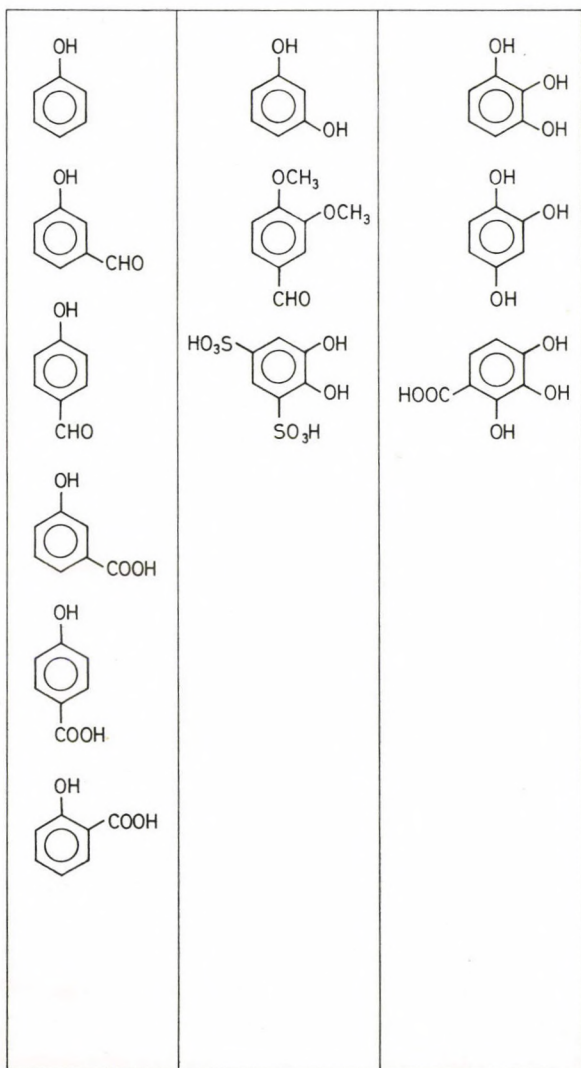
nak tekinthetők, hiszen a reakciók oszcilláló jellege a savas bromát különös kémiai és kinetikai viselkedésén alapul.

A fejlődés felgyorsult ütemét jól jellemzi, hogy a második bordeaux-i konferencián, 1981-ben, már IRV EPSTEIN, a Brandeis Egyetem professzora a kémiai oszcillátorok teljesen új családjáról tudott beszámolni, és arról is, hogy lehet kémiai oszcillátorokat szisztematikusan is tervezni [35]. Ebben az igen jelentős munkában kulcsszerepet játszott az ott tanulmányúton lévő kollégám, ORBÁN MIKLÓS, aki 1980-tól ezen az új területen dolgozik, a kémiai oszcillátorok sok új típusát fedezte fel és továbbra is együttműködik a Brandeis Egyetem kutatóival [36].

A tudományterület egyre növekvő fontosságát az is bizonyítja, hogy bekerül a Gordon Konferenciák programjába. Az első konferenciát „Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems” címmel 1982-ben rendezték. A konferenciákra azóta három évenként kerül sor. Az elsőn nem tudtam részt venni, a további három konferencián (1985, 1988, 1991) azonban be tudtuk mutatni legújabb — részben norvég együttműködéssel készült — kutatási eredményeinket [37].



14. ábra. A nem katalizált BZ-rendszerek



néhány szerves komponense

MECHANIZMUS, PERTURBÁCIÓK, SZABÁLYOZÁS

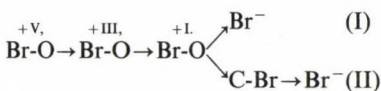
A BZ-reakció mechanizmusának egyik fontos, de még tisztázatlan részleteiről is az egyik Gordon Konferencián számoltunk be. Ezen kutatásaink lényegét a 15. ábrán mutatjuk be [37a, 38].

Ezekben az években kezdtük el annak a vizsgálatát, hogy milyen hatással vannak egyes ionok a BZ-oszcillátorok viselkedésére és hogyan módosul a már ismert reakciómechanizmus ezek jelenlétében. Ezen a helyen ezt a témát nem kívánom ismertetni, csupán egy összefoglaló ábrát mutatok be, amely az általunk vizsgált rendszerekről ad áttekintést (16. ábra) [39].

A 80-as évek során széles körű vita bontakozott ki a szakirodalomban arról, hogy milyen módon történik a kémiai szabályozás a bromátoszincillátorokban. Az eredeti FKN-mechanizmus szerint a szabályozó szerepet a bromidionok látják el, és ezt sokoldalúan bizonyítani is tudtuk, széleskörűen vizsgálva különböző — a bromidion-koncentrációt befolyásoló — ionok hatását [37b, 37e]. Ennek ellenére nem zárható ki, hogy kissé extrém kísérleti körülmények között más köztitermék is szerephez juthat.

Közben a 80-as évek második felében munkatársaim közül ketten, NAGY-UNGVÁRAI ZSU-

1. Milyen reakcióúton képződik a bromidion?
2. Mi az egyes reakciók fontossági sorrendje?
3. Hogyan kapcsolódnak egymáshoz a különböző reakcióutak?



^{82}Br MA

a bromidion eredete

a mechanizmus
módosítása

módosított mechanizmus

egyes reakciók
fontossági sorrendje

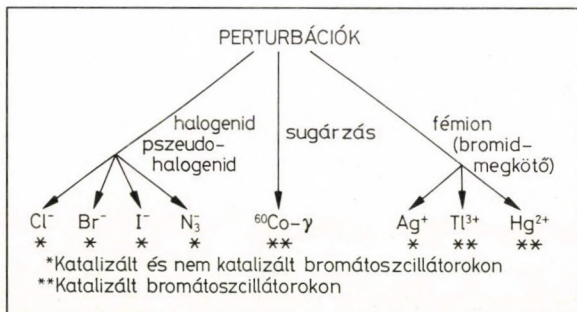
periódus és alakérzékenység

analízis

a reakcióutak
csatolása

az érzékenységi adatok értelmezése
MPROLOG segítségével

15. ábra. A kémiai mechanizmus továbbfejlesztése

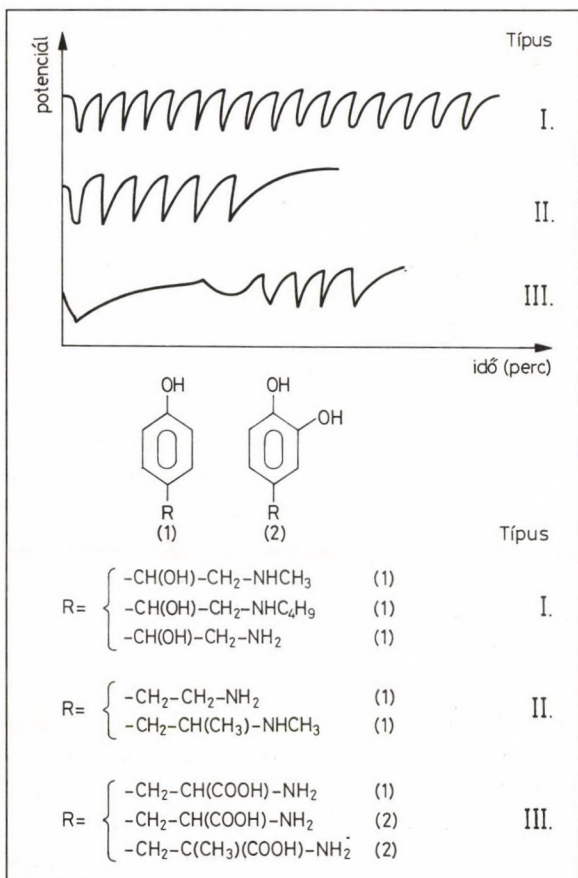


16. ábra

ZSA és GYÖRGYI LÁSZLÓ, a külföldi tanulmányutak során szerzett ismeretek birtokában, a tudományterületet nem elhagyva, és együttműködve a külföldi kollégákkal önálló útra tértek. NAGY-UNGVÁRAI ZSUZSA a HESS és MÜLLER vezetése alatt álló dortmundi kutatókollektívával együttműködve és az ott felépített kétdimenziós spektrofotométer felhasználásával a kémiai hullámok kialakulásának, terjedésének és mozgásainak rendkívül összetett jelenségeit tanulmányozta [40]. GYÖRGYI LÁSZLÓ pedig Missoulában a Montanai Egyetem Kémiai Tanszékén RICHARD FIELD munkatársaként igen jó nevet szerzett a kémiai káosz vizsgálata terén elért eredményeivel, és az utóbbi években ez a témakör vált fő kutatási területévé [41].

A 80-as évek második felében eléggé előtérbe került a szerkezet és a dinamikus viselkedés kapcsolatának kérdése. Ennek következtében a nem katalizált bromátoszillátorok most már kissé más megközelítésű vizsgálatát kezdtük el. A következő összeállítás bemutatja azon rendszerek egy részét, amelyeket ilyen szempontból vizsgáltunk (17. ábra) [42].

Nagy lendületet adott ennek a kutatási területnek az a megfigyelés, hogy a rövid ideig tartó oszcilláló szakasz, amely a legtöbb nem katalizált bromátoszillátorra jellemző, kis mennyiségű jodid hozzáadására jelentősen meghosszabbítható. Ez azt jelenti, hogy a jodid az anyagátalakulás mértékét szabályozni



17. ábra

tudja és a reaktánsok kisebb lépésekben — nem oszcilláló mellékreakciók nélkül — alakulnak át terméké [43]. Ezeknek a rendszereknek a részletes mechanizmusát is feltártuk [37c].

KAPCSOLAT A KEMO- ÉS BIOOSZCILLÁTOROK KÖZÖTT

A ma már felhalmozódott igen sok kísérleti és elméleti eredmény alapján nyilvánvalóvá vált, hogy a kapcsolat a kémiai és a biológiai rendszerek között háromirányú. Először is a tisztán kémiai rendszerek, mint a BZ-reakció, közvetlen és egyszerűen kivitelezhető bizonyítékot szolgáltatnak arra, hogy időbeli oszcilláció létezik és térbeli szerkezetek jöhetnek létre homogén rendszerekben. Másodsor, a biológiai szerveződések mechanizmusa biokémiai és biofizikai kölcsönhatásokban gyökerezik, és ezért végső soron a biodinamika fizikai-kémiai dinamikára redukálható. Ez a redukció néhány esetben meg is tehető, így az élesztőben létrejövő glikolitikus oszcilláció, a sejtés nyálkagombák c-AMP jeladása, és gerjeszthető membránokon terjedő akciós potenciál esetében. A legtöbb biológiai szabályozó rendszer molekuláris mechanizmusáról azonban még ma is keveset tudunk. A kémia és a biológia közötti harmadik kapcsolat az analógiák feltárása és a szerveződés több szintjére is érvényes modellek kidolgozása.

A BZ-reakció ebben a vonatkozásban igen fontos szerepet tölt be [44]. Bár a BZ-reakció részletes mechanizmusa biztosan nem hozható kapcsolatba az említett biológiai rendszerek

egyikével sem, vannak azonban olyan „szerkezeti” hasonlóságok, amelyek túllépnek a mechanisztikus részleteken. Így pl. a gerjeszthetőség, az oszcillációk és a kémiai hullámterjedés, amelyet a BZ-rendszerekben megfigyeltek, feltűnő hasonlóságot mutat a c-AMP jeladással, a nyálkagombák aggregálódásával, továbbá a szívizomban és idegsejtekben történő jeltovábbítással.

GERJESZTHETŐSÉG

Végezetül egy hasonlóságra kívánok rámutatni, amely segít megérteni egyrészt ennek a tudományágnak a történeti fejlődését, másrészt a tudomány közvetítette szemléletmód kialakulását. A dinamikai rendszerek elméletében nagyon fontos fogalom a gerjeszthetőség. Egy gerjeszthető rendszer lokális stacionárius állapottal rendelkezik, ez azt jelenti, hogy kis perturbációk hatására a megzavart stacionárius állapot rövidesen eredeti állapotába tér vissza. Egy bizonyos küszöbérték fölötti perturbáció azonban a rendszert a stacionárius állapotból gerjesztett állapotba viszi át. A tudomány is gerjeszhető közegnek tekinthető. Kis perturbációk, az elfogadott gondolkodásmódtól való kis eltérések, amelyeket csak igen szűk körben ismernek, gyorsan lecsengenek; a gondolkodásmódban változás nem következik be. LOTKA, MORGAN, BRAY és TURING munkái — akkoriban — kis és elszigetelt perturbációk voltak, és hatásuk nem volt számottevő. Csak a 60-as évek második, és főleg a 70-es évek első felében történtek olyan nagyjelentőségű felfedezések, amelyek a kutatók elég széles körének gondolkodásmódjára jelentős hatással voltak. Ekkor indul el a tudományág fejlődésének egy újabb szakasza és alakul ki — de csak egy időre — egy új stacionárius állapot.

OKTASSUK AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEKET

Hogyan tud egy új szemléletmód igazán teret hódítani? Úgy, hogy kikerül a dolgozószobák és a laboratóriumok szűk köréből, vagyis nemcsak egy vékony kutatóréteg gondolatvilágának a része marad. Ha minél többen megismerik, ha tudják vitatni, kritizálni, módosítani és továbbfejleszteni. Egy új szemléletmód kialakítására és elterjedésére pedig a legjobb lehetőség, ha megfelelő kritikai szűrő után beépítjük az egyetemi tananyagba, a speciális kollégiumokba és részben a főkéllégiumokba is. Ez a cél vezetett minket, tizennégyünket akkor, amikor BAZSA GYÖRGY kollégánk javaslatára egy egyetemi jegyzetet állítottunk össze a Pro Renovanda Culturae — Tudomány az oktatásban — alapítvány támogatásával (18. ábra). Reméljük, a jegyzet elő fogja segíteni azt, hogy a tudománynak ez az új multidiszciplináris ága, amely elsősorban az egyensúlytól távoli rendszerek viselkedésével foglalkozik és egyben egy új szemléletmódot is közvetít, még szélesebb körben ismertté váljon.

Nemlineáris dinamika és egzotikus
kinetikai jelenségek
kémiai rendszerekben

A jegyzet a Pro Renovanda Culturae —
Tudomány az oktatásban Alapítvány támogatásával
a KLTE Fizikai Kémiai Tanszékén készült.

Szerkesztő:

Dr. Bazsa György, a kémiai tudomány doktora

Szerzők:

Dr. Bazsa György, a kémiai tudomány doktora

Dr. Beck Mihály, az MTA rendes tagja

Dr. Érdi Péter, a kémiai tudomány doktora

Dr. Farkas Henrik, a fizikai tudomány kandidátusa

Dr. Györgyi László, a kémiai tudomány kandidátusa

Dr. Kőrös Endre, az MTA levelező tagja

Dr. Noszticzius Zoltán, a kémiai tudomány
doktora

Dr. Orbán Miklós, a kémiai tudomány doktora

Dr. Póta György, a kémiai tudomány kandidátusa

Dr. Rábai Gyula, a kémiai tudomány kandidátusa

Dr. Tóth János, a matematikai tudomány
kandidátusa

Dr. Turányi Tamás, a kémiai tudomány kandidátusa

Dr. Varga Margit, a kémiai tudomány kandidátusa

Dr. Wittmann Marian, tudományos munkatárs

Technikai szerkesztő:

Dr. Póta György, a kémiai tudomány kandidátusa

Debrecen–Budapest–Gödöllő, 1992. december

18. ábra

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Visszatekintve több mint négy évtizedre, ami magában foglalja kutatói és ezzel mindig szoros kapcsolatban és harmóniában álló egyetemi oktatói tevékenységemet, világosan látom, hogy mindabban, amit elértem igen nagy szerepe volt a családi környezetnek, a sárospataki kollégiumnak, továbbá annak a szűkebb és tágabb tudományos miliónek, melyben dolgoztam és dolgozom jelenleg is. Ahhoz a tudományos iskolához tartozom, amelyet Than Károly, Winkler Lajos, Szebelédy László és Schulek Elemér neve fémjelez. Schulek professzor volt a tanítómesterem, akire őszinte tisztelettel gondolok, mert a vele töltött másfél évtized meghatározóvá vált további egyetemi pályafutásom szempontjából. Köszönettel tartozom Szabó Zoltán professzor úrnak, aki Schulek professzor halála után vette át a tanszék irányítását és aki kutatásainkat mindvégig érdeklődéssel kísérte és minden vonatkozásban támogatta.

Abban a több mint két évtizedes munkában, amiről előadásomban röviden beszámoltam, tehetséges, a téma iránt elkötelezett munkatársakkal dolgoztam együtt, akiknek ez alkalommal is megköszönöm alkotó hozzájárulásukat, név szerint is kiemelve Orbán Miklóst, Burger

Máriát, Nagy-Ungvárai Zsuzsannát, Varga Margitot, Györgyi Lászlót és Kurin Krisztinát. A szűkebb tudományos környezeten túl a hazai és a nemzetközi élet különböző fórumain sok kollégával tudtam megosztani gondolataimat és megvitatni egyes problémákat. Ezekre a vitákra, mint értékes és előremutató eszmecserekre emlékszem vissza.

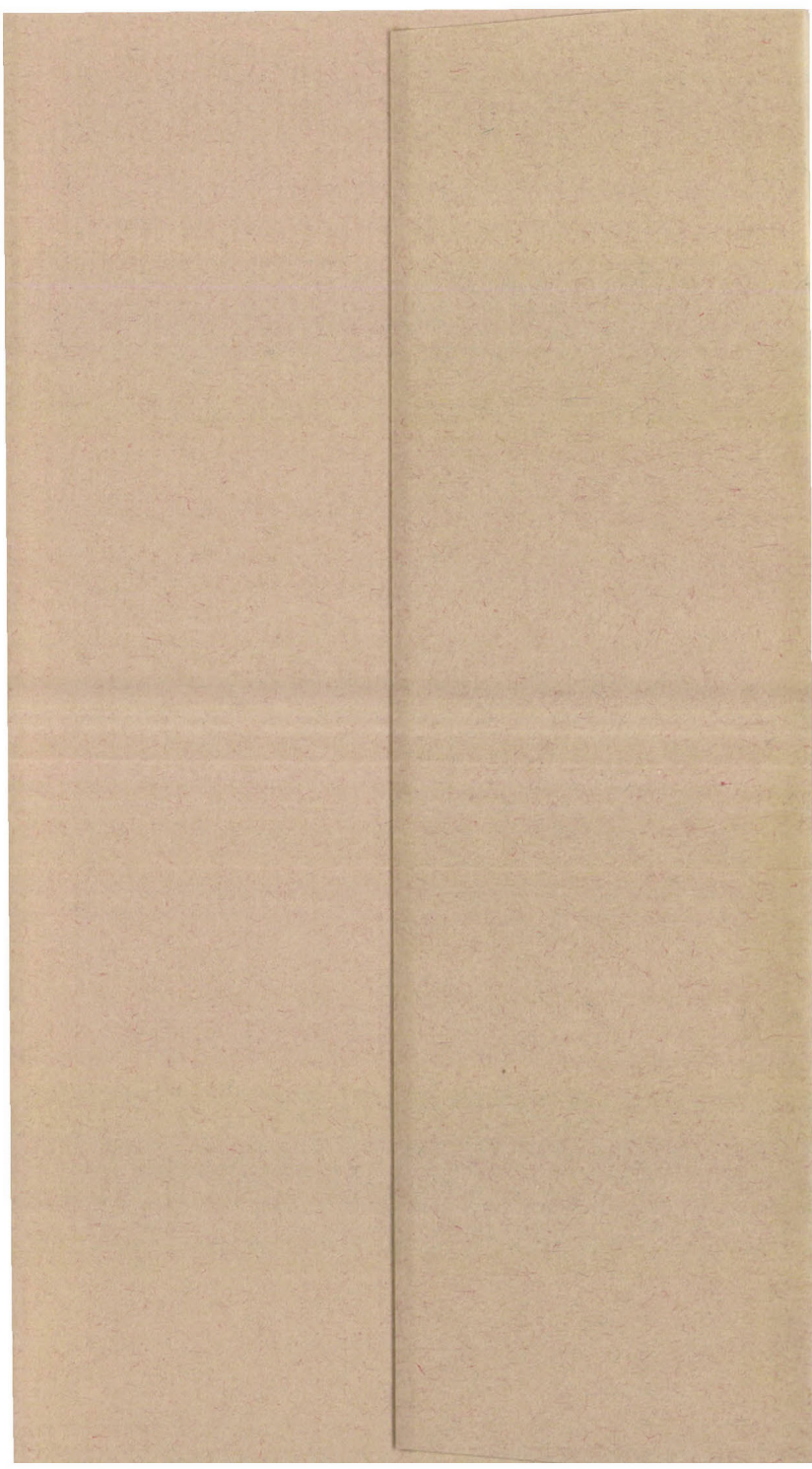
IRODALOM

1. BELOUSZOV, B. P.: Sbornik Referatov po Radiatsionni Medicine, Medgiz, Moszkva, 1958, 145; In "Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems" (eds.: FIELD, R. J., BURGER, M.) Wiley Interscience, New York, 185, p. 605.
2. ZHABOTINSKY, A. M.: Biofizika **9**, 306 (1969); Dokl. Akad. Nauk SSSR **157**, 392 (1969).
3. Biological and Biochemical Oscillators (eds: B. CHANCE, A. K. GHOSH, E. K. PYE, and B. HESS) Academic Press, New York, London, 1973.
4. FECHNER, M. G. TH.: Schweigger's J. Chem. Phys. **53**, 129 (1828).
5. HEDGES, E. S., MYERS, J. E.: The Problem of Physico-Chemical Periodicity, E. Arnold, London, 1926.
6. OSTWALD, W.: Z. Phys. Chem. **35**, 33 (1900).
7. MORGAN, J. S.: J. Chem. Soc. **109**, 274 (1916).
8. BRAY, W. C.: J. Am. Chem. Soc. **43**, 1262 (1921).
9. SHAW, D. H., PRICHARD, H. O.: J. Phys. Chem. **72**, 1403 (1968); *ibid*, **72**, 2693 (1968).
10. WILSON, A. R., CALVIN, M.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 5948 (1955).
11. CHANCE, B., ESTABROOK, R. W., GHOSH, A.: Proc. Natl. Acad. Sci. **51**, 1244 (1964); HIGGINS, J.: Proc. Natl. Acad. Sci. **51**, 989 (1964).
12. YAMAZAKI, I., YOKOTA, K., NAKAJIMA, R.: Biochem. Biophys. Res. Comm. **21**, 6 (1965).
13. GORMAN, J., TAURO, P., LA BERGE, M., HALVERSON, J.: Biochem. Biophys. Res. Comm. **15**, 43 (1964).
14. LOTKA, A. J.: J. Am Chem. Soc. **42**, 1595 (1920).
15. TURING, A. M.: Phil. Trans. Roy, Soc. London **42**, 1595 (1952).
16. GLANSDORFF, P., PRIGOGINE, I.: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley, New York, 1971.
17. ZAIKIN, A. N., ZHABOTINSKY, A. M.: Nature **225**, 535 (1970).

18. NOYES, R. M., FIELD, R. J., KÖRÖS, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1394 (1972); FIELD, R. J., KÖRÖS, E., NOYES, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8694 (1972).
19. FIELD, R. J., NOYES, R. M.: *J. Chem. Phys.* **60**, 1877 (1974).
20. KÖRÖS, E., BURGER, M., FRIEDRICH, V., LADÁNYI, L., NAGY, Zs., ORBÁN, M.: In "Physical Chemistry of Oscillatory Phenomena", Faraday Symposia of the Chemical Society 9, Chemical Society, London, 1974, p. 28, and p. 99.
21. FRANCK, U., GEISELER, W.: *Naturwissenschaften* **58**, 52 (1970).
22. BUSSE, H. G.: *Nature* **233**, 137 (1971).
23. KÖRÖS, E., ORBÁN, M., NAGY, Zs.: *Nature* **242**, 12 (1973).
24. KÖRÖS, E., ORBÁN, M., NAGY, Zs.: *Acta Chim. Hung.* **100**, 449 (1979).
25. UNGVÁRAI-NAGY, Zs., KÖRÖS, E.: *React. Kin. Cat. Lett.* **26**, 363 (1984).
26. PLESSER, TH., LAMPRECHT, I.: In "From Chemical to Biological Organization" (Synergetics 39) (eds.: MARCUS, M., MÜLLER, S. C., NICOLIS, G.) Springer, Berlin, New York, 1988, pp. 182—192.
27. KÖRÖS, E., KOCH, E.: *Thermochim. Acta* **71**, 287 (1983).
28. TROY, W. C.: In "Theoretical Chemistry", Vol. 4. (eds.: H. EYRING, D. HENDERSON), Academic Press, New York, 1983, p. 83.
29. WINFREE, A. T.: *Science* **175**, 634 (1977).
30. GERISCH, G.: In "Current Topics in Developmental Biology", Vol. 3. (eds.: MOSCONA, A., MONROY, A.) Academic Press, New York, 1968, pp. 157—197.
31. GOLDBETER, A.: In "Chaos in Chemistry and Biochemistry" (eds.: FIELD, R. J., GYÖRGYI, L.) World Scientific, Singapore, London, 1993, pp. 249—283.
32. BURGER, M., KÖRÖS, E.: *J. Phys. Chem.* **84**, 363 (1980).
33. KÖRÖS, E., ORBÁN, M.: *Nature* **273**, 371 (1978).
34. ORBÁN, M., KÖRÖS, E.: *J. Phys. Chem.* **82**, 1672 (1978).
35. EPSTEIN, I. R., KUSTIN, K., DEKEPPER, P., ORBÁN, M.: *Sci. Amer.*, **284**, 112 (1983).
36. ORBÁN, M. et al.: *Nature* **292**, 816 (1981); *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2891 (1989); *Accts. Chem. Res.* **23**, 258 (1990).
37. a) VARGA, M., GYÖRGYI, L., KÖRÖS, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4781 (1985); b) RUOFF, P., VARGA, M., KÖRÖS, E.: *Accts. Chem. Res.* **21**, 326 (1988); c) GYÖRGYI, L., VARGA, M.,

- KÖRÖS, E., FIELD, R. J., RUOFF, J.: *Phys. Chem.* **93**, 2836 (1989); d) NOYES, R. M., FIELD, R. J., FÖRSTERLING, H.-D., KÖRÖS, E., RUOFF, P.: *J. Phys. Chem.* **93** 270 (1989); e) KÖRÖS, E., KURIN, K.: In "From Phase Transition to Chaos. Topics in Modern Statistical Physics." (eds.: GYÖRGYI, G., KONDOR, I., SASVÁRI, L., TÉL, T.) World Scientific, Singapore, London, 1992, pp. 128—142.
38. GYÖRGYI, L., DEUTSCH, T., KÖRÖS, E.: *Int. J. Chem. Kin.* **19**, 35 (1987); *ibid* **19**, 435 (1987).
39. KÖRÖS E.: Perturbált kémiai oszcillátorok dinamikája, Akadémiai székfoglaló 1990, Értekezések, Emlékezések, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1992.
40. NAGY-UNGVÁRAI, Zs. et al.: *J. Phys. Chem.* **93**, 707 (1989); *J. Chem. Phys.* **97**, 1004 (1992).
41. GYÖRGYI, L., FIELD, R. J.: Modeling and interpretation of chaos in the Belousov-Zhabontinsky reaction, in "Chaos in Chemistry and Biochemistry" (eds.: GYÖRGYI, L., FIELD, R. J.) World Scientific, Singapore, London, 1993, pp. 47—85.
42. RUOFF, P., VARGA, M., KÖRÖS, E.: In "Spatial Inhomogeneities and Transient Behaviour in Chemical Kinetics", Manchester University Press, Manchester, New York, 1990, pp. 91—100.
43. a) VARGA, M., PAULÓ, T., KÖRÖS, E.: *React. Kin. Cat. Lett.* **26**, 363 (1984); b) RUOFF, P., VARGA, M., KÖRÖS, E.: *J. Phys. Chem.* **91**, 5332 (1987).
44. KÖRÖS, E.: Oscillators, waves and spirals in chemical systems, in "Spiral Symmetry" (eds.: HARGITTAI, I., PICKOVER, C. A.) World Scientific, Singapore, 1992, pp. 221—249.

A kiadásért felelős
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója
A nyomdai munkálatokat
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte
Felelős vezető: Zöld Ferenc
Budapest, 1994
Nyomdai táskaszám: 23351
Felelős szerkesztő: Nagy Tibor
Műszaki szerkesztő: Kiss Zsuzsa
Kiadványszám: 239
Megjelent: 2,4 (A/5) ív terjedelemben
HU ISSN 0236-6258



Ára: 121,- Ft áfával