

Orbán Miklós

az MTA levelező tagja

# Kémiai periodicitás időben és térben

Elhangzott 1998. november 17-én

## Bevezetés

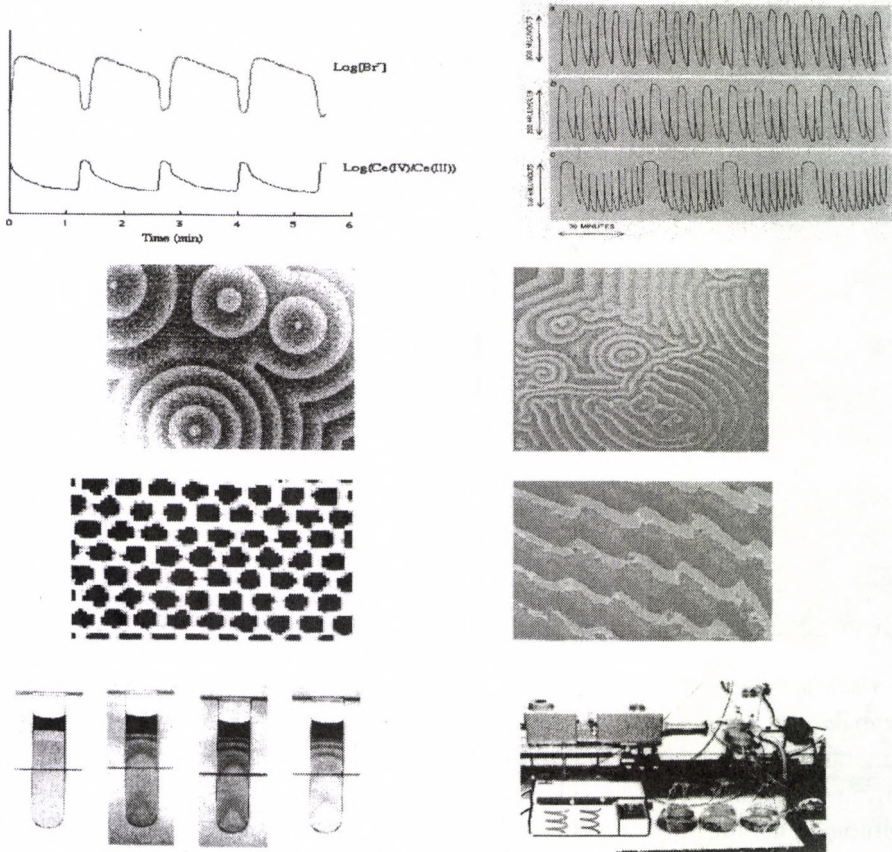
*Periodicitás* alatt egy anyagi rendszer olyan strukturáltságát értjük, amelyben szabályosan ismétlődő szakaszok figyelhetők meg az időben vagy a térkoordináták függvényében. A periodicitás *általánosan* megnyilvánuló jelenség. Az anyag valamennyi szerveződési szintjén kialakulhat, tehát a kémiai, fizikai, biológiai, geológiai, meteorológiai, technológiai, sőt a társadalmi és gazdasági folyamatokban is találkozunk időben vagy térben periodikus változásokkal, azok eredményeként megvalósuló periodikus struktúrákkal.

Előadásomban olyan kémiai reakciókról lesz szó, amelyek bizonyos feltételek teljesülése esetén képesek *időben szabályos jelek*, ún. *oszcillációk* létrehozására, továbbá *térben szabályos mintázatok*, pl. koncentrikus körökből, spirálhullámokból, pontokból, csíkokból, sávokból álló szerkezetek kialakítására. Néhány ilyen szerkezet látható az 1. ábrán.

A *kémiai periodicitást* vagy kémiai struktúrákat speciális tulajdonságokkal bíró, speciális körülmények között lejátszódó *kémiai reakciók* és kapcsolódó *fizikai folyamatok* (pl. anyagtranszport, szorpció) együttesen hozzák létre és tartják fenn.

A *kémiai eredetű* periodicitásnak 2 alapvető megjelenési formája van:

a) Koncentráció oszcilláció az időskálán, amely az *oszcilláló kémiai reakciókban* valósul meg. Az oszcillációk időben stabil ciklusok, ezért az oszcilláló kémiai reakciók *időben periodikus struktúráknak* tekinthetők.



1. ábra. Periodikus koncentráció-eloszlások időben (oscillációk), térben (2 és 1 dimenziós kémiai mintázatok) és oscilláló kémiai reakciók tanulmányozására összeállított kísérleti berendezés

b) Koncentráció oszcilláció a térkoordináták mentén, amelynek következménye a kémiai mintázatképződés, azaz térben periodikus struktúra kialakulása.

A továbbiakban bemutatom, hogy mik azok a speciális tulajdonságok, amelyekkel egy kémiai rendszernek rendelkeznie kell, és mik azok a speciális feltételek, amelyek teljesülése szükséges ahhoz, hogy időben vagy térben periodikus struktúrák létrejöhessenek.

Időbeli vagy térbeli koncentrációváltozás spontán kialakulása egy kezdetben homogén kémiai rendszerben kinetikai és termodinamikai feltételekhez kötött.

A kinetikai feltételek a következők: a) nemlinearitás a kinetikában, b) visszacsatolások a mechanizmusban, c) parametrikus feltételek teljesülése.

a) A *nemlinearitás* viszonylag könnyen megvalósítható, hiszen a nemlinearitás a kémiai kinetikában inkább szabály, mint kivétel.

b) A *visszacsatolás* ritkábban teljesülő feltétel. A visszacsatolás azt jelenti, hogy egy folyamat mechanizmusában egy későbbi lépés terméke (eredménye) befolyásolja egy korábbi lépés sebességét, ezáltal a bruttó sebességet is: a (+) visszacsatolás növeli, a (-) visszacsatolás csökkenti. A periodikus jelenségekben a (+) és (-) visszacsatolások szimultán fordulnak elő: egy cikluson belül a (+) visszacsatolás destabilizálja (gerjeszti), egy késleltetett (-) visszacsatolás restaurálja a rendszert. A kémiai visszacsatolások legismertebb *példái*: oldatfázisban az autokatalízis, gázfázisban a gyökös láncelágazások, szilárd fázisban a kooperatív adszorpciót követő, a borítottságtól függő felületi reakciósebesség.

c) A *parametrikus* feltétel kielégülése azt jelenti, hogy van a paramétereknek olyan értéktartománya, amelyeknél a rendszerben monoton vagy stracionárius viselkedés helyett periodikus állapot valósul meg.

A *termodinamikai feltétel* azt követeli meg, hogy a rendszer az egyensúlytól távoli állapotban legyen. Egyensúlyi helyzetben koncentráció oszcilláció nem léphet fel, ezt tiltja a termodinamika II. főtétele.

Zárt rendszerben a reakció kezdeti szakasza tekinthető az egyensúlytól távoli állapotnak.

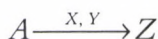
*Nyitott* rendszerben folyamatos *anyagtranszporttal*, pl. átáramlásos kevert reaktort (CSTR) alkalmazva teljesül a feltétel.

Az említett kinetikai és termodinamikai követelmények érvényesülése esetén a kémiai rendszerben *időbeli koncentráció oszcilláció* vagy *térbeni periodikus szerkezet* alakulhat ki, attól függően, hogy a reakció erős keverés vagy a keverés kizárása mellett zajlik. A két periodikus kémiai szerkezeten kívül – más kezdeti feltételeknél vagy reaktorkonfigurációnál – egyéb érdekes jelenségek is felléphetnek, pl. *multistabilitás*, *gerjeszthetőség*, *fázisszinkronizáció* stb. Az egyensúlytól távoli állapotban lévő nemlineáris kémiai rendszerekben létrejövő viselkedési formákat közös néven *egzotikus kémiai jelenségeknek* hívjuk. Előadásomban csak az időbeli és a térbeli szerkezetek kialakulását tárgyalom.

### *Koncentráció oszcilláció az időben*

Egy egyszerű modellreakción mutatom be, hogy miként alakulhat ki időbeli koncentráció oszcilláció a (+) és (-) visszacsatolások eredményeképpen.

Legyen egy feltételezett kémiai reakció bruttó egyenlete a következő:



(Az  $A$  kiindulási anyag  $X$  és  $Y$  köztiterméken át  $Z$  végtermékké alakul.)

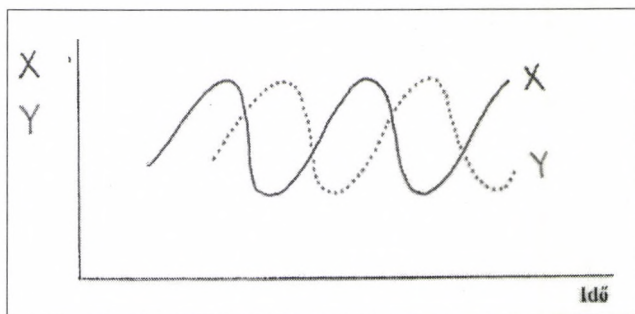
*Normális* esetben az  $A$  koncentrációja monoton csökken,  $Z$  koncentrációja monoton nő,  $X$  és  $Y$  koncentrációja egyetlen maximumot mutatva változik az időskálán.

*Speciális* esetben viszont (ha a már említett kinetikai és termodinamikai feltételek teljesülnek)  $X$  és  $Y$  koncentrációja ismétlődő minimum- és maximumértékeket vesz fel, azaz *oszcillál*.

Oszcillációs mechanizmus többféleképpen felírható és magyarázható, pl. a következő három elemi reakcióval is:

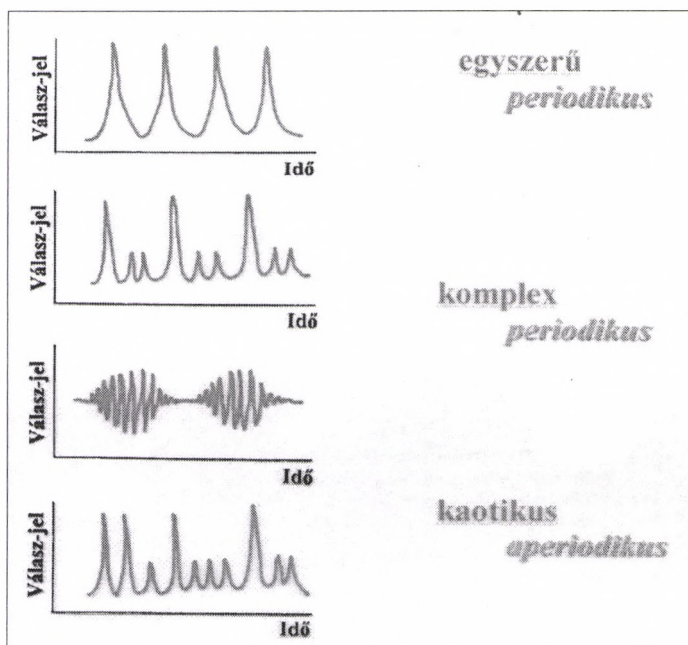


A reakció indukciós tartományában, lassú folyamatban, kevés  $X$  és  $Y$  képződik. Ezt követően  $X$  és  $Y$  autokatalitikusan keletkezik [(+) visszacsatolás], de fáziskéséssel, azaz  $Y$  gyors keletkezése csak bizonyos  $X$  érték elérése után kezdődik. A (2) lépés elfogyasztja  $X$ -et [(-) visszacsatolás], majd  $Y$  a (3) reakcióban  $Z$  végtermékké alakul, mert képződéshez további  $X$  nem áll rendelkezésre. Ezzel  $X$ -re és  $Y$ -ra nézve visszaáll az eredeti állapot.



2. ábra. Az  $A \rightarrow Z$  reakció köztitermékeinek ( $X$ ,  $Y$ ) koncentráció oszcillációja az idő függvényében

Ha az  $A$  reagens nagy feleslegben van, vagy ha az elreagált  $A$  anyagot folyamatosan pótoljuk (tehát az egyensúlytól távoli állapot áll fenn), akkor a ciklus újra indulhat. Az elemi lépések bizonyos sebességi állandói mellett  $X$  és  $Y$  koncentrációjának fáziseltolással jelentkező csillapítatlan oszcillációját tapasztaljuk (2. ábra).



3. ábra. Kémiai oszcillációk típusai

Az oszcilláció többféle alakban jelentkezhet, pl. lehet periodikus (szabályos) egyszerű, periodikus komplex vagy aperiodikus (kaotikus) (3. ábra).

### Koncentráció oszcilláció a térben

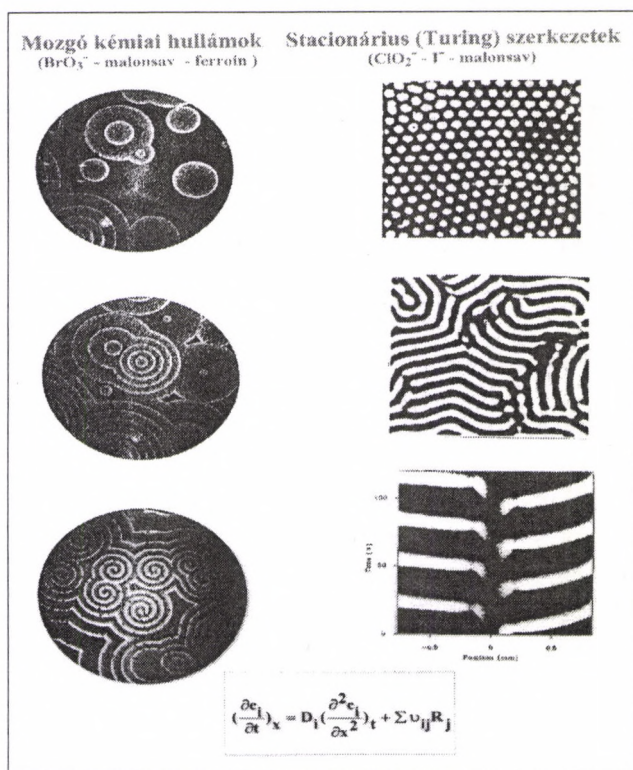
Ha az összetétele alapján időbeli koncentráció oszcillációra képes homogén oldatban a mechanikai keveredést megakadályozzuk (pl. az elegyet néhány mm átmérőjű csőbe töltjük, vagy vékony rétegben oszlatjuk el, vagy gélbe ágyazzuk), akkor a reaktánsok csak diffúzió útján találkoznak. A reakció és diffúzió együttes hatása eredményeként a kezdetben homogén oldat elveszti homogenitását, és spontán, szerkezettel bíró rendszerré szerveződhet. Ezekben a szerkezetekben a koncentráció oszcillációja a hely- vagy térkoordináták irányában alakul ki, ami *kémiai mintázatképződést* eredményez 1, 2 vagy 3 dimenzióban. Függően a visszacsatolásokért felelős aktivátor és inhibitor speciesek diffúzióállandójának arányától, vagy *dinamikus*, vagy *stationárius szerkezet* jöhet létre. Közel azonos diffúziós állandók esetén időben mozgó, nagyon eltérő diffúziós állandóknál időben állandó mintázat keletkezik.

*Dinamikus struktúra* kialakulásakor egy ütemszabályozó (aktív) centrumból szabályos időközönként kémiai hullámfront indul el és terjed a közegben néhány mm/perc sebességgel. Oldatrétegben (2 dimenzióban) ez egyenletes sebességgel haladó *koncentrikus köröket*, mechanikus kezdeti beavatkozás esetén *spirálhullámokat* eredményez.

A *stacionárius szerkezetek* (Turing-struktúrák) – 2 dimenzióban – szabályosan elhelyezkedő, néhány tizedmilliméter hullámhosszal jellemezhető *foltokból*, *csíkokból* vagy *sávokból* álló, időtől független rendezett mintázatok.

Dinamikus és stacionárius kémiai szerkezetek 2 dimenziós változatban a 4. ábrán láthatók.

Térben periodikus kémiai struktúrák kialakulása a *kémiai reakció* és a *molekuláris diffúzió* eredménye, tehát modellezésükhöz olyan parciális differenciálegyenlet-rendszert használunk, amely a kémiai mechanizmus megfelelő része mellett a diffúziós tagot is tartalmazza.



4. ábra. Mozgó (bal oldali képsor) és álló (jobb oldali képsor) kémiai hullámok

Kutatói pályám utóbbi 25 évében az időbeli és térbeli periodicitás csaknem valamennyi jelenségével foglalkoztam. Munkámban az időbeli periodicitás képviselte a legnagyobb részarányt, ezért – és a limitált előadási idő miatt is – a továbbiakban csak az oszcilláló kémiai reakciókkal kapcsolatos eredményeinket ismertetem.

Bevezetésként idézem Ilya Prigogine Nobel-díjas fizikus véleményét az oszcilláló kémiai reakciókról, amely Prigogine akadémiai székfoglalóján hangzott el:

„Chemical oscillations are perhaps one of the most unexpected experiments of the century”, azaz: „A kémiai oszcilláló felfedezése századunk egyik legváratlanabb (legérdekesebb) kísérleti eredménye.”

## Oscilláló kémiai reakciók oldatfázisban

### *Felfedezés és elismerés*

Az első oldatfázisú kémiai reakciót ( $H_2O_2$  bomlása  $IO_3^-$  jelenlétében) Bray 1921-ben, a másodikat [citromsav Ce(IV)-katalizálta bromátos oxidációja] Belousov 1951-ben fedezte fel, de megfigyeléseiket műterméknek (a II. főtétel megsértésének) tekintették. A kémiai oszcilláció realitását a tudományos világ csak az 1960-as évek közepén ismerte el, az irreverzibilis termodinamika fejlődése (Prigogine), az első biokémiai oszcillátor felfedezése (Chance) és a Belousov-reakció részletes tanulmányozása következményeként. Ez Zhabotinsky nevéhez fűződik, aki megismertette a világgal a Belousov-reakciót.

A Zhabotinsky által módosított Belousov-reakció (amit B–Z-reakcióként ismer a kémiai irodalom) gyors és sikeres karriert futott be: az 1970-es évek elején ismertté vált a mechanizmusa (Field–Körös–Noyes), matematikai modellt származtattak a mechanizmus alapján (Oregonator), és több, már említett jelenséget elsőként a B–Z-rendszerben észleltek.

### *Saját előállítású rendszerek*

A tudományág továbbfejlődése a Bray- és B–Z-rendszerek mellett más oszcilláló kémiai reakciók felfedezését igényelte. Ezek keresésében és kutatásában, versenyezve más laboratóriumokkal, az 1970-es évek végétől veszünk részt, eredményesen. Az elmúlt közel húsz évben 7 *oszcillátor-család* több mint 100 *variánsát* állítottuk elő, amely szám a kémiai szakirodalomban nyilvántartott oldatfázisú oszcilláló rendszerek kb. háromnegyedét teszi ki. Rendszereinket számos ország laboratóriumában *modellként használják* térbeni szerkezetek előállítására, dinamikai viselkedések tanulmányozására, kémiai káosz létrehozására, demonstrációs kísérletként, sőt még analitikai célra is.

A 7 *oszcillátor-családot* és tagjait összetételük szerinti bontásban mutatom be a 5. ábrán. Az ábrán [zárójelben] tüntettem fel a család nem saját előállítású, de igen lényeges tagjait. A normál betűkkel szedettek a „nagy értékű”, zárt rendszerben is működő oszcillátorok, a *dőlt* betűsök csak nyitott (CSTR) rendszerben oszcillálnak, a **félkövér** jelűek az ún. minimális oszcillátorok.

**Bromát oszcillátorok:**

[BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - citromsav - Ce(IV) - (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )]	Belousov	1951
[BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - malonsav - kat - (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )]	B-Z	1964
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - ArOH/NH <sub>2</sub>	Nem-katalizált	(≈30 var.)
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Red. - Kat.	Red. = 7; Kat. = 3	
<b>BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Br<sup>-</sup> - Kat.</b>	Kat. = 3	
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - I <sup>-</sup>		

**Klorit oszcillátorok:**

[ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - I <sup>-</sup> - H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> ]	De Kepper	1980
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Red.	Red. = 6	
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - I <sub>2</sub> - Red.	Red. = 3	
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - I <sup>-</sup> - Ox.	Ox. = 4	
<b>ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> - I<sup>-</sup></b>		
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - S <sup>2-</sup> - Cu(II)		
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - I <sup>-</sup> - MA		

**Kén oszcillátorok:**

S <sup>2-</sup> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Cu(II)	Cu(II)-katalizált	
S <sup>2-</sup> - ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - Cu(II)		
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> - Cu(II)		
SCN <sup>-</sup> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Cu(II)		

**pH oszcillátorok:**

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - S <sup>2-</sup>	egyszubsztrátos
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - Cu(II)	
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	kétszubsztrátos
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	

**Átmenetifém (Mn) oszcillátorok:**

[MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	Treindl	1986
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - Red. - Stab.	Red. = 11; Stab. = 3	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - Red.	Red. = AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	
Mn(II) - Ox.	Ox. = IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> - Mn(II) - Stab.</b>	Stab. = 3	

**Bromit oszcillátorok:**

BrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - Red. - Fenol	Red. = 2
BrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - I <sup>-</sup>	

**Heterogén oszcillátorok:**

X - H <sub>2</sub> - Pt	X = 6
-------------------------	-------

5. ábra. Oszcilláló kémiai reakciók 7 családja és variánsok  
 [variánsok száma = alapszám × (Kat. / Red. / Ox. / Stab. / X)]



A *minimális oszcillátor* a legegyszerűbb összetételű, legkevesebb komponensből álló, de az oszcillációhoz szükséges (+) és (-) visszacsatolásokat még tartalmazó, CSTR-ben oszcillációra képes rendszer. A minimális tag az oszcillátor-család szíve, motorja. A család többi tagja ennek bővített variánsa.

### *Bromát oszcillátorok*

A legrégebb, legnépesebb és legtöbbet tanulmányozott csoport, kb. 50 variánszt foglal magába. Idetartozik a híres B–Z-rendszer is, amelynek összetétele:  $\text{BrO}_3^-$  – MA –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – katalizátor. Kezdeti (1970-es évek) kutatásaink a B–Z-rendszerrel kapcsolatosak.

A  $\text{BrO}_3^-$  csoporthoz kötődő *legfontosabb eredményeink* a következők:

a) A B–Z-rendszerben *új kísérleti technikákat* – kalorimetriát és polarográfiát – alkalmazva meghatároztuk az egy ciklusban átalakuló anyagmennyiséget és a keletkező hőt, továbbá sok összetevő reakció és a bruttó reakció entalpiaváltozását.

b) A kaloriméter igen intelligens műszernek bizonyult: önállóan, minimális kutatói közreműködéssel felfedezte az irodalomban *UBO*-nak (uncatalyzed bromate oscillators) elnevezett, katalizátor nélküli bromát oszcillátorokat, az első körben ezek 23 variánsát. Az *UBO*-rendszerek igen egyszerű összetételűek: két komponensből,  $\text{BrO}_3^-$  és fenol- vagy anilinszármazékokból állnak.

c) Az *UBO*-rendszerek *vázmechanizmusát* is felírtuk (a vázmechanizmus egy oszcillátor-család kvalitatív leírására szolgáló egyszerűsített modell).

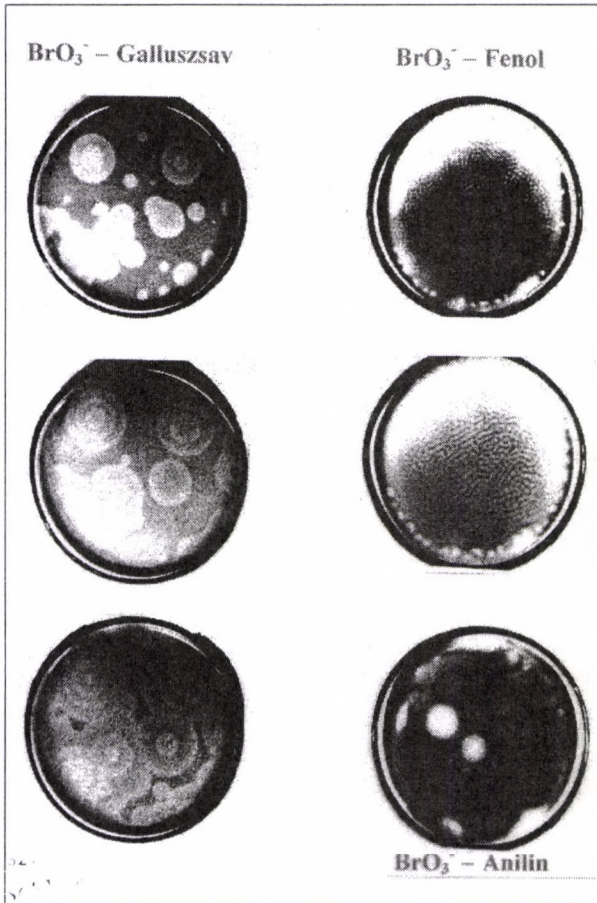
d) Az oszcilláló rendszerekben alkalmazható szubsztrátok nagy számából és a vázmechanizmussal történő szimulációból arra lehetett következtetni, hogy a *szubsztrát szerepe* a  $\text{BrO}_3^-$ -hoz képest *másodlagos*, tulajdonképpen csak a szabályozó köztitermék, a  $\text{Br}^-$ -ion újratermelődésében van szerepe.

e) A szerves szubsztrát *szervetlen vegyületekkel* is helyettesíthető.

f) Redukálószerként  $\text{Br}^-$ -iont alkalmazva is oszcillációkat kaptunk: így jutottunk el a „*minimális  $\text{BrO}_3^-$  oszcillátor*” megtalálásához.

g) Az *UBO*-rendszerekben mozgó *kémiai hullámokat* és *stacionárius szerkezeteket* észleltünk, ha erősen színes köztitermékek keletkeztek. Néhány ilyen szerkezetet a 6. ábra mutat be.

h) Mozgó kémiai hullámokat színtelen oldatokban is kimutattunk. Különböző *redox-indikátorok* segítségével zöld, piros, kék stb. szerkezeteket állítottunk elő, pl. a  $\text{BrO}_3^-$  – 1,4-ciklohexándion (CHD)-rendszerben.



6. ábra. Mozgó kémiai hullámok és stacionárius szerkezetek UBO-rendszerekben

### Klorit oszcillátorok

A család kb. 15 rendszert tartalmaz. Az első, a legtöbb összetevőből álló tag (a zárójeles rendszer az 5. ábrán) előállításában csak közvetett szerepem volt.

a) Az egyszerűsített változatok saját termékek.

b) Legjelentősebb családtag a  $\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$  rendszer, ez *minimális változat*nak tekinthető;

(i) ennek a rendszernek ismerjük legpontosabban a *kémiai mechanizmusát* az összes oldatfázisú oszcillátor közül (a mechanizmusban  $\text{I}_2$  az aktivátor,  $\text{I}^-$  az inhibitor);

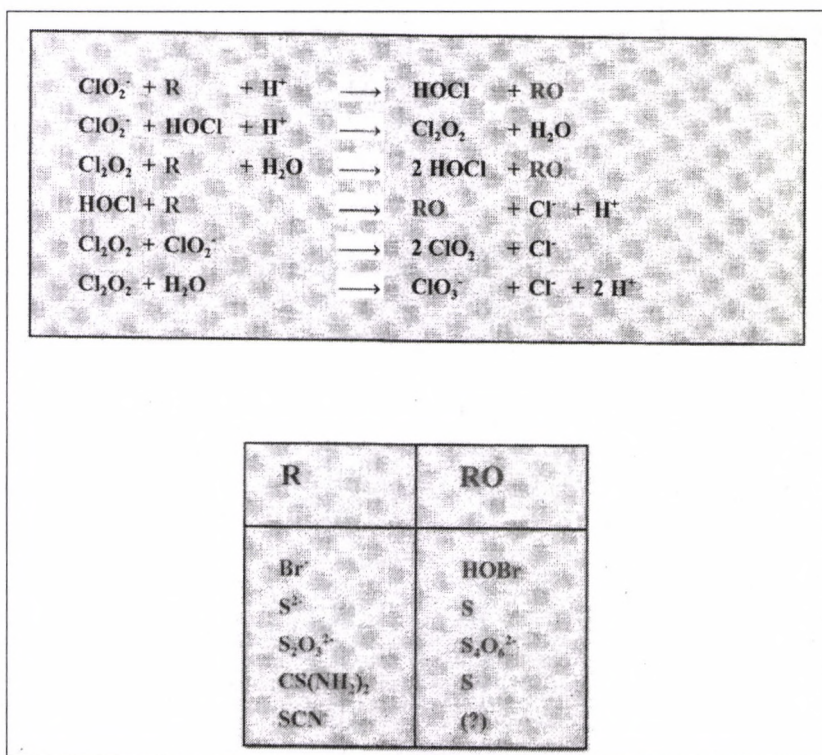
(ii) a  $\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$  rendszert malonsavval kombinálva *zárt rendszerben* is oszcilláló variánssá alakítottuk, amellyel gyönyörű *kémiai hullámok* és még szebb stacionárius

onárius *Turing-struktúrák* állíthatók elő.

c) Létrehoztunk  $\text{ClO}_2^-$  oszcillátorokat *egyéb szubsztrátokkal* is.

d) Megfogalmazzuk ezek *vázmechanizmusát*, amely mechanizmusban az autokatalizátor a  $\text{HOCl}$  (7. ábra).

e) A  $\text{ClO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  rendszerben *kémiai káoszt* mutattunk ki, amelyet oldatfázisban eddig csak a B-Z-rendszerben találtak. (Már másodszer említtem a káoszt, itt most definiálom: a *káosz* determinisztikus rendszerben létrejövő véletlenszerű viselkedés, esetünkben ez aperiodikus, reprodukálhatatlan oszcillációt jelent.)



7. ábra. Klorit oszcillátorok általános mechanizmusa

### Kén oszcillátorok

Kénvegyületek oxidációján alapulnak. Nagyrészt csak Cu(II) katalizátor jelenlétében oszcillál. Két rendszert emelek ki:

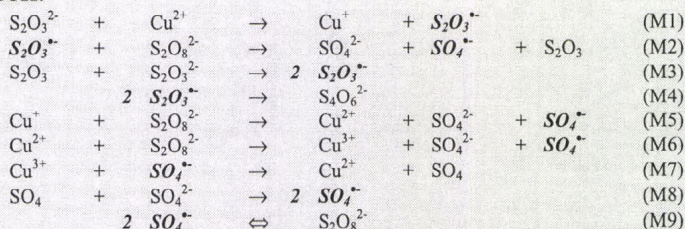
a) A  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{KSCN} - \text{Cu(II)}$  rendszer az egyik legnépszerűbb oszcillátorunk. Zárt rendszerű, ezért:

(i) Kiváló *demonstrációs* reakció: luminollal sötétben, kevert oldatban fényoszcillációkat, nem kevert oldatrétegben lumineszkáló szerkezeteket láthatunk.

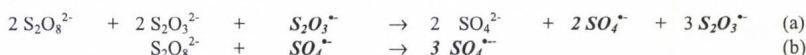
(ii) Cu(II) katalizátorral reagáló szubsztrátok *analitikai meghatározását* dolgozták ki az oszcillációs paraméterek változása alapján.

b) Csak kén speciest tartalmazó tag is van, a  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  rendszer. Ez az egyetlen tisztán *gyökös mechanizmusú*, oldatfázisú oszcillátor. Feltételezett mechanizmusát (8. ábra) azért mutatom be, hogy én is bizonyítsam Bérczes Tibor kollégám megállapítását: „a gyökös reakcióknak sokszínű a világa”,

**Egyszerű modell:**



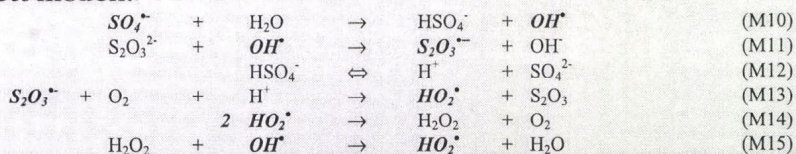
(+) visszacsatolás:



(-) visszacsatolás:

lánczáró lépések: (M4) és (M9)

**Bővített modell:**



8. ábra.  $S_2O_8^{2-} - S_2O_3^{2-} - Cu(II)$  rendszer mechanizmusa

részt vesznek mind a (+), mind a (-) visszacsatolásokban. A mechanizmus-sémában a gyökök félkövér szedéssel, dőlt betűvel jelöltek.

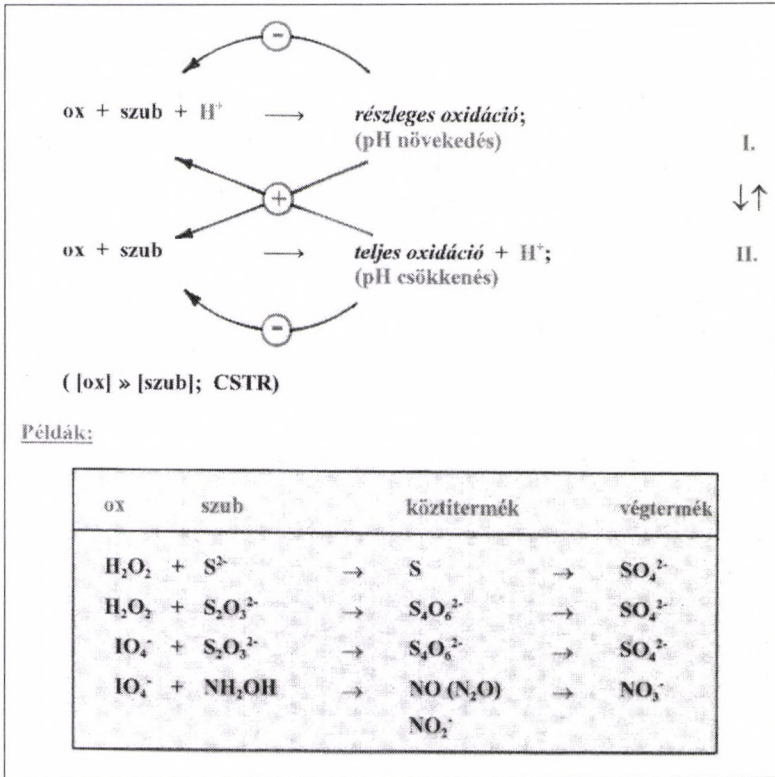
*pH oszcillátorok*

Jellemzőjük, hogy a 3-4 egységet magába foglaló pH oszcilláció *nem következménye*, hanem a *hajtóereje* az oszcillációs mechanizmusnak. A pH-oszcilláció mindig egy *savtermelő* (pH-csökkentő) és *savfogyasztó* (pH-növelő) reakció egymást váltó, időben elkülönülő lejátszódásának eredménye.

Egy és két szubsztrátos változatokat állítottunk elő:

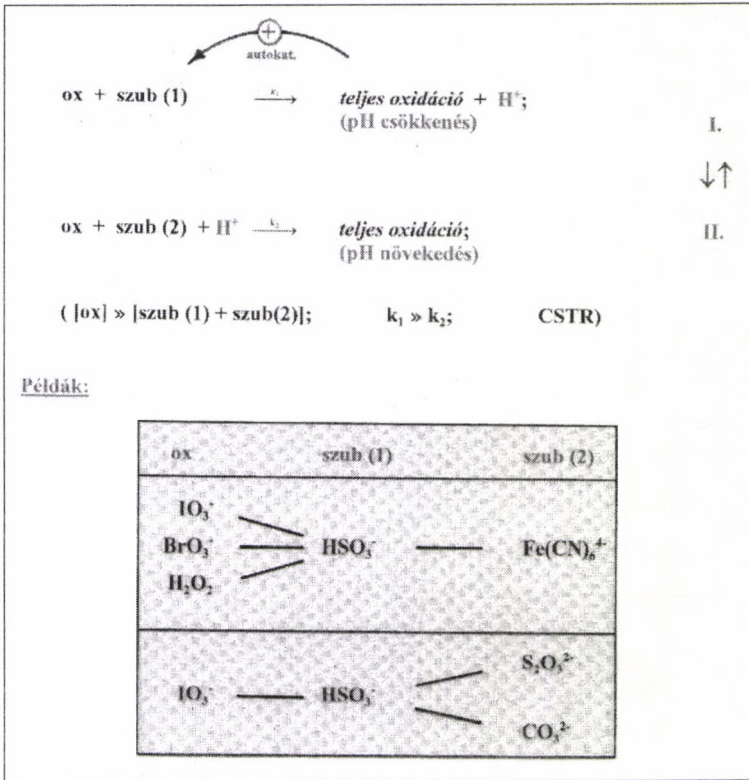
a) Az *egy szubsztrátos* a bonyolultabb; a szubsztrát részleges és teljes oxidációján alapszik. A következőképp működik: kis pH-nál csak a *részleges oxidáció* mehet, de ez a reakció  $H^+$ -t fogyaszt, a pH nő, ezért a részleges oxidáció leáll. A *teljes oxidáció* nagy pH-nál indul, de savat termel, a közeg pH-ját lecsökkenti, önmagát leállítja, és újraindítja az első lépést, a részleges oxidációt. A reagensek pótlását anyagtranszporttal biztosítjuk.

A 9. ábrán láthatók az egy szubsztrátos pH oszcillátorokban előforduló (+) és (-) visszacsatolások, a kiindulási reagensek, a részleges és a teljes oxidáció termékei.



9. ábra. pH oszcillátorok egy szubsztráttal

b) A két szubsztrátos rendszereken két szubsztrátot oxidálunk a *maximális oxidációs állapotig*. Az egyik reakció *savtermelő*, a másik *savfogyasztó*. A két reakciót úgy kell kiválasztani és vezetni, hogy azok időben eltolódva játszódjanak le. A 10. ábra bemutatja a két szubsztrátos pH oszcillátor folyamatábráját és az ismert összes két szubsztrátos rendszert (az alsó sorban feltüntetetteket Rábai Gyula találta).



10. ábra. pH oszcillátorok két szubsztráttal

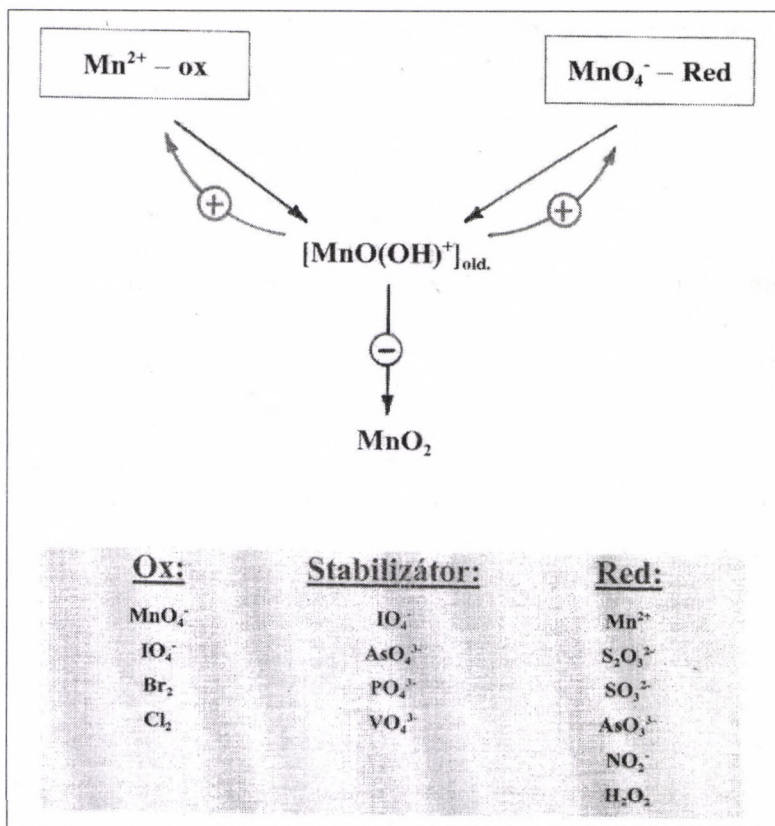
### Mangán oszcillátorok

Talán a legegánsabb és legnépesebb csoport, több mint 30 variánssal, közöttük a csak mangán speciést tartalmazó *minimális* változat is szerepel.

Az oszcilláció elsősorban két folyamat eredménye:

- a) az oldott Mn(IV) autokatalitikus keletkezése;
- b) a Mn(IV) vegyület lassú, csapadékos formában történő eltávolítása a rendszerből.

A Mn(IV) intermedier mind a  $MnO_4^-$  redukációjával, mind a  $Mn^{2+}$  oxidációjával termelhető, stabilizátorral az eltávolítás sebessége szabályozható, így mangán oszcillátor akár  $MnO_4^-$  redukálásával, akár  $Mn^{2+}$  oxidálásával is előállítható. Az oszcillációs ciklusban szerepet játszó (+) és (-) visszacsatolókat, az alkalmazható oxidáló- és redukálószereket, valamint a stabilizátorokat a 11. ábra mutatja be.



11. ábra. Mangán oszcillátorok előállításának lehetőségei

### Bromit oszcillátorok

A legfiatalabb oszcillátor-család, ezek viselkedéséről most nem beszélek. Ugyancsak elhagyom a 7. oszcillátor-csoportban összefoglalt néhány *heterogén* fázisban megvalósuló oszcillátorhoz kötődő eredmények ismertetését.

A továbbiakban röviden kifejtem, milyen úton jutottunk el *oszcilláló rendszereink* előállításához.

## A véletlen felfedezéstől a tervezésig

Bray és Belousov felfedezése nem várt, *véletlenszerű eredmény* volt. A *véletlen* elemeknek a saját oszcilláló rendszereink előállításában is döntő szerep jutott, de tapasztalatainkat felhasználó *tudatos* kísérletezés, néhány esetben pedig a *tervezés* szintjén értünk el sikereket.

a) *Véletlen* felfedezést eredményezett pl. új kísérleti technika (kalorimetria) más célból történő alkalmazása (nemkatalizált  $\text{BrO}_3^-$  oszcillátorok), a desztillált vizünk réz(II)-szennyezettsége [Cu(II)-katalizált rendszerek], a kísérletező *hanyagossága* (kevert Landolt-oszcillátor), *vízcsőtörés* a laborban [a zárt rendszerben is működő  $\text{SCN}^- - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu(II)}$  oszcillátor], a  $\text{N}_2$ -gázpalack kiürülése ( $\text{H}_2$  oszcillátorok) stb. Ezek a példák arra intenek, hogy a *véletlen szerepét nem szabad alábecsülni a kutatásban!* A „vak tyúk”-effektus azonban csak akkor működik, a „vak tyúk csak akkor talál szemet”, ha keres; tehát a kutató is csak akkor bukkan véletlen útján érdekességre, ha keres, ha sokat keres (nem pénzre gondolok).

b) *Tudatos* elemek alkalmazása, pl. analóg reakciók használata, tapasztalati szabályok követése, két bistabil rendszer összekapcsolása vezetett több új rendszer, főleg variáns felfedezéséhez.

c) *Tervezésszerű* előállítás a következő módszerekkel lehetséges:

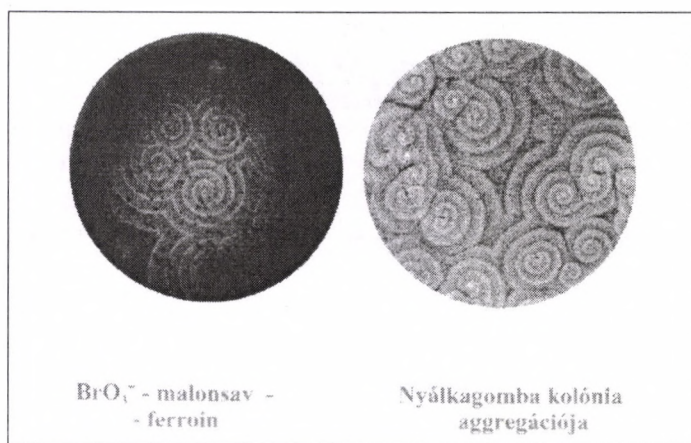
- i) *Elméleti jóslás* alapján: Ismert mechanizmusú reakciók viselkedése számítógéppel szimulálható. Ha a számítások a rendszer oszcillációját jelzik bizonyos kényszerparamétereknél, akkor meg kell keresni az oszcillációt a jóslt környezet közelében.
- ii) *X alakú fázisdiagram-módszer*: Elemei: autokatalitikus reakció, áramlásos reaktor (CSTR) és perturbáló reagens. Az autokatalitikus reakció CSTR-ben sokszor bistabilitást eredményez. Alkalmazni kell olyan perturbáló reagenst, amely a bistabilitás tartományát az oszcillációs tartományba viszi, azaz a bistabil állapotot instabillá teszi, ahol a rendszer oszcillálóvá válik.
- iii) *Számítógépes tervezés* (lenne a legelegánsabb, ha gyakorlatilag is menne): Lényege: felírunk egy oszcillációs matematikai modellt (sok ilyen van), és a számítógép végtelen paraméterkészletét alkalmazva meghatározzuk az oszcillációs feltételeket. Annak azonban igen kicsi a valószínűsége, hogy reális kémiai rendszerben olyan mechanizmus és olyan sebességi együtthatók fordulnak elő, mint amilyeneket a számítógépes szimuláció javasol.



## A téma jelentősége: kapcsolódás más tudományterületekhez

Az oszcilláció és a rokon jelenségek nemcsak *kémiai*, hanem *biológiai*, *fizikai*, *geológiai* és más rendszerekben is általánosan előforduló viselkedési formák. A téma tehát *interdiszciplináris* kutatási terület. Ezen belül a *kémiai* alap kutatás kiemelt jelentőségű, mert az egzotikus jelenségeket molekuláris szinten, egyszerű kémiai reakciókban tudja előállítani, tanulmányozni és megérteni. Eredményei várhatóan felhasználhatók lesznek a bonyolultabb rendszerek viselkedésének magyarázatában, és elvezetnek hasznos alkalmazásokhoz is. Bemutatok néhány *példát* a más tudományterületekhez való kapcsolódásra.

Az egzotikus kémiai jelenségek mindegyikéhez *formális biológiai analógia* társítható, tehát a kémiai rendszer biológiai folyamatot modellezhet (pl. az oszcilláció a különböző biológiai ritmusokat; a káosz a szívinfarktust; a gerjeszthetőség az ingerületvezetést; a bistabilitás a biológiai membrán működését; a fázisszinkronizáció a Nap/Hold hatását biológiai rendszerekre; a mozgó kémiai hullámok a kiéheztetett sejtes nyálkagomba aggregációját; a Turing-struktúrák a mintázatok kialakulását a növény- és állatvilágban stb.). Bemutatok egy tisztán kémiai és tisztán biológiai rendszerben kialakult két-dimenziós spirálszerkezetet a 12. ábrán, amelyek *meglepő a hasonlóságot* mutatnak.



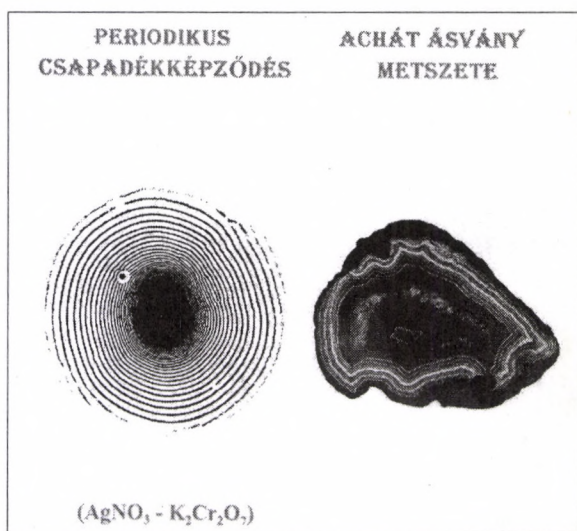
12. ábra. A B–Z kémiai rendszerben és nyálkagomba-kolóniában kialakuló spirálszerkezetek

A modern biológia izgalmas kérdése az *élő szervezetet időben és térben koordináló speciális mechanizmusok* megértése. A biológiai óra működése és a biológiai rend biztosítása igen nagyszámú – köztük sok nemlineáris elemet tartal-

mazó – kémiai reakció és transzportjelenség összehangolt lejátszódását követeli meg. Nyitott kérdés, hogy a kémiai, azaz a molekuláris szabályozás ismerete milyen módon hasznosítható a bonyolultabb biokémiai, majd a még összetettebb biológiai mechanizmusok feltárásában.

A *műszaki kémia* a folyamatos reaktorokban előforduló instabilitások, az oszcillációs folyamatban történő termék-előállítás vagy a katalizátorműködés mechanizmusának vizsgálata terén juthat újabb adatokhoz az egzotikus jelenségekkel kapcsolatos megfigyelések alapján.

Csapadékos reakciókkal létrehozható szerkezet és a *geológiai* folyamatban kialakuló néhány kőzet metszetének mintázata közötti rokonságot jól illusztrálják a 13. ábrán bemutatott példák.



13. ábra. Mintázatképződés csapadékos reakcióban és achátásványban

A *populációs dinamikában* vagy a *társadalmi-gazdasági szférában* periodikusan jelentkező válságokban is oszcillációs kinetika érvényesül.

A periodikus struktúrák kialakulása a legkülönbözőbb rendszerekben, molekuláristól a társadalmi szintig, kvantitatíve hasonló módon, *univerzális törvényszerűségek* szerint történik. A törvényszerűségek feltárásának legígéretesebb útja a kémiai struktúrák létrejöttének tanulmányozása és pontos értése.

## Köszönetnyilvánítás

Előadásom zárásaként köszönetemet fejezem ki mindazoknak, akiktől *szellemi, anyagi és erkölcsi* támogatást kaptam kutatómunkámban.

Elsőként volt *munkahelyi főnökeimet*, tanszékvezetőimet, *Schulek Elemér*, *Szabó Zoltán* és *Nagy Ferenc* professzorokat, akadémikusokat említtem. Külön tisztelettel emlékezem meg Szabó Zoltán professzorról, akinek tanszékvezetése alatt kezdtem a jelen előadás témájának kutatását. Érdeklődését, támogatását munkám és kutatói karrierem alakulása iránt mindig is éreztem és élveztem.

Hálával és köszönettel tartozom a *téma(be)vezető*mnnek, *Kőrös Endre* akadémikus egyetemi tanárnak. Kőrös professzor 1971-ben vont be a laboratóriumában akkor induló témába, és szoros együttműködésben dolgoztunk kb. egy évtizedig. Szakmai kapcsolatunk, személyes barátságunk a mai napig is élő.

*Munkatársaimnak* mondok köszönetet, akikkel közös *publikációink* vannak. Elsőként *Csörgeiné Kurin Krisztina* Bolyai-ösztöndíjas kutatónak, aki az utóbbi öt évben az első számú munkatársam. Korábbi időszakban dolgoztam együtt *Burger Mária*, *Nagy Zsuzsa*, *Györgyi László* és *Ladányi László* kandidátusokkal.

Tanszékünkön kívüli *hazai* tudományos kooperációs partnereim voltak: *Rábai Gyula*, a KLTE Fizikai Kémiai Tanszék főmunkatársa, és *Szókán Gyula*, az ELTE Szerves Kémiai Tanszék docense.

*Külföldi* kooperációs partnereim közül elsőként említem *Irving R. Epstein* nevét, aki az amerikai Brandeis University jelenlegi alelnöke. Epstein professzorral húsz éve szoros szakmai és baráti kapcsolatban állunk, kb. 30 publikációban vagyunk társszerzők. *Anatol M. Zhabotinsky* professzorral (a B–Z-reakcióban a Z-vel) 1994 óta dolgozunk együtt. Kapcsolatunk mérlege: rengeteg izgalmas eszmecsere és vita, továbbá öt tudományos közös közlemény. További fontos kapcsolat és partner *Patrick De Kepper* Bordeaux-ból. Közvetve nyújtottak segítséget: *Kenneth Kustin* (USA) és *Val Tyrrell* (London).

PhD-munkáját Budapesten, laboratóriumunkban végző két amerikai doktorandusz, *Liz Edblom* és *Chris Doona* segítsége is fontos volt.

Köszönet illeti az egzotikus kémiai reakciók kutatásán a BME Fizika Tanszékén, a KLTE Fizikai Kémiai Tanszékén, a JATE Fizikai Kémiai Tanszékén dolgozó kollégáimat és barátaimat a hasznos konzultációkért, valamint a Kémiai Tudományok Osztálya néhány munkabizottságának tagjait a különböző előadásaim iránti érdeklődésükért.

*Anyagi támogatásért* köszönetemet fejezem ki a Magyar Tudományos Akadémiának, az Oktatási Minisztériumnak és a National Science Foundation szervezetnek.

Végül *családomnak, feleségemnek* köszönöm a munkámhoz elengedhetetlenül szükséges nyugodt családi háttér megteremtését és máig tartó, folyamatos biztosítását.

Köszönöm az *MTA Kémiai Tudományok Osztálya* tagjainak, hogy ma itt székfoglalót tarthattam, végül köszönöm az előadásomat meghallgató *kedves vendégek* megtisztelő figyelmét.

## Irodalom

1. Kőrös, E., Orbán, M., Nagy, Zs.: Periodic Heat Evolution during Temporal Chemical Oscillations. *Nature*, 242, 1973, 30.
2. Kőrös, E., Orbán, M.: Uncatalyzed Oscillatory Chemical Reactions. *Nature*, 273, 1978, 371.
3. Orbán, M., Kőrös, E.: Chemical Oscillations during the Uncatalyzed Reaction of Aromatic Compounds with Bromate. I. Search for Chemical Oscillators. *J. Phys. Chem.*, 82, 1978, 1672.
4. Orbán, M.: Stationary and Moving Structures in the Uncatalyzed Oscillatory Chemical Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, 4311–4314.
5. Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R., Kustin, K.: New Family of Homogeneous Chemical Oscillators: Chlorite-Iodate-Substrate. *Nature*, 292, 1981, 816–818.
6. Dateo, C. E., Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R.: Bistability and Oscillation in the Autocatalytic Chlorite-Iodide Reaction in a Stirred Flow Reactor. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, 504–509.
7. Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R.: An Iodine-Free Chlorite Based Oscillator: The Chlorite-Thiosulfate Reaction in CSTR. *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 431–433.
8. De Kepper, P., Epstein, I. R., Kustin, K., Orbán, M.: Batch Oscillations and Spatial Wave Patterns in Chlorite Oscillating Systems. *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 170–171.
9. Orbán, M., De Kepper, P., Epstein, I. R.: The Minimal Bromate Oscillator: Bromate-Bromide-Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, 2657–2658.
10. Orbán, M., Epstein, I. R.: Complex Periodic and Aperiodic Oscillations in the Chlorite-Thiosulfate Reaction. *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 3907–3910.
11. Epstein, I. R., Kustin, K., De Kepper, P., Orbán, M.: Oscillating Chemical Reactions. *Scientific American*, March 1983, 112–123.
12. Orbán, M., Epstein, I. R.: A New Halogen-Free Chemical Oscillator: The Reaction between Sulfide Ion and Hydrogen Peroxide in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1985, 2302–2305.
13. Edblom, E. C., Orbán, M., Epstein, I. R.: A New Iodate Oscillator: The Landolt Reaction with Ferrocyanide in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1986, 2826–2830.
14. Orbán, M.: Oscillations and Bistability in the Cu(II)-Catalyzed Reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{KSCN}$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1986, 6893–6898.
15. Orbán, M., Epstein, I. R.: Chemical Oscillators in Group VIA: The Cu(II)-Catalyzed Reaction between Hydrogen Peroxide and Thiosulfate Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1987, 101–106.
16. Orbán, M., Epstein, I. R.: Chemical Oscillators in Group VI/A: The Cu(II)-Catalyzed Reaction between Thiosulfate and Peroxodisulfate Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1989, 2891–2896.
17. Orbán, M., Epstein, I. R.: Minimal Permanganate Oscillator: The Guyard Reaction in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1989, 8543–8544.
18. Orbán, M., Epstein, I. R.: The Minimal Permanganate Oscillator and Some Derivatives: Oscillatory Oxidation of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  and  $\text{S}^{2-}$  by Permanganate in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 1812–1817.
19. Rábai, G., Orbán, M., Epstein, I. R.: Design of pH-Regulated Oscillators. *Acts. Chem. Res.*, 23, 1990, 258–263.

20. Orbán, M., Lengyel I., Epstein, I. R.: A Transitional Metal Oscillator: Oscillatory Oxidation of Manganese(II) by Periodate in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, 1978–1982.
21. Orbán, M., Epstein, I. R.: A New Type of Oxyhalogen Oscillator: The Bromite-Iodide Reaction in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 1252–1256.
22. Rábai, Gy., Orbán, M.: General Model for the Chlorite Ion Based Chemical Oscillators. *J. Phys. Chem.*, 97, 1993, 5935–5939.
23. Orbán, M., Epstein, I. R.: Simple and Complex pH Oscillations and Bistability in the Phenol-Perturbed Bromite-Hydroxylamine Reaction. *J. Phys. Chem.*, 98, 1994, 2930–2935.
24. Orbán, M., Epstein, I. R.: A New Bromite Oscillator: Large-Amplitude pH Oscillations in the Bromite-Thiosulfate-Phenol Flow System. *J. Phys. Chem.*, 99, 2358–2362 (1995)
25. Kurin-Csörgei, K., Orbán, M., Rábai, Gy., Epstein, I. R.: Model for the Oscillatory Reaction between Hydrogen Peroxide and Thiosulfate Catalysed by Copper(II) Ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(16), 1996, 2851–2855.
26. Kurin-Csörgei, K., Orbán, M.: Oscillatory Chemical Reactions in Heterogeneous Systems: Oxidation of Hydrogen on Platinum Surface by Strong Oxidants in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, 19023–19028.
27. Kurin-Csörgei, K., Zhabotinsky, A. M., Orbán, M., Epstein, I. R.: The Bromate-1,4-Cyclohexanedione-Catalyst Photosensitive Bubble-free Oscillating Reactions. Illumination Control of Pattern Formation. *J. Phys. Chem.*, 101, 1997, 6827.
28. Orbán, M., Kurin-Csörgei, K., Zhabotinsky, A., M., Epstein, I., R.: New Indicators for Visualizing Pattern Formation in Uncatalyzed Bromate Oscillatory Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(6), 1998, 1146–1150.