



SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁSOK A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIÁN

Orbán Miklós

OSZCILLÁLÓ KÉMIAI REAKCIÓK:
MÚLT, JELEN, JÖVŐ



Terintetes Nagy 97

személyi szabályainak 32. és a leg szót:
újra újran választott tag, a külső kivétel
szabályába tartozó dolgozat felolvasásáért,
személyes megnevezés esetén beüldö
legfeleltes egy év alatt széklet foglalt; külsőben meg
száza megnevezésén."

Lehetetlen esetek, melyekben kivált vidéken la
gátolható a határvit meg tartani: de hallgat
elnézni a szabály meg nem tartatását, amint
mint összes szabályzatunkat széklet tekintet
következéseire figyelmeztetnem J. Aladein
szükségtelen.

Indoklásba hozatik tehát, hogy egyetlene az
1861. igt. választott széklet foglalt által meg nem eró
kelt ^{rendes} tagok neve a kivételről kitöröltesse, az 1861-
és 1865-ig választott a szabályokra emeltesse, jö
vőre pedig a titokzatos hivatal oda utasítsa, hogy
evidenciában tartás végett az újban választottakat,
míg széklet nem foglaltat, a sorozatba fel ne vegye."

853
1865

Jan. 26. 1865.
Zollner Mór
Lugany Béla
Hollán Ernő

Kemény László
Königsberg László
Jóshörményi
r. tag Jolly János utaz
Gyengyfalva

Orbán Miklós

OSZCILLÁLÓ KÉMIAI REAKCIÓK:
MÚLT, JELEN, JÖVŐ

SZÉKFOGLALÓK
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIAÁN

A 2004. május 3-án megválasztott
akadémikusok székfoglalói

Orbán Miklós

OSZCILLÁLÓ KÉMIAI
REAKCIÓK:
MÚLT, JELEN, JÖVŐ



Magyar Tudományos Akadémia • 2015

Az előadás elhangzott 2004. december 14-én

Sorozatszerkesztő: Bertók Krisztina

Olvasószerkesztő: Laczkó Krisztina

Borító és tipográfia: Auri Grafika

ISSN 1419-8959

ISBN 978-963-508-776-1

© Orbán Miklós

Kiadja a Magyar Tudományos Akadémia
Kiadásért felel: Lovász László, az MTA elnöke
Felelős szerkesztő: Kindert Judit
Nyomdai munkálatok: Kódex Könyvgyártó Kft.

BEVEZETÉS

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

A kémiai változásokból eredő, ezt kísérő periodikus jelenségek *rendszeres* kutatása azonban csak rövid, alig 4 évtizedes múlttal rendelkezik. A kémia lemaradása a többi tudományággal szemben meglepő, hiszen – ha szórványosan is – kémiai periodicitásra utaló megfigyelésekről jóval korábbi feljegyzések is beszámolnak. Robert Boyle már a 17. század végén leírta, hogy foszfor oxidációjakor periodikusan felvillanó lumineszcencia észlelhető.¹ Fechner 1828-ban potenciáloszcillációt mutatott ki elektrokémiai rendszerben.² A századforduló körül több kutató periodikus H_2 -fejlődést tapasztalt fémek savban való oldásakor.³ Morgan 1916-ban a szén-monoxid ritmikus keletkezését figyelte meg hangyasav bomlási reakciójában.⁴ Bray 1921-ben a H_2O_2 jódátkatalizált bomlásakor az oxigén pulzusokban történő fejlődése mellett a jód koncentrációjának periodikus változásait is kimutatta.⁵ Belousov 1951-ben a citromsav bromátos oxidációjában a reakcióelegy színének oszcillációját tapasztalta.⁶ Mindezek a korai megfigyelések azonban az 1960-as évek közepéig észrevétlenek maradtak.

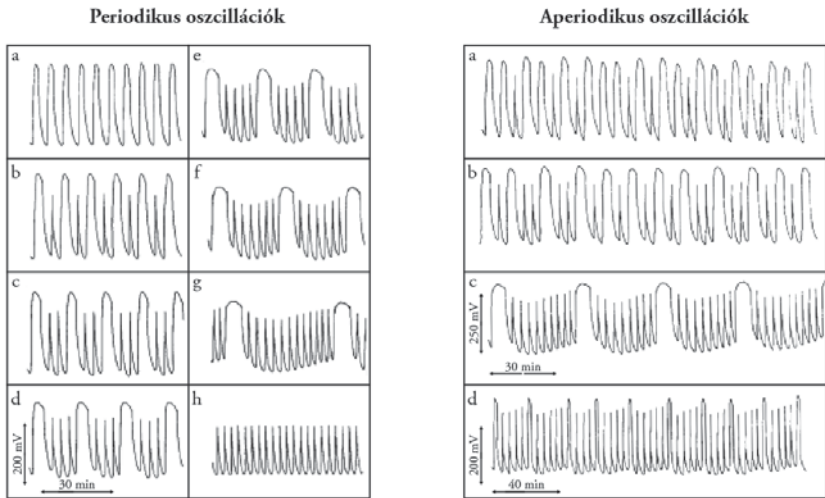
Az 1964-es év mérföldkő a homogén közegű oszcilláló kémiai reakciók kutatásában. Az érdeklődés az oszcilláló kémiai reakciók iránt ugrásszerűen megnőtt, amikor Zhabotinsky továbbfejlesztette Belousov kísérleteit, és megadta a Belousov-reakció vázmechanizmusát,⁷ Chance felfedezte az első biokémiai oszcillátort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

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

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

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

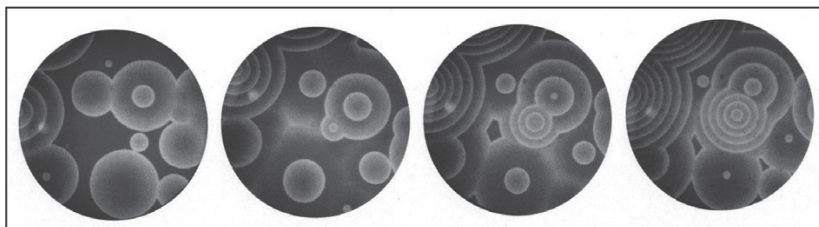
ciónak, az elektródpotenciálnak stb.) mérése útján. A fizikai-kémiai értelemben vett *zárt* rendszerben az idő függvényében mért oszcillációs jelek csillapított amplitúdóval követik egymást, majd megszűnnek, amikor a rendszer közelíti vagy eléri a termodinamikai egyensúlyt. Az oszcillációk azonban csillapítatlan amplitúdóval tetszőleges ideig fenntarthatók *nyitott* rendszerben, például áramlásos kevert tankreaktorban (CSTR), amelyben a folyamatos reagensbetáplálás biztosítja az egyensúlytól távoli állapotot. Az oszcillációs jelek legtöbbször egyszerű szerkezetűek. Lehetnek azonban különböző alakú összetett, de *szabályos* formájúak és néha nagyon *szabálytalanok*, *aperiodikusak*. Ez utóbbi változatot hívjuk *kémiai káosz*nak. A periodikus egyszerű és összetett, valamint az aperiodikus redoxipotenciál vs idő görbék láthatók a 2. ábrán.



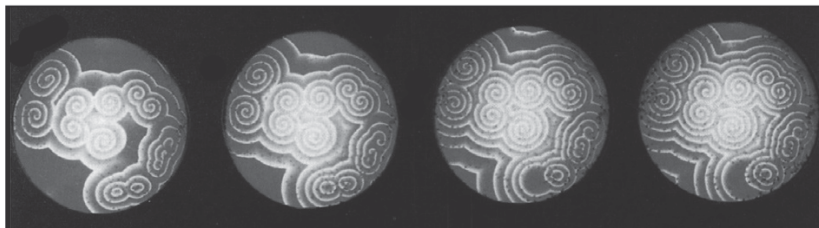
2. ábra. Időbeni kémiai oszcillációk: periodikus egyszerű (a, h), periodikus komplex (b–c, f, g) és aperiodikus (a–d) oszcillációk a $\text{ClO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ áramlásos rendszerben

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

Dinamikus (mozgó) struktúrák:



koncentrikus körök



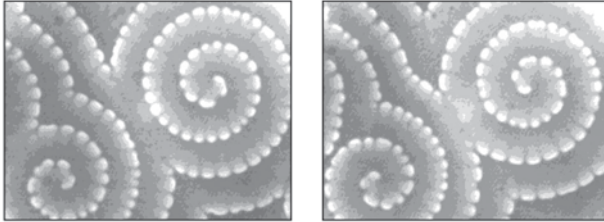
spirálok

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

Összetett *dinamikus* térbeni szerkezetek is léteznek. Egy kísérletileg előállított összetett dinamikus szerkezetet mutat a 4. ábra.

ÖSSZETETT dinamikus struktúrák:

kísérletileg előállított

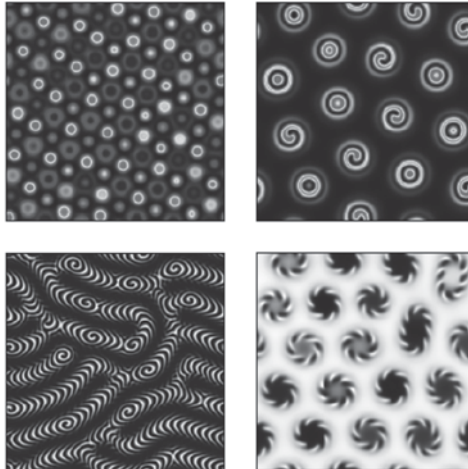


4. ábra. Összetett (időben és térben periodikus) kísérletileg előállított struktúra

Szimuláció alapján jósolt még összetettebb struktúrákat láthatunk az 5. ábrán, ezek időben is és térben is periodikusak. Kísérleti keresésük folyamatban van.

ÖSSZETETT dinamikus struktúrák:

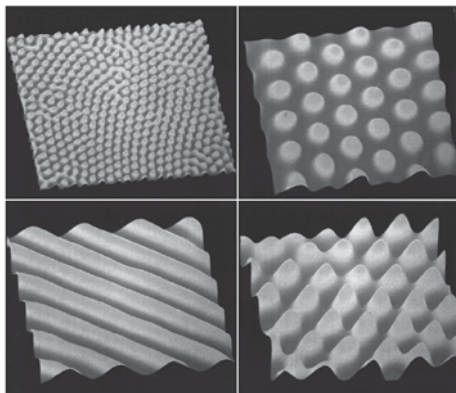
szimuláció alapján jósolt



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

Stacionárius térbeni struktúrák, azaz állóhullámok is létrejöhetnek. Ilyen szerkezetet képvisel a *Turing-struktúra*, amely szabályosan elhelyezkedő pontok vagy labirintus formájú sávok térben kialakuló mintázata (6. ábra).

Stacionárius (álló) struktúrák:



Turing-struktúra

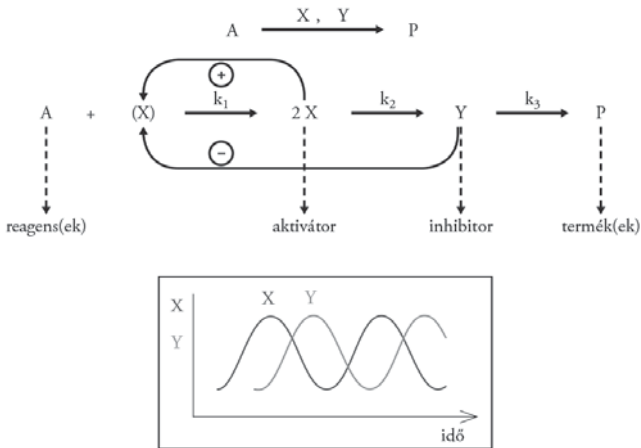
6. ábra. Térbeni kémiai oszcilláció: stacionárius (Turing-) struktúrák

A bemutatott jelenségekben az a különlegesség, hogy a kémiai reakciók és a fizikai folyamatok kombinációja olyan végállapotot eredményez, amelyben a rendezettség nagyobb mértékű, mint volt a kiindulási állapotban. A homogén rendszer spontán önszerveződése időben vagy térben periodikus szerkezetté látszólag ellentmondásban van a Boltzman-féle általános érvényű rendezetlenségi elvvel. Az ellentmondást az irreverzibilis termodinamika oldja fel.

AKTIVÁTOR–INHIBITOR MECHANIZMUS

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

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



7. ábra. Aktivátor-inhibitor mechanizmus

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

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

KÉMIAI OSCILLÁTOROK CSOPORTOSÍTÁSA: KORÁBBI ÉS ÚJABB PÉLDÁK

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

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

Bromát oszcillátorok

Felfedezésük Belousov (1951) nevéhez fűződik, aki a BrO_3^- és citromsav között
lejátszódo reakcióban az alkalmazott Ce(IV) katalizátor színének oszcillációját,
azaz a Ce(III) és Ce(IV) koncentráció periodikus változását észlelte. Az oszcil-

között sok szervesetlen és még több szerves vegyület található. A szervesetlen szubsztrátú BrO_3^- oszcillátorok (egy kivétellel) csak nyílt rendszerben, a szerves szubsztrátumúak zárt rendszerben is oszcillálnak. A variánsok 70%-a csak katalizátorral (BZ-rendszerek), kb. 30%-a katalizátor nélkül is (UBO-rendszerek) működik. (Az ábrán bekereteztük a saját előállítású rendszereket, amelyek a variánsok kb. felét teszi ki.)

Katalizátorral	Katalizátor nélkül
SZERVETLEN: <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px 0;"> Br^- („minimál”), SO_3^{2-}, N_2H_4, AsO_4^{3-}, Sn^{2+} </div> H_2PO_4^- + aceton	SZERVETLEN: <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px 0;"> I^- S^{2-}, SCN^- </div>
SZERVES (BZ-típus): alifás karbonsavak szacharidok aminosavak (kb. 40 szubsztrát) CHD	SZERVES (UBO-típus): <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px 0;"> fenolok aromás aminok (kb. 30 szubsztrát) CHD </div>

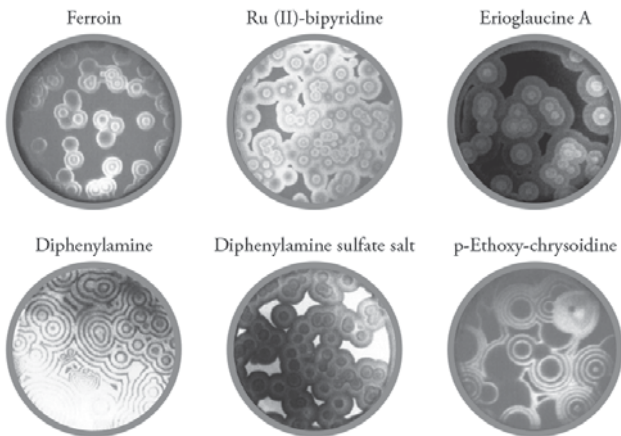
9. ábra. A bromát oszcillátorok szubsztrátjai

Gondolom, sokukban felmerülő kérdés, hogy mire jó ez a sok variáns? Miért keresünk újakat, amikor már van elég belőlük? A válasz a következő. Mindegyik variáns többé-kevésbé különböző, bármelyik lehet valamilyen szempontból érdekes. Az oszcillációs ciklus kémiját alapvetően a BrO_3^- ion szabja meg, de a dinamikai viselkedés gazdagsága elsősorban a szubsztráttól függ. Példaként hasonlítsuk össze a BrO_3^- - Ce(IV) - Br^- („minimális”) és a BrO_3^- - Ce(IV) -malonsav (BZ) variánsokat: A BrO_3^- - Ce(IV) - Br^- oszcillátor kémiai mechanizmusa egyszerű, 7 elemi lépésben megadható. Oszcillációra csak egy szűk paramétertartományban és csak áramlásos reaktorban képes.

A malonsavas változat, a BZ-reakció, mechanizmusa igen bonyolult, 100 elemi lépés felírása is kevés a pontos kémiai jellemzéshez. Dinamikai viselkedése rendkívül sokszínű: oszcillál zárt rendszerben is, mutatja a káoszjelenséget, álló és mozgó struktúrák létrehozására egyaránt alkalmas stb. A BZ-rendszer sokoldalúsága miatt elnyerte az oszcilláló kémiai rendszerek „állatorvosi lova” címet.

A BZ-rendszernek sokoldalúsága ellenére hibája is van: a reakció végterméke CO_2 -gáz, amely zavarja a kémiai mintázatok kifejlődését, ezáltal azok időbeni tanulmányozását. Kerestük és az utóbbi években meg is találtuk a mintázatképződés tanulmányozására a BZ-nél alkalmasabb variánsokat. A zárt rendszerben is működő BrO_3^- -ciklobexándion-indikátor és a BrO_3^- - H_2PO_2^- -acetone- $\text{Mn(II)}/\text{Ru(II)}$ összetételű oszcillátorainkban buborékmentes, több órán át is fennmaradó kémiai hullámok állíthatók elő.¹¹ A 10. ábrán láthatók a CHD-szubsztrátos BrO_3^- oszcillátorban a különböző indikátorok, illetve katalizátorok jelenlétében kialakuló kémiai hullámok.

Mozgó kémiai hullámok:

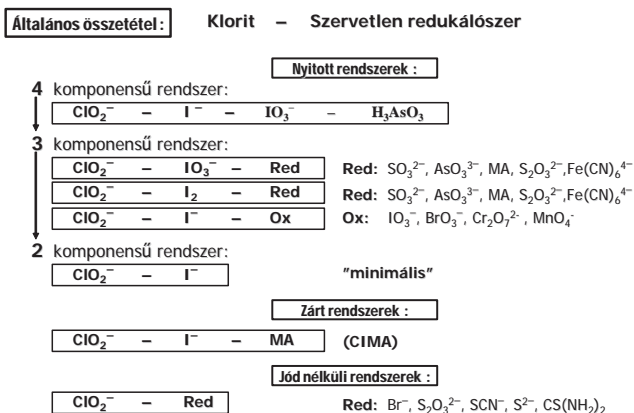


10. ábra. A BrO_3^- -CHD-indikátor rendszerben kialakuló (a valóságban vörös, sárga, zöld, kék, narancs és lila színű) mozgó kémiai hullámok

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

Klorit oszcillátorok

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



11. ábra. Klorit oszcillátorok

Először a 4 komponensű rendszert 3, majd 2 komponensűre sikerült redukálni, így jutottunk el a $ClO_2^- - I^-$ összetételű „minimális” verzióhoz. A komponensek csökkentése sok új variáns előállítását eredményezte. A $ClO_2^- - I^-$ reakció, malonsav hozzáadásakor zárt rendszerben is oszcillál. Jódot nem tartalmazó klorit oszcillátorok 5 változatát is előállítottuk.

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

Oxigén oszcillátorok

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

Szoros kötődésünk van azonban a 12. ábra 1. pontjában említett $O_2 - S^{2-} - SO_3^{2-} - metilénkék$ összetételű ún. „metilénkék oszcillátorhoz”, amely kapcsán éles tudományos vitába keveredtünk egy jó nevű német kutatócsoporttal (vezetője Arnold F. Münster). A német laboratórium – több publikációban és konferencia-előadásban – bejelentette, hogy a metilénkék oszcillátorral, speciá-

Általános összetétel:

	O ₂	-	Szubsztrát	-	Katalizátor	
1.	O ₂	+	S ²⁻ + SO ₃ ²⁻	+	Metilénkék	pH > 12
2.	O ₂	+	C ₆ H ₅ CHO	+	Co(II) + Br ⁻	T = 80-90 °C ; jégecet
3.	O ₂	+	Cylohexanon	+	Co(II)	T = 80-90 °C
4.	O ₂ /CO	+	HC ≡ CH	+	Pd(II) + Br ⁻	n-butanol - DMSO
5.	O ₂ /CO	+	PhC ≡ CH	+	Pd(II) + I ⁻	T = 40 °C ; metanol

1. Burger, Field; (1978), 1984
 2. / 3. Jensen, Roelofs; 1983 –
 4. / 5. Temkin; (1985), JPC, 101 (1997) 9825
 (oxidative carboxylation with O₂ : CO [1 : 1])

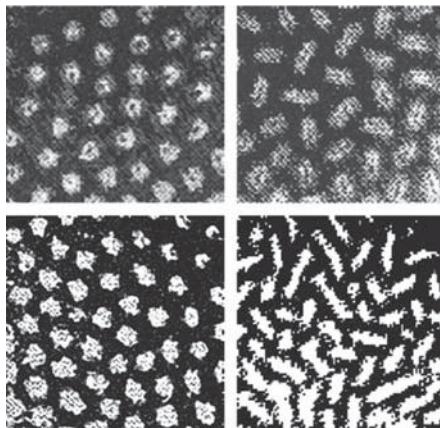
12. ábra. Oxigén oszcillátorok

lis körülmények között, látványos színű és változatos mintázatú Turing-struktúrákat állítottak elő.¹⁶ A bejelentés azért váltott ki nagy visszhangot, mert ez a kísérlet eredményezte (volna) a laboratóriumban előállított Turing-struktúra második példáját. Mint már említettem, eddig ez csak egy rendszerben, a CIMA-rendszerben sikerült. A metilénkék oszcillátorral előállított Turing-struktúra vizsgálatára több kutatócsoport, a miénk is, azonnal ráállt. Az eredeti közleményben leírt receptet követve a szerkezeteket mi is észleltük. De egyben azt is kimutattuk, hogy a pontokból vagy csíkokból, sávokból álló képződmények csak *formailag* hasonlítanak a Turing-struktúrához, de *eredetüket* tekintve ehhez nincs semmi közük. A problémára részletesebben kitérek.

A Münster-féle kísérletben a metilénkék oszcillátor komponenseit egy poliakrilamid (PAA) gélrétegbe ágyazták, a géltre a metilénkék vizes oldatát rétegezték. Az O₂ a levegőből ezen az oldaton át került a rendszerbe. A „Turing-szerkezet” – a gélrétegben – 15–20 perc után jelent meg, és fejlődött ki először kék pontok, majd csíkok formájában, és maradt fenn 1–2 óráig (13. ábra felső része).

Kísérleteinkben észrevettük, hogy ugyanolyan kinézésű, de fehér színű pontok, illetve csíkok jelennek meg a világosszürke gélben, ha a metilénkékét,

az oszcillációs ciklus hordozóját, teljesen kihagyjuk a rendszerből (13. ábra alsó része). Az O_2 és a S^{2-} között lejátszódó reakció nem oszcilláló rendszer, tehát a szerkezet nem lehet az aktivátor–inhibitor mechanizmus alapján kialakuló reakció–diffúziós szerkezet, nem lehet Turing–struktúra. Bebizonyítottuk, hogy az észlelt mintázat a szulfidot tartalmazó gélréteg készítésekor alakul ki. A gélesedés alatt felszabaduló jelentős exoterm hő miatt a még folyékony rétegben konvekciós áramok keletkeznek. Az áramok mentén a polimerzációt inhibáló O_2 -vel való érintkezés következtében konvekciós mintázat képződik, amely a gél megszilárdulásakor rögzítődik. Ez a szerkezet láthatatlan. Láthatóvá akkor válik, amikor vízzel (vagy metilénkékoldattal) érintkezik. A S^{2-} -tartalmú gél, ellentétben a tiszta PAA-dal, jelentős mértékben és egyenetlenül duzzad, ami a gélben levő szerkezetet előhívja.



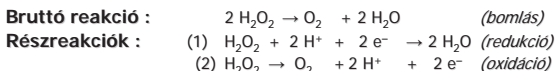
13. ábra. A „metilénkék-oszcillátorral” előállított „Turing-szerű” struktúrák

Érveinket az „új Turing-struktúra” létezése ellen a *Chemical Physics Letters*¹⁷ és a *Journal of Physical Chemistry*¹⁸ folyóiratokban közzeltük. A kérdés véglegesen az 1999-es Gordon-konferencián a témáról tartott előadásunk után,

az azt követő vitában dőlt el. Az eredmény: a Turing-szerkezetnek kialakított mintázat visszaminősült egy közönséges hidrodinamikai jelenségen alapuló Benárd-féle szerkezetté, olyan fizikai szerkezetté, amely hőmérséklet-gradiens hatására tiszta folyadékok vékony rétegében is könnyen előállítható.

Hidrogén-peroxid oszcillátorok

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



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

1.	$\text{IO}_3^- / \text{I}_2$	pH = 1 – 2	(Bray 1921)
2.	$\text{IO}_3^- / \text{MA} + \text{Mn(II)}$	pH = 1 – 2	(Briggs-Rauscher 1973)
3.	$\text{SCN}^- + \text{Cu(II)}$	pH = 10 – 12	(Orbán <i>JACS</i> , 109, 6893, (1986)
4.	Fe(CN)_6^{4-}	pH = 5 – 7	(Rábai 1991)
5.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	pH = 3 – 3.5	(Beck,... 1991)

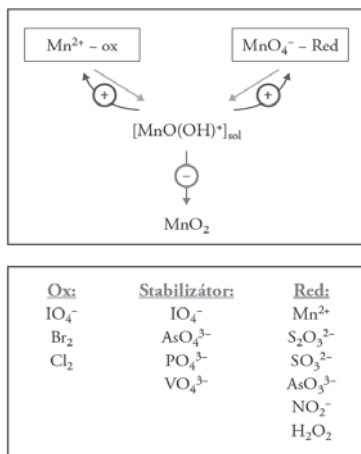
14. ábra. H_2O_2 oszcillátorok

A 14. ábrán 3. sorszám alatt említett saját előállítású H_2O_2 - SCN^- - Cu(II) oszcillátor zárt rendszerben is hosszú ideig működő szín- és potenciáloszcillációkra képes. Egyszerű kivitelezhetősége és jó reprodukálhatósága miatt sok laboratóriumban használják. Spanyol (University of Cordoba)¹⁹ és olasz (Università di Bologna)²⁰ kutatók *analitikai célra* alkalmazzák.

Mikromennyiségű szerves anyagok (pl. vanillin, paracetamol, aszkorbinsav) meghatározására kinetikus módszert dolgoztak ki, amely azon alapszik, hogy a Cu(II)-katalizátorral kölcsönhatásba lépő anyagok a koncentrációjuk arányában változtatják meg az oszcilláció paramétereit. Német kollégák (Würtzburg²¹ és Drezda²²) az *oszcilláló lumineszcencia* jelenségét tanulmányozták a rendszerrel, amely luminol hozzáadásakor periodikus fényimpulzusokat bocsát ki, vagy vékony oldatrétegben világító dinamikus szerkezetek kialakítására képes.

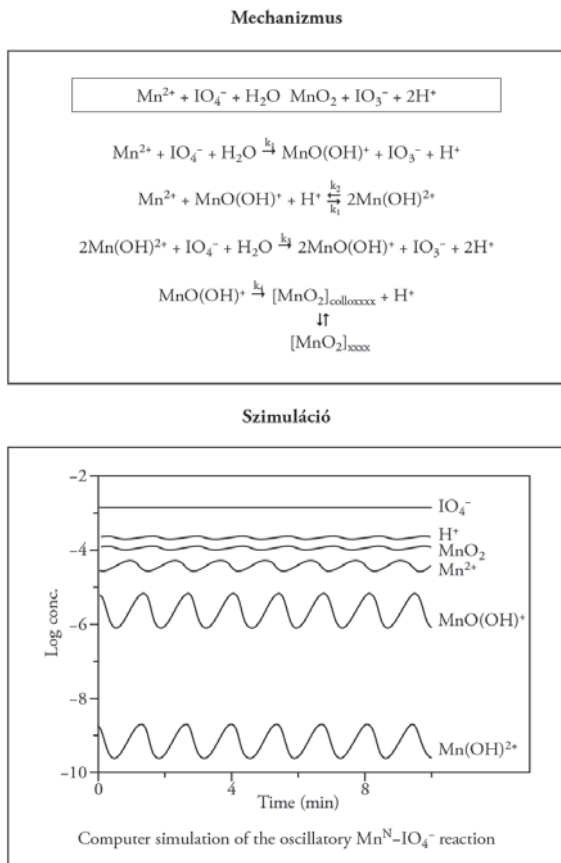
Mangán oszcillátorok

Mangán oszcillátorok működése az oldható Mn(IV) köztitermék autokatalitikus keletkezésén alapszik, amely akár a Mn(VII) redukciójával, akár a Mn(II) oxidációjával megvalósítható. A (-) visszacsatolást az oldott Mn(IV)-nek MnO₂-csapadék formájában történő szabályozott sebességű kiválása biztosítja. A szabályozás a Mn(IV) speciest stabilizáló XO₄ⁿ⁻-összetételű reagenssel történik. A 15. ábrán láthatók az alkalmazott oxidáló- és redukálószerke, illetve stabilizátorok, ezek kombinációjából származnak a variánsok.



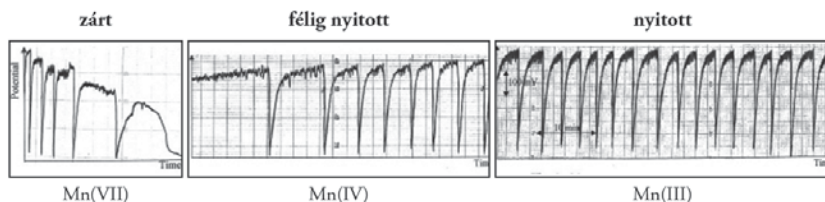
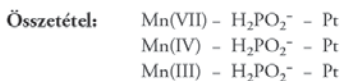
15. ábra. Mangán oszcillátorok kiindulási komponensei: oxidálószerke, redukálószerke és stabilizátorok

Kb. 30 variáns ismert, amelyek legalább 90%-át laboratóriumunk állította elő. Közülük a legfontosabb és legrészletesebben tanulmányozott a $MnO_4^- - Mn^{2+}$ -stabilizátor összetételű „minimális” rendszer és a $Mn^{2+} - IO_4^-$ reakció. Példaként bemutatom a $MnO_4^- - IO_4^-$ oszcillátor igen egyszerű mechanizmusát és a mechanizmussal végzett szimulációk eredményét, amely teljesen egyezik a kísérletileg tapasztalt viselkedéssel (16. ábra).



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

A Mn oszcillátorok kutatása jelenleg is témánk. A közelmúltban egy olyan új, 3 tagú alcsoportot állítottunk elő, amely oszcillációs ciklusában és dinamikájában is különbözik a korábbiaktól.²³ Az új alcsoport kémiai összetétele: $KMnO_4$ vagy *oldható* MnO_2 vagy $Mn_2(SO_4)_3-H_2PO_2^-$. Az oszcillációk csak galvanikus elrendezésű cellában, Pt-elektrodon jelentkeznek, az oldatban nem kimutathatók. Az új rendszerek nemcsak nyitott, hanem zárt rendszerben is oszcillálnak (a 17. ábrán láthatók a $Mn(VII)/Mn(IV)/Mn(III)-H_2PO_2^-$ -Pt rendszerekben *zárt*, *félíg nyitott* és *nyitott* kísérleti körülmények között regisztrált, 400–600 mV amplitúdójú potenciáloszcillációk). Az új csoport *nyitott áramkörű elektrokémiai oszcilláló reakciók* közé sorolható, ahol a Mn(III)-nak a Pt felületén történő redukciója játszódik le az oszcillációs kinetika szerint.

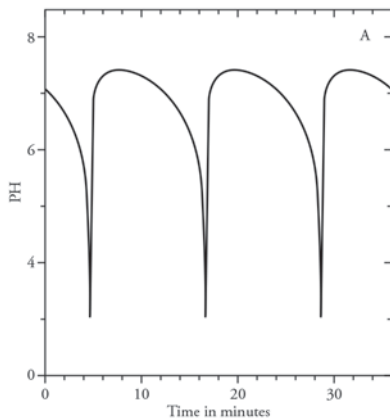


17. ábra. A $Mn(VII/IV/III)-H_2PO_2^-$ -Pt rendszerben mért potenciáloszcillációk zárt, félíg nyitott és nyitott rendszerben

H^+ -ion oszcillátorok (pH oszcillátorok)

A pH oszcillátorokban a sorozatos vagy párhuzamos kémiai reakciók által bekövetkező pH-változások idézik elő azokat a (+) és (-) visszacsatolásokat, amelyek az oszcillációs ciklust kialakítják. A pH oszcillációja tehát nem következménye, hanem hajtóereje az oszcillációs kinetikának. A pH oszcillátorokban a pH akár

3–4 egységet is változhat egy oszcillációs ciklusban. A 18. ábrán példaként bemutatom a IO_3^- – SO_3^{2-} – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ rendszerben regisztrált pH-oszcillációkat.

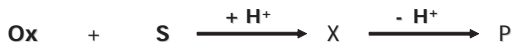


18. ábra. pH-oszcillációk a IO_3^- – SO_3^{2-} – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ áramlásos rendszerben

Egy pH oszcillátor 2 lényeges részreakciót tartalmaz: az egyik H^+ -termelő autokatalitikus reakció, a másik H^+ -fogyasztó folyamat. Oszcilláció a pH-ban akkor áll elő, ha a részreakciók időben elkülönülve játszódnak le. A két részreakció megvalósítható egy szubsztráttal, annak részleges, majd teljes oxidációjával vagy két különböző szubsztráttal. Az egyszubsztrátos változatok száma 6, ezekben a redukálószer kén- és nitrogénvegyület, az oxidálószer H_2O_2 , IO_3^- vagy IO_4^- (19. ábra).

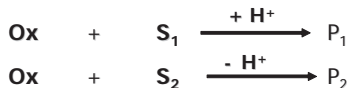
A kétszubsztrátosok száma 11. Itt a H^+ -termelő folyamat a SO_3^{2-} oxidációja kénsavvá, a H^+ -fogyasztó lépés a másik szubsztráttal történő reakció (20. ábra). Mindkét típusú pH oszcillátor első képviselőit laboratóriumunk állította elő.

Jelenleg sok kutató foglalkozik pH oszcillátorok előállításával és alkalmazási lehetőségeivel. Néhány példát említek: (1) 2000-ben olyan szabadalmat



	Oxidálószer	Szubsztrát	Referencia
1. - 3.	H_2O_2	S^{2-} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{Cu}^{2+})$ $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	Orbán, Epstein; (1985) Orbán, Epstein; (1987) Kovács, Rábai; (2001)
4.	IO_3^-	NH_2OH	Rábai, Epstein; (1990)
5. - 6.	IO_4^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ NH_2OH	Rábai, Epstein; (1989) Rábai, Epstein; (1989)

19. ábra. Egyszubsztrátos pH oszcillátorok



	Oxidálószer	Szubsztrát (1)	Szubsztrát (2)	Referencia
1. - 3.	IO_3^- BrO_3^- H_2O_2	HSO_3^-	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Edblom, Orbán; (1986) Rábai, Epstein; (1989) Rábai, Epstein; (1989)
4. - 5.	H_2O_2	HSO_3^-	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (+ HCO_3^-) (+ HRP)	Rábai, Hanazaki(1997) Vanag; (1998)
6. - 7.	H_2O_2	HSO_3^-	CaCO_3 HCO_3^-	Rábai, Hanazaki(1996) Frerichs, et. al.; (1998)
8. - 9.	IO_3^-	HSO_3^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Hemin	Rábai, Epstein; (1998) Hauser et. al.; (2001)
10.	ClO_2^-	HSO_3^-	$\text{CO}_3^{2-} (\text{H}^+)$	Frerichs, et. al.; (2001)
11.	ClO_2^-	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	(minimális)	Frerichs, et. al.; (2001)

20. ábra. Kétszubsztrátos pH oszcillátorok

nyújtottak be (Cambridge, MA, USA),²⁴ amely pH oszcillátorok használatát javasolja periodikus gyógyszeradagolás iniciátoraként. Az elképzelés szerint a gyógyszerből a hatóanyagot a pH oszcillátor a maximális vagy minimális pH-n szabadítaná fel, ami egy membránon átjutva a bőrön keresztül szívódna fel. (2) A $IO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ pH oszcillátorunkkal Austinban (University of Texas, USA)²⁵ többféle stacionárius és időfüggő periodikus és aperiodikus térbeni struktúrákat állítottak elő membránon, nyitott reaktorban. (3) A $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ pH oszcillátor különösen népszerű a mért nagy pH-változások és széles oszcillációs tartománya miatt. Jelenleg 2 laboratóriumban használják: (a) Sheffield Egyetemen (University of Sheffield, UK)²⁶ ún. „molekuláris motor” szerkesztésén dolgoznak, amely az oszcilláló reakció kémiai energiáját mechanikai munkává alakítja. Olyan hidrogélt helyeztek a $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ pH oszcillátorba, amelynek térfogata több 100%-ot változik, amikor a pH a minimális értékről a maximálisra vált. A gél periodikus tágulása és összehúzódása egy munkavégzésre alkalmas mechanikus szerkezetet működtet. (b) Laboratóriumunkban (ELTE) indukált oszcillációk előállításra használjuk a $BrO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ pH oszcillátort (l. később).

Cu(II)-katalizált oszcillátorok

A Cu(II)-katalizált oszcillátorok a kénvegyületek oxidációjával kapcsolatosak. Az oszcillációs ciklusban a szubsztrát a Cu(II)-t redukálja, és a keletkező Cu(I)-et átmenetileg stabilizálja, így az oxidálószer csak késleltetve képes a Cu(II) regenerálására. A 4 ismert oszcilláló rendszert és az oszcillációs ciklust a 21. ábrán mutatom be. A kénvegyületek oxidációja Cu(II)-katalizátor nélkül lassú, monoton reakció, Cu(II)-ionok jelenlétében a reakciók felgyorsulnak. $[Cu(II)] = 5 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-5}$ M alkalmazásakor CSTR-ben egyszerű és komplex oszcilláció, valamint többféle bistabilitás alakul ki. Több vagy kevesebb réz(II) nem vált ki oszcillációt.

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

Oscillációs ciklus:



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

Érdekes története van a szűk koncentrációtartományban fellépő Cu(II)-katalizált oszcillációk megtalálásának. A H_2O_2 és $S_2O_3^{2-}$ közötti reakciót más céllal vizsgáltam, de oszcillációkat észleltem. Az oszcilláció kizárólag akkor jelentkezett, ha a vegyületeket a Múzeum körüti pincében levő laboratóriumban reagáltattam. Hiába próbálkoztam a kultúráltabb emeleti laborban, más épületben, sőt más városban. A csak pincében észlelhető oszcilláció oka az volt, hogy ott egy rézből készült desztillálókészülék szolgáltatta a tiszta vizet, amely – szennyezésként – éppen az optimális 10^{-5} M Cu(II)-t tartalmazta.

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

BrO₂⁻ oszcillátorok

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

Összetétel:	BrO₂⁻	-	Red	
1.	BrO₂⁻	-	I⁻	(Orbán, Epstein; 1992)
2.	BrO₂⁻	-	NH₂OH - Phenol	(Orbán, Epstein; 1993)
3.	BrO₂⁻	-	S₂O₃²⁻ - Phenol	(Orbán, Epstein; 1994)

22. ábra. Bromit oszcillátorok

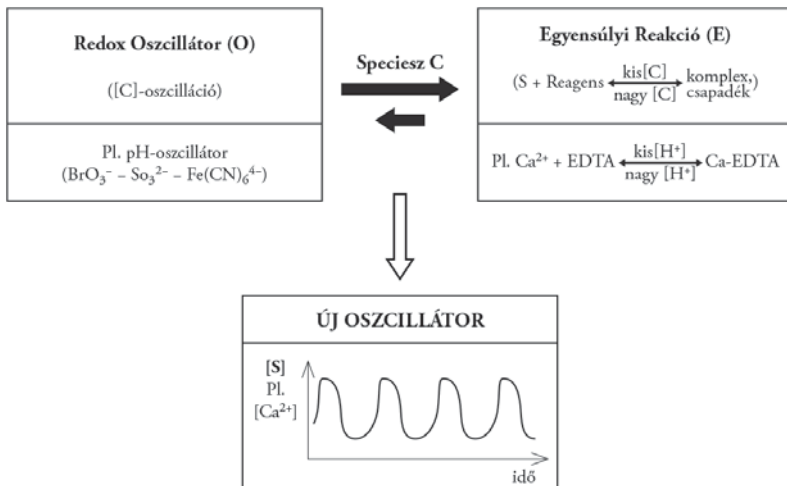
A „JELEN” KIHÍVÁSAI

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

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

Koncentrációoszillációt laboratóriumban csak azokkal az elemekkel tudunk létrehozni, amelyek több stabil oxidációs állapotban léteznek. Számos biológiai példa bizonyítja, hogy például a Ca^{2+} , K^+ , Na^+ stb., amelyeknek oldatfázisban csak 1 stabil oxidációs számuk van, élő sejtekben részt vesznek periodikus folyamatokban. Igény és kihívás tehát olyan kémiai rendszerek létrehozása, amelyekkel a biológiai oszcillációk modellezhetők.

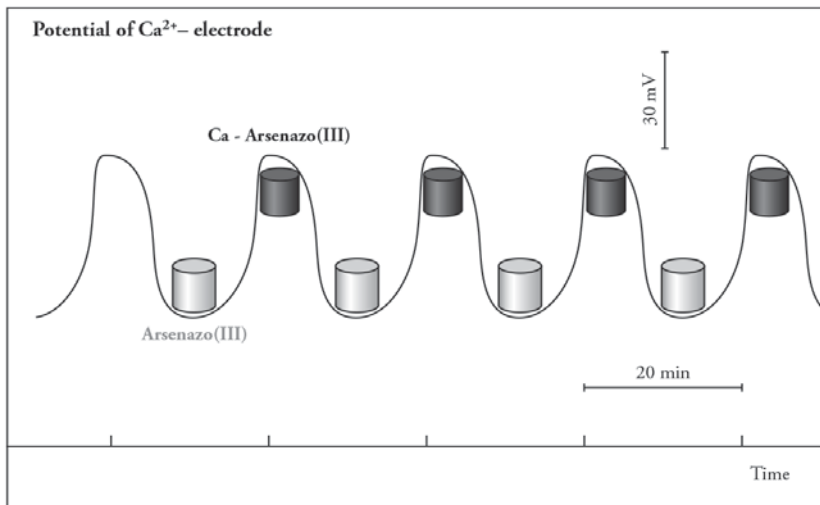
Módszerünk elvét a 23. ábrán mutatom be. Minthogy (+) és (-) visszacsatolásokon alapuló oszcillációs ciklus a nem vegyértékváltó ionokkal nem valósítható meg, kerülőutat választottunk. Egy már ismert – redoxikémián alapuló – oszcilláló rendszert kapcsoltunk össze olyan egyensúlyi reakcióval, amelyben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



23. ábra. Indukált ionoszillációk tervezése

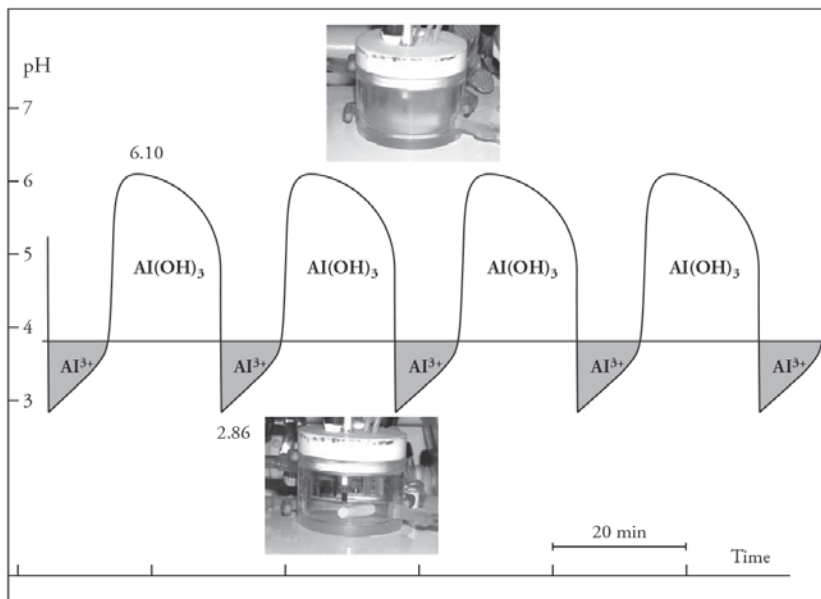
Ca^{2+} , Al^{3+} és F^- koncentrációoszillációk előállításához a kiválasztott induktor a BrO_3^- - SO_3^{2-} - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pH oszcillátor volt, amelyben a pH 2,7–6,3 között oszcillál 20–25 perces periódusidővel.

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



24. ábra. Ca^{2+} ion koncentráció oszcillációk a BrO_3^- - SO_3^{2-} - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - CaEDTA áramlós rendszerben

Al^{3+} ion oszcillációhoz kiválasztott egyensúly az $Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Al(OH)_3$ csapadékképződési reakció volt. Az Al(III) a minimális pH-nál szabad Al^{3+} ion formában, a maximális pH-nál kötött $Al(OH)_3$ alakban van jelen. A 25. ábrán látható, hogy az oldat alacsony pH-értéknél kristálytiszta, magas pH-nál azonban zavaros, tehát a pH periodikus változása Al^{3+} ion pulzusokat vált ki.



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

F^- -ion-oszcilláció előállításához (amelyet nem részletezek), a pH oszcillátort két konszekutív egyensúlyhoz, egy csapadékos és egy komplexképződéses reakcióhoz kapcsoltuk. A F^- ion pulzusokat F^- -ISE-vel regisztráltuk.

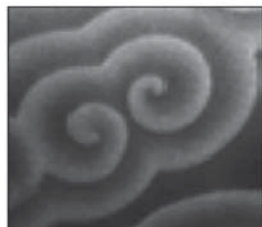
Módszerünk mind a kémia, mind pedig a biológia számára érdekes lehet. A kémia számára azért, mert más oszcillátorok, más egyensúlyokkal kapcsol-

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

JÖVŐKÉP

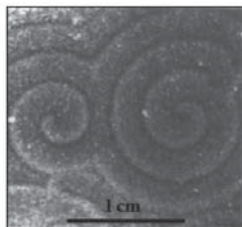
A nemlineáris kémiai dinamika kutatása gyorsan, publikációkban kifejezve majdnem exponenciálisan nőtt az elmúlt 3 évtized alatt. Eredményei elsősorban az alapkutatások ismerettárát gazdagítják, a gyakorlati alkalmazások száma még szerény. Egyelőre nem lehet pontosan látni, hogy milyen irányba fejlődik. Az biztosan mondható, hogy olyan kísérleti és elméleti módszerek kifejlesztése, amelyekkel tervezni és szabályozni lehet a kémiai dinamikai jelenségeket, a kutatások egyik fő célja marad. Valószínűnek látszik az is, hogy olyan komplex kutatások kezdődnek, amelyekben a nemlineáris kémiai reakciókat fizikai folyamatokkal, pl. a hidrodinamikával, elektromos, mágneses és gravitációs erőterrel kombinálva tanulmányozzák. A biológiával való kapcsolódás erősödése is prognosztizálható, hiszen sok a hasonlóság a kémiai és biológiai periodikus jelenségek között. Például, formailag teljesen azonos a BrO_3^- - H_2PO_2^- -*acetone-Ru(II)/Fe(II)* rendszerben kialakuló spirálalakú kémiai hullám és a nyálkagomba-kolóniában, táplálékhiánykor fellépő rendeződés vagy a békapetesejt felületén időszakosan megjelenő spirálszerkezet (*26. ábra*). A hasonló jelenségeknek nem feltétlenül hasonló az oka és magyarázata, az azonban megkérdőjelezhetetlen, hogy az élő szervezetekben előforduló biológiai oszcillációk eredete – az előbbi 2 biológiai szerveződés is – kémiai alapokon nyugszik.

A nemlineáris kémiai dinamika mint kutatási terület jövője és további fejlődése szempontjából szerencsés volna, ha valami áttörő eredmény születne az alkalmazások irányában. Erre elsősorban az anyagtudományok (polimer ké-



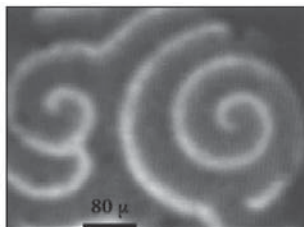
$\text{BrO}_3^- - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{Aceton}$
(Mn(II) / Ru(II))

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



Nyálkagomba-kolónia
(*Dictyostelium*)

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



Ca^{2+} hullámok békapetesejt
felületén

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

26. ábra. Spirálhullámok kémiai és biológiai rendszerekben

mia) területén van esély. Számomra azonban az sem tragédia, ha a nemlineáris kémiai dinamika egyelőre marad, ami volt, egy izgalmas alapkutató terület, amely alkalmat kínál az előadásomban tárgyalt érdekes és szokatlan jelenségek kísérleti és elméleti tanulmányozására.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Befejezve előadásom szakmai részét, most – az akadémiai székfoglalók hagyományainak megfelelően – a köszönetnyilvánítás következik.

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

Az utóbbi 10 évben tudományos kutatómunkámban a legtöbb segítséget *Csörgei Dr. Kurin Krisztina* egyetemi docenstól kaptam. Krisztina elsősorban a kísérletek tervezésében és kivitelezésében, továbbá az eredmények prezentálá-

sában kiváló. *Dr. Szalai István* munkatársamat Kőrös Endre professzortól „örököltem”. István a modellszámítások, szimulációk területén nyújtott segítséget. Mindkettőjüknek köszönöm a közös munkát.

Legfontosabb külföldi kapcsolatom az amerikai Brandeis Universityn működő kutatócsoport vezetőjéhez, *Irving R. Epstein* professzorhoz és híres munkatársához, *Anatol M. Zhabotinsky* professzorhoz fűződik. Az amerikai csoporttal – MTA–NSF-támogatással – 25 éve dolgozom együtt.

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

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

Az anyagi segítségért köszönetemet fejezem ki a Magyar Tudományos Akadémiának és az Oktatási Minisztériumnak, a National Science Foundationnak és az European Science Foundationnak (OTKA, FKFP, MTA–NSF, MTA–ESF).

Köszönöm a Kémiai Tudományok Osztályának, hogy rendes tagjává léptetett elő.

Köszönöm feleségemnek és családomnak türelmét, megértését és támogatását.

Köszönöm az előadásomon megjelentek megtisztelő figyelmét.

HIVATKOZÁSOK

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

Erdy János
Bochtovich Ruffózsé

Wenzel Gusztáv

Jábiar Gabon
Nagy János

Terintetes Nagygyűlés! Arany János

Minia felemelő szabályainak 32. §-a egy szót:
Mindem sijnomon választott tag, a külsőből kivétel
lével, osztályába tartozó dolgotat felolvasásával,
vagy személyes meg nem jelenhetés esetén beüldé
sével, legfeljebb egy év alatt sörét foglat; külsőben meg
választása meg nem működően:

Teketűt esetet, melyekben kivált vidéken la
kor gátolhatuak a határidőt megtartani: de hallga
tag elűzni e szabály meg nem tartatását, amlyet
tesz, mint örves szabályzatunkat erőlkönet terintese
át söröségteleu.
Judithányba koratit tehát, hogy egyelőre a
határidőt s sörfoglalás által meg nem
határoztassék, az 186

