

ZÁRÓJELENTÉS

a 100891 azonosító számú OTKA pályázatról

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Nemlineáris Kémiai Dinamika Laboratórium kiemelt kutatási témája az id ben és térben spontán önszervezésre képes kémiai rendszerek – az oszcilláló kémiai reakciók és periodikus reakció-diffúziós szerkezetek – el állítása, a rendszerek és kapcsolt jelenségek mechanisztikus tanulmányozása, modellezése és számítógépes szimulációja. A jelen OTKA projektben résztvevő kutatók annak indulását megelőző időszakban közreműködtek több oszcillátor család (nemkatalizált BrO_3^- , ClO_2^- , $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, BrO_2^- -oszcillátorok, Cu(II)-katalizált rendszerek, és pH-oszcillátorok) el állításában, stacionárius és mozgó periodikus kémiai struktúrák létrehozásában, laboratóriumi el állíthatóságukat lehetővé tevő módszerek kifejlesztésében és a rendszerek, jelenségek kémiai hátterének tisztázásában. Ezeket az eredményeket foglaltuk össze a pályázati ciklus indulási évében, a Magyar Kémiai Folyóiratban megjelent cikkben, amelyben 49 közleményünk (köztük 4 Nature) anyagát dolgoztuk fel (1. sz. közlemény).

A 2012. 04. 01-i dátummal induló 100891 azonosító számú kutatási pályázatunk fő célkitűzése az önszerveződő kémiai rendszerekre vonatkozó ismeretek további bővítése volt: elsősorban új oszcilláló kémiai reakciók és periodikus struktúrák el állítását, ezek részletes tanulmányozását, kapcsolódó modellszámítások, predikciós célú szimulációk végzését terveztük. „Új rendszerek” alatt értjük azokat, amelyekben valamelyik fő komponens eddig még nem alkalmazott reagenssel helyettesítjük, de újnak tekinthetők azok is, amelyekben egy ismert rendszert egy hozzá kapcsolható egyensúllyal bővítve új jelenséget idézünk elő, vagy azok, amelyek összetételben nem, de kivitelezésükben – esetünkben az alkalmazott reaktor típusában – különböznek a korábbiaktól. Terveztük még a kutatómunka megvalósítása közben felmerülő, a fő témához szorosan nem kapcsolódó, de hasznos információkat ígérő rész témák kidolgozását is.

Eredmények, problémák, megjegyzések

I. Új oszcilláló kémiai rendszerek el állítása témakörben

El állítottunk kivitelezésében (1), összetételében (2), és egyensúlyokkal bővített (3), (4) új oszcilláló kémiai rendszereket.

- (1) Pályázatunk munkatervében központi célként jelöltük meg *zárt rendszerben* is működő oszcilláló kémiai rendszerek elállítását. A jelenleg ismert oszcilláló reakciók döntő többsége csak nyitott (áramlásos, CSTR) rendszerben, néhány közülük félig-nyitottban is működik. Zárt-rendszer oszcillációk csak a Belousov-Zhabotinsky típusú és a nemkatalizált bromát rendszerekben, továbbá a H_2O_2 bomlásán alapuló Bray, Briggs-Rauscher és a Cu(II)-katalizált $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SCN}$ reakciókban figyelhetők meg. A CSTR elrendezés nélkül lényegesen egyszerűbb kivitelezésű zárt-rendszer oszcillátorok kifejlesztése egyik kulcsa lehet az oszcilláló reakciók – különösen a pH-oszcillátorok – gyakorlati alkalmazásában történő további elrelépésnek.

Korábban módszert javasoltunk CSTR oszcillátorok átalakítására zárt rendszerben is működő formába.¹ Ez úgy volt megvalósítható, hogy a CSTR oszcilláció 1-1 ciklusában teljesen elreagált komponens nem külső forrásból (betáplálással), hanem a reaktorban folyamatosan generáltuk, egy másik fázisból – esetünkben szilikagélből – történő kioldódással. A kioldódás sebessége a koncentráció, a keverési sebesség és a hőmérséklet változtatásával szabályozható. A kérdéses komponenssel telített szilikagélt a reaktorként használt fűző pohárban készítettük el, a pH-oszcillációkat a többi komponens tartalmazó, a gélrétegre öntött kevert oldatban mértük. A módszer alkalmazhatóságát 3 két-szubsztrátos pH-oszcillátor, a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ és $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$, sikeres átalakítása bizonyította. Pályázatunkban feladatként szerepelt további CSTR oszcillátorok átalakítása az ismertetett elvet követve. Elő kísérletek alapján megállapítottuk, hogy a klorit és a mangán kémiáján alapuló oszcillátorok alapkomponeisei, az NaClO_2 és a KMnO_4 , a több oszcillátorban szubsztrátként funkcionáló Na_2SO_3 , Na_2S és $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ könnyen beágyazható a szilikagélbe, kioldódási sebességük hosszú időn (~2 óra) át közel egyenletes, ami biztató a zárt-rendszer oszcillátor változatok elállításához. A megvalósításban viszont több problémával talákoztunk. A legtöbb esetben a CSTR-ben oszcilláló elegyben a gélben kötött komponenshez képest a többi nincs kellő feleslegben, vagy ha a termék csapadék (pl. S^2- -ből elemi S, a MnO_4^- -ből MnO_2) keletkezik, lerakódva a gél felületére, blokkolja a reagens kioldódását. A negatív kísérletekből azt a következtetést vontuk le, hogy az elvileg használhatónak tűnő módszerünkkel a gyakorlatban, a remélnél lényegesen kevesebb CSTR oszcillátor alakítható zárt-változatúvá.

Pozitív eredményünk 2 egy-szubsztrátos pH-oszcillátor, a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ és a Cu(II)-katalizált $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ rendszerek sikeres átalakítása. Mindkét oszcillátor, különösen a

$\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ reakció (BS) kiemelt jelentőségű a 24 tagot számláló pH-oszcillátor családban. A BS CSTR rendszer produkálja a legnagyobb amplitúdójú pH-oszcillációt ($\text{pH} \sim 4$), periodus ideje 10 perc és 2 óra között változtatható, a „kapacitása” elég nagy ahhoz, hogy pH-függő fizikai és kémiai változásokat vezéreljen. A zárt-rendszer változat elállításának közbülső lépéseként a CSTR oszcillátort félig-zárt (semibatch) formába módosítottuk, az itt alkalmazott betáplálási sebesség 1 becsülhető a zárt-rendszerhez szükséges kioldódási sebesség. Érdekes részeredménynek tekintjük azt a félig-zárt rendszer oszcillátor elállítását, amely 24 órán át, kb. félórás periódusidővel, ciklusonként 3 pH-egységnyi változással módosított úgy, hogy az összterfogat csak kb. 1 cm^3 -rel növekedt óránként. A gél-táplált reaktorban több órán (~5 óra) át tartó, 7-8 ciklusú, $\text{pH} \sim 2,5-3$ amplitúdójú oszcillációkat mértünk. Elvégeztük a kísérleti eredményeket szimuláló modellszámításokat, felhasználva az irodalomból ismert sebességi egyenleteket, a kísérletekben használt paramétereket (c_0 , k_0 , V_0 , T), valamint a zárt-rendszer oszcillációkban a reagens-pótlást biztosító $[\text{SO}_3^{2-}]$ vs idő görbe menetét, amely a $d[\text{SO}_3]/dt = kt^{1/2}$ taggal volt leírható. A 6 lépést tartalmazó modellel a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ oszcillátor változatok, a CSTR, félig-zárt és zárt-kivitelezések dinamikai viselkedése közel kvantitatíve leírható. Eredményeinket a *Chaos* folyóirat közölte (16. sz. közlemény).

A Cu(II)-katalizált $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ zárt-rendszer oszcillátorban, függően a gélbe zárt $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ -tól és az elegyben levő $[\text{H}_2\text{O}_2]$ - és $[\text{Cu}^{2+}]$ -tól, vagy viszonylag lassú periodus idejű, kb. $\text{pH} \sim 3$ amplitúdójú, vagy nagyobb frekvenciájú, $\text{pH} \sim 1-1,5$ változással járó oszcillációkat mértünk. Jelenleg a rendszer viselkedését leíró modellezésen dolgozunk.

- (2) Az összetételében új oszcilláló reakciók létrehozását célzó program keretében a mangán kémiáján alapuló oszcillátor család olyan tagjait állítottuk elő, amelyekben aminosav a redukálószer. A glicin és threonin KMnO_4 -os oxidációjában, Na_2HPO_4 jelenlétében, CSTR-ben oszcillációkat mértünk a Pt vs Ref elektródpar potenciáljában és a $\lambda = 418$ ill. 545 nm-en mért fényabszorpciókban (a csúcsok és intenzitásuk a $[\text{Mn(IV)}]$ és $[\text{MnO}_4^-]$ időbeni változásait jelzik). Megadtuk az oszcillációk eredetét magyarázó kémiai mechanizmust, ennek valószínűségét a kísérleti adatokat használó sikeres szimulációk alátámasztják. Bizonyítottuk, hogy korábbi (1996) irodalomban közölt, a KMnO_4 -glicin rendszerben mért oszcillációk hibák (vagy hamisítás) következménye. A $\text{MnO}_4^- - \text{glicin} - \text{HPO}_4^{2-}$ rendszerben végzett vizsgálataink eredményeit a *J. Phys. Chem.* folyóiratban közzeltük (6. sz. közlemény).

- (3) A pH-érzékeny Ni^{2+} és hisztidin (His) közötti lépcsőzetes komplexképzési egyensúly és a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ pH-oszcillátor kapcsolásával olyan *összetett rendszert* állítottunk elő, amelyben a pH mellett a Ni^{2+} , a NiHis^+ és a $\text{Ni}(\text{His})_2$ koncentrációja is periodikusan változik: alacsony pH-tartományban (pH 2,5-3,5) a $[\text{Ni}^{2+}]$ maximális, a $[\text{Ni}(\text{His})_2]$ minimális, magas pH-nál (pH > 7) a specieseloszlás fordított. A pH-ciklusok által indukált periodikus specieseloszlást spektrofotometriásan, 3 hullámhosszon szimultán mért abszorpciós spektrumok időbeni változása alapján mutattuk ki. A rendszer dinamikai viselkedését a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ oszcillátor mechanizmusát leíró sebességi egyenletek és a komplex egyensúly adatait felhasználva szimuláltuk (11. sz. közlemény).
- (4) A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ zárt-rendszer pH-oszcillátorunk és dél-koreai kutatók által szintetizált pH-érzékeny hidrogél kapcsolásával kimutattuk, hogy a pH-oszcillátor nemcsak kémiai, hanem fizikai változások periodikus indukálására is képes. A *csatolt rendszerben* a gélfelület adszorpciós-deszorpciós képességének periodikus változása következik be, ami az Ag nanorészecskék reverzibilis megkötődésének és deszorpciójának mérésével volt követhető (8. sz. közlemény kooperációban az INJE egyetemmel).

II. Térben periodikus struktúrák előállítása témakörben

Kialakulásukat mind *kísérletileg* (1), (2), (3), mind *elméletileg* (4), (5), (6) tanulmányoztuk.

- (1) Stacionárius kémiai szerkezetek előállítására javasolt félempirikus tervezési módszer [egyik kidolgozója (Sz.I.) a pályázati munka résztvevője]² elméleti alapjainak finomítását célozva numerikus szimulációt végeztünk annak megjósolására, hogy a 2-szubsztrátos pH-oszcillátorok (kevert Landolt rendszerek) miként viselkednek az egy-oldalról táplált géltreaktorban (OSFR) (3. sz. közlemény). A szimulált eredményeket figyelembe véve részletesen vizsgáltuk a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (BSF) rendszerben OSFR-ben kialakuló reakció-diffúziós jelenségeket. Kimértük a rendszer nem-egyensúlyi fázisdiagramját a betáplálási [ferrocianid] vs [kénsav] és hőmérséklet vs $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ paramétersíkokban. A negatív visszacsatolásért felelős kis [ferrocianid]-nál az autokatalízisre jellemző térbeli bistabilitás alakul ki, a 2 stabil állapot között mozgó front jelenik meg. Stacionárius mintázatok kialakulásához a H^+ diffúziójának csökkentését eredményező Na-poliakrilát adagolása szükséges. Alacsony [ferrocianid] betáplálásánál,

majd ezt növelve, a gélben különböző szerkezetek alakulnak ki, magas [ferrocianid]-nál hexagonális elrendezés Turing-struktúra jelenik meg (14. sz. közlemény).

- (2) Korábban a Ca^{2+} koncentrációjának időbeni oszcillációját regisztráltuk a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (BSF) összetételű pH-oszcillátor és a Ca^{2+} -EDTE reakció kombinációjában CSTR-ban.³ A két modulnak OSFR-ben történő kapcsolásával a gélben a kalciumionok térben periodikus mintázat formájában rendeződtek. A Ca^{2+} szabályos alakzatban tartalmazó reakció-diffúziós szerkezetet eddig csak biológiai rendszerekben mutattak ki, eredményünk a kémiai rendszerben kísérletileg előállított Ca^{2+} -mintázat első példája. Megadtuk a mintázat kialakulásának magyarázatát. A jelenségről írott közleményünk a *Chem. Comm.* folyóiratban, a cikkben szereplő egyik ábra a címlapon is megjelent (9. sz. közlemény).
- (3) Reakció-diffúziós szerkezet kialakulását figyeltük meg az Al^{3+} és NaOH közötti csapadékképződéssel és csapadék visszaoldódással járó reakcióban, két-oldalról táplált gélreaktorban (TSGR). A betáplálási koncentrációk függvényében a gélben képződő $\text{Al}(\text{OH})_3$ és $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ specieszekből mozgó és egymást kioltó kémiai hullámok alakulnak ki. A jelenséget egy 4-változós „csapadékképződés–visszaoldódás” modellel szimuláltuk (7. sz. közlemény).
- (4) Numerikus szimulációkkal tanulmányoztuk a két-szubsztrátos pH-oszcillátor modell (Rábai modell) viselkedését az OSFR-re jellemző peremfeltételek mellett. A szimulációk lehetőséget adtak a gélvastagság hatásának részletes elemzésére, amit kísérletileg körülményesen, nem túl finom felbontásban tudunk megtenni. A szimulációkban a kísérletekkel egyező viselkedésmódokat tapasztaltunk. A gélvastagság változtatásával kezdetben térbeli bistabilitás, növelésével egyszeri és komplex oszcillációk, az autokatalitikus species (H^+) reverzibilis megkötésével mintázatok megjelenése volt szimulálható (13. és 17. sz. közlemény).
- (5) Az OSFR-ben előállítható reakció-diffúziós szerkezetek létrejöttének elméleti alapjait vizsgálva megállapítottuk, hogy a köbös autokatalízissel lejátszódó $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 3\text{B}$ reakcióval leírható kémiai folyamat OSFR-ben kémiai hullámok kialakulásához vezet, ha a B reagens diffúzió sebessége az A-énál több mint kétszeres (12. sz. közlemény).
- (6) Egyszerűsített (3 dimenzió helyett 2 dimenziós számításokat alkalmazva), jól használható modellszámítási módszert fejlesztettünk ki, ezzel széles paraméter tartományban

feltérképezhet a nemlineáris kémiai reakciók várható viselkedése gélreaktorban (3. sz. közlemény).

III. Pályázati témaként nem szerepl , de ahhoz szorosan kapcsolódó munkák és eredmények

- (1) A pH-oszcillátorok dinamikáját leíró Rábai modellt módosítottuk olyan formába, hogy az a CSTR, félig-nyitott és zárt-konfigurációjú pH-oszcillátorok viselkedésének leírására is alkalmassá vált (4. sz. közlemény).
- (2) A két-szubsztrátos pH-oszcillátorok legfontosabb részreakciójának, az oxidálószer és szulfition autokatalitikus reakciónak (oxidálószer: IO_3 , BrO_3 , H_2O_2) jellegzetességeit vizsgálva megállapítottuk a pH vs id görbék alakját befolyásoló paramétereket (5. sz. közlemény).
- (3) Munkánk egyik a legjelent sebb eredményének tartjuk, hogy – f szerkeszt i meghívásra – cikkünk jelenhetett meg a magas presztizs (i.f. 22,3) *Accounts of Chemical Research* folyóiratban „pH-Regulated Chemical Oscillators” címmel. Az itt közölt cikkek a szerz k saját eredményein alapuló összefoglalók, de utalnak más kutatók által a témában elért eddigi eredményekre és a téma jöv beni perspektíváira. Az *Accounts* cikkünkben az összes ma ismert pH-oszcillátort (25 rendszer) kategorizáltuk, általános vázmodellt javasoltunk, alkalmazási lehet ségeiket is tárgyaltuk – az opponensek szerint – magas színvonalon (részlet a bírálathól: „The readers should be thankful for the authors that they have their time to compile this excellent summary, and providing some hints about the future direction of the subject.” (15. sz. közlemény).
- (4) Pályázatunk munkatervének minden pontjában végeztünk munkát, de az el kísérletek alapján reménytelennek ítélte egyes altémákban (pl. struktúrák keresése a KMnO_4 – Redukálószer rendszerekben, lumineszkáló kémiai hullámok el állítása a Cu(II)-katalizált H_2O_2 – SCN reakcióban) a kutatásokat (átmenetileg) felfüggesztettük.

IV. Megjegyzések

- (1) A pályázat indulásakor (2012. 04. 01.) a résztvevő kutatók száma 5 volt, de a munkában aktívan csak 3 kutató (Cs. K. K.; Sz. I.; O. M.) vett részt diákkörös és PhD hallgatók segítségével. Horváth Viktor a pályázati ciklus első évét elkezdésén (2012. június 1-től) amerikai kooperációs partnerünk (I. R. Epstein) laboratóriumában folyó, a pályázatunkkal csak érintéssel kapcsolódó téma (csatolt oszcillátorok dinamikai viselkedése) tanulmányozásában vett részt. Az akkori eredményeket leíró cikkben H. V. első szerző, az OTKA támogatásra való hivatkozás feltüntetve van, ezzel indokoljuk, hogy a cikk a „Közleményjegyzékben” szerepel (2. sz. közlemény). Ungvárainé Nagy Zsuzsanna docent 2013-ban nyugdíjazták, a kutatómunkában aktívan nem vett részt.
- (2) Munkánkat segítő PhD hallgatók Poros Eszter 2015-ben, Takács Nándor 2016-ban megvédte doktori értekezését, Szalai István docens 2016-ban MTA doktora címet szerzett.
- (3) Az OTKA támogatás lehetővé tette, hogy kutatócsoportunk aktív tagjai a pályázati ciklus alatt megtartott Gordon Research Conference rendezvényeken részt vehettek [2012 Waterville, USA (plenáris előadás + 3 poszter); 2014 Girona, Spain (3 poszter); 2015 Stoweflake, USA (3 poszter + szekcióelnökség)].
- (4) Pályázati munkánk eredményeit 17 közleményben foglaltuk össze, ezek összesített impakt faktora 71,4; SJR besorolása: 10 db Q1, 3 db Q2, 2 db Q3 kategóriás, 2 db SJR-ben nem rangsorolt folyóiratban jelent meg.
- (5) Külföldi kooperációs partnereink: I. R. Epstein (Brandeis Egyetem, USA), P. De Kepper (Bordeaux Egyetem, Franciaország), D.S. Huh (INJE Egyetem, Dél-Korea).

Referenciák a zárójelentéshez:

- (1) Poros E., Horváth V., Kurin-Csörgei K., Epstein I.R., Orbán M.: „Generation of pH-Oscillations in Closed Chemical Systems: Method and Applications” *J. Am. Chem. Soc.*, **133(8)**, 7177-7179, 2011.
- (2) Horváth J., Szalai I., De Kepper P.: „An Experimental Design Method Leading to Chemical Turing Patterns” *Science*, **324**, 772-775, 2009.
- (3) Kurin-Csörgei K., Epstein I.R., Orbán M.: „Systematic Design of Chemical Oscillators Using Complexation and Precipitation Equilibria” *Nature*, **433**, 139-141, 2005.