

Szakmai záróbeszámoló
a K67701 azonosító számú OTKA pályázatról

A pályázat címe: „Különleges” időben és térben periodikus kémiai rendszerek előállítása

Futamidő: 2007.07.01. - 2012.06.30.

*Résztvevők: Orbán Miklós (vezető kutató)
Csörgeiné Kurin Krisztina (társ kutató)
Szalai István (társ kutató)
Ungvárainé Nagy Zsuzsanna (társ kutató)
Dénesné Rác Krisztina (társ kutató)*

[Megjegyzés: A pályázat témáinak kidolgozásában PhD hallgatók és külföldi kooperációs partnereink is közreműködtek. Külföldi kooperációs partnereink: Irving R. Epstein (Brandeis University, Waltham, MA, USA); Patrick De Kepper (CNRS PP, Bordeaux, Franciaország). PhD hallgatóként Horváth Viktor, Takács Nándor és Poros Eszter segítette munkánkat. Horváth Viktor 2009 október óta kutatócsoportunk tagja, 2011 június 1 óta I. R. Epstein laboratóriumában 2 éves tanulmányúton vesz részt.]

Támogatási összeg: 10 501 eFt

Bevezetés

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Intézetében működő Nemlineáris Kémiai Dinamika Laboratórium hagyományos kutatási területe az időben periodikus (oszcilláló) kémiai reakciók és térben periodikus kémiai struktúrák (mintázatok) előállítása, új előállítási módszerek kidolgozása és alkalmazása, a periodikus kémiai rendszerek dinamikai viselkedésének és kémiai hátterének (mechanizmusának) vizsgálata. Pályázatunkban a tématerületen végzett eddigi munkáink folytatása mellett kihívásokat is megfogalmaztunk. Célul tűztük ki „különleges” rendszerek előállítását, olyanokat, amelyek sikeres megvalósítása tudományos újdonságnak számít, de a megvalósíthatóság bizonytalansága magában hordozza a kudarc lehetőségét is. A beszámolóunkban leírjuk a „különleges” rendszerek előállításával kapcsolatos próbálkozásainkat (1-4 altéma) és számot adunk a periodikus reakciók terén végzett egyéb eredményeinkről (5-7 altéma).

I. A pályázat célkitűzéseivel kapcsolatos munkák és eredmények

1. altéma: Aminosav oszcillátorok előállítása

Olyan rendszerek előállítását terveztük, amelyekben egy aminosav szabad és fém-komplexben kötött formáinak koncentrációja időben oszcillál. A feladat elvileg egy pH-függő aminosav–fémion komplex egyensúlynak pH-oszcillátorhoz való kapcsolásával valósítható meg. Ehhez olyan aminosav–fémion komplex szükséges, (a) amely pH~3 körül még nem képződik, de pH~6 körül képződése teljes, tehát a komplex egy pH = 3-6 között oszcilláló rendszerben periodikusan képződik és elbomlik; (b) amelyben a specierek színesek, ezáltal képződésük a pH változás alatt követhető; (c) amelyben képződéskor egyszerű sztöchiometria érvényesül, azaz csak 1:1 és 1:2 komplex képződik. Az (a)–(c) pontokban leírt feltételek a Cu^{2+} -glicin és a Ni^{2+} -hisztidin komplex képződésekor teljesülnek, ezért kísérleteinkben a $\text{Cu}^{2+} + \text{glycin}$ és a $\text{Ni}^{2+} + \text{hisztidin}$ komplexképződési egyensúlyokat próbáltuk a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ pH-oszcillátorral kapcsolni.

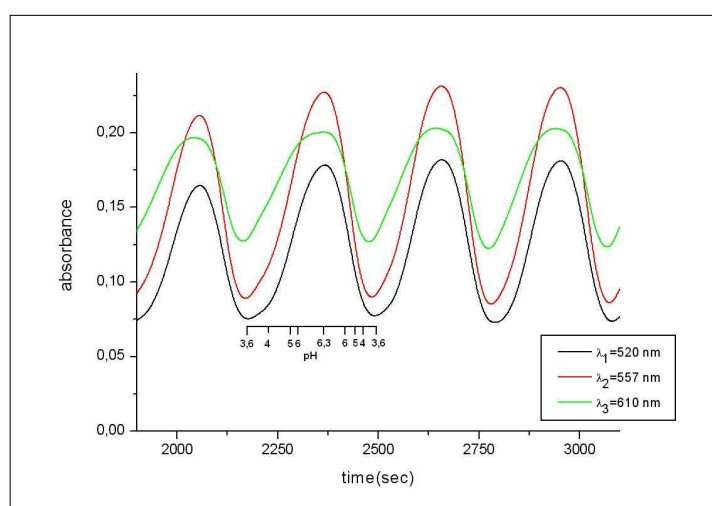
Kísérletes munkák és eredmények

(a) Kimutattuk, hogy a $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Gly} \rightarrow \text{Cu}(\text{Gly})_2 + 2\text{H}^+$ reakció, $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{mM}$ és $[\text{Gly}] = 2\text{mM}$ kiindulási koncentrációknál $\text{pH} \leq 4$ -nél nem megy végbe (az oldat színtelen), de $\text{pH} \geq 6$ -nál teljes (az oldat intenzív kék). Az egyensúly mindkét irányba reverzibilisen mozgatható, tehát a pH 2,7 és 7,3 között működő $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ pH-oszcillátorral (elvileg) megvalósítható a szabad $[\text{Cu}^{2+}]$ és a $[\text{Gly}]$, $[\text{Cu}(\text{Gly})]$ és $[\text{Cu}(\text{Gly})_2]$ specierek indukált oszcillációja.

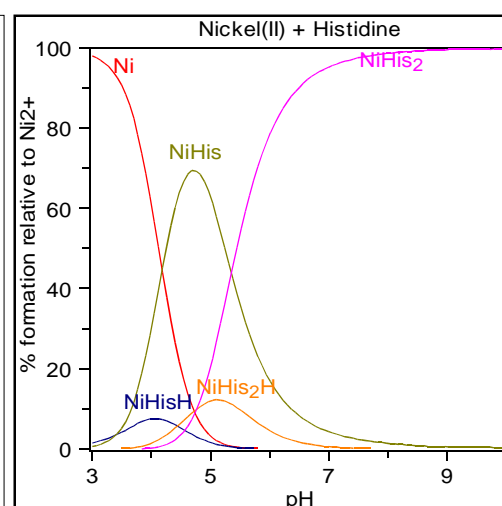
Gyakorlatban a két rendszer összekapcsolása nem sikerült: Cu^{2+} jelenlétében a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ oszcillátor működése leállt, ugyanis a pH-oszcillátor savtermelő részreakciója (a SO_3^{2-} oxidációja H_2SO_4 -vá) a Cu^{2+} ion katalizáló hatása következtében túlságosan felgyorsult. A megoldást egy másik pH-oszcillátor, a Cu(II)-katalizált $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ rendszer alkalmazásában kerestük, sikertelenül: az oszcillátor működését a glicin nem zavarta, de $[\text{Cu}^{2+}] > 10^{-4}\text{M}$ használatakor CuS csapadék kiválása, $[\text{Cu}^{2+}] < 10^{-4}\text{M}$ -nál pedig a komplexképződés követése (detektálhatósága) jelentett problémát.

(b) A Ni^{2+} ion és hisztidin közötti komplexképződési egyensúly és a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ pH-oszcillátor kapcsolását sikeresen megvalósítottuk. Irodalmi adatok alapján ismert, hogy a Ni^{2+} és hisztidin között 1:1 és 1:2 komplexek képződnek. A különböző pH-n 1:1 és 1:2 molarányoknál felvett abszorpciós spektrumokból megállapítottuk a 1:1 és 1:2 komplexek abszorpciós maximumát és a moláris abszorpciós koefficienseket. A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Ni}^{2+} - \text{His}$ (BSNH) CSTR-rendszerben felvettük az *abszorpció vs idő* görbéket 3 hullámhosszon ($\lambda_1 = 520\text{ nm}$, az 1:2 komplex abszorpciós spektrumának inflexiós pontja, $\lambda_2 = 557\text{ nm}$, az 1:2 komplex abszorpciós maximuma, $\lambda_3 = 610\text{ nm}$, az 1:1 komplex abszorpciós maximuma). A kinetikai görbékből (1. ábra) leolvasható volt, hogy a NiHis és a $\text{Ni}(\text{His})_2$

komplexek koncentrációja időben oszcillál. Az oszcillációs periódus alatt a pH maximum görbe szerint változik, $\text{pH}=3,6 \rightarrow 6,3 \rightarrow 3,6$ értéket véve fel. A MEDUSA szoftverrel kiszámoltuk a species eloszlást a pH függvényében (2. ábra). Az adatok elemzése alapján megállapítható volt, hogy a BSNH rendszerben (a) $\text{pH} \leq 3,6$ -nál csak szabad Ni^{2+} és szabad His van jelen; (b) $\text{pH}=4,5$ -nél főkomponens a NiHis (az oldat világoskék), (c) $\text{pH} \geq 6,3$ -nál $\text{Ni}(\text{His})_2$ az uralkodó species (az oldat sötétkék). Elképzelhetőnek tartjuk, hogy biológiai környezetben lejátszódó pH-oszcillációk, hasonlóan a kémiai pH-oszcillátorokhoz, időbeni oszcillációkat indukálnak pH-érzékeny egyensúlyokban résztvevő speciesek koncentrációjában.



1. ábra.: A NiHis és $\text{Ni}(\text{His})_2$ komplexek abszorpciója vs idő a BSNH CSTR-rendszerben. $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{His}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$



2. ábra.: Specieseloszlás a Ni^{2+} - His rendszerben a pH függvényében. $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{His}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$

A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Ni}^{2+} - \text{His}$ összetételű oszcilláló rendszerrel kapcsolatos munkáról közleményünk előkészületi állapotban van. Eredményeinket a 2012 július 15-20 között megrendezett *Gordon Research Conference on Oscillations and Dynamical Instabilities in Chemical Systems* (Waterville, ME, USA) című rendezvény poszter szekciójában mutattuk be.

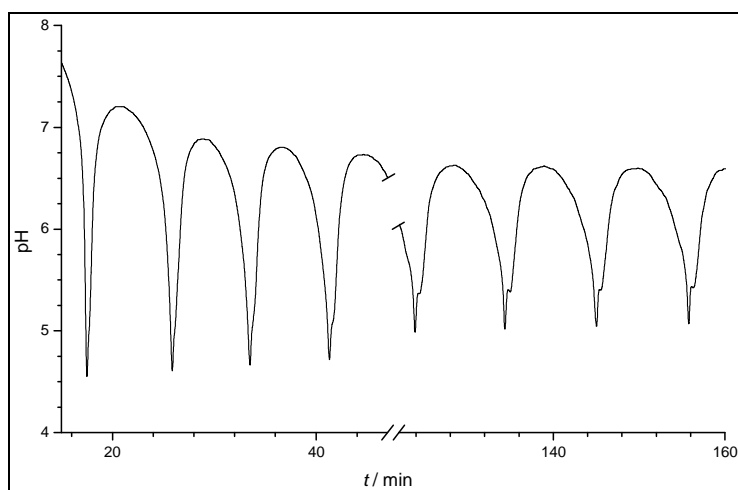
2. altéma: Zárt rendszerben (is) működő pH-oszcillátor előállítása

Ma 25 pH-oszcillátor ismert (az „egy-szubsztrátos” és „két-szubsztrátos” pH-oszcillátorok prototípusát és további 5 rendszert laboratóriumunk fejlesztette ki), valamennyit *áramlásos rendszerben* (CSTR) állították elő. Később 6 pH-oszcillátort *félíg nyitott reaktorban* (semibatch) is sikerült működtetni. A félíg-nyitott rendszerben mért pH-oszcillációk a térfogat állandó növekedése és a reaktánsok fogyása, ill. hígulása miatt, erősen csillapítottak. A pH-oszcillátorok alkalmazásában történt előrelépés (elképzelések „molekuláris motor”, „periodikus gyógyszeradagoló” készítéséről és próbálkozások pH-

oszcillátoroknak biomolekulákkal, pl. DNS-sel vagy nanorendszerekkel történő kapcsolására) szükségessé tette alig csillapodó, nagy amplitúdójú, *zárt rendszerben* (batch) működő pH-oszcillátorok kifejlesztését.

Pályázatunk egyik legfontosabb céljaként tűztük ki a zárt rendszerben (is) működő pH-oszcillátorok előállítását. A munkatervünkben szereplő lehetőségek kipróbálása nem hozott eredményt, de egy 2010-ben javasolt módszerünkkel sikerült 3 CSTR pH-oszcillátort, a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ (BSM), $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (BSF) és $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (ISF) oszcillátorokat zárt rendszerben is működtetni.

Zárt rendszerű pH-oszcillátor előállítása a következő módszerrel történt: Legyen a CSTR pH-oszcillátor összetétele $A+B+C$, ahol A egy oxidálószer, B egy redukálószer és C a H^+ megkötésére alkalmas $A+C$ reakció komponense, vagy H^+ ion semlegesítő species. Az $A+B$ reakció pozitív visszacsatolást, az $A+C$ reakció (vagy a $C+ \text{H}^+$ reakció) a negatív visszacsatolást biztosítja. A pH-oszcilláció 1-1 ciklusában a B teljesen elfogy, újabb ciklus indításához a B -t pótolni kell. Félig nyitott rendszerben ez a B komponensnek az $A+C$ elegyébe, perisztaltikus pumpával, lassú sebességgel történő bevezetésével biztosítható. Zárt rendszerű pH-oszcillátor előállításához a B komponenst a rendszeren belül kell – egyenletes sebességgel – „előállítani”, amit szilikagélbe zárt B -nek a gélből történő kioldódásával értük el.



3. ábra.: Hosszan-tartó pH-oszcillációk az IFS zárt rendszerben. Reaktor térfogat: $V = 60.0 \text{ cm}^3$, $[\text{IO}_3^-] = 0.15 \text{ M}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 0.02 \text{ M}$, $[\text{SO}_3^{2-}]$ a gélben = 1,45 M, $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, keverés sebesség: 200 rpm.

A módszerrel a BSM, BSF és ISF CSTR pH-oszcillátorokat alakítottuk zárt-rendszerűvé. Na_2SO_3 -tal telített szilikagél réteget állítottunk elő a reakció edényben, erre öntöttük a BrO_3^- és Mn^{2+} , a BrO_3^- és $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, a IO_3^- és $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ elegyét, amelyben –bizonyos koncentráció tartományban– hosszantartó (~3 óra), nagy amplitúdójú ($\Delta\text{pH} \geq 2$) pH-oszcillációkat mértünk (3. ábra). A módszert és az

alkalmazását leíró kéziratunkat a *J. Am. Chem. Soc.* folyóiratban publikáltuk (l. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011).

3. altéma: Időben és térben periodikusan lumineszkáló kémiai rendszerek előállítása

Modelreakcióként két oszcillátort vizsgáltunk, az általunk korábban előállított H_2O_2 — $KSCN$ — $Cu(II)$ oszcillátort és a pályázati periódus alatt előállított BrO_3^- — Br -*aceton*— $Ru(bpy)_3^{2+}$ rendszert.

(a) A H_2O_2 — SCN^- — $Cu(II)$ —*luminol* összetételű oszcillátor keveredés-mentes vékony rétegében, sötétben, lumineszkáló foltok kialakulását tapasztaltuk, de a célként megjelölt céltábla-szerű mozgó hullámokból álló reakció-diffúziós mintázatok megjelenését nem észleltük. A témát véglegesen akkor adtuk fel, amikor megjelent M.Orlik et al: „*Luminescent chemical waves in the Cu(II)-catalyzed oscillatory oxidation of SCN ions with H₂O₂*”-című közleménye (*J. Phys. Chem.* 111, 3439-3442, 2007). A cikkben meglehetősen rossz minőségű szerkezetek publikálására került sor. Ilyen minőségű mintázatokot, sőt szebbeket mi is észleltünk, de publikálásra ezeket nem tartottuk érdemesnek. Valószínűnek tartjuk, hogy ebben az oszcillátorban érvényesülő kémia (a H_2O_2 réz(II)-katalizált bomlása) és a bruttó reakció erősen exoterm jellege nem is teszi lehetővé céltábla-szerű mozgó kémiai hullámok kialakulását.

(b) Előállítottuk a BrO_3^- —*Br-aceton*— $Ru(bpy)_3^{2+}$ oszcillátort. Vékony oldatrétegben dinamikus reakció-diffúziós mintázatok kialakulását tapasztaltuk, ezeket vizuálisan difenilamin indikátorral jeleztük. A szerkezetek a $Ru(bpy)_3^{2+}$ katalizátor jelenléte miatt megfelelő berendezéssel nagy valószínűséggel lumineszcenciás hullámként is észlelhetőek lennének. Ennek bizonyítása, megfelelő berendezés hiányában nem történt meg. (l. *React. Kinet. Catal. Letters*, 2007).

4. altéma: Formaldehid - biszulfid órareakción alapuló oszcilláló kémiai rendszer előállítása

A formaldehid – biszulfid rendszer klasszikus (sav-bázis típusú) órareakció, amely elvileg lehetőséget kínál sav-bázis reakción alapuló kémiai oszcillátor előállítására. Az oszcillátor megvalósítása céljából a témával már a 90-s évektől kezdve többször foglalkoztunk. CSTR-ban széles paraméter tartományban fellépő bistabilitást és kisamplitúdójú oszcillációkat észleltünk. A pályázati ciklus alatti próbálkozásaink sem voltak sikeresebbek. A témát S. K. Scott (Leeds) csoportja 2005 óta nagy erővel műveli, ami 2007-ben eredményre vezetett: a $HCHO$ — HSO_3^- / SO_3^{2-} rendszert glukonolakton hidrolízisével kapcsolva pH=7-11 között oszcilláló rendszert állítottak elő (*J. Phys. Chem.*, 111, 549-551, 2007). Kísérleteiket megismételve azt tapasztaltuk, hogy az oszcillációk megjelenése a kapcsolt rendszerben rendkívül érzékeny a kísérleti körülményekre (pl. a keverő alakja, elektródok pozíciója,

edény mérete,...), reprodukálhatósága, így használhatósága is erősen megkérdőjelezhető. A témával – érdekessége miatt– továbbra is foglalkozunk, bízva az eddig közölt eredményeknél jobb megoldásban.

Részletes kutatási tervünkben leírtuk, hogy a „különleges” rendszerek tanulmányozása mellett „új oszcilláló reakciók és kémiai mintázatok előállítása, a jelenségek mechanisztikus értelmezése a jövőben is kutatásaink elsőrendű célja marad”. Ennek szellemében is dolgozva a pályázati periódusban előállítottunk (a) új kémiai oszcillátorokat; (b) új mozgó és stacionárius mintázatokat; (c) végeztünk kinetikai méréseket és modell-számítást.

5. altéma: Új oszcilláló kémiai rendszerek előállítása

Új oszcilláló rendszerként előállítottuk a fluorid ion és kétértékű fémionok koncentrációjának indukált oszcillációját, alkalmazva a 2005-ben javasolt módszerünket (*Nature*, 433, 139-142, 2005) nem-redox ionok koncentráció-oszcillációjának előállítására. A rendszerek „különlegesek”, mert ezekben a „nem vegyértékváltó” kationok és anionok koncentrációjának oszcillációját tudtuk indukálni megfelelő sav-bázis egyensúlyoknak egy redox-kémián alapuló primer oszcillátorhoz történt kapcsolásával.

(a) Fluorid-oszcillátor előállítása

A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ CSTR pH-oszcillátorban, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ jelenlétében a pH 2,8 és 6,1 között oszcillál. „Magas” pH-n (>3,9) $\text{Al}(\text{OH})_3$ csapadék válik ki, a szabad $[\text{Al}^{3+}] \sim 10^{-9}\text{M}$. „Alacsony” pH-n (<3,9) az $\text{Al}(\text{OH})_3$ feloldódik, itt a szabad $[\text{Al}^{3+}]$ maximális. A rendszerbe bevezetett F^- ion „alacsony” pH-n AlF_4^- komplex formában kötött, a $[\text{F}^-]$ minimális, „magas” pH-n $\text{Al}(\text{OH})_3$ képződik, a F^- ion szabadabbá válik, koncentrációja maximális. A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaF}$ CSTR rendszerben a $[\text{F}^-]$ 3-nagyságrendű oszcillációja következik be, amely fluorid- ionszelektív elektróddal mérhető (1. *J. Phys. Chem. A*, 2008).

(b) Kétértékű nem-redox kationok koncentráció-oszcillációja

Azok a nem-redox tulajdonságú kétértékű kationok (M^{2+}), amelyek a SO_3^{2-} ionnal MSO_3 összetételű csapadékot képeznek, de a MSO_4 jól oldódó só, koncentráció oszcillációra kényszeríthetők a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ pH-oszcillátorhoz történő kapcsolással. $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{M}^{2+}$ CSTR rendszerben ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) „magas” pH-n a $[\text{SO}_3^{2-}]$ maximális, itt MSO_3 csapadék képződik ezért a szabad $[\text{M}^{2+}]$ minimális. „Alacsony” pH-n a csapadék oldódik (a SO_3^{2-} oxidálódik SO_4^{2-} -tá), $[\text{M}^{2+}]$ maximális. A szabad $[\text{M}^{2+}]$ 1-1 periódusban kb. 2-nagyságrendű változását mértünk. (1. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010)

6. altéma: Új dinamikus és stacionárius struktúrák tervezése és előállítása

Turing híres 1952-es elméleti munkájában megállapította, hogy a (+) és (-) visszacsatolás lehetőségét magában foglaló, homogén közegben lejátszódó, nem kevert kémiai rendszerekben stacionárius mintázatok (reakció-diffúziós szerkezetek) fejlődhetnek ki a kémiai reakció és diffúzió kölcsönhatása eredményeként, ha az aktivátor és inhibitor speciesek diffúziós sebessége jelentősen különbözik. Csak 40 évvel később sikerült Turing jóslatát laboratóriumi körülmények között megvalósítani az általunk még 1982-ben kifejlesztett CIMA (Chlorite—Iodide—Malonic-Acid) reakció (*J. Phys. Chem.*, 86, 170-171, 1982), majd az ugyancsak a laboratóriumunkban 1986-ban előállított FIS (Ferrocyanide—Iodide—Sulfite) reakció (*J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2826-2830, 1986) alkalmazásával. Francia kooperációs partnerünkkel együttműködve aktívan résztvettünk egy *félempirikus tervező módszer* kidolgozásában reakció-diffúziós kémiai szerkezetek – elsősorban stacionárius mintázatok – nyílt reaktorban (OSFR: one-side-fed-reactor) történő előállítására. A módszer alkalmazásával az utóbbi 3 évben megháromszorozódott (2-ről 6-ra nőtt) a laboratóriumban előállított stacionárius reakció-diffúziós szerkezetek száma.

A *félempirikus módszer* fő lépései a következők: (a) kiválasztunk egy olyan autokatalitikus reakciót, amelyben az autokatalitikus species (aktivátor) diffúziója lelassítható az aktivátort reverzibilisen kötő komplexképzővel; (b) vezessük a reakciót egy nyitott reaktorban (OSFR-ban) és keressük meg azt a paramétertartományt amelyben „térbeni bistabilitás” lép fel; (c) egy „inhibitor” reagens betáplálásával a térbeni bistabilitás tartománya lecsökkenthető, ami az inhibitor bizonyos mennyisége felett mozgó kémiai hullámok megjelenését eredményezi; (d) ha a hullámok mozgását az aktivátort megkötő komplexképzővel tovább csökkentjük, stacionárius struktúra alakulhat ki (l. *J. Phys. Chem. A*, 2008, *Science*, 2009 és *Comm. Pure and Appl. Anal.*, 2012).

Kísérleteinkben autokatalitikus reakcióként a $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ és $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-}$ rendszereket választottuk, inhibitor reagensként a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, HCO_3^- és TU (tiokarbamid) szolgált, H^+ -iont lassító komplexképzőként Na-poliakrilátot (NaPA) használtunk.

Elemeztük a tervező módszer matematikai leírásának problémáit (l. *Comm. Pure and Appl. Anal.*, 2012).

Tisztáztuk az OSFR-ben alkalmazott gél vastagságának, mint fontos paraméternek hatását és szerepét a mintázatok kialakulásában (l. *J. Phys. Chem. A*, 2010).

Turing-struktúrákat fejlesztettünk ki a $\text{IO}_3^- - \text{HSO}_3^- - \text{TU} - \text{PA}$ rendszerben (*Physica D*, 2010);

Komplex, térben és időben mozgó kémiai hullámok megjelenését észleltük a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{PA}$ rendszerben (l. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012);

Stacionárius céltábla-szerű szerkezet alakult ki a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - \text{PA}$ rendszerben (l. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011)

7. altéma: Kinetikai mérések és modellszámítások

Kinetikai mérések és modellszámítások területén pályázatunkban nevesített altémát nem jelöltünk meg, de szükségzerű, hogy a nemlineáris kémiai dinamikai jelenségek értelmezéséhez ilyen jellegű munkát is végezzünk.

(a) Kinetikai mérések

A pályázat egyik résztvevője (U. N-Zs.) szerzője volt a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{hemin CSTR pH-oszcillátor}$ dinamikai működését leíró közleménynek (*Faraday Disc.* 120, 229-230, 2001). A hemin szerepének tisztázása céljából meghatároztuk a $\text{BrO}_3^- - \text{Fe}(\text{II})$ -porfirin reakció kinetikáját és javaslatot tettünk a reakció mechanizmusára (l. *React. Kinet. Catal. Letters*, 2008 és *Physica D*, 2009).

(b) Modellezés

OTKA pályázatunkban leírt munkatervben és az elvégzett munka kapcsán főszerep jutott a pH-oszcillátoroknak. Egyik legfontosabb eredményünk a zárt rendszerben (is) működő pH-oszcillátor előállítása volt. Felhasználva a CSTR pH-oszcillátorok dinamikáját leíró korábbi modellt (Rábai Gy., *ACH Models in Chemistry*, 135, 381-392, 1998), azt módosítva, a félig nyitott (semibatch) és a zárt (batch) rendszerű pH-oszcillátorok dinamikai viselkedésének modellezésére is alkalmassá tettük (l. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 2012).

A munkatervben szereplő egyéb résztémákkal kapcsolatos megjegyzések

(1) Munkatervünkben melléktémaként szerepelt *nagyfrekvenciájú* (periódusidő < 1 sec) *oszcillátor előállítása* és a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SCN}^- - \text{Cu}(\text{II})$ reakción alapuló *analitikai módszer* teljesítőképességének ellenőrzése. A két résztémában nem végeztünk érdemi munkát a következő okokból: (a) Kooperációs partnerünk laboratóriumában Prof. Zhabotinsky megelőzve minket előállította és publikálta a nagyfrekvenciás BZ- oszcillátort („High frequency oscillations in the BZ reactions” *J. Phys. Chem. A*, 113, 5644-5648, 2009). (b) Könyv jelent meg 2011-ben az oszcilláló kémiai reakciók analitikai alkalmazhatóságáról (Morteza Iranifam: *Oscillating Reaction-Based Analytical Methods*, Lambert Academic Publ., 2011, ISBN 978-3-8465-1740-6: Chapter 4: „Orbán oscillatory reaction”, pp.38-42) amely a témát részletesen tárgyalja. Véleményünk szerint a módszer nem versenyképes a modern kromatográfás eljárásokkal.

(2) A szakmai záróbeszámolóhoz tartozó közleményjegyzékben 2 olyan cikk szerepel (l. *React. Kinet. Catal. Letters*, 2008 és *Physica D*, 2009), amely 2008 és 2009-ben jelent meg, de a levelező szerző (U. N-Zs. társ kutató) figyelmetlenségéből a K67701 sz. OTKA számunk helyett a több mint 10 éve lejárt OTKA szerződés számát (T029550, futamidő 1999-2002) tüntette fel. Kérem e két dolgozatnak a jelen pályázat eredményeként történő elszámolását.

Zárszó

A pályázatunk munkatervében szereplő valamennyi résztémában elvégeztük az eredetileg tervezett kísérleti munkát. Kutatómunkánk legfontosabb eredményeként azoknak a módszereknek a kidolgozását tekintjük, amelyek alkalmazásával előállítottuk a zárt rendszerben működő pH-oszcillátorokat, a redox-kémián alapuló oszcillációs ciklusban részt venni képtelen nem-redox ionok koncentrációjának indukált oszcillációját, továbbá új és sokféle stacionárius mintázatot. Az új módszerekkel előállított új jelenségek felfedezése és értelmezése –reményeink szerint– egyidejűleg szolgálja a nemlineáris kémiai dinamika ismerettárának bővülését és a biológiai szervezetekben lejátszódó hasonló események és történések jobb megértését.

A pályázati ciklus alatt *15 tudományos publikációnk* jelent meg, ezek *összesített impakt faktora* 64,9.

II: Szereplések és események az OTKA támogatásával

(1) A pályázati ciklus alatt is sikerült fenntartani külföldi kooperációs együttműködéseinket. Az OTKA támogatásával Orbán Miklós és Csörgeiné Kurin Krisztina 2008-ban 7 ill. 6, 2009-ben 7 ill. 3 hetes tanulmányúton vett részt a Brandeis Egyetemen. Szalai István 6 hetes tanulmányúton vett részt a Bordeaux-i CNRS CRPP Intézetben. Kooperációs partnereink, Irving R. Epstein (USA) és Patrick De Kepper 2009-ben látogatták meg laboratóriumunkat.

(2) A pályázat vezetője (O.M.) és két résztvevője (Cs.K.K. és Sz. I.) részt vett és aktívan szerepelt kutatási területünk legfontosabb nemzetközi konferenciáin: az „*Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems*” című *Gordon Konferenciákon* (2008: Waterville, USA; O.M. szekció elnök és előadás, Cs.K.K. előadás, Sz.I. poszter; 2010: Barga, Olaszország; O.M. előadás, Sz.I. előadás, Cs.K.K. poszter), az *ESF Funcdyn Workshop*-okon (2008: Rothenburg, 2 poszter; 2011: Prága, O.M. előadás, Cs.K.K. és Sz. I. 2 poszter), a *Non-linear Dynamics Days* konferencián (2008: Bordeaux, O.M. előadás, Sz.I. előadás) és az *Inter. Conf. Eng. Chem. Complexity* rendezvényen (2011: Berlin, 2 poszter).

(3) Hazai tudományos rendezvényeken, munkabizottsági üléseken többször beszámoltunk kutatási eredményeinkről, több tudomány-népszerűsítő előadást (pl. Kutatók éjszakája, ELTE: Tudomány Napja, MTA) tartottunk.

(4) Horváth Viktor 2010 decemberében védte meg „*Új oszcilláló kémiai rendszerek előállítása, dinamikai viselkedésük kémiai mechanizmusának tanulmányozása*” című PhD értekezését.

III. Egyéb megjegyzések

Pályázatunk határidejének 1 évvel történő meghosszabbítását kértük az OTKA Műszaki és Természettudományi Kollégiumtól, ezt a Kollégium jóváhagyta.

A pályázat költségvetésétől az alábbiakban térünk el (az OTKA Kollégium vezetője engedélyével):

(1) A “3.3. Egyéb Költség” rovaton szereplő összeg egy részét (600 eFt-ot) a “3.1. Külföldi utazás, konferencián való részvétel dologi kiadásai” rovaton használtuk fel a Gordon Research Conferences on „Oscillations & Dynamic Instabilities in Chemical Systems” című nemzetközi konferencia részvételi díjának kifizetéséhez (2012 július 15-20, Waterville, ME, USA).

(2) A “4. Befektetett eszközök költsége” rovatán szereplő összeg egy részét (700 eFt-ot) a “3.2. Készletbeszerzés” rovaton költöttük el, a meglévő számítógépparkunk bővítésére, felújítására.

(3) A „4. Befektetett eszközök költsége“ rovaton fluoreszcenciás spektrofotométer beszerzését terveztük, amelyet egyéb pályázati forrásból sikerült megvennünk. Helyette a térbeni dinamikai jelenségek nyomonkövetéséhez egy komplett megvilágító rendszert, valamint hűtő-fűtő termosztátokat, keverőmotorokat vásároltunk, amelyre előzetes engedélyt kértünk és kaptunk az OTKA Műszaki és Természettudományi Kollégium vezetőjétől.