

Szakmai zárójelentés a T 043743 nyilvántartási számú OTKA pályázatról

A „Nemlineáris Dinamikai Jelenségek Kémiai Rendszerekben” című T 043743 nyilvántartási számú, a 2003 – 2006 december 31 között érvényes OTKA által támogatott kutatási pályázat főbb célkitűzései (amelyek részletesen a pályázat *I. Mellékletében*, és a „Kutatási megbízási szerződés” *2. sz. Mellékletében* olvashatók a következők voltak:

- (1) Új, időben periodikus (oszcilláló) kémiai rendszerek előállítása,
- (2) Oszcilláló kémiai reakciók mechanizmusának leírása, a kísérletileg tapasztalt dinamikai viselkedések szimulációja,
- (3) Térben periodikus kémiai struktúrák (mintázatok) létrehozása,
- (4) A periodikus kémiai rendszerek alkalmazási lehetőségeinek kutatása.

A kutatási program megvalósításában résztvevők száma 3 fő (Orbán Miklós, Csörgeiné Kurin Krisztina, Szalai István). A pályázatban és a „Kutatási szerződés”-ben résztvevőként szereplő Oltiné Varga Margit a munkahelyi vezetőtől (ELTE Analitikai Kémiai Tanszék tanszékvezetője) még a program kezdetén más feladatot kapott, ezért közreműködésére nem került sor. Munkánk során kihasználtuk külföldi (I.R. Epstein USA, P. De Kepper és J. Boissonade, Franciaország) és hazai (ELTE Kolloidkémiai Tanszék) kooperációs lehetőségeinket is, a közreműködők neve a megfelelő publikációk szerzői között szerepel.

A 2003 – 2006-os tárgyidőszakban a T 043743 nyilvántartási számú OTKA pályázat segítségével elért kutatási eredményeinket, a nemzetközi rendezvényeken való szerepléseinket, megvalósult kölcsönös tanulmányutakat és a téma oktatási vonatkozásait az alábbiakban foglaljuk össze:

I. Kutatási eredményeink

(1) Új oszcilláló kémiai reakciók előállítása témakörben:

(a) Egy új oszcillátor család 3 tagját állítottuk elő, amelynek általános összetétele: $Mn(VII/IV/III) - \text{hipofoszfition } (H_2PO_2^-) - Pt \text{ felület}$. A Mn(VII)-et $KMnO_4$, A Mn(IV)-et oldható MnO_2 , a Mn(III)-at $Mn_2(SO_4)_3$ formában alkalmaztuk. Oszcillációkat akkor is észleltünk, amikor a mangán komponenest $Mn(II)SO_4$ formában, oxidálószer (PbO_2) jelenlétében vittük be a rendszerbe. Részletesen vizsgáltuk a rendszerek dinamikai viselkedését a koncentrációk, segédanyagok jelenléte és a keverés intenzitásának függvényében, valamint az oszcillációk kémiai hátterét.

Oscillációs viselkedés csak galványcella elrendezésben, Pt – Ref. elektród pár (referens elektród: Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄) jelenlétében észlelhető. A Pt elektródon 400-600 mV amplitúdójú, 3-4 perc periódus idejű, hosszan tartó (1-2 óra) potenciál oszcillációk léptek fel, de az oldatfázis összetételében, színében, a pH-ban oszcillációkat nem tapasztaltunk. A kísérleti adataink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a *Mn(VII/IV/III) – hipofoszfition (H₂PO₂⁻) – Pt* rendszerekben fellépő oszcillációk elektrokémiai eredetűek: a mangán speciesek homogén fázisban először Mn(III)-má alakulnak, amelyet a H₂PO₂⁻ – a Pt felületén – oszcillációs kinetikával redukál Mn(II)-vé. Az elektronátadást a Mn(III) és H₂PO₂⁻ között a Pt elektród közvetíti anélkül, hogy a rendszerre külső áram vagy feszültség forrást kapcsolnánk, tehát az új rendszerek a nyitott áramkörű elektrokémiai oszcillátorok közé sorolhatók. Olyan elektrokémiai oszcillátort, amelyben Mn species vesz részt, a kémiai irodalomban eddig még nem írtak le (*J. Phys. Chem. B*, 2004 **108** 7352-58).

(b) Kifejlesztettük az oszcilláló kémiai rendszerek előállításának egy olyan módszerét, amely alkalmazásával a koncentráció oszcillációban résztvevő elemek és a koncentráció oszcillációt mutató kémiai rendszerek száma jelentősen kiterjeszhető. Spontán folyamatban megvalósuló kémiai eredetű oszcillációkat oldatfázisban eddig csak három vagy több stabil oxidációs számmal bíró elemek vegyületeivel (oxihalogének, peroxidok, kénvegyületek, néhány átmeneti fém) sikerült létrehozni. Módszerünkkel elvileg lehetővé válik olyan elemek koncentrációjának oszcillációját is megvalósítani, amelyek oldatfázisban csak egy stabil oxidációs számmal fordulnak elő, ilyen pl. Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, K⁺, F⁻, stb. Néhány nem-vegyértékváltó ion koncentráció oszcillációját élő szervezetekben már kimutatták (pl. Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺), laboratóriumi körülmények között azonban ilyen rendszereket ezidáig nem sikerült létrehozni.

A módszerünk elve a következő: A kiválasztott célelemet (is) magába foglaló sav-bázis típusú egyensúlyi folyamatot (komplekképzési vagy csapadékképződési reakciót) összekapcsolunk egy már ismert (redox kémián alapuló) oszcilláló kémiai rendszerrel. Ha az oszcillátor valamelyik oszcilláló komponense képes az egyensúlyt mindkét irányba mozgatni, akkor az egyensúlyban résztvevő valamennyi komponens (kation, anion, semleges molekula) koncentrációja is oszcillálni fog. A sav-bázis típusú egyensúlyokban oxidációs szám változás nem történik, tehát a kapcsolt rendszerekben megvalósítható az egy stabil oxidációs számú ionok koncentrációjának indukált oszcillációja.

A módszer alkalmazásának példaként, előkísérletekben előállítottuk a „kalcium ion”, az „alumínium ion” és „fluorid ion” oszcillátorokat, majd részletesen vizsgáltuk és leírtuk a Ca²⁺-ionok indukált oszcillációját eredményező kémiai rendszer működését. (*Nature*, 2005 **433** 139-142; *J. Phys. Chem. A*, 2006 **110** 7588-7592)

(c) Előállítottuk a Briggs-Rauscher típusú oszcillátor család (H_2O_2 – szubsztrát – IO_3^- – $Mn(II)$) egy új tagját: szubsztrátként 1,4-ciklohexandiont alkalmaztunk. A reakció „zárt” rendszerben is hosszan tartó oszcillációt mutat. Megadtunk egy valószínű mechanizmust és szimuláltuk az oszcillációs viselkedést (*Z. Phys. Chem.*, 2006 **220** 1071).

(2) Mechanizmus vizsgálatok és szimulációk témakörben

(a) Az általunk korábban előállított BrO_3^- –1,4-ciklohexándion (CHD) – katalizátor összetételű oszcilláló kémiai rendszerek (*J. Phys. Chem.*, 1996 **100** 5393-5397) dinamikájának részletes kísérleti tanulmányozását, az oszcillációk mechanisztikus értelmezését és a dinamikai viselkedés szimulációját végeztük el. Függően az alkalmazott katalizátor minőségétől (ferroin, Mn(II), Ce(IV)) és a sav koncentrációjától, „nemkatalizált” oszcillációt, órareakciót vagy „katalizált” oszcillációt észleltünk. Meghatároztuk több részreakció sebességi együtthatóját, ezek felhasználásával és egy 30 reakcióból (16 változóból) álló modellel sikeresen szimuláltuk a kísérleti eredményeket (*J. Phys. Chem. A*, 2003 **107** 10074-10081). A ferroin-katalizált verzióban a nem-egyensúlyi fázisdiagramok a jól ismert X-alakú elrendezésben mutatják a bistabil és oszcillációs tartományokat (*Chem. Phys. Lett.*, 2006 **428** 288).

(b) Az általunk korábban előállított BrO_3^- – $H_2PO_2^-$ –aceton– $Mn(II)$ – $Ru(bpy)_3^{2+}$ összetételű, u.n. „kettős szubsztrát - kettős katalizátor” oszcillátor (*Faraday Disc.*, 2001 **120** 11-19) ideálisan használható zárt-rendszerben is hosszan tartó (3-5 óra) oszcillációk és térbeni mintázatok létrehozására és tanulmányozására, mert a reakcióban nem keletkezik gáz vagy szilárd végtermék és a periodikus viselkedés vizuálisan is jól követhető. A dinamikai viselkedés értelmezésének fő korlátja volt, hogy az oszcillációs mechanizmus (a két-két szubsztrát és katalizátor alkalmazásának következményeként) nem volt ismert. A kutatási ciklusban ezt a problémát sikerült megoldani. Meghatároztuk a bonyolult összetételű oszcillátor részreakcióinak kinetikai egyenleteit, javaslatot tettünk a rész-rendszerek és a teljes rendszer dinamikai viselkedését leíró mechanizmusra és ez alapján szimulálni tudtuk a rendszer kísérleti viselkedését. (*J. Phys. Chem. A*, 2006 **110** 6067-6072).

(c) Mint azt már a I.(1)/(c) pontban említettük, az új Briggs-Rauscher oszcillátor variáns dinamikájának szimulációjára is sor került. (*Z. Phys. Chem.*, 2006 **220** 1071).

(3) Térben periodikus szerkezetek (két-dimenziós mintázatok) létrehozása és vizsgálata témakörben:

(a) Kapcsolódva az I.(2)/(b) pontban ismertetett mechanizmus vizsgálathoz, előállítottuk a „kettős szubsztrát – kettős katalizátor”-t tartalmazó bromát oszcillátorban az oszcillációs viselkedésért és a térbeni szerkezetek kialakulásáért felelős primer oszcillátort, amelynek összetétele: $BrO_3^- - Br-aceton - Ru(bpy)_3^{2+}$. A két szubsztrátos rendszerben a BrAc az egyik szubsztrát ($H_2PO_4^-$) Mn(II)-katalizált BrO_3^- -os oxidációjában keletkező Br_2 köztitermék és a másik szubsztrát, az aceton közötti reakcióban termelődik. A $BrO_3^- - BrAc - Ru(bpy)_3^{2+}$ összetételű rendszerben (itt először a BrAc-t állítottuk elő bromát felesleget, ismert mennyiségű bromidiont és acetont tartalmazó elegyben) olyan mozgó kémiai hullámok kialakulását figyeltük meg amelyek összes jellemzője (szín, hullámhossz, élettartam,...) megegyezett az 5-komponensű „teljes rendszerben” észlelt mintázat paraméterivel. Ez a megfigyelés arra utal, hogy a kísérletileg könnyen előállítható, a hosszantartó időbeni és térbeni periodicitás tanulmányozására ideálisan használható „kettős szubsztrát – kettős katalizátor”-os bromát oszcillátorban a dinamikát meghatározó reakció a teljes rendszer komponenseiből folyamatosan keletkező BrAc-nak Ru(II)-katalizált bromátos oxidációja. Feltételezzük, hogy a BrAc keletkezése kulcsszerepű az összes, acetont is tartalmazó bromát oszcillátor (kb. 30 variáns ismert) működésében (*React. Kinet. Katal. Lett.*, 2007 közlésre beküldve).

(b) Kooperációban francia kutatókkal:

Összefoglaló közleményben áttekintettük a térbeni bistabilitás kialakulását és a hozzá kapcsolódó „diffúzió-vezérelt” instabilitásokat (labirintus mintázatok, oszcilláció, gerjeszthetőség) (*Chaos*, 2006 **16** 37110).

A CDIMA ($ClO_2 - I^- - MA$) oszcillátorral gyűrűs gél reaktorban Turing struktúra és új típusú térbeni bistabilitás kialakulását figyeltük meg. Az új stacionárius szerkezetek paraméterei lényegesen eltérnek a csak monostabil rendszerekben előforduló Turing struktúra jellemző adataitól (*J. Phys. Chem. A*, 2004 **108** 5313 – 5321).

H^+ -ionra szuperkatalitikus kloritron és tioszulfáton között lejátszódó reakcióval gélreaktorban előállított „reakció-diffúzió” szerkezetekben kialakuló instabilitásokat kísérletesen tanulmányoztuk és azokat numerikusan szimuláltuk. A tapasztalt instabilitásokat (oszcillációt, gerjeszthetőséget) elsősorban a gyorsan diffundáló H^+ -ionok okozzák. A diffúzió csökkentésével (karboxylátok hozzáadásával) az instabilitások megszüntethetők (*J. Phys. Chem. A*, 2005 **109** 7843 – 49).

(4) A periodikus kémiai rendszerek alkalmazási lehetőségeinek keresése

Ez a témakör a periodikus kémiai jelenségek kísérleti észlelésének kezdete óta foglalkoztatja a kutatókat, de kiugró eredmény még várat magára. A néhány „analitikai alkalmazást” leíró próbálkozás (kvantitatív meghatározás az oszcillációs paraméterek megváltozásának mértéke alapján) – véleményünk szerint – nem jelent alternatívát modern analitikai technikák mellett. Ígéretesnek mutatkozik viszont a pH-oszcillátorok és pH-érzékeny gélek összekapcsolásával létrehozható olyan rendszer, amely a kémiai energiát mechanikai munkává képes konvertálni. Ilyen jellegű kísérletek – kooperációban francia és hazai kollégákkal – csoportunkban is folynak (*J. Phys. Chem. B*, 2006 **110** 20297; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006 **8** 1105).

A munkában komoly előrelépést jelentene egy zárt-rendszerben is működő pH oszcillátor előállítás. Ennek megoldásán most dolgozunk. Biztató előkísérleteink vannak, de részletes kidolgozás még nincs azon a szinten, hogy végleges eredményekről közlemény formájában beszámoljunk.

Az OTKA T 043743 (2003 – 2006) pályázat tudományos eredményeit 13 közleményben (Σ . i.f. 60,9) publikáltuk.

II. Az OTKA T 043743 támogatással kapcsolatos egyéb eredmények, szereplések és események

(1) A 2003 – 2006 közötti időszakban is fenntartani tudtuk korábban kialakított külföldi kooperációs kapcsolatainkat. Ennek keretében Orbán Miklós és Csörgeiné Kurin Krisztina 3 - 3 alkalommal 6 - 8 hetes tanulmányúton vett részt a Brandeis Egyetemen (USA), ugyanonnan az amerikai programvezető (I. R. Epstein) és egy PhD hallgató (Lewis Ariel) látogatására került sor. Szalai István Bordeauxban, a CNRS laboratóriumában dolgozott több alkalommal, ugyanonnan P. De Kepper és J. Boissonade volt vendégünk 2004 és 2006-ban.

(2) Kutatócsoportunk mindhárom tagja részt vehetett a kutatási témánk legfontosabb fórumain, az „Oscillations and Dynamical Instabilities in Chemical Systems” című Gordon Konferenciákon (2004 Lewiston, USA és 2006 Oxford, UK), továbbá az ESF által szervezett workshop-on (2004, Prága, Cseh Köztársaság). Valamennyi konferencián előadással (közöttük meghívott plenáris előadással) és poszterekkel szerepeltünk. Szalai István a 2004-es GRC Noyes-díjának nyertese volt (ugyanazt Csörgeiné Kurin Krisztina 1999-ben kapta meg).

(3) A témavezetőt az OTKA periódus alatt választották az MTA Kémiai Osztály rendes tagjává. (Székfoglaló, *Magy. Kém. Foly.*, 2006 **112** 44-54).

(4) A „Nemlineáris kémiai dinamika” oktatása az egyetemi tananyagban is szerepel. A témavezető rendszeresen tart speciális előadásokat (2 óra/hét) az ELTE Kémia Doktori Iskola programjában, az egyik résztvevő (Csörgeiné Kurin Krisztina) egy PhD téma, a másik résztvevő (Szalai István) egy diákköri téma vezetője.

(5) Tématerületünket a tudomány-népszerűsítés szintjén is ismertetjük: 2006-ban szerepeltünk a Delta TV-ban, a Petőfi Rádió Gordius Magazin című műsorában és a Budapest Rádió Tudományos Magazinjában.