

# Új oszcilláló kémiai rendszerek előállítása és vizsgálata

Doktori értekezés

**Poros-Tarcali Eszter**

Semmelweis Egyetem

Gyógyszertudományok Doktori Iskola



Témavezető: Csörgeiné Dr. Kurin Krisztina, Ph.D., egyetemi docens

Hivatalos bírálók: Dr. Gáspár Vilmos, D.Sc., egyetemi tanár  
Dr. Béni Szabolcs, Ph.D., egyetemi docens

Szigorlati bizottság elnöke: Dr. Zelkó Romána, D.Sc., egyetemi tanár

Szigorlati bizottság tagjai: Takácsné Dr. Novák Krisztina, D.Sc.,  
egyetemi tanár  
Dr. Záray Gyula, D.Sc., egyetemi tanár

Budapest  
2015

## Tartalomjegyzék

<b>Rövidítések jegyzéke</b> .....	4
<b>I. Irodalmi háttér</b> .....	5
<b>1. Bevezetés</b> .....	5
<b>2. Periodikus kémiai jelenségek</b> .....	6
2.1. Csoportosítás .....	6
2.2. Felfedezés története .....	7
2.3. Periodikus kémiai jelenségek kialakulásának feltételei.....	8
2.4. Oszcillációs modellek.....	9
2.5. Kísérleti konfigurációk .....	13
<b>3. Oszcilláló kémiai rendszerek</b> .....	15
3.1. Csoportosítás .....	15
3.2. pH-oszcillátorok .....	18
3.2.1. Egy-szubsztrátos pH-oszcillátorok .....	19
3.2.2. Két-szubsztátos pH-oszcillátorok .....	21
3.2.3. Speciális pH-oszcillátorok.....	23
3.2.4. pH-oszcillátorok általános modellje .....	23
3.2.5. pH-oszcillátorok alkalmazási lehetőségei .....	25
3.3. Mangán-kémián alapuló oszcillátorok.....	32
<b>II. Célkitűzések</b> .....	35

<b>III. Módszerek</b> .....	37
1. Felhasznált vegyszerek, törzsoldatok .....	37
2. Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> tartalmú gél készítése .....	38
3. Kísérleti berendezések és mérési módszerek.....	39
<b>IV. Eredmények</b> .....	43
<b>1. pH-oszcillátorok előállítása zárt fizikai-kémiai rendszerben</b> .....	43
1.1. Módszer kidolgozása .....	43
1.2. BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – Mn <sup>2+</sup> rendszer.....	47
1.3. IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> rendszer .....	51
1.4. BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> rendszer.....	53
1.5. BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> rendszer .....	55
<b>2. Fémionok és aminosavak közötti komplexképződési egyensúlyok kapcsolása pH-oszcillátorhoz</b> .....	61
2.1. pH-oszcillátor kiválasztása .....	61
2.2. Fémion-aminosav komplexképződési egyensúly kiválasztása.....	62
2.3. Ni <sup>2+</sup> – hisztidin komplexképződési reakció kapcsolása a BS pH-oszcillátorhoz	63
2.4. A BSNH rendszer modellje .....	71
2.5. Co <sup>2+</sup> – hisztidin komplexképződési reakció kapcsolása BS pH-oszcillátorhoz..	76
<b>3. Oszcillációk aminosavak KMnO<sub>4</sub>-os oxidációjában</b> .....	79
3.1. Oszcillációk a MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> – glicin – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> CSTR rendszerben .....	79
3.2. A MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> – glicin – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> CSTR oszcillátor modellje.....	84

<b>V. Megbeszélés</b> .....	89
<b>1. Zárt rendszerű pH-oszcillátorok előállítása</b> .....	89
<b>2. Fémionok és aminosavak közötti komplexképződési egyensúlyok kapcsolása pH-oszcillátorhoz</b> .....	89
<b>3. Oszcillációk aminosavak <math>\text{KMnO}_4</math>-os oxidációjában</b> .....	91
<b>VI. Következtetések</b> .....	93
<b>VII. Összefoglalás</b> .....	95
<b>VIII. Summary</b> .....	96
<b>IX. Irodalomjegyzék</b> .....	97
<b>X. Saját publikációk jegyzéke</b> .....	103
<b>XI. Köszönetnyilvánítás</b> .....	104

## Rövidítések jegyzéke

CSTR = continuous-flow stirred tank reactor (folyamatosan kevert tank reaktor)

BZ = Belouszov-Zsabotyinszkij

FKN = Field - Kőrös - Noyes

CIMA =  $\text{ClO}_2^-$  -  $\text{I}^-$  - malonsav

OSFR = one side fed reactor (egy oldalról táplált reaktor)

EVA = etilén-vinil-acetát

BSM =  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{SO}_3^{2-}$  -  $\text{Mn}^{2+}$

ISF =  $\text{IO}_3^-$  -  $\text{SO}_3^{2-}$  -  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

BSF =  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{SO}_3^{2-}$  -  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

BS =  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{SO}_3^{2-}$

BSNH =  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{SO}_3^{2-}$  -  $\text{Ni}^{2+}$  - hisztidin

BSCH =  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{SO}_3^{2-}$  -  $\text{Co}^{2+}$  - hisztidin

## I. Irodalmi háttér

### 1. Bevezetés

A *periodicitás* általánosan előforduló jelenség a minket körülvevő élő és élettelen környezetben. A periodikusság a rendszer olyan strukturáltságát jelenti, amelyben szabályosan ismétlődő szakaszok figyelhetők meg az időskálán, vagy a térkoordináták mentén. A nappalok és az éjszakák, az évszakok váltakozása, az ár–apály, a glikolízis néhány folyamata, a szívizom sejtek periodikus összehúzódása és elernyedése, a populációs dinamika érvényesülése az állatvilágban, bizonyos fertőző betegségek ciklikus jelentkezése, a biológiai óra működése, az állatokon, illetve az ásványok felületén kialakuló mintázatok mindenki által ismert példaként szolgálnak az időben, illetve térben periodikus jelenségekre (*lásd 1. ábra*).



1. ábra: Példák a természetben előforduló periodicitásra

A számos jól ismert fizikai, biológiai, technológiai, geológiai, meteorológiai, gazdasági, társadalmi példa ellenére a homogén rendszerekben előforduló, kémiai eredetű periodicitás létezését egészen az 1960-as évekig nem fogadta el a tudományos világ. Az azóta eltelt fél évszázad alatt ezeknek a jelenségeknek a tanulmányozása az érdeklődés középpontjába került. A kutatásukkal foglalkozó tudományterület, a nemlineáris kémiai dinamika rohamos fejlődésének egyik mozgatórugója az, hogy az itt feltárt ismeretek megjelennek és alkalmazhatóak más diszciplínákban is. A periodikus kémiai reakciók vizsgálatával, az anyagi szerveződés legalacsonyabb szintjén, molekuláris szinten tudjuk tanulmányozni a periodicitás jelenségét, segítve a természetben bonyolultabb formában megnyilvánuló komplex rendszerek megértését, szabályozását.

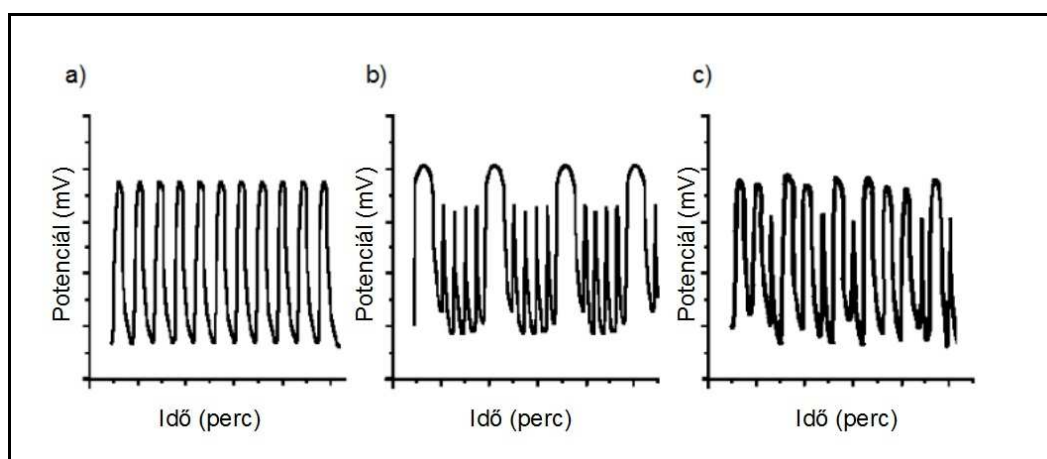
## 2. Periodikus kémiai jelenségek

### 2.1. Csoportosítás

A legtöbb kémiai reakcióban a kiindulási anyagok végtermékké alakulása során a köztitermékek koncentrációja monoton változik, maximum egy szélsőértéket mutat. Ezzel szemben a periodikus kémiai reakciókban a köztitermékek koncentrációja ismétlődő minimum és maximum értékeket vesz fel, miközben a rendszer az egyensúly felé halad.

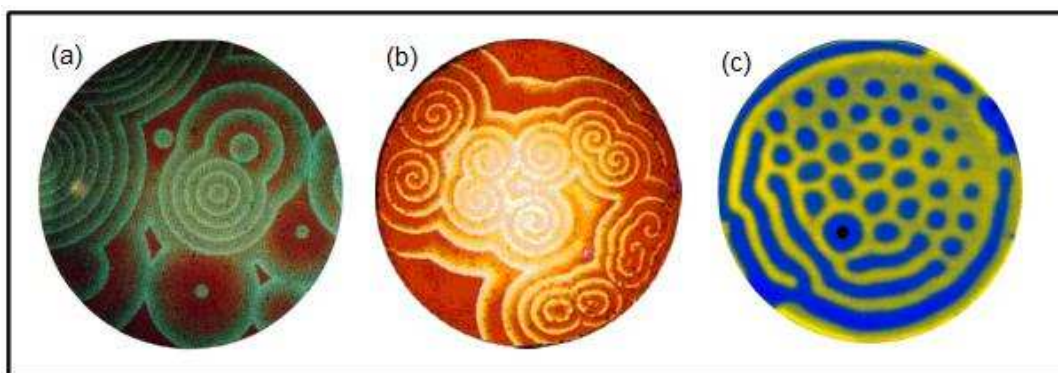
A kémiai eredetű periodicitásnak két alapvető megjelenési formáját különböztethetjük meg: ha az időskálán jelentkezik koncentráció-oszcilláció, *oszcilláló kémiai reakcióról*, ha a térkoordináták mentén, akkor *kémiai mintázatképződésről* beszélünk.

Számos oszcilláló reakcióban színes köztitermék keletkezik, ilyen rendszerekben a periodikus változások vizuálisan is követhetőek. Gyakoribb az, hogy az oszcillációk észleléséhez olyan szenzorra, vagy műszerre van szükségünk, amellyel az oszcilláló komponens koncentrációjával arányos jel (pl. fényabszorpció, elektródpotenciál) mérhető az idő függvényében. A mért periodikus jelek általában egyszerű szerkezetűek [lásd 2(a) ábra]. Kialakulhatnak azonban összetett [lásd 2(b) ábra], szabálytalan, illetve aperiodikus oszcillációk is. Ez utóbbi esetben beszélünk kémiai káoszról [lásd 2(c) ábra].



2. ábra: (a) egyszerű; (b) összetett; (c) aperiodikus oszcillációk a  $\text{ClO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  áramlásos rendszerben

Egy időben oszcillációra képes kémiai rendszerben a kiindulási reakciókörülményeket, vagy a kísérleti módszert megváltoztatva más, az oszcillációval rokon jelenségeket is megfigyelhetünk. Ha az oldatban megakadályozzuk a mechanikai keveredést (pl. az elegyet gélbe ágyazzuk, néhány mm átmérőjű csőbe töltjük, vagy konvekciómentes vékony oldatrétegben eloszlatjuk) a kezdetben homogén rendszerben az oszcillációs kinetika mellett a diffúzió hatása is érvényesül, és ezek eredményeként különböző kémiai mintázatok képződhetnek. A koncentráció-oszcilláció a térkoordináták irányában 1, 2, vagy 3 dimenzióban jelentkezhet. Megjelenési formáját tekintve lehet dinamikus, vagy stacionárius. Dinamikus struktúrák képződésekor egy centrumból szabályos időközönként kémiai hullámfront indul el és terjed a közegben néhány mm/perc sebességgel, koncentrikus köröket képezve [lásd 3(a) ábra]. Amennyiben ezeket a struktúrákat mechanikusan megzavarjuk, spirálhullámok alakulnak ki [lásd 3(b) ábra]. Stacionárius térbeni struktúrák, azaz állóhullámok is kifejlődhetnek. Ilyen szerkezet a Turing-struktúra, amely szabályosan elhelyezkedő pontokból, vagy labirintus formájú sávokból álló térbeni mintázat [lásd 3(c) ábra].



3. ábra: Mintázatképződés kémiai rendszerekben: (a) dinamikus: koncentrikus körök; (b) dinamikus: spirálhullámok; (c) stacionárius: Turing-struktúra

## 2.2. Felfedezés története

A kémiai periodicitás régóta ismert jelenség. Már a XVII. században megfigyelték, hogy a foszfor gázfázisú oxidációját vízgőz jelenlétében periodikus felvillanások kísérik. Az első oldatfázisú oszcilláló reakciót Bray fedezte fel 1921-ben. A  $\text{H}_2\text{O}_2$  bomlását tanulmányozta  $\text{IO}_3^-$  jelenlétében és az  $\text{O}_2$  fejlődésében lépcsőzetes



változásokat, a jó koncentrációjában pedig oszcillációt észlelt [1]. Eredményeit azonban támadták, mivel az oszcillációk megjelenését homogén reakciókban a termodinamika második főtételével szembenállónak tartották és azt feltételezték, hogy a jelenség háttérében a heterogenitás áll.

Az 1950-es évek elején Belouszov a szerves molekulák élő sejtekben lejátszódó oxidációjának egyszerű kémiai modelljét kereste. Kísérleteiben a bromát – citromsav – cérium(IV) rendszerben periodikus színtelen és sárga színváltozásokat észlelt [2]. A jelenséget leíró kézírata publikálásával több ízben próbálkozott, de a folyóiratok nem közölték, mert a Bray-reakcióhoz hasonlóan eredményét műterméknek tekintették.

A homogén rendszerekben fellépő kémiai oszcillációk realitását csak az 1960-as években fogadta el a tudományos közvélemény, köszönhetően Zsabotyinszkij munkásságának, aki folytatta Belouszov eredményeinek vizsgálatát. Kísérleteivel meggyőzően igazolta Belouszov felfedezésének helyességét, továbbá fontos megállapításokat tett a reakció mechanizmusára vonatkozóan is [3]. Miután több közleménye jelent meg a Szovjetunióban, a reakciót a nyugati tudományos világgal is megismertette, amikor 1968-ban egy prágai nemzetközi biokémiai szimpóziumon beszámolt eredményeiről. Napjainkban Belouszov–Zsabotyinszkij (BZ) reakciónak nevezünk minden olyan reakciót, amelyben valamilyen szerves szubsztrátot oxidálunk savas bromáttal átmenetifém-ionok jelenlétében. A leggyakrabban alkalmazott szubsztrát a malonsav, amely más szerves molekulákkal is helyettesíthető, ha az a reaktív brómtartalmú köztitermékkel bromozható és oxidálható az alkalmazott átmenetifém-ionnal.

### **2.3. Periodikus kémiai jelenségek kialakulásának feltételei**

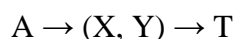
A kémiai periodicitást speciális tulajdonságokkal bíró, speciális körülmények között lejátszódó kémiai reakciók és kapcsolódó fizikai folyamatok (pl. anyagtranszport, szorpció,...) együttesen hozzák létre és tartják fent. Kialakulásukhoz egy kezdetben homogén rendszerben termodinamikai, kinetikai és parametrikus feltételeknek egyaránt teljesülniük kell.

A termodinamika törvénye szerint, egyensúlyi helyzetben nem léphet fel kémiai oszcilláció, azok kialakulására kizárólag nem-egyensúlyi állapotban lévő rendszerekben van lehetőség. A kinetikai feltételek a következők: nemlinearitás a kinetikában és visszacsatolások a mechanizmusban. Az első feltétel – hogy valamely részreakció sebességét leíró differenciálegyenletben magasabb rendű tagoknak kell szerepelnie – inkább szabály, mint kivétel a kémiai kinetikában. A visszacsatolások a reakció mechanizmusában ritkábban teljesülő kinetikai feltétel. Az oszcillációk kialakulásához (+)visszacsatolás és (-)visszacsatolás együttes hatására van szükség. A pozitív visszacsatolás alatt azt értjük, hogy egy későbbi lépés terméke növeli egy korábbi lépés sebességét, ezzel szemben negatív visszacsatoláskor a termék csökkenti azt. Az oszcilláló reakcióban ezek a jelenségek egy cikluson belül szimultán fordulnak elő, a pozitív visszacsatolás destabilizálja, gerjeszti a rendszert, míg a késleltetett negatív visszacsatolás (inhibíció) restaurálja. Az oszcilláló reakciókban leggyakrabban az autókatalízis felel a pozitív visszacsatolásért, vagyis a reakció terméke a autokatalizáló részecske. A parametrikus feltétel szerint a rendszer csak a kísérleti paraméterek (hőmérséklet, áramlási sebesség, koncentráció, stb.) egy szűk tartományában mutat oszcillációs viselkedést. A felsorolt feltételek mindegyike egyidejűleg kevés kémiai rendszerben teljesül, ezért a periodicitást mutató kémiai reakciók száma viszonylag kevés.

#### 2.4. Oszcillációs modellek

A legegyszerűbb oszcillációs viselkedést eredményező modell a Lotka-Volterra modell, amit egymástól függetlenül egy amerikai kémikus Lotka és egy olasz matematikus Volterra dolgozott ki. Lotka kémiai reakciókat [4], míg Volterra halak populációjának periodikus változását modellezte [5].

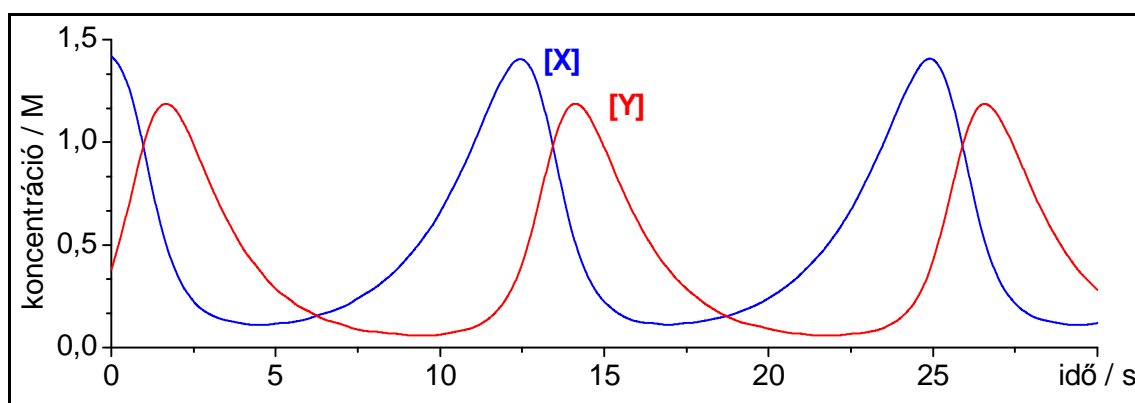
A reakció bruttó egyenlete:



A reakcióban az  $A$  kiindulási anyag  $T$  végtermékké alakul,  $X$  és  $Y$  köztitermék. A Lotka-Volterra modell három elemi reakciót tartalmaz:



Feltételezzük, hogy a reakció kezdetén, az indukciós periódusban lassú folyamat eredményeként kevés  $X$  és  $Y$  jelen van. Az (R1) és (R2) reakciók autokatalitikusak. Az első reakció katalizátora az  $X$  reagáló anyag, a másodiknak az  $Y$  (pozitív visszacsatolás), így mind az (R1), mind az (R2) reakció sebessége nő. Mivel az  $Y$  gyors keletkezéséhez szükség van arra, hogy az  $X$  bizonyos értéket elérjen, a ciklusok nincsenek fázisban, az  $Y$  csúcskoncentrációját később éri el. Az (R2) reakcióban  $X$  elreagál, az (R1) reakció sebessége lecsökken, ezáltal megvalósul a negatív visszacsatolás. Az alacsony  $X$  koncentráció miatt az (R2) reakció is lelassul, végül  $Y$  elreagál az (R3) reakcióban  $T$  végtermékké. A rendszerben  $X$ -re, illetve  $Y$ -ra nézve visszaáll az eredeti állapot. Amennyiben az  $A$  anyag nagy feleslegben van, vagy folyamatosan vezetjük be a reakcióterbe (ezzel az egyensúlytól távoli állapotot tartunk fent), új ciklus kezdődik el, a folyamatok újraindulnak, ismételt növekedést és csökkenést okozva mind  $X$ , mind pedig  $Y$  koncentrációjában. Az elemi lépések bizonyos sebességi állandói mellett  $X$  és  $Y$  koncentrációjának – fáziseltolással jelentkező – csillapítatlan oszcillációja (lásd 4. ábra) valósul meg.



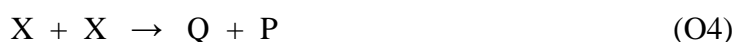
4. ábra: Koncentráció-oszcillációk a Lotka-Volterra modell alapján

Annak ellenére, hogy a modell hosszantartó oszcillációkat eredményez, nem alkalmazható egyetlen ismert oszcilláló kémiai reakció leírására sem. A Lotka-Volterra

séma konzervatív oszcillációkat szimulál, ellentétben a kémiai rendszerek viselkedésével, amelyekben az oszcillációs viselkedés határciklusos. A Lotka-Volterra modellt leginkább a populációdinamika területén alkalmazzák.

Az első olyan modellt, a Brüsszelátort, amely alkalmas határciklusos oszcillációk és térbeni periodikus szerkezetek leírására Prigogine és Lefever dolgozta ki 1968-ban [6]. A Brüsszelátor modell szerint működő kémiai rendszer azonban nem ismeretes.

1974-ben az addigra széleskörűen kutatott Belouszov-Zsabotyinszkij reakció elméleti értelmezésére Field és Noyes alkotott modellt [7]. Korábban a két kutató, Kőrös Endrével együttműködve kidolgozta a BZ-reakció működését értelmező mechanizmust (FKN-mechanizmus) [8], amely kisebb korrekciókkal ma is általánosan elfogadott. Az eredeti FKN-mechanizmus túlzottan bonyolult ahhoz, hogy a rendszer kvantitatív kinetikai analízisét egyszerűen el lehessen végezni, ezért egy vázmodellt alkottak, amelyben csak a mechanizmusban leglényegesebb szerepet játszó specieszeket és részreakciókat vették figyelembe. A modell egy autokatalitikus folyamatot, egy késleltetett negatív visszacsatolási lépést és három köztiterméket tartalmaz. Később a vázmodell az Oregonátor nevet kapta. Lépései a következők:



A modellben az  $A$  és  $B$  kiindulási anyagok,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  köztitermékek (az  $X$  a (+)visszacsatolásért, az  $Y$  a (-)visszacsatolásért, a  $Z$  az eredeti állapot regenerálódásáért felelős köztitermék),  $P$  és  $Q$  a végtermékeket jelöli. [A BZ-reakcióban (a malonsav oxidálása  $\text{BrO}_3^-$ -tal  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  jelenlétében) a betűjelek kémiai megfelelője a következő:

$A = B = \text{BrO}_3^-$ ,  $X = \text{HBrO}_2$ ,  $Y = \text{Br}^-$ ,  $Z = \text{Ce}^{4+}$ ,  $P, Q = \text{BrMA}, \text{CO}_2, \dots, f$  sztöchiometriai faktor.]

Az Oregonátor modellel a BZ-reakcióban fellépő oszcillációk az alábbiak szerint magyarázhatók: az  $X + Y$  reakció (O2) nagyon gyors, ezért a rendszerben egyidejűleg csak az egyik, az  $X$ , vagy az  $Y$  lehet jelen, függően attól, hogy eredetileg melyik volt feleslegben. Ha kezdetben az  $Y$  volt feleslegben, a kiindulási  $A$  anyag ezzel reagál az (O1) és az (O2) bruttó reakciójában:

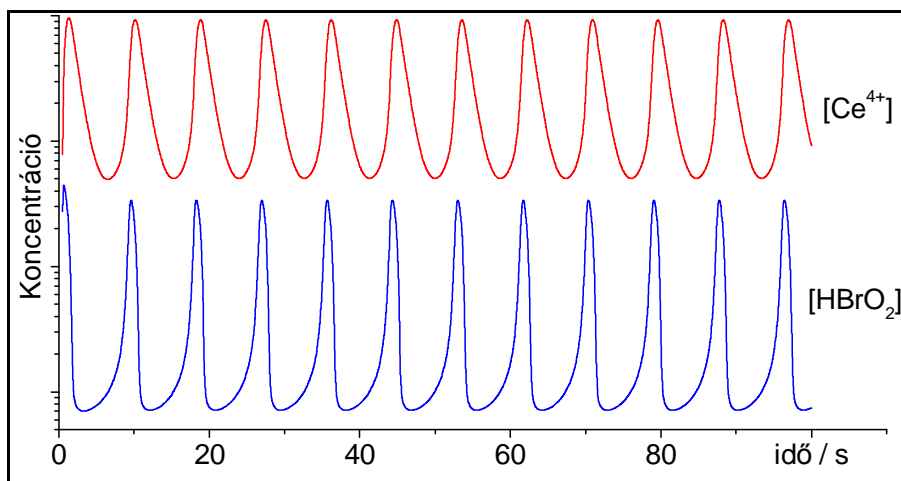


Az uralkodó sztöchiometria  $Y$  jelenlétében az (R4) reakció, amely addig zajlik, ameddig az  $Y$  el nem fogy.  $Y$  hiányában az (O1) lépésben termelődött  $X$  autokatalitikus feldúsulása indul az (O3) reakció szerint, amely együtt jár  $Z$ , reaktív köztitermék keletkezésével. Az akkumulálódott  $X$  az esetleges maradék  $Y$ -t is eltávolítja és mivel nem stabil, diszproporcióval elbomlik. Az  $Y$  nélküli állapotban a reakció sztöchiometriája az (R5)-vel írható le [(O3) és (O4) bruttó reakciója]:



Miután az (R4) és (R5) reakciók lejátszódtak, ezek termékei [az (O2)-ben  $\text{BrMA}$ , az (O3)-ban  $\text{Ce}^{4+}$ ] lassú reakcióban reagálva újratelemeli az  $Y$ -t (O5), amely lehetővé teszi, hogy a ciklus újraindulhasson.

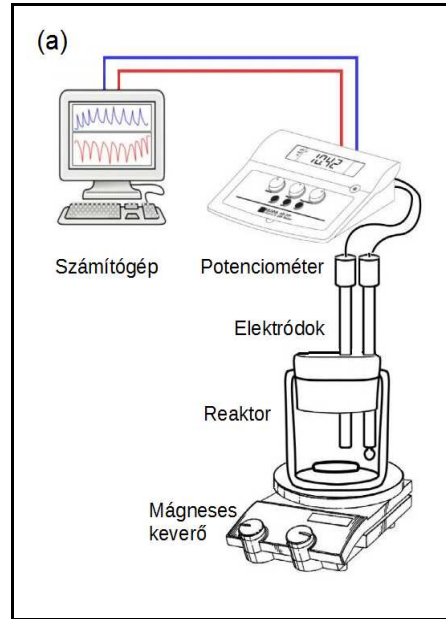
A modell jól leírja a BZ reakció intermediereinek [ $\text{Br}^-$ ,  $\text{HBrO}_2$ ,  $\text{Ce(IV)}$ ] koncentrációváltozását az idő függvényében (lásd 5. ábra), az intermedierek koncentrációváltozását egymás függvényében (a határciklusos viselkedést), a periódusidőt és egyéb jellemzőket.



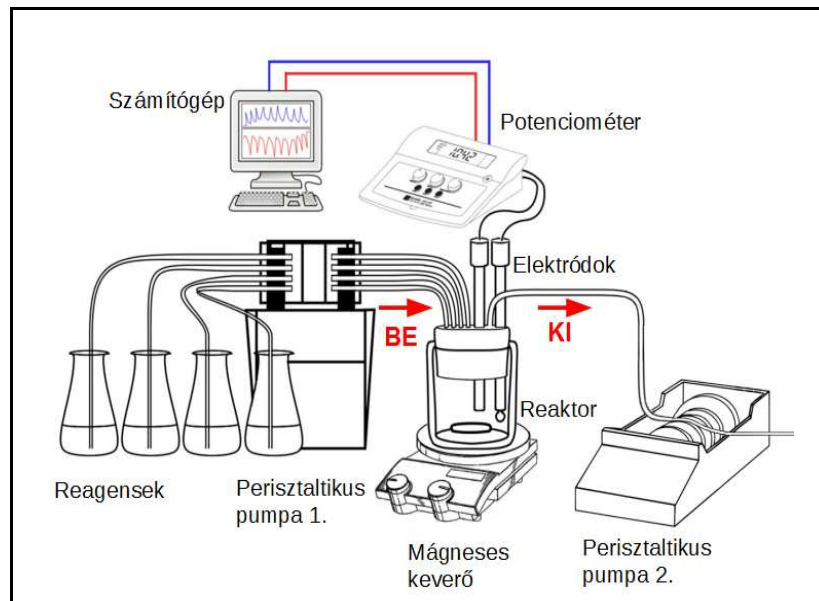
5. ábra: A Ce(IV) és HBrO<sub>2</sub> intermedierek koncentráció vs idő görbéi az Oregonátor modell alapján

## 2.5. Kísérleti konfigurációk

Az időben periodikus, azaz oszcilláló kémiai reakciókat a technikai kivitelezés szerint is csoportosíthatjuk, függően attól, történik-e a reakcióelegy és a környezete között anyagtranszport. Megkülönböztetünk *zárt*, *félzig-zárt* és *nyitott rendszerben* működő oszcillátorokat. A fizikai-kémiai értelemben vett *zárt* (batch) rendszerben, a reaktánsok egyszeri betáplálása után nem történik további anyagbevitel, az energiacserét azonban nem zárjuk ki. *Nyitott* rendszerű oszcillátorokban folyamatos az anyagtranszport. Leggyakrabban áramlásos kevert tank reaktort (CSTR = continuous-flow stirred tank reactor) használunk, amelybe perisztaltikus pumpa segítségével, egyenletes sebességgel vezetjük be a reagenseket és az állandó térfogat megtartása céljából, folyamatosan távolítjuk el a reakcióelegy feleslegét és a termékeket. A kísérleti berendezések vázlatát szemlélteti a 6(a) és (b) ábra.



6(a) ábra: Zárt rendszerű berendezés vázlata



6(b) ábra: Nyitott rendszerű berendezés vázlata

*Félig-zárt* kísérleti konfiguráció alkalmazásakor nem mindegyik komponenst vezetjük be a pumpa segítségével, így vannak olyan reagensek, amelyekre nézve a rendszer zárt.

Oszcillációk csak a termodinamikai egyensúlytól távol lévő rendszerekben alakulhatnak ki. A *zárt* rendszerben is működő oszcillátorokban, a reaktánsok kis része reagál el egy-egy periódusban, így a rendszer távol marad az egyensúlytól. Az oszcillációk csillapított amplitúdóval követik egymást, majd megszűnnek, amikor a rendszer közelíti, vagy eléri a termodinamikai egyensúlyt. A zárt rendszerben működő oszcillátorok száma csekély és csak a paraméterek meglehetősen szűk tartományában működnek. Sokkal gyakoribb az, hogy egy periódus alatt egy vagy több reaktáns majdnem teljes mértékben elfogy és a rendszer közel kerül egyensúlyi állapotához. Az újabb periódus indulásához szükséges feltételeket csak a komponensek folyamatos pótlásával tudjuk biztosítani. Nyitott rendszerben az oszcillációk csillapítatlan amplitúdóval tetszőlegesen ideig fenntarthatóak. Az előbbieken alapján belátható, hogy a zárt rendszerben működő oszcillátorok, megfelelő reakciókörülmények mellett nyitott rendszerben is mutatnak oszcillációt. Fordított esetben ez a megállapítás nem érvényes.

Az eredetileg iparban használt CSTR reaktorok bevezetése az 1980-as években nagy áttörést jelentett az oszcilláló kémiai rendszerek kutatásában. Alkalmazásával sokszorosára nőtt az ismert oszcillátorok száma, emellett sok új és az oszcillációval rokon jelenséget fedeztek fel.

### 3. Oszcilláló kémiai rendszerek

#### 3.1. Csoportosítás

Az oszcilláló kémiai reakciók működése a redoxi kémián alapul, ezért a rendszereket egy oxidálószer és egy vagy két redukálószer alkotja. Oxidálószerként, legalább három oxidációs állapotban stabilis elemet tartalmazó vegyületek használhatóak. A leggyakrabban előforduló oxidálószer:  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_2^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  és  $\text{MnO}_4^-$ . A redukálószer szerepét szervetlen és szerves szubsztrátok egyaránt betölthetik. Számos rendszerhez az előbbieken túl katalizátort, stabilizálószer, puffert, savat vagy lúgot kell adnunk a pozitív és a negatív visszacsatolások szabályozásához.



A kb. 200, ma ismert oldatfázisú oszcilláló kémiai rendszert az oszcillációs ciklus kémiájának hasonlósága alapján, 9 csoportba soroljuk (lásd 1. táblázat). Legtöbbjük csak nyitott rendszerben mutat periodicitást. A zárt rendszerben (is) oszcilláló reakciók száma lényegesen kisebb.

1. táblázat

Oszcilláló kémiai rendszerek csoportosítása

	<b>Oszcillátor családok</b>	<b>Variánsok száma</b>
1.	pH-oszcillátorok	25
2.	bromát-oszcillátorok	>100
3.	klorit-oszcillátorok	25
4.	oxigén-oszcillátorok	5
5.	hidrogén-peroxid-oszcillátorok	5
6.	mangán-oszcillátorok	30
7.	bromit-oszcillátorok	3
8.	Cu(II)-katalizált oszcillátorok	4
9.	„nem-redox” oszcillátorok	8

A  $\text{BrO}_3^-$ -alapú oszcilláló rendszerek sok variációban előállíthatóak. Ezek mindegyikében a  $\text{BrO}_3^-$  redukciója valósul meg szerves vagy szervesetlen szubsztrát jelenlétében. A szerves redukálószer tartalmazóak zárt rendszerben is, a szervesetlen szubsztrát tartalmúak csak nyitott rendszerben működnek. Legfontosabb képviselőjük a BZ-reakcióként ismert  $\text{BrO}_3^-$  – malonsav – katalizátor ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , ferroin,  $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$ ) rendszer, amelyben az oszcillációk a  $\text{HBrO}_2$  köztitermék autokatalitikus keletkezése és a  $\text{Br}^-$  inhibíció kölcsönhatásaként jönnek létre. A bromát-oszcillátorok – elsősorban a

BZ-reakció – a legtöbbet tanulmányozott, a mechanizmus szempontjából jól ismert, a nemlineáris kémiai jelenségek létrehozására leginkább alkalmas rendszerek.

A  $\text{ClO}_2^-$ -oszcillátorok összetétele:  $\text{ClO}_2^-$  + szervesetlen redukálószer. Legjelentősebb képviselőjük a  $\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$  reakció, amely malonsav jelenlétében zárt rendszerben is oszcillál. A  $\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$  - malonsav reakcióban vált lehetővé a már több mint fél évszázada Turing által elméletileg megjósolt mintázatképződés első laboratóriumi előállítását.

Az oxigén-oszcillátorokban az oxidálószer a vízben oldott oxigén, a szubsztrát szulfidion, formaldehid, ciklohexanon. Oszcillációk csak szélsőséges kísérleti körülmények között (jégecetes közeg,  $\text{pH} > 12$ ,  $T = 80-90$  °C) és katalizátor (metilénkék,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ) jelenlétében lépnek fel.

A  $\text{H}_2\text{O}_2$  oszcillátorokban a  $\text{H}_2\text{O}_2$  különböző katalizátorok hatására történő bomlása a bruttó folyamat. A legjelentősebb képviselője a  $\text{IO}_3^-$  által katalizált bomlás, amely Bray-reakció ( $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{IO}_3^-$ ) néven ismert. Ez a rendszer az elsőként felfedezett homogén oldatban fellépő oszcilláló reakció.

A bromit-oszcillátoroknak három változata ismert. A rendszerekben a redoxpotenciál mellett jelentős pH-oszcilláció is mérhető. Legfontosabb képviselőjük a  $\text{BrO}_2^- - \text{I}^-$  reakció.

A Cu(II)-katalizált oszcilláló rendszerekben a kéntartalmú redukálószer ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ) a Cu(II)ionokat Cu(I)ionokká redukálja. Az oxidálószer szerepe a Cu(I)ionok késleltett oxidálása, a ciklus zárása. Legfontosabb képviselője a  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SCN}^-$  oszcillátor, amely nyitott és zárt rendszerben egyaránt hosszantartó oszcillációra képes.

A nem-vegyértékváltó elemek és semleges molekulák koncentráció-oszcillációja a kutatócsoportunk által kidolgozott és 2005-ben a Nature folyóiratban közölt módszer segítségével oldható meg [9]. Ezekben a rendszerekben egy pH-érzékeny egyensúly pH-oszcillátorhoz történő kapcsolásával számos „nem-redox” elem (pl.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) koncentráció-oszcillációját sikerült megvalósítani laboratóriumi körülmények között.

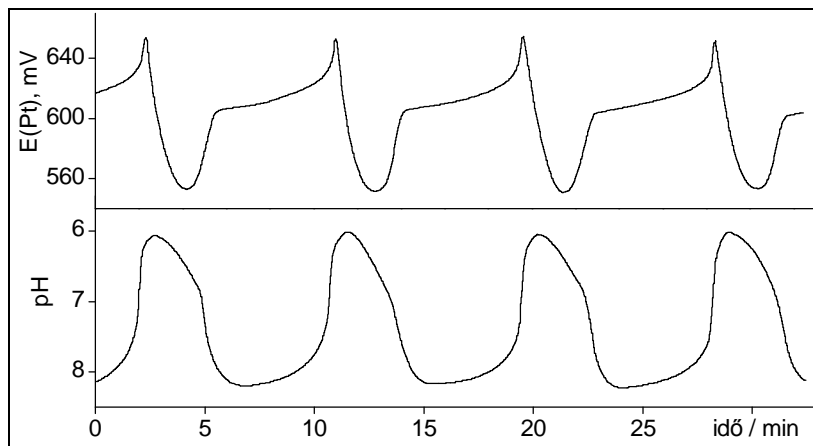
Doktori munkám során a *pH-oszcillátorokkal* és a *mangán-kémián alapuló oszcillátorokkal* foglalkoztam, a továbbiakban ezt a két családot részletesen is bemutatom.

### 3.2. pH-oszcillátorok

A 9 oszcillátor-család közül a *pH-oszcillátorok* képezik az egyik legnépesebb csoportot. Bár összetétel szempontjából rendkívül változatosak, az oszcillációs ciklus hasonlósága alapján mégis indokolt egy családba sorolni őket. Ezek a rendszerek nagy (akár 6 pH egységnyi) pH-oszcillációt mutatnak nem pufferelt közegben, azonban puffer jelenlétében a viselkedésük monoton jellegűvé válik. Valószínű, hogy minden periodikus reakcióban oszcillál a  $[H^+]$  a bonyolult reakciólánc következményeként, azonban a pH-oszcillátorok esetében ez a változás nem az oszcillációt kísérő jelenség, hanem hajtóereje a folyamatnak, meghatározó kinetikai szerepe van a részreakciók beindításában és inhibíciójában.

A pH-oszcilláció mindig egy savtermelő (pH csökkentő) és egy savfogyasztó (pH növelő) reakció egymást váltó, időben elkülönülő lejátszódásának eredménye. A pH-oszcillátor  $H^+$ -termelő és  $H^+$ -fogyasztó reakciói megvalósulhatnak egy oxidálószer és egy redukálószer bruttó reakciójának részeként (egy-szubsztrátos pH-oszcillátor), vagy az oxidálószer és két különböző szubsztrát közötti reakcióban, ha az egyik hidrogéniont termel, a másik hidrogéniont fogyaszt (két-szubsztrátos pH-oszcillátor).

Az első nagy amplitúdójú pH-oszcillációt 1985-ben Orbán és Epstein mutatták ki a szulfidion hidrogén-peroxid általi oxidációja során, nyitott rendszerben (lásd 7. ábra) [10].



7. ábra: Elektrodpotenciál és pH vs idő görbe a hidrogén-peroxid – szulfidion reakcióban, áramlásos rendszerben:

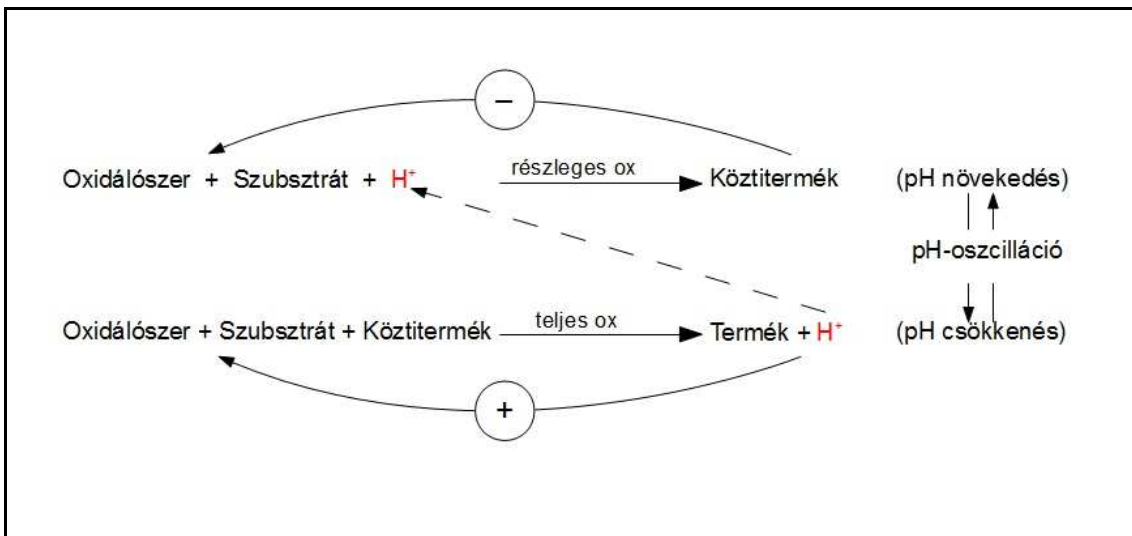
$[H_2O_2]_0=0,4M$ ;  $[H_2SO_4]_0=0,001M$ ;  $[S^{2-}]_0=0,0167M$  (forrás:[10])

A platinaelektrodon mért redoxipotenciál és az oldat színének periodikus váltakozását nagy amplitúdójú pH-oszcilláció, periodikus csapadékkiválás és oldódás kísérte. Ez az első olyan reakció, amelyben kimutatták a hidrogénion kulcsfontosságú kinetikai szabályozó szerepét az oszcilláció kialakulásában. Ezzel szinte egy időben fedezték fel az első két-szubsztrátos pH-oszcillátort is. A  $IO_3^- - SO_3^{2-}$  között lejátszódó reakcióról (Landolt-reakció) ismeretes volt, hogy az észlelt autokatalízisért felelős részecske a hidrogénion. A rendszerhez  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ot adva, az késleltetve, egy lassú reakcióban elfogyasztja az autokatalitikus részecskét. CSTR-ban elvégezve a kísérletet, a reagensek folyamatos betáplálása következtében a ciklus újraindul, és megfelelő reakciókörülmények mellett oszcillációs viselkedést tapasztalunk [11]. Az azóta eltelt három évtizedben a pH-oszcillátorok száma 25-re nőtt. Mindegyik rendszerre igaz, hogy kizárólag nyitott rendszerben, áramlásos reaktorban mutat periodicitást.

### 3.2.1. Egy-szubsztrátos pH-oszcillátorok

Az egy-szubsztrátos pH-oszcillátorok egy oxidálószerből és egy redukálószerből, más néven szubsztrátból állnak. A  $[H^+]$ -oszcilláció azon alapul, hogy a szubsztrát a közeg pH-jától függően vagy részlegesen, vagy teljesen oxidálódhat.

Alacsony pH-n részleges oxidáció zajlik, ami fogyasztja a protonokat, vagyis növeli a pH-t. Elérve egy kellően magas pH értéket a részleges oxidáció leáll és megindul a teljes oxidáció, ami termeli a hidrogénionokat és a közeg pH-ját lecsökkenti. Amikor a pH kellően alacsony értéket ér el, inhibíciós hatást fejt ki az előbbi reakcióra és újraindítja a részleges oxidációt. Ha a két reakció sebessége összemérhető és időben elkülönülve játszódik le, akkor oszcilláció jön létre. A reagensek folyamatos pótlását biztosítanunk kell, CSTR-t alkalmazva. Az 8. ábra az egy-szubsztrátos pH-oszcillátorok működési mechanizmusát mutatja.



8. ábra: Egy-szubsztrátos pH-oszcillátorok működésének vázlata

A 2. táblázat az ismert egy-szubsztrátos pH-oszcillátorokat tartalmazza. Oxidálószerként  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_2^-$  és  $\text{ClO}_2^-$  használható, a redukálószer kén- vagy nitrogénvegyület, egy esetben  $\Gamma^-$ . A pH-változás 1,5-6 egység.

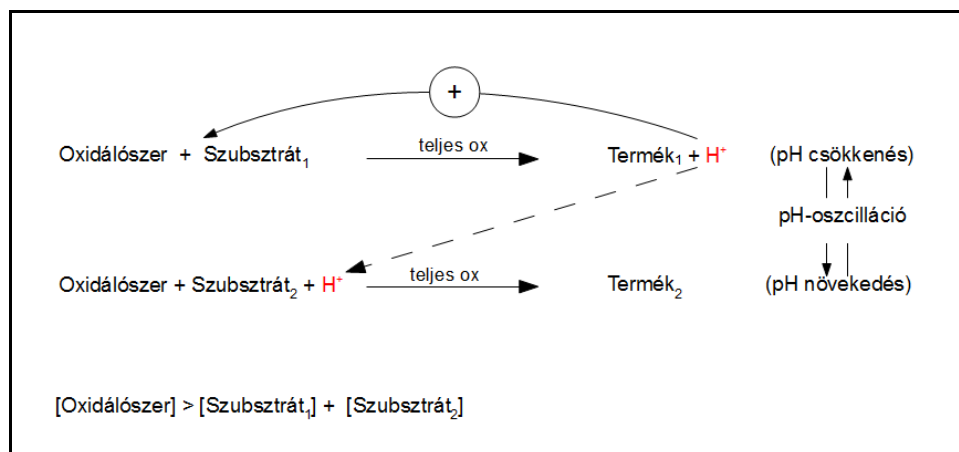
## 2. táblázat

## Egy-szubsztrátos pH-oszcillátorok

	Oxidálószer	Redukálószer	pH-tartomány	Felfedezés éve	Ref
1.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S <sup>2-</sup>	6,0 – 8,0	1985	10
2.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Cu <sup>2+</sup> )	4,9 – 8,5	1989	12
3.	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4,0 – 5,5	1989	13
4.	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> OH	4,0 – 6,0	1989	14
5.	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> OH	3,0 – 5,5	1990	15
6.	BrO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	6,0 – 8,2	1992	16
7.	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Mn <sup>2+</sup> )	3,5 – 7,2	1996	17
8.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,5 – 9,5	2001	18
9.	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,8 – 7,3	2005	19

## 3.2.2. Két-szubsztátos pH-oszcillátorok

A két-szubsztrátos pH-oszcillátorokban mindkét szubsztrát teljes oxidációja következik be, azaz a pozitív és negatív visszacsatolásért két konszekutív reakció felel. Az oxidálószer az első szubsztráttal autokatalitikus reakcióban hidrogéniont termel, amit a második szubsztrát oxidációja egy késleltetett, lassú reakcióban elfogyaszt. A legtöbb rendszerben a második szubsztrát is redukálószer, de néhány esetben konjugált sav-bázis párok töltik be ezt a szerepet. Amennyiben a két reakció sebességében és sebességének pH-függésében jelentős különbség van, a rendszerben bizonyos kísérleti paramétertartományban csillapítatlan pH-oszcilláció jelentkezik áramlásos körülmények között. Egyszerűsített működési mechanizmusukat a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra: Két-szubsztrátos pH-oszcillátorok működésének vázlata

A két-szubsztrátos pH-oszcillátoroknak napjainkig 12 variánsa ismeretes (lásd 3. táblázat).

3. táblázat

Két-szubsztrátos pH-oszcillátorok

	Oxidálószert	Szubsztrát 1	Szubsztrát 2	pH-tartomány	Felfedezés éve	Ref
1.	$\text{IO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	3,0 – 7,3	1986	11
2.	$\text{IO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	3,5 – 7,0	1987	20
3.	$\text{IO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	5,0 – 7,0	1988	21
4.	$\text{BrO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	2,7 – 6,2	1989	22
5.	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	4,8 – 7,8	1989	23
6.	$\text{BrO}_2^-$	$\text{NH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	4,5 – 7,5	1994	24
7.	$\text{BrO}_2^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	4,5 – 7,5	1995	25
8.	$\text{BrO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{CaCO}_3$	5,5 – 7,5	1996	26
9.	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	5,0 – 7,0	1996	27
10.	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	4,5 – 6,5	1996	28
11.	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	5,0 – 7,0	1999	29
12.	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{SO}_3^{2-}$	Hemin	6,5 – 7,5	2001	30

### 3.2.3. Speciális pH-oszcillátorok

A pH-oszcillátorok közül 4 rendszer működése eltér az előbb ismertetettektől. Mindegyikben mérhető kis amplitúdójú pH-oszcilláció, amelyet hidrogénion-termelő és fogyasztó reakciók eredményeznek, azonban az autokatalitikus részecske egyik esetben sem a hidrogénion.

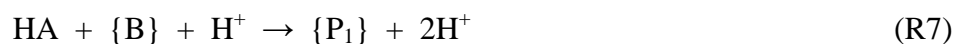
#### 4. táblázat

Speciális pH-oszcillátorok

	Összetétel			pH-tartomány	Ref.
1.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>		5,0 – 7,0	31
2.	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		5,9 – 7,9	32
3.	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		4,9 – 6,3	33
4.	HCHO	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Glukonolakton	7,2 – 10,0	34

### 3.2.4. pH-oszcillátorok általános modellje

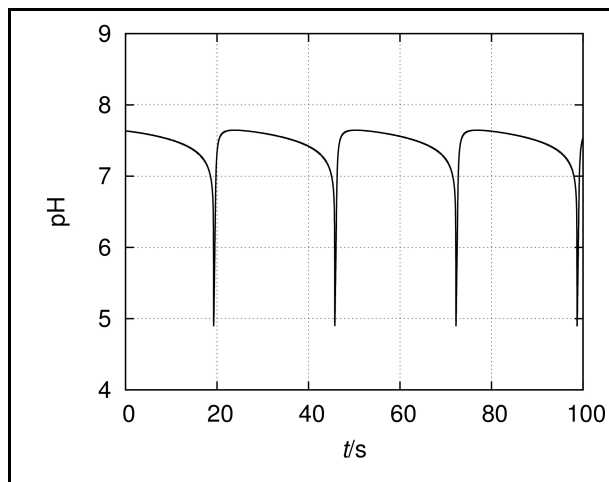
A pH-oszcillátorok működésének általános modelljét Rábai Gyula dolgozta ki 1998-ban [35]. A modell három reakciót tartalmaz, az első egy protonálódási egyensúly, a második az autokatalízisért, a harmadik az autokatalitikus részecske eltávolításáért felelős folyamat.



A modellben az  $A^-$  a redukálószer,  $HA$  ennek protonált alakját,  $B$  az oxidálószer,  $C$  a másik redukálószer,  $P_1$  illetve  $P_2$  a végtermékeket jelöli. Numerikus szimulációval, megfelelő sebességi állandókat és kiindulási koncentrációkat



alkalmazva, áramlásos rendszerben hosszantartó, nagy amplitúdójú pH-oszcillációkat kapunk (lásd 10. ábra).



10. ábra: pH-oszcillációk CSTR-ban a modellszámítások alapján (forrás:[35])

Az egyes rendszerek leírására sokkal részletesebb mechanizmus szükséges. Gáspár és Showalter egy részletes kémiai mechanizmust és egy ebből származtatott 4-változós modellt javasolt a  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  rendszer működésének leírására [36, 37].

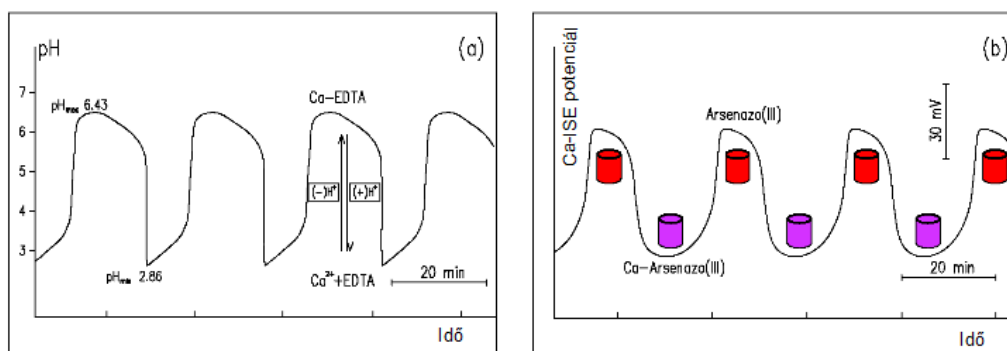
### 3.2.5. pH-oszcillátorok alkalmazási lehetőségei

A hidrogénion fontos szerepet játszik számos kémiai és biológiai rendszer működésében. Ha egy pH-oszcillátort egy pH-érzékeny folyamattal kapcsolunk össze, akkor a periodikus hidrogénion koncentrációváltozás szabályozhatja azt. A továbbiakban a pH-oszcillátorok lehetséges gyakorlati alkalmazásait mutatom be.

*Nem-redox elemek indukált oszcillációja:* A közleműltig felfedezett oszcillátorok működése redoxi kémián alapul és csak vegyértékváltó elemeket tartalmazó komponensek szerepeltek oszcilláló kémiai reakcióban. Biológiai rendszerekben azonban az egy stabil oxidációs állapottal rendelkező elemek ionjai is részt vesznek periodikus folyamatokban. A legismertebb példa a  $\text{Ca}^{2+}$  pulzusok megjelenése az intracelluláris jelátviteli folyamatokban. A nem-vegyértékváltó ionok koncentráció-oszcillációja pH-oszcillátor és pH-érzékeny csapadékképződési, vagy komplexképződési egyensúlyok összekapcsolásával lehetséges. Ha az oszcilláló rendszer képes az egyensúlyt reverzibilisen mozgatni, és az egyensúlyi reakció komponensei csak kis mértékben zavarják az oszcillátor működését, akkor az egyensúlyban résztvevő komponensek koncentrációja, az alap oszcillátor frekvenciájával oszcillál [9].

A módszer kifejlesztése óta a következő nem-redox kationok és anionok koncentráció oszcillációját valósították meg:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  és  $(\text{COO})_2^{2-}$  [38, 39, 40].

Példaként bemutatom a  $\text{Ca}^{2+}$  pulzusok előállítását a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  pH-oszcillátor valamint a  $\text{Ca}^{2+}$  és EDTE közötti komplexképződési reakció kapcsolásával. A  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  rendszer áramlásos tankreaktorban 3 és 6,5 pH-tartományban oszcillál. Alacsony pH-n az összes kalciumion szabad formában van jelen. Magas pH-n teljes mértékű a komplexképződés ( $K \sim 10^{10}$ ), szabad  $\text{Ca}^{2+}$  nincs az oldatban. A kalciumionok koncentrációja az oszcillátor frekvenciájával oszcillál. A pH-oszcillációkat és a kb. két nagyságrendű  $[\text{Ca}^{2+}]$ -oszcillációkat, – amelyek  $\text{Ca}^{2+}$ -szelektív elektróddal követhetők, vagy  $\text{Ca}^{2+}$ -indikátor (Arzenazo III) hozzáadásával láthatóak – a 11. ábra (a) illetve (b) részén mutatom be



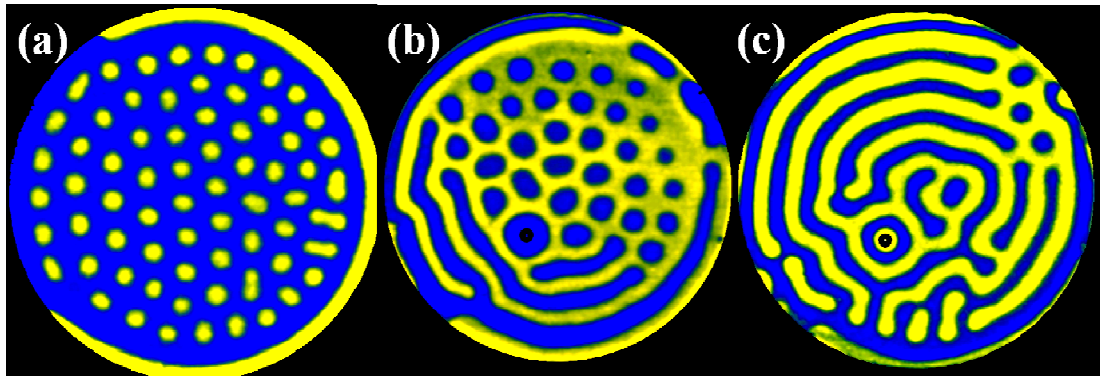
11. ábra: (a) pH-oszcillációk; (b) Kalciumion-oszcillációk kalcium-ionszelektív elektróddal (Ca-ISE) követve és színoscillációk Arsenazo-III indikátor jelenlétében a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - \text{Ca}^{2+} - \text{EDTE}$  nyitott rendszerben (forrás: [38])

*Turing-struktúrák:* pH-oszcillátorok alkalmazásával lehetséges stacionárius térbeni struktúrákat előállítani reakció-diffúzió rendszerekben. Alan Turing 1952-ben megjelent cikkében különböző térben periodikus viselkedésformákat írt le [41]. Felvetette azt is, hogy ezek a mechanizmusok magyarázatul szolgálhatnak az élővilágban megfigyelhető mintázatok kialakulására.

A lehetséges változatok közül a véges hullámhosszú stacionárius szerkezeteket nevezzük napjainkban Turing-struktúráknak. Turing eredeti közleménye szerint a mintázatok kialakulásának fontos feltétele, hogy az aktivátor és az inhibitor diffúzió állandójában jelentős különbség legyen. A Turing által elméletileg megjósolt szerkezetet kísérletileg csak 1990-ben sikerült előállítani a  $\text{ClO}_2^- - \text{I}^- - \text{malonsav}$  (CIMA) rendszerben [42].

Az első pH-oszcilláción alapuló Turing-mintázatot OSFR-ban (one side fed reactor = egy oldalról táplált reaktor) a  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  rendszerben regisztrálták [43, 44]. Horváth és munkatársai kidolgoztak egy szisztematikus kísérleti módszert, amivel egy aktivátor-inhibitor típusú reakció-diffúzió rendszerben megkereshető az a paramétertartomány, amely Turing-mintázatok kialakulásához vezet [45]. Ahhoz, hogy stacionárius mintázat képződjön, az autokatalitikus részecske, a  $\text{H}^+$

diffúziós állandóját szabályozottan csökkenteni kell, például nátrium-poliakrilát adagolásával. A módszer alkalmazásával a  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  – tiokarbamid rendszerben szabályos hexagonális elrendezésű foltokból, illetve csíkokból álló Turing-mintázatokat figyeltek meg egy kritikus nátrium-poliakrilát koncentráció felett (lásd 12. ábra).



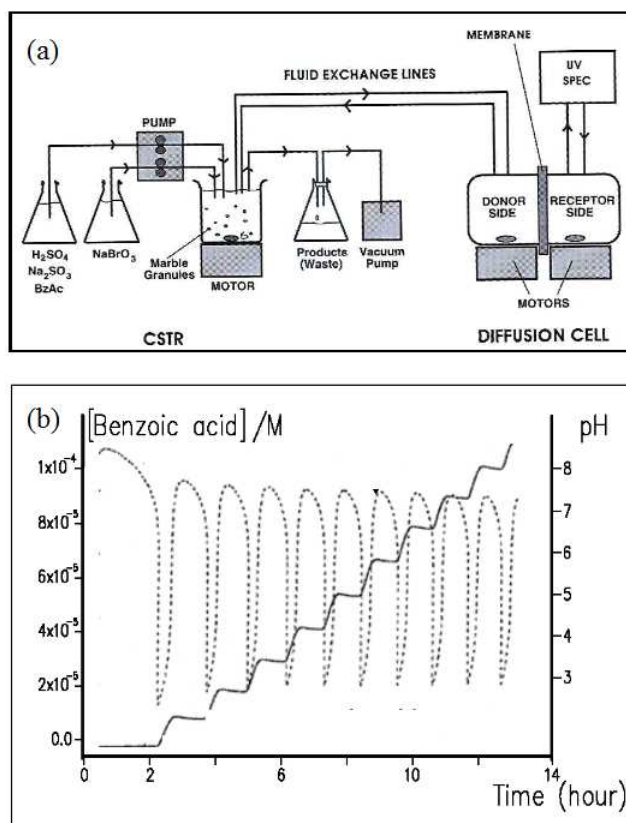
12. ábra: Turing mintázatok a  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  – tiokarbamid rendszerben (forrás: [45])

A módszerrel további három reakció-diffúzió rendszerben ( $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  [46],  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  [47],  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$  [47]) állítottak elő stacionárius mintázatokat.

*Periodikus gyógyszeradagoló készülék:* Giannos és munkatársai pulzáló gyógyszerleadás szabályozójaként pH-oszcillátor használatát javasolták [48]. Ismeretes, hogy néhány betegség tüneteinek súlyossága a cirkadián ritmus szerint változik, például asthma bronchialeban a rohamszerű hörgőgörcs halmozott előfordulásának valószínűsége a hajnali órákban megnő. A terápia hatékonyabb, ha a gyógyszer adagolását igazítani tudjuk a tünetek megjelenéséhez. Számos hatóanyag hosszú távú alkalmazásánál problémát jelenthet a tolerancia kialakulása (pl. glicerin-trinitrát), ami késleltethető, illetve elkerülhető, ha a beteg folyamatos adagolás helyett, pulzusokban kapja azt. Egy pH-oszcillátor úgy képes szabályozni a hatóanyag szervezetbe jutását, hogy az általa kiváltott pH-változás periodikus változást idéz elő a molekula membránon diffúzibilis, és az áthatolásra képtelen formája között (megfelelő pKa érték

esetén). Membránként lipofil tulajdonságú polimerek szolgálhatnak, amelyen a molekula diffúzióval juthat át, amennyiben töltésmentes formában van.

Misra és munkatársai a kísérleteikhez a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{CaCO}_3$  félig-zárt rendszerben működő pH-oszcillátort, membránként a lipofil etilén-vinil-acetát kopolimert (EVA), modellmolekulaként a nátrium-benzoátot használták [49]. A benzoésav pKa értéke 4,2, tehát ennél alacsonyabb pH-n töltésmentes állapotban van és így képes diffundálni a membránon. Magasabb pH-n a töltéssel rendelkező benzoátion képtelen áthaladni a membránon. pH-oszcilláció közben a hatóanyag-fluxus a 0,05 mm vastag EVA membránon keresztül harmincszor nagyobb pH = 4,5-nél, mint pH = 6,5-nél, ami mutatja a módszer gyakorlati megvalósításának elvi lehetőségét. A 13(a) ábrán a kísérleti berendezés, a 13(b) ábrán a rendszer pH-ja, illetve benzoátion koncentrációjának változása látható az idő függvényében.

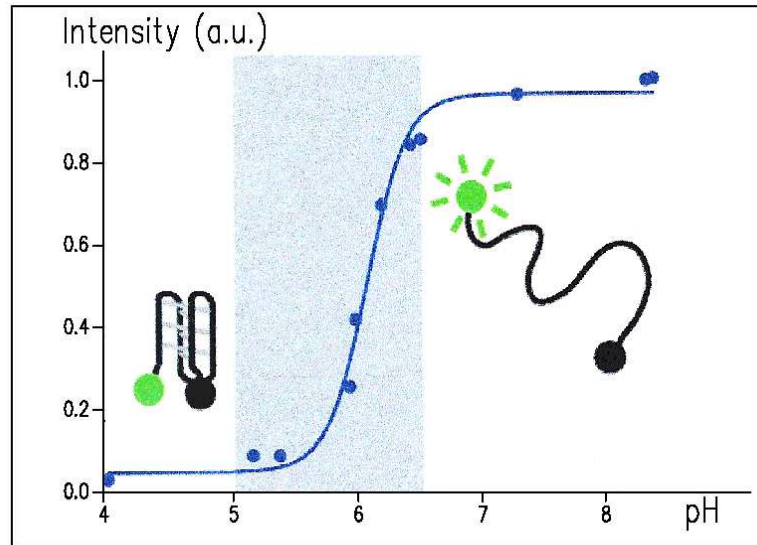


13. ábra: (a) kísérleti berendezés; (b) a rendszer pH- (szaggatott vonal), illetve benzoátion koncentrációváltozása (folytonos vonal) az idő függvényében (forrás: [49])

A módszer gyakorlati felhasználása számos probléma megoldását igényli és terápiás alkalmazását több tényező korlátozza. Az egyik probléma, hogy az ütemszabályozó pH-oszcillátor csak nyitott (CSTR), esetleg félig-zárt rendszerben működik, emiatt bonyolult berendezést igényel. (Doktori munkám egyik célkitűzése zárt rendszerű pH-oszcillátor előállítása volt.) További gondot jelent a gyógyszermolekula és a vezérlő pH-oszcillátor egymásra kifejtett hatása. A hatóanyag pufferhatása révén megszüntetheti a pH-oszcillációkat, az oszcillátor oxidálószer oxidálhatja a célmolekulát, a membránon keresztüli diffúzió sebessége túl lassú, stb.

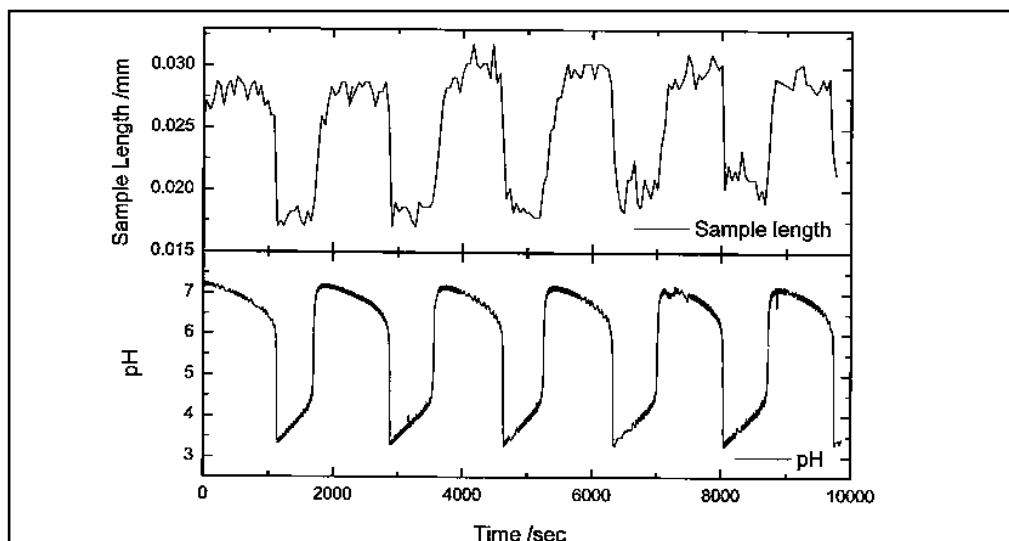
Jelenleg számos laboratóriumban folynak kísérletek Giannos és munkatársai ötletének alkalmazására, de egyelőre nincs forgalomban olyan terápiás rendszer, amely a hatóanyag-leadás szabályozójaként oszcilláló kémiai reakciót használna.

*DNS „nanorobot”*: Liedl és Simmel munkájuk során pH-oszcillátorral indukáltak a DNS-molekula konformációjában periodikus átalakulást [50]. A citozinban gazdag, proton-érzékeny DNS-molekulának két konformációja létezik: az egyenes és a spirálszerűen feltekeredett. A kísérleti kivitelezéshez egy olyan rendszerre volt szükség, amelynek a komponensei nem károsítják a DNS-molekulát és az általa kiváltott pH-változás sebességét a szerkezeti átalakulás követni tudja. Választásuk a  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  áramlásos pH-oszcillátorra esett. A DNS molekula „nanorobotként” viselkedik a rendszerben, a működéséhez szükséges „üzemanyagot” a hidrogénion koncentrációjának periodikus változása szolgáltatja. Alacsony pH-n ( $\sim 5$ ) a molekula spirálszerűen fel van tekeredve, magas pH-n ( $\sim 7$ ) a lánc kitekeredik (*lásd 14. ábra*). A konformáció-változás fluoreszcencia detektorral követhető, mivel a spirális és a kitekeredett forma közti átalakulás fluoreszcencia növekedéssel jár, így az intenzitásjel alapján meghatározható, hogy a DNS-lánc melyik konformációja van jelen túlnyomó mértékben.



14. ábra: DNS-konformációjának változása a pH függvényében (forrás: [50])

*Molekuláris motor:* Következő példaként a Crook és munkatársai által tervezett molekuláris motort említem, amely az oszcilláló reakciók kémiai energiáját mechanikai munkává képes alakítani [51]. A kutatók egy hidrogélt helyeztek a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$  pH-oszcillátorba, amelynek térfogata, miközben a pH a minimális értékről a maximálisra vált, több mint 100 %-ot változik. A használt hidrogél (polimetakrilsav) alacsony pH-n protonálódik és a kialakuló hidrogénkötések hatására a gél összeesik (lásd 15. ábra). Magas pH-n deprotonálódik és a fellépő elektrosztatikus taszító hatások miatt megduzzad. A hidrogél periodikus tágulása és összehúzódása egy munkavégzésre alkalmas mechanikus szerkezetet működtet.



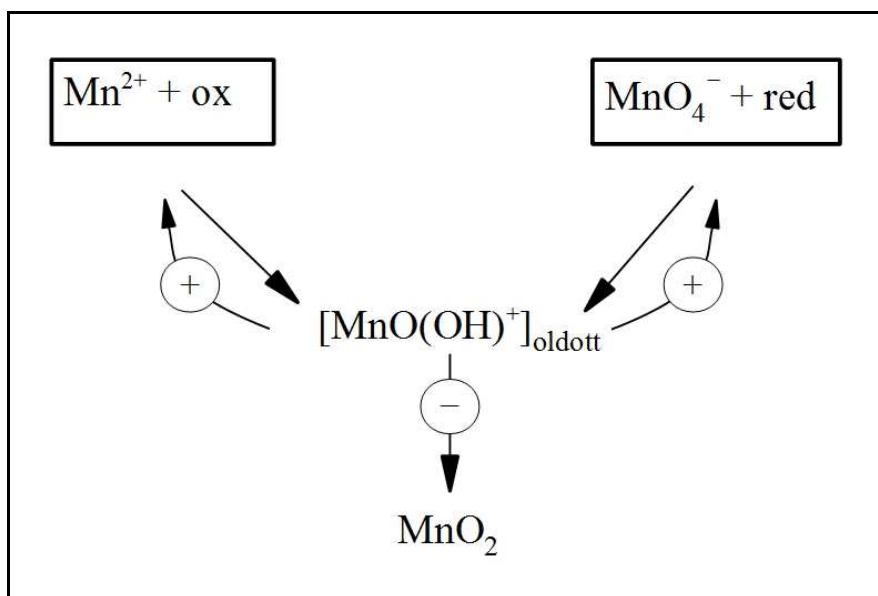
15. ábra: A gélméret és a pH változása az idő függvényében (forrás: [51])

A 3.2.5. fejezetben leírtak alapján kijelenthető, hogy az oszcilláló kémiai rendszerek közül a pH-oszcillátorok a gyakorlati felhasználás terén ígéretesek. Alkalmazásukhoz az itt közölt eredmények kiindulási pontként szolgálhatnak, amelyek további vizsgálatokra érdemesek.



### 3.3. Mangán-kémián alapuló oszcillátorok

A különböző oxidációs állapotban lévő mangán-vegyületek gyakori résztvevői az oszcillációs folyamatoknak. A mangán-kémián alapuló rendszerekben az oszcilláció kialakulásához kulcsfontosságú az autokatalitikus részecske, az oldható Mn(IV)ion képződése. Az oszcillációs ciklusban a Mn(IV)ion keletkezhet akár a Mn(II)ion oxidációjával, akár a Mn(VII)ion redukációjával. Mindkét reakcióút autokatalitikus, ez képezi az oszcillációs ciklusban a pozitív visszacsatolást. A negatív visszacsatolásért az oldott Mn(IV)ion  $\text{MnO}_2$  formában történő lassú, szabályozott sebességű csapadékkiválása a felelős (lásd 16. ábra). A stabilizálószerként hozzáadott,  $\text{XO}_4^{n-}$  általános képlettel jellemezhető vegyületek adszorbeálódnak a kolloid Mn(IV)ion felületén, így késleltetik a csapadék képződését.



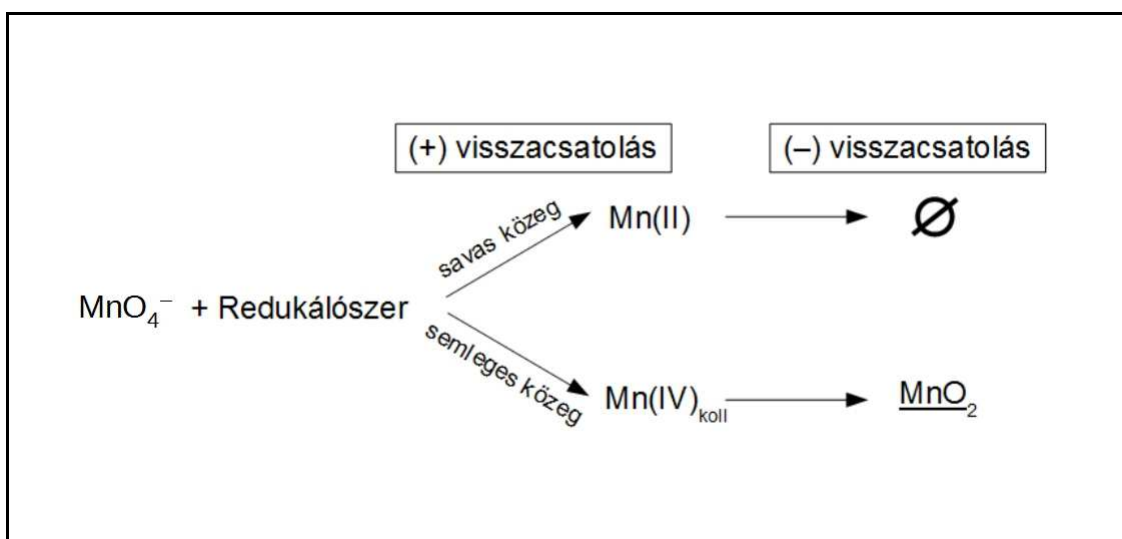
16. ábra: A mangán-oszcillátorok működésének sematikus vázlata

A mangán-oszcillátorok összetételük alapján két alcsoportba sorolhatóak:  $\text{MnO}_4^-$  – redukálószer – stabilizátor, valamint  $\text{Mn}^{2+}$  – oxidálószer – stabilizátor rendszerek.

A  $\text{MnO}_4^-$  – redukálószer – stabilizátor oszcillátorban redukálószerként szerepelhet a  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  és a  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . A  $\text{Mn}^{2+}$  – oxidálószer – stabilizátor rendszerben oxidálószerként használható a  $\text{MnO}_4^-$ , a

$\text{IO}_4^-$ , a  $\text{Br}_2$  és a  $\text{Cl}_2$ . Stabilizálószerként mindkét csoportban a  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{IO}_4^-$  vagy  $\text{VO}_4^{3-}$  alkalmazható. Az eddig ismert kb. 30 variáns ezek kombinációjaként épül fel. A mangán-oszcillátorok minimális változata a  $\text{MnO}_4^- - \text{Mn}^{2+}$  – stabilizátor, valamennyi rendszer működésének az alapja [52].

Az oszcillátorok közös tulajdonsága, hogy kizárólag áramlásos rendszerben (CSTR-ban) és  $\text{pH}=6-8$  tartományban működnek (kivételem a  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{KMnO}_4 - \text{PO}_4^{3-}$  rendszer, ami  $5-16 \times 10^{-4} \text{M}$  koncentrációjú  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -as közegben oszcillál). A  $\text{pH}$  megfelelő értékre való beállítása fontos, mivel a mangán több lehetséges oxidációs állapota miatt a permanganátos oxidáció végterméke a közegtől függ. Közel semleges  $\text{pH}$ -n, az autokatalitikus reakció terméke a  $\text{Mn(IV)}$ ion, a negatív visszacsatolás a csapadékkiválás által biztosított. Savas közegben szintén autokatalitikus reakcióban  $\text{Mn(II)}$ ionok keletkeznek, így a pozitív visszacsatolás feltétele teljesül. Mindezedig azonban nem sikerült olyan kémiai reakciót, vagy fizikai folyamatot találni, ami a  $\text{Mn(II)}$ ionok koncentrációját késleltetve csökkentené a rendszerben, biztosítva ezáltal a negatív visszacsatolás lépését (lásd 17. ábra).



17. ábra: Pozitív és negatív visszacsatolás a közeg  $\text{pH}$ -jának függvényében a  $\text{MnO}_4^-$  – redukálószer rendszerekben

A mangán-oszcillátorok családjába a közelmúltig, a tiokarbamid kivételével, kizárólag szervesetlen szubsztrátokat tartalmazó rendszerek tartoztak, annak ellenére, hogy számos olyan szerves anyagot ismerünk (pl. több aminosav), amelyek a permanganáttal autokatalitikus mechanizmus szerint reagálnak. Az irodalomban hét aminosav  $\text{KMnO}_4$ -os oxidációjában írtak le autokatalízist. Semleges közegben ( $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  puffer jelenlétében) mérték a reakciósebességeket és az alábbi csökkenő sorrendet tapasztalták: glicin > threonin > valin > alanin > glutaminsav > leucin > izoleucin [53]. Több kutatócsoport vizsgálta a legegyszerűbb aminosav, a glicin és a permanganát közötti zajló reakció mechanizmusát és kinetikáját semleges [54, 55] és savas [56, 57] közegben.

## II. Célkitűzések

A nemlineáris kémiai dinamika időben periodikus (oszilláló) kémiai reakciók és térben periodikus kémiai struktúrák (mintázatok) tervezésével és laboratóriumi megvalósításával, valamint a periodikus kémiai rendszerek dinamikai viselkedésének és kémiai hátterének (mechanizmusának) vizsgálatával foglalkozó tudományterület.

Az ELTE TTK Kémiai Intézet, Analitikai Kémiai Tanszékén működő „Nemlineáris Kémiai Dinamika Laboratórium” tagjai a tudományág kibontakozásának kezdetétől (~70-es évek) intenzíven és eredményesen vesznek részt a periodikus kémiai jelenségek kutatásában. A csoport munkájában 2008-tól tudományos diákkörösként, 2011-től doktoranduszként veszek részt. Doktori munkám fő célja *új oszcilláló kémiai rendszerek előállítása és vizsgálata*: (1) új módszer kidolgozásával, (2) ismert módszer alkalmazásával, és (3) új összetételű rendszer létrehozásával.

Célkitűzéseim a következők voltak:

- (1) *Zárt rendszerű pH-oszcillátorok előállítása.* A 25 ma ismert pH-oszcillátor mindegyike áramlásos rendszerben működik. Közülük néhány félig-zárt reaktorban is oszcillál, de a térfogat állandó növekedése és a reaktánsok fogyása, ill. hígulása miatt az oszcillációk erősen csillapítottak. A pH-oszcillátorok alkalmazásában történt előrelépések [elképzelések „molekuláris motor”, „periodikus gyógyszeradagoló” készítéséről és próbálkozások pH-oszcillátoroknak biomolekulákkal, pl. DNS-sel vagy nanorendszerekkel történő kapcsolására (lásd I. 3.2.5. fejezet)] szükségessé tette alig csillapodó, nagy amplitúdójú, jól reprodukálható, zárt rendszerben működő pH-oszcillátor kifejlesztését.
- (2) *Fémionok és aminosavak közötti komplexképződési egyensúly kapcsolása pH-oszcillátorhoz.* A nem-vegyértékváltó ionok koncentrációjának időbeni oszcillációja a I. 3.2.5. fejezetben leírt módszerrel, egy redox-alapú oszcillátor és komplex- vagy csapadékképződési egyensúly összekapcsolásával lehetséges. Ekkor az oszcillátor az egyensúlyt periodikus változásra kényszeríti, ami a résztvevő komponensek koncentrációjának az

oszcillátor frekvenciájával történő oszcillációját eredményezi. Kutatómunkám egyik célja volt a kapcsolt rendszerek számának bővítése. Ezzel olyan specieszek koncentráció-oszcillációja valósítható meg, amelyek, kémiai tulajdonságuk alapján, nem képesek az ismert oszcillációs mechanizmusokban részt venni. Az eddig használt szerves kémiai egyensúlyok helyett bonyolultabb fémion – aminosav komplexképződést alkalmazva olyan új összetételű rendszerek előállítását terveztem, amelyekben a különböző számú ligandumot tartalmazó aminosav-komplexek és a központi fémionok koncentrációja oszcillál.

- (3) *Új összetételű, aminosavat tartalmazó mangán-oszcillátor előállítása, mechanizmusának tanulmányozása.* A permanganátionok redukcióján alapuló mangán-oszcillátorokban redukálószerként szerves szubsztrátokat használtak (lásd I. 3.3. fejezet). Az aminosavak permanganátionos oxidációjának kinetikáját több kutatócsoport vizsgálta és hét aminosav esetén, semleges pH-n autokatalitikus reakcióútról számoltak be. Célul tűztem ki a mangán-oszcillátorok új csoportjának létrehozását, amelyben a szerves szubsztrát helyett aminosavak szerepelnek.

Doktori értekezésemben a három résztémában végzett kutatómunkám eredményeit foglalom össze.

### III. Módszerek

#### 1. Felhasznált vegyszerek, törzsoldatok

A kísérletekhez használt oldatokat a kereskedelmi forgalomban beszerezhető analitikai tisztaságú vegyszerekből desztillált vízzel való oldással készítettük. Utólagos tisztítási módszert nem alkalmaztunk. A Célkitűzések fejezet (1) pontjában megjelölt feladat megvalósításához a következő vegyszereket használtuk: NaBrO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich); KIO<sub>3</sub> (Reanal); K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O (Reanal); MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Reanal); vízmentes Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Sigma); Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> oldat (Sigma-Aldrich ~ 27% SiO<sub>2</sub>, 14% NaOH); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c=1,0M; f=1,00 Sigma-Aldrich). A Célkitűzések fejezet (2) pontjához kapcsolódó kísérletekben az oszcillátor komponensein kívül különböző aminosavakat, elsősorban l-hisztidint (Sigma-Aldrich); továbbá nikkelt- és kobaltsókat [NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Reanal); CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich)] alkalmaztunk. A (3) altéma kidolgozásához szükséges anyagok a következők: KMnO<sub>4</sub> (Reanal); aminosavak, elsősorban glicin (Sigma-Aldrich); threonin (Sigma-Adrich); fenilalanin (Sigma-Aldrich) és Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich).

A reagensekből az (1) altémához az alábbi törzsoldatokat készítettük: 0,6M NaBrO<sub>3</sub>; 0,3M KIO<sub>3</sub>; 0,08M K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; 0,01M MnSO<sub>4</sub>; 2M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> hígított vízüvegben oldva; 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A (2) altémához 0,6M NaBrO<sub>3</sub>; 0,7M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; 1:1, 1:2, és 1:4 molarányú NiSO<sub>4</sub> és l-hisztidin oldatok, 1:2 molarányú CoCl<sub>2</sub> és l-hisztidin oldat. A (3) altémához: 0,02M KMnO<sub>4</sub>; 0,2M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (kémhatása pH=7-re előzetesen beállítva), glicin, threonin és fenilalanin oldatok. A Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-ot tartalmazó oldatokat minden nap frissen készítettük és fél óra állást követően használtuk fel. A SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>- és a Mn<sup>2+</sup>-tartalmat előzetesen meghatároztuk jód- illetve EDTA-mérőoldattal való titrálással. A K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] oldatot egy napig állni hagytuk és sötét üvegben tároltuk.

## 2. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> tartalmú gél készítése

A Célkitűzések (1) pontjában szereplő feladat megvalósításához Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-ot tartalmazó gél reakcióedényben történő előállítására volt szükségünk. 30 g nátrium-szilikát oldatot 100,0 cm<sup>3</sup>-re hígítottuk kétszer desztillált vízzel, majd a „hígított vízüveget” használtuk fel a 2,0M-os Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oldat elkészítéséhez, amely gél-alapként szolgált. Ebből 2,65 cm<sup>3</sup>-t kimértünk a reaktorként használt főzőpohárba és 1 cm<sup>3</sup> 1,0M kénsavat adtunk hozzá. A kénsav hatására a gélesedés rövid idő alatt (egy-két perc) tökéletesen végbemegy. A kész géleket legtöbbször azonnal használtuk, de kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy az edényt parafilmmel lefedve a gél 4-5 napig felhasználható. Különböző rétegvastagságú és felületű gélrétegeket készítettünk. Leggyakrabban a kétszeres (5,30 cm<sup>3</sup> gél-alap + 2 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, későbbiekben „A” gél-réteg) és háromszoros (7,95 cm<sup>3</sup> gél-alap + 3 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, későbbiekben „B” gél-réteg) mennyiségeket tartalmazó 5 és 7 mm vastag, 12 cm<sup>2</sup> és 19 cm<sup>2</sup> felületű, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-ra nézve 1.45M koncentrációjú gélekkel dolgoztunk (lásd 18. ábra). A géleket használat előtt 25 cm<sup>3</sup> desztillált vízzel leöblítettük.



18. ábra: Főzőpohárban elkészített szulfitiont tartalmazó gél

A szilikagélen kívül más gélalapanyagokat is kipróbáltunk. Az agaróz, vagy az agar-agar gél előállítása során melegítést igényel, ami az általunk használt oszcillátorok fő komponensének, a szulfitionnak részleges oxidációját okozhatja. A polivinil-alkohol gél készítésekor alkalmazott sav hatására a Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-ból illékony SO<sub>2</sub> keletkezik. Ezek a

gél az elkészítési módjuk miatt kísérleteinkhez nem alkalmazhatóak. A szilikagél használatának előnye, hogy szobahőmérsékleten előállítható, a hígított gél-alap jól oldja a  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ot (2,2M-os oldat készíthető) és megfelelő tárolás mellett több napig változatlanul felhasználható.

### 3. Kísérleti berendezések és mérési módszerek

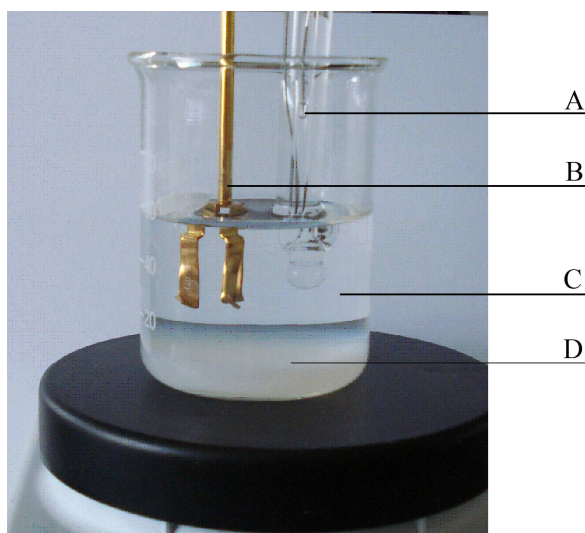
Méréseinkhez az I. 2.5. fejezetben ismertetett reaktorok minden változatát használtuk.

*Nyitott rendszerben* működő oszcillátorok vizsgálatánál  $V=110 \text{ cm}^3$  és  $V=25 \text{ cm}^3$  térfogatú áramlásos kevert tankreaktorokkal dolgoztunk (CSTR), amelyeket  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  és  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékletre termosztáltuk (Haake DC1). A reaktorba a reagenseket 4 szilikon csövön folyamatosan vezettük be, perisztaltikus pumpát használva (Gilson Minipuls). A komponensek kiindulási koncentrációja a reaktorban a bevezetett oldatok koncentrációjának negyede. Az állandó térfogat biztosítása érdekében, egy másik perisztaltikus pumpával folyamatosan elvezettük a termékeket és a reagenseket tartalmazó oldat feleslegét. A be-, illetve kivezető csövek, valamint az elektródok a reaktort lezáró teflon dugón fűrt lyukakon keresztül érintkeztek a reakcióeleggyel. Az oldat homogenitását mágneses keverővel biztosítottuk (Heidolph MR 3000). A rendszer  $\text{H}^+$  koncentrációjának időbeni változását előzetesen kalibrált kombinált üvegelektóddal (Radelkis OP-0823P) követtük. Az elegy redoxpotenciálját Pt elektróddal mértük (referencia elektród:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Az elektródokat pH-mérőhöz (Hanna pH-209) csatlakoztattuk. Az oszcillációs jeleket két-csatornás analóg rekorder (Kipp & Zonen BD 41) közbeiktatásával egy számítógép mérőrendszerhez való kapcsolásával regisztráltuk és tároltuk. A számítógépes adatregisztrációt több-csatornás National Instruments 6010PCI digitális/analóg jelfeldolgozó PC-kártya és az ezekhez tartozó szoftver biztosította.

A *félig-zárt* rendszerben végzett kísérletek során a reaktorba előzetesen betöltöttük a feleslegben lévő komponenseket tartalmazó elegyet. Az oszcillációs ciklusban elfogyó reagenst vékony csövön keresztül, lassú áramlási sebességgel (20-25  $\mu\text{l}/\text{perc}$ ) perisztaltikus pumpa segítségével juttattuk be a reakcióedénybe.



Az előbb ismertetettnél sokkal egyszerűbb felépítésű a *zárt* kísérleti berendezés. Itt az oszcillátor komponenseinek a reaktorba juttatása után további anyagbevitel kívülről nem történik. A zárt rendszerű pH-oszcillátorok előállítását célzó kísérletek kivitelezésekor a főzőpohárba elkészített nátrium-szulfidot tartalmazó szilikagél rétegeket (lásd előző fejezet) használtuk szulfition-forrásként. A többi komponens keverékét [nátrium-bromát – mangán(II)-szulfát; kálium-jodát – kálium-hexaciano-ferrát(II); nátrium-bromát – kálium-hexaciano-ferrát(II)] előzetesen a kívánt hőmérsékletre termosztáltuk, majd a géltre öntöttük. Azért, hogy a gélek esetleges sérülését elkerüljük alacsony keverési sebességet (100 – 250 rpm) alkalmaztunk, illetve mágneses teflon keverő helyett az oldatot felülről kevertettük (IKA RW 20 Digital). A kísérleti összeállítás képe a *19. ábrán* látható.



*19. ábra:* Szilikagélt tartalmazó kísérleti reakcióedény képe (A: üvegelektrod; B: keverő; C: oldat; D: szilikagél)

A kísérletek során különböző koncentrációjú reagens-keverékeket és különböző vastagságú géleket használtunk. A reakcióelegy térfogatát 40-60 cm<sup>3</sup> között változtattuk.

A Célkitűzések (2) és (3) pontjában szereplő feladatok megvalósítása érdekében spektrofotometriás méréseket is végeztünk.

A *fémionok és aminosavak* közötti komplexképződés [Célkitűzések (2)] pH-függését először spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk. A specieszeloszlási számításokban szereplő és a későbbiekben a CSTR-ban használt koncentráció arányoknál (1:1, 1:2 és 1:4), pH=3 és 8 közötti tartományban felvettük az elegyek abszorpciós spektrumát. A méréseket diódasoros UV-VIS spektrofotométerrel végeztük (Milton Roy Spectronic 3000,  $\lambda=300-800$  nm,  $l=1$  cm-es kvarc kivetta). A spektrumokat  $T=25$  °C-on és  $T=45$  °C-on is mértük, hogy információt nyerjünk a hőmérséklet komplexképződést befolyásoló hatásáról.

Az *aminosavak és a  $KMnO_4$*  között lejátszódó reakciót [Célkitűzések (3)] spektrofotometriás módszerrel követtük az előbb bemutatott kísérleti konfiguráció használatával. A reakcióelegyek abszorpciós spektrumait mértük az idő függvényében  $\lambda=300-700$  nm hullámhossztartományban. A spektrumok alapján két jellemző hullámhosszt választottunk ki a kinetikai mérések kivitelezéséhez. A  $KMnO_4$  fényelnyelését az abszorpciós maximumán,  $\lambda=545$  nm-en mértük. A Mn(IV)ion  $\lambda=450$  nm alatti széles hullámhossztartományban nyeli el a fényt, követésére a  $\lambda=418$  nm hullámhosszt választottuk, mivel ott a permanganátióknak abszorpciós minimuma van.

A *fémionok és aminosavak* közötti komplexképződési egyensúly [Célkitűzések (2)] pH-oszcillátorhoz kapcsolásakor *nyitott* rendszerű spektrofotometriás vizsgálatokat végeztünk. A korábban leírt CSTR berendezést ( $T=45$  °C;  $V=25$  cm<sup>3</sup>) az UV-VIS spektrofotométer cellatartó részébe helyeztük (Agilent 8452). Az optikai úthossz az edény belső átmérőjével volt egyenlő ( $l=3,21$  cm). A spektrofotométerbe egy mágneses keverőt (IKA Labdisc) helyeztünk, amivel biztosítottuk a reakcióelegy homogenitását. A reaktorba 4 csövön keresztül folyamatosan vezettük be a  $NaBrO_3$ ,  $Na_2SO_3$ , a  $H_2SO_4$  oldatát, valamint a Ni(II)/Co(II)ionok és hisztidin különböző arányú (1:1, 1:2 és 1:4) keverékét.

Az *aminosavak  $KMnO_4$ -os oxidációjának* [Célkitűzések (3)] időbeli követését az előbb bemutatott nyitott rendszerű kísérleti berendezéssel végeztük. A korábban meghatározott két hullámhosszon,  $\lambda=545$  nm-en és  $\lambda=418$  nm-en mértük a reakcióelegy abszorbanciáját az idő függvényében. Perisztaltikus pumpa segítségével az első csövön

a  $\text{KMnO}_4$ , a másodikon az aminosav, a harmadikon és a negyediken  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oldatot áramoltattuk be.

Az áramlásos rendszerű oszcillátorok spektrofotometriás mérésére alkalmas kísérleti berendezést mutatja a 20. ábra.



20. ábra: Nyitott rendszerű oszcillátorok spektrofotometriás követésére alkalmas kísérleti berendezés

## IV. Eredmények

### 1. pH-oszcillátorok előállítása zárt fizikai-kémiai rendszerben

#### 1.1. Módszer kidolgozása

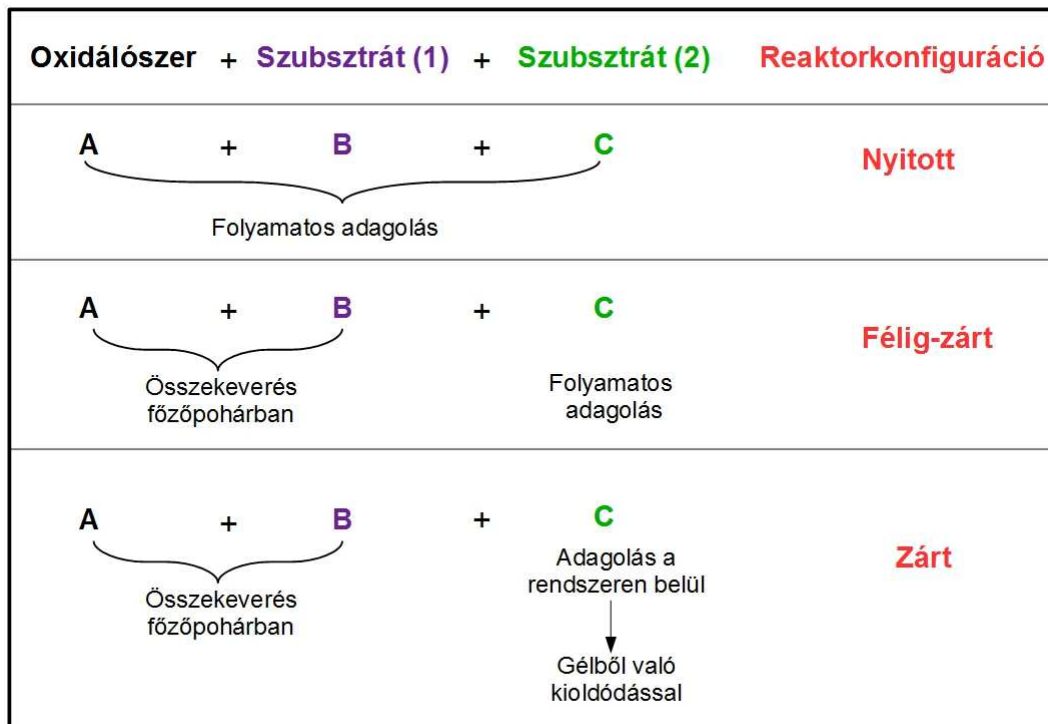
A pH-oszcillátorok áramlásos rendszerben működnek (lásd I. 3.2. fejezet). Zárt rendszerben történő előállításukra új módszer kidolgozására volt szükség. Munkánk során azzal a hipotézissel élünk, hogy a *nyitott* rendszerben működő pH-oszcillátorok először *félzig-zárt* rendszerűvé, majd *zárt* rendszerűvé alakíthatók a következő elvek szerint:

A pH-oszcillátorok egy oxidálószerből (*A*) és egy szubsztrátból (redukálószerből) (*B*) (egy-szubsztrátos pH-oszcillátorok lásd I. 3.2.1. fejezet.), vagy két szubsztrátból (*B+C*) (két-szubsztrátos pH-oszcillátorok, lásd I. 3.2.2. fejezet.) állnak, amelyben *A* feleslegben van *B*-hez képest, és *B* feleslegben van *C*-hez képest.

Egy-szubsztrátos pH-oszcillátorok esetén a *B*, két-szubsztrátos reakciókban a *C* reaktáns egy-egy oszcillációs ciklusban teljesen elfogy, így ezzel a rendszer közel kerül a termodinamikai egyensúlyához. Ahhoz, hogy egy nyitott rendszerű pH-oszcillátort *félzig-zárt* és *zárt* változattá alakítsunk át, *B*, illetve *C* pótlását folyamatosan biztosítani kell.

*Félzig-zárt* konfigurációban ezt a komponenst egy perisztaltikus pumpa segítségével folyamatosan juttatjuk be, a többi reaktáns (oxidálószer, másik szubsztrát, további szükséges reagensek pl. katalizátor, sav, bázis) előre összekevert oldatába.

*Zárt* rendszerű változathoz az előbb említett szubsztrát (*B*, vagy *C*) folyamatos pótlását a rendszeren belüli kell megoldanunk. Az általunk javasolt módszer szerint, a reakcióedényben elkészített gélrétegből történő lassú kioldódás biztosítja *B*, vagy *C* folyamatos adagolását. A módszer vázlata a 21. ábrán látható.



21. ábra: Módszer nyitott rendszerű pH-oszcillátor zárt rendszerűvé alakítására

Hipotézisünk helyességének igazolására, az alábbi négy áramlásos reaktorban működő pH-oszcillátort választottuk ki zárt rendszerre való átalakításra:

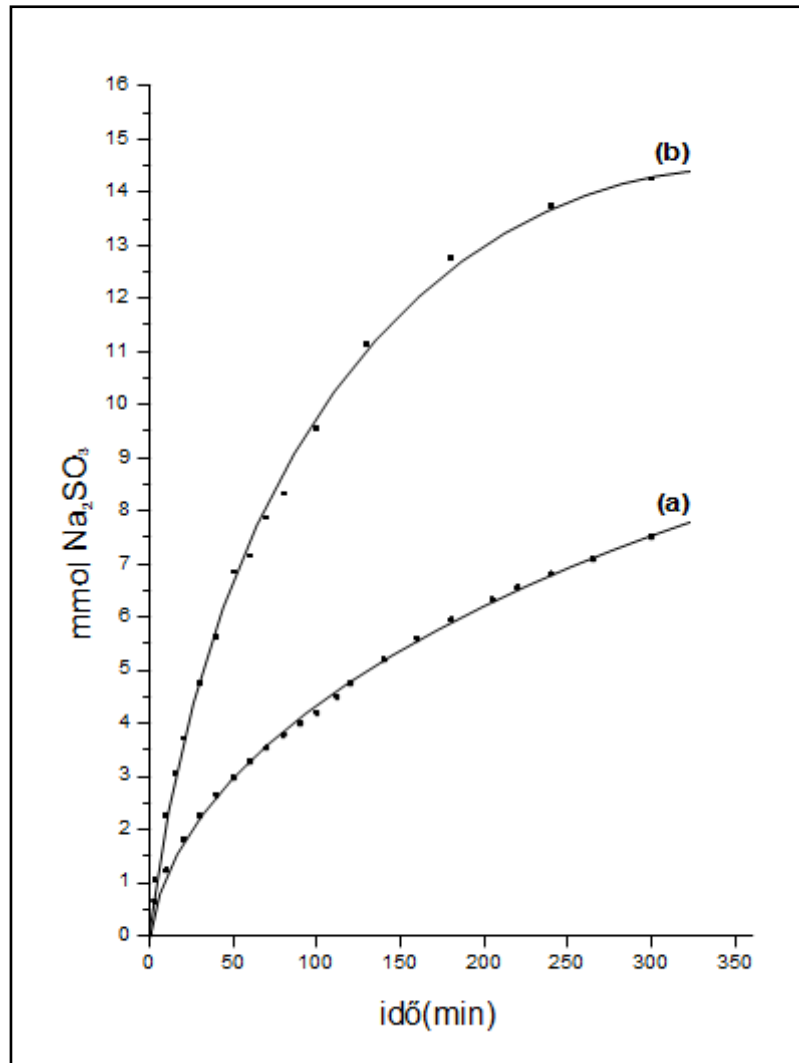
1.  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$
2.  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
3.  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
4.  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$

CSTR-ban mindegyik variáns jól reprodukálható, nagy amplitúdójú pH-oszcillációt mutat és mechanizmusuk jól ismert. Mind a négy rendszerben a szulfition folyamatos pótlását kellett megvalósítanunk.

A zárt rendszerben alkalmazott körülmények között mértük a  $\text{SO}_3^{2-}$  szilikagélből való kioldódásának sebességét. A szulfitiont tartalmazó gél-rétegre, a kísérletekben használt reakcióeleggyel azonos térfogatú desztillált vizet öntöttünk ( $40 \text{ cm}^3$ ), hőmérsékletét előzetesen termosztáltuk. Meghatározott időközönként a kioldódott

szulfitiont tartalmazó desztillált vizet lecseréltük. A szulfittartalmát 0,05M koncentrációjú I<sub>2</sub> mérőoldattal titráltuk. 6 óra alatt 25 mintát elemeztünk.

A mérést 25 °C [(a) görbe] és 45 °C [(b) görbe] is elvégeztük, eredményként a 22. ábrán látható kioldódási görbéket kaptuk.



22. ábra: SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> kioldódása a gélből (a=25 °C, b= 45°C)

Az ábráról leolvasható, hogy a szulfition szilikagélből való kioldódása hosszan tartó és közelítőleg egyenletes. A kioldódó SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mennyisége függ a gél-felület nagyságától, vastagságától, a gélben oldott szulfition koncentrációjától, illetve a hőmérséklettől. A paraméterek változtatásával a kioldódó szulfition mennyiségét szabályozni tudjuk. Az általunk végzett mérések alapján a körülbelüli kioldódási

sebességeket a kioldódási időtartam 1., 2. és 3. órájában a 5. táblázatban foglaltam össze.

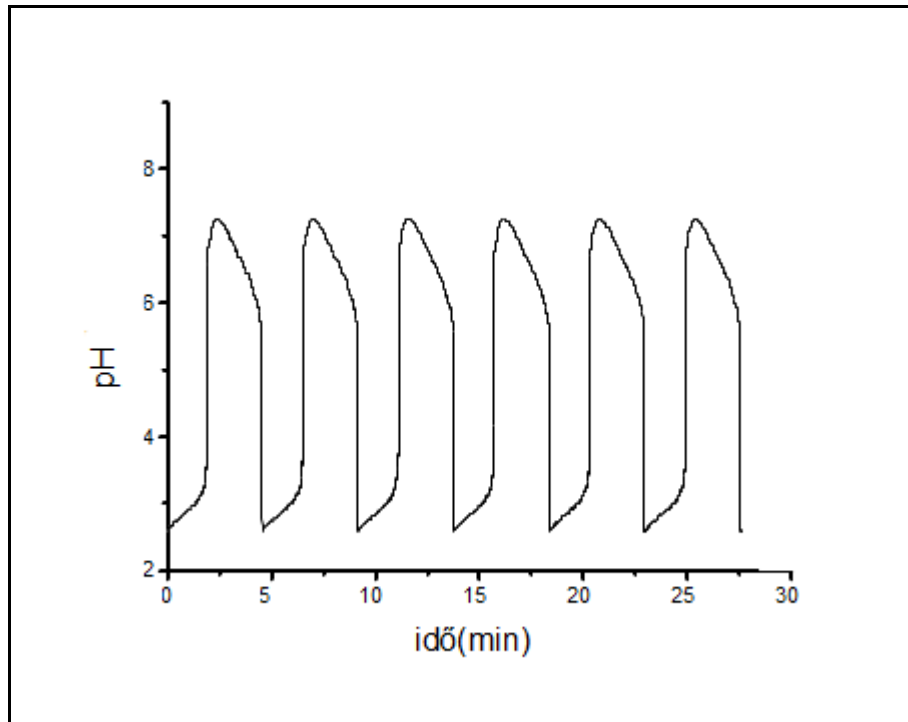
*5. táblázat*

Kioldódási sebesség az idő és a hőmérséklet függvényében

<b>Idő (óra)</b>	<b>Hőmérséklet (°C)</b>	<b>Kioldódási sebesség (<math>\mu\text{mol}/\text{min}</math>)</b>
1	25	60
	45	120
2	25	25
	45	50
3	25	10
	45	20

## 1.2. $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ rendszer (röviden:BSM)

A  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$  oszcillátor áramlásos körülmények között,  $T=45^\circ\text{C}$ -on kb. 4 egységnyi pH-változással járó oszcillációkat mutat (lásd 23. ábra).



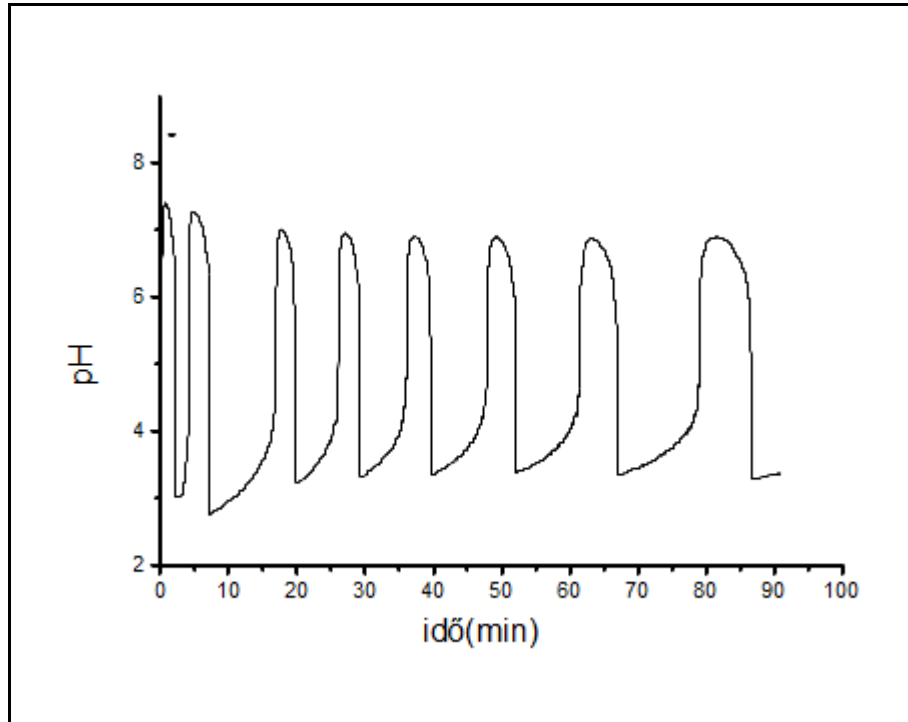
23. ábra: pH vs idő görbe a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$  nyitott rendszerben

$$[\text{BrO}_3^-]_0=0,15\text{M}; [\text{Mn}^{2+}]_0=2,25 \times 10^{-3}\text{M};$$

$$[\text{SO}_3^{2-}]_0=0,188\text{M}; [\text{H}^+]_0=1,38 \times 10^{-2}\text{M}; k_0 = 3,7 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}; T=45^\circ\text{C}$$

A IV. 1.1. fejezetben leírt módszert követve sikeresen alakítottuk át a BSM oszcillátort előbb félig-zárt, majd zárt rendszerűvé. *Félig-zárt* konfigurációban a  $\text{BrO}_3^- - \text{Mn}^{2+}$  elegyéhez, lassú áramlási sebességgel savas szulfitiont tartalmazó oldatot pumpáltunk. A 24. ábrán látható, hogy a CSTR rendszerben tapasztalt viselkedéshez hasonló oszcillációkat detektáltunk.

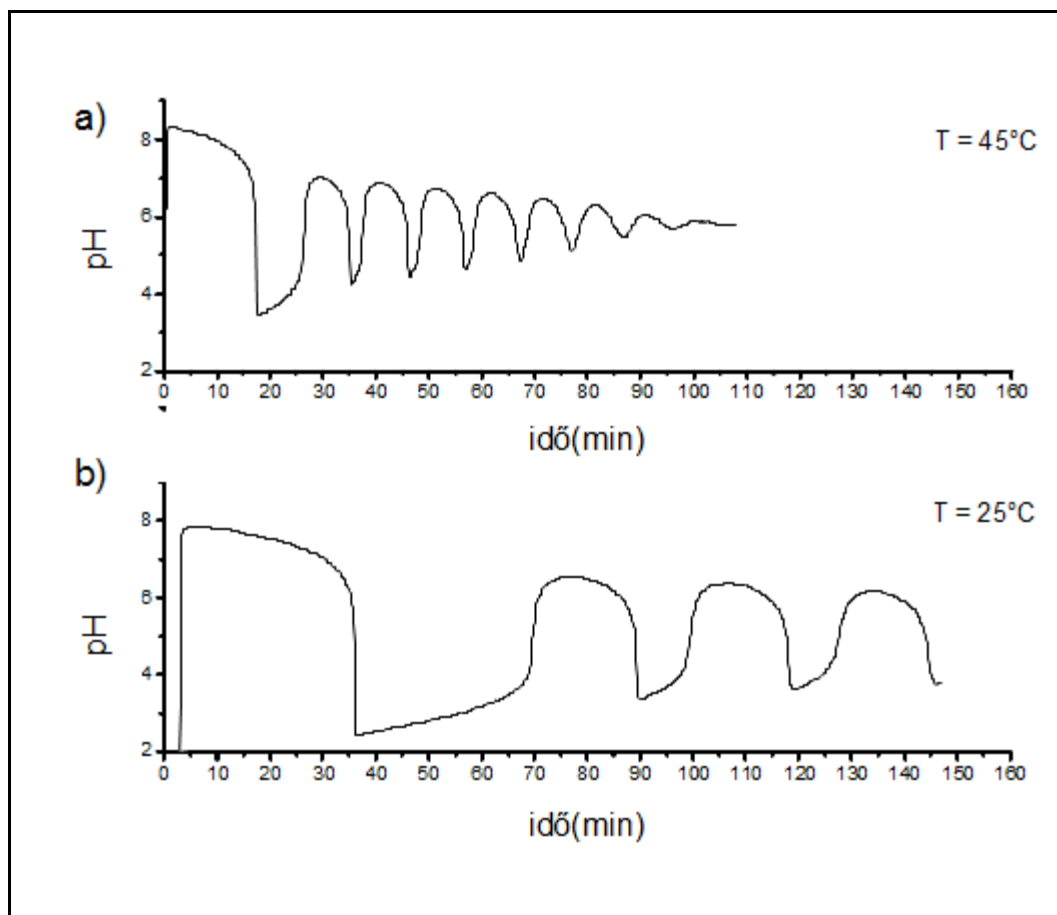




24. ábra: Oszcillációk félig-zárt rendszerben a BSM oszcillátorban:

$[\text{BrO}_3^-]=0,30\text{M}$ ;  $[\text{Mn}^{2+}]=5\times 10^{-3}\text{M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0=0,472\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]_0=2,5\times 10^{-2}\text{M}$ ;  $V=20,0\text{ cm}^3$ ;  
 $v=13\text{ }\mu\text{M}/\text{min}$ ;  $T=45\text{ }^\circ\text{C}$

Az oszcillátor *zárt* variánsá alakítása során a nátrium-szulfidot tartalmazó szilikagél rétegre öntöttük rá a  $\text{BrO}_3^- - \text{Mn}^{2+}$  elegyét. A szulfiton folyamatos kioldódásának eredményeként csillapított pH-oszcillációkat mértünk [lásd 25(a) ábra]. A koncentrációviszonyoktól ( $[\text{BrO}_3^-]=0,1 - 0,3\text{M}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}]=2\times 10^{-3} - 5\times 10^{-3}\text{M}$ ) függően az oszcillációs szám 5 és 10 között változott. Kísérleteinket szobahőmérsékleten ( $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ) is elvégeztük. Alacsonyabb hőmérsékleten az oszcillációk amplitúdója alig változott, a periódusidő azonban szignifikánsan megnőtt [lásd 25(b) ábra].



25. ábra: pH-oszcillációk zárt rendszerben a BSM oszcillátorban:

$$[\text{BrO}_3^-]=0,15\text{M}; [\text{Mn}^{2+}]=2,5 \times 10^{-3}\text{M}; n(\text{SO}_3^{2-})_{\text{gél}}=10,60\text{mmol};$$

$$V=40\text{cm}^3; v_{\text{keverés}}=150\text{ rpm}; T_a=45\text{ }^\circ\text{C}; T_b=25\text{ }^\circ\text{C}$$

Az oszcilláló BSM reakció mechanizmusa nyitott, félig-zárt és zárt rendszerben is a pH-oszcillátorok általános modellje szerint magyarázható (lásd I. 3.2.4. fejezet).

pH 3 és 7 között a  $\text{SO}_3^{2-}$  döntően egyszeresen protonált állapotban ( $\text{HSO}_3^-$ ) van ( $\text{pK}_1=1,91$ ;  $\text{pK}_2=7,18$ ). A  $\text{H}^+$ -termelő folyamat a  $\text{SO}_3^{2-}$  oxidációja bromáttal:

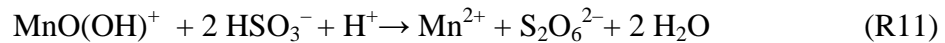


A bruttó reakció autokatalitikus  $\text{H}^+$ -ra nézve, ennek eredményeként az oldat pH-ja csökken. Amikor a  $\text{SO}_3^{2-}$  teljes mennyisége oxidálódik, a rendszer alacsony pH-n (~3) stabilizálódik.

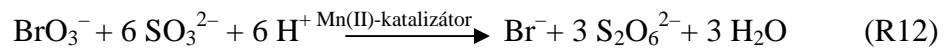
Az oszcillációk kialakulásához szükség van a  $\text{H}^+$ -fogyasztó lépésre. A nagy feleslegben lévő  $\text{BrO}_3^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$  komponenst  $\text{MnO(OH)}^+$  köztiterméké oxidálja:



A keletkező Mn(IV)-vegyület oxidálja a  $\text{HSO}_3^-$ -ot ditionátióvá, ami fogyasztja a hidrogénionokat, vagyis késleltetve biztosítja az oszcillációhoz szükséges negatív visszacsatolást:



A Mn(II)ionok a cikluson belül oxidálódnak és redukálódnak, ezért a bruttó reakcióban a katalizátor szerepét töltik be:

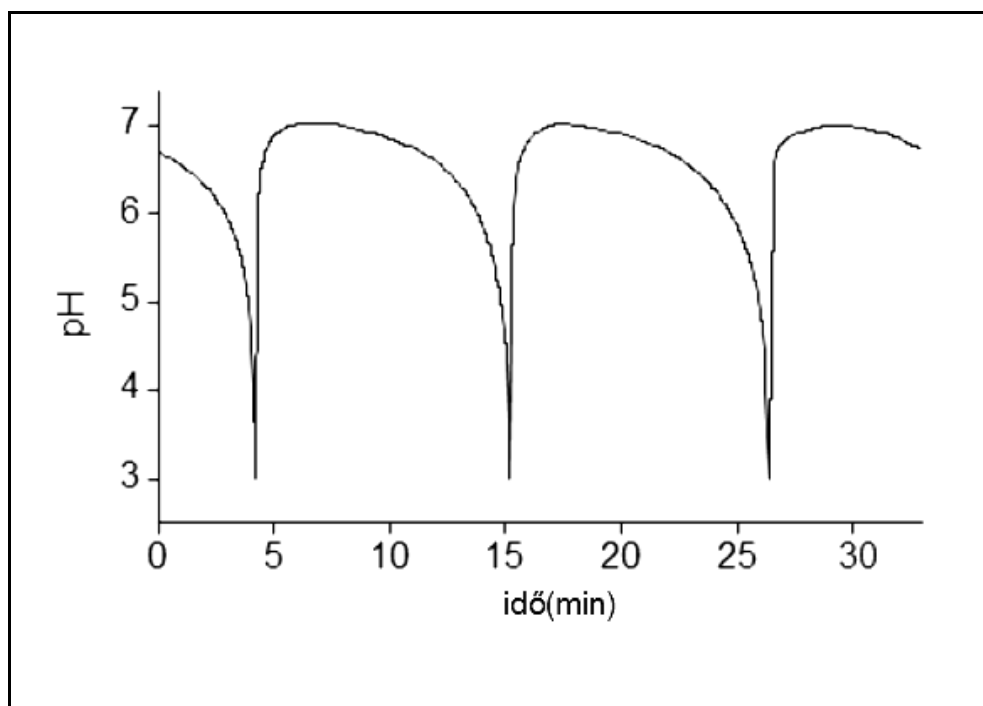


Az egymást követő reakciók eredményeként előbb csökken a pH, majd nő. Egy oszcillációs ciklus alatt a  $\text{SO}_3^{2-}$  szinte teljes mértékben elfogy, a rendszer közel kerül egyensúlyi állapotához. A szulfition pótlása elengedhetetlen egy újabb ciklus indulásához, ami a szilikagélből történő folyamatos kioldódásával megoldható.

### 1.3. $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ rendszer (röviden: ISF)

Az általunk kidolgozott módszert alkalmaztuk a  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  CSTR oszcillátor zárt rendszerűvé alakítására.

Áramlásos reaktorban a 26. ábrán látható oszcillációs jeleket regisztráltuk.

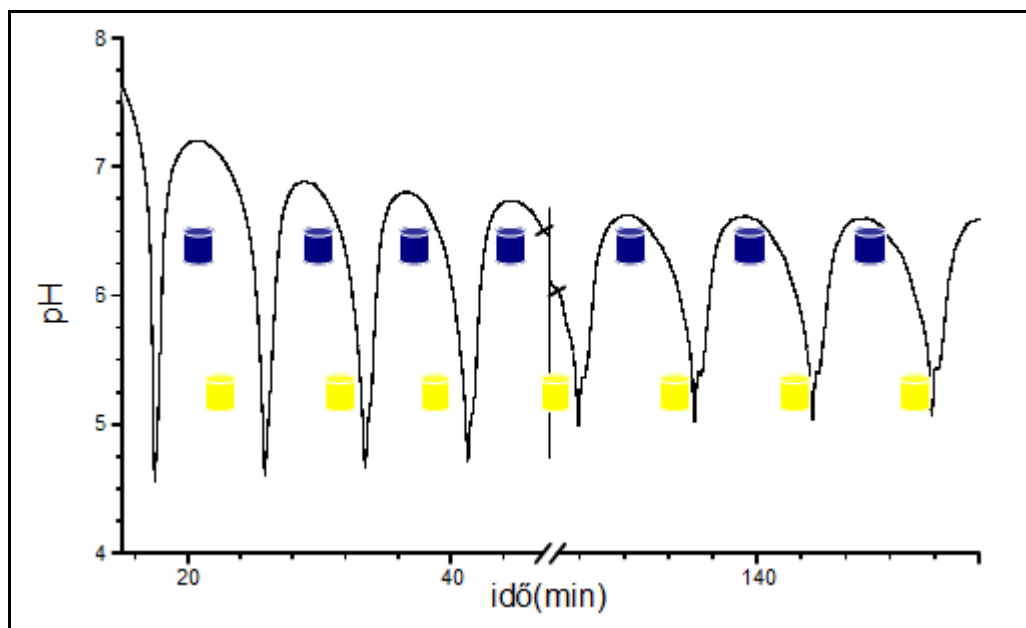


26. ábra: pH vs idő görbe az ISF CSTR rendszerben:

$[\text{IO}_3^-]_0=0,075\text{M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0=0,0893\text{M}$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0=0,0204\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]_0=0,045\text{M}$ ;

$T=40\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $k_0=0,0022\text{ s}^{-1}$

A BSM oszcillátorhoz hasonlóan a  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  félig-zárt és zárt rendszerben is oszcillál. A zárt változat több mint 4 órán keresztül működik (lásd 27. ábra). Az oszcillációs görbék hasonlóak a nyitott rendszerben mért jelekhez. A pH periodikus változása sav-bázis indikátorok hozzáadásával vizuálisan is követhető. Brómtimol-kék [átcsapási tartománya: pH=6,2 (sárga) – 7,6 (kék)] és brómkrezol-ibolya [átcsapási tartománya: pH=5,2 (sárga) – 6,8 (lila)] indikátor keverékét alkalmazva magas pH-n (~6) sötétkék, alacsony pH-n (~3) sárga szín-oszcillációkat kapunk (lásd 27. ábra).

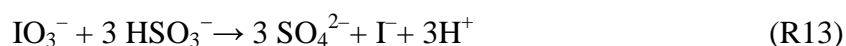


27. ábra: pH-oszcillációk zárt ISF oszcillátorban:

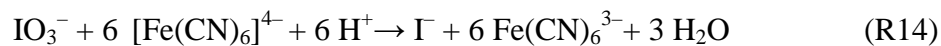
$$[\text{IO}_3^-]=0,15\text{M}; [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]=0,02\text{M}; n(\text{SO}_3^{2-})_{\text{gél}}=10,60\text{mmol};$$

$$V=60\text{cm}^3; v_{\text{keverés}}=200\text{ rpm}; T=45\text{ }^\circ\text{C}$$

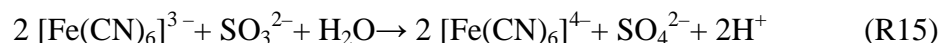
A BSM rendszer mechanizmusához hasonlóan magas pH-n a  $\text{HSO}_3^-$  oxidálódik szulfátionná, amelyet a  $\text{BrO}_3^-$  helyett, a  $\text{IO}_3^-$  végez. A reakció protont termelő, ezért a pH csökken:



Alacsony pH-n a feleslegben lévő  $\text{IO}_3^-$  a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -t oxidálja, a reakció protonfogyasztó, a pH-t növeli:



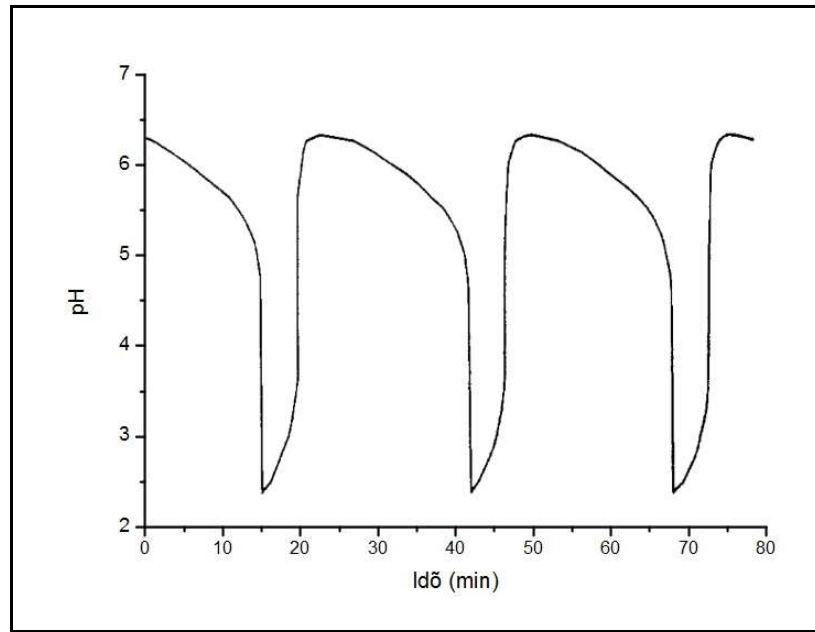
A reakcióban keletkező  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  oxidálja a beáramló szulfitot, így késlelteti annak feldúsulását:



A következő ciklus akkor indul el, mikor a  $\text{SO}_3^{2-}$  koncentrációja elér egy bizonyos határértéket. Zárt rendszerben a gélből történő felszabadulás biztosítja a kívánt  $\text{SO}_3^{2-}$  koncentrációt.

#### 1.4. $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ rendszer (röviden:BSF)

A  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  rendszer CSTR-ban pH=2,3 és 6,3 között kb. 25 perces periódusidővel oszcillál (lásd 28. ábra).

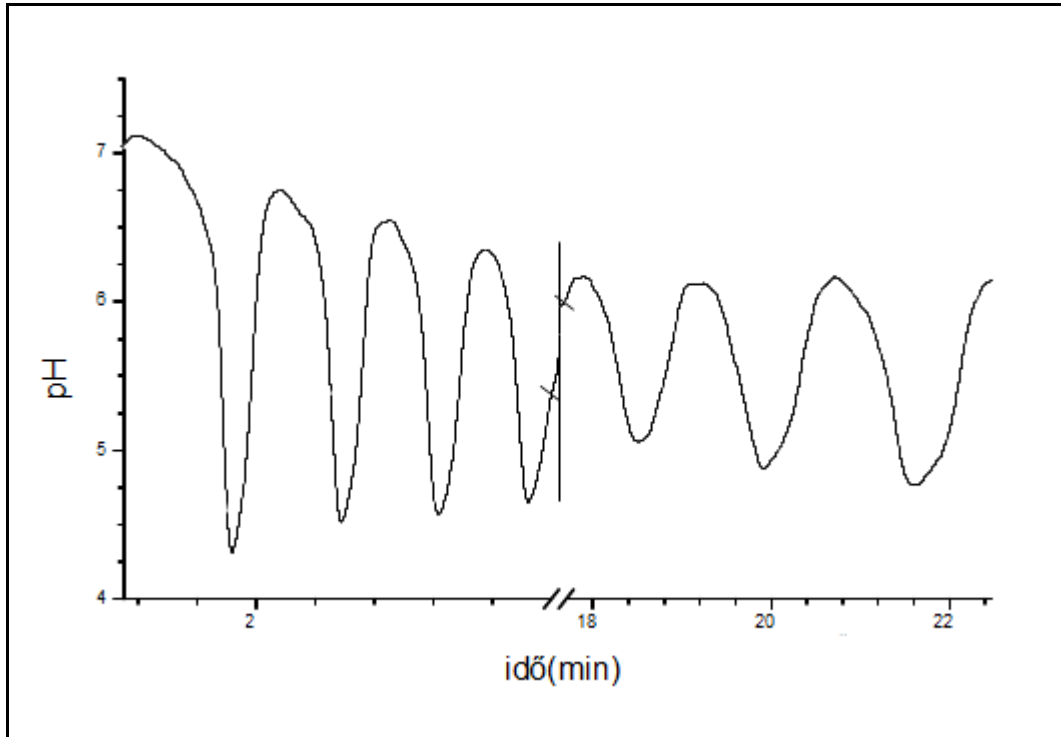


28. ábra: pH vs idő görbe a BSF reakcióban, áramlásos rendszerben:

$[\text{BrO}_3^-]_0=0,065\text{M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0=0,075\text{M}$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0=0,02\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]_0=0,01\text{M}$ ;  $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ ;

$$k_0=1,25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

A módszer segítségével előállított félig-zárt és zárt kísérleti elrendezésű változatok hosszú ideig működnek (több mint 4 óra), nagy amplitúdójú és gyors periódusidejű oszcillációkat eredményeznek (lásd 29. ábra).



29. ábra: pH-oszcillációk a BSF zárt rendszerben:

$[\text{BrO}_3^-]=0,09\text{M}$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]=0,015\text{M}$ ;  $n(\text{SO}_3^{2-})_{\text{gél}}=10,60\text{mmol}$ ;

$V=40,0\text{ cm}^3$ ;  $T=45\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v_{\text{keverés}}=200\text{ rpm}$

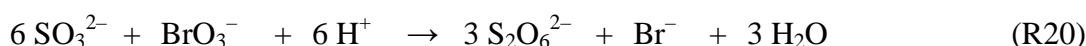
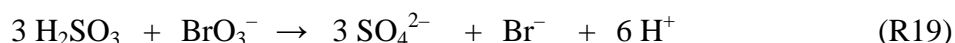
A reakció mechanizmusa a BSM és az ISF rendszerhez hasonló.

A  $\text{BrO}_3^-$  tartalmú rendszerekben (lásd még IV. 1.2. fejezet) az oszcillációk vizuális követése indikátor alkalmazásával nem lehetséges, mivel a bromátion túlságosan erős oxidálószer és elbontja a sav-bázis indikátorok nagy részét.

### 1.5. $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ rendszer (röviden: BS)

A módszer a két-szubsztrátos pH-oszcillátorok mellett, egy-szubsztrátos rendszerek félig-zárt és zárt változattá történő átalakítására is alkalmas. A bromátion oxidációján alapuló legegyszerűbb pH-oszcillátort, a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  egy-szubsztrátos rendszert vizsgáltuk. A kísérletek megkezdése előtt modellszámításokat végeztünk, hogy információt nyerjünk az oszcillátor valószínűsíthető viselkedésére félig zárt és zárt rendszerben.

*Modell:* A  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  áramlásos rendszerben elsőként Szántó és Rábai figyeltek meg nagy amplitúdójú pH-oszcillációt és tettek javaslatot az azt leíró modellre [19]. A BS rendszerben az oszcilláció mechanizmusa szempontjából három fontos folyamat van: a  $\text{SO}_3^{2-}$  protonálódása, a deprotonált forma részleges oxidációja ditionátióvá és a protonált forma teljes oxidációja szulfátióvá. Ezeket az alábbi reakciók írják le:



A fő reakcióút a  $\text{SO}_3^{2-}$  protonálódása, majd teljes oxidációja  $\text{SO}_4^{2-}$ -tá. A  $\text{HSO}_3^-$ -ot a  $\text{BrO}_3^-$  lassú reakcióban oxidálja (R18). Mivel a folyamat protontermelő, az oldatban nő a  $\text{H}_2\text{SO}_3$  molekulák koncentrációja (R17), amelyek pillanatszerűen reagálnak a bromátióval (R19). Ez a reakció szintén hidogénionokat termel, tovább csökkenti a közeg pH-ját. Az első négy reakcióban tehát autokatalitikusan hidogénion termelődik, ami az oszcillációs ciklusban a pozitív visszacsatolást biztosítja. A késleltetett negatív visszacsatolás a  $\text{SO}_3^{2-}$  részleges, ditionátióvá történő oxidációja révén valósul meg (R20). Higginson és Marshall cikkükben leírták, hogy a szulfition bromátióval



oxidációjakor a fő termék szulfátion mellett 1-2 %-ban ditionátionok is keletkeznek [58]. A BS nyitott rendszer különösen érzékeny a beáramló hidrogénion koncentrációra. Egy szűk paramétertartományban (koncentráció, áramlási sebesség, hőmérséklet) másik  $H^+$  fogyasztó reakció hozzáadása nélkül is nagy amplitúdójú pH-oszcillációk alakulnak ki a rendszerben. Az egyszerű, öt lépésből álló mechanizmus, a sebességi egyenletek és sebességi állandók a 6. táblázatban olvashatók.

6. táblázat

A BS rendszer mechanizmusa és sebesség egyenletek

	Reakciók	Sebességi egyenletek
1.	$SO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HSO_3^-$	$r_1 = k_1[SO_3^{2-}][H^+]; r_{-1} = k_{-1}[HSO_3^-]$
2.	$HSO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2SO_3$	$r_2 = k_2[HSO_3^-][H^+]; r_{-2} = k_{-2}[H_2SO_3]$
3.	$3 HSO_3^- + BrO_3^- \rightarrow 3 SO_4^{2-} + Br^- + 3 H^+$	$r_3 = k_3[HSO_3^-][BrO_3^-]$
4.	$3 H_2SO_3 + BrO_3^- \rightarrow 3 SO_4^{2-} + Br^- + 6 H^+$	$r_4 = k_4[H_2SO_3][BrO_3^-]$
5.	$6 H_2SO_3 + BrO_3^- + 6 H^+ \rightarrow$ $3 S_2O_6^{2-} + Br^- + 3 H_2O$	$r_5 = k_5[H_2SO_3][BrO_3^-]$

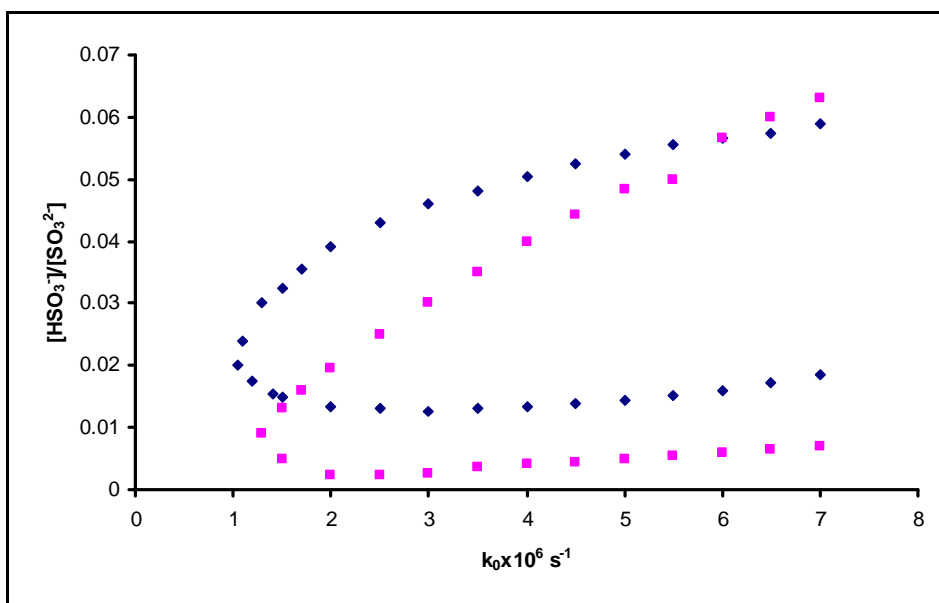
A  $T=45$  °C hőmérsékletéhez tartozó sebességi állandókat, az irodalomban  $T=35$  °C-on megadott értékek alapján becsültük, az átlagos aktiválási energiák alapján (lásd 7. táblázat).

7. táblázat

A BS rendszer sebességi állandóinak értékei

Sebességi állandók	
T=35 °C	T=45 °C
$k_1: 1,0 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ $k_{-1}: 1,0 \times 10^3 s^{-1}$	$k_1: 2,0 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ $k_{-1}: 2,0 \times 10^3 s^{-1}$
$k_2: 6,0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ $k_{-2}: 1,0 \times 10^8 s^{-1}$	$k_2: 12,0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ $k_{-2}: 2,0 \times 10^8 s^{-1}$
$k_3: 0,0653 M^{-1}s^{-1}$	$k_3: 0,13 M^{-1}s^{-1}$
$k_4: 18 M^{-1}s^{-1}$	$k_4: 30 M^{-1}s^{-1}$
$k_5: 0,70 M^{-1}s^{-1}$	$k_5: 2,0 M^{-1}s^{-1}$

*Modellszámítások és kísérletek félig-zárt rendszerben:* A modellszámítások alapján félig-zárt reaktorban nagy amplitúdójú pH-oszcillációk megjelenése várható. A számítások szerint a beáramló oldat  $[\text{HSO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0$  aránya fontos paraméter, hatással van a rendszer dinamikai viselkedésére, befolyásolja az oszcillációk kialakulását. A 30. ábrán bemutatott fázisdiagram a mért, illetve számított oszcillációs tartományt mutatja, az áramlási sebesség és a  $[\text{HSO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0$  paramétersíkban.

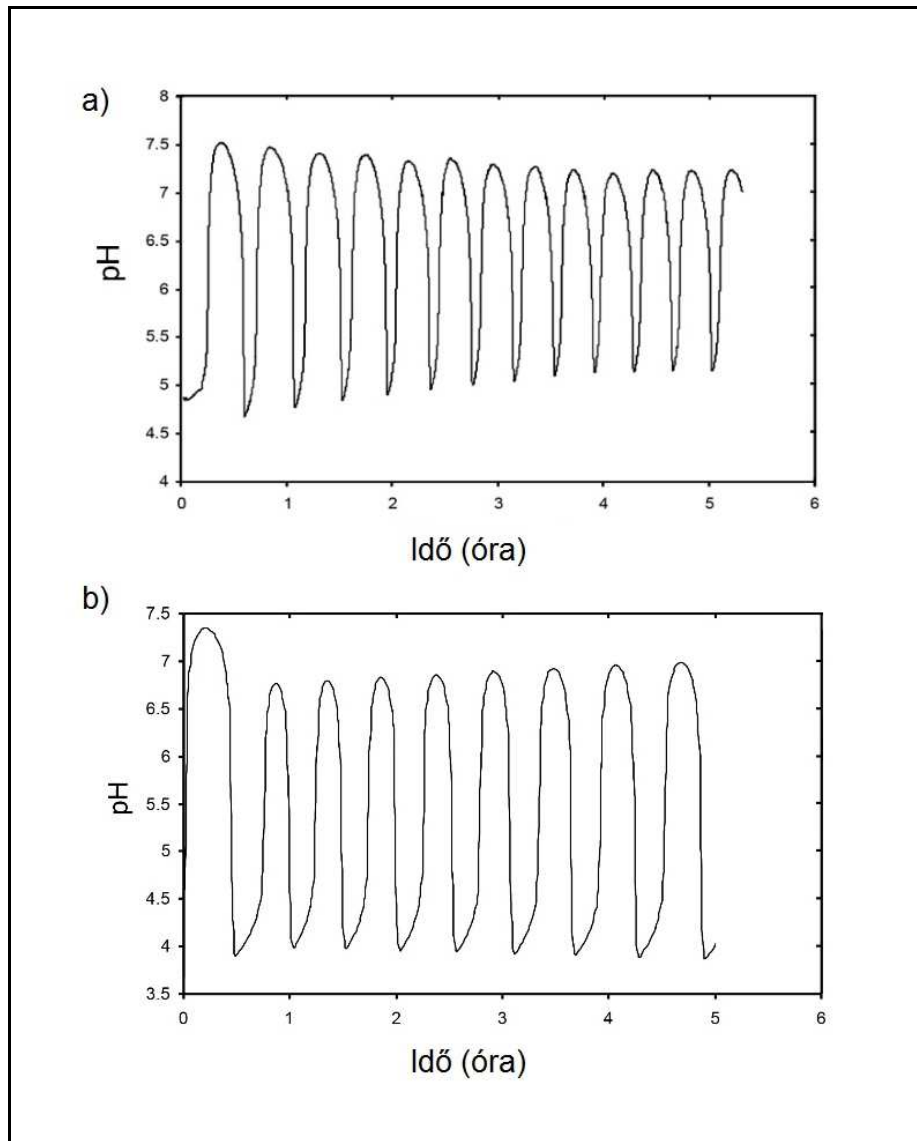


30. ábra: Mért (kék), számított (lila) oszcillációs tartományok a  $[\text{HSO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0$  vs  $k_0$  függvényében:  $[\text{BrO}_3^-]=0,10\text{M}$ ;  $T=35\text{ }^\circ\text{C}$

A számított oszcillációs tartomány jó egyezést mutat a kísérletesen meghatározottal. A görbék alapján megállapítható, hogy az oszcillációk megjelenéséhez a  $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ -nak nagy feleslegben (94-99 %) kell lennie a  $[\text{HSO}_3^-]_0$ -hoz képest. A két ion aránya a pH változtatásával könnyen beállítható. A  $\text{pK}_1$  állandó alapján kiszámítottuk, hogy a bevezetett  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oldat pH-jának 8,6 és 9 között kell lennie.

A kísérletekben felhasználtuk a szimulációkból származó információkat. A megfelelő  $[\text{HSO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0$  arány beállításához kénsavat adtunk a  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oldathoz. Az elegyet lassú áramlási sebességgel perisztaltikus pumpa segítségével vezettük be a  $\text{NaBrO}_3$  oldatot tartalmazó reaktorba. A 31(a) ábrán látható, hogy hosszú ideig működő 3 pH-egység változással járó oszcillációkat kaptunk. A mérés során a reakcióelegy

kezdeti térfogata ( $V=100\text{ cm}^3$ ) mindössze  $19,5\text{ cm}^3$ -rel nőtt. Az 6. táblázatban bemutatott modellel szimuláltuk a kísérletileg kapott eredményeinket [lásd 31(b) ábra].

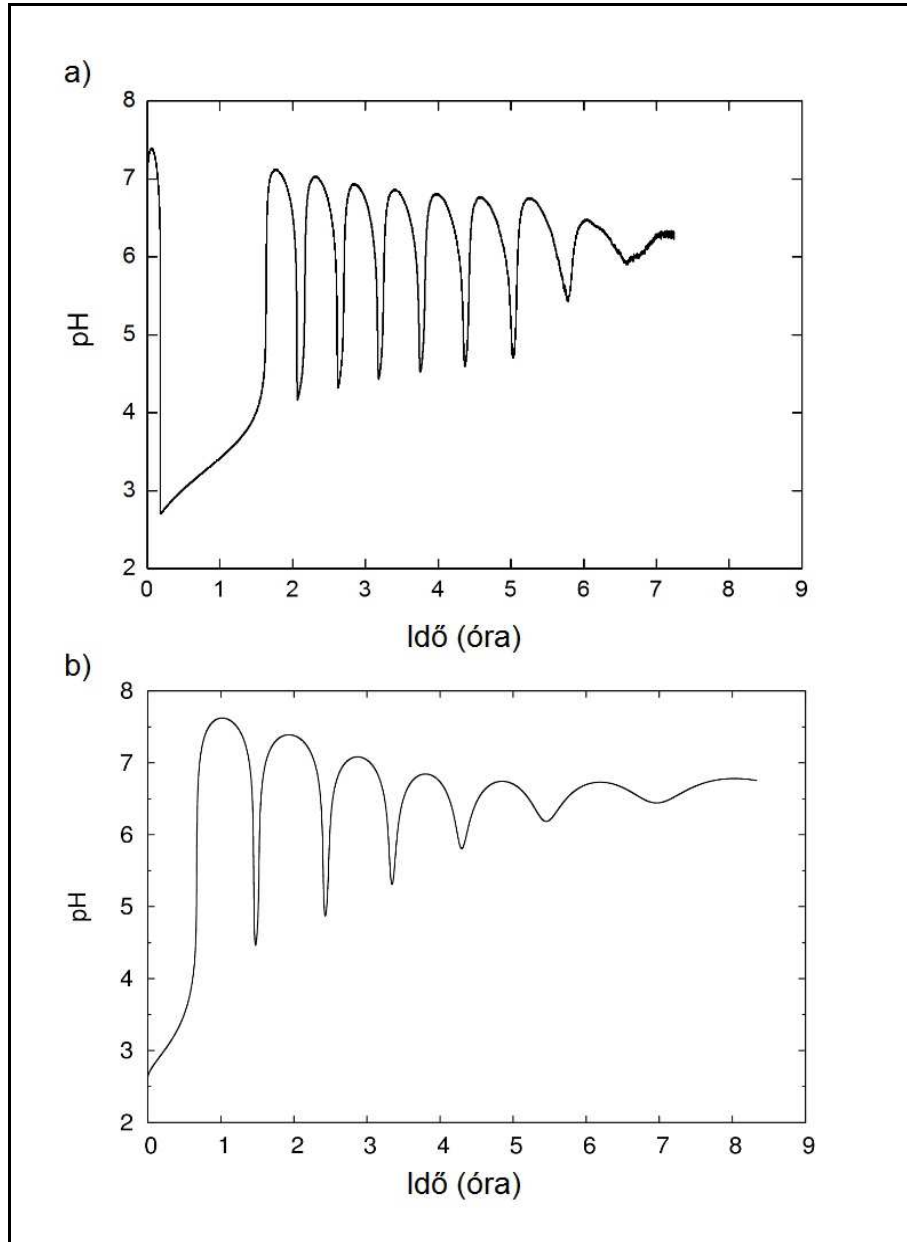


31. ábra: Mért (a) és szimulált (b) pH-oszcillációk a félig-zárt BS rendszerben:  
 $[\text{Na}_2\text{SO}_3]=1,0\text{M}$  ( $[\text{H}^+]_0=0,030\text{M}$ ); bevezetve  $100,0\text{ cm}^3$   $0,10\text{M}$   $\text{NaBrO}_3$  oldatba;  
 $k_0=0,81\text{ cm}^3/\text{h}$ ;  $T=45,0\text{ C}$

*Kísérletek és modellszámítások zárt rendszerben:* A félig-zárt rendszerű mérések, valamint a modell-számítások alapján feltételeztük, hogy az általunk javasolt módszerrel zárt konfigurációban is oszcillációkat mutat a BS pH-oszcillátor. Az előzetesen szulfitionnal telített géltre különböző koncentrációjú bromátion és kénsav

oldatát öntöttük. A  $[\text{BrO}_3^-]$  és a  $[\text{H}^+]$  szűk tartományában nagy amplitúdójú pH-oszcillációkat mértünk [lásd 32(a) ábra]. A kb. 90 perces indukciós periódust követően a rendszer 5-6 órán keresztül működött és 7-8 csökkenő amplitúdójú oszcillációt mutatott. Feltételezzük, hogy az oszcillációs viselkedés megszűnésének hátterében a kioldódó szulfition mennyiségének csökkenése áll. A kísérleteinkben használtaknál magasabb koncentrációjú szulfition tartalmú gél nem készíthető, azonban valószínűleg a felület növelése a félig-zárt rendszerben kapott eredményekkel nagyobb hasonlóságot mutató pH-oszcillációkat eredményez.

A zárt BS pH-oszcillátor viselkedését sikeresen szimuláltuk az 6. táblázatban található modellel, amit kiegészítettünk a gélből való kioldódást leíró sebességi egyenlettel ( $d[\text{SO}_3^{2-}]/dt=k_6t^{-1/2}$ ,  $k_6=2,3 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1/2}$ ) [59]. A 32(b) ábra a szimulációk eredményeként kapott pH-oszcillációkat mutatja. A mért, illetve számított görbék oszcillációs paraméterei kvalitatív egyezést mutatnak. Az indukciós periódus, a periódusidő, az amplitúdó, valamint a működés időtartama hasonló.



32. ábra: Mért (a) és szimulált (b) pH-oszcillációk zárt BS rendszerben:  
 $[\text{BrO}_3^-]=0,1\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]=0,0025\text{M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{gél}}=10,60\text{mM}$ ;  $T=45^\circ\text{C}$ ;  $v_{\text{keverés}}=200\text{ rpm}$ ;  
 $V=60\text{ cm}^3$



így az egyensúlyi reakcióban résztvevő színes komponensek koncentrációváltozása spektrofotometriás módszerrel nyomon követhető. A  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  rendszer egyetlen hátránya, hogy szobahőmérsékleten közel háromórás periódusidővel oszcillál. Kísérleteinket magasabb hőmérsékleten végeztük.  $T=45^\circ$ -on a periódusidő 40 percre rövidült, így ezt a problémát kiküszöböltük.

## 2.2. Fémion-aminosav komplexképződési egyensúly kiválasztása

A pH-oszcillátor kiválasztásánál nehezebb feladat a kapcsolandó fémion-aminosav komplex megtalálása, mivel ennek az alrendszernek kiválasztásakor jóval több szempontot kell figyelembe venni. A reakció lehetőleg egyszerű sztöchiometriájú legyen, legjobb, ha csak 1:1 és 1:2 arányú komplexek keletkeznek. Az egyensúly erősen függjön a közeg pH-jától abban a tartományban, ahol a primer oszcillátor működik. Alacsony pH-n (~3) csak szabad fémion és aminosav legyen jelen, de magas pH-n (~6) teljes legyen a komplex képződése, tehát egy pH=3-6 között oszcilláló rendszerben periodikusan képződjön és bomoljon el. A különböző specieszeknek különböző színűnek kell lennie ahhoz, hogy egyszerű kísérleti módszerrel, pl. spektrofotometriásan követhető legyen az átalakulás. További elvárás, hogy a komplexképződés, a pH-oszcillátor működésére ne, vagy csak kis mértékben fejtsen ki hatást.

A fentiek figyelembevételével a  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  fémionok és a glicin, cisztein, aszparaginsav, hisztidin közötti komplexképződési reakciók használhatóságát ellenőriztük.

Az indukált oszcillációk előállítására alkalmas fémkomplexek kiválasztásához elsőként az aminosavak protonálódási állandóit és fémionokkal képzett komplexek stabilitási állandóit felhasználva számoltuk a specieszeloszlásokat a közeg pH-jának függvényében. Ezután az alkalmasnak talált fémion-aminosav komplexek UV-VIS spektrumait vettük fel különböző pH-jú oldatokban, annak eldöntésére, hogy mérhető-e a komplex specieszek koncentrációja.

Számításaink és kísérleteink eredményei alapján a BS rendszer legmegfelelőbb partnere a  $\text{Ni}^{2+}$  és hisztidin közötti komplexképződési reakció. Irodalmi adatokból ismert, hogy a  $\text{Ni}^{2+}$  és hisztidin vizes oldatában kizárólag az 1:1 arányú  $\text{NiHis}^+$

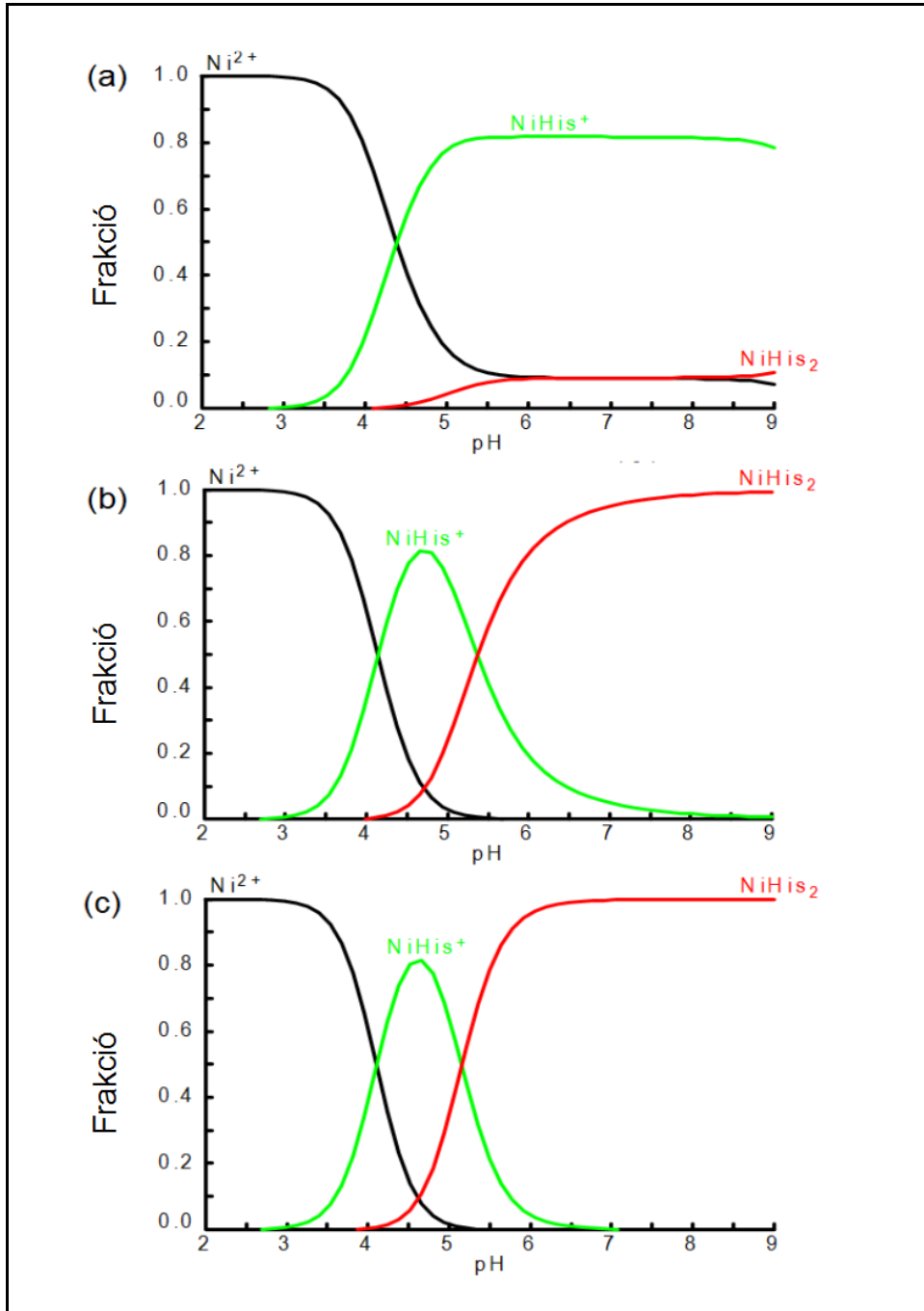
( $\log K_1=8,9$ ) és az 1:2 arányú  $\text{Ni}(\text{His})_2$  ( $\log K_2=6,9$ ) van jelen, és a két komplex aránya a közeg pH-jától függ. A két komplex színe eltérő,  $\text{NiHis}^+$  kékes-zöld, a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  kékes-ibolya, a színkülönbség szabad szemmel is jól látható. Az 1:1 és 1:2 összetételű komplexek abszorpciós spektrumai csak kismértékű átfedést mutatnak, így mindkét forma koncentrációjának mérésére található specifikus hullámhossz. A pH-változás egyensúlyra gyakorolt hatása tehát spektrofotometriásan követhető.

Annak érdekében, hogy információt szerezzünk a BS pH-oszcillátornak a  $\text{Ni}^{2+}$  és a hisztidin közötti komplexképződési egyensúlyra kifejtett hatásáról az alábbi lépéseket követtük: (a) számítások alapján meghatároztuk a  $\text{Ni}^{2+}$  – hisztidin rendszer összetételét a pH függvényében; (b) kísérletekkel azonosítottuk a számítások által előre jelzett specieszeket; (c) mértük egyidejűleg a pH-t és a Ni–hisztidin egyensúly specieszeinek abszorbanciáját az idő függvényében a BSNH áramlásos rendszerben.

### **2.3. $\text{Ni}^{2+}$ – hisztidin komplexképződési reakció kapcsolása a BS pH-oszcillátorhoz**

*$\text{Ni}^{2+}$  – hisztidin oldatok specieszeloszlásának számítása:* A komplex stabilitási állandóit és a hisztidin protonálódási állandóit felhasználva a MEDUSA programmal [60] számoltuk a specieszeloszlást a pH függvényében a  $\text{Ni}^{2+}$  – His különböző arányú elegyében (1:1, 1:2, és 1:4). A 34. ábra a számítások eredményét mutatja.





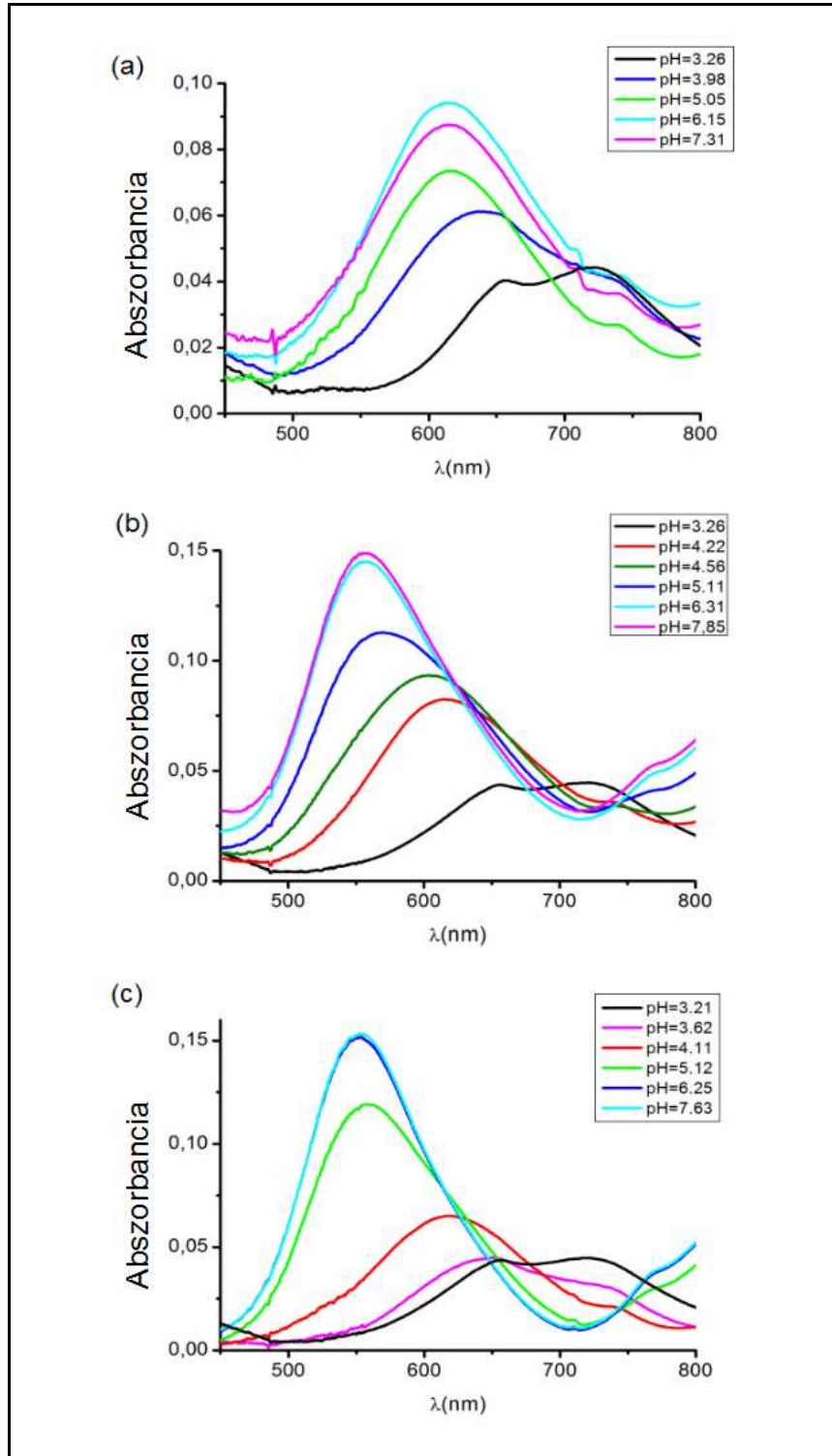
34. ábra: Számított specieszeloszlás a pH függvényében a  $\text{Ni}^{2+}$  – His rendszerben:

- (a)  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0 = 10^{-2}\text{M}$  (mólarány 1:1);
- (b)  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0 = 2 \times 10^{-2}\text{M}$  (mólarány 1:2);
- (c)  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-3}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0 = 2 \times 10^{-2}\text{M}$  (mólarány 1:4)

Az ábráról leolvasható, hogy a  $\text{Ni}^{2+}$  és a hisztidin vizes oldatában a  $\text{Ni}^{2+}$  – akvakomplex, a monohisztidin- és a dihisztidin-komplexek aránya a közeg pH-jától és a reagensek koncentrációjától függ. pH=3 alatt egyik arány mellett sem képződik komplex, a  $\text{Ni}^{2+}$  kizárólag akvakomplekként van jelen. 1:1 arányú  $\text{Ni}^{2+}$  – hisztidin oldatban [lásd 34(a) ábra] 4,3 feletti pH értéken a  $\text{NiHis}^+$  a domináns részecske, pH> 4 érték felett megindul a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  komplex képződése is. 1:2 kiindulási arány esetén [lásd 34(b) ábra] a pH emelésével a  $\text{NiHis}^+$  komplex képződik, amely pH=4,7-nél maximális értéket ér el (kb. 80% a Ni(II)ionoknak monohisztidin komplexben van). A pH további növelésével mennyisége gyors csökkenésnek indul és ezzel szimultán a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  részaránya kezd nőni. pH=7 felett a Ni(II)ionok szinte 100%-a 1:2 komplekként van jelen a rendszerben.  $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{His}]=1:4$  oldatban a specieszek aránya [lásd 34(c) ábra] az előbb leírtakhoz hasonlóan változik, azzal a különbséggel, hogy már pH> 6 érték felett teljes a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  komplexszé alakulása.

A BS nyitott rendszer oszcillációs ciklusában a pH 3 és 7 között változik, ez a hidrogénion-koncentrációváltozás elegendően nagy ahhoz, hogy irányítsa a  $\text{Ni}^{2+}$  és hisztidin közötti komplexképződési egyensúlyt és periodikusan változtassa a reagens- és termék-orientált állapotokat.

*Ni<sup>2+</sup> – hisztidin rendszer különböző pH-n felvett spektrumai:* Spektrofotometriás méréssorozatot végeztünk, hogy a számítások által jósolt szabad formában lévő  $\text{Ni}^{2+}$ -t, a  $\text{NiHis}^+$  és a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  komplexet azonosítsuk, továbbá meghatározzuk mennyiségüket 1:1, 1:2, és 1:4  $\text{Ni}^{2+}$  és hisztidin koncentráció arányoknál pH=3-8 közötti tartományban [lásd 35 (a), (b) és (c). ábra].



35. ábra: A  $\text{Ni}^{2+}$  és His 1:1, 1:2 and 1:4 mólarányú elegyében mért spektrumok különböző pH értékek mellett:

(a)  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{His}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ; (b)  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{His}]_0 = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;

(c)  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{His}]_0 = 8 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $l = 1,00 \text{ cm}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$

Az 35(a) ábrán a fekete színnel jelölt görbe a hisztidin-mentes nikkell(II)-oldat spektrumát mutatja (pH=3,26). A további görbék a  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = [\text{His}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$  (1:1) koncentrációjú oldat spektrumai 3,98; 5,05; 6,15 és 7,31 pH értékeken.

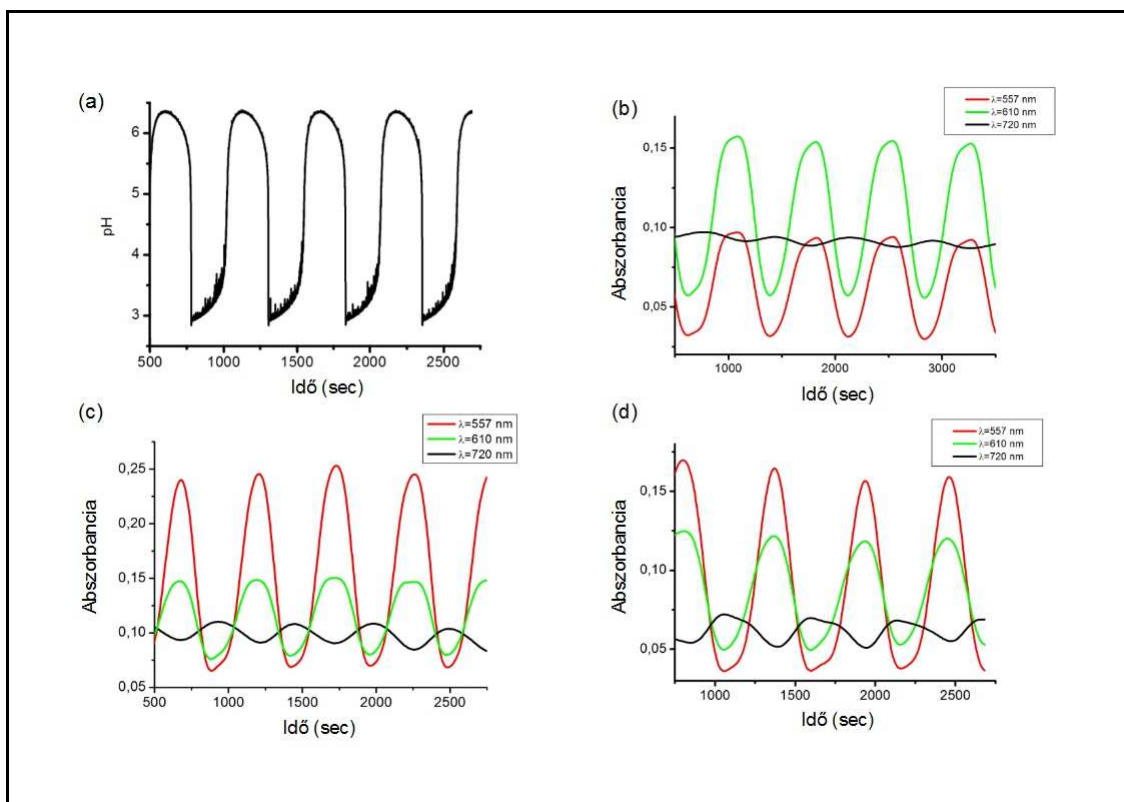
A 35(b) ábrán a  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$  és  $[\text{His}]_0 = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$  (1:2) oldatok összetételének pH-függése látható. A 35(c) ábra az 1:4 koncentráció arányánál, a  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$  és  $[\text{His}]_0 = 8 \times 10^{-2} \text{ M}$  elegyének különböző pH-értékeken regisztrált spektrumait mutatja. A fekete görbe minden esetben a legalacsonyabb pH-n (3,26) mért spektrum, amely megegyezik a Ni(II)ion akvakomplexének spektrumával. Ez a számolási eredményeknek megfelelően bizonyítja, hogy a BS pH-oszcillátor által biztosított legalacsonyabb pH-értékeken (pH~3), nem várható komplexképződés. A pH emelésével előbb a  $\text{NiHis}^+$  komplexre jellemző csúcs jelenik meg  $\lambda = 610 \text{ nm}$ -en mindhárom koncentráció arányánál. 1:1 arányánál a pH további emelésének hatására is ezen a hullámhosszon mérhető az abszorpciós maximum, mivel  $\text{Ni}(\text{His})_2$  csak kis mértékben képződik. 1:2 és 1:4 koncentráció arányoknál ez a csúcs fokozatosan eltolódik az alacsonyabb hullámhossztartomány felé, a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  komplex  $\lambda = 557 \text{ nm}$ -es abszorpciós maximumához. A  $\lambda = 557 \text{ nm}$ -es csúcs mellett a 720 nm feletti hullámhossztartományban is az abszorbancia növekedését tapasztaljuk 1:2 és 1:4 kiindulási koncentráció arányoknál. Ez a spektrum részlet valószínűleg szintén a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  komplex elnyelésének tulajdonítható. Az abszorpciós maximum értékekhez tartozó csúcsok alakja nem teljes mértékben szimmetrikus. Ennek hátterében a szabad  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiHis}^+$  és a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  spektrumainak kismértékű átfedése áll, amely miatt kizárólag látszólagos moláris abszorpciós koefficiensek állapíthatóak meg. Ezek értéke a következő:  $\varepsilon_{\text{Ni(II)}} = 2,3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 720 \text{ nm}$ ),  $\varepsilon_{\text{NiHis}^+} = 5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 610 \text{ nm}$ ) és  $\varepsilon_{\text{Ni}(\text{His})_2} = 7,5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 557 \text{ nm}$ ). A meghatározott értékeket felhasználva, közelítő pontossággal számolható a  $\text{Ni}^{2+}$ , a  $\text{NiHis}^+$  és a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  koncentráció a pH-oszcillátor működése közben. Becsült értékeink helyességét alátámasztja, hogy Valentini és munkatársai a  $\text{Ni}^{2+}$ , a hisztidin és hexahisztidin közötti komplexképződést vizsgálva, az általunk meghatározott moláris abszorpciós koefficiens értékével közel megegyező értéket mértek a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  komplex esetében [61]. (Az 1:1 komplexre vonatkozó abszorpciós maximumot és moláris extinciókoefficiens értékét nem határoztak meg.)

A 35. ábrán bemutatott spektrumokat a BS pH-oszcillátor komponensei és az alkalmazott magasabb hőmérséklet ( $T=45\text{ °C}$ ) nem befolyásolja. A  $\text{BrO}_3^-$  és a  $\text{SO}_3^{2-}$  400 nm feletti hullámhossztartományban nem abszorbeálják a fényt, így a komplexek spektrofotometriás detektálását nem zavarják.

Vizsgáltuk a  $\text{BrO}_3^-$  oxidáló hatását savas közegben a különböző összetételű  $\text{Ni}^{2+}$  és a hisztidin oldatokra. Azt tapasztaltuk, hogy még négy óra elteltével sem változtak az abszorpciós spektrumok, tehát a bromátion ilyen körülmények mellett nem oxidálja az aminosavat.

A 34. és a 35. ábráról leolvasható, hogy a  $\text{Ni}^{2+}$  és a hisztidin közötti komplexképződési egyensúly nagymértékben pH-függő. A BS CSTR oszcillátor által kiváltott periodikus pH-változások feltételezhetően hasonlóan befolyásolják az egyensúlyt, ezért a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Ni}^{2+} - \text{hisztidin}$  (BSNH) rendszerben a specieszek koncentráció-oszcillációja valószínűsíthető.

*Ni<sup>2+</sup> – hisztidin rendszer kapcsolása BS CSTR pH-oszcillátorhoz:* Áramlásos reaktorba vezettük a BS pH-oszcillátor komponenseinek, valamint a  $\text{Ni}^{2+}$  – hisztidin 1:1, 1:2 és 1:4 molarányú oldatainak keverékét. A  $\text{Ni}^{2+}$  akvakomplexére, valamint a  $\text{NiHis}^+$  és a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  komplexek abszorpciós maximumára jellemző hullámhosszokon ( $\lambda=557\text{ nm}$ ,  $\lambda=610\text{ nm}$  és  $\lambda=720\text{ nm}$ ) követtük a kapcsolt rendszer abszorbanciáját az idő függvényében. Mérési eredményeinket a 36. ábra (b), (c) és (d) részei mutatják. A 36(a) ábrán a BSNH rendszerben az 1:2  $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{His}]$  mellett regisztrált periodikus pH változás látható.



36. ábra: pH vs idő (a); abszorbancia vs idő (b); (c); (d) görbék a BSNH CSTR rendszerben: BS oszcillátor komponenseinek koncentrációja:

$$[\text{BrO}_3^-]_0=0,15\text{M}; [\text{SO}_3^{2-}]_0=0,225\text{M};$$

- (a)  $[\text{Ni}^{2+}]_0=10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0=2 \times 10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]_0=0,038\text{M}$ ;  $k_0=0,01 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{pH}_{\min}=2,85$ ,  $\text{pH}_{\max}=6,34$ ); (b)  $[\text{Ni}^{2+}]_0=10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0=10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]_0=0,025\text{M}$ ;  $k_0=0,0048 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{pH}_{\min}=2,99$ ,  $\text{pH}_{\max}=6,71$ ); (c)  $[\text{Ni}^{2+}]_0=10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0=2 \times 10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]_0=0,038\text{M}$ ;  $k_0=0,01 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{pH}_{\min}=2,85$ ,  $\text{pH}_{\max}=6,34$ ); (d)  $[\text{Ni}^{2+}]_0=5 \times 10^{-3}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0=2 \times 10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]_0=0,038\text{M}$ ;  $k_0=0,0058 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{pH}_{\min}=3,10$ ,  $\text{pH}_{\max}=6,22$ );

Piros görbe:  $\lambda=557 \text{ nm}$ ; zöld görbe:  $\lambda=610 \text{ nm}$ ; fekete görbe:  $\lambda=720 \text{ nm}$

Kísérleteinkben a  $\text{Ni}^{2+}$ -koncentrációja kellően alacsony volt, így alig befolyásolta a BS oszcillátor működését. Ez a koncentráció elegendő ahhoz, hogy a képződő  $\text{NiHis}^+$  és  $\text{Ni}(\text{His})_2$  komplexek abszorbancia értékei mérhetőek legyenek.  $\text{NiSO}_3$  csapadék kiválását nem tapasztaltuk.

A 36(b), (c) és (d) ábrákon a piros görbe ( $\lambda=557 \text{ nm}$ ) a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  komplex, a zöld színű görbe ( $\lambda=610 \text{ nm}$ ) a  $\text{NiHis}^+$  komplex, a fekete színű görbe ( $\lambda=720 \text{ nm}$ ) a  $\text{Ni}^{2+}$  akvakomplex regisztrált abszorbanciaértékeit mutatja az idő függvényében.

A 36. ábra (b) részéből leolvasható, hogy a  $[\text{NiHis}^+]$  (zöld görbe) a teljes pH tartományban jelentős mértékben meghaladja a  $[\text{Ni}(\text{His})_2]$ -t (piros görbe), ahogyan ez a 34(a) ábrán bemutatott specieszeloszlás alapján várható volt. Az abszorbancia értékek változásából, a látszólagos moláris abszorpciós koefficiensekkel számolva, magas pH-n (~6,7) a  $[\text{NiHis}^+] \sim 6,2 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $[\text{Ni}(\text{His})_2] \sim 2,5 \times 10^{-3} \text{M}$  (optikai úthossz 3,21 cm).

1:2 arányánál [lásd 36(c) ábra] a rendszer pH-ja 2,9 és 6,3 között változott. Alacsony pH-n nincs, vagy elhanyagolható a komplexképződés. pH=5-ig a  $\text{NiHis}^+$  komplex a legnagyobb mennyiségben jelen levő részecske. Magas pH-n (6,3) az 1:2 arányú komplex a domináns részecske,  $[\text{NiHis}^+] \sim 4,3 \times 10^{-3} \text{M}$  és  $[\text{Ni}(\text{His})_2] \sim 7,4 \times 10^{-3} \text{M}$  koncentrációk számíthatók. A hisztidin arányát tovább növelve [lásd 36(d) ábra] nem figyelhető meg nagy változás  $[\text{NiHis}^+]$  és  $[\text{Ni}(\text{His})_2]$  arányában, ami a komplex magas stabilitásának tulajdonítható.

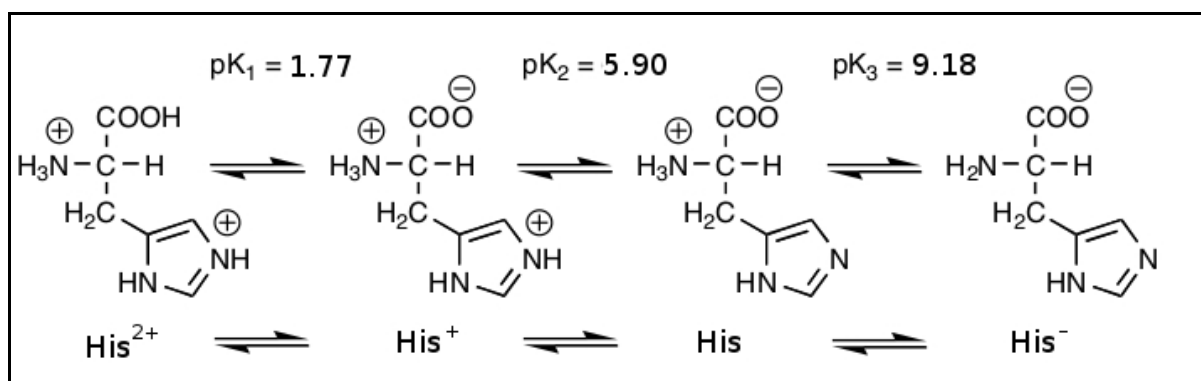
A 36. ábráról leolvasható, hogy maximális pH-n a különböző komplexek koncentrációja maximális, a szabad  $\text{Ni}^{2+}$  koncentráció minimális, míg alacsony pH-n fordított a helyzet.

A BSNH rendszer CSTR-beli viselkedésének vizsgálata során megfigyeltük, hogy a  $\text{Ni}^{2+}$  – hisztidin egyensúly befolyásolja a BS oszcillátor működését. Ha csak  $\text{Ni}^{2+}$ -t adtunk az primer oszcillátorhoz, nem tapasztaltunk változást, viszont különböző mennyiségű hisztidin, vagy  $\text{Ni}^{2+}$  – hisztidin komplex jelenléte hatással van a pH-oszcillátor dinamikájára.  $\text{Ni}^{2+}$  és hisztidin jelenlétében az amplitúdó néhány tized pH egységgel csökken, a frekvencia nő. A BS rendszerben  $T=45^\circ\text{C}$  hőmérsékleten a periódusidő ( $\tau$ ) 40 perc. Ha az oszcillátorhoz  $[\text{Ni}^{2+}]_0=10^{-2} \text{M}$  és  $[\text{His}]_0=10^{-2} \text{M}$  keverékét adjuk a  $\tau=12$  percre, 1:2 arányánál ( $[\text{Ni}^{2+}]_0=10^{-2} \text{M}$  és  $[\text{His}]_0=2 \times 10^{-2} \text{M}$ ) pedig  $\tau=9$  percre csökken a periódus hossza. Csak hisztidin jelenlétében a hatás kisebb mértékű,  $[\text{His}]_0=3 \times 10^{-3} \text{M}$ -nál 30 percre,  $[\text{His}]_0=10^{-2} \text{M}$ -nál 18 percre módosult a periódusidő. A kapcsolt BSNH rendszerben az oszcillációk fenntartása érdekében az eredeti BS rendszer összetételén változtatnunk kellett, pl. növekvő koncentrációjú  $\text{Ni}^{2+}$  és hisztidin oldatok bevezetésekor, a beáramló hidrogénion-koncentrációt csökkentenünk, a szulfition-koncentrációt növelnünk kellett. Ha csak hisztidin oldatot vezettünk be a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  oszcillátorba (BSH-oszcillátor), a savkoncentrációt növelnünk kellett, hogy az oszcillációs tartományban maradjon a rendszer.

## 2.4. A BSNH rendszer modellje

A  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  pH-oszcillátorban az oszcillációk kialakulásának mechanizmusát a IV. 1.5. fejezetben ismertettem.

A hisztidin háromfogú ligandum, a  $\text{Ni}^{2+}$ -hoz a  $-\text{COOH}$ , a  $-\text{NH}_2$  és az imidazol gyűrű  $\equiv\text{N}$  donorcsoportjával tud kapcsolódni. A 37. ábrán láthatóak a hisztidin protonálódási lépései valamint a protonálódási állandók.



37. ábra: Hisztidin protonálódási lépései

A BS CSTR rendszer működése közben a pH 3 és 8 között változik. Ilyen hidrogénion-koncentrációjú oldatokban  $\text{His}^+$  és  $\text{His}$  formák vannak jelen. A  $\text{Ni(II)}$ ionnal a teljesen deprotonált  $\text{His}^-$  species képez komplexet, ezért a reakcióban hidrogénion termelődik. A BS rendszer csak a bevezetett hidrogénion-koncentráció ( $[\text{H}^+]_0$ ) szűk tartományában oszcillál, ezért – hasonlóan a magasabb beáramló hidrogénion koncentrációhoz – a komplexképződés közben felszabaduló hidrogénion is növeli az oszcillációk frekvenciáját. Bizonyos  $[\text{H}^+]_0$  felett az oszcillációs viselkedés megszűnik és stacionárius állapot áll be. Ez a magyarázata annak, hogy a BSNH rendszerben végzett kísérleteinkhez – az eredeti BS rendszerhez képest – alacsonyabb  $[\text{H}^+]_0$  és magasabb  $[\text{SO}_3^{2-}]_0$  használatára volt szükség az oszcillációk fenntartásához. Ezzel ellentétben a BSH rendszerben magasabb  $[\text{H}^+]_0$ -t kell használnunk, mivel a szabad hisztidin molekulák protonálódása csökkenti a kiindulási oldat  $\text{H}^+$ -koncentrációját.



Modellszámításokat végeztünk a BSNH rendszer dinamikai viselkedésének szimulálására. A BS rendszer IV. 1.5 fejezetben ismertetett modelljét kiegészítettük a hisztidin protonálódási egyensúlyára és a Ni(II)ionokkal képzett komplexek stabilitására vonatkozó adatokkal. A BSNH rendszer teljes modelljét a 8. táblázat mutatja.

## 8. táblázat

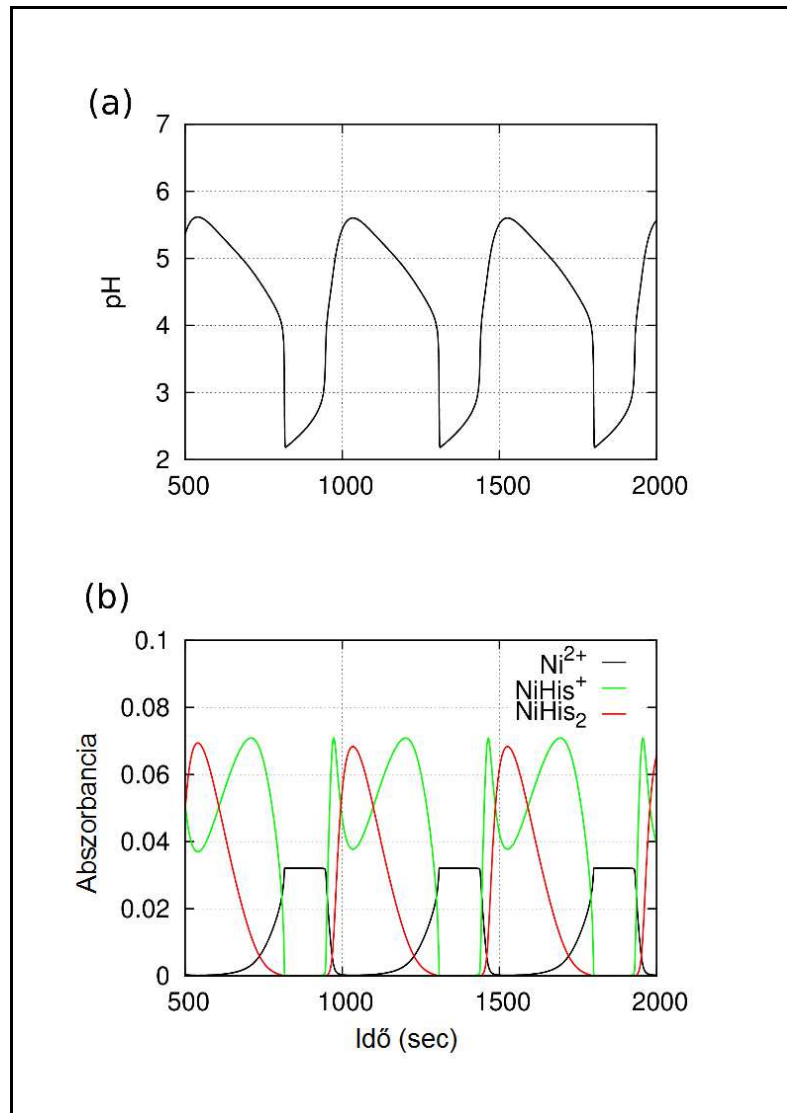
BSNH rendszer modellje és a reakciók sebességi állandói

	Reakció	Sebességi állandók	
1.	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_3^-$	$k_1=2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-1}=2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$
2.	$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$	$k_2=1.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-2}=2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$
3.	$3\text{HSO}_3^- + \text{BrO}_3^- \rightarrow 3\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^-$	$k_3=0.13 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
4.	$3\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{BrO}_3^- \rightarrow 6\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^-$	$k_4=30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
5.	$6\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{BrO}_3^- \rightarrow 6\text{H}^+ + 3 \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$k_5=2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
6.	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k_6=1.4 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-6}=1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$
7.	$\text{His}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{His}$	$k_7=1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-7}=6.6 \text{ s}^{-1}$
8.	$\text{His} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{His}^+$	$k_8=1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-8}=1.26 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
9.	$\text{His}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{His}^{2+}$	$k_9=1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-9}=1.7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$
10.	$\text{His}^- + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{NiHis}^+$	$k_{10}=1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-10}=21.9 \text{ s}^{-1}$
11.	$\text{His}^- + \text{NiHis}^+ \leftrightarrow \text{Ni}(\text{His})_2$	$k_{11}=1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-11}=1.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

Az (1)-(6) lépések sebességi állandói a Szántó-Rábai modellből származnak [19], a (7)-(11) reakciókat diffúzió-kontrolláltak tekintettük. A  $k_7 - k_9$  és a  $k_{10} - k_{11}$ -t a protonálódási állandókból és a komplex stabilitási állandóiból számoltuk [62]. A szimulációk XPPAUT [63] programmal készültek.

A számításokhoz a 36(a) ábra kísérleti paraméterivel megegyező értékeket ( $[\text{BrO}_3^-]_0$ ,  $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ ,  $[\text{H}^+]_0$ ,  $k_0$ ) és a táblázatban szereplő modellt használtuk. A 38(a) ábrán a szimulált pH-oszcillációk, a 38(b) ábrán a BSNH rendszerben számolt abszorpció vs idő görbék láthatóak (a fekete görbe a  $\text{Ni}^{2+}$  akvakomplexére, a zöld görbe

a  $\text{NiHis}^+$ -re, a piros görbe  $\text{Ni}(\text{His})_2$ -re jellemző)  $[\text{Ni}^{2+}]_0:[\text{His}]_0=1:2$  kiindulási koncentráció arány mellett.



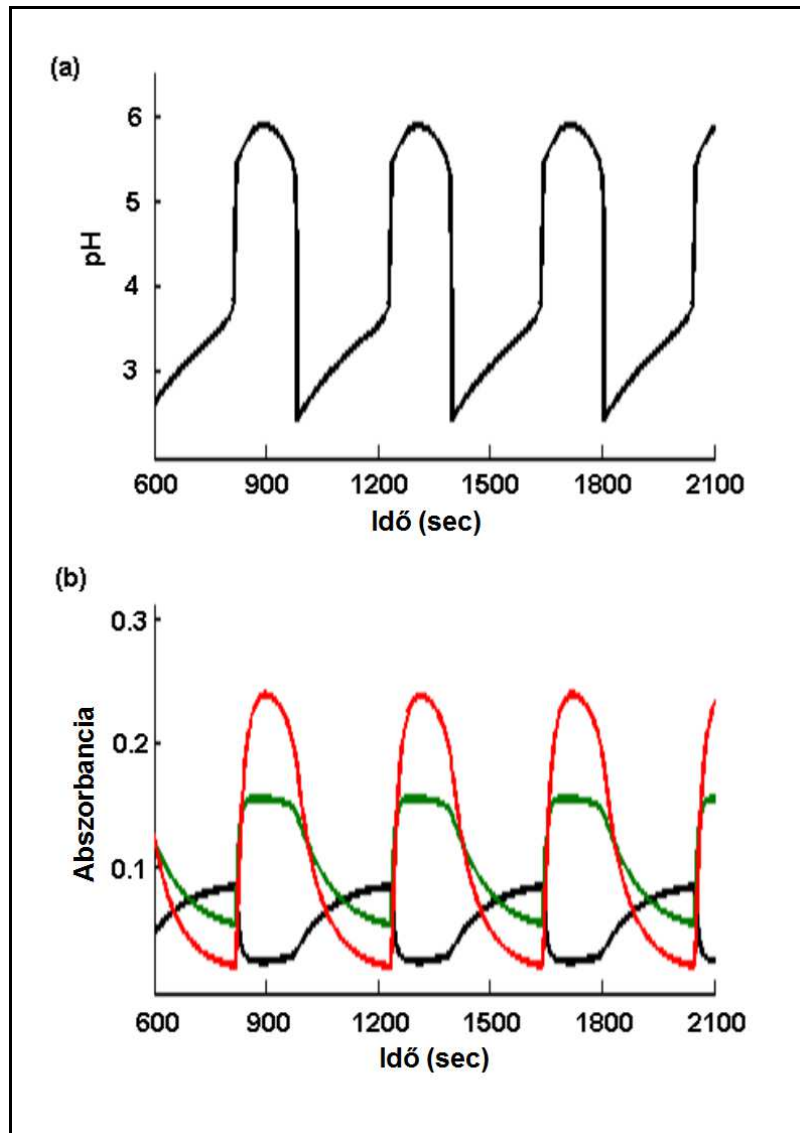
38. ábra: A 8. táblázatban szereplő modell alapján számított (a) pH vs idő és (b) abszorbancia vs idő görbék:  $[\text{BrO}_3^-]_0=0,15\text{M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0=0,225\text{M}$ ;  $[\text{Ni}^{2+}]_0=5 \times 10^{-3}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0=10^{-2}\text{M}$ ;  $k_0=0,0045 \text{ s}^{-1}$ ;  $T=45 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $l=3,21 \text{ cm}$

A zöld színnel ábrázolt,  $\text{NiHis}^+$  részecskére jellemző, szimulált görbén a két csúcs jelentkezésének oka, hogy egy-egy oszcillációs ciklus alatt a rendszer kétszer tartózkodik az 1:1 komplex keletkezéséhez optimális pH tartományban (pH=4–5). A táblázatban szereplő modell felhasználásával kapott oszcillációk kvalitatív egyezést

mutatnak a kísérleti eredményekkel. Hasonlóan a mérésekhez, modellszámításoknál is szükség volt az oszcillációhoz szükséges kiindulási  $[\text{BrO}_3^-]_0$ - és  $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ -koncentráció emelésére  $\text{Ni}^{2+}$  és hisztidin hozzáadásakor. További hasonlóság a mért adatok és a számítások között, hogy a szimulált oszcillációk is csak szűk beáramló  $[\text{H}^+]_0$  tartományában jelentkeznek.

A modell kvalitatíve jól szimulálja a BS rendszer periódusidejének változását, a  $\text{Ni}^{2+}$  és a hisztidin hozzáadására. A számított periódusidő leghosszabb az eredeti  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  oszcillátorban ( $\tau=25$  min), majd csökken hisztidin hozzáadásakor (a BSH rendszerben) és a legrövidebb a BSNH rendszerben ( $\tau=8$  min). A szimulációkban a kísérleti görbékhez képest alacsonyabb pH tartományban jelentkeznek az oszcillációk. Ennek oka valószínűleg az, hogy a számításoknál magasabb koncentrációban keletkezik a  $[\text{NiHis}^+]$  és a  $[\text{Ni}(\text{His})_2]$ , mint a kísérletekben.

Vizsgáltuk a modell érzékenységét a táblázatban található sebességi állandók és a különböző paraméterek változtatására. A kísérletileg mért pH- és abszorpció-görbékkel szinte teljesen megegyező szimulált eredményeket kaptunk, amikor a komplexképződési egyenletekben a 8. táblázatban megadott sebességi állandók értékeit csökkentettük. Eigen és Wilkins közleménye szerint a fémionok és ligandumok közötti komplexképződés sebessége közel azonos ( $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) a vízmolekulák cseréjének sebességével hidratált fémionokban [64]. Ez alapján a 8. táblázat 10. és 11. lépése diffúziókontrolláltak tekinthető. A szimulációkban a  $k_{10}=k_{11}=10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  adatokat helyettesítettük  $k_{10}=k_{11}=3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  értékkel, továbbá a 8. táblázat  $k_3$  és  $k_4$  értékeit kismértékben módosítottuk. Az 39(a) ábra mutatja a módosított modell felhasználásával kapott szimulált pH-oszcillációkat, a 39(b) ábra a különböző specieszek abszorpciójának változását az idő függvényében.

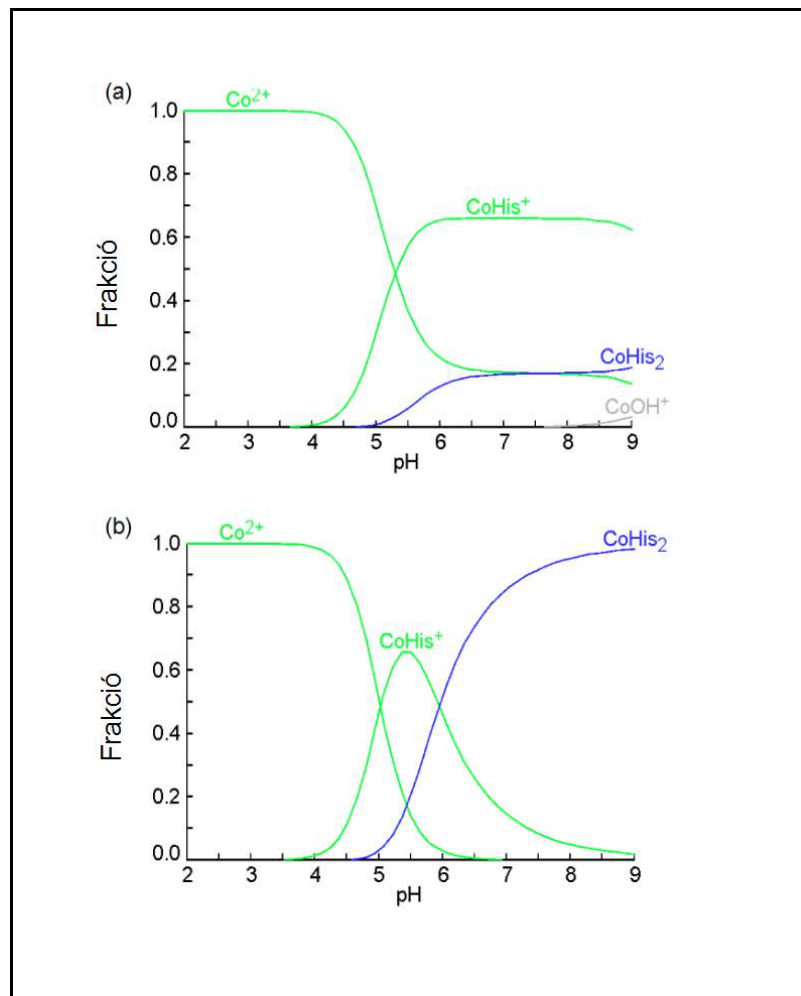


39. ábra: A 8. táblázatban szereplő modell alapján számított (a) pH vs idő és (b) abszorbancia vs idő görbék:  $k_{10}=k_{11}=3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  és  $k_3, k_4$  kismértékben módosítva;  $[\text{BrO}_3^-]_0=0,15\text{M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0=0,225\text{M}$ ;  $[\text{H}^+]_0=0,04\text{M}$ ;  $[\text{Ni}^{2+}]_0=10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0=2 \times 10^{-2}\text{M}$ ;  $k_0=1,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

A 39. ábrán bemutatott görbék sokkal jobb egyezést mutatnak a mérési eredményekkel. A pH-oszcillációk alakja és amplitúdója hasonló a 36. ábrán bemutatottakhoz. Egy csúcs jelentkezik a  $[\text{NiHis}^+]$ -hez tartozó abszorpciós görbén és a  $[\text{NiHis}^+]$  és a  $[\text{Ni}(\text{His})_2]$  aránya a maximális pH-n közel azonos.

## 2.5. $\text{Co}^{2+}$ – hisztidin komplexképződési reakció kapcsolása BS pH-oszcillátorhoz

A IV. 2.2. fejezetben tárgyalt fémion-aminosav komplexek közül a  $\text{Ni}^{2+}$ –His rendszer mellett a  $\text{Co}^{2+}$ –His egyensúly pH-oszcillátorhoz való kapcsolása is alkalmas indukált oszcillációk létrehozására. A  $[\text{Co}^{2+}]$  –  $[\text{His}]$  1:1 és 1:2 arányú oldatainak specieszeloszlását számoltuk a pH függvényében. A kapott görbéket mutatja a 40. ábra.



40. ábra: Számított specieszeloszlás a pH függvényében a  $\text{Co}^{2+}$  – His rendszerben:

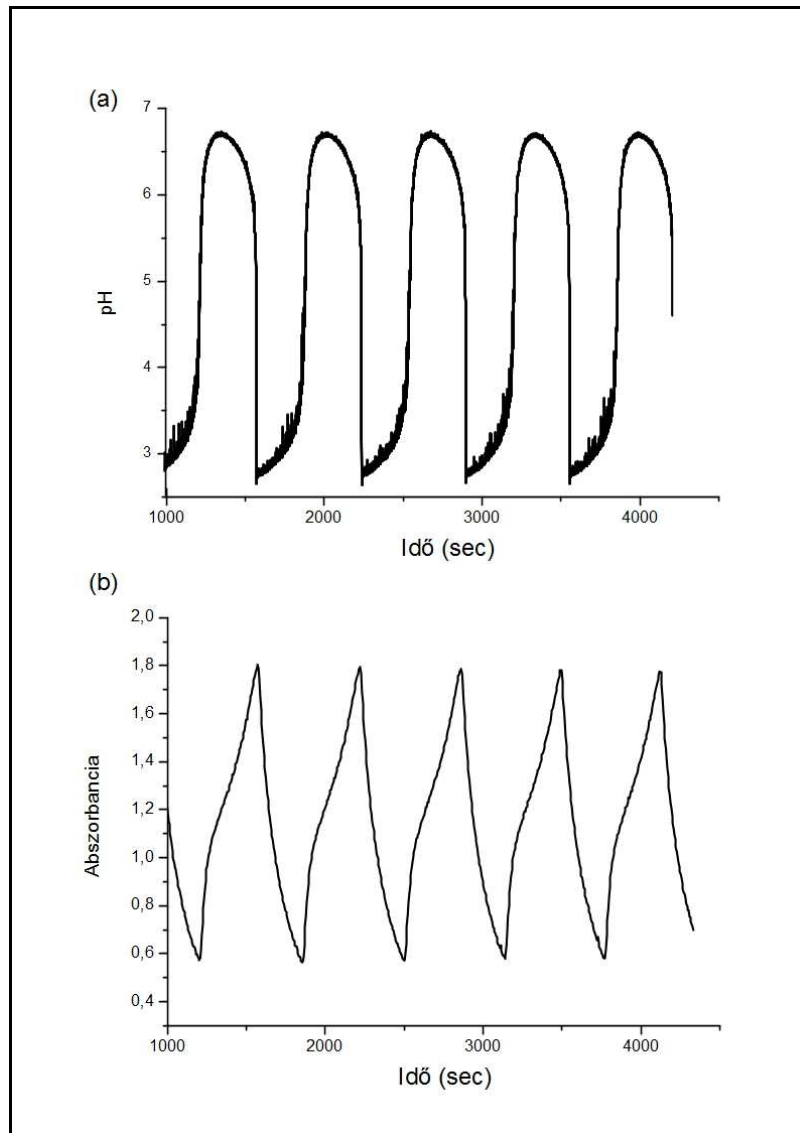
(a)  $[\text{Co}^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{His}]_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$  (mólarány 1:1);

(b)  $[\text{Co}^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{His}]_0 = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$  (mólarány 1:2)

Az ábráról leolvasható, hogy a Co(II) és a hisztidin oldatában a specieszek aránya ( $\text{Co}^{2+}$  akvakomplex, monohisztidin és dihisztidin komplex) függ a közeg pH-jától, illetve a kiindulási koncentráció aránytól. A 40(a) ábra szerint, 1:1 koncentrációarányánál nincs olyan pH tartomány, amelynél a fémionok teljes mennyisége komplexben van. A pH-oszcillátorral maximálisan elérhető pH~7-nél az összetétel közelítőleg: 20% akvakomplex, 20%  $\text{Co}(\text{His})_2$  komplex és 60%  $\text{CoHis}^+$ . Ez alapján a  $\text{Co}^{2+}$  – His 1:1 mólarányú oldata nem alkalmas a pH-oszcillátorhoz való kapcsolásra és indukált oszcillációk létrehozására.

A  $[\text{Co}^{2+}]$  –  $[\text{His}]$  1:2 összetételnél, a specieszeloszlás szerint, a  $\text{Co}^{2+}$  nem képez komplexet a hisztidinnel a pH-oszcillátor által biztosított minimális pH értéken (~3). Emelve a pH-t, előbb monohisztidin komplex keletkezik, amelynek mennyisége pH=5,5 értéknél maximális. A pH további növelésével mennyisége csökkenni kezd, miközben a dihisztidin komplex részaránya nő. pH=7 felett szinte kizárólag  $\text{Co}(\text{His})_2$  komplex van a rendszerben [lásd 40(b) ábra].

Áramlásos rendszerbe bevezettük a BS pH-oszcillátor komponenseit és a  $\text{Co}^{2+}$  – hisztidin 1:2 koncentrációarányú elegyét és mértük az abszorbancia változását az idő függvényében. A mérést  $\lambda=418$  nm hullámhosszon, a  $\text{Co}(\text{His})_2$  komplex korábban meghatározott abszorpciós maximumán végeztük. A kapcsolt rendszerben (miközben a pH 2,7 és 6,7 között változott) az abszorbancia értékekben nagy amplitúdójú oszcillációkat regisztráltunk (lásd 41. ábra).



41. ábra: Abszorbancia vs idő görbék a BSCH CSTR rendszerben:  $[\text{BrO}_3^-]_0=0,15\text{M}$ ;  $[\text{SO}_3^{2-}]_0=0,225\text{M}$ ;  $[\text{Co}^{2+}]_0=3\times 10^{-3}\text{M}$ ;  $[\text{His}]_0=6\times 10^{-3}\text{M}$ ;  $T=45\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda=418\text{ nm}$

Eltérően a BSNH rendszertől, az abszorpciós görbe és a pH görbe nem egy időben mutat maximum és minimum értékeket. Ennek háttérében valószínűleg az áll, hogy a komplexképződési reakció mellett, oxidáció is zajlik az elegyben.  $\text{pH}<5$  alatt a  $\text{BrO}_3^-$  képes a  $\text{Co(II)}$  ionokat  $\text{Co(III)}$  ionokká oxidálni. A keletkező  $\text{Co(III)}$  ionok – a 41. ábrán közölt mérés alapján – kiugró fényelnyelésű komplexet képeznek a hisztidinnel. Jelenleg további kísérleteket végzünk a kapcsolt rendszerben mért oszcillációk háttérében álló kémiai folyamatok tisztázására.

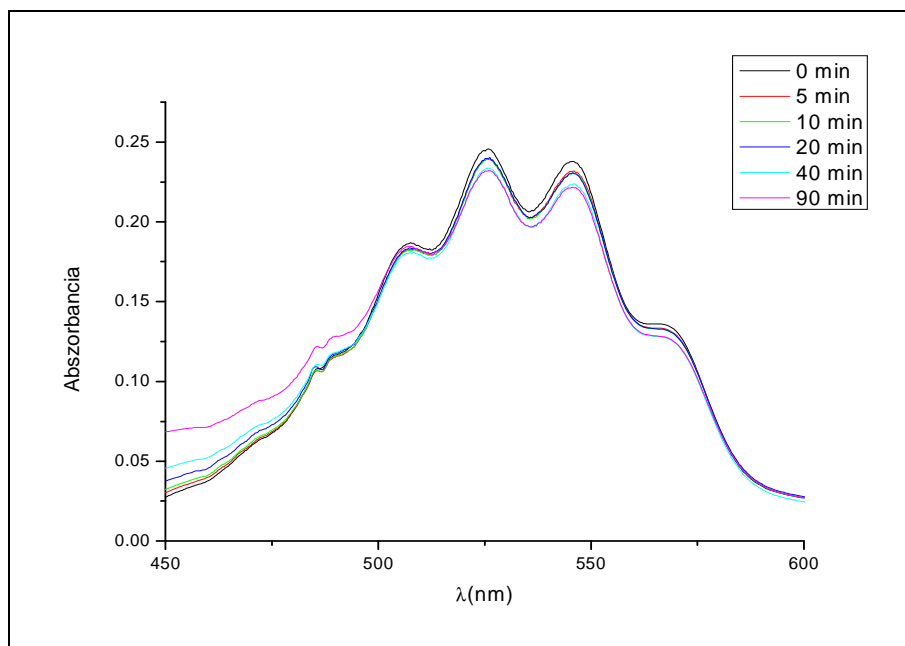
### 3. Oszcillációk aminosavak $\text{KMnO}_4$ -os oxidációjában

Az aminosavak  $\text{KMnO}_4$ -os oxidációjának szisztematikus vizsgálata előtt egy korábban leírt oszcilláló rendszer reprodukálását kíséreltük meg. Li és munkatársai 1996-ban kis amplitúdójú (~ 30 mV-os), nagyfrekvenciás (1 perc/periódus) potenciál-oszcillációkat írtak le a  $\text{KMnO}_4$  – glicin –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  CSTR rendszerben  $T=30$  °C-on [65]. Kísérleteinkben a cikkben közölt körülmények mellett ( $[\text{KMnO}_4]=1 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $[\text{glicin}]=2,5 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $[\text{H}_3\text{PO}_4]=2 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $k_0=9 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  és  $T=303 \text{ K}$ ) többszöri próbálkozásaink ellenére sem sikerült oszcillációkat kapni. Az oldat tiszta és halvány rózsaszín maradt, a Pt elektród állandó potenciálértéket mért minden áramlási sebesség mellett. A publikációban bemutatott fázisdiagram ( $[\text{KMnO}_4]$ \_vs\_  $[\text{glicin}]$ ) több pontjának megfelelő körülményeket alkalmazva is végeztünk méréseket. Minden esetben negatív eredményt kaptunk, annak ellenére, hogy a kínai kutatócsoport szerint a rendszer széles paramétertartományban oszcillál.

#### 3.1. Oszcillációk a $\text{MnO}_4^-$ – glicin – $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ CSTR rendszerben

A reprodukálhatatlanság okát keresve a  $\text{MnO}_4^-$  – glicin –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  reakciót vizsgáltuk a cikkben leírt reakciókörülmények között zárt rendszerben. A reakcióelegy spektrumát meghatározott időpontokban felvettük (*lásd 42. ábra*). A spektrumok alapján megállapítható, hogy az első 10 percben gyakorlatilag nem mérhető változás. 90 perc elteltével kevesebb, mint 4 %-os csökkenés mérhető  $\lambda=545 \text{ nm}$ -en, a  $\text{KMnO}_4$  abszorbanciós maximumán és mindössze 0,05 egységnyi a növekedés  $\lambda=418 \text{ nm}$ -en, a reakciótermékre, a Mn(IV)ionra jellemző hullámhosszon.





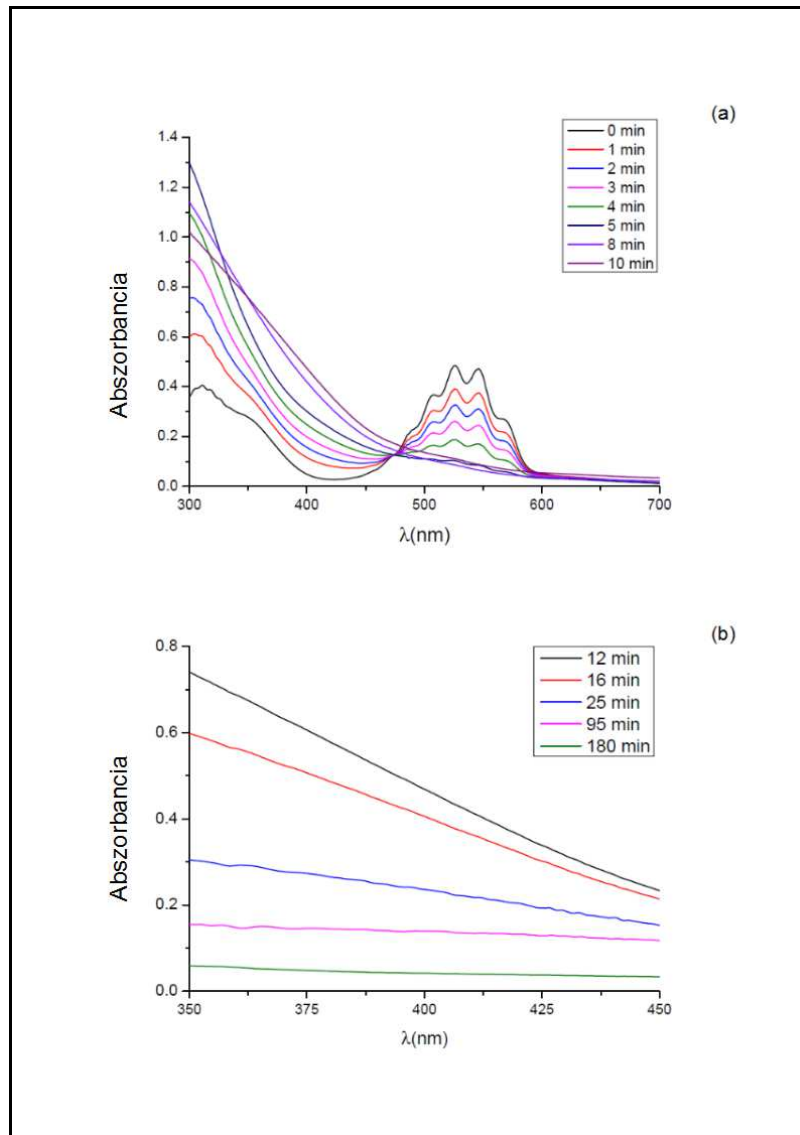
42. ábra: A különböző időpontokban felvett spektrumok  $t=0-90$  min között:

$$[\text{KMnO}_4]=10^{-4}\text{M}; [\text{Gly}]=2,5 \times 10^{-3}\text{M}; [\text{H}_3\text{PO}_4]=2 \times 10^{-3}\text{M}; T=30\text{ }^\circ\text{C}$$

Ezek az eredmények magyarázzák, a CSTR-ban elvégzett kísérleteink sikertelenségét. A megadott reakciókörülmények között olyan kicsi a reakció sebessége, hogy kizárja a cikkben bemutatott nagyfrekvenciás oszcillációk létrejöttét, így azok nem lehetnek kémiai eredetűek. Feltételezhetően az oszcillációk hátterében a perisztaltikus pumpa pulzáló reagens adagolása és az elektródok hibás elhelyezése, valamint a nem megfelelő kevertetés áll. A kínai kutatócsoport kísérleteiben valószínűleg a beáramló reagensek pulzusát azelőtt érzékelték a Pt elektród, mielőtt a keverő homogenizálta volna az oldatot.

Feltételeztük, hogy a reakciókörülmények változtatásával, a glicin és permanganátionok közötti reakció sebessége növelhető. A permanganátion koncentrációjához képest ( $[\text{KMnO}_4]=1 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-4}\text{M}$ ), a glicint nagy feleslegben alkalmazva ( $[\text{glicin}]=0,1 - 0,2\text{M}$ ), magasabb hőmérsékleten végezve a kísérleteket ( $T=45\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -ot tartalmazó közegben ( $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]=0,05 - 0,2\text{M}$ ) a reakciósebesség jelentős mértékben megnőtt. A reakcióelegy spektrumát  $\lambda=300-800$  nm hullámhossztartományban, meghatározott időintervallumonként felvéve, 180 percen

keresztül követték a reakció lefolyását. Az így kapott spektrumokat mutatja a 43. ábra (a) és (b) része.

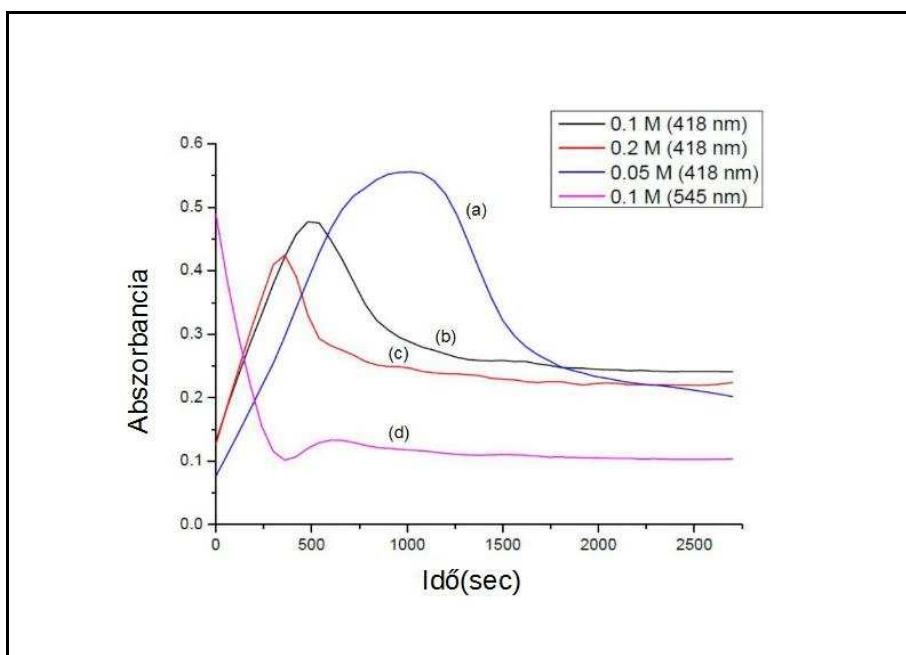


43. ábra: Spektrumok a reakció (a)  $t=0-10$  min ( $\lambda=300-700$  nm) és (b)  $t=12-180$  min közötti szakaszában ( $\lambda=350-450$  nm):  
 $[\text{KMnO}_4]=2 \times 10^{-4} \text{M}$ ;  $[\text{Gly}]=0,2 \text{M}$ ;  $[\text{HPO}_4^{2-}]=0,1 \text{M}$ ;  $\text{pH}=7,7$ ;  $T=45$  °C.

A permanganátion  $\lambda=450 - 590$  nm közötti tartományban abszorbeálja a fényt, abszorpciós maximumainak a hullámhossza 525 nm és 545 nm. Az oldható Mn(IV)ion széles hullámhossztartományban mutat fényelnyelést, különösen a  $\lambda < 450$  nm alatti tartományban. A  $\lambda=545$  nm-es csúcs csökkenéséből és az abszorbancia növekedéséből

$\lambda=418$  nm-en egyértelműen leolvasható, hogy ilyen reakciókörülmények mellett 10 perc elteltével teljes mértékben elfogy az oxidálószer, vagyis lezajlik a reakció. A 43(b) ábrán látható, hogy ezt követően  $\lambda=418$  nm hullámhosszon is csökkenni kezd az abszorpció, mivel az oldott formában lévő Mn(IV)ion lassan kiválik  $\text{MnO}_2$  csapadékként az oldatból.

Az irodalomból származó ismeretek alapján, a glicin permanganátos oxidációja autokatalitikus. Alkalmas arra, hogy oszcillációk létrejöttéhez a pozitív visszacsatolást biztosítsa. Méréseket végeztünk zárt kísérleti konfigurációban, hogy információkat nyerjünk a negatív visszacsatolásért felelős csapadékkiválás sebességéről. Különböző koncentrációjú  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -ot, konstans  $[\text{KMnO}_4]$ -ot és [glicint] tartalmazó elegyben mértük az abszorbanciát a két karakterisztikus hullámhosszon, az idő függvényében (lásd 44. ábra).

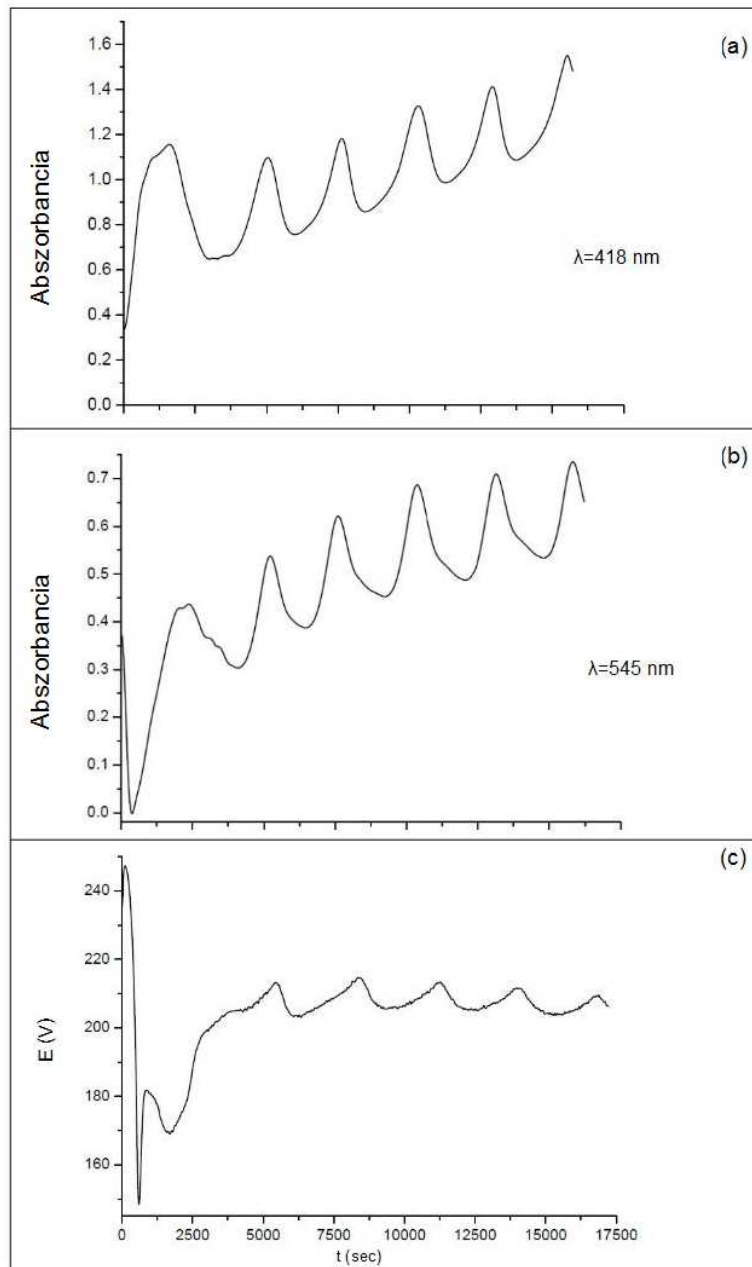


44. ábra: Abszorbancia vs idő görbék  $\lambda=418$  nm (a-c) és  $\lambda=545$  nm (d):

$[\text{KMnO}_4]=2 \times 10^{-4} \text{M}$ ;  $[\text{Gly}]=0,2 \text{M}$ ;  $T=45$  °C (a)  $[\text{HPO}_4^{2-}]=0,05 \text{M}$ ;

(b) és (d)  $[\text{HPO}_4^{2-}]=0,1 \text{M}$ ; (c)  $[\text{HPO}_4^{2-}]=0,2 \text{M}$

A 44. ábrán feltüntetett reakciókörülmények mellett a  $\text{KMnO}_4$  – glicin –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  nyitott rendszerben, alacsony áramlási sebességet alkalmazva kis amplitúdójú, alacsony frekvenciájú oszcillációkat mértünk. A 45. ábrán látható, hogy az elegy abszorbanciája  $\lambda=418$  nm és 545 nm hullámhosszon, valamint a Pt elektród potenciálja oszcillál.

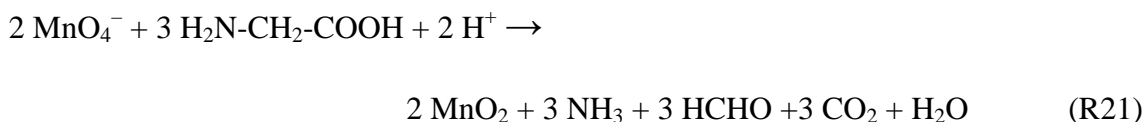


45. ábra: Oszcillációk a  $\text{KMnO}_4$  – glicin –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  CSTR rendszerben:  
 $[\text{KMnO}_4]=2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Gly}]=0,2 \text{ M}$ ;  $[\text{HPO}_4^{2-}]=0,1 \text{ M}$ ;  $k_0=2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  $\text{pH}=7,7$ ;  
 $T=45^\circ\text{C}$ ; (a) abszorbancia  $\lambda=418 \text{ nm}$ ; (b) abszorbancia  $\lambda=545 \text{ nm}$ ; (c) elektródpotenciál

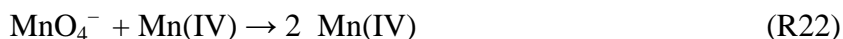
Az oszcillációk kialakulását közel 1,5 órás indukciós periódus előzi meg, amely alatt az oldat átlátszó és barnás-rózsaszínű. Az oszcillációk indulásakor az elegy színe sárgás-barnára változik és megkezdődik a barna  $\text{MnO}_2$  csapadék kiválása. Az alkalmazott kísérleti körülmények mellett a rendszerben bistabilitást nem találtunk.

### 3.2. A $\text{MnO}_4^-$ – glicin – $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ CSTR oszcillátor modellje

A  $\text{MnO}_4^-$  és a glicin között lejátszódó reakció sztöchiometriáját az alábbi egyenlet írja le:



Perez-Benito és munkatársai publikációjában leírtak szerint a fenti reakció autokatalitikus [54]. Az autokatalízisért felelős részecske a reakció végterméke, az oldható formában lévő, kolloidális  $\text{MnO}_2$ . A reakció részletes működésére javaslatot szintén Perez-Benito és munkatársai adtak 2009-ben [55]. Az általuk leírt mechanizmus szerint a reakció autokatalitikus és nem autokatalitikus útvonalon is végbemeget. Mindkét reakcióút sebessége nő a hőmérséklet és a közeg pH-jának növelésével. A nem autokatalitikus reakcióút lassú reakcióban kolloidális Mn(IV)ionokat termel, a termék Mn(IV)ionok pedig katalitikus reakcióúton keresztül gyorsítják a saját termelődésüket. Ezt azzal magyarázták, hogy a glicin molekulák feleslege adszorbeálódik a kolloidális Mn(IV)ionok felületén, Mn(IV)-glicin molekulakomplexet létrehozva. Az adszorbeált glicin molekulák gyorsabban reagálnak a permanganátionokkal, mint az oldatban szabad formában lévők, ami további Mn(IV)ionok keletkezéséhez vezet. A pozitív visszacsatolásért felelős autokatalízist sematikusán az alábbi folyamat írja le:



A negatív visszacsatolásért, az autokatalitikus részecske eltávolításáért, a Mn(IV)ionok csapadék formájában történő keletkezése felel. A kiválás sebességét meghatározó fizikai folyamatokat, mint pl. a flokkulációt, aggregációt, illetve a gócnövekedés sebességét a rendszerben nagy feleslegben lévő stabilizálószer, a  $\text{PO}_4^{3-}$

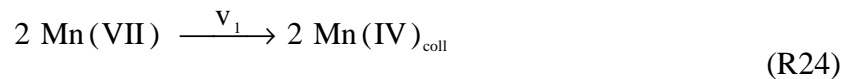
befolyásolja. A foszfátionok koncentrációjának változtatásával tehát a negatív visszacsatolási lépés sebessége szabályozható.

Kvalitatív modellt javasoltunk a  $\text{KMnO}_4$ , glicin és  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (+NaOH) elegy zárt, illetve nyitott reaktorban történő viselkedésének leírására. A modell kinetikai adatai az 55. referenciából származnak. A bruttó reakció sebességére az alábbi egyenlet írható fel:

$$-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k_n c + k_a c (c_0 - c) \quad (\text{R23})$$

amelyben  $k_n$  és  $k_a$  a nemkatalitikus és katalitikus reakcióútra vonatkozó pszeudo-elsőrendű és pszeudo-másodrendű sebességi állandók (a [glicin] nagy feleslegben van a  $[\text{MnO}_4^-]$  képest),  $c$  a  $[\text{MnO}_4^-]$  koncentrációt jelöli  $t$  időben,  $c_0 - c$  az autokatalitikus részecske koncentrációját  $t$  időben.

A modell két lépésből áll:



Az első lépésben az autokatalitikus részecske  $v_1$  reakciósebességgel keletkezik, a másodikban  $v_2$  sebességgel elfogy. Az autokatalízisért felelős  $\text{Mn(IV)}$ ion keletkezésének sebessége közelítőleg azonos a  $\text{MnO}_4^-$  fogyásának sebességével.

$$v_1 = (k_n + k_a [\text{Mn(IV)}]) [\text{MnO}_4^-] \quad (\text{R26})$$

Az autokatalitikus részecske eltávolításának leírására a Langmuir - Hinshelwood kinetika szerinti sebességi egyenletet alkalmaztuk ( $v_2$ ). Ennek használatát korábban

Gray és Scott javasolta olyan esetekben, amikor a kiválás csapadék felületén történik [66]:

$$v_2 = \frac{k_2 [\text{Mn(IV)}]}{(1 + r[\text{Mn(IV)}])} \quad (\text{R27})$$

itt,  $k_2$  az (R27) reakcióra vonatkozó sebességi együttható,  $r$  a telítettségi faktor, aminek értéke a stabilizátor  $\text{PO}_4^{3-}$  koncentrációjától függ.

Gray és Scott szerint a másodrendű autokatalitikus lépés és a  $v_2$ -höz hasonló, az autokatalitikus részecske eltávolítását leíró lépés szimultán lejátszódása oszcillációk kialakulásához vezethet, abban az esetben, ha  $r$  relatív nagy szám.

A  $\text{MnO}_4^-$  és a  $\text{Mn(IV)}$ ion koncentrációjának változását az idő függvényében, nyitott reaktorban, az alábbi egyenletek írják le,  $k_0$  áramlási sebesség mellett:

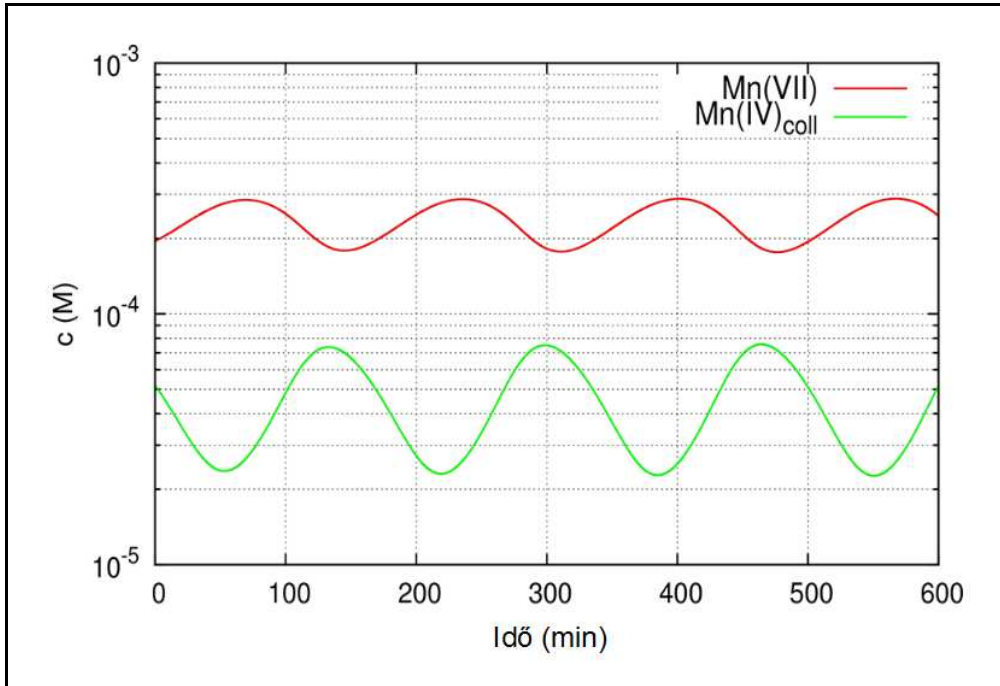
$$\frac{d[\text{Mn(VII)}]}{dt} = -2v_1 + k_0([\text{Mn(VII)}]_0 - [\text{Mn(VII)}]) \quad (\text{R28})$$

$$\frac{d[\text{Mn(IV)}]}{dt} = 2v_1 - v_2 - k_0[\text{Mn(IV)}] \quad (\text{R29})$$

A  $[\text{MnO}_4^-]$  vs idő és a  $[\text{Mn(IV)}]$  vs idő görbék szimulációja XPPAUT [63] programmal készült.

A számításainkban használt  $k_n$  és  $k_a$  értékek közel azonosak a Perez-Benito és munkatársai által pH=6,8-os közegben, alacsony  $[\text{KMnO}_4]$  és nagy feleslegben lévő glicin jelenlétében meghatározott  $k_1$  és  $k_2$  értékekkel. A kiindulási koncentrációk és az áramlási sebesség a kísérletben használtakkal megegyezik.

Az előbbi adatokat, illetve magas  $r$  értéket behelyettesítve a modellbe, a 46. ábrán látható, alacsony frekvenciájú oszcillációkat szimuláltunk a  $\text{MnO}_4^-$  és  $\text{Mn(IV)}$  koncentrációjában, áramlásos rendszerben.



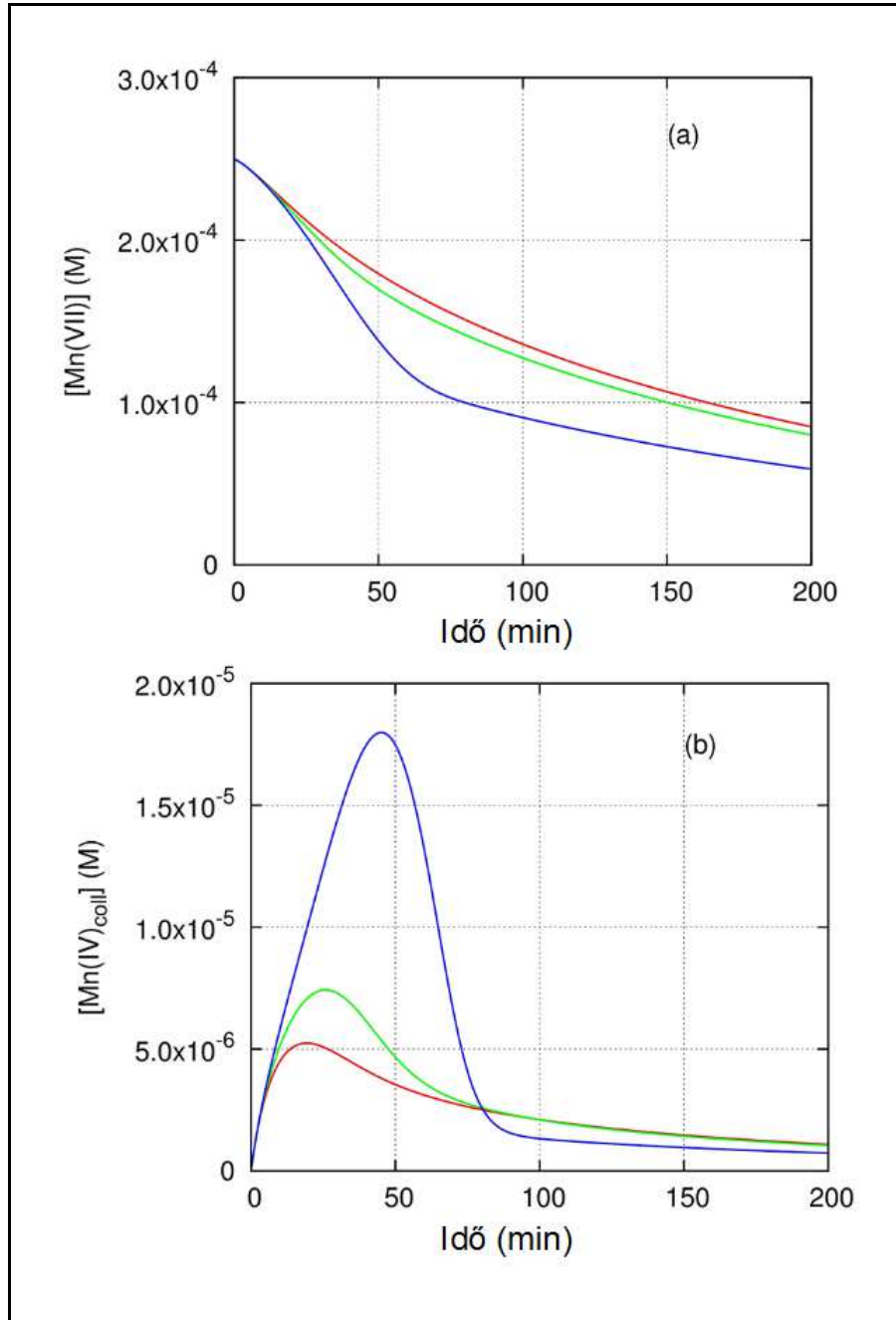
46. ábra: Szimulált oszcillációk a  $\text{KMnO}_4$  – glicin –  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  áramlásos rendszerben:

$$[\text{MnO}_4^-]=2 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{Gly}]=0,2 \text{ M}; k_n=1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}; k_a=6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1};$$

$$k_0=3,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; r=4 \times 10^3$$

A számított  $\text{MnO}_4^-$  és  $\text{Mn(IV)}$  koncentráció változását az idő függvényében, zárt rendszerben ( $k_0=0$ ) a 47. ábra mutatja.





47. ábra:  $[\text{MnO}_4^-]$  vs idő (a) és  $[\text{Mn(IV)}]$  vs idő (b) görbék a  $\text{MnO}_4^-$  – glicin –  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  zárt rendszerben: a kísérleti paraméterek azonosak a 44. ábrán bemutatottakkal.

A szimulált görbék alakja jó egyezést mutat a kísérletileg mért görbékkel (lásd 45. ábra). Az  $r$  érték változtatása a szimulációkban a görbék olyan eltolódásához vezet, amelyet a  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  koncentrációjának változtatása idéz elő a kísérletekben (lásd 44. ábra). Megegyezően a mérések során tapasztaltakkal, a modell nem mutat bistabilitást.

## V. Megbeszélés

### 1. Zárt rendszerű pH-oszcillátorok előállítása

Anyagbevitel szempontjából zárt rendszerben működő kémiai oszcillátorok száma kevés. A I. 2.1. fejezetben bemutatott oszcillátorok közül csak a  $\text{BrO}_3^-$  - csoportban és a  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalitikus bomlásán alapuló oszcillátorok között található zárt variáns, ezért indokolt ilyen rendszerek keresése, vagy kifejlesztése a nyitott változatúakból. A disszertáció IV. 1.1. fejezetében ismertetett módszert követve négy pH-oszcillátort alakítottunk át zárt-rendszerűvé. Feltételezhetően hasonló elv alapján az áramlásos oszcillátorok nagy része működik a szükséges reagens(ek) külső forrásból történő bevitel nélkül is. Előkísérleteket végeztünk, amelyekben néhány CSTR oszcillátor-család kulcs-reagensét, a  $\text{NaClO}_2$ -ot,  $\text{KMnO}_4$ -ot,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot és  $\text{Na}_2\text{S}$ -ot szilikagélbe ágyaztuk. Kioldódási sebességük hasonló, mint a sikeresen alkalmazott  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  szubsztráté. A reagenssel telített gél és a CSTR oszcillátorok további komponenseit tartalmazó „reaktorban” (főzőpohárban) oszcillációkat egyelőre csak a  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Cu(II)}$  rendszerben tudtunk regisztrálni. A negatív eredmények oka lehet az, hogy a reakcióban szilárd köztitermék (pl. a  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}^{2-}$  reakcióban elemi kén, a  $\text{KMnO}_4 -$  redukálószer reakcióban  $\text{MnO}_2$ ) keletkezik, ami kiválik a gél felületén és megakadályozza a kioldódást. Néhány rendszer esetében problémát okoz, hogy a CSTR oszcillátorokban alkalmazott reagens arány a „főzőpohárban” nem, vagy csak nehezen biztosítható. A módszer segítségével további, zárt reaktorban működő rendszer, például egyéb  $\text{SO}_3^{2-}$ -tartalmú CSTR pH-oszcillátor átalakítása valószínűleg megoldható.

### 2. Fémionok és aminosavak közötti komplexképződési egyensúlyok kapcsolása pH-oszcillátorhoz

A pH-oszcillátor összekapcsolása komplexképződési egyensúllyal, – amely komponenseinek koncentrációja a kibővített rendszerben az oszcillátor frekvenciájával oszcillál – sikeresen megvalósítható volt a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  pH-oszcillátor és a pH-érzékeny  $\text{Ni}^{2+} -$  hisztidin komplex CSTR-ba történő bevezetésével. Az alrendszerek

kiválasztásakor primer oszcillátorként, a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  CSTR áramlásos rendszer bizonyult a legmegfelelőbbnek. A fémion-aminosav komplex megtalálása alaposabb előtanulmányokat – specieszeloszlások pH-függésének számítását és UV-VIS spektrumok felvételét különböző összetételeknél és pH-nál – igényelte. A Ni(II)ion és a hisztidin mellett fémionként a  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  és  $\text{Cd}^{2+}$ , aminosavként a glicin, aszparaginsav és cisztein használhatóságát ellenőriztük. Az alábbi eredményeket kaptuk:

A  $\text{Ni}^{2+}$  – aszparaginsav komplex a specieszeloszlás alapján alkalmazhatónak tűnt,  $\text{pH} < 4$ -nél nem keletkezik komplex,  $\text{pH} = 4-6$ -nál 1:1 arányú,  $\text{pH} > 6$ -nál 1:2 arányú komplex van jelen az oldatban. A problémát az 1:1 és 1:2 komplexek abszorpciós spektrumában található nagymértékű átfedés jelenti, ami miatt a két speciesz koncentrációja nem mérhető szelektíven.

A  $\text{Ni}^{2+}$  – glicin komplex lépcsőzetes stabilitási állandói nem elég magasak ( $\log K_1 = 5,7$  és  $\log K_2 = 4,9$ ), így a BS rendszer által biztosított maximális pH-n ( $\sim 7$ ) a komplexképződés mértéke nem megfelelő.

A  $\text{Ni}^{2+}$  – cisztein 1:2 komplexe intenzív barna színű, a stabilitása megfelelő. A probléma az, hogy a cisztein bromátionok hatására savas pH-n pillanatszerűen oxidálódik, ezért a BS oszcillátorhoz nem kapcsolható.

A  $\text{Cu}^{2+}$  és a glicin közötti komplexképződési reakció szinte az összes feltételt teljesíti. Az előzetes számítások alapján,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{mM}$  és  $[\text{Gly}] = 2\text{mM}$  kiindulási koncentrációknál,  $\text{pH} \leq 3$ -nál nem képződik komplex (az oldat gyakorlatilag színtelen),  $\text{pH} \geq 7$ -nél teljes a komplexképződés (az oldat intenzív kék). Az egyensúly a pH változtatásával reverzibilisen mozgatható, tehát a pH 3 és 7 között működő  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  pH-oszcillátorral (elvileg) megvalósítható lenne a szabad  $[\text{Cu}^{2+}]$  ion,  $[\text{Gly}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Gly})]$  és  $[\text{Cu}(\text{Gly})_2]$  indukált oszcillációja. Mivel a pH-oszcillátor savtermelő részreakciója ( $\text{SO}_3^{2-}$  oxidációja  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -vá) a  $\text{Cu}^{2+}$  katalizáló hatása következtében túlságosan felgyorsul, a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  rendszerben oszcilláció helyett alacsony pH-jú stacionárius állapot áll be.

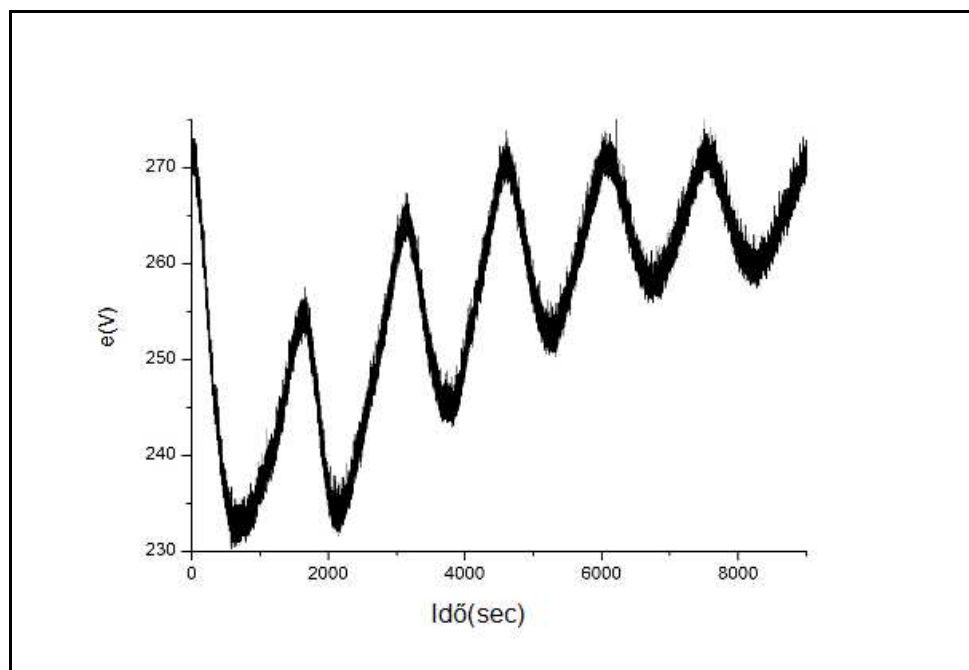
A  $\text{Zn}^{2+}$ – és a  $\text{Cd}^{2+}$ – aminosav komplexek között találtunk megfelelő stabilitásúakat, azonban ezek mindegyike színtelen, így detektálásuk nem megoldott.

A  $\text{Co}^{2+}$  – aminosav komplexek közül a  $\text{Co(II)}$  – hisztidin rendszerben oxidációs mellékreakciókat tapasztaltunk. A  $\text{Co(II)}$ ionot savas pH-n könnyen oxidálja  $\text{BrO}_3^-$   $\text{Co(III)}$ ionná. Emellett a  $\text{Co}^{2+}$  hisztidinnel képzett komplexe reverzibilis oxigén megkötésére is alkalmas. Ennek ellenére, a  $\text{Co}^{2+}$  – hisztidin komplexképződési egyensúlyt fel tudtuk használni indukált oszcillációk létrehozására.

Összefoglalva indukált oszcillációk létrehozására a BS primer oszcillátorhoz az általunk vizsgált fémionok és aminosavak közül a  $\text{Ni}^{2+}$  és hisztidin, valamint a  $\text{Co}^{2+}$  és hisztidin közötti komplexképződési egyensúly kapcsolható.

### 3. Oszcillációk aminosavak $\text{KMnO}_4$ -os oxidációjában

A glicin közel semleges pH-n lejátszódó  $\text{KMnO}_4$ -os oxidációjában,  $\text{HPO}_4^{2-}$  jelenlétében, áramlásos reaktorban oszcillációkat mértünk a rendszerbe merülő Pt elektród potenciáljában, valamint a  $\text{MnO}_4^-$  és a  $\text{Mn(IV)}$  ionok fényabszorpciójában. Az oszcillációs ciklus kialakulásának alapja az oldott állapotú  $\text{Mn(IV)}$ ionok autokatalitikus keletkezése, majd ennek, a  $\text{HPO}_4^{2-}$  által szabályozott ütemű,  $\text{MnO}_2$  csapadék formájában történő eltávolítása. Irodalmi adatok szerint nemcsak a glicin, hanem számos más aminosav, pl. a threonin, valin, alanin, glutaminsav, leucin és izoleucin semleges közegű  $\text{MnO}_4^-$ -os oxidációjában is autokatalitikus kinetika érvényesül. Megkíséreltük oszcillációk kimutatását a felsorolt aminosavak és a  $\text{MnO}_4^-$  reakciójában áramlásos rendszerben. Várakozásainkat cáfolva, csak a  $\text{MnO}_4^-$  – threonin rendszerben figyeltünk meg potenciáloszcillációt (*lásd 48. ábra*).



48. ábra: Potenciáloszcillációk a  $\text{KMnO}_4$  – threonin –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  CSTR rendszerben:

$$[\text{KMnO}_4]=4 \times 10^{-4} \text{M}; [\text{Gly}]=0,05 \text{M}; [\text{HPO}_4^{2-}]=0,1 \text{M};$$

$$k_0=1,35 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \text{pH}=7,7; T=45 \text{ }^\circ\text{C}.$$

A kudarc elsőszámú oka az lehet, hogy a  $\text{MnO}_4^-$  – aminosav közötti reakciók lassúak (a  $\text{MnO}_4^-$  – glicin reakció a leggyorsabb), ezért túlságosan hosszú idő szükséges az autokatalízis beindulásához, az oldható Mn(IV)ion feldúsulásához. Eközben a  $\text{MnO}_2$  kiválása is folyik, tehát az oszcillációs ciklus lépései nem egymást követően, hanem részben egyidejűleg zajlanak. További probléma lehet néhány aminosav alacsony oldhatósága. Nem zárható ki, hogy az általunk használt kísérleti körülményektől eltérő paraméterek (pl. stabilizálószerként  $\text{HPO}_4^{2-}$  helyett  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  alkalmazása, lúgosabb pH, stb.) mellett a  $\text{MnO}_4^-$  – glicin (és a  $\text{MnO}_4^-$  – threonin) rendszer(ek)en kívül más  $\text{MnO}_4^-$  – aminosav CSTR reakció is periodikus jellegű.

## VI. Következtetések

Az oszcilláló kémiai rendszerek összetételének és működési módjának kiterjesztése céljából végzett munkám eredményei alapján az alábbi következtetések tehetők:

*Zárt rendszerű pH-oszcillátorok előállítása:* Kísérleti eredményeim bizonyítják, hogy a nyitott rendszerben működő pH-oszcillátorok egy része – megfelelő módszert alkalmazva – átalakítható félig-zárt és zárt rendszerben is oszcilláló változáttá. Az átalakítás lényeges eleme az oszcillációs ciklus alatt elfogyó reagens pótlása. Ez történhet külső betáplálással (félig-zárt konfiguráció), vagy az általunk javasolt módszerrel, egy másik fázisból való kioldódással. A szulfition autokatalitikus oxidációján alapuló négy CSTR pH-oszcillátor ( $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$ ) félig-zárt és zárt formába alakításakor a szulfition a pótolandó komponens. A zárt rendszerű változatokban a szulfitiont gél-fázisban tároltuk és pH-oszcillációkat mértünk a többi reagenst tartalmazó, géllal érintkező oldatban. A négy sikeresen átalakított rendszeren kívül hét másik szulfition tartalmú CSTR pH-oszcillátor ismert, ezek közül módszerünkkel valószínűleg több is átalakítható. A korábban bemutatott gyakorlati alkalmazási lehetőségekben használt nagy eszköz- és vegyszerigényű nyitott rendszerű pH-oszcillátorok helyettesíthetők a lényegesen könnyebben használható zárt rendszerű variánsal. A szilikagélbe egyéb reagens is bevihető, tehát a módszerrel feltehetően nem csak pH-oszcillátorok, hanem más CSTR-ben oszcilláló rendszer (pl.  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Cu}^{2+}$ ) átalakítása is lehetséges.

*Fémionok és aminosavak közötti komplexképződési egyensúlyok kapcsolása pH-oszcillátorhoz:* A kutatócsoportunk által korábban kidolgozott módszer segítségével sikeresen kapcsoltuk össze a  $\text{Ni}^{2+}$  és hisztidin közötti komplexképződési egyensúlyt a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  nyitott rendszerű pH-oszcillátorral, amely eredményeként a rendszerben a  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiHis}^+$  és  $\text{Ni}(\text{His})_2$  részecskék koncentrációjának időben periodikus változását

idéztük elő. Ez alapján következtethető, hogy a többi oszcillátor is képes több fizikai, kémiai, vagy biokémiai egyensúlyt periodikusan változtatni. Feltételezhető az is, hogy hasonlóan az egyszerű kémiai rendszerekhez, a bonyolultabb élő szervezetekben is megvalósulhat indukált oszcilláció, például a nem-redox tulajdonságú elemek (ionok és molekulák) koncentráció-oszcillációja a célelem egyensúlyi reakciójának egy redox alaposzcillátorhoz történő kapcsolásával. Eredményeink igazolják, hogy a komplex rendszerek viselkedése modellszámításokkal megjósolható az alrendszerek adatainak felhasználásával.

*Oscillációk aminosavak  $KMnO_4$ -os oxidációjában:* Bizonyítottuk, hogy a mangán kémiáján alapuló oszcillátor-család szubsztrátjaként nemcsak szervetlen ionok, hanem bonyolultabb szerves vegyületek, pl. aminosavak is szerepelhetnek. A legegyszerűbb aminosav, a glicin, valamint a threonin permanganátos oxidációjában, közel semleges oldatban, oszcillációkat figyeltünk meg. Az oszcillációs viselkedés paramétertartománya azonban jóval szűkebb, mint a  $KMnO_4$  – szervetlen szubsztrát – stabilizálószer összetételű oszcillátorokban tapasztalható. A  $MnO_4^-$  más aminosavakat (például: valin, leucin, izoleucin, stb.) is autokatalitikus reakcióban oxidálja. Feltételezésünk szerint az említett aminosavak közül néhány, esetleg egyszerűbb peptidek is alkalmazhatóak szubsztrátjaként a mangán- oszcillátorokban.

## VII. Összefoglalás

Doktori munkám során feladatomban volt olyan oszcilláló kémiai reakciók előállításának és részletes tanulmányozása, amelyek összetételükben vagy kivitelezési módjukban újszerűek.

Az eddig ismert pH-oszcillátorok mindegyike csak áramlásos rendszerben működik. A pH-oszcillátorok alkalmazásában történt előrelépések szükségessé tették zárt rendszerű változatok kifejlesztését. Kidolgoztunk egy módszert, amely erre alkalmas. A módszer alapját képezi, hogy a CSTR pH-oszcillátorok 1-1 oszcillációs ciklusában elfogyó reagenst nem betáplálással, hanem a reaktorban előállított gélrétegből történő folyamatos kioldódásával pótoljuk. A módszerrel a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ , a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , a  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  és a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  CSTR pH-oszcillátorokat alakítottuk át zárt rendszerűvé. A  $\text{SO}_3^{2-}$ -ot tartalmazó gél felett lévő, a többi reagenst tartalmazó kevert oldatban alig csillapodó, nagy amplitúdójú, hosszan tartó pH-oszcillációkat regisztráltunk.

Egy pH-oszcillátor és pH-függő sav-bázis típusú egyensúly kapcsolásával megvalósítható az egyensúlyban résztvevő nem-redox tulajdonságú ionok koncentrációjának oszcillációja. Ez az oszcillációs viselkedésre képes specieszek számának jelentős kiterjesztését teszi lehetővé. Bizonyítottuk, hogy a módszer alkalmas a korábban használt szervesetlen kémiai egyensúlyoknál bonyolultabb folyamatok, például fémionok és aminosavak közötti komplexképződési reakció periodikus mozgására is. Igazoltuk, hogy a  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Ni}^{2+} - \text{hisztidin}$  CSTR rendszerben a  $\text{Ni}^{2+}$ , a  $\text{NiHis}^+$  és a  $\text{Ni}(\text{His})_2$  koncentráció oszcilláló változása következik be. A kapcsolt rendszer viselkedését modell-számításokkal szimuláltuk.

Összetételében új mangán-oszcillátort állítottunk elő. Korábban a mangán-kémián alapuló oszcillátorokban redukálószerként kizárólag szervesetlen vegyületeket használtak. Kísérleteink szerint szubsztrátként aminosavak is alkalmazhatók. A  $\text{KMnO}_4 - \text{glicin} - \text{H}_2\text{PO}_4^-$  CSTR rendszerben hosszú periódusidejű (~1 óra) oszcillációkat mértünk a redoxpotenciálban és a  $\text{MnO}_4^-$ , valamint a közti termék  $\text{Mn}(\text{IV})$  ionok spektrumában. Modellt javasoltunk az oszcillációk értelmezésére és eredményesen szimuláltuk a rendszer dinamikai viselkedését.



## VIII. Summary

During the PhD study my task was to produce and to study oscillatory chemical reactions which are new novel either in their composition or in the way of construction.

All pH-oscillators known so far function under flow condition. Recent advances in the application of pH-oscillators have required developing closed versions. We worked out a method which is able to convert CSTR pH-oscillators to closed ones. The method is based on supplying the reagent, which is consumed during one oscillatory cycle, by its dissolution from gel layer prepared previously in the reactor. With the method the  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ , the  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , the  $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  and the  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  CSTR pH-oscillators were transformed to work under closed condition. In a batch system that consisted of a gel layer embedded with  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and of a solution which contained the rest of the components of the above mentioned CSTR pH-oscillators hardly damped, big amplitudes, long lasting pH-oscillations were recorded.

By coupling a pH-oscillator to a pH dependent acid-base equilibrium it is possible to generate oscillations in the concentration of non-redox ions, participate in the system and extend the number of species that are capable of oscillations. The method was proven to be suitable to induce periodical changes not only in the previously used metal ion – inorganic ligand complexes but in more complicated equilibriums, such as metal ion – amino acid complexes, as well. Oscillations in the concentration of the  $\text{Ni}^{2+}$ , the  $\text{NiHis}^+$  and the  $\text{Ni}(\text{His})_2$  species in the  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Ni}^{2+} - \text{histidine}$  CSTR system were established. The dynamical behavior of the coupled system was simulated by model calculations.

A new manganese-oscillator was produced. Until now only inorganic compounds have been used as reductants in the manganese-chemistry based oscillators. According to our experiments amino acids can also be applied as substrates. In the  $\text{KMnO}_4 - \text{glycine} - \text{H}_2\text{PO}_4^-$  CSTR system long periodic time (1 hour) oscillations in the redox potential and in the spectra of  $\text{MnO}_4^-$  and  $\text{Mn}(\text{IV})$  ions were measured. Model was suggested to explain the origin of oscillations and the dynamical behavior of the system was successfully simulated.

## IX. Irodalomjegyzék

1. Bray WC. (1921) A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 43(6):1262-1267.
2. Belousov BP. (1959) Periodicheski deistvuyushchaya reaktsia i ee mekhanizm [Periodically acting reaction and its mechanism]. *Sbornik referatov po radiatsionnoi meditsine* [Collection of abstracts on radiation medicine]:145-147.
3. Zhabotinsky AM. (1964) Periodic oxidation reactions in the liquid phase. *Dokl. Nauk SSSR*, 157:392-395.
4. Lotka AJ. (1910) Contribution to the theory of periodic reactions. *J. Phys. Chem.*, 14:271-274.
5. Volterra V. (1926) Variazioni e fluttuazioni del numero d'individui in specie animali conviventi. *Mem. Acad. Lincei Roma*, 2:31–113.
6. Prigogine I, Lefever R. (1968) Symmetry breaking instabilities in dissipative systems. II. *J. Chem. Phys.*, 48:1695-1700.
7. Field RJ, Noyes RM. (1974) Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *J. Chem. Phys.*, 60:1877-1884.
8. Field RJ, Kőrös E, Noyes RM. (1972) Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate – cerium – malonic acid system. *J. Am. Chem. Soc.*, 94:8649-8664.
9. Kurin-Csörgei K, Epstein IR, Orbán M. (2005) Systematic design of chemical oscillators using complexation and precipitation equilibria. *Nature*, 433(7022):139-142.
10. Orbán M, Epstein IR. (1985) Systematic design of chemical oscillators. 26. A new halogen-free chemical oscillator: the reaction between sulfide ion and hydrogen peroxide in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 107:2302-2305.
11. Edblom EC, Orbán M, Epstein IR. (1986) A new iodate oscillator: the Landolt reaction with ferrocyanide in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:2826-2830.

12. Orbán M, Epstein IR. (1987) Chemical oscillators in group VI.A: The Cu(II)-catalyzed reaction between hydrogen peroxide and thiosulfate ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:101-106.
13. Rábai Gy, Beck MT, Kustin K, Epstein IR. (1989) Sustained and damped pH oscillations in the periodate – thiosulfate reaction in continuous-flow stirred tank reactor. *J. Phys. Chem.*, 93:2853-2858.
14. Rábai Gy, Epstein IR. (1989) Oxidation of hydroxylamine by periodate in a continuous-flow stirred tank reactor: A new pH oscillator. *J. Phys. Chem.*, 93:7556-7559.
15. Rábai Gy, Epstein IR. (1990) Large amplitude pH oscillation in the oxidation of hydroxylamine by iodate in a continuous-flow stirred tank reactor. *J. Phys. Chem.*, 94:6361-6365.
16. Orbán M, Epstein IR. (1992) A new type of oxyhalogen oscillator: The bromite – iodide reaction in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:1252-1256.
17. Okazaki N, Rábai Gy, Hanazaki I. (1999) Discovery of novel bromate – sulfite pH oscillator with  $\text{Mn}^{2+}$  or  $\text{MnO}_4^-$  as a negative feedback species. *J. Phys. Chem.*, 103:10915-10920.
18. Kovács K, Rábai Gy. (2001) Large amplitude pH oscillation in the hydrogen peroxide – dithionite reaction in a flow reactor. *J. Phys. Chem. A*, 105:9183-9187.
19. Szántó TG, Rábai Gy. (2005) pH oscillations in the  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$  reaction in a CSTR. *J. Phys. Chem. A*, 109:5398-5402.
20. Rábai Gy, Nagy ZsV, Beck MT. (1987) Quantitative description of the oscillatory behaviour of the iodate – sulfite – thiourea system in a CSTR. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 33:23-29.
21. Rábai Gy, Beck MT. (1988) Exotic kinetic phenomena and their chemical explanation in the iodate – sulfite – thiosulfate system. *J. Phys. Chem.*, 92:2804-2807.

22. Edblom EC, Luo Y, Orbán M, Kustin K, Epstein IR. (1989) Kinetics and mechanism of the oscillatory bromate – sulfite – ferrocyanide reaction. *J. Phys. Chem.*, 93:2722-2727.
23. Rábai Gy, Kustin K, Epstein IR. (1989) A systematically designed pH oscillator: The hydrogen peroxide – sulfite – ferrocyanide reaction in continuous-flow stirred tank reactor. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:3870-3874.
24. Orbán M, Epstein IR. (1994) Simple and complex pH oscillations and bistability in the phenol-perturbed bromite – hydroxylamine reaction. *J. Phys. Chem.*, 98:2930-2935.
25. Orbán M, Epstein IR. (1995) A new bromite oscillator: Large amplitude pH in the bromite – thiosulfate – phenol flow system. *J. Phys. Chem.*, 99:2358-2362.
26. Rábai Gy, Hanazaki I. (1996) pH oscillations in the bromate – sulfite – marble semibatch and flow system. *J. Phys. Chem.*, 100:10615-10619.
27. Rábai Gy. (1997) Period-doubling routing to chaos in the hydrogen peroxide – sulfur(IV) – hydrogen carbonate flow system. *J. Phys. Chem. A*, 101:7085-7089.
28. Frerichs GA, Thomson RC. (1998) A pH-regulated chemical oscillators: The homogeneous system of hydrogen peroxide – sulfite – carbonate – sulfuric acid in a CSTR. *J. Phys. Chem. A*, 102:8142-8149.
29. Rábai Gy, Hanazaki I. (1999) Chaotic pH oscillations in the hydrogen peroxide – thiosulfate – sulfite flow system. *J. Phys. Chem. A*, 103:7268-7263.
30. Hauser MJB, Strich A, Bakos R, Nagy-Ungvárai Zs, Müller SC. (2002) pH oscillations in the hemin – hydrogen peroxide – sulfite reaction. *Faraday Discuss.*, 120:229-236.
31. Rábai Gy, Kustin K, Epstein IR. (1989) Light-sensitive oscillations in the hydrogen peroxide oxidation of ferrocyanide. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:8271-8273.
32. Frerichs GA, Mlnarik TM, Grun RJ. (2001) A new pH oscillator: The chlorite – sulfite – sulfuric acid system in a CSTR. *J. Phys. Chem. A*, 105:829-837.
33. Kovács K, Rábai Gy. (2002) Mechanism of the oscillatory decomposition of the dithionite ion in a flow reactor. *Chem. Commun.*, 7:790-791.

34. Kovács K, McIlvaine RE, Scott SK, Taylor AF. (2007) An organic based pH oscillator. *J. Phys. Chem. A*, 111:549-551.
35. Rábai Gy. (1998) Modeling and designing of pH-controlled bistability, oscillations, and chaos in a continuous-flow stirred tank reactor. *ACH-Models Chem.*, 135(3):381-392.
36. Gáspár V, Showalter K. (1987) The oscillatory Landolt reaction. Empirical rate law model and detailed mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:4869-4876.
37. Gáspár V, Showalter K. (1990) A simple model for the oscillatory iodate oxidation of sulfite and ferrocyanide. *J. Phys. Chem.*, 94:4973-4979.
38. Kurin-Csörgei K, Epstein IR, Orbán M. (2006) Periodic pulses of calcium ions in a chemical system. *J. Phys. Chem.*, 110:7588-7592.
39. Horváth V, Kurin-Csörgei K, Epstein IR, Orbán M. (2008) Oscillations in the concentration of fluoride ions induced by a pH oscillator. *J. Phys. Chem. A*, 112:4271-4276.
40. Horváth V, Kurin-Csörgei K, Epstein IR, Orbán M. (2010) Oscillatory concentration pulses of some divalent metal ions induced by a redox oscillator. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:1248-1252.
41. Turing AM. (1990) The chemical basis of morphogenesis [Reprinted from *Philosophical Transactions of the Royal Society (Part B)*, 1953, 237:37-72.]. *B. Math. Biol.*, 52(1-2):153-197.
42. Perraud JJ, Agladze K, Dulos E, De Kepper P. (1992) Stationary turing patterns versus time-dependent structures in the chlorite iodide malonic-acid reaction. *Physica A*, 188(1-3):1-16.
43. Szalai I, De Kepper P. (2008) Pattern formation in the ferrocyanide – iodate – sulfite reaction: The control of space scale separation. *Chaos*, 18:1-9.
44. Szalai I, De Kepper P. (2008) Patterns of the ferrocyanide – iodate – sulfite reaction revisited: The role of immobilized carboxylic functions. *J. Phys. Chem. A*, 112:783-786.

45. Horváth J, Szalai I, De Kepper P. (2009) An experimental design method leading to chemical Turing patterns. *Science*, 324(5928):772-775.
46. Liu H, Pojman JA, Zhao Y, Pan CW, Zheng J, Yuan L, Horváth AK, Gao Q. (2012) Pattern formation in the iodate – sulfite – thiosulfate reaction-diffusion system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:131-137.
47. Szalai I, Horváth J, Takács N, De Kepper P. (2011) Sustained self-organizing pH patterns in hydrogen peroxide driven aqueous redox systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:20228-20234.
48. Giannos SA, Dinh SM. (1996) Novel timing system for controlled drug delivery. *Polymer News*, 21:118-124.
49. Misra G., Siegel RA. (2002) Multipulse drug permeation across a membrane driven by a chemical pH-oscillator. *J. Controlled Release*, 79:293-297.
50. Liedl T, Simmel FC. (2005) Switching the conformation of DNA molecule between the folded and random coil formation with chemical oscillator. *Nano Lett.*, 5:1984-1898.
51. Crook CJ, Smith A, Jones RAL, Ryan J. (2002) Chemically induced oscillations in a pH-responsive hydrogel. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1367-1369.
52. Orbán M, Epstein IR. (1990) Systematic design of chemical oscillators. 62. The minimal permanganate oscillator and some derivatives: oscillatory oxidation of  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ , and  $S^{2-}$  by permanganate in a CSTR. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:1812-1817.
53. Perez-Benito JF. (2011) Permanganate oxidation of  $\alpha$ -amino acids: Kinetic correlations for the nonautocatalytic and autocatalytic reaction pathways. *J. Phys. Chem. C*, 115:9876-9885.
54. Perez-Benito JF, Mata-Perez F, Brillas E. (1987) Permanganate oxidation of glycine: Kinetics, catalytic effect and mechanism. *Can. J. Chem.*, 65:2329-2337.
55. Perez-Benito JF. (2009) Autocatalytic reaction pathway on manganese dioxide colloidal particles in the permanganate oxidation of glycine. *J. Phys. Chem. C*, 113:15982-15991.

56. Verma SR, Reddy MJ, Shastry VR. (1967) Kinetic study of homogenous acid-catalysed oxidation of certain amino acids by potassium permanganate in moderately acidic media. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2:469-473.
57. Insausti MJ, Mata-Perez I, Alvarez-Macho MP. (1966) Kinetic study of the oxidation of glycine by permanganate ions in acid medium. *Collect. Czech Chem. Commun.*, 61:232-241.
58. Higginson WCE, Marshall JW. (1957) Equivalence changes in oxidation–reduction reactions in solution: some aspects of the oxidation of sulphurous acid. *J. Chem. Soc.*, 447-458.
59. Higuchi T. (1961) Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspensions. *J. Pharm. Sci.*, 50: 874–875.
60. Puigdomenech, I. Chemical Equilibrium Software MEDUSA, <http://web.telia.com/~u156511596>.
61. Valentini LE, De Pauli CP, Giacomelli CE. (2006) The Binding of Ni(II) ions to hexahistidine as a model system of the interaction between nickel and His-tagged proteins. *J. Inorg. Biochem.*, 100:192-200.
62. Perrin DD. *Stability Constants of Metal-ion Complexes: Part B, Organic Ligands*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, New York, 1979: 412-417.
63. Ermentrout, B. *Simulating, Analyzing and Animating Dynamical Systems: A Guide to XPPAUT for Researchers and Students*, Software, Environment and Tool Series; Society for Industrial and Applied Mathematics: Philadelphia, PA, 2002
64. Eigen M, Wilkins RG. *Mechanism of Inorganic Reactions*. In: Kleinberg J, Murmann RK, Bauman J. (szerk.) *Advances of Chemical Series*, No. 49, American Chemical Society, Washington D.C., 1965: 55-80.
65. Li H, Huang X, Deng J. (1996) Oscillations in the  $\text{KMnO}_4 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - \text{H}_3\text{PO}_4$  CSTR system. *Chem. Phys.*, 208:229-232.
66. Gray P, Scott SK. (1985) Sustained oscillations and other exotic patterns of behavior in isothermal reactions. *J. Phys. Chem.*, 89:15982-15991.

## X. Saját publikációk jegyzéke

A disszertációhoz kapcsolódó közlemények:

1. **Poros E**, Horváth V, Kurin-Csörgei K, Epstein IR, Orbán M. (2011) Generation of pH-oscillations in closed chemical systems: Method and applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:7174-7179.
2. **Poros E**, Kurin-Csörgei K, Szalai I, Orbán M. (2013) Oscillations in the permanganate oxidation of glycine in a stirred flow reactor. *J. Phys. Chem. A*, 117(37):9023-9027.
3. **Poros E**, Kurin-Csörgei K, Horváth V, Szalai I, Orbán M. (2014) Periodic changes in the distribution of species observed in the  $\text{Ni}^{2+}$  – Histidine equilibrium coupled to the  $\text{BrO}_3^-$ – $\text{SO}_3^{2-}$  pH-oscillator. *J. Phys. Chem. A*, 118(34):6749-6756.
4. **Poros E**, Kurin-Csörgei K, Szalai I, Rábai Gy, Orbán M. (2015) pH-oscillations in the bromate – sulfite reaction in semibatch and in gel-fed batch reactors. *Chaos*, 25(6): 064602. DOI:10.1063/1.4921176.



## **XI. Köszönetnyilvánítás**

Mindenekelőtt hálásan köszönöm témavezetőmnek, Csörgeiné Dr. Kurin Krisztina habilitált egyetemi docensnek a lehetőséget, hogy a Nemlineáris Kémiai Dinamika kutatócsoport munkájába bekapcsolódhattam, rengeteg értékes tanácsát, állandó támogatását és fáradhatatlan munkáját, amivel hozzájárult doktori munkám elvégzéséhez.

Őszinte tisztelettel köszönöm meg Dr. Orbán Miklós akadémikus úrnak – a kutatócsoport vezetőjének – a szakmai irányítást, sokoldalú segítségét valamint, hogy állandó figyelemmel kísérte munkámat.

Köszönettel tartozom Dr. Szalai István docensnek, Dr. Horváth Viktor tanársegédnek és kutatócsoportunk minden további tagjának a munkám során nyújtott segítségükért.

Továbbá megköszönöm Dr. Záray Gyula, Dr. Láng Győző és Dr. Salma Imre tanszékvezető egyetemi tanár uraknak, hogy az elmúlt öt évben a tanszéken végezhettem demonstrátori, illetve doktori munkámat.

Köszönettel tartozom az ELTE Analitikai Kémiai Tanszék valamennyi munkatársának a baráti légkör megteremtésért.

Köszönöm családom és barátaim kitartó támogatását és bátorítását.