

## Szakmai beszámoló

### Reakció- és reakció + diffúzió + ionos migráció rendszerek nemlineáris dinamikája

#### Bevezetés

Még az eredmények ismertetése előtt megemlítendő, hogy a jelen projekt eredetileg 4 évesre tervezett futamidejét egy évvel meghosszabbítottuk. E hosszabbítást egyrészt azért kértük, mert a tanszék átépítése miatt több kísérletünk halasztást szenvedett. Másrészt egy érdekes felfedezést tettünk, amelyet mielőbb publikálni kívántunk. A felfedezést a Plos One folyóiratban közöltük is (lásd 2.5), de a közlemény elkészítése – a téma komplex jellegénél fogva – hosszabb időt vett igénybe.

Ugyancsak ebben a bevezetésben említendő, hogy az évek során többen csatlakoztak a projekthez: Dr. Kály-Kullai Kristóf adjunktus, Dr. Lagzi László docens, és Holló Gábor valamint Koncz Viktória PhD hallgatók. Továbbá Dr. Muntean Norbert a Kolozsvári Babes Bolyai egyetemről 8 + 2 hónapos posztdoktori ösztöndíj keretében dolgozott velünk.

Külföldi munka-, illetve szerzőtársaink: Dr. Lavinia Onel (Leeds, Nagy-Britannia), Prof. Stanley D. Furrow (Reading, Pennsylvania, USA), és Prof. Guy Schmitz (Brüsszel).

#### Eredmények

Mivel 3 fő témakörben terveztünk kutatásokat, ezért eredményeinket is ebben a bontásban ismertetjük. Az 1. témakör tisztán kémiai reakció rendszerekkel, a 2. témakör reakció-diffúzió rendszerekkel, a 3. pedig egy olyan rendszerrel foglalkozik, ahol az említettekén kívül még egy további transzport folyamat, nevezetesen az ionos migráció is szerepet játszik.

#### **1. témakör: CO<sub>2</sub> és CO fejlődés forrása az oszcilláló Briggs-Rauscher (BR) reakcióban. Analógiák a BZ és a BR reakciók között**

E témakörben 5 közleményt publikáltunk. A cikk formájában megjelent eredményeinket a releváns publikáció megadását követően diszkutáljuk, végül pedig a témakörhöz kapcsolódó még nem publikált felfedezéseinkre és további terveinkre is kitérünk röviden.

1.1) Muntean, N., Szabó, G., Wittmann, M., Lawson, T., Noszticzius, Z., Fülöp, J., Onel, L.: *Reaction Routes Leading to CO<sub>2</sub> and CO in the Briggs-Rauscher Oscillator: Analogies between the Oscillatory BR and BZ Reactions*  
J. Phys. Chem. A. 113, 9102-9108, 2009.

Kísérleteket végeztünk különféle Fenton-rendszerekkel, amelyekbe malonsavat és jódomalonsavat juttattunk szerves szubsztrátumként. A Fenton-rendszerekkel generált szerves szabad gyökök és a fenti szerves szubsztrátumok reakciójában széndioxid és szénmonoxid keletkezett, különösen akkor, ha a szerves szubsztrátum jódomalonsav volt. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy a CO<sub>2</sub> és CO a különféle jodomalonil gyököknek a dekarboxileződésük illetve dekarbonileződésük során képződő bomlástermékei, amelyek a jódomalonsav és a szerves szabad gyökök reakciójában keletkeznek. Nagy a valószínűsége, hogy a BR reakcióban is ez a CO<sub>2</sub> és CO fejlődés forrása. Nem teljesen világos azonban, hogy a BR reakcióban melyek azok a szerves szabad gyökök, amelyek jodomalonil gyökké alakítják a jódomalonsavat.

Végül rámutattunk, hogy a BZ reakcióban a CO és CO<sub>2</sub> nagy valószínűséggel analóg módon, a bromomalonil gyökből keletkezik. Az azonban a BZ reakció esetében sem világos – a Ce<sup>4+</sup>-et és a Mn<sup>3+</sup>-at tartalmazó rendszerektől eltekintve –, hogy milyen reagens hatására jönnek létre ezek a bromomalonil gyökök a brómmalonsavból.

1.2) Lawson, T., Fülöp J., Wittmann, M., Noszticzius, Z., Muntean, N., Szabó, G., Onel, L.: ***Iodomalonic Acid as an Anti-Inhibitor in the Resorcinol Inhibited Briggs-Rauscher Reaction***

J. Phys. Chem. A. 113, 14095-14098, 2009.

Felfedeztük, hogy a jódmalonsav jelentősen lerövidíti a BR reakcióban azt az inhibíciós időt, amelyet rezorcin inhibitor idéz elő. Továbbá azt találtuk, hogy a jódmalonsav képes jelentősen gyorsítani a BR reakciót annak kezdeti fázisában. Mindezek alapján azt gyanítjuk, hogy a jódmalonsav, vagy még inkább a hipojódossav a BR reakció autokatalitikus közterméke. Korábban ugyanis bizonyítani tudtuk, hogy a malonsav jódozása a hipojódossav által reverzibilis reakció, és így a jódmalonsav adott esetben hipojódossav forrás is lehet.

Cikkünkre Cervellati, Greco és Furrow egy publikációban reagáltak (Cervellati, R., Greco, E., Furrow, S. D. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12888–12892), és rámutattak arra, hogy a jódmalonsav maga nem lehet autokatalitikus intermedier, mivel a rezorcin csak aránylag lassan reagál vele. Avval a feltevésünkkel azonban, hogy a hipojódossav az autokatalitikus intermedier (amivel viszont előkísérleteink szerint a rezorcin igen gyorsan reagál), nem foglalkoztak.

1.3) Muntean, N., Bâldea, I., Szabó, G., Noszticzius, Z.:

***Antioxidant capacity determination by the Briggs-Rauscher oscillating reaction in a flowsystem. An application of functional dynamics in analytical chemistry***

Studia Univ. Babeş-Bolyai 2010/1 121-132, 2010.

A BR reakcióra építve a biológiailag fontos antioxidánsok mérésének egy új, egyszerű, de mégis érzékeny és specifikus módszerét tanulmányozzák a világ több laboratóriumában. Ezek a módszerek ún. „batch” reaktorokat alkalmaznak. A Kolozsvári Babeş-Bolyai egyetem kutatóival (elsősorban Muntean Norberttel és Szabó Gabriellával) együttműködve egy új CSTR verziót fejlesztettünk ki. A módszerről és az elért eredményeinkről jelent meg a fenti közlemény.

1.4) Muntean, N., Lawson, B.T., Kály-Kullai, K., Wittmann, M., Noszticzius, Z., Onel, L., Furrow, S. D.: ***Measurement of hypoiodous acid concentration by a novel type iodide selective electrode and a new method to prepare HOI. Monitoring HOI levels in the Briggs-Rauscher oscillatory reaction***

J. Phys. Chem. A 116, 6630-42, 2012.

Az 1.2) pontban ismertetett eredményeinkből arra következtettünk, hogy a reakció szervesen alrendszerre sincs még teljesen tisztázva, és elképzelhető, hogy a hipojódossav autokatalitikus intermedier. Ezért a hipojódossav közvetlen és érzékeny mérését tűztük ki célul. A fenti cikk az evvel kapcsolatban elért első eredményeinket ismerteti. A kísérleteinkhez diklórmetánban oldott I(+1)-et (feltételezhetően dijódomonoxidot) állítottunk elő, amely vizes oldatba injektálva ott hipojódossavat eredményezett. Kimutattuk, hogy az úgynevezett oldhatósági határpotenciál felett egy AgI olvadékkal bevont ezüst elektród potenciálját a hipojódossav (HOI) szabja meg, feltéve, hogy a jódsav (HOIO) koncentráció elhanyagolható. E cikk írása kapcsán vettük fel a kapcsolatot Stanley D. Furrow amerikai professzorral, aki az oszcilláló Briggs-Rauscher reakció jelenleg élő legismertebb szakértője, és akivel azóta is együtt dolgozunk.

1.5) Holló, G., Kály-Kullai, K., Lawson, B.T., Noszticzius, Z., Wittmann, M., Muntean, N., Furrow, D. S., Schmitz, G.:

***HOI versus HOIO selectivity of a molten-type AgI electrode***

J. Phys. Chem. A 118, 4670-4679, 2014.

Ez a közlemény tulajdonképpen az 1.4) alatti munka folytatása. Az ebben közölt legfontosabb eredményünk szerint már minimális HOI koncentráció is érzéketlenné teszi az AgI elektródot a HOIO-ra, még ha az utóbbi akár sokkal nagyobb koncentrációban is van jelen, mint a HOI. Vagyis a már említett oldhatósági határpotenciál felett az AgI elektród hipojódossav-szelektív elektródként használható, nem kell tartani a HOIO interferenciától. (Tehát nincs szükség az 1.4 közleményünk korlátozó feltételezésére.) Jódossavat állítottunk elő, és a HOIO autokatalitikus diszproporcionálódásában képződő hipojódossavat mértük a HOI-szelektív elektródunkkal. Modellszámításokat is végeztünk, melyek jól egyeztek a mérési eredményeinkkel. A modellt Guy Schmitz és Stanley Furrow professzorok javasolták. Guy Schmitz belga professzor az oszcilláló Bray-Liebafsky reakció jelenleg élő legnevesebb szakértője és a szerves jód kémia kiváló ismerője, akivel most is kapcsolatban állunk.

#### Később publikálendő fontosabb eredmények az 1. témakörben

- i) Megmértük a HOI–rezorcin reakció sebességi állandóját és annak első lépését (a monojód-rezorcin keletkezését) igen nagyra (kb.  $10^8-10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) találtuk.
- ii) A BR reakció szerves alrendszerében autokatalitikus HOI fejlődést figyeltünk meg.
- iii) A terveknek megfelelően megépítettünk egy olyan készüléket, amelyben a CO/CO<sub>2</sub> fejlődést és a jodid-szelektív, vagy a Pt elektród potenciáloszcillációit párhuzamosan tudjuk regisztrálni. E készülékkel végzett előkísérleteink pedig azt mutatják, hogy a szerves gyökök, és így a CO-, valamint a CO<sub>2</sub>-fejlődés forrása a hipohalogenéssavak (a HOI a BR-reakcióban és a HOBr a BZ-reakcióban) reakciói a halogénezett szerves savakkal (pl. a jódmalonsavval illetve a brómmalonsavval) az ún. Hunsdicker-reakciónak megfelelően.
- iv) Holló Gábor kísérletei azt mutatják, hogy a Pt elektród potenciálját az ún. jódhidrolízis határpotenciál felett nem a jód-jodid, hanem a hipojódossav-jodid redox pár szabja meg. Erről, és az ehhez kapcsolódó az eredményeinkről külföldi szerzőtársainkkal együtt közlemény írása van folyamatban.
- v) Egy új illékony jódoxidot (valószínűleg dijó-d-monoxidot) sikerült izolálnunk.
- vi) Egy olyan új jód-szenzor kifejlesztését kezdtük el, amely előkísérleteink szerint nagyon szelektív, és rendkívül érzékeny. Jelenleg a szenzor időállandóját kívánjuk 1 perc alá csökkenteni.

Eltérés az eredeti tervhez képest: az 1. témakörben az analóg brómkémiai kísérletekre (pl. hipobrómosav mérése HOBr szelektív AgBr elektróddal), és analóg vizsgálatokra a BZ reakcióban még nem került sor, mert a jódkémiai kísérletek foglalták le a rendelkezésre álló időt. Ezen analógiák vizsgálatát azonban továbbra is tervezzük.

## **2. Témakör (reakció-diffúzió rendszerek): Liesegang mintázatok, biokémiai, illetve biomimetikus reakció-diffúzió rendszerek, és kémiai hullámok**

### **2A. Liesegang-mintázatok**

2.1) Volford, A., Lagzi, I., Molnár, F., Rácz, Z.:

*Coarsening of precipitation patterns in a moving reaction-diffusion front*

Phys. Rev. E 80, 055102, 2009.

Szabályozott ekvidisztáns mintázatot állítottunk elő Liesegang csapadékrendszerben és kísérleteink során új típusú mintázatképződést fedeztünk fel. E mintázatképződés bizonyos paramétertartományban csapadékgócok durvulásába mehet át, melyet kísérletileg megfigyeltünk és a Cahn-Hilliard modell segítségével elméletileg is leírtunk.

2.2) Lagzi, I.:

***Controlling and engineering precipitation patterns***

Langmuir 28, 3350-3354, 2012.

Kidolgoztunk egy módszert a Liesegang (kémiai csapadék) -mintázatok tervezésére. Eddig csak korlátozott lehetőségek álltak rendelkezésre a mintázatok kontrolljára az ilyen típusú reakció-diffúzió rendszerekben. Megmutattuk, hogy a gél koncentrációjának és tisztaságának változtatásával szabályozható a mintázatok tulajdonsága (a csapadékrétegek vastagsága, egymástól mért távolsága, stb.).

2.3) Mészáros, R., Molnár, F., Izsák, F., Kovács, T., Dombovári, P., Steierlein, Á., Nagy, R., Lagzi, I.:

***Environmental modeling using graphical processing unit with CUDA,***

Időjárás 116, 237-251, 2012.

Az összefoglaló cikk azt mutatja be, hogyan lehet a videokártyákat hatékonyan felhasználni reakció-diffúzió rendszerek matematikai modelljeinek numerikus megoldására.

2.4) Thomas, S., Molnár, F., Rácz, Z., Lagzi I.:

***Matalon–Packer law for stretchedhelicoids formed in precipitation processes***

Chem. Phys. Lett. 577, 38-41, 2013.

Csapadékrendszerekben megvizsgáltuk, hogy hogyan szerveződnek nano- és mikroméretű építőelemek makroszkopikus helikális (helikoidális) struktúrába. A vizsgált rendszer a réz-kromát csapadékképződéssel járó reakció volt. Megállapítottunk, hogy a réz-kromát csapadék struktúrája körülbelül egy mikrométeres gömbökből áll, amelyek speciális körülmények között képesek helikális mintázatot kialakítani. Az építőelemek (gömbök) nem rendelkeznek kiralitással, azonban a makroskálán kialakult struktúrák királisak (jobb- vagy balsodrású helikoidok). A kísérletekben megfigyelt jelenségekre modellt dolgoztunk ki, amely kiválóan írja le a kísérleti eredményeket.

## **2 B. Biokémiai és biomimetikus reakció-diffúzió rendszerek**

2.5) Noszticzius, Z., Wittmann, M., Kály-Kullai, K., Beregvári, Z., Kiss, I., Rosivall, L., Szegedi, J.:

***Chlorine dioxide is a size selective antimicrobial agent***

PLoS ONE 8(11): e79157. doi:10.1371/journal.pone.0079157

<http://www.plosone.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pone.0079157>

Az „ideális biocid”-ként emlegetett klór-dioxidot antiszeptikumként is lehetne alkalmazni, ha megértenénk, hogy a mikrobák gyors elpusztítására képes oldatai miért nem ártanak az embernek vagy az állatoknak. Célunk ezért a klór-dioxid reakció-diffúziós hatásmechanizmusának a tanulmányozása volt, hogy megtaláljuk e meglepő szelektivitás okát.

Az alkalmazott reakció-diffúzió modell szerint egy élő szervezet elpusztításához szükséges idő a szervezet karakterisztikus méretének (pl. átmérőjének) a négyzetével lesz arányos, így a kis élőlények rendkívüli gyorsasággal pusztulnak el. Például egy 300 ppm koncentrációjú ClO<sub>2</sub> oldatban egy baktérium elpusztításához mindössze néhány ezred másodpercre van szükség. Így tehát – pl. egy seb fertőtlenítése esetén – néhány perc érintkezési idő a fenti oldattal már bőven elegendő ahhoz, hogy a seb felszínén található valamennyi baktérium elpusztuljon, de ugyanennyi idő alatt az emberi szövetekbe a ClO<sub>2</sub> behatolása még a 0,1 mm-t sem éri el, tehát csak minimális károsodást okozhat ott. Ezt az elméleti következtetést fertőzött sebek eredményes gyógyításának képeivel támasztottuk alá. A klór-dioxidnak mint antiszeptikumnak különleges előnye, hogy ellene rezisztencia elvileg

sem alakulhat ki. A tapasztalat is ezt mutatta: MRSA-val (meticillin rezisztens Staphylococcus aureus-szal) fertőzött sebeket ugyanolyan eredményesen lehetett gyógyítani, mint a többit.

**Konklúziónk:** A klór-dioxid a baktérium és az ember között nem a két élőlény különböző biokémiája, hanem elsősorban a méretük szerint szelektál.

2.6) Noszticzius, Z., Wittmann, M., Kály-Kullai, K., Beregvári, Z., Kiss, I., Rosivall, L., Szegedi, J.:

***Demonstrating that chlorine dioxide is a size-selective antimicrobial agent and high purity ClO<sub>2</sub> can be used as a local antiseptic, (preprint)***

arXiv.org, Other Quantitative Biology, 2013 ápr.

<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1304/1304.5163.pdf>

Ez a preprint a fertőzött sebek gyógyításának az eredményét is mutatja a kézirat 13. oldalán.

2.7) Derényi, I., Lagzi, I.:

***Fatty acid droplet self-division driven by a chemical reaction***

Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 4639-4641, 2014.

Egy olyan kémiai rendszert fejlesztettünk ki, ami képes az osztódásra. A mesterséges sejt két részből áll, egy pár milliméter sugarú zsírsavcseppből, ami egy vízfelületen úszik, és benne kialakított vizes közegű magból, aminek a térfogata körülbelül 8 mikroliter. A zsírsavcsepp magja egy speciális, úgynevezett pH óra reakciót tartalmaz. Ez egy olyan speciális reakció, amiben a kémhatás semlegesből (pH = 7) nem azonnal változik lúgossá (pH = 10), hanem késleltetve, egy kis idő elteltével (20-30 másodperc), azonban ekkor a kémhatás megváltozása pillanatszerű.

## **2.C Kémiai hullámok**

2.8) Roszol, L., Kály-Kullai, K., Volford, A.:

***Chemical waves in inhomogeneous media with circular symmetry,***

Chem. Phys. Lett. 478:(1-3), 75-79, 2009.

Szabad végek kialakulását és terjedését figyeltük meg körszimmetrikus inhomogén közegek esetén, amennyiben a gerjeszthetőséget egy bizonyos határ alá csökkentettük.

Eltérés az eredeti tervhez képest: a 2. témakörben eredetileg csak kémiai reakció-diffúzió rendszerek kutatását terveztük, biokémiai reakció-diffúzió rendszereket nem. Az eltérést az OTKA szakmai kollégiuma engedélyezte.

## **3. Pozitív és negatív sóhatás sav-bázis diódákban. Kis ionkoncentrációk detektálása elektrolit diódával**

3.1) Roszol, L., Várnai, A., Lorántfy, B., Noszticzius, Z., Wittmann, M.:

***Negative Salt Effect in an Acid-Base Diode. Simulations and Experiments***

J. Chem. Phys. 132, 064902, 2010.

Modellszámításokkal kimutattuk és kísérletekkel is igazoltuk az ún. negatív sóhatás lehetőségét elektrolit diódáknál. Ez azért volt némileg meglepő, mert a hozzáadott só általában növeli a dióda vezetését (pozitív sóhatás). Az eredmények alapján lehetőség nyílik arra, hogy savakban kis sókoncentrációt is érzékenyen tudjunk mérni.

3.2) Roszol, L., Lawson, T., Koncz, V., Noszticzius, Z., Wittmann, M., Sarkadi, T., Koppa, P.: *A micro-patterned polyvinyl butyral membrane for acid-base diodes* J. Phys. Chem. B 114, 13718, 2010.

Felfedeztük, hogy vékony (egy ezred mm körüli vastagságú), mikromintázatos polivinil butirál membrán is alkalmazható sav-bázis dióda összekötő elemeként. E cikkünket azóta többször is hivatkozták.

Roszol László a kémiai hullámokról és a sav-bázis diódákról írt disszertációjára summa cum laude minősítéssel PhD fokozatot kapott. Ezután posztdoktori munkára hívták meg az USA-ba.

Eltérés az eredeti tervhez képest: A kutatást lassította, hogy Roszol László a tervezettnél gyorsabban került külföldre. Úgy terveztük, hogy kutatásait Koncz Viktória folytatja majd, aki "Sav-bázis diódák időfejlődésének modellezése" címmel írta diplomamunkáját. Ő azonban csak egy éves kieséssel lett PhD hallgatónk 2014 februárjától, mivel előbb Ausztráliában tartózkodott ösztöndíjjal. Visszatérte óta viszont e kutatások is sikeresen folynak. Jelenleg az eddigi eredményekből egy közlemény írását tervezzük.