

RENDEZETLEN FEHÉRJÉK, MELYEK ÚJ MEGVILÁGÍTÁSBA HELYEZIK A SZERKEZET–FUNKCIÓ ÖSSZEFÜGGÉST

Tompá Péter

MTA SZBK Enzimológiai Intézet
tompa@enzim.hu
http://tompa.enzim.hu

Összefoglalás

A rendezetlen fehérjék natív, funkcionális állapotukban sem rendelkeznek jól definiált térszerkezettel, leginkább a globuláris fehérjék denaturált állapotaira emlékeztetnek. Funkcióikat gyakran partnerek felismerése, és azok jelenlétében történő feltekeredés révén látják el. Leggyakrabban jelátviteli folyamatokban, a transzkripció és sejtciklus szabályozásában vesznek részt, mutációik ezért gyakran okoznak betegséget. Jelentőségükre utal, hogy az eukarióta genomok mintegy 5–15 %-a teljes hosszúságában rendezetlen fehérjéket kódol. A rendezetlen fehérjék léte és funkciója szükségessé teszi a hagyományos fehérjeszerkezet-funkció összefüggés újragondolását. Szerkezetük és funkcióik részleteivel kapcsolatban ugyanakkor nagyon sok megválaszolatlan kérdés maradt, így a rendezetlen fehérjék vizsgálata napjaink fehérjetudományának egyik leggyorsabban fejlődő ága.

Bevezetés

A hagyományos nézet szerint a fehérje funkciójának elengedhetetlen feltétele egy jól definiált háromdimenziós térszerkezet, amelyben az atomok határozott térbeli pozíciója

biztosítja a molekuláris felismeréshez és katalízishez kulcsfontosságú kölcsönhatásokat. Ez a hagyományos szerkezet–funkció paradigma jól magyarázza enzimek, receptorok és szerkezeti fehérjék funkcióit, sikerét; általános érvényességét jól mutatja a szerkezeti adatbázisban (Protein Data Bank – PDB) található több mint 50 ezer szerkezet. Számos fehérje, illetve fehérjedomén viselkedése azonban nem felel meg ennek a képnek, mivel natív, funkcionális állapotukban sem rendelkeznek jól definiált térszerkezettel, vagyis rendezetlenek (Dunker et al., 2001; Dyson – Wright, 2005; Tompa, 2002).

Szerkezeti szempontból ezek a fehérjék a globuláris fehérjék denaturált állapotaira emlékeztetnek, vagyis nagyszámú, egymásba gyorsan átalakuló szerkezet jellemzi őket. Mivel a rendezetlenség nem környezeti hatások következménye, hanem ezen fehérjék funkcionális szempontból fontos, saját tulajdonsága, a szakirodalom „intrinsically unstructured protein” (IUP) vagy „intrinsically disordered protein” (IDP) néven tartja őket számon. Számos esszenciális fehérje, mint a p53, BRCA1, CREB, RNS polimeráz II és a prion fehérje esetében írtak le szerkezeti ren-

dezetlenséget (1. táblázat). Bioinformatikai vizsgálatok azt mutatják, hogy a rendezetlen fehérjék igen gyakoriak a különböző proteomokban, és gyakoriságuk az organizmus komplexitásával növekszik (Dunker et al., 2000; Tompa et al., 2006; Ward et al., 2004).

A rendezetlenség funkcionális jelentőségét mutatja, hogy igen gyakori a jelátvitelben, sejtciklus szabályozásában és transzkripcióban szerepet játszó fehérjékben, valamint dajkafehérjékben (1. táblázat) (Dunker et al., 2000; Tompa et al., 2006; Ward et al., 2004). A rendezetlenség számos funkcionális előnyt

biztosít a fehérje számára, mint például a kölcsönhatás megnövekedett sebessége, a nagyobb specificitás a kötése erősség növekedése nélkül, illetve hogy ezek a fehérjék egyszerre több, egymástól független funkció ellátására is képesek lehetnek (Tompá et al., 2005). A rendezetlenség a speciális, a fehérje-feltekéréssel össze nem egyeztethető aminosav-összetétel következménye, amennyiben ezekben a fehérjékben igen gyakoriak a rendezetlenséget elősegítő aminosavak, mint például az Ala, Arg, Gly, Gln, Ser, Pro, Glu és Lys, míg csaknem teljesen hiányoznak belőlük a rende-

Fehérje (IDP)	Partner(ek)	Funkció
<i>entropikus láncok</i>		
Nup2p FG-régió titin PEVK-domén	nem releváns nem releváns	a nukleáris porúsátvitel szabályozása passzív rugalmasság az izomban
<i>bemutató hely</i>		
MAP2	mikrotubulus-asszociált kináz	mikrotubulus kötés szabályozása
ciklin B NTD	anafázist-elősegítő komplex	degradáció a sejtciklusban
<i>chaperonok</i>		
nukleokapszid protein 7/9 α -kazein	virális RNS κ -kazein	RNS dajkafehérje fehérje dajkafehérje
<i>effektorok</i>		
p21 ^{Cip1} /27 ^{Kip1} 4E-BP1	ciklin A/Cdk2 eukarióta transzlációs iniciációs faktor eIF4E	ciklin-függő kinázok gátlása eukarióta transzláció gátlása
<i>összeszerelők</i>		
p53 transz-aktivátor domén RNS Pol II CTD	MDM2, transzkripció komplex mRNS splicing faktorok	sejtciklusból való kilépés, apoptózis transzkripció iniciáció és mRNS-érés
<i>raktározók</i>		
kazein prolin-gazdag glikoprotein	kalcium-foszfát növényi tanninok	kalcium-foszfát stabilizálás a tejben tanninok semlegesítése

1. táblázat • A rendezetlen fehérjék funkcionális osztályozása. A rendezetlen fehérjék működésük során tranziensen vagy permanensen köthetnek valamilyen partnermolekulát, illetve bizonyos funkciók nem igénylik partner kötését. A táblázat a hat funkcionális osztályra ad példát.

zetséget elősegítő aminosavak: a Trp, Tyr, Cys, Phe, Ile, Val, Leu és Asn (Dunker et al., 2001). A rendezetlenség elsődleges fizikai oka így a nagy nettó töltés és alacsony hidrofóbicitás, amelyek együttesen megakadályozzák, hogy a fehérje kompakt, jól definiált térszerkezetet vegyen fel (Uversky et al., 2000).

A rendezetlenség kísérletes bizonyítékai

A rendezetlen fehérjék natív körülmények között, funkcionális állapotukban sem rendelkeznek jól definiált harmadlagos szerkezettel. Alapvetően két vonatkozásban térnek el a globuláris fehérjéktől: 1.) a harmadlagos kölcsönhatások hiányának köszönhetően nem rendelkeznek stabil térszerkezettel, vagyis globularitással, illetve 2.) sokkal kevesebb másodlagos szerkezeti elemmel rendelkeznek, vagyis átlagosan jóval nagyobb bennük a coil konformáció előfordulása. Ezek a különbségek gyakorlatilag minden fizikokémiai technika alkalmazásával kimutathatók (Dunker et al., 2001; Tompa, 2002). A globularitás hiánya feltűnő például hidrodinamikai technikák, úgy mint kisszögű röntgenszórás (SAXS), ultracentrifugálás és gélfiltrációs kromatográfia alkalmazásakor. Ezek a technikák rámutatnak a rendezetlen fehérjék nagy látszólagos hidrodinamikai sugarára, illetve térfogatára (például az azonos molekulatömegű globuláris fehérjénél kétszer nagyobb girációs sugár, R_G , illetve hidrodinamikai sugár, R_H). A differenciál pásztaázó kalorimetria (DSC) szintén rávilágíthat arra, hogy a rendezetlen fehérjék nem rendelkeznek kompakt, feltekeredett szerkezettel, ami a kooperatív olvadási átmenet hiányában nyilvánul meg. A kémiai, illetve hőindukált denaturációval szembeni ellenállás is a kompakt szerkezeti állapot hiányának eredménye. A rendeződés hiányára gyakran hiányzó röntgenkristallográfiás

koordinátákból következtethetünk. Bár a rendezetlen fehérjék nem kristályosíthatók, így önmagukban teljesen hiányoznak a PDB-ből, a nagyjából rendezett fehérjék rendezetlen szakaszai gyakran megfigyelhetők ezzel a technikával. NMR-spektroszkópia esetében a rendezetlenséget elsősorban a kémiai eltolódások igen kicsi diszperziója mutatja. A másodlagos szerkezeti elemek hiányára a távoli UV cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópia eredményeiből következtethetünk, míg a Raman-optikai aktivitás (ROA) és a Fourier-transzformált infravörös (FTIR) spektroszkópia az ismétlődő, másodlagos szerkezeti elemek relatíve kis mennyiségét mutatja ki. Közvetett megközelítések szintén segíthetnek a rendezetlen fehérjék nem hagyományos szerkezeti állapotának felderítésében. A polipeptid-lánc nagymértékű flexibilitása és hozzáférhetősége extrém proteolitikus érzékenységet eredményez. A rendezetlen fehérjék alacsony átlagos hidrofóbicitásuk miatt gyakran hőstabilak, mivel magas hőmérsékleten sem hajlamosak aggregációra, illetve kevés SDS-t kötnek, így anomáliásan futnak SDS poliakrilamid gélen, ami általában nagy látszólagos M_w értékben jelentkezik.

A fenti technikák alkalmazása nemcsak a fehérje rendezetlenségére szolgáltat információt, hanem részletes szerkezeti karakterizálását is lehetővé teszi. Az ilyen vizsgálatok gyakran a rendezetlen fehérjékben megfigyelhető, funkcióval összefüggő szerkezeti elemekre, lokális stabilitást mutató α -hélix vagy β -turn elem, vagy a nyújtott és teljesen hidrátált másodlagos szerkezeti motívum, a PPII-hélix jelenlétére utalhatnak. Számítalan ilyen vizsgálat mutat arra, hogy a rendezetlen fehérjék gyakran nem teljesen rendezetlenek, hanem jelentős mennyiségű szerkezeti elemet tartalmazhatnak, ún. premolten globula

(PMG) vagy molten globula (MG) konformációt vehetnek fel. A lokális szerkezeti preferenciák jelentős korrelációt mutatnak a szerkezettel, amit a fehérje a kötött állapotban vesz fel, ami arra utal, hogy ezek a fehérjék is rendelkeznek tranzien szerkezeti elemekkel. Ezeket az elemeket előre kialakult kötőhelyeknek (preformed structural element – PCS [Fuxreiter et al., 2004]), vagy molekuláris felismerő elemeknek (molecular recognition element – MoRE [Oldfield et al., 2005]) hívják.

A fehérje-rendezetlenség gyakorisága

A rendezetlenséget kísérletes úton mintegy ötszáz fehérje esetében igazolták (lásd *DisProt*, a fehérje-rendezetlenség adatbázisa [Sickmeier et al., 2007]), és ezeknél a fehérjéknél a legtöbb esetben arra is rámutattak, hogy rendezetlenségük a funkció ellátása szempontjából kulcsfontosságú. Ismert például, hogy a p53 tumor-supresszor fehérje transzaktivátor doménje, amely kulcsfontosságú kölcsönhatásokat alakít ki a sejtosztódás-szabályozás, illetve az apoptózis során, teljesen rendezetlen. Hasonlóan, a mellrák kialakulásában szerepet játszó BRCA1 hosszú középső szegmense, ami számos igen fontos kölcsönhatást alakít ki nemcsak a DNS-sel, de a p53, c-myc, Rad50 és más fehérjékkel, nagymértékben rendezetlen. Az RNS-polimeráz II (RNAP II) legnagyobb alegysége C-terminális doménjének (CTD) koordinátái hiányoznak a komplex röntgenszerkezetéből, vagyis ez a domén teljesen rendezetlen. Funkcionális vizsgálatokból ugyanakkor tudjuk, hogy ez a régió a mRNS-érés sokrétű folyamatainak összehangolásáért felelős, eltávolítása az étellel összeegyeztethetetlen (letális mutáció). A prion fehérje rézionkötésért felelős N-terminális fele ugyancsak nem rendelkezik jól definiált térszerkezettel,

ugyanakkor szerepe van a prionállapotba való átalakulásért. Ismert, hogy a Parkinson-betegségben megfigyelhető amiloid rostok (Lewy-testek) kialakulásáért felelős α -szinuklein teljes hosszúságában rendezetlen.

Az is a rendezetlenség biológiai jelentőségére utal, hogy bioinformatikai becslések szerint ezek a fehérjék igen gyakoriak a különböző proteomokban (Dunker et al., 2000; Tompa et al., 2006; Ward et al., 2004). A predikációs algoritmusok, mint a PONDR, FoldIndex és IUPred a rendezetlen fehérjék speciális szekvenciális összetételén alapulnak, és a másodlagos szerkezeti elemeket jósló algoritmusok megbízhatósági szintjén működnek. Egész proteomokra vonatkozó becslések azt mutatják, hogy a prokariótákban a fehérjék 10–20 %-a rendelkezik legalább egy hosszú (≥ 30 aminosav) rendezetlen régióval, míg az eukarióták esetében ez a szám 30–60 % is lehet. Eukariótákban a fehérjék 5–15 %-a teljesen rendezetlen, vagyis nincs bennük egyetlen felismerhető szerkezeti domén sem, és gyakorlatilag teljesen hiányoznak belőlük a harmadlagos kölcsönhatások. Az eukariótákban megfigyelhető nagy gyakoriság valószínűleg azzal magyarázható, hogy a rendezetlenség jól korrelál jelátviteli, sejtciklus szabályozási és génexpresszióval kapcsolatos funkciókkal, amelyek nagy jelentőséggel bírnak magasabb rendű organizmusokban.

A rendezetlen fehérjék működési módjai és funkciói

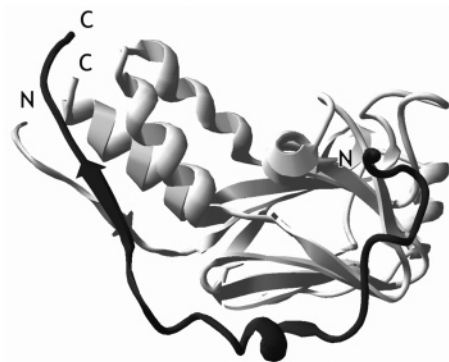
A rendezetlen fehérjék funkciója származhat abból, hogy több szerkezeti állapot között folyamatosan fluktuálnak, vagy abból, hogy adaptív módon különböző szerkezettel képesek egy vagy több partnermolekulához kötődni. Ezek a tulajdonságok igen sokféle molekuláris folyamatban történő részvételt

tesznek lehetővé, ezek alapvetően hat különböző kategóriába sorolhatók (i. táblázat [Tomba 2002]).

A rendezetlen fehérjék első funkcionális osztálya az *entrópikus láncok*, amelyek nem kötődnek partnerhez, funkciójuk közvetlenül a rendezetlen szerkezeti állapotból következik. Az entrópikus láncok vagy a szerkezeti változásokkal szemben fejtenek ki ellenállást (elasztikus funkciók), vagy a hozzájuk kapcsolódó domének orientációját/lokalizációját befolyásolják (flexibilis linkerek/spacerek). A további öt funkcionális osztály esetén a rendezetlen fehérjék molekuláris felismerésben vesznek részt, vagyis átmenetileg vagy tartósan más makromolekulákat, illetve kisebb ligandumokat kötnek meg (i. ábra). A partnerüket tranziensen kötő fehérjék olyan posztranszlációs módosítási helyeket hordozhatnak, mint például a foszforiláció vagy ubikvitináció helye, amely gyakran lokálisan rendezetlen szakaszba esik (*bemutatóhely* funkció). Egy másik funkcionális alkategória, a *dajkafehérjék* (chaperonok) szintén tranziensen kötődnek partnerükhöz. Statisztikai elemzések azt mutatják, hogy az RNS-chaperonokban a rendezetlenség mértéke magasabb, mint bármely más funkcionális osztályban, több mint 80 %-uk tartalmaz hosszú rendezetlen régiót (Tomba – Csermely, 2004). Ezekben a fehérjékben a rendezetlen régiók a rosszul feltekeredett partnermolekulák felismerésére, illetve a hibás szerkezet fellazítására szolgálnak.

Azok a rendezetlen fehérjék, amelyek tartósan kötik partnerüket, három alosztályba sorolhatók, funkciójukat *effektorként*, *összeszerelőként*, vagy *raktározóként* láthatják el. Működésük sajátja, hogy a kötődés során indukált feltekeredésen mennek keresztül, és így gyakran a komplexben kialakuló szerke-

zetük ismert (i. ábra). Az effektorok a partner aktivitását módosítják, leggyakrabban gátolják, ritkábban aktiválhatják is. Az összeszerelők nagy, több fehérjéből álló komplexek szervezésében vesznek részt, esetleg a kapcsolt domének aktivitását irányítják. Tipikus összeszerelő funkció a transzkripció faktorok rendezetlen transzaktivátor doménjének működése. A raktározók kisebb ligandumokat raktároznak, és/vagy neutralizálnak, aminek klasszikus példája a kazein, ami megakadályozza a kalcium-foszfát kiválását a tejben, mivel képes kisméretű szemcsék gyors és nagy kapacitású megkötésére. Egyes raktározókat fémszivacsoknak is neveznek, mivel nagyszámú fémion gyenge kötésére képesek.



i. ábra • Partneréhez kötött rendezetlen fehérje szerkezete. Néhány rendezetlen fehérjénél röntgenkristallográfia vagy NMR spektroszkópiai vizsgálatokból ismert a komplexben lévő szerkezetük. Az ábrán a TGF-beta jelátvitelben szerepet játszó rendezetlen „Smad-anchor for receptor activator” (SARA, sötét) látható a Smad2 MH2 doménjéhez (világos) kötve. A rendezetlen fehérje nyújtott állapotban, gyakorlatilag egész lánc mentén kötődik, ami nagy kötőfelszín és specifitást biztosít.

A rendezetlenség funkcionális előnyei

A rendezetlen fehérjék funkcionális sokfélesége, illetve a rendezetlenség eukarióta proteomokban megfigyelhető gyakorisága azt sugallja, hogy a globuláris szerkezet hiánya a fehérje funkciója szempontjából gyakran jelentős előnyökkel járhat (Dunker et al., 2001; Dyson – Wright, 2005; Tomba, 2002). Az előny leginkább az entrópikus láncok esetében nyilvánvaló, amelyeknél a funkció közvetlenül a rendezetlen állapotból következik.

A molekuláris felismerés során egy jelentős további előny származhat a partner kötődése által a rendezetlen fehérjében indukált feltekeredés tényéből. Mivel ilyenkor a fehérje konformációs entrópiája jelentősen csökken, a kötődés specifitása és erőssége elválik egymástól, vagyis a nagy specifitással alacsony affinitással párosul, ami a kölcsönhatás reverzibilitásában és szabályozásában jelentkezik. További előnyt jelent, hogy nagymértékben megnövekedhet a kölcsönhatás sebessége, ami szintén a szabályozó funkciók esetében játszhat komoly szerepet. A hatás annak köszönhető, hogy a rendezetlen fehérjék nagy távolságból, és kezdetben aspecifikusan köthetnek partnerüket, ami megnöveli a kezdeti komplex életidejét.

A rendezetlen fehérjék nagy, nyitott kölcsönható felszíne lehetővé teszi, hogy a fehérje sok ponton kötődjön a partneréhez, és/vagy egyszerre nagyszámú partnert kössön. Ennek megfelelően a rendezetlen fehérjék nagy kölcsönható kapacitással rendelkeznek, illetve kölcsönhatásaik igen specifikusak lehetnek, mivel partnerüket több, távoli régióban is kötni képesek. Ez előnyös lehet nagy komplexek összeszerelésekor és különböző partnerek térben történő koordinálásakor is. A rendezetlenség magában hordozza annak

a lehetőségét is, hogy a fehérje különböző partnerekhez adaptálódjon, és többféle funkciót is el tudjon látni. Ismert például, hogy a Cdk inhibitor p21^{Cip1} képes több különböző ciklin-Cdk komplexet is gátolni (Kriwacki et al., 1996). A szerkezeti plaszticitás egy extrém funkcionális kifejeződése, amikor a rendezetlen fehérje több ellenkező funkciót is ellát, különböző partnerek esetében (Tomba et al., 2005). Ez a lehetőség nagymértékben megnövelheti a fehérje-kölcsönhatások komplexitását a gének számának növekedése nélkül.

A rendezetlen fehérjék extrém proteolitikus érzékenysége lehetővé teszi sejten belüli koncentrációjuk hatékony szabályozását is. A degradációs szignállként funkcionáló PEST (Pro- Glu-, Ser- és Thr-gazdag) régiók és a rendezetlenség között fennálló erős korreláció szintén ezt támasztja alá.

További kutatási irányok a rendezetlenség terén

Bioinformatikai vizsgálatok azt mutatják, hogy a rendezetlenség a magasabb rendű eukariótákban, például a humán proteomban nagyon magas szintet érhet el. Kísérletes úton ugyanakkor még csak néhány száz fehérje szerkezeti rendezetlenségét jellemezték, vagyis még nagyon hosszú út vezet ezen fehérjeosztály részletes megértéséig, és a szerkezet–funkció paradigma kiterjesztéséig. A rendezetlen fehérjék nagy számban történő proteomikai azonosítására gyakorlatilag alig történt kísérlet, ezért ezen a területen jelentős aktivitás várható. A rendezetlen fehérjék részletes nagyfelbontású szerkezeti vizsgálata is sok esetben hiányos még, ami szintén kitérített kutatási irányt jelent, mivel a különböző kötődési funkciók részletes megértése csak ilyen vizsgálatokon keresztül lehetséges. A rendezetlen fehérjék funkcionális vizsgálata

is sok fontos eredménnyel kecsegtet, mivel a rendezetlenség funkcionális jelentőségének és mechanizmusának megértése az egyik legfontosabb jövőbeni kihívás. Az ezeken a területeken történő lényeges előrelépés lehetővé teszi majd ennek a szerkezeti érdekes és funkcionálisan fontos fehérjecsoport rész-

letes megértését, és tágabb értelemben a fehérjék szerkezet–funkció összefüggéseire vonatkozó modellünk kiterjesztését.

Kulcsszavak: *szerkezet nélküli fehérje, fehérje-fehérje interakció, indukált feltekeredés, bioinformatika, funkcionális promiszkuítás*

IRODALOM

- Dunker, A. Keith – Lawson, J. D. – Brown, C. J. et al. (2001): Intrinsically Disordered Protein. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 19, 26–59.
- Dunker, A. Keith – Obradovic, Z. – Romero, P. – Garner E. C. – Brown C. J. (2000): Intrinsic Protein Disorder in Complete Genomes. *Genome Informatics. Workshop on Genome Informatics*. 11, 161–171. <http://www.ist.temple.edu/~zoran/papers/dunkeroo.pdf>
- Dyson, H. Jane – Wright, Peter E. (2005): Intrinsically Unstructured Proteins and Their Functions. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*. 6, 197–208.
- Fuxreiter Mónika – Simon I. – Friedrich P. – Tompa P. (2004): Preformed Structural Elements Feature in Partner Recognition by Intrinsically Unstructured Proteins. *Journal of Molecular Biology*. 338, 1015–1026.
- Kriwacki, R. W. – Hengst, L. – Tennant, L. – Reed, S. I. – Wright, P. E. (1996): Structural Studies of p21^{Waf1/Cip1/Sdi1} in the Free and Cdk2-Bound State: Conformational Disorder Mediates Binding Diversity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. 93, 11504–11509.
- Oldfield, Christopher J. – Cheng, Y. – Cortese, M. S. – Romero, P. – Uversky, V. N. – Dunker, A. K. (2005): Coupled Folding and Binding with Alpha-Helix-Forming Molecular Recognition Elements. *Biochemistry*. 44, 12454–12470.
- Sickmeier, Megan – Hamilton, J. A. – LeGall, T. et al. (2007): Disprot: The Database of Disordered Proteins. *Nucleic Acids Research*. 35, D786–D793.
- Tompa Péter (2002): Intrinsically Unstructured Proteins. *Trends in Biochemical Sciences*. 27, 527–533.
- Tompa Péter – Csermely Péter (2004): The Role of Structural Disorder in the Function of RNA and Protein Chaperones. *FASEB Journal*. 18, 1169–1175.
- Tompa Péter – Dosztányi Z. – Simon I. (2006): Prevalent Structural Disorder in *E. coli* and *S. cerevisiae* Proteomes. *Journal of Proteome Research*. 5, 1996–2000.
- Tompa Péter – Szász C. – Buday L. (2005): Structural Disorder Throws New Light on Moonlighting. *Trends in Biochemical Sciences*. 30, 484–489.
- Uversky, Vladimir N. – Gillespie, J. R. – Fink, A. L. (2000): Why Are „Natively Unfolded” Proteins Unstructured Under Physiologic Conditions? *Proteins*. 41, 415–427.
- Ward, J. J. – Sodhi, J. S. – Mcguffin, L. J. – Buxton B. F. – Jones D. T. (2004): Prediction and Functional Analysis of Native Disorder in Proteins from the Three Kingdoms of Life. *Journal of Molecular Biology*. 337, 635–645.



MOLEKULÁK ÖNSZERVEZŐDÉSE IDŐBEN ÉS TÉRBEN: PERIODIKUS KÉMIAI RENDSZEREK

Orbán Miklós

ELTE Kémiai Intézet Analitikai Kémiai Tanszék
orbanm@ludens.elte.hu

Speciális tulajdonságokkal bíró kémiai rendszerekben – bizonyos feltételek teljesülése esetén – a molekulák makroszkopikus önszerveződése következik be, amely folyamán a kezdetben homogén rendszerek időben vagy térben szabályos (periodikus) struktúrákká rendeződnek. Időben periodikus struktúráként tekintjük az oszcilláló kémiai reakciókat (itt a koncentráció periodikusan változik az időskálán). A térkoordináták mentén kialakuló periodikus koncentrációeloszlás 1-, 2- vagy 3-D formájú mintázatképződés kialakulásához vezet. Az időben és térben jelentkező koncentrációoszcilláció és rokon jelenségeik (multistabilitás, káosz, gerjeszthetőség...) számos kémiai rendszerben megvalósul vagy megvalósítható, kialakulásuk törvényszerűségei tanulmányozhatók és megismerhetők. Az így szerzett ismeretek felhasználhatók az élő és élettelen természetben (biológiai, technológiai, társadalmi folyamatokban) gyakran és sokkal bonyolultabb szinten megnyilvánuló periodikus jelenségek jobb megértésében és befolyásolásában.

Periodikus kémiai jelenségek

A legtöbb kémiai reakcióban a kiindulási anyagok koncentrációja monoton csökken, a

termékek koncentrációja monoton nő, a köztitermékek koncentrációja legfeljebb egy szélsőértéket mutatva változik, amint a reakció a végállapot felé halad. Speciális tulajdonságokkal bíró kémiai rendszerekben azonban, bizonyos kinetikai és termodinamikai feltételek teljesülése esetén a bruttó reakcióban részt vevő molekulák önszerveződése következik be, és a kezdetben homogén rendszerekben szabályos struktúrák jelennek meg. A struktúrákban egyes molekulák koncentrációja periodikusan változik, azaz oszcillál. Az oszcilláció, függően a kísérleti körülményektől, bekövetkezhet az *időskálán* vagy a *térkoordináták* mentén. Ha a periodikus koncentrációeloszlás az időskálán valósul meg, időben periodikus struktúráról, ún. *oszcilláló kémiai reakcióról* beszélünk. Ha a koncentrációoszcilláció a térkoordináták mentén alakul ki, 1-, 2- vagy 3-dimenziójú *mintázatok* képződnek.

A „normális” (monoton lefolyású) és az időben periodikus kémiai reakcióban bekövetkező koncentrációváltozásokat az *1. ábra* mutatja. Ha az oszcilláló kémiai rendszer anyagtranszport szempontjából *zárt*, a kiindulási anyagok és a végtermékek koncentrációja lépcsőzetesen csökken, illetve nő, a köztitermékek koncentrációja oszcillál. Az