

A pályázathoz kapcsolódó kutatásainkat három területen végeztük. Mint az a későbbiekből is látható, bár a három témakör különféle modellanyagokat használ, összekapcsolja őket a módszer, gyökös köztitermékek sugárzásos úton történő előállítása, gyökök megfigyelése impulzus radiolízissel ill. reakcióik végtermékei alapján, továbbá az, hogy mind a három esetben a gyökös reakciókban a reakcióképesség-szerkezetfüggés kapcsolatát tanulmányoztuk.

Vizsgálataik során az alábbi módszereket alkalmaztuk:

- A. A besugárzás hatására keletkező gyökös köztitermékek közvetlen megfigyeléséhez azok időben felbontott fényabszorpcióját használtuk. Impulzus radiolízis berendezésünk a 250-600 nm hullámhossz tartományban, és a 1  $\mu$ s-100 ms időtartományban tette lehetővé a tranziensek tanulmányozását.
- B. A gyökök abszolút hozamának és az egymás mellett párhuzamosan keletkező gyökök eloszlásának meghatározásához a gyökök jó d gyökfogóval történő csapdázását használtuk. Ennél az irodalomban már többször alkalmazott módszernél a gyökfogással előálló alkil-jodidokat általában gázkromatográfiával választják el és azonosítják. A gázkromatográfiás meghatározás hátránya, hogy nem alkalmazható a hosszabb alkilláncú és elsősorban a terciér alkil jodidok meghatározásához, hiszen ezek bomlékonyak és nem élik túl a beadagolás körülményeit. A megelőző OTKA pályázattal elnyert támogatást is felhasználva egy az amerikai kutatóval (Notre Dame, Indiana) R.H. Schuler professzorral közösen új alkil-jodid elválasztási és meghatározási módszert dolgoztunk ki, mely az alkil jodidok HPLC-GPC elválasztáson és UV az abszorpció mérésén alapul. A fényabszorpció mellett (Notre Dame)  $^{125}\text{I}$ -öt alkalmazó radioaktív technikán alapuló meghatározást (Budapest) is használtunk. (Eljárásunk lényegét, a *n*-alkánokban képződő gyökök példáján, egy korábban megjelent közleményben foglaltuk össze: Wojnárovits L., Schuler R.H. J. Phys. Chem., A., 104, 1346-1358 (2000)).
- C. A nagy-molekulatömegű erősen poláros anyagok (festékmolekulák és a belőlük keletkező termékek) szétválasztása diódasoros fényabszorpciós detektorral kombinált HPLC berendezéssel történt.
- D. Tisztaságellenőrzésekhez és végtermék analízishez valamennyi tématerületen UV-VIS spektroszkópiát is használtunk.
- E. Esetenként a besugárzás hatására végbemenő változások tisztázásához és a termékek minősítéséhez egyéb eljárásokat is alkalmaztunk, mint például gravimetria, mechanikai tulajdonságok mérése.

F. A besugárzásokra köztitermékek közvetlen megfigyelésekor 4 MeV elektron energiájú impulzus gyorsítót, végtermék kísérletekben pedig  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -sugárforrást használtunk.

Eredményeinket pontokba szedve a következőkben foglalom össze megjelölve a közleményeket is:

### 1. *Folyékony alkánok besugárzásokor keletkező gyökök eloszlása*

A gyakorlati sugárhatáskémia egyik fontos területe a műanyagok sugárkezelése. A lineáris láncokból álló polietilén sugárkezeléssel térhálóssá alakítható át, melynek hatására megnő hőstabilitása, lágyuláspontja, javulnak mechanikai tulajdonságai. Ez különösen fontos az elektromos kábelek szigetelésénél. A folyamat olyan mechanizmussal megy végbe, hogy először a besugárzás hatására C-C vagy C-H kötésszakadásokkal szabadgyökök keletkeznek, majd ezek összekapcsolódása vezet a keresztkötések kialakulásához. Ezért a gyökök reakcióinak vizsgálata már a 60-as évek óta fontos szerepet játszik a sugárhatáskémiai kutatásokban. A vizsgálatokat gyakran, és így járunk el mi is, a polietilén és egyéb poliolefinok modellanyagaként szolgáló folyékony esetleg szilárd alkánokkal végzik.

A jelen OTKA pályázat keretében inaktív és radioaktív jód felhasználásával az *n*-alkánok mellett méréseket végeztünk egyes izoalkánokban, valamint cikloalkánokban is.

a) A gyökös termékek spektruma nyíltláncú szimmetrikus alkánok esetén viszonylag egyszerű, ezért a 2,3-dimetil-bután, a 2,4-dimetil-pentán és a 3-etil-pentán valamennyi gyökös köztitermékét egyedileg határoztuk meg (Schuler R.H., Wojnárovits L., J. Phys. Chem. A., 107, 9240-47 (2003)). Megállapítottuk, hogy a kötésszakadások erősen nem véletlenszerűen történnek. Így például a terciér C-H kötések szakadása 10-15-ször gyakoribb, mint a primer C-H kötéseké. A szekunder és a primer kötések vonatkozásában ez az arány  $\sim 3.3$ . A C-C kötésszakadásokra pedig szinte kizárólag csak a terciér szénatomoknál kerül sor.

b) A cikloalkánok radiolízisével kapcsolatos előzetes vizsgálataink meglepő eredményre vezettek. A szokásos monoradikálokra utaló jodidok mellett (mint például a ciklopentán— $\text{I}_2$  rendszer reakciójakor a ciklopentil-jodid) biradikálisokra utaló termékeket (ciklopentánból 1,5-dijodo-pentánt) is észleltünk. Ez ellentétben áll azzal a korábban gyakran hangoztatott elképzeléssel, hogy a biradikálisok belső diszproporcionálódással, vagy kombinálódással gyorsan végtermékké alakulnak és ezért bimolekulás reakcióban nem vesznek részt. A biradikálisokban tehát a belső stabilizálódás és a bimolekulás reakciók között kompetíció állhat fenn. Ezért a  $\text{I}_2$  koncentrációjának növekedésével a dijodo-hozam növekedését vártuk.

Ezt a növekedést a C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> cikloalkánok radiolízise során ki is mutattuk, a hozam koncentrációfüggésének leírásához a Stern-Volmer összefüggést használtuk. A Stern-Volmer kezelési mód egy olyan állandót szolgáltat, mely megegyezik a bimolekulás gyökfogási sebességi együttható és a biradikális unimolekulás továbbalakulási sebességi együtthatójának hányadosával. Mivel a bimolekulás befogási sebességi együttható viszonylag jól ismert más jó befogási reakciók alapján, lehetőségünk adódott a biradikális unimolekulás továbbalakulási reakciója sebességi együtthatójának, illetve ennek reciproka, az élettartam becslésére: Az élettartamra meglehetősen hosszú, néhány 100 nanoszekundumos időket kaptunk, egyezésben egyes nagyobb méretű biradikálisokra EPR spektroszkópiával megállapított adatokkal. Eredményeinkről több konferencián számoltunk be, közlemény beküldése néhány utólagos mérés és számítások elvégzése miatt késik.

c) Az alkilgyökökkel kapcsolatos vizsgálatainkban 2002-ben kimutattuk, hogy a szokásos egyszerű C-C vagy C-H kötészakadással előálló gyökök mellett, kis hozammal, több kötészakadást is igénylő gyökök is keletkeznek. Így a *n*-alkánok radiolízisében 1-propenil gyök is létrejön. A mi körülményeink közepette ez a gyök cisz-, illetve transz-1-jódpropén formájában stabilizálódik. Ez utóbbiak meglehetősen instabilis vegyületek, folyadékromatográfiás szétválasztással azonban sikerült meghatároznunk abszorpciós spektrumaikat és a gyök egyes fizikai-kémiai jellemzőit is. Ezekről a vizsgálatainkról közleményt jelentettünk meg a Radiation Physics and Chemistry-ben (67, 219-224 (2003)).

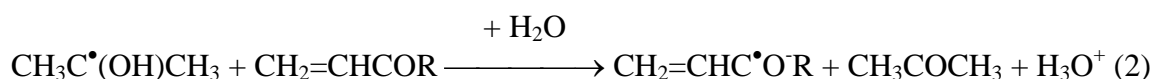
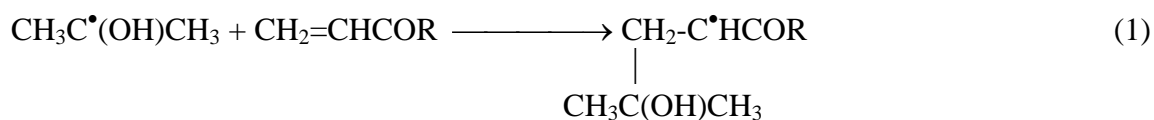
## 2. Akrilátok besugárzásakor fellépő gyökös reakciók

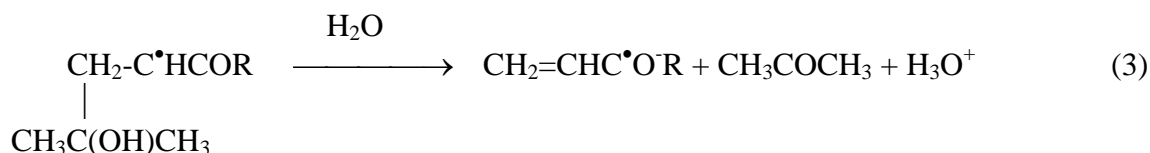
A gyökös polimerizációs reakciók vizsgálata az MTA IKI Sugárhatáskémiai Osztálya kutatásainak egyik központi témája. A vizsgálatokban egy másik OTKA pályázatunk is érintett (T 37363). A jelen OTKA pályázathoz tartozóknak azokat az eredményeinket tekintjük, amelyek a gyökök szerkezetének és reakcióinak megismerésére vonatkoznak. A munkába - részint magyar-olasz együttműködés keretében - a bolognai FRAE intézet kutatói is bekapcsolódtak.

Vizes akrilát oldatok besugárzásakor a polimerizációt a víz radiolíziséből származó reaktív köztitermékek, a hidroxil gyökök, hidratált elektronok és a hidrogén atomok iniciálják. Az előző kettő köztitermék és az akrilátok reakcióinak sebességeiről, lefolyásáról az irodalomban sok adat található. Kevésbé ismertek azonban a H-atommal végbemenő reakciók.

a) Megállapítottuk mintegy 20 akrilsav és metakrilsav észter és akriamid típusú monomer reakcióinak sebességi együtthatóit a víz radiolíziséből származó H atommal. Valamennyi esetben a H atom a karbonil oxigénhez képest  $\beta$ -helyzetben ül rá kettőskötésre miközben  $\alpha$ -karboxialkil típusú gyök ( $\text{CH}_2\text{-C}^\bullet\text{H-CRO}$ ) keletkezik. A reakciósebességi együtthatók valamennyi esetben a diffúzió által korlátozott határhoz közeliek, azonban határozott szerkezeti hatásokat is megfigyeltünk. (Wojnárovits L., Takács E., Dajka K., Emmi S.S., Russo M., D'Angelantonio M. *Tetrahedron*, 59, 8353-8358 (2003), Wojnárovits L., Takacs E., Dajka K., Emmi S.S., Russo M., D'Angelantonio M., *Radiat. Phys. Chem.*, 69, 217-219 (2004).)

b) Korábbi kutatásainkkal kimutattuk, hogy az akrilát típusú monomerek és a víz sugárbomlásakor keletkező rendkívül reaktív hidroxil gyök, hidrogén atom és hidratált elektron közttermékek közötti reakció sebessége megközelíti a diffúzió által megszabott határt, ezért a sebességi együtthatók a különböző vegyületekre meglehetősen szűk tartományon belül változnak. Kutatásainkat egy kevésbé reaktív gyök, az izopropil gyök (2-hidroxi-2-propil gyök) reakcióinak tanulmányozásával folytattuk, ahol szélesebb sebességi együttható tartományt vártunk. A kisebb reaktivitás egyrészt lehetőséget ad a tényleges polimerizáció körülményei közepette végbemenő folyamatok jobb megértéséhez. Másrészt, mivel ez a gyök redukáló tulajdonságú, átalakulásai során elektrontranszfer reakció is végbemehet. Ezért vizsgálatainkba az akrilsav és metakrilsav észterek és akrilamidok mellett, a biológiai redox reakciók szempontjából is fontos maleinátokat és fumarátokat is bevontuk. Megállapítottuk, hogy a vizsgált olefinek és az izopropil gyök közötti reakció sebességi együtthatója ténylegesen széles tartományban,  $3 \times 10^7$  és  $2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  között változik. Akrilsav és metakrilsav észterek, valamint akrilamidok esetén az izopropil gyök  $\beta$ -helyzetben addíciónál az olefin kettőskötésére. A maleinátok és fumarátok esetén azonban, az addíció mellett elektronátadás is végbemegy, melynek során a felesleg elektront a karbonil oxigénen tartalmazó elektronaddukt keletkezik. Részletes vizsgálatuk azt is, hogy a két reakció, tehát addíció (1) és elektronátadás (2), valóban párhuzamosan játszódik le, vagy először addíció (1), majd a következő lépésben eliminációval elektronátadás (3) megy végbe.





Kimutattuk, hogy általában addíció (1) játszódik le, de a maleinátok és a fumarátok reakciójakor kis százalékban elektronátadás (2) is fellép. Az utóbbi vegyületek esetén pH 10 táján addíció, majd elimináció ((1) és (3)) is tapasztalható. (Wojnárovits L., Takács E., Emmi S.S., Chemical Physics, in press).

c) Akrilátok és akrilamidok vizes oldatban sugárzással végzett polimerizációjának célja általában gyógyászati célokra is alkalmazható hidrogélek szintézise. Az *N*-izopropil-akrilamid (CH<sub>2</sub>=CH-C(NH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)O, NIPAAm) példáján megmutattuk, hogy a polimerizáció elindításához a víz radiolízisének mindhárom köztterméke hozzájárul, mindhárom reakciójával α-karboxialkil típusú gyök (RCH<sub>2</sub>-C<sup>\*</sup>H-C(NH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)O) keletkezik, mely a polimerizáció láncvivő gyöke. A polimerizáció előrehaladtával azonban, a hidroxil gyökök hidrogén atomot vonhatnak el a már elkészült láncokhoz kapcsolódó izopropil csoporttól. Az elvonás a terciér szénatomot érinti. Az így létrejövő terciér alkil típusú gyökök (-CH<sub>2</sub>-CRH-C(NH-C<sup>\*</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)O) egymással, illetve az α-karboxialkil típusú gyökökkel reagálva, H-, illetve T-típusú láncelágazásokat hozhatnak létre. Tehát elindul a térhálósodás. A viszonylag gyenge terciér C-H kötés az oka annak, hogy NIPAAm vizes oldatát besugározva egy lépésben, iniciátorok, térhálósítók adagolása nélkül, keresztkötéses, duzzadásra-összehúzódásra képes hidrogél alakítható ki. A besugárzás miatt egyben a termék sterilitása is biztosított. A hidrogéleket például készletetett gyógyszeradagolásra vagy sebek kezelésére alkalmazzák. (Sáfrány Á., Wojnárovits L.: Radiat. Phys. Chem., 67, 707-715 (2003), 69, 289-293 (2004))

### 3. Szennyvíz-tisztítás

Viszonylag híg oldat-rendszerek besugárzásakor, az ionizáló sugárzások energiájának inszelektív elnyelődése miatt, jó közelítéssel mondható, hogy az energiát az oldószer nyeli el, a belőle képződő közttermékek, például a szabad gyökök gyakran szelektíven az oldott anyaggal reagálnak. Így a sugárzás hatása nagymértékben felnagyítódik. Ez az alapja a szennyvizek sugárzásos tisztításának. Viszonylag kis sugárdózisok alkalmazásával a biodegradációval rendkívül lassan lebomló fenolok, szerves festékek könnyen bomló, például kinon típusú vegyületekké alakíthatók. Ezek folyamatok a jövő szennyvíz-tisztítási

technológiáiban minden bizonnyal fontos szerepet kapnak. Mi a jelen kutatásainkkal elsősorban a mechanizmusok tisztázásában és a kinetikai állandók meghatározásában vettünk részt. Ezen a témán szintén közösen dolgozunk a T 37363 számú OTKA pályázati munkával, A kutatás végső célja, technológia kidolgozása a papír-, illetve a textiliparban keletkező szennyvíz sugárzásos előkezelésére.

a) A textilipari szennyvizek gyakran nagyobb mennyiségben festékmaradványokat és cellulózt tartalmaznak. Kimutattuk, hogy cellulóz besugárzásakor keletkező gyökös köztitermékek összetett átalakulási folyamatokat indítanak el melyek, különösen a textiliparban szokásos lúgos kezeléssel kombinálva, jelentős szerkezeti változásokat eredményeznek. A degradáció során vízben oldható termékek is keletkeznek, melyek tömegvesztést okoznak. (Földváry Cs.M., Takács E., Wojnárovits L., Radiat. Phys. Chem., 67, 505-508 (2003)). A cellulóz besugárzásakor a láncokon keletkező gyökök oxigén jelenlétében peroxidokká, hidroperoxidokká alakulnak át. Az ezek termikus elbontásával keletkező gyökök megfelelő monomerek jelenlétében ojtásos polimerizációhoz vezethetnek. A szálakra ráépülő oldalláncok a polimernek különleges, és a monomer milyenségével változtatható tulajdonságokat kölcsönöznek. A felületre akrilamid típusú monomereket ojtva egyes a vízben oldott szennyezők szelektív összegyűjtésére képes ojtott polimerek alakíthatók ki. (Takács E., Wojnárovits L., Borsa J., Papp J., Hargittai P., Korecz L., Nucl. Instruments and Methods in Phys. Res. **B**, 236, 259-265 (2005).)

b) Festékanyagokat tartalmazó vizes oldatok besugárzásakor a víz radiolízisének három már említett reaktív köztiterméke indítja el az átalakulásokat. A vizsgálatokhoz különféle szerkezetű azofestékeket alkalmaztunk, a legtöbb vizsgálatot egy Apollofix Red nevű, H-sav alapú azofestékkal végeztük. Hagyományos spektrofotometriával a lebomlást, impulzus radiolízis – kinetikus spektrofotometria kombinációval pedig a köztitermékeket figyeltük meg, diódasoros HPLC berendezéssel a végtermékeket határoztuk meg. Kimutattuk, hogy a szokásos oldatok elszíntelenedése már igen kis, 0,5 - 2 kGy, dózisoknál végbemegy. Megállapítottuk, hogy a  $H^\bullet$  atom, az  $\bullet OH$  gyök és a  $e_{aq}^-$  az azo csoportot támadja meg, igen gyors reakcióval (a sebességi együttható mindhárom köztiterméknél  $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  nagyságrendű), s eközben hidrazil gyökök keletkeznek. A hidrazil gyökök további gyök-gyök reakciói a színezék molekulákban lévő konjugációt megbontva az oldatok elszíntelenedését eredményezik. (Dajka K., Takács E., Solpan D., Wojnárovits L., Güven O., Radiat. Phys. Chem., 67, 535-538 (2003), Solpan D., Güven O., Takács E., Wojnárovits L., Dajka K.,

Radiat. Phys. Chem., 67, 531-534 (2003), Wojnárovits L. Pálfi T., Takács E., Emmi S.S., Radiat. Phys. Chem., 74, 239-246 (2005).)

c) Az azofestékek általában nagy, 500-1000 Dalton molekulatömegű több funkciós csoportot tartalmazó vegyületek. Ezért degradációs termékeik azonosítása és a bomlási mechanizmus felderítése meglehetősen összetett feladat. Az átalakulási folyamatok tisztázásához olyan vizsgálatokba kezdünk, amelyeknél a nagyméretű molekulákat részekre bontva, külön-külön tanulmányozzuk a részek bomlását, majd ezek alapján következtetünk az összetett molekulák átalakulásaira. A legtöbb azofesték H-sav központi részt tartalmaz (a H-sav két szulfocsoportot tartalmazó naftol származék). Részletesen tanulmányoztuk a H-sav és származékai sugárkémiai átalakulásait. Megállapítottuk, hogy ha a naftolhoz amin csoport is kapcsolódik (H-sav) akkor az  $\bullet\text{OH}$  gyökök támadásának eredményeképpen nagy hozammal anilino típusú gyök keletkezik. Ezzel szemben,  $-\text{NH}_2$  csoport hiányában a támadás a naftol gyűrűre történik és elsődlegesen ciklohexadienil típusú gyök keletkezik. Ezekről a vizsgálatainkról egy közleményt készítettünk elő (szerzők: Pálfi T., Takács E., Wojnárovits L.), melyet a Water Research-nak küldünk be.

Elvégzett vizsgálataink híven tükrözik a gyökös reakciók sokszínűségét, és hangsúlyozzák azok fontosságát sok, nem csupán sugárkémiai, átalakulásban.