

## Zárójelentés

A pályázat munkatervében megjelölt három témakörben végeztünk kutatásokat.

### 1. A pozitroniumképződés valószínűségének hőmérsékletfüggése tiszta oldószerekben

Vizsgálataink célja a pozitroniumképződés hőmérsékletfüggését leíró és a spurfolyamatok energetikai viszonyaira információt adó korábbi modellünk ellenőrzése és érvényességi körének tisztázása volt.

Méréseink igazolták, hogy a spurfolyamatokra alkalmazott egyszerű, versengő reakciókra épülő modellünk által előre jelzett összefüggés a vizsgált különböző polaritású tiszta oldószerekben mindegyikében külön-külön érvényes. Ennek alapján meg tudjuk határozni a pozitron ionizációs nyomában az oldószer-rekombináció és a pozitroniumképződés egymással versengő reakcióinak aktiválásienergia-különbségeit.

Az eredmények összehasonlító elemzése alapján azonban arra a következtetésre jutottunk, hogy az eltérő polaritású oldószerekben tapasztalt különbségek kvantitatív értelmezésére a spurfolyamatok szempontjából releváns makroszkopikus fizikai-kémiai paraméterek egyike sem tűnik önmagában elegendőnek.

Az eredményeket nemzetközi, referált folyóiratban publikáltuk [B. Lévay: Temperature Dependence of the Positronium Yields in Polar and Nonpolar Pure Liquids; an Experimental Test of a Phenomenological Model. Chem. Phys., 303, 97 - 100 (2004)].

Az oldószerhatás szempontjából meghatározó paraméterek földerítése céljából a méréseket az oldószernek egy egymáshoz szerkezetileg hasonló vegyületekből álló csoportjában, nevezetesen az alifás alkoholok körében is elvégeztük. Méréseink eredményei egyértelmű korrelációt mutattak az oldószer-rekombináció és a pozitroniumképződés egymással versengő reakcióinak aktiválásienergia-különbségei és az alkoholok dielektromos permittivitása között. A közel lineáris összefüggésbe azonban a vízre kapott adat nem illeszkedett bele.

A továbbiakban kiterjesztettük méréseinket a H-hidat nem tartalmazó poláros oldószerre is, mint a DMF, DMSO és MeCN. Ezekre az oldószerre kapott adataink az alkoholokhoz hasonlóan beleillettek a lineáris permittivitásfüggésbe.

Jelentős előrehaladást jelentett, amikor a folyadékokban lejátszódó kémiai reakciók aktiválási energiájának permittivitásfüggésére vonatkozóan olyan eredményeket találtunk a szakirodalomban, amelyek szerint nem közvetlenül a permittivitás ( $\epsilon$ ), hanem az ún. „Onsager reakciótér”-nek megfelelő  $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$  kifejezés a meghatározó paraméter. Valóban, eredményeink ezen kifejezés függvényében egységes lineáris összefüggést mutattak, beleértve

a vizet is. A dielektromos állandó a spurfolyamatok leírásában fontos szerepet játszó ún. Onsager-rádiusz meghatározó paramétere, így eredményeink új adatokkal járulnak hozzá a pozitron ionizációs nyomában lejátszódó spurfolyamatok energetikai viszonyainak jobb megértéséhez.

Az eredményeket a „13th International Conference on Positron Annihilation, September 7-13, 2003, Kyoto, Japan” nemzetközi konferencián orális előadásban ismertettük.

## 2. Az *o*-Ps atom reakciói spincsapdákkal

Ismeretes, hogy számos szabad gyök készségesen reagál tercier nitrozoalkánokkal vagy aromás nitrozovegyületekkel, stabil nitroxidgyök típusú addíciós vegyület keletkezése közben. A nitrozovegyületek ezen spincsapda-tulajdonsága jól használható az ESR-spektroszkópiában rövid életű, ezért egyébként nem detektálható szabad gyökök azonosítására.

2.1. Az *o*-Ps atom és a nitrozo típusú spincsapdák közötti kémiai reakció tanulmányozása során megállapítottuk, hogy az *o*-Ps atom mint a legegyszerűbb szabad gyök, a várakozásoknak megfelelően, a diffúzióvezérelt reakciókra jellemző sebességgel reagál a gyökscavenger tulajdonságú nitrozovegyületekkel mind vízben, mind metanolban, ill. azok elegyeiben.

Az oldószernek és a hőmérsékletnek az *o*-Ps és a nitrozo spincsapdák közötti reakció sebességére gyakorolt hatására vonatkozó eredményeinket nemzetközi, referált folyóiratban publikáltuk [B. Lévay and M. Boros: Temperature and Solvent Effects on the Reactions of ortho-Positronium with Nitroso Spin Traps in Methanol-Water Mixed Solvents. J. Phys. Chem. A **108**, 3471 – 3477 (2004)].

2.2. A sugárkémiaiában a nitrozovegyületek mint erős elektronscavengerek (elektroncsapdák) ismertek, amelyek közel diffúzióvezérelt reakciósebességgel reagálnak a szolvatált elektronokkal. A pozitroniumképződés ún. spurmodelljének alapgondolata szerint az elektronscavengerek a pozitronokkal versengenek a spurelektronokért. Ennek alapján várható volt, hogy a nitrozovegyületek a pozitroniumképződést gátló inhibítorként fognak viselkedni. Ezért részletes vizsgálatnak vetettük alá a nitrozovegyületek által okozott pozitroniuminhibíció oldószer- és hőmérsékletfüggését.

Metanol-víz elegyekben az oldószer-összetétel megváltozása jelentősen és jellegzetesen változtatta meg a pozitroniumképződés inhibíciós állandójának ( $\sigma$ ) értékét, és ezzel teljesen

analóg trendet mutatott a nitrozo-benzolhoz igen hasonló elektronscavenger-tulajdonsággal rendelkező nitro-benzolnak a szolvatált elektronokkal szembeni reakciósebességi állandója ( $k_e$ ) is. Ez a szoros  $\sigma - k_e$  korreláció nemcsak a pozitroniumképződés spurmodelljének fontos bizonyítéka, hanem egyúttal a sugárkémiaiában Hunt-relációként ismert összefüggés érvényességét is igazolta a vizsgált rendszerben.

A pozitroniumképződés inhibíciós állandójának hőmérsékletfüggésére is alkalmazhatónak bizonyult az 1. pontban említett, a tiszta oldószerekben észlelhető pozitroniumképződés hőmérsékletfüggésére kidolgozott modellünk. Ennek alapján adatokat kaptunk a két alapvető, egymással versengő spurfolyamat a pozitroniumképződés ( $e^- + e^+$ ) és a scavengerreakció ( $e^- + S$ ) aktiválási energiájának különbségére. Azt tapasztaltuk, hogy a pozitroniumképződési reakciónak mindig nagyobb volt az aktiválási energiája, mint a scavengerreakcióé, és a különbségük értéke az oldószer-összetétel változásával ugyanolyan trend szerint változott, mint a közeg viszkozitásának aktiválási energiája.

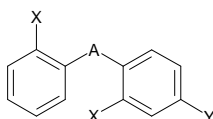
Az eredményeket nemzetközi, referált folyóiratban publikáltuk [B. Lévy and M. Boros: Inhibition of Positronium Formation by Nitroso Spin Trap Scavengers in Methanol-Water Mixed Solvents. Chem. Phys., **305**, 271 - 276 (2004)].

### 3. A molekulaszervezet és az o-Ps atommal szembeni reakciókészség közötti összefüggés

Szerves vegyületek hasonló vázszerkezetű molekulákból álló csoportjain tanulmányoztuk a pozitroniumatom reakciókészsége és a molekulák szerkezete közötti kapcsolatot.

#### 3.1. S-hidat tartalmazó szerves vegyületek

Az o-Ps atom és 4 különböző módon szubsztituált difenil-szulfid, illetve az analóg módon szubsztituált difenil-szulfoxid, ill. difenil-szulfon vegyületek reakciósebességi állandóit határoztuk meg dimetil-szulfoxid oldószerben szobahőmérsékleten.



1: A = S; 2: A = SO; 3: A = SO<sub>2</sub>

a: X = Y = H  
b: X = COOH, Y = H  
c: X = COOH, Y = MeO  
d: X = COOH, Y = NO<sub>2</sub>

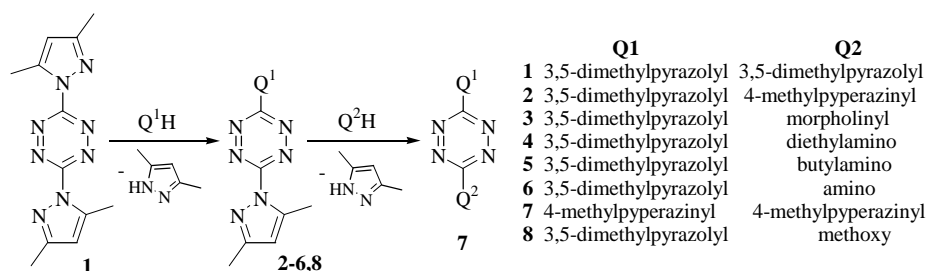
Megállapítottuk, hogy egy-egy vegyülettípuson belül a reakciósebességi állandók értéke a szubsztituensek elektronszívó hatásának növekedésével párhuzamosan növekedett. Azonos szubsztituensek esetén pedig a reakciósebességi állandók értéke a szulfid, szulfoxid, szulfon sorrendben növekedett. A legreaktívabb (NO<sub>2</sub> szubsztituenst tartalmazó) vegyületcsoport esetén, ahol a sebességi állandó értéke megközelítette a diffúzióvezérelt reakciókra jellemző értéket, a reakciók aktiválási paramétereit is meghatároztuk, amelyek vegyülettípustól függetlenül azonosaknak adódtak. A vizsgálatokat Szabó Dénessel, az ELTE Szerves Kémiai Tanszékének docensével közösen végeztem.

Méréseinket a molekulákon levő elektrondeficit centrumok mint a nukleofil Ps atom lehetséges támadási pontjainak és a LUMO-energiáknak a meghatározására elméleti kémiai számításokkal is kiegészítettük. A kénatomokon lokalizálódó fölös pozitív töltések nagysága és a molekulák LUMO energiái szoros korrelációt mutattak a reakciósebességi állandókkal.

Az eredményeket nemzetközi, referált folyóiratban publikáltuk [B. Lévay and D. Szabó: Reactivity of some S-bridge containing diphenyl derivatives (sulfides, sulfoxides, sulfones) towards ortho-positronium atoms in dimethylsulfoxide solution. Chem. Phys., (2006)].

### 3.2. Tetrazin-származékok

A nukleofil o-Ps atom és 8 különböző  $\pi$ -donor nitrogén és oxigén szubsztituenst tartalmazó tetrazinszármazék reakciósebességi állandóit határoztuk meg dimetil-formamid oldószerben szobahőmérsékleten.



A három legreaktívabb vegyület (1, 2, 4) esetén, a reakciók aktiválási paramétereit is meghatároztuk, amelyek azonban gyakorlatilag azonosaknak adódtak.

A vizsgált vegyületek 4 nitrogénatomot tartalmazó tetrazinmagjuk révén, mint elektronhiányos aromás rendszerek, szívesen vesznek részt nukleofil és inverz Diels-Alder reakciókban, amelyekben a reaktivitásukat meghatározó legfőbb faktor LUMO-orbitáljuk energiája. Az általunk mért reakciósebességi állandók és a vegyületek számított LUMO-energiái között igen erős korrelációt mutató lineáris összefüggést kaptunk. Minél alacsonyabb volt a LUMO-energia, annál reaktívabbnak bizonyult a vegyület az o-Ps atommal szemben.

Az eredményeket nemzetközi, referált folyóiratban publikáltuk [B. Lévay, A. Kotschy and Z. Novák: Correlation of the Chemical Reactivity of Some Tetrazine Derivatives with their Reactivity towards ortho-Positronium Atoms and their LUMO Energies. J. Phys. Chem. A., **108**, 1753 - 1756 (2004)].