

A n-BUTIRALDEHID GŐZFÁZISU FOTOLIZISE

313 nm-NÉL

Doktori értekezés

Írta: Dóbe Sándor

Készült:

A MTA Reakciókinetikai Kutatócsoportjában

Szeged

1977

B 1448



TARTALOM

	oldal
B e v e z e t é s	1.
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	1.
1.1. A n-butíraldehid spektroszkópiai sajátos- ságai - abszorpció és emisszió	1.
1.2. A fotolízis primer és szekunder folyama- tai	2.
1.3. A n-butíraldehid fotolízisében szerepet játszó gerjesztett állapotok; a primer folyamatok mechanizmusa	15.
2. A KISÉRLETI TECHNIKA BEMUTATÁSA	21.
2.1. Felhasznált anyagok	21.
2.2. A metodika általános ismertetése	22.
2.3. Mintabemérés	23.
2.4. Besugárzás	25.
2.5. A minta analízisre történő előkészítése	31.
2.6. Analízis	34.
2.6.1. Szénmonoxid-meghatározás	34.
2.6.2. Gázkromatográfiás analízisek	35.
2.6.3. Formaldehid és glioxál meghatá- rozás	39.
3. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE	42.
3.1. Kísérleti körülmények	42.
3.2. A konverziófüggés vizsgálatakor kapott eredmények	45.

	oldal
3.3. A nyomásfüggés vizsgálatának eredményei	51.
3.4. A hőmérsékletfüggés vizsgálatakor kapott eredmények	63.
4. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE	72.
4.1. A reakciómechanizmus	72.
4.1.1. Primer fotokémiai folyamatok	78.
4.1.2. Szekunder fotokémiai folyamatok	83.
4.2. A konverziófüggés értelmezése	87.
4.2.1. A n-pentán-képződés mechanizmusa	87.
4.3. A nyomásfüggés értelmezése	90.
4.3.1. A nyomásváltoztatás lehetséges hatásai	90.
4.3.2. A primer fotokémiai reakciók nyomásfüggése	94.
4.3.2.1. I-es és II-es típusú folyamatok	94.
4.3.2.2. Egyéb primer folyamatok nyomás- függése	106.
4.3.3. A szekunder folyamatok nyomásfüggé- se	108.
4.3.3.1. A formaldehid- és hidrogénkép- ződés nyomásfüggésének értel- mezése	108.

4.3.3.1.1. Értelmezés a I. primer folyamat nyomásfüggése alapján; a formil és propil gyökből keletke- ző termékek nyomásfüggé- sének összehasonlítása	108.
4.3.3.1.2. A fali reakciók jelentő- sége	114.
4.3.3.2 A koncentráció-változás hatásai; az unimolekulás folyamatok nyo- másfüggése	126.
4.4. A hőmérsékletfüggés értelmezése	128.
4.4.1. A hőmérsékletváltoztatás hatása az etilén-, acetaldehid-, és ciklobu- tanol-képződés kvantumhatásfokára	129.
4.4.2. A szénmonoxid-, propán-, propilén-, n-hexán- és etil-propil-acetaldehid- képződés kvantumhatásfokának hőmér- sékletfüggése	130.
4.4.3. A formaldehid-, hidrogén- és glioxál- képződés kvantumhatásfokának hőmérsék- letfüggése	135.
4.4.4. A hőmérséklet-változtatás hatása a metán-, etán- és n-bután-képződés kvantumhatásfokára	138.

	oldal
4.4.5. A n-butanol-, 4-heptanol- és 4-heptanon-képződés kvantumhatásfokának hőmérsékletfüggése	139.
4.5. A fotolízis sztöchiometriai viszonyai	141.
4.5.1. Anyagnérlegek	141.
4.5.1.1. H-C és C-C mérleg	141.
4.5.1.2. CO- C_3H_8 mérleg	142.
4.5.1.3. A n-butiraldehid-fogyás kvantumhatásfoka, polimerizációs folyamatok	143.
4.5.2. Kinetikus lánc hossz	145.
4.5.2.1. A kinetikus lánc hossz és a fényintenzitás kapcsolata	148.
4.5.3. Sebességi koeficienssek és sebességi koeficiens viszonyok	150.
4.6. A primer folyamatok kvantumhatásfoka	159.
ÖSSZEFOGLALÁS	162.
IRODALOMJEGYZÉK	164.

I.

B e v e z e t é s

Az utóbbi két évtizedben a fotokémia a fizikai-kémia egyik leggyorsabban fejlődő területévé vált, nem kis mértékben azért, mert a tudomány számos alapvető kérdésének új oldalról való megközelítésével újabb hatékony fegyvert szolgáltatott ezek megoldására. Az idők folyamán számos rokon tudományággal fonódott össze, fejlődése során maga is gazdagította ezeket a területeket. Különösen szoros kölcsönhatásba került a modern spektroszkópiával és az elméleti fizika egyes ágaival, de tovább fejlődött kezdettől fogva meglévő kapcsolata a reakciókinetikával és a szerves kémiával is.

Napjainkban igen kiterjedten használják a fotokémiai szintézist laboratóriumi méretekben olyan bonyolult szerves vegyületek és élettani szempontból fontos anyagok előállítására, amelyek más úton csak többlépéses szintézissel valósíthatók meg. Ezen szintézisek fontossága előre vetíti a fotokémiai folyamatok széleskörű ipari alkalmazásának lehetőségét.

Néhány aromás szénhidrogén mellett a karbonil vegyületek fotokémiája ma kétségtelenül az a terület, amelyből az alapvető fotokémiai és fotofizikai ismereteink nagyobb része származik. Azt, hogy a ketonok fotokémiáját lényegesen kiterjedtebben vizsgálták, alapvetően kísérleti problémákkal lehet megmagyarázni: az aldehidek többsége igen érzékeny az oxigénre és hajlamosak a polimerizációra is.



II.

Meg kell azonban jegyezni, hogy az általuk kapott információk nem kevésbé értékesen járulnak hozzá a fotokémiai ismereteink bővítéséhez.

A n-butiraldehid fotolízisének részletesebb tanulmányozását az indokolja, hogy az alifás aldehidek homológ sorában ez az első vegyület, amely már rendelkezik ugynevezett α -hidrogénnel. Itt van először lehetőség a formil csoporthoz képest α -helyzetű szénatomon lévő hidrogének intramolekuláris transzferjére; kialakulhat - az aldehidek és ketonok fotokémiájában nagy szerepet játszó π - σ^* biradikális forma illetve hattagu gyűrűs átmeneti komplex. A n-butiraldehid nem tartozik a nehezen hozzáférhető anyagok közé, továbbá oldatban és elég magas gőznyomása révén gőzfázisban is lehet vele kísérleteket végezni, viszonylagos egyszerűsége folytán pedig könnyebben lehet értelmesni a kapott kísérleti eredményeket. A n-butiraldehid egy nagy - és élettani, környezetvédelmi, polimerkémiai szempontokból fontos - vegyületcsalád képviselője, így fotokémiai sajátosságainak tanulmányozása általános, szélesebb körben is érvényes illetve alkalmazható megállapításokhoz vezethet.

Az ismertetésre kerülő disszertáció a n-butiraldehid 313 nm-nél gőzfázisban végzett fotolízisével, fotokémiai kinetikájának vizsgálatával foglalkozik. Munkánk főbb célkitűzései a következők voltak:

III.

- 1.) Azonosítani akartuk a fotolízis összes számottevő termékét, képződésük kvantumhatásfokát a lehető legnagyobb pontossággal kívántuk meghatározni.
- 2.) A primer és szekunder folyamatok felderítésének első lépéseként a konverzióváltoztatás hatását szándékoztuk megvizsgálni.
- 3.) Az elektron-gerjesztett molekulák különböző rezgési szintjeinek az egyes primer folyamatokban játszott szerepét a nyomásváltoztatásos kísérletek eredményeitől vártuk tisztázni.
- 4.) A hőmérsékletfüggés vizsgálatakor a szekunder folyamatok mechanizmusának alaposabb felderítésén kívül az irodalomban eddig nem ismert sebességi koefficienseket és sebességi koefficiens viszonyokat is szerettünk volna meghatározni.

Az ismertetésre kerülő munka része a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Intézetében és a MTA Reakciókinetikai Kutatócsoportjában folyó fotokémiai kutatásoknak, ahol egyidejűleg folyik a *n*-butiraldehid fotolízisének kinetikai vizsgálata gőz- illetve oldatfázisban, kioltóanyagok nélkül és kioltóanyagok jelenlétében is. Így lehetőség van a különböző fázisokban végzett fotolízisek összehasonlítására, a megállapított reakciómechanizmus több oldalról történő alátámasztására.

Tekintettel arra, hogy hamarosan Magyarországon is kötelező lesz az SI rendszer használata, jelen disszertációban mi is elsőbbséget kívántunk adni ennek a mértérendszernek. Esetenként azonban a közölt fizikai-kémiai mennyiségeket megadtuk a ma még megszokottabb mértékegységekben kifejezve is. Ennek megfelelően:

- 1./ Mindig az SI rendszerben kifejezett mennyiség kerül az első helyre.
- 2./ Esetenként - második helyen, zárójelben - más mértékegységekben kifejezett adatokat is megadunk.
- 3./ Néhányszor az első helyen szereplő SI rendszerbeli mennyiség kerül zárójelbe, amennyiben ez ma még csak nagyon kevésbé terjedt el, vagy használatára egyelőre csupán ajánlás van.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. A n-butiraldehid spektroszkópiai sajátosságai - abszorpció és emisszió

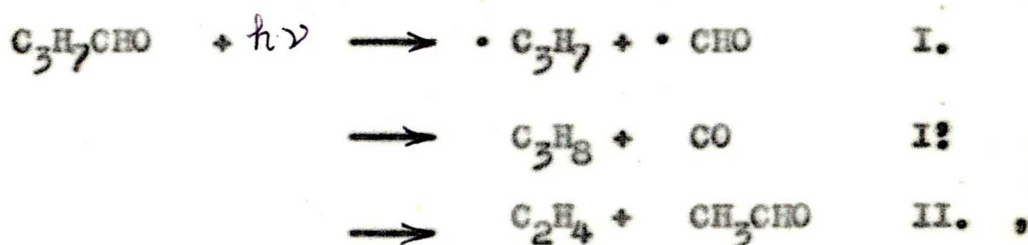
A fotokémia első alaptörvénye szerint a fotokémiai reakciók kiváltásához nem elegendő a fény pusztá jelenléte, szükség van a fény abszorpciójára is (GROTHUS (1817), DRAPER (1843)). A n-butiraldehid spektrumában megtalálható a karbonil csoportot tartalmazó vegyületek jellegzetes abszorpciós sávja 230 és 340 nm között. Ez a sáv egy "tiltott" $n \rightarrow \pi^*$ szingulett - szingulett átmenettel kapcsolatos, amelyben az oxigén nem kötő 2π elektronja (un. n-elektron) gerjesztődik a karbonil csoport lazító π pályájára. Az abszorpciós görbe alakja a rövidebb hullámhosszak felé kissé torzult, maximuma 280 nm közelében van. Méréseinket 313 nm hullámhossznál végeztük, ahol még elegendő energia áll rendelkezésre magasabb rezgési szintek gerjesztéséhez is, továbbá a ketonokkal való analógia alapján feltételezhető, hogy hatékony sugárzásmentes átmenet megy végbe a gerjesztett szingulett és triplett állapotok között.

A távoli ultraibolya tartományban (160-180 nm között) erős abszorpció figyelhető meg, amely egy nagy energiájú nem tiltott $\pi \rightarrow \pi^*$ és $n \rightarrow \sigma^*$ átmenettel kapcsolatos [1.].

A n-butiraldehid lumineszcenciás vizsgálata során gőzfázisban 300 nm-nél nagyobb hullámhosszú gerjesztő fény hatására gyenge fluoreszcenciát észleltek, foszforeszcencia azonban nem volt megfigyelhető [2.], [3.].

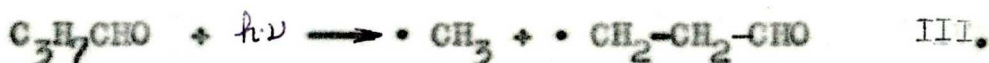
1.2. A fotolízis primer és szekunder folyamatai

A n-butíraldehid fotolízisének első kvantitatív vizsgálata P. A. LEIGHTON és munkatársai végezték el gőzfázisban, 313-253,7 nm hullámhossz-tartományban [4.]. Felírtak három primer fotokémiai folyamatot:



megadták a keletkezett gyökök néhány szekunder reakcióját, továbbá megállapították, hogy a bomlás mellett alacsony kvantumhatásfokkal polimerizációs folyamatok is végbemennek.

F. E. BLACET és R. A. CRANE [5.] vizsgálataikat gőzfázisban, 187-238 nm hullámhossz-tartományba eső gerjesztő fénnel végezték. A fenti három primer fotokémiai folyamat mellett, a reakciótermékek között keletkezett metán és n-bután képződésének magyarázatára felvették a



primer lépést is.

Részletesen F. E. BLACET és J. G. CALVERT [6.] vizsgálták a n-butíraldehid gőzfázisú fotolízisét 298-573 K hőmérséklet-, és 313-253,7 nm hullámhossztartományban. A fotolízist 1-2 %-os konverzióig engedték végbemenni.

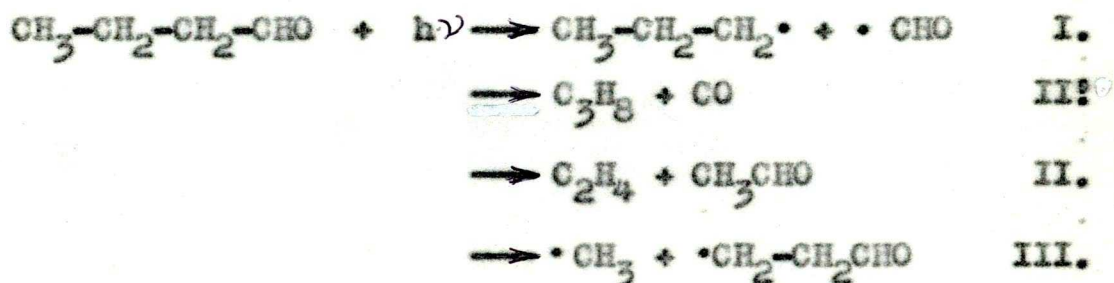
Kísérleteket végeztek jódgőz inhibitor jelenlétében is: a jód gyökfogóként szerepelt, ha elegendően nagy koncentrációban volt jelen, akkor ez reagált a reakcióban elsődlegesen keletkező gyökökkel.

BLACET és CALVERT igen pontos és körültekintő kísérleteket végeztek, erre utal, hogy noha méréseiket az 50-es évek elejének technikai színvonalán végezték - a termékek analízisére jórészt csak klasszikus analitikai eljárásokkal illetve tömegspektrométerrel rendelkeztek - mégis főbb megállapításaik ma is helytállóak és általunk is megerősítést nyertek.

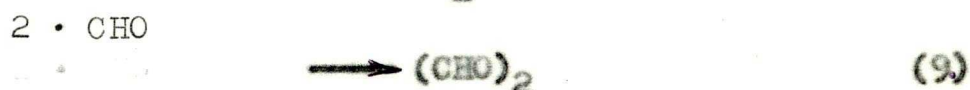
Méréseik szerint a fő reakció-termékek: propán, szénmonoxid és etilén; ide sorolták még az acetaldehydet is, azonban ennek mennyiségét nem mérték rendszeresen. Kisebb mennyiségben keletkezik n-hexán, hidrogén, propilén, formaldehid, metán és etán.

Az egyes termékek előfordulása, ezek kvantumhatásfokainak a hőmérséklettől való függése, továbbá a jódgőzzel inhibiált fotolízis eredményei alapján a két kutató az alábbiakban adta meg a n-butiraldehyd gőzfázisú fotolízisének mechanizmusát:

Primer folyamatok:



Szekunder folyamatok:



Az I. folyamatot "Norris Type I.", a II-t pedig "Norris Type II." folyamatnak is szokás nevezni. Ez a két primer fotokémiai lépés általános és igen fontos mindazoknál a karbonil vegyületeknél, amelyek a funkciós csoporthoz képest γ helyzetű szénatomon legalább egy hidrogén atomot tartalmaznak (lásd még 1.3. fejezetet). Az első folyamatban szabad gyökök, a másodikban fotoeliminációval stabil molekulák keletkeznek. A "Type I." és "Type II." elnevezést először C. H. BAMFORD és P. NORRISH javasolták [7.].

Fotokémiai szempontból legfontosabbak a primer folyamatok. A fotokémikus elsődleges célja - a molekula

gerjesztési viszonyainak feltárása mellett - éppen ezeknek a folyamatoknak a megismerése.

Itt és a későbbiekben is a primer és szekunder folyamatok között a W. A. NOYES, G. PORTER és J. G. JOLLY [8.] által javasolt definíció alapján teszünk különbséget, mely szerint:

" A primer folyamat fogalma magában foglalja mindazokat a történéseket, amelyek egy fotonnak a kérdéses molekula általi abszorpciójával kezdődnek és vagy ezen molekula kémiai átalakulásával, vagy olyan állapotba kerülésével fejeződnek be, amelyben a molekula reaktivitása statisztikusan meg-
egyezik a környezetükkel termikus egyensúlyban lévő molekulák reaktivitásával. Ezzel szemben megkülönböztetünk fotokémiai szekunder reakciókat, amelyek a primer reakcióban keletkező gyökök termikus reakciói."

(Lényegében BLACET és CALVERT is ilyen módon csoportosította a reakciókat, primer folyamatok alatt elsősorban a primer fotokémiai folyamatokat értve.)

A fenti definícióból kitűnik, hogy a primer fotokémiai folyamatok mellett megkülönböztethetünk ún. primer fotofizikai folyamatokat is. Ez utóbbiak sugárzásos (fluoreszcencia illetve foszforeszcencia) és sugárzásmentes átmenetek

("belső konverzió" illetve "intersystem crossing") lehetnek. Más csoportosításban a belső konverzió az azonos, a foszforeszcencia és intersystem crossing pedig a különböző multiplicitású energiaszintek közötti átmenetnek felel meg.

Az alábbiakban - néhány kritikai megjegyzést is téve - röviden összefoglaljuk azokat a fő bizonyítékokat, amelyeket BLACET és CALVERT felsorakoztattak a fenti mechanizmus mellett. Tesszük ezt azért is, mert saját kísérleti eredményeink értékelését is hasonló megfontolások alapján végeztük el.

Bizonyítékok a I. primer folyamatra

1. A szénmonoxid és a propén kvantumhasznosítási tényezője a hőmérséklet emelkedésével erőteljesen növekszik, amely láncfolyamatok kialakulására, illetve szabad gyökök jelenlétére utal.
2. A jódgőz jelenlétében végzett kísérletekben sikerült a propiljodidot azonosítani. A $\Phi_{C_3H_7J}$ értéke függetlennek adódott a jód gőznyomásától.
3. A n-hexánnak és a propilénnek a termékek közt való azonosítása bizonyíték a propil gyökök képződésére. A jódos kísérletekben sem a propilén, sem a n-hexán nem volt kimutatható.
4. A formaldehid felismerése alátámasztja a formil gyökök keletkezését, amelyek a (8)-as reakcióban reagálhatnak tovább formaldehiddé.
5. A hidrogén-képződés kvantumhatásfoka a hőmérséklet emelkedésével egy határérték eléréséig növekszik. Ez a határérték a (1) primer lépés kvantumhatásfokával vehető egyenlőnek, ugyanis minden formil csoport a (2) és (3) lépésben egy hidrogén molekulát képez és magasabb hőmérsékleten a formil gyököknek ez a reakciója válik

uralkodóvá.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a BLACET és CALVERT által megadott hidrogén-képződési mechanizmussal szemben több kifogás is tehető:

- a.) Magasabb hőmérsékleten (kb. 450 K felett) a $\Phi_{H_2} = \Phi_{H_2}(T)$ görbe menete erősen bizonytalan lehet, ugyanis itt már nem közvetlen mérési adatokból, hanem a szénmonoxid-képződés kvantumhatásfokából számolták a hidrogén-képződés kvantumhasznosítási tényezőjét.
- b.) A közölt adatokból kitűnik, hogy a megadott határérték tulajdonképpen csak egyetlen ponton alapszik, ettől eltekintve a görbe - valószínűleg az egyre jelentősebb sötétreakció következtében - monoton növekedést mutat.
- c.) A hidrogén-képződés kvantumhatásfokának a hőmérséklettől való függése és a feltételezett reakciómechanizmus alapján a



reakcióra megadott $58,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($14 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) aktiválási energia túlságosan alacsony, ha ezt összevetjük a legmegbízhatóbb irodalmi adatokkal [9.].

Bizonyítékok a I! primer folyamatra:

- 1./ A propán-képződés kvantumhasznosítási tényezője a jód-gőznyomás növekedésével előbb rohamosan csökken,

majd állandó kis értéken marad.

Elegendően nagy jódkoncentráció esetén a kísérleti hibákon belül teljesül a

$$\Phi_{CO} = \Phi_{C_3H_8} + \Phi_{C_3H_7J} \text{ egyenlet.}$$

- 2.) A jódos kísérletekben a propán kvantumhasznosítási tényezője független a hőmérséklettől - molekuláris a bomlás.

Bizonyítékok a II. primer folyamatra:

1. Az etilén - (és acetaldehid-) képződés kvantumhasznosítási tényezőjének a hőmérséklettől való nagymértékű függetlensége kielégítően csak a II.-es primer reakció felvételével magyarázható. (Az acetaldehid mérésére csak félkvantitatív módszerekkel rendelkeztek.)
2. Az etilén -(és az acetaldehid-) képződés kvantumhasznosítási tényezője a jóddal inhibált reakcióban is független a kísérleti körülményektől és azonos az inhibálatlan reakcióban észlelttel.

Bizonyítékok a III. primer folyamatra:

1. Jódgőz jelenlétében a termékek között metán nem volt kimutatható, helyette metiljodid keletkezett, a kísérleti hibahatárokon belül igaz volt a $\Phi_{CH_4} = \Phi_{CH_3J}$ egyenlőség.

2. BLACET és CALVERT mérései szerint etán csak az inhibíciós reakcióban volt kimutatható. A jódos kísérletekben etiljodidot nem találtak, valószínű tehát, hogy az etán a metilgyökök rekombinációjából keletkezett.

Az 1. táblázatban foglaltuk össze a primer folyamatok kvantumhatásfokainak meghatározási lehetőségeit az egyes termékek mérése alapján. A táblázat adataival kapcsolatban szeretnénk szólni a jóddal inhibált kísérletekben esetlegesen felmerülő problémákról. BLACET és CALVERT szerint a jód jelenlétében végzett fotolízisek alapján - (kellően nagy jódkoncentráció esetén) a propán illetve propiljodid mérésével - eldönthető, hogy a propánnak mekkora hányada keletkezik az (I!) fotoeliminációs folyamatból, illetve az (I.) és az ezt követő (1), (4), (6) reakciókból, továbbá egyéb értékes információkat is lehet ilyen módon kapni a primer és szekunder folyamatokról. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a kérdés nem ilyen egyszerű. Általánosan elfogadott az a nézet (lásd 1.3. fejezetet), hogy az n-butíraldehid primer fotokémiai lépései mind a gerjesztett szingulett, mind a triplett állapotból kiindulhatnak. Triplet gerjesztésű szenzibilizátorról energia-transzfer mehet végbe a n-butíraldehid felé, másrészt viszont a gerjesztett n-butíraldehid molekula triplett energiát adhat át egyes ugynevezett kioltó anyagoknak. A jódos kísérletekkel szemben pedig joggal merülhet fel az az aggály - a jódmolekula viszonylag alacsony gerjesztési szintjei miatt -, hogy a jód nemcsak a gyököket

fogja be, hanem dezaktiválja a gerjesztett állapotokat, és ezáltal meghamisítja az alapkísérletben uralkodó viszonyokat.

1. táblázat

A primer folyamatok kvantumhatásfokainak meghatározása BLACET és CALVERT szerint (313 nm-nél)

	Jód nélkül	Jód jelenlétében
$\varphi_{\text{I.}}$	$\Phi_{\text{H}_2}^{\text{H}} = 0,38$	$\Phi_{\text{C}_3\text{H}_7\text{J}} = 0,35$
$\varphi_{\text{I?}}$	-	$\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8} \approx 0,017$
$\varphi_{\text{II.}}$	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} (= \Phi_{\text{CH}_3\text{CHO}}) = 0,169$	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} (= \Phi_{\text{CH}_3\text{CHO}}) = 0,157$
$\varphi_{\text{III.}}$	$\Phi_{\text{CH}_4} \approx 0,05$	$\Phi_{\text{CH}_3\text{J}} \approx 0,03$

φ_i = az i-ik primer lépés kvantumhatásfoka,

Φ_A = az A anyag képződésének kvantumhatásfoka,

$\Phi_{\text{H}_2}^{\text{H}}$ = a hidrogén-képződés kvantumhatásfokának (kb. 550 K-on elért) határértéke.

BLACET és CALVERT foglalkoztak a primer folyamatok kvantumhatásfokának a hullámhossztól való függésével is. Méréseik azt mutatták, hogy a besugárzó fény hullámhosszának csökkenésével (az energia növekedésével) a kvantumha-

tásfokok általában növekednek. Hosszabb hullámhosszaknál φ_I és φ_{II} értékei a legnagyobbak, a hullámhossz csökkenésével azonban a I? és III. folyamat jelentősége is megnő.

F. E. BLACET és F. CRANE [5.] egy további primer fotokémiai lépést is feltételezett:



Ennek jelentősége azonban valószínűleg kicsiny, ugyanis a kísérletileg mérhető propilén - n-hexán arány (saját méréseink, valamint BLACET és CALVERT szerint is) közel megegyezik a propil gyökök ismert [10.] diszproporcionálódási és rekombinálódási sebességi koefficienseinek viszonyával.

J. A. KERR és A. F. TROTMAN-DICKENSON [11.] méréseiket mintegy 670 K-ig terjesztették ki. Véleményük szerint az aldehid alkil láncáról is történhet hidrogénelvonás:

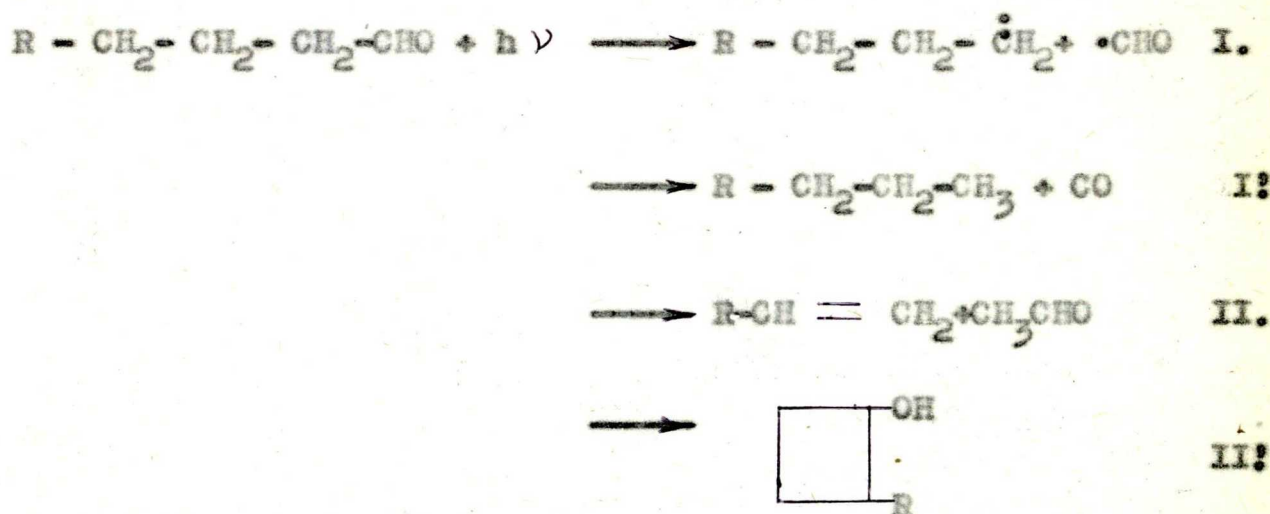


továbbá (BLACET és CALVERT elképzelésével ellentétben)



reakció lehet az egyik legjelentősebb formaldehid-képzési folyamat.

J. D. COYLE tanulmányában [12.] a 2-6 szénatomos aldehidekkel végzett fotokémiai vizsgálatokról számol be. A besugárzást 303 K-on 300 nm hullámhosszúságú fényt alkalmazva, benzolban illetve acetonitrilben (0,1 - 0,2 mól dm⁻³ aldehid koncentrációknál) hajtották végre. COYLE az alifás aldehidek legfontosabb primer lépéseiként az alábbiakat javasolta:



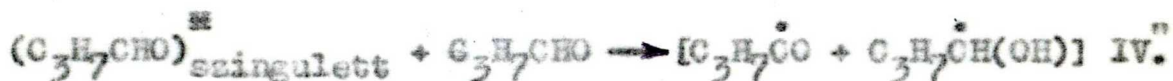
A korábban ismertetett reakciómechanizmushoz képest új vonás a termékek közti azonosítása alapján a ciklobutanol primer folyamatban való képződésének felvétele. COYLE a n-butiraldehid esetében a ciklobutanol képződés (s egyben a II? primer folyamat) kvantumhasznosítási tényezőjét 0,03 - 0,04-nak találta.

Ujabban P. LEBOURGEOIS és munkatársai [3.] vizsgálták a n-butiraldehid fotokémiai sajátosságait szobahőmérsékleten, vízben illetve n-heptánban, 285 és 310 nm hull-

lámhosszusú gerjesztő fényt alkalmazva. Nagy érzékenységű spektrofluoriméterrel felvették a *n*-butíraldehid emissziós spektrumát, mérték az aldehid-fogyás kvantumhatásfokát illetve az abszorpciós spektrum változását a be-sugárzás során, a reakciótermékek analízisét azonban nem végezték el. Kísérleti eredményeik alapján meghatározták az $S_1(n, \pi^*)$ szingulett állapot élettartamát és az $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing kvantumhatásfokát (lásd még 1.3. fejezet). LEBOURGEOIS és munkatársai a *n*-butíraldehid fotolízisében központi szerepet tulajdonítanak a



illetve $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ aldehidkoncentráció felett a



fotoredukciós lépésnek. Stern-Volmer típusú ábrázolásból a IV. bimolekulás primer folyamatra $7 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességi állandót határoztak meg. Ez az érték azonban minden valószínűség szerint hibás, ugyanis azon a feltévesen alapszik, hogy a triplett gerjesztésű molekulák a IV.-es folyamaton kívül más reakcióban gyakorlatilag nem vesznek részt. Amennyiben ez a feltevés helytálló lenne, a keletkezett gyökpárból igen jelentős mennyiségben keletkezne például butiroinnak ($C_3H_7(CO)CH(OH)C_3H_7$) képződnie. Ezzel szemben a Kutatócsoportunkban végzett oldatfázisú fotolízisek eredményei [13.] azt mutatják, hogy a buti-

roin-képződés kvantumhasznosítási tényezője lényegesen kisebb az egyéb (I., II.) folyamatokban keletkező termékek kvantumhatásfokánál.

Kutatócsoporthunkban kiterjedt vizsgálatok folynak a *n*-butiraldehid oldatfázisú fotolízise terén is (lásd BÉRCES TIBOR és FÖRGETEG SÁNDOR [13.], [14.] munkáit).

Kísérleteket végeztek *i*-oktánban, acetónitrilben és perfluor-metilciklohexánban, változtatva a kezdeti aldehid koncentrációt, a beeső fény intenzitását és a reakcióhőmérsékletet. Az oldatfázisú fotolízisek során kapott kísérleti eredmények igen sok vonatkozásban - főleg a primer folyamatokat illetően - megegyeznek a gőzfázisú fotolízisek eredményeivel. Részben ezért, részben pedig mivel a kutatások jelenleg is folyamatban vannak, a kapott eredményeket csak vázlatosan ismertetjük:

- 1.) Az oldatfázisú kísérletekben azonosított termékek alig különböznek a gőzfázisú fotolízis termékeitől.
- 2.) Az aldehid koncentráció növelésekor a "II.-es típusú" folyamatokban keletkező anyagok (etilén, acetaldehid, ciklobutanol) kvantumhatásfokai csökkennek, ugyanakkor megnő a fotoredukciós termékek (4-heptanol, 4-heptanon, butiroin) képződésének jelentősége. Az észlelt jelenség jól magyarázható reakciókompetícióval, ha feltételezzük, hogy nemcsak a (II.) és (II?) primer lépés, hanem a (IV.-es) fotoredukciós folyamat is biradikálison keresztül megy végbe (ez a feltételezés azonban még további megerősítésre szorul - vö. össze

4.1.2. fejezettel)

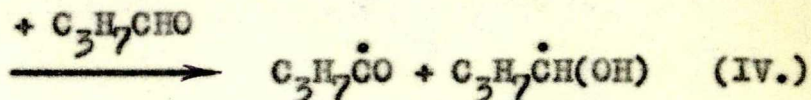
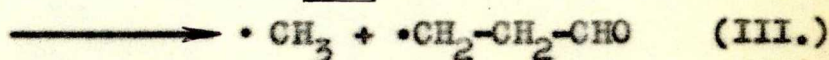
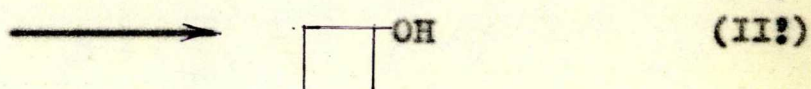
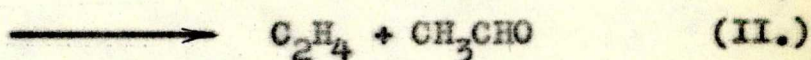
- 3.) Az oldatfázisban végzett fotolízisek eredményei azt mutatják, hogy számottevő kalitkahatással is számolnunk kell. Adott esetben ez azt jelenti, hogy pl. a I.-es primer folyamatban keletkező formil és propil gyökök folyadékmolekulák által körülvéve a "folyadék kalitkába bezárva" nagyobb valószínűséggel reagálnak egymással, mint a kalitkán kívül lévő molekulákkal illetve gyökökkel. A kísérletekből valószínűnek látszik azonban az is, hogy ez a kalitkahatás korántsem annyira jelentős, mint azt az oldatreakciók kinetikájában igen gyakran feltételezik.
- 4.) A fényintenzitás-függés vizsgálatakor került napvilágra az az érdekes eredmény, hogy oldatban is tekintélyes hosszúságu reakcióláncok alakulhatnak ki (részletebben lásd a gőzfázisu fotolízis eredményeinek tárgyalásánál a 4.5.2.1. fejezetben).

1.3. A n-butiraldehid fotolízisében szerepet játszó gerjesztett állapotok; a primer folyamatok mechanizmusa

Mivel nem végeztünk sem lumineszcenciás, sem energia-transzfer vizsgálatokat, jelen disszertációnak nem lehet feladata a gerjesztett állapotok szerepének vizsgálata, így az idevonatkozó irodalmi adatokat is csak

röviden ismertetjük.

Irodalmi adatok szerint (lásd előbb) a n-butiraldehid fotolízisében az alábbi primer fotokémiai lépések mehetnek végbe:



Az idevonatkozó irodalom - pl: [1.], [15.], [16.], [17.] [12.] - áttanulmányozása alapján megállapítható, hogy a két legjelentősebb primer fotokémiai folyamat közül a II-es kb. azonos valószínűséggel indulhat ki a gerjesztett szingulett és triplett állapotból, míg a I-es folyamat gyakorlatilag triplett reakció. Kitűnik továbbá az is, hogy a fotolízis egésze szempontjából meghatározó jelentősége van a triplett állapotnak, igen fontos tehát az $S_1 \rightarrow T_1$ átmenet, az ugynevezett intersystem crossing kvantumhatásfokának meghatározása. Kutatócsoportunkban TÖLGYESI MARGIT és munkatársai [18.], [18a]

LANOLA és HAMMOND [19.] módszerével (mérve a piperilén cisz→transz izomerizációjának kvantumhatásfokát) szobahőmérsékleten, 313 nm-nél, i-oktán oldószerben 0,71-os, míg ugyanilyen körülmények között gőzfázisban 0,53-os kvantumhasznosítási tényezőt határoztak meg. LEBOURGEOIS és munkatársai [20.] naftalinnal inhibált fotolízisek alapján oldatfázisban a ϕ_{ISC} értékét 0,47-nak találták. (Véleményünk szerint azonban az általuk alkalmazott kísérleti technika - lásd 1.2. fejezet - nem elég megbízható az intersystem crossing kvantumhatásfokának meghatározására.)

Az irodalmi adatok összevetése alapján a gerjesztett szingulett és triplett állapotok energiáját és élettartamát az alábbiakban adhatjuk meg:

$$E(S_1) = 360 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ (86 kcal.mol}^{-1}\text{)} \quad [20.],$$

$$\tau(S_1) = 1,7 \cdot 10^{-9} - 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ s} \quad [21], [15.] ;$$

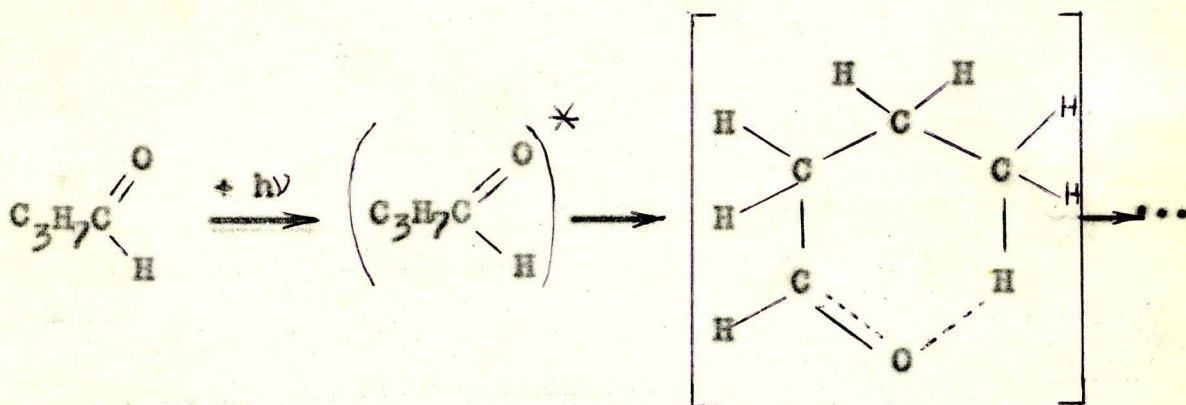
$$E(T_1) = 327-335 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (78-80 kcal.mol}^{-1}\text{)} \quad [18], [18a] ,$$

$$\tau(T_1) = 3,5 \cdot 10^{-8} - 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ s} \quad [12.], [18.], [18a.].$$

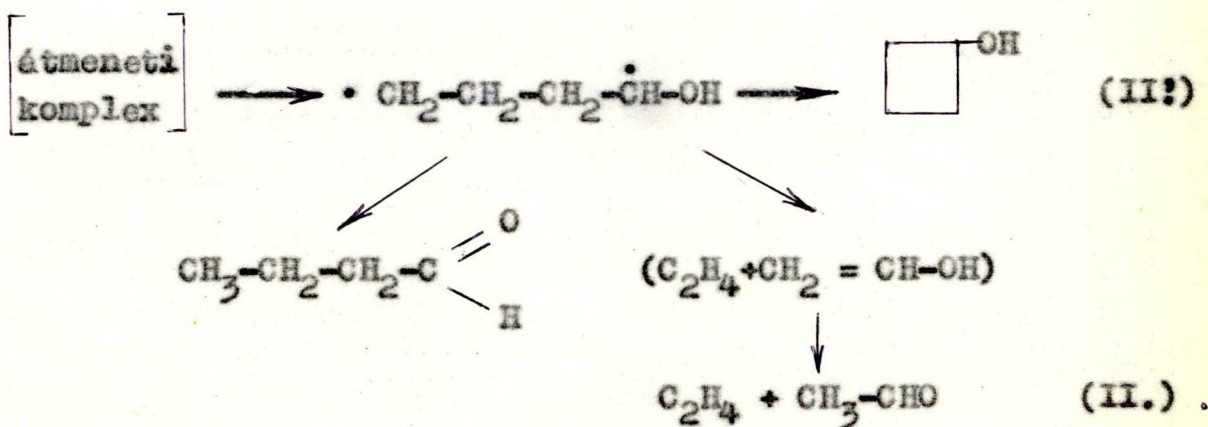
Megjegyezzük, hogy a gerjesztett állapotok élettartama és energiája jelentősen függhet attól, hogy milyen kísérletekben és milyen módszerrel határozzák meg őket. Ezért a fenti összeállításban - ahol erre lehetőség volt - a gőzfázisú kísérletekben 313 nm-nél mért értékeket adtuk meg (de például COYLE mérései jelentősen eltérő körülmények

között készültek.).

A fotokémia egyik legrészletesebben vizsgált reakciója az aldehidek és ketonok ugynevezett "II-es típusu" ("Norish Type II.") fotobomlása. Minden olyan oxovegyületnél végbemegy ez a reakció, amely a funkciós csoporthoz képest γ -helyzetben legalább egy hidrogénatomot tartalmaz. Általánosan elfogadottnak tekinthető az a nézet, hogy a "II-es típusu" folyamatban a γ helyzetű hidrogénatom intramolekuláris transzferje egy hattagu gyűrűs átmeneti komplexen keresztül megy végbe [1.]. Ezt a lépést a n-butiraldehid esetében a következőképpen szemléltethetjük:



A reakció azonban nem "concerted" (egylépéses, közvetlen) mechanizmus szerint megy végbe, hanem előbb egy $\alpha - \sigma^{\sim}$ biradikális keletkezik, amelynek elbomlása etilénhez és (vinilalkoholon keresztül) acetaldehidhez, ciklizációja pedig ciklobutanolhoz vezet. Lehetséges továbbá a biradikális visszaalakulása a kiindulási aldehid molekulává [12.]:



A "II-es típusu" folyamatban a biradikális köztitermék keletkezését igen sokféle oxovegyület fotolíziséből igazolták - itt elsősorban P.J. WAGNER alapvető munkáira [23.], [24.] szeretnénk utalni. A meghatározott biradikális élettartamok nagyobbak, illetve összemérhetőek voltak a triplett állapot élettartamával [25.], [24.]. Feltételezve, hogy hasonló viszonyok érvényesek a n-butiraldehid fotolízisében is, a viszonylag hosszabb élettartam lehetővé teszi, hogy a biradikális unimolekulás folyamatokon kívül esetleg bimolekulás reakciókban is résztvegyen (lásd például a 4.1.1. fejezetben).

A gőzfázisban és oldatban [14.] nyert eredményeink összevetése felvilágosítással szolgálhat arra vonatkozóan, hogy a n-butiraldehid molekula mely rezgési szintjei felelősek az adott primer folyamat végbementeléért. Közismert, hogy a rezgési relaxáció oldatban sokkal gyorsabb, mint gőzfázisban és ezért oldatban az alacsony rezgési szintekről végbemenő folyamatok kedvezményezettebbek. Ennek megfelelően a φ_1 -re gőzfázisban meghatározott

magasabb érték azt jelenti, hogy a I. primer folyamat részben a gerjesztett (triplett) aldehid molekula magasabb rezgési szintjeiről indul ki.

2. A KISÉRLETI TECHNIKA BEMUTATÁSA

2.1. Felhasznált anyagok

A n-butiraldehid Fluka gyártmányu, puriss minőségű ($\sim 99\%$ -os), $0,1\%$ hidrokinonnal stabilizált anyag volt. Tisztítása nátrium-hidrogénszulfitos lecsapással és az aldehidnek lugos felszabadításával történt (10% -os nátrium-karbonát oldattal, nitrogén atmoszférában, melegítés hatására). A művelet víztelenítéssel (MgSO_4 felett) és csapdarendszerben végzett ötszörös vákuumdesztillációval fejeződött be. Az aldehid tárolása cseppfolyós alakban, fénytől és levegőtől védve, polietilén-membránszeleppel lezárt edényben történt. A gázkromatográfiás vizsgálatok szerint a tisztított aldehid $\leq 0,2\%$ izobutiraldehid szennyezést, $\sim 0,01\%$ propánt, $0,001\%$ etilént, acetaldehidet és propionaldehidet tartalmazott. A reakciótermékekhez képest ezek a szennyeződések elhanyagolhatóak voltak.

Az i-oktán, amelyet a reakciótermékek feloldására használtunk, szintén Fluka gyártmányu, purum minőségű volt. Tisztítását kénsavas kirázás, mosás és szárítás után nagy tányérszámu oszlopon frakcionált desztillálással végeztük. A gázkromatográfiás tisztaság-ellenőrzéssel n-heptánnál könnyebb szennyeződések nem voltak kimutathatók.

Az i-pentán - a gázkromatográfiás mérések belső standard anyaga - Koch - Light Lab. LTD gyártmányu, purum

minőségű volt. Tisztítása az i-pentánhoz hasonlóan történt.

A perfluor-ciklobutánt (gyártó cég: PCR Incorporated, USA) inert nyomásnövelő ágensként használtuk. Felhasználás előtt vákuumdesztillációval tisztítottuk; a tisztított anyagban lángionizációs-detektorral felszerelt gázkromatográfiaival számottevő szennyezést nem lehetett kimutatni.

A n-butánt (purum, MÁFKI)- amelyet nyomásnövelő anyagként használtunk - többszörös vákuumdesztillációval tisztítottuk.

2.2. A metodika általános ismertetése

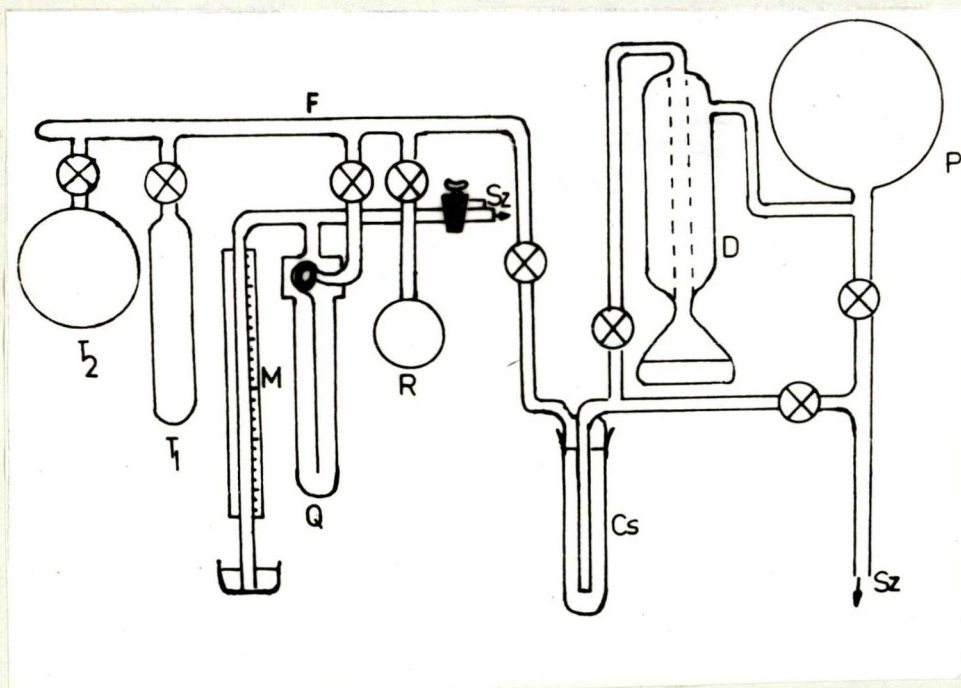
A kidolgozott kísérleti technika lehetővé tette a n-butiraldehid gőzfázisú fotolízisének (fotokémiai kinetikájának) tanulmányozását, a széles intervallumban változtatott kísérleti paraméterek (konverzió, kezdeti n-butiraldehid gőznyomás, reakcióhőmérséklet, adalékanyagok) befolyásoló hatásának vizsgálatát. Az alkalmazott kísérleti módszer négy munkafázisra bontható:

1. Mintabemérés.
2. Besugárzás különböző hőmérsékleten, és a fényabszorpció sebességének mérése.
3. A minta analízisre történő előkészítése.
4. Analízis:
 - a.) gőztérfogat mérésen alapuló,
 - b.) gázkromatográfiás,
 - c.) spektrofotometriás módszerrel.

A következő fejezetekben ilyen csoportosításban mutatjuk be a kísérleti technikánkat.

2.3. Mintabemérés

A minta bemérése az 1. ábrán látható szokványos vákuumkészülékben történt.



1. ábra

A mintabemérő készülék vázlata

Az elővákuum előállítására szolgáló olajrotációs szivattyú az (Sz) helyen csatlakozott a vákuum-készülékhez. A beméréshez szükséges nagy vákuumot (kb. 10^{-4} Hgmm) a (D) olajdiffúziós szivattyú biztosította. Higanydiffúziós szivattyút azért nem használtunk, mivel a higany

a fotokémiai reakciókat szenzibilizálja, és már igen kis higanyszennyezés is nagy effektusokat váltott volna ki. A diffúziós szivattyú a leszívató térhez folyékony levegővel hűtött csapdán (Cs) keresztül csatlakozott, és a csapda a készüléket ugynevezett "tiszta" és "nem tiszta" részre osztotta fel. A (P) üveggömb az elővákuum-részben puffertérfogatként szerepelt, az itt uralkodó nyomást Pirani, a nagy vákuumot pedig Penning manométerrel mértük. Az (F) fővezetékhez csatlakozott az (R) reakcióedény, a (Q) kvarcspirál manométer, a perfluor-ciklobután adalékanyagot tartalmazó (T_2) és a butiraldehid tárolására szolgáló, fekete papírral bevont (T_1) tárolóedény. Az elővákuum-részben "Ram-say Felt" zsirral kent csiszoltdugós csapokat, a készülék "tiszta", részében pedig polietilén-membrán, illetve (Young és Quick-Fit) teflon szelepeket használtunk.

Ilyen szelep zárta le a reakcióedényt is.

Az R reakcióedény ömlesztett kvarcból (ULTRASIL) készült. A kísérletekben 25 illetve 50 mm hosszú és 40 mm külső átmérőjű henger alakú reakcióedényeket használtunk. Két végüket plánpárhuzamos kvarc ablak zárta le.

A minta bemérése a következőképpen történt: A készüléket leszivattuk, majd a (T) tárolóedényben lévő butiraldehid gőzterét szén-savhó-aceton hűtőkeverékről megszivattuk a tárolás során esetleg képződött fotolizis-termékek eltávolítása céljából. Ezután a készülékben nagy vákuumot állítottunk elő és az (M) higanymanométer, vala-

mint a nullműszerként használt kvarcspirál manométer (Q) segítségével bemértük a kívánt nyomásu butíraldehid gőzt. A fővezetékben kintrekedt butíraldehidet eseténként üvegfiolába kifagyasztottuk és felhasználtuk a kiindulási aldehid tisztaságának ellenőrzésére.

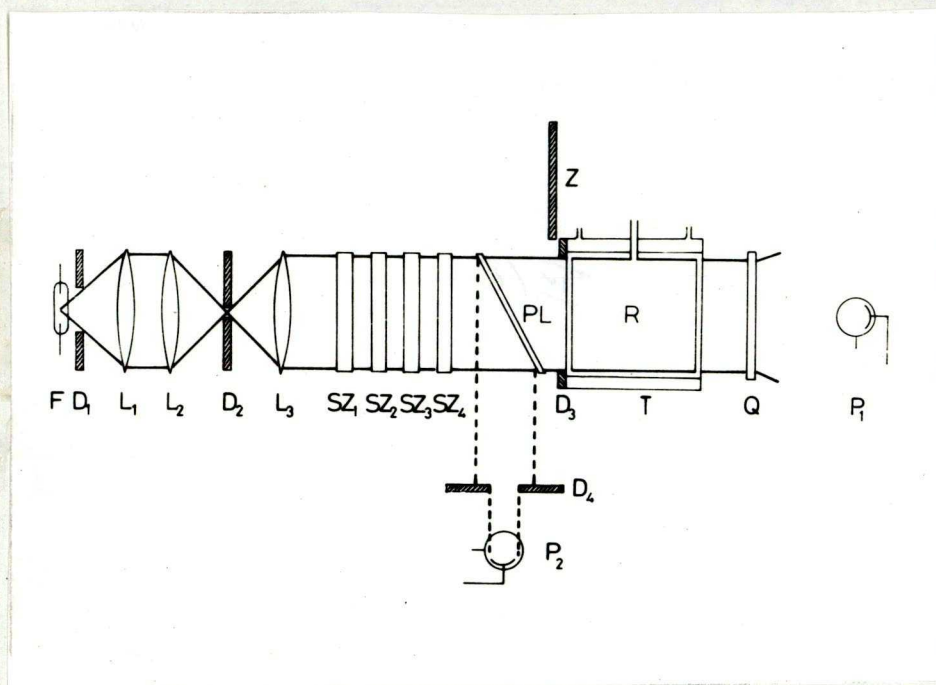
A nyomásnövelés hatását vizsgáló kísérleteinkben a perfluor-ciklobután illetve n-bután adalékanyagot mindig az először bemért, lényegesen kisebb nyomásu n-butíraldehid gőzhöz mértük hozzá. A C_4F_8 parciális nyomását az össznyomás és az aldehidgőz parciális nyomásának különbségéből számítottuk ki. Besugárzás előtt a gázelegyet egy éjszakán át hagytuk összekeveredni.

2.4. Besugárzás

A besugárzást a 2. ábrán vázlatosan bemutatott optikai vonalon végeztük:

A besugárzás minden esetben 313 nm hullámhosszúságú fénnel történt, a beeső fényintenzitás átlagosan ($2,6 \cdot 10^{-10}$ mólfoton $cm^{-2}s^{-1}$) $2,6 \cdot 10^{-10}$ E $cm^{-2}s^{-1}$ * volt. A kísérletek minden egyes lépését úgy hajtottuk végre, hogy a n-butíraldehidet csak a fotolizáló készülékben érhesse az előírt hullámhosszúságú, mért intenzitású fény. Fontos volt a fényintenzitás állandóságának és a fénysugarak párhuzamosságának illetve homogenitásának biztosítása, ügyelni kellett továbbra arra, hogy a fénysugarak a reakció -

* (1 mólfoton = 1 einstein = $6,023 \cdot 10^{23}$ db foton)



2. ábra

A fotolizáló vonal vázlata

edény teljes keresztmetszetét kitöltse. Ezeknek a feltételeknek kellett eleget tenniük a 2. ábrán vázolt optikai elemeknek.

Az (L_1) , (L_2) , (L_3) lencséből és a (D_1) , (D_2) diafragmából álló optikai rendszer az (F) higanygőzlámpából kiinduló fénysugarak párhuzamosítására szolgált. Az (Sz_1) , (Sz_2) , (Sz_3) , (Sz_4) szűrőkkel választottuk ki a kívánt hullámhosszúságú fénysugarakat. A (C) reakcióedényben elnyelt fénykvantumok számát a (Q) fluoreszcénes követő mögött lévő fotocella segítségével határoztuk meg. A fényintenzitás állandóságát biztosító elektromos rendszer a (FD) planparallel kvarclemezen és a (P_2) fotocellán keresztül kapott vezérlő-jelet. A fényutba eső összes opti-

kai elem kvarcból (ULTRASIL) készült. A sugárnyalábra merőlegesen betolható volt egy, a reakció pontos indítását és befejezését lehetővé tevő (Z) fényrekesz. A (D_4) műanyaggyűrűvel kűszöböltük ki a küvetta falán keresztül történő fényvezetést. A reakcióhőmérsékletet a (T) termosztáló köppennyel (363 K felett elektromos kályhával) állítottuk be.

Az (F) fényforrás egy stabilizált egyenárammal működtetett OSRAM HBO 200 illetve 500 W-os nagynyomású higanygőzlámpa volt. A stabilizált egyenáramot az Általános és Fizikai Kémiai Intézet Elektrotechnikai Laboratóriumában kifejlesztett higanygőzlámpa-stabilizáló tápegység szolgáltatta, amely a (PL)-(P₂) visszacsatoló rendszer hibajele alapján - a lámpán átfolyó áram szabályozásával - lehetővé tette, hogy a fényintenzitás egy-egy kísérleten belül legfeljebb $\pm 0,1$ %-ot ingadozzon. Törekedtünk arra is, hogy a beeső fény intenzitása a különböző kísérletekben csak egy meghatározott intervallumon belül (lásd 3.1. fejezet) változzon. Ezt különböző fényerejű lencsék alkalmazásával illetve megfelelő számú fénygyengítő szitának a fényutba helyezésével értük el, mindezekre pl. lámpacsere, az iv előregedése, stb. miatt volt szükség.

A fény szűrésére kvarcküvetákban lévő, irodalmi adatok [26.], [27.] alapján készített szűrőoldatokat használtunk. A szűrés feladata kettős volt: egyrészt a látható komponens kiszűrése, másrészt az UV tartomány szűkítése. A szűrt fotolizáló fény hullámhossza 307-324 nm tar-

2. táblázat

A szűrők adatai

Szűrő	Oldat-összetétel	Rétegvastagság
Sz ₁	64 g NiSO ₄ · 6 H ₂ O 10 g CO ₂ SO ₄ · 6 H ₂ O + 10 cm ³ viz	2,5 cm
Sz ₂	5 · 10 ⁻⁴ mól dm ⁻³ K ₂ CrO ₄	2,5 cm
Sz ₃	0,0245 mól dm ⁻³ KH-italát	1,0 cm
Sz ₄	UG 11-es Zeiss üvegszűrő	0,5 cm

tományra esett; a sáv félmagasságban mért szélessége 3 nm volt. A fényintenzitásokat kezdetben kémiai aktinométerrel mértük [28.], [29.]. Az aktinometrááló oldatunk kálium-ferri-oxalát oldat volt. A fény hatására a ferri ionokból ismert kvantumhasznosítási tényezővel keletkező ferro ionok koncentrációját spektrofotometriásan mértük, indikátorként o-fenantrolint használtunk. A koncentrációból visszafelé számolva kaptuk meg a keresett intenzitásokat. A későbbiekben az intenzitásértékeket fluoreszcenciaszámológéppel (1 cm-es kvarcküvetében 1,1 · 10⁻³ mól dm⁻³ fluoreszcein, 0,25 mól dm⁻³ Na₂CO₃ és 0,05 mól dm⁻³ NaHCO₃ oldat) kombi-

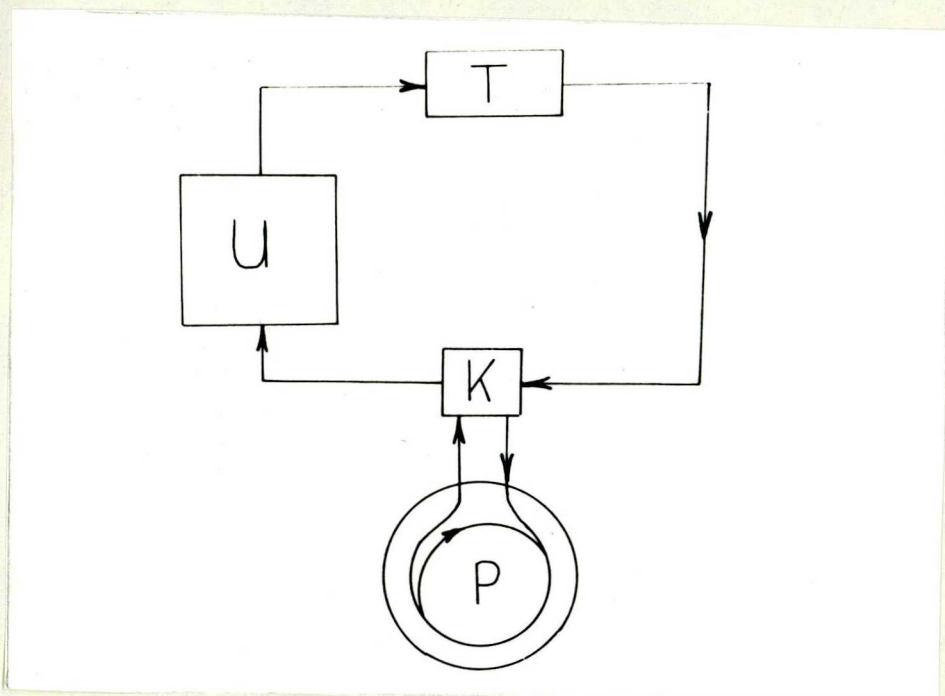
nált fotocellával mértük [30.]. A fotocellát az előzőekben ismertetett kémiai aktinométerrel kalibráltuk be. Minden kísérletben mértük a reakcióedénybe beeső és a reakcióeleggyel töltött küvettán keresztüljutó fény intenzitását. Az elnyelt fotonok száma első közelítésben a reakcióidő és a két mérés különbségének szorzatával arányos. A pontosabb számolás érdekében figyelembe vettük a reakcióedény falainál fellépő reflexiós veszteségeket a MELVILLE és GOWENLOCK [31.] által javasolt korrekciós eljárás alapján.

A 253-363 K hőmérséklettartományban (253, 273, 298, és 363 K-on) végzett fotolizisekben a reakcióhőmérsékletet ultratermosztáthoz kapcsolt termosztáló köpennyel (T) állítottuk be. A felső három hőmérsékleten a termosztáló közeg (jeges víz illetve víz) kellően gyors áramoltatásával el lehetett érni, hogy a reakcióedénynél vas-konstantán termoelemmel mért hőmérsékletingadozás nem volt több néhány tized foknál.

A 273 K-on végzett kísérleteknél egy újabb problémával is szembe kellett néznünk. A 2. ábrán vázolt fotolizáló vonalat (az optikai elemeket és a reakcióedényt magában foglaló termosztátot is) teljes egészében körülvevett egy fényvédő lemezköpeny. Ez azonban nem biztosított légmentes zárást és így már 273 K-on is (253 K-on méginkább) a hűtött reakcióedény falai olyan erősen bepárasodtak, hogy lehetetlenné tették a kísérlet folytatását. A párasodást úgy gátoltuk meg, hogy a küvetta oldalai elé kapilláris rézcsövön keresztül száritott nitrogéngázt fuvattunk

(a cső vége a fényuton kívül volt).

A 253 K-on (-20°C) végzett fotolíziseknél a cirkuláló folyadék hűtött metanol volt. Az ultratermosztát (U) és a termosztáló köpeny (T) közé az ultratermosztát kontakt hőmérőjével vezérelt kapcsolón (K) keresztül szénsavhó-
- metanol eleggyel töltött pufferedényt (P) kapcsolunk (3. ábra - a nyilak a metanol hűtőfolyadék útját mutatják). Ebben az elrendezésben az összekötő vezetékek gondos szigetelésével el lehetett érni, hogy a hőmérsékletingadozás kisebb legyen ± 1 K-nál.



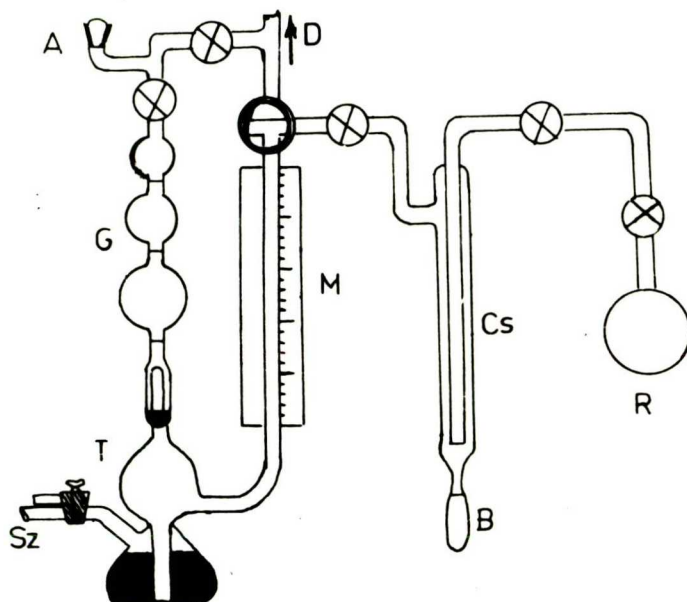
3. ábra

A 253 K-on alkalmazott "hűtőlánc"
(a K kapcsoló bekapcsolva)

A 363 K-nál magasabb hőmérsékletű kísérletek végzésére a reakcióedényt elektromos kályhába építettük be (a kályha a (T) termosztát helyére került - 2. ábra). A kályhatest alumíniumötvözetből készített henger volt, amelynek külső oldalát elektromosan szigeteltük és a szigetelésre kántál huzalt tekercseltünk. Ezt a fűtővezetékét torroidon keresztül csatlakoztattuk az elektromos hálózathoz. A kályhatestet kívülről azbeszttel szigeteltük, fényutba eső nyílásait fémgyűrűkkel rögzített kvarc ablakokkal zártuk le. A kályha hőmérsékletét Fe-konstantán termoelemmel mértük; a termikus egyensúly beállása után a reakcióedény középpontjánál a hőmérsékletingadozás hosszabb idő alatt sem haladta meg a ± 2 K-ot, és tapasztalataink szerint ez a hőmérsékletingadozás hatástalan volt a fotokémiai reakciókra.

2.5. A minta analízisre történő előkészítése

A fotolízis befejezése után a reakcióedényt (R) a 4. ábrán látható mintabontó készülékre forrasztottuk fel. A mintabontó készülék a (D) helyen nagyvákuum előállítására alkalmas vákuumberendezéshez (lásd 1. ábra), (Sz)-nél pedig közvetlenül az olajrotációs szivattyúhoz kapcsolódott. A reakcióedény egy, az átlagosnál hosszabb és vékonyabb üvegcsapdához (Cs) csatlakozott.



4. ábra

A reakciótermékek szétválasztására szolgáló
készülék vázlata

A csapda aljához (B) bemérőcső volt forrasztva, amelybe előzőleg 1 ml, i-pentánt és ciklo-hexanont tartalmazó i-oktán oldatot pipettáztunk. Az i-oktán a cseppfolyós levegő hőmérsékletén kondenzálódó reakciótermékek feloldására szolgált, az i-pentán és ciklo-hexanon pedig gázkromatográfiás belső standard anyag volt (lásd 2.6. fejezet). A mintabontó készüléknek a speciálisan kialakított (Cs) csapda volt a szíve, itt történt meg a reakciótermékek szétválasztása "gáz" és "folyadék" frakcióra. Ezt a bontó-elemet háromfuratú csap kötötte össze a gázbürettával. A (T) Toepler-pumpa higanyzárja feletti üvegtekók (G) jól definiált térfogatúak voltak, az ide kigyűjtött gáz nyo-

mását a (M) manométerszár segítségével lehetett megmérni. Az (A) csiszolathoz volt csatlakoztatható a gázkromatográf mintavevője.

A minta szétválasztását minden esetben megelőzte a bemérőcsőben lévő i-oktános oldat oxigénmentesítése. A folyadékban feloldott oxigén (levegő) eltávolítását a (B) cső ismételt behűtésével, megszívásával, majd újbóli kiolvasztásával értük el. Megfelelő vákuum előállítása után a bontócsapdát óvatosan kinyitottuk, 8-10 perc elteltével a szénmonoxid, metán és hidrogén kivételével gyakorlatilag az összes anyag kifagyott a csapda nagy hűtött felületén. A nem kondenzálódott temékeket a Toepler-pumpa segítségével begyűjtöttük a gázbürettába, majd megmértük a gázelegy nyomását és hőmérsékletét.

A metán illetve a csapdázás ellenére is átszökött - legtöbbszőr elhanyagolható mennyiségű - egyéb anyag meghatározása érdekében a gázkromatográfiás analízishez gázmintát vettünk. Külön mintából határoztuk meg a hidrogén mennyiségét.

Az analízisek után a maradék gázból határoztuk meg a szénmonoxidot (lásd 2.6.1. fejezet).

A gásgyűjtés befejeztével megszüntettük a csapda hűtését, a csapda falára kifagyasztott anyagokat felolvasztottuk és folyékony levegővel hűtve lekondenzáltattuk az i-oktános csőbe. A bemérőcsövet leforrasztottuk és analízisig sötét helyre félretettük.

2.6. Analízis

2.6.1. Szénmonoxid-meghatározás

A mintabontás során összegyűjtött gáz szénmonoxidtartalmának meghatározása nagy konverzióknál még megoldható volt úgy, hogy a gázbürettán leolvasott értéket vettük a szénmonoxid mennyiségével azonosnak. Kisebb konverzióknál azonban a küvettába bekerülő kevés levegő is igen nagy pontatlanságokat okozhatott volna. Ennek elkerülése érdekében a szénmonoxidot ezüstoxiddal oxidáltuk és a térfogatcsökkenés alapján határoztuk meg a gázfrakció szénmonoxid tartalmát. Az ezüstoxid már szobahőmérsékleten gyakorlatilag kvantitativ oxidálja a szénmonoxidot [32.]. A keletkező széndioxidot az ezüstoxid nagyrészt megkötötte, illetve cseppfolyós levegővel ki lehetett fagyasztani.

Az oxidáció végrehajtására U alakú cső szolgált, amelynek egyik vége le volt forrasztva, a másik pedig csiszolaton keresztül csatlakozott (A) helyen a készülékhez. A cső vízszintes ágába helyeztük el az ezüstoxidot, lefelé álló szabad szárát cseppfolyós levegővel hűtöttük. Az ezüstoxid rétegen Toepler-pumpa segítségével többször keresztülnyomattuk a gázt, oxidáció előtt és után mértük a mennyiségét.



2.6.2. Gázkromatográfiás analizisek

A mintabontás során kapott folyadékmintából az ugynevezett "könnyű" anyagokat - etánt, etilént, propilént - aktivált alumíniumoxid tölteten határoztuk meg. Az alumíniumoxid igen nagy adszorpcióképessége miatt olyan erősen megkötötte volna az oldószerről használt i-oktánt és a poláros "nehéz" anyagokat, hogy a további analízist lehetetlenné tette volna. Ezért a mérőkolonna védelmére rövid alumíniumoxid előkolonnát csatlakoztattunk a kromatográfhoz, amely a nemkívánatos anyagokat visszatartotta.

A folyadékmintában levő többi reakciótermék közül a propánt, az acetaldehidet, a n-butánt, a n-hexánt, a maradék n-butiraldehidet, a belső standardként használt i-pentánt Porapak QS oszlopon határoztuk meg.

A folyadékminta harmadik analizisét SCOT (Support-Coated-Open-Tubular-Column) kapillárkolonnán végeztük, amelynek belső felülete Carbowax 20M adszorbenessel volt bevonva. Ezen az oszlopon határoztuk meg - ciklohexanon belső standard segítségével - az etil- propil- acetaldehidet, n-butanolt, 4-heptanont, ciklobutanolt, 4-heptanolt és a dibutírlit. Míg hagyományos oszlopokon ezeknek a termékeknek az analizise csak igen nehezen lett volna megvalósítható, addig ezt a kapillárkolonnán jól el lehetett végezni: jó volt az elválás, hegyes csucskok keletkeztek, az analizis-idő rövid volt (lásd az F 3. ábrát a FÜGGELÉK-ben).

Mivel a kapillárkolonna igen érzékeny a túlterhelésre, az analízist csak 1-2 μ l mintából végeztük, és egy közbeiktatott splitter segítségével ennek is csak kis részét vezettük a kolonnára. Látható, hogy a folyadékmintából minden egyes kísérletnél három különböző oszlopon kellett analíziseket végeznünk. Ez azonban a reakciótermékek nagy száma és igen eltérő gázkromatográfiás viselkedése miatt elengedhetetlenül szükséges volt, nem lehetett az összes termék analízisét egyetlen oszlopon megoldani.

A gázminta analízisét elsősorban a hidrogén és metán mennyiségének meghatározása céljából hajtottuk végre, mérjük továbbá a csapdázás ellenére átszökött egyéb anyagok (etilén, etán, propilén) mennyiségét is. Ez utóbbiak azonban minden esetben elhanyagolhatóak voltak a folyadék-mintában levő koncentrációikhoz képest. A metánt alumínium-oxid, a hidrogént molekulaszűrő oszlopon analizáltuk meg.

A hidrogén-analízistől eltekintve - aholis katarométeres detektálást alkalmaztunk - az összes többi analízist lángionizációs detektoron végeztük el.

A gázkromatográfiás analízisek standard körülményeit a FÜGGELÉK F1.-F2. táblázatában foglaltuk össze.

A minőségi meghatározást ismert anyagok és a termékek retenciós időinek összehasonlítása útján végeztük el. A termékazonosítás első lépéseként - elsősorban a bonyolultabb esetekben - gázkromatográffal kombinált tömegspektrométerrel (Finnigan 1015 S/L típus) felvettük a meghatározni kívánt vegyület tömegspektrumát.

A mennyiségi elemzést a gázkromatográfiás csucsterületek mérésével, kalibrációs görbe segítségével hajtottuk végre. A gázminta esetében abszolút (közvetlen) kalibrációt, a folyadékmintánál a Porapak QS oszlopon meghatározott termékekre i-pentán, a SCOT kapillárokolonnán mért anyagokra pedig ciklohexanon belső standardra vonatkoztatott relatív kalibrációs görbét használtunk. A belső standardokból analitikai mérlegen való beméréssel pontosan ismert koncentrációju i-oktán oldatot készítettünk. A fotolízis-minta folyadék frakcióját ebben az oldatban nyeltük el. A kalibráló oldatok alapadata is ez az i-oktán oldat volt. Különböző ismert koncentrációknál felvettük a mérni kívánt komponensek kromatogramjait, a kérdéses anyag és az i-pentán illetve ciklohexanon integrátorértékeinek hányadosát ábrázoltuk a koncentrációviszonyaik függvényében. Az i-pentánt csak a Porapak oszlopon tudtuk mérni - az alumíniumoxid oszlopon nem -, viszont volt olyan termékünk, amely mind az alumíniumoxid, mind a Porapak oszlopon megjelent. Ez tette lehetővé, hogy az alumíniumoxid oszlop esetében is a pontosabb, az adagolás reprodukálhatóságától független, az analízis-körülmények véletlenszerű változásaira kevésbé érzékeny belső standardos mérést alkalmazzuk. A "közvetítőanyag" a két oszlop között a propán volt.

Néhány kísérletben mértük a fotolízis során kis mennyiségben keletkező n-pentánt is. Ezekben a kísérletekben azonos retenciós ideje miatt az i-pentánt nem használhat-

tuk belső standardként, helyette a n-pentán mennyiségét az etilén kísérletről-kísérletre jól reprodukálódó ismert kvantumhatásfoka alapján határoztuk meg.

Az inért nyomásnövelő anyag (C_4F_8) jelenlétében végzett fotoliziseknél a folyadék-mintában lévő perfluor-ciklobután a Porapak QS oszlopon zavarta a propán, az Al_2O_3 oszlopon pedig a propilén mérhetőségét. A propánt az alumíniumoxid oszlopon az etilén segítségével pontosan meg lehetett határozni, a propilént azonban a perfluor-vegyülettől való részleges elválása miatt csak félkvantitatíven tudtuk mérni.

A FÜGGELÉK Fl., F2., F3., F4. ábráján bemutatjuk az analízisek során kapott jellegzetes kromatogram-típusokat. Ezek a kromatogramok a szobahőmérsékleten, $(1,333 \cdot 10^4 \text{ Pa})^*$ 100 Hgmm kiindulási n-butíraldehid nyomásnál végzett kísérletek kromatogramjai; az egyes csúcsok különböző érzékenységgel lettek felvéve. A kísérleti paraméterek (a n-butíraldehid kiindulási gőznyomása, reakcióhőmérséklet) változtatásakor a csúcsok nagyságrendi viszonyai megváltoztak, azonban lényeges új termék nem jelent meg a kromatogramokon.

A kapillárkolonnán felvett kromatogramon (F3. ábra) egy igen nagy érzékenységváltozás figyelhető meg. Látható, hogy az ezen az oszlopon mérni kívánt vegyületek a "n-butíraldehid farkán ülnek" és egymással részben össze is olvadnak.

* $1 \text{ Hgmm} = 1,333 \cdot 10^2 \text{ pascal} = 1,333 \cdot 10^2 \text{ N.m}^{-2}$

Ezeknek a termékeknek a jó, kvantitatív mérését a gázkromatográfhoz csatlakoztatott, tangenciális integrálást végző (Hewlett Packard 3370 B típusú) integrátorral lehetett megoldani.

2.6.3. Formaldehid és glioxál meghatározás

Az aldehidek fotolízisével foglalkozó szerzők többsége a formil gyökök reakcióinak eredményeként felvette a mechanizmusba a formaldehid és glioxál képződését, azonban ezeknek a termékeknek a kvantitatív mérése gyakorlatilag nem történt meg annak ellenére, hogy ezáltal értékes kinetikai információkhoz is el lehetett volna jutni.

Metodikai okok miatt a formaldehid és glioxál képződését külön kísérletekben tanulmányoztuk. Az első két lépés minden tekintetben megegyezett a korábban leírtakkal (2. 3. és 2. 4. fejezet). A mintabontásnál az volt az eltérés (lásd 1-es ábra), hogy a (B) fiolát - amelybe most desztillált vizet pipettáztunk - közvetlenül a reakcióedény szárához csatlakoztattuk. Levegőtlenítés után a reakcióedényt a fiolával együtt leválasztottuk a készülékről és ezután nyeltük el a vízben a reakciótermékeket. Az oldást szobahőmérsékleten végeztük, hogy elkerüljük a glioxál hűtés hatására bekövetkező polimerizációját.

A formaldehidet és a glioxált spektrofotometriás úton, 570 illetve 600 nm-nél határoztuk meg.

A formaldehid erősen savas közegben kromotrópsavval ibolyaszínű oldatot képez [33.]; a glioxált metanolos 2,4-dinitro-fenil-hidrazinnal szürkés-ibolya színt adó fenil-hidrazonja alakjában határoztuk meg [34.]. Mindkét reakciót zavarja az elreagálatlan n-butíraldehid, ezt azonban előzetesen kloroformos kirázással el lehetett távolítani. A glioxál reakcióját zavaró formaldehidet benzolos kirázással kűszöböltük ki.

A két termék azonosítása abszorpciós spektrumuk alapján történt. A fotolízis során keletkezett formaldehidnek 460-660 nm között meghatározva az elnyelését, ez azonosnak adódott a formaldehid ismert spektrumával. A glioxál 500-700 nm között felvett spektrumához képest a fotolízis során keletkezett glioxál spektrumában 680 nm-nél egy másodlagos maximum jelentkezett. Mesterséges, viz-glioxál - n-butíraldehid, illetve viz - n-butíraldehid eleggyel elvégezve a termékek analízisének alkalmazott eljárásokat, majd meghatározva az abszorpciós spektrumokat, kitűnt, hogy a másodlagos maximum a kirázás ellenére is az oldatban maradt n-butíraldehid hatásának tulajdonítható. Ez a hatás azonban 600 nm-nél (az első maximumban, ahol a mérés történt) elhanyagolható volt. Minden kísérletben meghatároztuk a kiindulási n-butíraldehid formaldehid és glioxál tartalmát is, ennek különösen kis konverzióknál volt jelentősége.

A formaldehidet és glioxált 363 K (90 °C)-nál magasabb hőmérsékleteken nem tudtuk mérni, mivel a magasabb

hőmérsékletű kísérletek végzésére rendelkezésünkre álló készülék erre nem volt alkalmas.

A kvantumhasznosítási tényezőket az egyes termékek képződési sebességeinek és a fényabszorpció sebességének hányadosából kaptuk meg; számolásra alkalmas formában ez értelemszerűen azt jelentette, hogy az illető anyagnak a reakcióidő alatt keletkezett összes mennyiségét például mólokban kifejezve, elosztottuk a reakcióidő alatt abszorbeálódott összes foton (mólfotonokban) einsteinekben megadott mennyiségével.

A kísérleti metodika ismertetéséből kitűnik, hogy az összes termék meghatározására minden esetben legalább két kísérletet kellett végeznünk.

3. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE

3.1. Kísérleti körülmények

A reakciómechanizmus feltárása érdekében azonosítottuk a fotolízis során keletkező termékeket, mértük képződésük kvantumhatásfokát, megvizsgáltuk néhány kísérleti paraméter változásának a kvantumhasznosítási tényezőkre gyakorolt hatását. Méréseinket az alábbi kísérleti körülmények között végeztük:

- 1.) A fotolizáló fény hullámhossza: 313 nm.
- 2.) A reakcióedénybe beeső fény intenzitása: Átlag
($2,60 \cdot 10^{-10}$ mólfoton $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) $2,60 \cdot 10^{-10} \text{ E} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

A fényintenzitás egy-egy kísérleten belül $\pm 0,1$ %-nál nagyobb ingadozást nem mutatott. Metodikai okok miatt egyes kísérletekben a $2,60 \cdot 10^{-10}$ -es átlagértéktől jelentősebb eltérések is előfordultak. Kisebb intenzitásoknál az eltérés maximum 50 %-os volt, míg néhány esetben az átlagosnál kétszer nagyobb intenzitásoknál is dolgoztunk. A fényintenzitás-változtatás hatását vizsgáló tájékoztató jellegű kísérleteink azt mutatták, hogy a fenti intervallumban a kvantumhatásfokok gyakorlatilag függetlenek a beeső fény intenzi-

tásától, (vesd össze 4.5.2.1. fejezettel) és így a többi kísérleti paraméter hatásának vizsgálatakor az esetlegesen bekövetkező fényintenzitás-változást figyelmen kívül hagyhattuk.

3.) Konverzió: 0,1 - 18,3 % .

4.) Kiindulási n-butiraldehid gőznyomás:

$(6,67 \cdot 10^2 - 1,560 \cdot 10^4 \text{ Pa})$ 5,0 - 117,0 Hgmm .

5.) Az adalékanyagként használt perfluor-ciklobután parciális nyomása: $(1,270 \cdot 10^4 - 8,170 \cdot 10^4 \text{ Pa})$ 95,0-613,0 Hgmm .

Itt jegyezzük meg, hogy -mivel a bemérőkészülék szobahőmérsékleten volt- a disszertációban szereplő összes nyomásadat is szobahőfokra redukált nyomásokat jelent.

6.) Reakciót hőmérséklet: 253 -619 K.

A következő fejezetekben megfelelő csoportosításban táblázatosan és grafikus ábrázolásban is megadjuk a legfontosabb kísérleti eredményeinket és felsorolás-szerűen azokat a tényeket, amelyek a kísérleti eredményekből közvetlenül megállapíthatók. A táblázatok oszlopaiban megadott kvantumhasznosítási tényezők^{több} - legalább három - kísérlet eredményeként kialakult átlagértékek.

A táblázatokban és grafikonokon szereplő jelölések és rövidítések jelentése a következő (ezeket a jelöléseket néhányszor a disszertáció más fejezeteiben is alkalmaztuk):

- λ - a fotolizáló fény hullámhossza,
 I_0 - a beeső fény intenzitása,
 I_a - a fényabszorpció sebessége,
 T - reakcióhőmérséklet,
 P_0 - kezdeti n-butíraldehid gőznyomás,
 P_M - a reakcióedényben uralkodó össznyomás-(298 K-ra redukált nyomások),
 $P_{C_4F_8}$ - a perfluor-ciklobután adalékanyag parciális nyomása,
 $P_{C_4H_{10}}$ - a n-bután parciális nyomása,
 t - reakcióidő,
 K - "termékkonverzió",
 φ_i - az i-ik primer lépés kvantumhatásfoka,
 Φ_A - az "A" anyag képződésének kvantumhatásfoka,
 Φ_{af} - a n-butíraldehid-fogyás kvantumhatásfoka,
 $\sum \Phi$ - termék-quantumhatásfokból számolt aldehid-fogyás =

$$= \Phi_{C_3H_8} + \Phi_{C_2H_4} + \Phi_{\square OH} + 2 \left(\Phi_{C_6H_{14}} + \Phi_{C_4H_9OH} + \Phi_{(C_3H_7)_2CO} + \Phi_{C_3H_7(C_2H_5)CHO} \right)$$

($\sum \Phi$ levezetésénél elhagytuk a 0,01-nél kisebb kvantumhasznosítási tényezővel keletkező termékeket,

- Φ_{ir} - irodalomból vett kvantumhasznosítási tényező,
 Φ_{atl} - a kvantumhatásfok átlagértékek.

3.2. A konverziófüggés vizsgálatakor kapott eredmények

A reakciótermékek kvantumhasznosítási tényezőinek a konverziótól való függését 298 és 363 K-on ($1,333 \cdot 10^4$ Pa) 100 torr kiindulási n-butíraldehid gőznyomásánál vizsgáltuk, mérési eredményeinket a 3. és 4. táblázatban foglaltuk össze. A feltüntetett konverzióértékeket nem a butíraldehid fogyásából, hanem a képződött termékmennyiségekből határoztuk meg - ennek okaira a 4.5. fejezetben fogunk kitérni. Szobahőmérsékleten és ez alatt az ugynevezett "termékkonverziót" az alábbi képlettel számoltuk:

$$K = \frac{C_3H_8 + C_2H_4 + \square^{OH} + 2(C_6H_{14} + C_4H_9OH + (C_3H_7)_2CO + C_3H_7(C_2H_5)CH-CHO)}{\text{kiindulási n-C}_3\text{H}_7\text{-CHO}} \cdot 100$$

(A vegyületek képletei mólokban megadott anyagmennyiségeket jelentenek, a 2-es faktorról azt vettük figyelembe, hogy a zárójelen belül lévő termékek egy molekulájának keletkezéséhez két aldehid molekulának kell elreagálnia - lásd $\Sigma \Phi$ -nél is.)

Magasabb hőmérsékleteken ($T > 298$ K) az egyre hosszabb reakcióláncok miatt a konverziókat a képződött szénmonoxid mennyiségéből határoztuk meg.

3. táblázat

A reakciótermékek kvantumhatásfokai a konverzió függvényében 298 K-on

$$\lambda = 313 \text{ nm}; I_0 = ((3,00 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ mól foton} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) (3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ E} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}; I_a = (2,40 \pm 1,0) \cdot 10^{-8} \text{ mól foton} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) = (2,40 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ E} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}; P_0 = ((1,333 \pm 0,007) \cdot 10^4 \text{ Pa}) 100 \pm \pm 0,5 \text{ Hgmm}; T = 298 \pm 2 \text{ K}$$

Konverzió/%	0,1	0,2	0,4	1,0	2,8	4,5	6,7
CO			0,63	0,56	0,51	0,45	0,56
C ₃ H ₈	0,330		0,330	0,298	0,336	0,315	0,318
C ₂ H ₄	0,163	0,170	0,180	0,158	0,167	0,164	0,164
CH ₃ CHO	0,156	0,150	0,170	0,179	0,166	0,160	0,161
□OH					0,025		0,025
C ₆ H ₁₄	0,098	0,097	0,100	0,114	0,086	0,108	0,105
C ₃ H ₆	0,020	0,020	0,019	0,017	0,018	0,020	0,020
C ₄ H ₁₀	8 · 10 ⁻⁴	15 · 10 ⁻⁴	7 · 10 ⁻⁴	9 · 10 ⁻⁴	15 · 10 ⁻⁴	10 · 10 ⁻⁴	7 · 10 ⁻⁴
CH ₄		4 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁴
C ₂ H ₆			3 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴
H ₂				0,014	0,011	0,014	0,011
n-C ₅ H ₁₂					0,8 · 10 ⁻⁴		1,1 · 10 ⁻⁴
n-C ₄ H ₉ OH					0,013		0,014
(C ₃ H ₇) ₂ CO					4,9 · 10 ⁻³		7,7 · 10 ⁻³
(C ₃ H ₇) ₂ CH-OH					0,014		0,010
C ₃ H ₇ (C ₂ H ₅)CH-CHO					2,2 · 10 ⁻³		2,6 · 10 ⁻³
CH ₂ O					0,023	0,022	0,022
(CHO) ₂					1,0 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻³	0,9 · 10 ⁻³
Σφ					0,81		0,85
φ _{rel}			0,97	1,82	2,77	2,96	2,56

3. táblázat (folytatás)

Konverzió / %	8,7	11,4	18,3	Φ átl.	$\Phi_{ir}[6,12]$
CO	0,52	0,55	0,55	0,54	0,49
C ₃ H ₈	0,359	0,346	0,330	0,324	0,300
C ₂ H ₄	0,166	0,167	0,162	0,166	0,170
CH ₃ CHO	0,165	0,163	0,160	0,163	
$\square$ OH	0,023	0,026	0,026	0,025	0,040*
C ₆ H ₁₄	0,092	0,052	0,103	0,100	0,130
C ₃ H ₆	0,018	0,017	0,019	0,019	0,013
C ₄ H ₁₀	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	
CH ₄	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₆	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	
H ₂	0,012	0,012	0,012	0,012	0,015
n-C ₅ H ₁₂	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	Krügge	
n-C ₄ H ₉ OH	0,012	0,016	0,016	0,014	
(C ₃ H ₇) ₂ CO	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	
(C ₃ H ₇) ₂ CH-OH	0,010	0,015	0,012	0,013	
C ₃ H ₇ (C ₂ H ₅)CH-CHO	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	
CH ₂ O		0,021	0,020	0,022	
(CHO) ₂		$14 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	
$\Sigma \Phi$		0,87	0,84	0,85	
Φ_{af}	2,56	1,78	1,08	1,96	

* oldatban mért érték

4. táblázat

A reakciótermékek kvantumhatásfokai a konverzió függvényében 363 K-on

$$\lambda = 313 \text{ nm}; I_0 = (2,63 \pm 0,10) \cdot 10^{-10} \text{ mólfoton cm}^{-2} \text{ s}^{-1} = (2,63 \pm 0,10) 10^{-10} \text{ E cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$I_a = (2,25 \pm 0,30) 10^{-8} \text{ mólfoton dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = (2,25 \pm 0,30) 10^{-8} \text{ E dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$P_0 = (1,333 \cdot 10^4 \text{ Pa}) 100,0 \text{ torr}; T = 363 \pm 1 \text{ K}$$

Konverzió/ %	1,0	2,8	6,3	9,1	Φ_{atl}	$\Phi_{\text{ir}}^{[6]}$
Co	1,25	1,26	1,26	1,20	1,24	1,12
C ₃ H ₈		1,067	1,076	1,075	1,073	0,93
C ₂ H ₄	0,163	0,155	0,167	0,167	0,163	0,153
CH ₃ CHO	0,167	0,156	0,153	0,167	0,160	
 OH		0,014	0,015	0,014	0,014	
C ₆ H ₁₄	0,062	0,071	0,067	0,068	0,067	
C ₃ H ₆	0,013	0,013	0,013	0,011	0,013	
Φ C ₄ H ₁₀		6.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	
Φ CH ₄		2,6.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³	
C ₂ H ₆		6.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	
H ₂		0,024	0,021	0,028	0,025	0,028
n-C ₅ H ₁₂		0,4.10 ⁻³	1,1.10 ⁻³	1,3.10 ⁻³	K függő	
n-C ₄ H ₉ OH		8.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	
(C ₃ H ₇) ₂ CO			5.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	
(C ₃ H ₇) ₂ CH-OH		5,4.10 ⁻³	3,2.10 ⁻³	3,1.10 ⁻³	3,9.10 ⁻³	
C ₃ H ₇ (C ₂ H ₅)CH-CHO		0,021	0,022	0,022	0,022	
CH ₂ O		0,043	0,045	0,028	0,038	
(CHO) ₂			2.10 ⁻⁴		2.10 ⁻⁴	
$\Sigma \Phi$		1,55	1,56	1,54	1,55	
Φ_{af}		3,31	2,51	1,61	2,47	

A 3. és 4. táblázat adataiból közvetlenül az alábbiak állapíthatók meg (az eredmények részletes diszkussziójára a 4. fejezetben térünk ki):

1.) A n-butíraldehid gőzfázisú fotolízise során mintegy 19 terméket sikerült azonosítanunk és mennyiségileg mérnünk is. Ezek - a táblázatokban megadott sorrendben - a következők voltak:

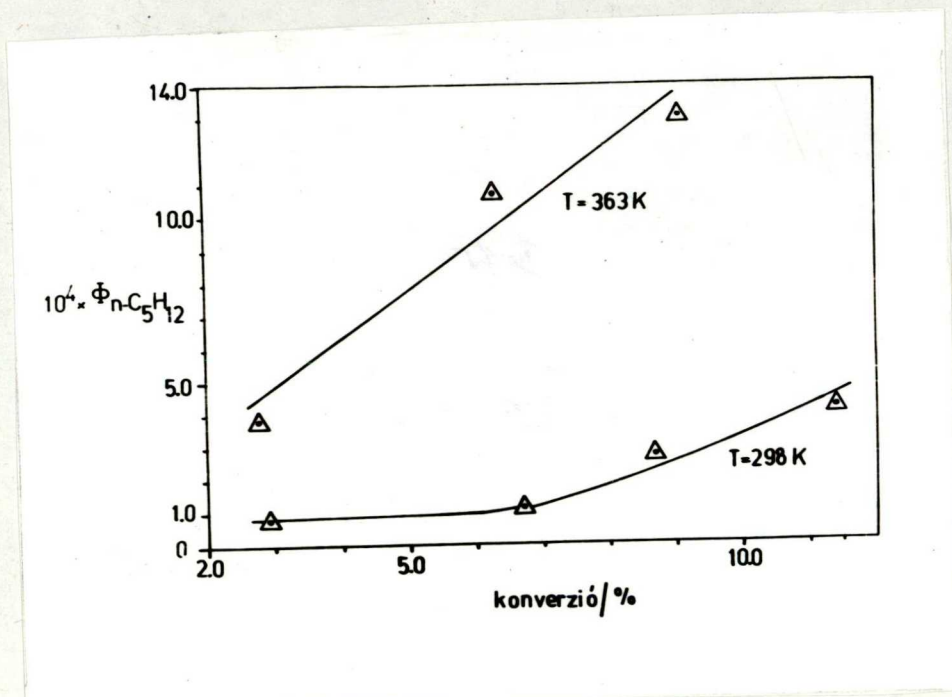
szénmonoxid, propán, etilén, acetáldéhid, ciklobutanol, n-hexán, propilén, n-bután, metán, etán, hidrogén, n-pentán, n-butanol, 4-heptanon, 4-heptanol, etil-propil-acetáldéhid, formaldehid, glioxál, és dibutiril. Közülük a legjelentősebbek - azok, amelyek képződésének kvantumhatásfoka mindenkor elérte, vagy megközelítette a 0,01-es értéket - sorrendben a következők voltak:



Ezen anyagok igen jó reprodukálhatósággal voltak mérhetőek, míg a kisebb jelentőségű termékeknél (belőlük mindössze 10^{-9} - 10^{-10} mól keletkezett) már jóval nagyobbak voltak a kísérleti szórások, kis konverzióknál nem is tudtuk mérni őket.

2.) Határozott konverziófüggés, vagyis a konverzió változtatásának hatására a kvantumhatásfokokban bekövetkező egyirányú változás egyedül a n-pentánnál figyelhető meg. A hőmérséklet emelése megnöveli a n-pentán képződé-

sének sebességét és a konverziófüggés is kifejezettebb lesz (5. ábra).



5. ábra

A n-pentán-képződés kvantumhatásfoka a konverzió függvényében

3.) Az adatok között nem szerepel a dibutiril ($C_3H_7(CO)_2C_3H_7$) kvantumhatásfoka, ugyanis ez a termék igen kis mennyiségben ($\Phi \leq 10^{-5}$) keletkezik és csak a minőségi azonosítását sikerült elvégeznünk.

4.) A kísérleti hibahatárokon belül az etilén- és az acetaldehid képződés kvantumhasznosítási tényezője megegyezik egymással. (Előrebocsájtjuk, hogy az egyenlőség a többi kísérleti paraméter változtatásakor továbbra is megmaradt.)

5.) A termékekből számítható n-butiraldehid fogyás ($\sum \Phi$) csak közel fele a tényleges aldehid fogyásnak

(Φ_{af}) - lehetséges okait lásd a 4.5. fejezetben.

6.) Mivel - a n-pentántól eltekintve - nem tapasztaltunk konverzió-függést - képezhettük a kvantumhatásfokok átlagait és az így kapott átlagértékeket felhasználhattuk a hőmérséklet ($T = 298$ illetve 363 K) - és nyomásfüggés ($P_0 = (1,333 \cdot 10^4 \text{ Pa})$ 100 torr) vizsgálatakor is.

7.) A táblázatok két utolsó oszlopának összehasonlításából látható, hogy a metántól eltekintve kielégítően jó az egyezés az irodalmi adatokkal (BLACET és CALVERT kísérleteiket gyakorlatilag velünk azonos körülmények között végezték). A táblázatos összeállításból kitűnik azonban az is, hogy sok termék meghatározását elsőként mi végeztük el.

Noha kicsiny a valószínűsége annak, hogy a vizsgáltól eltérő nyomáson és hőmérsékleten jelentős konverzió-függés lép fel, ennek ellenére igyekeztünk a többi kísérletben egy állandó - átlagosan kb. 6,5 %-os - konverziót beállítani.

3.3. A nyomásfüggés vizsgálatának eredményei

A reakciótermékek kvantumhasznosítási tényezőinek a reakcióedényben uralkodó össz-nyomástól való függését szobahőmérsékletű (298 K) kísérletekben tanulmányoztuk. Vizsgálatainkat két csoportba oszthatjuk:

a.) adalékanyag-mentes kísérletekben a tiszta n-butilaldehid kezdeti nyomását változtatva,

b.) ($1,33 \cdot 10^3$ Pa) 10,0 torr aldehidhez inert nyomásnövelő anyagként különböző mennyiségű perfluor-ciklobutánt (C_4F_8) adagolva.

A n-butiraldehid gőznyomását ($6,67 \cdot 10^2 - 1,560 \cdot 10^4$ Pa)

5,0 - 117,0 torr nyomástartományban ($2,69 \cdot 10^{-4}$ és $6,30 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} koncentrációk között) változtattuk.

($1,56 \cdot 10^4$ Pa) 117 torr-nál nagyobb nyomást szobahőmérsékleten a n-butiraldehid alacsony tenziója miatt nem tudtunk előállítani.

Az ($1,33 \cdot 10^3$ Pa) 10 torr aldehidhez adagolt perfluor-ciklobután parciális nyomásának legnagyobb és legkisebb értékei ($8,17 \cdot 10^4$ Pa) 613,0 torr illetve ($1,27 \cdot 10^4$ Pa) 95 torr voltak. A nyomásbemérések (± 67 Pa) $\pm$ 0,5 torr pontossággal voltak reprodukálhatók.

Az 5. táblázatban a n-butiraldehid gőznyomásának növelésekor kapott, a 6. táblázatban pedig a perfluor-ciklobután adalékolt kísérletekben meghatározott kvantumhasznosítási tényezőket tüntettük fel. Az egységes tárgyalásmód és könnyebb áttekinthetőség érdekében a két kísérletsorozatban kapott eredményeket ugyanazokon az ábrákon mutatjuk be. A görbék berajzolásakor az ($1,333 \cdot 10^4$ Pa) 100 torr aldehid-nyomásnál kapott kvantumhasznosítási tényezőknek az átlagosnál nagyobb súlyt adtunk, ugyanis ezek az értékek a konverziófüggés vizsgálata miatt igen sok (közel 50) kísérlet eredményeként kialakult átlagértékek.

5. táblázat

A reakciótermékek kvantumhatásfokainak
függése a kiindulási n-butiraldehid
gőznyomástól

$$\lambda = 313 \text{ nm}; I_0 = ((2,65 \pm 1,0) 10^{-10} \text{ mólfoton cm}^{-2} \text{s}^{-1}) =$$

$$= 2,65 \pm 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ E cm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

$$p_{\text{C}_4\text{F}_8} = 0 (\text{Pa}) \text{ torr}; T = 298 \pm 2 \text{ K}$$

$$K = (5,9 \pm 2) \%$$

$P_0 /$	(Pa)	$(6,67 \cdot 10^{-2})$	$(1,33 \cdot 10^{-3})$	$(3,33 \cdot 10^{-3})$	$(5,33 \cdot 10^{-3})$	$(9,33 \cdot 10^{-3})$	$(1,33 \cdot 10^{-2})$	$(1,56 \cdot 10^{-2})$
torr		5,0	10,0	25,0	40,0	70,0	100,0	117,0
I_a^*		$4,26 \cdot 10^{-10}$	$2,05 \cdot 10^{-9}$	$4,74 \cdot 10^{-9}$	$6,89 \cdot 10^{-9}$	$6,06 \cdot 10^{-9}$	$2,42 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
CO			0,468	0,484	0,492	0,555	0,540	0,590
C_3H_8	0,200	0,235	0,282	0,306	0,314	0,324	0,319	
C_2H_4	0,119	0,132	0,154	0,174	0,170	0,166	0,180	
CH_3CHO	0,122	0,135	0,153	0,170	0,167	0,163	0,177	
$\square\text{OH}$			0,012	0,014	0,017		0,025	0,029
C_6H_{14}			0,078	0,075	0,085	0,090	0,100	0,094
C_3H_6	0,016	0,015	0,015	0,015	0,017	0,018	0,017	
C_4H_{10}			$5 \cdot 10^{-4}$		$8 \cdot 10^{-4}$		$1,0 \cdot 10^{-3}$	
CH_4			$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
C_2H_6	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$		$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	
H_2	0,022	0,019	0,015	0,014		0,012	0,012	
n-C ₅ H ₁₂		Nem mértük						
n-C ₄ H ₉ OH		$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,014	0,013	
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$		$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$		$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CH-OH}$		$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,012	0,022	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH-CHO}$ C_2H_5		$8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$		$2,4 \cdot 10^{-3}$		
CH_2O		0,063	0,048	0,029		0,022	0,017	
$(\text{CHO})_2$		$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$		$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	
$\sum \Phi$		0,69	0,74	0,77		0,85	0,86	
Φ_{az}		0,75		1,73		2,47	3,21	

* (mólfoton $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$) E $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ egységekben

6. táblázat

A kvantumhatásfokok változása
inert nyomásnövelő anyag (C_4F_8)
hatására

$$\lambda = 313 \text{ nm}; \quad I_0 = ((4,46 \pm 1,0) 10^{-10} \text{ mólifoton cm}^{-2} \text{s}^{-1}) =$$

$$= (4,46 \pm 1,0) 10^{-10} \text{ E cm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

$$I_a = ((4,47 \pm 0,5) 10^{-9} \text{ mólifoton dm}^{-3} \text{s}^{-1}) ((4,47 \pm 0,5) 10^{-9} \text{ E dm}^{-3} \text{s}^{-1})$$

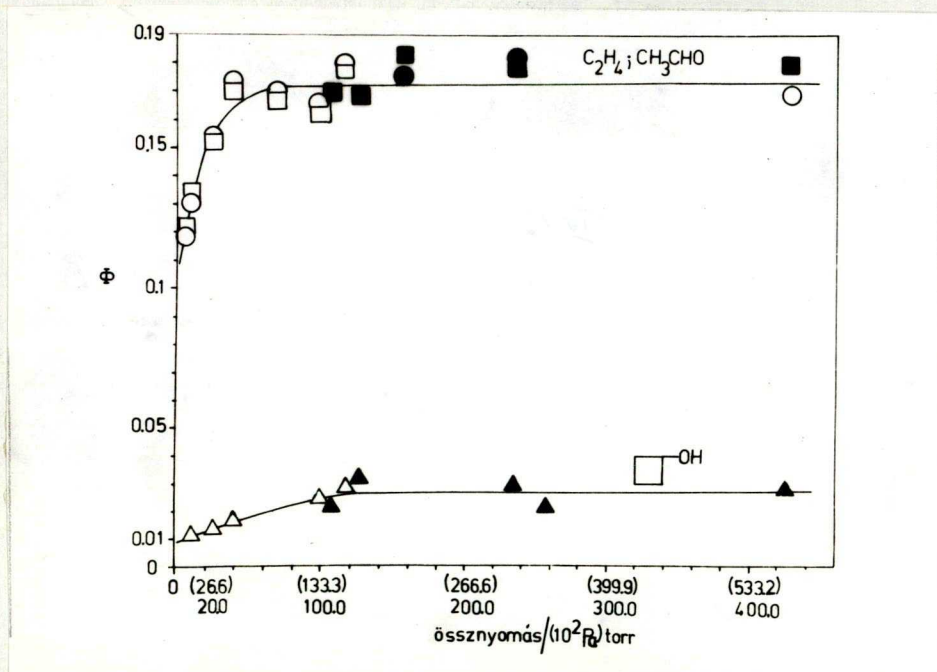
$$P_0 = (1,33 \cdot 10^3 \text{ Pa}) 10,0 \text{ torr}; \quad T = 298 \pm 2 \text{ K}$$

$$K = (6,9 \pm 2) \%$$

$P_H = P_0 + P_{C_4F_8}$ (Pa)	$(1,411 \cdot 10^4)$	$(1,424 \cdot 10^4)$	$(1,637 \cdot 10^4)$	$(1,738 \cdot 10^4)$	$(2,038 \cdot 10^4)$	$(3,118 \cdot 10^4)$
torr	105,9	106,8	122,8	130,4	157,4	233,9
CO					0,436	
C_3H_8			0,169		0,154	0,161
C_2H_4	Metodi-		0,168	Metodi-	0,176	0,183
CH_3CHO	kai	0,174		kai	0,184	0,180
$\square OH$	okok	0,024	0,032	okok		0,030
C_6H_{14}	miatt			miatt	0,076	0,068
C_3H_6		0,011	0,014			
C_4H_{10}	nem			nem		
CH_4						
C_2H_6	mérhe-	$5,3 \cdot 10^{-3}$		mérhe-		
H_2	tők	0,016	0,016	tők		0,011
$n-C_5H_{12}$		nem mérhetők				
$n-C_4H_9OH$						
-						
$(C_3H_7)_2CO$						
$(C_3H_7)_2CH-OH$		$3,0 \cdot 10^{-3}$				
$C_3H_7(C_2H_5)CH-CHO$						
CH_2O	0,0479			0,0519		
$(CHO)_2$						
$\Sigma \Phi$		0,71	0,63		0,61	0,62
Φ_{af}					0,93	2,36

6. táblázat
(folytatás)

$P_H = P_O + P_{C_4F_8}$	(Pa)	$(3,34 \cdot 10^4)$	$(3,426 \cdot 10^4)$	$(5,676 \cdot 10^4)$	$(5,210 \cdot 10^4)$	$(8,325 \cdot 10^4)$	$(8,334 \cdot 10^4)$
	torr	250,8	257,0	425,8	465,9	617,8	625,2
CO			0,443				0,395
C ₃ H ₈			0,176	0,175			
C ₂ H ₄	metodi-			0,169	Metodikai		
CH ₃ CHO	kai			0,183			
☐ OH	okok		0,021	0,028		okok	
C ₆ H ₁₄	miatt		0,057	0,070			
C ₃ H ₆	nem					miatt	
C ₄ H ₁₀	mér-						
CH ₄	het-					nem	
C ₂ H ₆	tők		0,019	0,018		mérhetők	
H ₂				0,014			
n-C ₅ H ₁₂				nem mértük			
n-C ₄ H ₉ -OH							
(C ₃ H ₇) ₂ CO							
(C ₃ H ₇)CH-OH							
C ₃ H ₇ C ₂ H ₅ CH-CHO							
CH ₂ O		0,042			0,032	0,042	
(CHO) ₂		$5,2 \cdot 10^{-3}$			$7,1 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	
$\sum \Phi$				0,61			
Φ_{af}			1,27				

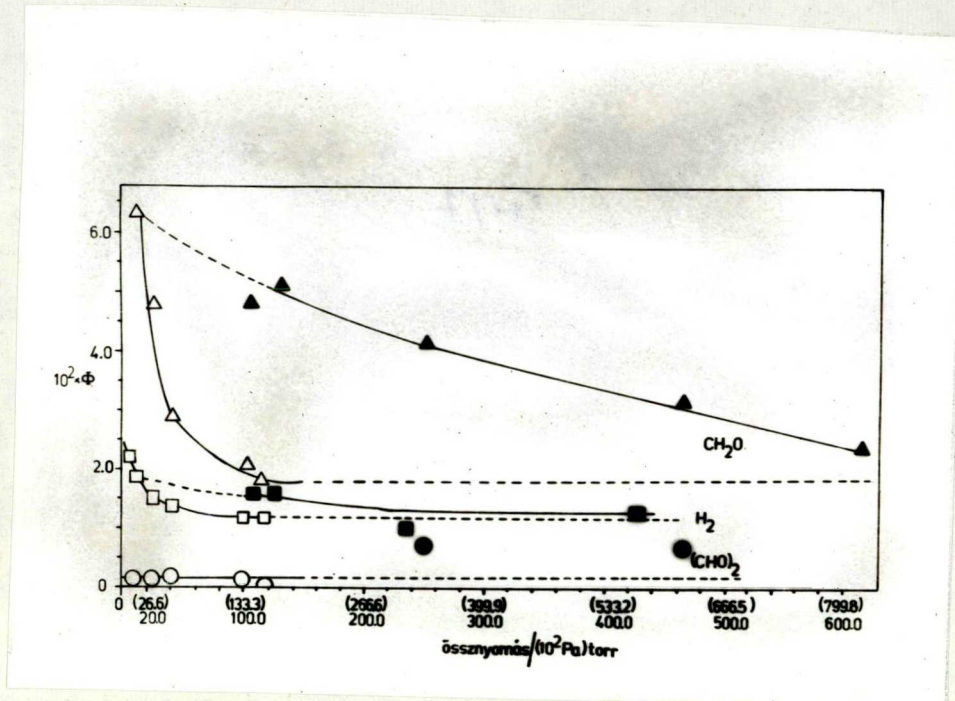


6. ábra

A kvantunhatásfokok függése a rendszer össznyomásától

Jelölések:

C_2H_4	CH_3CHO	OH	
○	□	△	p_0 -t változtatva, $p_{C_4F_8} = 0$ (Pa) torr
●	■	▲	$p_{C_4F_8}$ -at változtatva, $p_0 = (1,33 \cdot 10^3 \text{ Pa})$ 10 torr

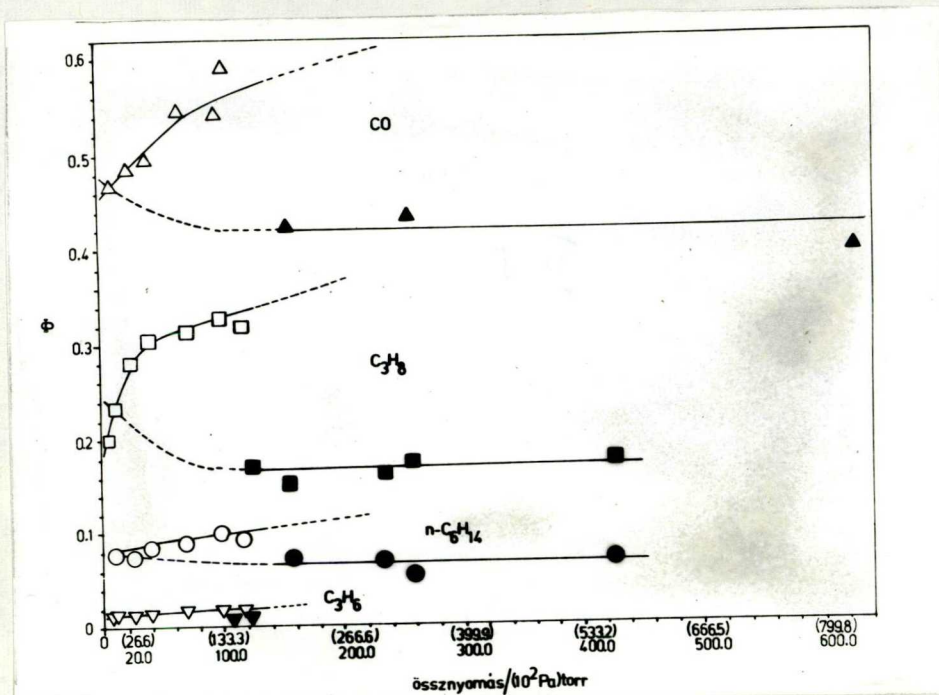


7. ábra

A kvantumhatásfokok függése a rendszer össznyomásától

Jelölések:

CH ₂ O	H ₂	(CHO) ₂	$P_{C_4F_8}$ -t változtatva, $P_0 = 0$ (Pa) torr
△	□	○	
▲	■	●	$P_{C_4F_8}$ -at változtatva, $P_0 = (1,33 \cdot 10^3 \text{ Pa})$ 10 torr

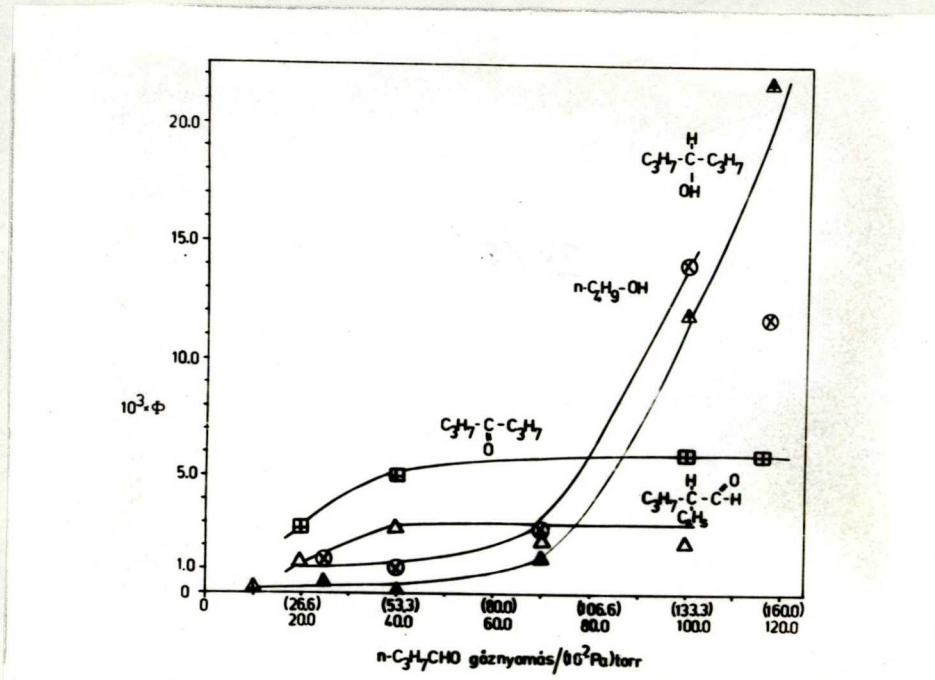


8. ábra

A kvantumhatásfokok függése a rendszer össznyomásától

Jelölések:

CO	C ₃ H ₈	C ₆ H ₁₄	C ₃ H ₆	
△	□	○	▽	p_0 -t változtatva, $p_{C_4F_8} = 0$ (Pa) torr
▲	■	●	▼	$p_{C_4F_8}$ -at változtatva, $p_0 = (1,53 \cdot 10^3 \text{ Pa})$ torr



9. ábra

A kvantumhatásfokok függése a kezdeti *n*-butíral-
dehid gőznyomástól ($p_{C_4H_8} = 0(Pa)torr$)

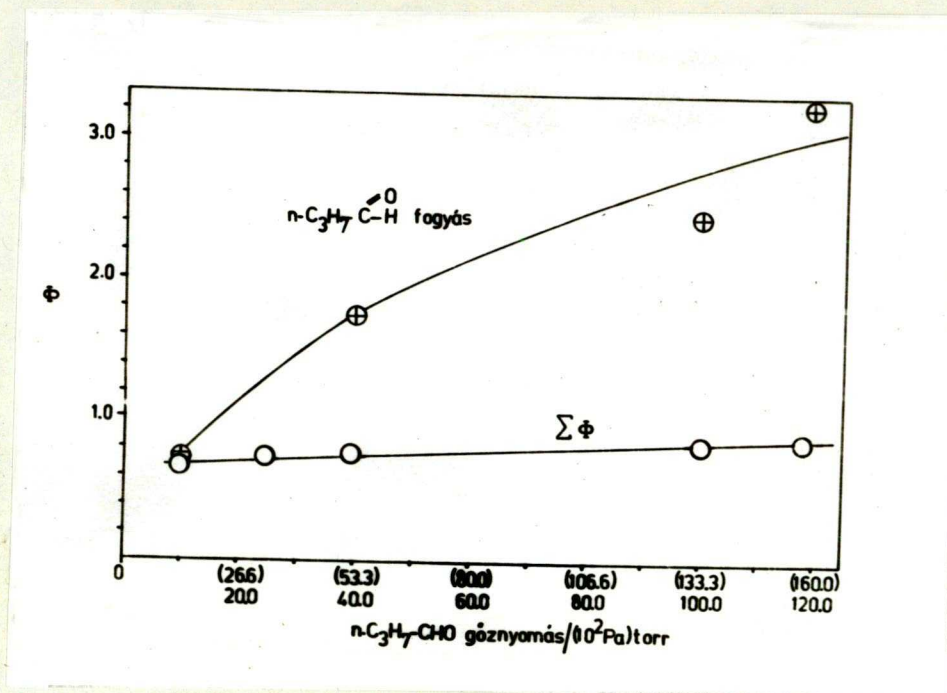
Jelölések:

n-butanol: $\otimes$

etil-propil-acetaldehyd: $\triangle$

4-heptanol: $\triangle$

4-heptanon: $\square$



10. ábra

A kvantumhatásfokok függése a kezdeti n-butíraldehid gőznyomástól ($p_{C_4H_8} = 0$ (Pa) torr)

Jelölések:

$n-C_3H_7-CHO$ fogyás kvantumhatásfoka: $\oplus$
 $\Sigma \Phi$: $\circ$

A táblázatokból és a grafikonokból közvetlenül az alábbiakat állapíthatjuk meg:

1.) A görbéket két csoportra oszthatjuk aszerint, hogy a tiszta aldehiddel illetve perfluor-ciklobutánnal végzett nyomásnövelés azonos vagy eltérő hatást gyakorolt a kvantumhasznosítási tényezőkre.

Az első csoporton belül további felosztást is végezhetünk:

a.) Az etilén-, acetaldehid- és ciklobutanol-képződés kvantumhatásfoka a reakcióedényben uralkodó össznyomás növelésekor egy határérték eléréséig növekszik, utána állandó marad (6. ábra).

b.) A hidrogén és formaldehid esetében viszont a kvantumhatásfokok a nyomás növelésekor egy határérték eléréséig csökkennek, majd szintén állandóak maradnak (7. ábra). Az ábráról látható az is, hogy a tiszta aldehid gőznyomásának növelésekor a kvantumhasznosítási tényezők lényegesen gyorsabban csökkentek, mint amikor a nyomásnövelést perfluor-ciklobutánnal végeztük.

A második csoportba tartozó termékek képződésének kvantumhatásfoka monoton nő a n-butíraldehid gőznyomásának növelésekor, míg a perfluor-ciklobután adalékanyag egy határérték eléréséig csökkenti a kvantumhasznosítási tényezőket (8. ábra). Ebbe a csoportba sorolható elsősorban a szén-monoxid és propán, továbbá a jóval kisebb mértékű nyomásfüggést mutató n-hexán és valószínűleg a propilén is.

(Ez utóbbit az adalékanyagok kísérletekben analitikai okok miatt - lásd 2.6.2. fejezet - csak félkvantitatíven tudtuk mérni.)

- 2.) A perfluor-ciklobután adalékolt kísérletekben az alacsony n-butíraldehid-koncentráció következtében a kisebb kvantumhasznosítási tényezővel keletkező anyagok gyakorlatilag nem voltak mérhetőek. Ide tartoznak a fotolízis során keletkező hosszabb szénatomszámu alkoholok és oxo^ovegyületek is. Ezen termékek képződésének csak a kezdeti aldehidnyomástól való függését tudtuk tanulmányozni: a n-butanol és 4-heptanol-képződés kvantumhatásfoka erőteljesen növekszik a n-butíraldehid gőznyomásának növelésekor, míg a $\Phi_{4\text{-heptanon}}$ és $\Phi_{\text{et.-prop.-acet.}}$ a kísérleti szórásokat is figyelembe véve - alig változik (9. ábra).
- 3.) A tényleges n-butíraldehid-fogyás Φ_{af} és a termékekből számítható aldehid-fogyás kvantumhatásfoka ($\Sigma\Phi$) itt sem egyezik meg egymással. A kezdeti n-butíraldehid nyomás növelésekor az aldehid-fogyás Φ -je lényegesen gyorsabban növekszik, mint a kvantumhasznosítási tényezők összege (10. ábra).
- 4.) A CH_4^- , C_2H_6^- , $\text{n-C}_4\text{H}_{10}^-$ és $(\text{CHO})_2^-$ képződés kvantumhatásfokáról mindkét kísérletsorozatban legfeljebb kvalitatív jellegű megállapításokat tehetünk.



3.4. A hőmérsékletfüggés vizsgálatakor kapott eredmények

A fotolízis-termékek kvantumhatásfokának a reakcióhőmérséklettől való függését 253 és 529 K közötti hőmérsékleteken tanulmányoztuk. Kísérleteinkben a kezdeti n-butilaldehid gőznyomás többnyire ($1,333 \cdot 10^4$ Pa) 100 torr volt, azonban 253 és 273 K-on az aldehid alacsony tenziója miatt ($1,33 \cdot 10^3$ Pa) 10 torr illetve ($5,33 \cdot 10^3$ Pa) 40 torr nyomásokon kellett dolgoznunk.

Méréseinket azért nem egy minden hőmérsékleten elérhető állandó nyomásnál (pl. ($1,33 \cdot 10^3$ Pa) 10 torr-on) végeztük, mert a reakciómechanizmus minél teljesebb feltárása érdekében még a viszonylag kisebb mennyiségben keletkező termékeket is mérni kívántuk és ez csak magasabb aldehid-koncentrációnál volt lehetséges. Látható tehát, hogy a hőmérséklet változtatásakor változott egy olyan másik paraméter is, amely maga is hatással van a mechanizmusra. Így a kísérleti eredményekből egyedül a hőmérséklet hatását csak úgy kaphattuk meg, ha feltételeztük a hőmérséklet - és nyomásváltoztatás hatásának egyszerű szuperpozícióját, vagyis azt, hogy az előző fejezetben bemutatott nyomásfüggés minden hőmérsékletre érvényes és a két paraméter egymás hatását nem befolyásolja. Feltételezésünk alátámasztására 253 K-on is végeztünk néhány nyomásnöveléses kísérletet. Amikor ezekre a mérésekre sor került, sajnos még nem állt rendelkezésünkre a perfluor-ciklobu-

tán, ezért helyette a kísérleti körülményeink között feltehetően szintén inert n-butánt használtuk. A 7. táblázatban néhány terméknel összehasonlítottuk ($1,33 \cdot 10^3$ Pa) 10 torr aldehidhez adagolt kb. azonos nyomású C_4F_8 illetve C_4H_{10} hatását 298 és 253 K-on.

7. táblázat

A hőmérséklet - és nyomáshatás egymástól való függetlenségének vizsgálata

Termék	Reakciót hőmérséklet/K					
	253			298		
	Φ_{A,P_0}	Φ_{A,P_H}	Δ	Φ_{A,P_0}	Φ_{A,P_H}	Δ
		$(P_H = P_0 + P_{C_4H_{10}} = (1,80 \cdot 10^4 \text{ Pa}) 135 \text{ torr})$			$(P_H = P_0 + P_{C_4F_8} = (1,87 \cdot 10^4 \text{ Pa}) 140 \text{ torr})$	
C_2H_4	0,098	0,147	33,3	0,132	0,172	23,3
CH_3CHO	0,090	0,144	27,5	0,135	0,184	26,6
$\square^{OH}$	0,010	0,028	64,3	0,012	0,032	62,5
C_3H_8	0,127	$\sim 0,103$	-23,4	0,235	$\sim 0,175$	-34,4

Δ jelentése:

$$\Delta = \frac{\Phi_{A,P_H} - \Phi_{A,P_0}}{\Phi_{A,P_H}} \cdot 100, \text{ ahol}$$

Φ_{A,P_H} = az "A" anyag képződésének kvantumhatásfoka nyomásnövelő adalékanyag jelenlétében ($P_0 = (1,33 \cdot 10^3 \text{ Pa})$ 10 torr),

$\Phi_{A,P_0} = (1,33 \cdot 10^3 \text{ Pa})$ 10 torr tiszta aldehid-
del végzett kísérletben kapott kvan-
tumhatásfok; $P_{C_4H_{10}} = 0(\text{Pa})$ torr.

A táblázat adataiból látható, hogy a nyomásnak a kvan-
tumhasznosítási tényezőkre gyakorolt relatív hatása

(Δ) a hőmérséklettől függetlenül kb. azonos:

etilénre és acetaldehidre kb. 30 %-os növekedés,
ciklobutanolra kb. 60 %-os növekedés,
propánra kb. 30 %-os csökkenés.

(A 253 - és 298 K-on meghatározott hányadosok valószínű-
leg a két nyomásnövelő ágens eltérő hatékonysága miatt
különböznek kissé egymástól.)

Összefoglalva: a közölt eredmények azt mutatják, hogy a
nyomásváltozás hatását alacsony hőmérsékleten figyelembe
vehetjük a szobahőfoku kísérletekben meghatározott nye-
másfüggés alapján.

Magasabb hőmérsékleteken megvizsgáltuk a sötétreak-
ció jelentőségét a fotokémiai reakciókhoz képest. 426 K-on
és ez alatt a be nem sugárzott reakcióelegyben egyetlen
terméket sem lehetett kimutatni. 529 K-on metán, etán
és propilén összemérhető mennyiségben keletkezik sötét-
reakcióban és fény hatására, a szénmonoxid és hidrogén
képződéséért is kb. 8-10 %-ban a termikus reakció felelős,
a többi termék azonban gyakorlatilag még teljesen foto-
kémiai reakcióból származik. 619 K-on a sötétreakció
olyan jelentőssé válik, hogy lehetetlenné teszi a fotoli-

zis-eredmények kiértékelését.

A 8. táblázatban és az utána következő ábrákon bemutatjuk a különböző hőmérsékleteken meghatározott kvantumhasznosítási tényezőket. A nagyszámu mérés miatt az ábrázolások során itt is nagyobb súlyt adtunk a szobahőmérsékletű kísérletekben meghatározott értékeknek.

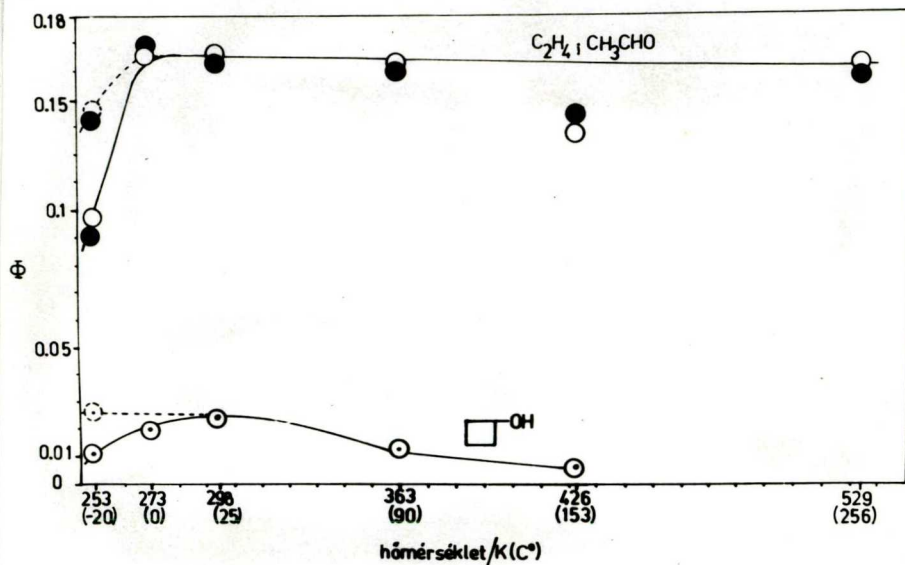
8. táblázat

A kvantumhatásfokok függése a reakciótól

$$\lambda = 313 \text{ nm};$$

$$I_0 \approx (2,60 \cdot 10^{10} \text{ mólifoton cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) 2,60 \cdot 10^{10} \text{ E cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Hőmérséklet / Termék / K	253	273	298	363	426	529
CO	0,240	0,399	0,540	1,244	2,825	9,910
C ₃ H ₈	0,126	0,247	0,324	1,073	2,30	7,66
C ₂ H ₄	0,098	0,167	0,166	0,163	0,139	0,161
CH ₃ CHO	0,091	0,169	0,163	0,160	0,145	0,158
□ OH	0,0104	0,020	0,025	0,014	0,006	
C ₆ H ₁₄	0,069	0,085	0,100	0,067	0,0187	0,014
C ₃ H ₆	0,016	0,017	0,018	0,013	0,009	
C ₄ H ₁₀	3 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁴	9 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	
CH ₄	1,0 · 10 ⁻³	0,7 · 10 ⁻³	0,5 · 10 ⁻³	2,8 · 10 ⁻³	4,4 · 10 ⁻³	
C ₂ H ₆		0,6 · 10 ⁻³	0,3 · 10 ⁻³	0,6 · 10 ⁻³	14 · 10 ⁻³	
H ₂	0,010	0,018	0,012	0,025	0,134	0,366
n-C ₅ H ₁₂		≤ 1 · 10 ⁻⁴	~ 2,5 · 10 ⁻⁴	~ 8,3 · 10 ⁻⁴		
konverzió függő						
n-C ₄ H ₉ -OH	≤ 2 · 10 ⁻⁴	7,1 · 10 ⁻³	0,014	≤ 8 · 10 ⁻⁴	≤ 3 · 10 ⁻⁴	
(C ₃ H ₇) ₂ CO	5,1 · 10 ⁻³	0,013	6,0 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴	
(C ₃ H ₇) ₂ CHOH	5 · 10 ⁻⁴	6,7 · 10 ⁻³	0,012	3,9 · 10 ⁻³	2,8 · 10 ⁻³	
C ₃ H ₇ (C ₂ H ₅)CHCHO	≤ 1 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴	2,4 · 10 ⁻³	0,022	0,056	
CH ₂ O	0,022	0,047	0,022	0,038		
(CHO) ₂	1,2 · 10 ⁻³	2,4 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻³	≤ 2 · 10 ⁻⁴	nem mértük	
Σφ	0,44	0,75	0,85	1,63	2,85	8,55
φ _{af}	1,54	1,47	1,96	2,47	7,72	13,04

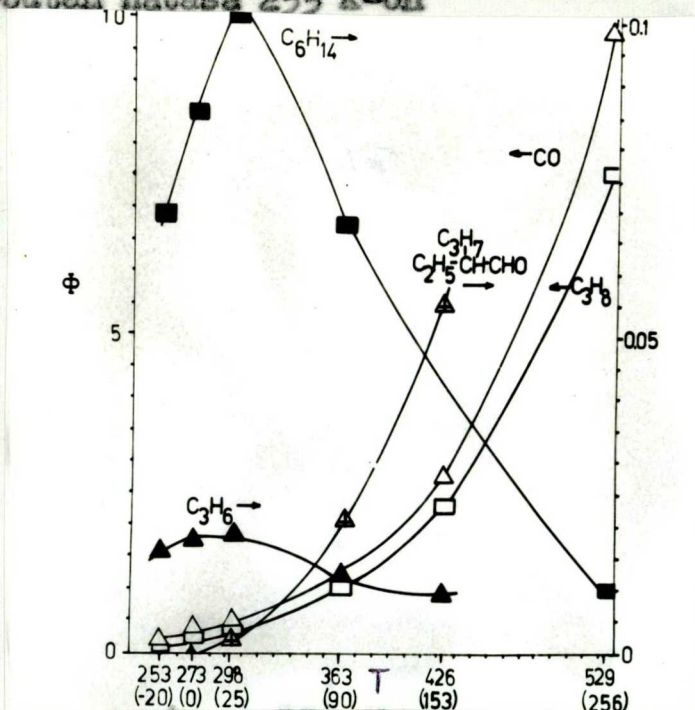


11. ábra

A kvantumhatásfokok függése a reakciótól.

Jelölések: ciklobutanol: ●
 etilén : ○
 acetaldehyd : □

Szaggatott vonal ($1,66 \cdot 10^{-4}$ Pa) 125 torr
 n-bután hatása 253 K-on

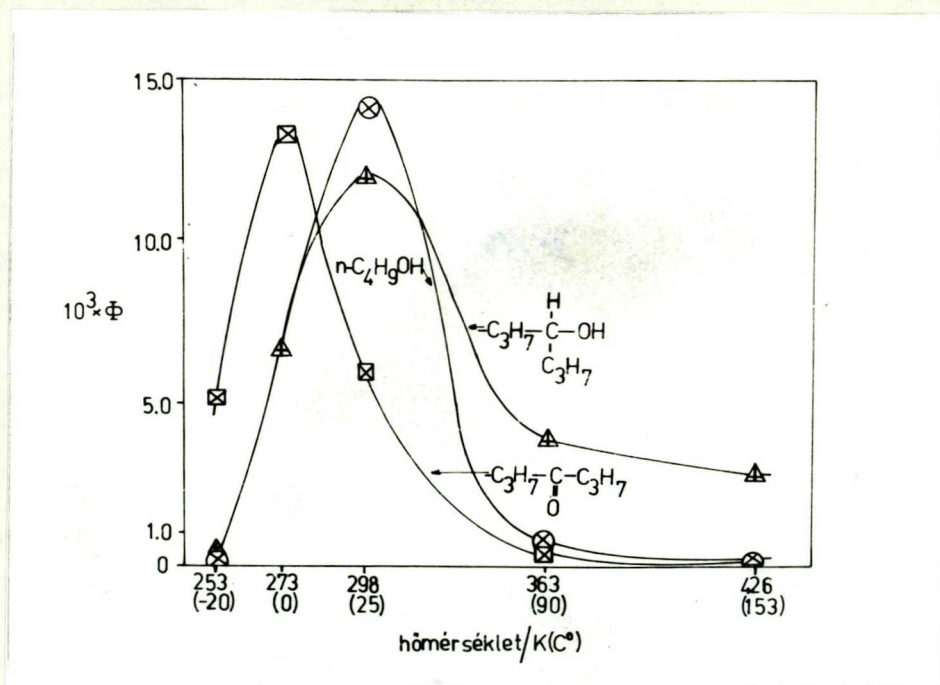
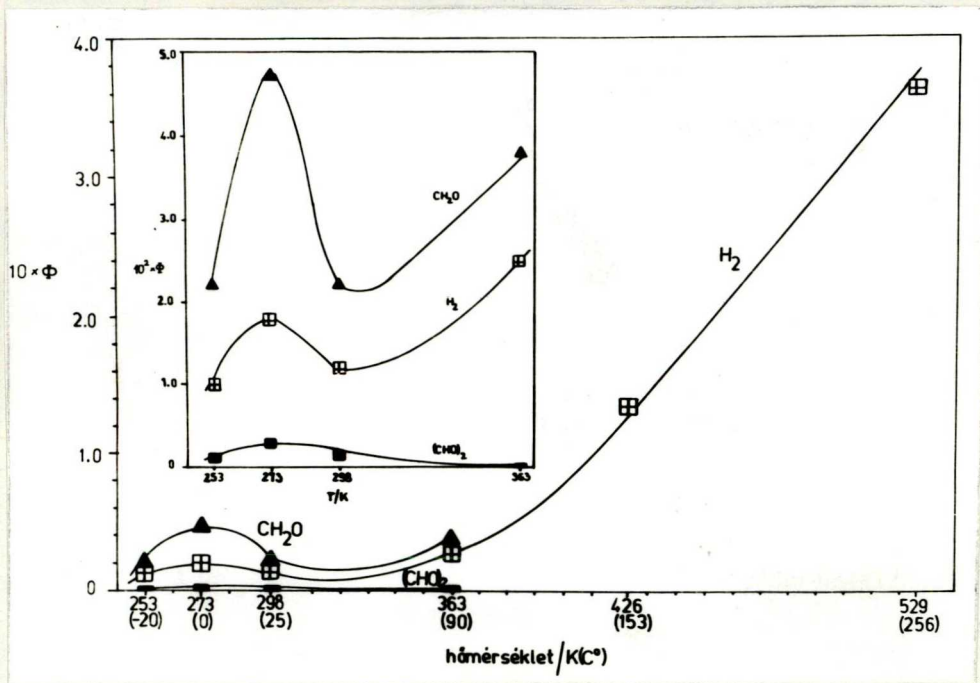


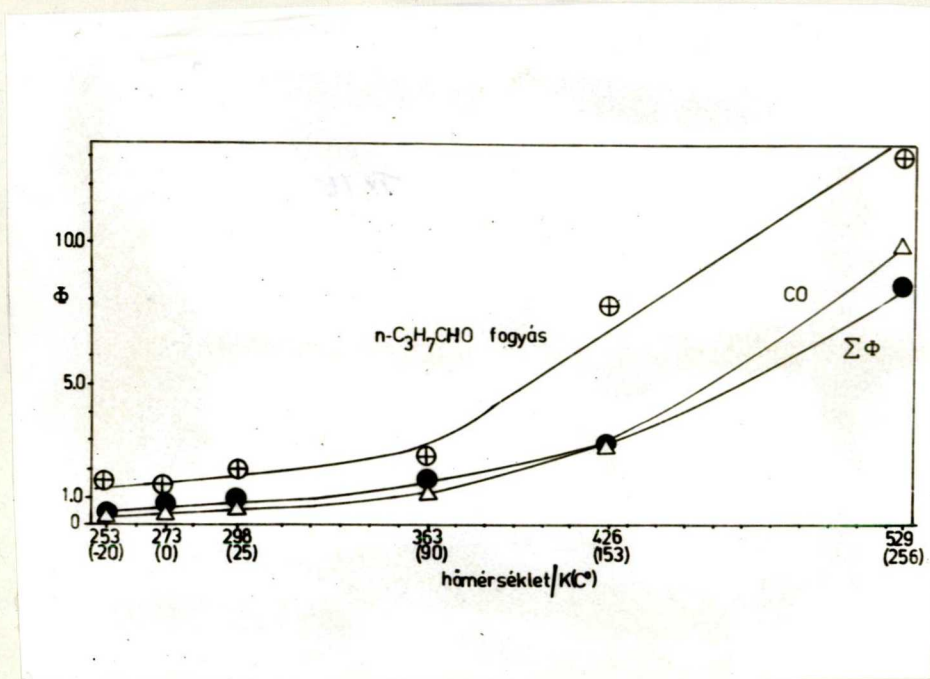
12. ábra

A kvantumhatásfokok függése a reakciótól.

Jelölések: szénmonoxid: △
 propén : □
 etil-propilaldehyd: ▲
 n-hexán: ■
 propilén: ▲

(A nyilak az ábrázolás léptékére utalnak)

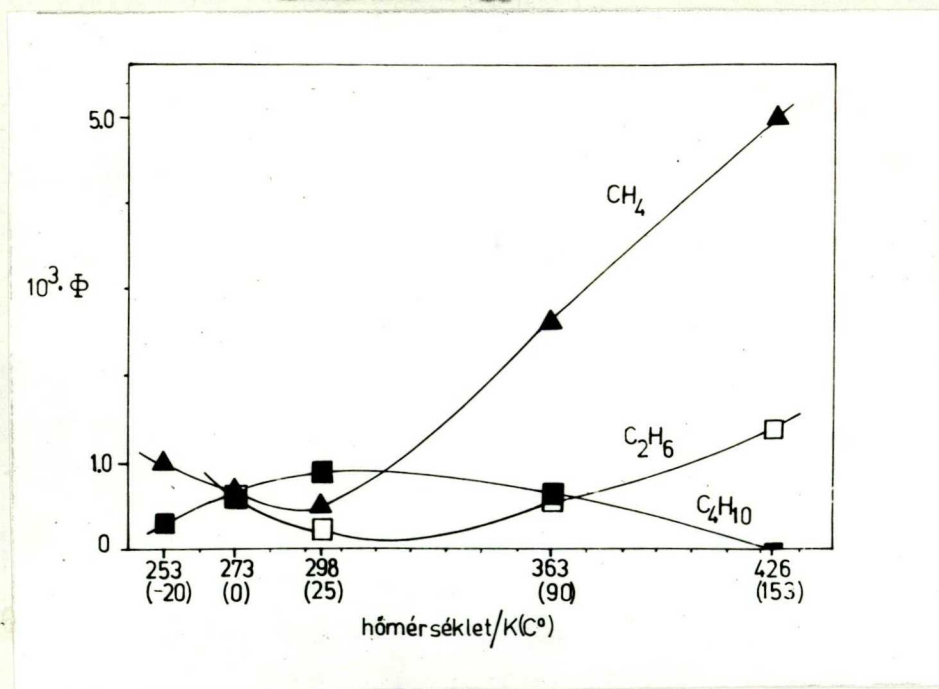




15. ábra

A kvantumhatásfokok függése a reakcióhőmérséklettől

Jelölések: $n\text{-butiraldehid}$ fogyasztás: $\oplus$
 szénmonoxid : $\triangle$
 termékekből számolt
 aldehid-fogyás : $\bullet$



16. ábra

A kvantumhatásfokok függése a reakcióhőmérséklettől

Jelölések: metán: $\blacktriangle$
 etán: $\square$
 n-bután: $\blacksquare$

A kísérleti eredményekből közvetlenül az alábbiakat állapíthatjuk meg:

1.) Az etilén - és acetaldehid - képződés kvantumhatásfoka megegyezik egymással, és gyakorlatilag független a hőmérséklettől. Az alacsony hőmérsékleteken észlelt csökkenés valószínűleg a nyomásfüggés következménye, erre utalnak a 253 K-on n-bután jelenlétében végzett fotolízisek eredményei is (11. ábra szaggatott vonal). Hasonló megállapítások tehetők a ciklobutanol esetében is.

2.) Néhány termék (szénmonoxid, propán, etil-propil-acetaldehid) képződésének sebessége a hőmérséklet emelésével rohamosan növekszik, ezzel szemben a n-hexán és propilén kvantumhatásfoka egy maximum elérése után csökken (12. ábra).

3.) Alacsony és közepes hőmérsékleteken karakterisztikus és teljesen hasonló egymáshoz a hidrogén - és formaldehid-képződés kvantumhatásfokának hőmérsékletfüggése (363 K felett a formaldehidet és glioxált nem mértük). Kb. 360 K-tól kezdődően Φ_H erőteljesen növekszik a hőmérsékletemeléssel hatására, 529 K-on még semmi jel sem mutat határérték kialakulására (13. ábra).

4.) A 4-heptanonnál 253 K-on a n-butanol és 4-heptanol esetében pedig 273 K-on éles maximum figyelhető meg (14. ábra).

5.) A tényleges és a termékekből számolt aldehidfogásban meglévő különbség a hőmérséklet emelkedésével egyre fokozódik (15. ábra).

6.) A metán és etán-képződés kvantumhatásfoka növekszik, a n-butáné pedig csökken a hőmérséklet-emelkedés hatására (16. ábra). Ezek a termékek csak meg lehetőséggel nagy bizonytalansággal mérhetők, a 273 K alatti görbemenet valószínűleg nem is reális.

4. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE

Az előző fejezetben bemutatott kísérleti eredmények lehetővé tették számunkra, hogy megadjuk a *n*-butíraldehid gőzfázisú fotolízisében szerepet játszó primer és szekunder fotokémiai folyamatokat, értelmezzük a termékek kvantumhatásfokainak a kísérleti paramétereiktől való függését, több szekunder reakcióra sebességi állandókat illetve sebességi állandó viszonyokat adjunk meg, meghatározzuk a primer folyamatok kvantumhasonosítási tényezőit.

4.1. A reakciómechanizmus

A kísérleti eredmények értelmezésének első lépéseként megadjuk azokat a reakciókat, amelyekkel véleményünk szerint magyarázni tudjuk a *n*-butíraldehid gőzfázisú fotolízise során észlelt jelenségeket; röviden utalunk rá, hogy milyen megfontolások alapján vettük fel az egyes primer és szekunder folyamatokat. (Részletes vizsgálatainkra a 4.2., 4.3., 4.4., 4.5. és 4.6. fejezetekben térünk ki.)

A reakció-séma felállításakor kétféle módszert követünk: irodalmi adatok és saját mérési eredményeink alapján bizonyos reakciókat felvettünk, más, egyébként

elméletileg lehetséges folyamatokat pedig elhagytunk a mechanizmusból. Az elhanyagolásokat a következő szempontok alapján végeztük:

- 1.) A (9) - (10). polimerizációs reakciótól (75. oldal) eltekintve a mechanizmusból elhagytuk mindazokat a folyamatokat, amelyekben általunk ki nem mutatott termékek keletkeznek. Megjegyezzük, hogy a fotolízis sztöchiometriai viszonyainak tanulmányozása (4.5. fejezet) egyértelműen azt mutatta, hogy ezek a reakciók nem lehetnek számottevőek.
- 2.) Elhagytuk a mechanizmusból azokat a folyamatokat is, amelyekről kimutatható volt, hogy az ugyanahhoz a termékhez vezető egyéb reakciók mellett csak alárendelt jelentőségük lehet.

A fotolízis primer és szekunder folyamatait egymás után mutatjuk be a következő két oldalon. Azokat a hidrogénabsztrakciós reakciókat, amelyekből az egyes termékek csak igen kis kvantumhatásfokkal keletkeznek, a mechanizmus felírásakor csupán jelöltük: RH illetve R valamilyen gyököt vagy molekulát jelenthet, $\cdot P_1$ -el illetve $\cdot P_n$ -nel a n-butiraldehid polimerizációjának első lépésekor keletkező monomer gyököt illetve a különböző lánchosszusú polimer gyököket jelöltük.

Kísérleti eredményeink könnyebb tárgyalhatósága érdekében a 9. táblázatban összefoglaltuk néhány fontosabb reakció sebességi együtthatóját, és megadtuk szobahőmérsékleten ($1,333 \cdot 10^4$ Pa) 100 torr nyomásu n-butiraldehid

esetében a reakciósebességeket is (részletesebben lásd a 4.5.3. fejezetben).

A sebességi együtthatókat az Arrhenius-féle összefüggés logaritmisált alakjának megfelelően mutatjuk be:

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{\theta} \quad ; \quad \theta = 2,303 \cdot RT$$

k = sebességi együttható ,

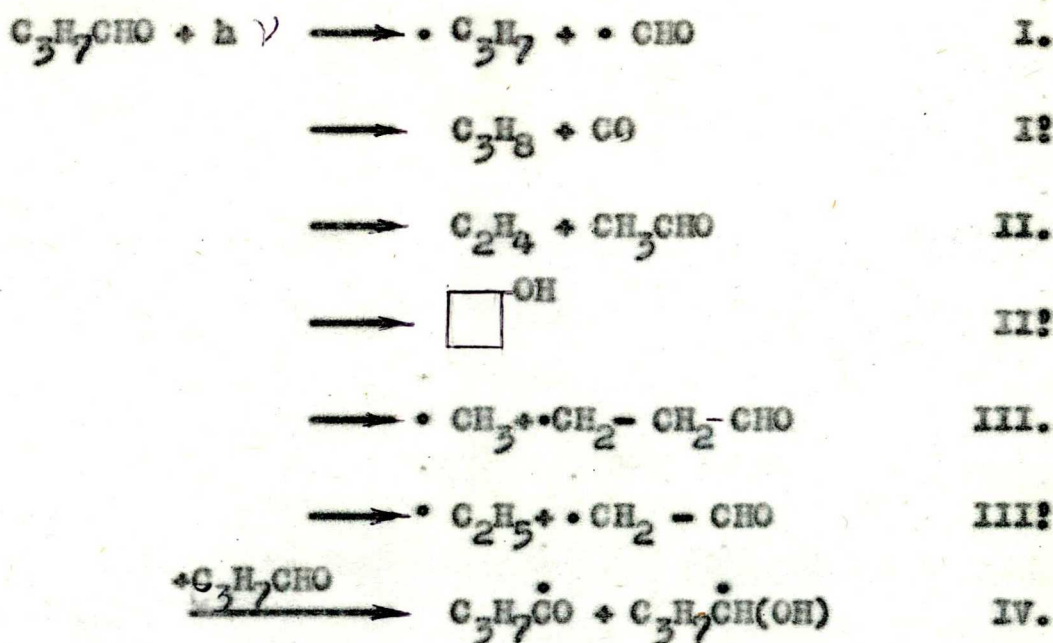
A = preexponenciális tényező,

E_A = aktiválási energia ,

R = egyetemes gázállandó.

A reakciósebességek (R_i) kiszámításához a propil, formil és butiril gyökök koncentrációját $\bar{C}_{C_6H_{14}}$ -ból és $\bar{C}_{CH_2O}$ -ból számoltuk illetve $\bar{C}_{4\text{-heptanon}}$ alapján becsültük.

PRIMER FOLYAMATOK



SZÉKUNDER POLYMERATOK

1. $\cdot \text{C}_3\text{H}_7 + \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$
2. $\cdot \text{C}_3\text{H}_7 + \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$
3. $\cdot \text{C}_3\text{H}_7 + \cdot \text{CHO} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}$
4. $\cdot \text{C}_3\text{H}_7 + \cdot \text{CHO} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$
5. $2 \cdot \text{CHO} \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$
6. $2 \cdot \text{CHO} \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{CO}$
5. $\cdot \text{CHO} \xrightarrow{\text{fal}} \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O}$
6. $\cdot \text{CHO} \xrightarrow{\text{fal}} \frac{1}{2} \text{H}_2 + \cdot \text{CO}$
7. $\cdot \text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{O}$
8. $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{O}(+\text{M}) \longrightarrow \cdot \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CO}(+\text{M})$
9. $\cdot \text{CHO} + \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \longrightarrow \text{CO} + \cdot \text{P}_1$
10. $\cdot \text{P}_1 + (n-1)(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO})_2 \longrightarrow \cdot \text{P}_n$
11. $\cdot \text{CHO}(+\text{M}) \longrightarrow \text{CO} + \cdot \text{H}(+\text{M})$
12. $\cdot \text{H} + \text{RH} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{R}$
13. $\cdot \text{CHO} + \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$
14. $\cdot \text{C}_3\text{H}_7 + \cdot \text{CHO} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{O}$
15. $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) + \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_7)$
16. $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) + \cdot \text{CHO} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{CO}$
17. $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) + \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{O}$
18. $\cdot \text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{O} \longrightarrow (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$

19. $\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CHO}$
20. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CHO} + \cdot\text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CHO})$
21. $2 \cdot \text{CHO} \longrightarrow (\text{CHO})_2$
22. $\cdot\text{CHO} + \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) + \text{CO}$
23. $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})(+\text{H}) \longrightarrow \cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{O}(+\text{H})$
24. $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
25. $\cdot\text{CH}_3 + \text{RH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{R}$
26. $\cdot\text{CH}_3 + \text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
27. $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$
28. $\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \cdot\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$
29. $\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \cdot\text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}$
30. $\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{RH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{R}$
31. $\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \cdot\text{C}_5\text{H}_{11} \xrightarrow{+\text{RH}} \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{R}$
32. $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{O} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_7$



9. táblázat

Reakciósebességek és sebességi koefficiensek

Reak- ció	$\lg(k/\text{mól}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1})$ $T = 298 \text{ K}$	$\lg A^{(+)}$	$E_A/\text{KJ.mól}^{-1}$ (Kcal.mól ⁻¹)	$R_i/\text{mól dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ $T = 298 \text{ K}$ $p_0 = (1,333 \cdot 10^4 \text{ Pa}) 100 \text{ torr}$
(1.)	9,19 ⁽ⁱ⁾	$\lg A \approx \lg k$	alacsony	$3,750 \cdot 10^{-10}$
(2.)	10,0 ⁽¹⁾	"	~ 0	$2,421 \cdot 10^{-9}$
(3.)	10,83	"	alacsony	$5,023 \cdot 10^{-9}$
(4.)	10,02	"	~ 0	$7,785 \cdot 10^{-10}$
(5.)	10,60	"	alacsony	$9,090 \cdot 10^{-10}$
(6.)	10,34 ⁽¹⁾	"	alacsony	$4,995 \cdot 10^{-10}$
(5?)	—	—	—	$1,450 \cdot 10^{-9}$
(6?)	—	—	—	$5,075 \cdot 10^{-10}$
(7.)	3,09 ⁽¹⁾	8,0	27,92 (6,7)	$3,260 \cdot 10^{-9}$
(8.)	2,54 ⁽¹⁾	13,32	58,33 (14,0)	$7,021 \cdot 10^{-9}$
(9.)	3,76			$4,682 \cdot 10^{-9}$
(11.)	$k_{11} \approx 0^{(1)}$	13,7	79,17 (19,0)	~ 0
(14.)	7,89 ⁽¹⁾	$\lg A \approx \lg k$	alacsony	$5,770 \cdot 10^{-12}$
(19.)	1,24	7,4	34,83 (8,36)	$4,604 \cdot 10^{-11}$
(21.)	9,17	$\lg A = \lg k$	~ 0	$3,377 \cdot 10^{-11}$

(+) ——— k dimenziója unimolekulás reakcióknál s^{-1} ,
 A dimenziója megegyezik k - éval.

(i) ——— irodalomból vett érték.

4.1.1. Primer fotokémiai folyamatok

I. primer lépés

Ezt, az aldehidek és ketonok fotokémiájából jól ismert α -bomlást, az ugynevezett "Norrish Type I." reakciót (hasonlóan a I., II. és III. folyamatokhoz) már BLACET és CALVERT^(*) [6.] is felvette a reakciómechanizmusba.

A n-propil és formil gyökök képződésének közvetlen bizonyítékeként a kombinálódási illetve diszproporcionálódási reakciókban keletkező n-hexán, propilén, formaldehid és hidrogén mellett a glioxált (21. szekunder reakció) is sikerült azonosítanunk és mennyiségileg mérnünk.

A kvantumhatásfokok között minden kísérleti paraméternél Φ_{CO} és $\Phi_{C_3H_8}$ értékei a legnagyobbak, ennek alapján megállapíthatjuk, hogy a I-es a n-butiraldehid gőzfázisú fotolízisének legjelentősebb primer folyamata 313 nm-nél.

I. primer folyamat

BLACET és CALVERT-nek a jódgőzzel inhibiált fotolízisekben kapott eredményeivel összhangban, egyszerűen abból a tényből kiindulva, hogy az összes kísérletben a propán és szénmonoxidképződés mechanizmusát jól tudtuk értelmezni a

(*) Az egyes reakciók felvételének indoklásakor nem ismételjük meg az "Irodalmi áttekintés"-ben felsorakoztatott érveket, hanem itt csak az általunk megállapított leglényegesebb új bizonyítékokat közöljük.

I! folyamat figyelembevétele nélkül is, megállapíthatjuk, hogy ez a primer lépés I-hez képest csak alárendelt jelentőségű lehet.

II. primer folyamat

A II-es primer fotokémiai folyamatnak, az ugynevezett "Norris Type II" reakciónak a végbeszenetelét mérési eredményeink újólag is, több oldalról alátámasztották: az etilén - és acetaldehidképződés kvantumhasznosítási tényezője a kísérleti paraméterek minden értékénél egyenlő egynésszel és független a reakcióhőmérséklettől, továbbá azonos módon függ a reakcióedényben uralkodó nyomástól.

A kvantumhatásfok nagysága azt mutatja, hogy ez a folyamat lehet a második legjelentősebb primer fotokémiai reakció.

II! primer folyamat

Teljesen új eredménynek tekinthető a n-butíraldehid gőzfázisú fotolízisében a ciklobutanol primer folyamatban való képződésének felvétele (COYLE [12.] vizsgálatait oldatfázisban végezte) - az analízisek során a ciklobutanol gázkromatográfiás csúcsát teljes bizonyossággal azonosítani tudtuk, $\Phi_{\square\text{OH}}$ hőmérséklet - és nyomásfüggése pedig egyértelműen a primer folyamatból való képződésre utal.

$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4}$ és $\Phi_{\square\text{OH}}$ alapján: $\varphi_{\text{II}!} : \varphi_{\text{II}} \approx 1:10$.

A II. fotoeliminációs és a II.^o izomerizációs reakció mechanizmusát az 1.3. fejezetben tárgyaltuk.

III. primer folyamat

A reakciótermékek között a metán mellett sikerült a n-butánt is kimutatnunk, amely újabb bizonyíték a rendszerben metil gyökök jelenlétére.

A III-as és IV-es folyamatban a metil és etil gyök mellett keletkező α -oxo-propil illetve β -oxo-etil gyökre "jellemző" reakcióterméket nem tudtunk kimutatni az analízisek során. Ennek okát feltehetően a termékek igen kis mennyiségében illetve a lángionizációs detektornak az aldehidekkel szemben mutatott viszonylag kisebb érzékenységekben kereshetjük.

A metán-, etán-, n-bután-képződés igen kis kvantumhatásfoka azt mutatja, hogy φ_{III} . (és $\varphi_{III?}$) lényegesen kisebb, mint bármelyik másik primer folyamat kvantumhatásfoka.

III? primer folyamat

Ennek az újabb reakciólépésnek a felvételét a következőkkel indokolhatjuk:

- 1.) Az irodalomból vett képződéshő-csoportértékek [9.] felhasználásával kiszámítható, hogy a n-butiraldehid molekulában a formil csoporthoz képest α - β helyzetű szén-szén kötés kötéseerőssége másként 314, 6 KJ (81,6 Kcal), míg a β - δ

- helyzetű 355,5 KJ (84,9 Kcal) azaz a kötési-
erőségek alapján a III? primer folyamat még va-
lamivel kedvezményezettebb is mint a III-as.

2.) Amennyiben az etán kizárólag a metil gyökök re-
kombinálódása útján keletkezne, képződési sebes-
ségének - a metil gyökök kompetitív H-absztrak-
ciós reakciói miatt - csökkennie kellene a hő-
mérséklet emelkedésekor. Kísérleti tapasztalataink
ennek éppen ellenkezőjét mutatják: a hőmérséklet
növelésével az etánképződés kvantumhatásfoka erő-
teljesen nő, valószínű tehát, hogy az etán jelen-
tős mértékben etil gyökökből keletkezik hidrogén-
absztrakcióval.

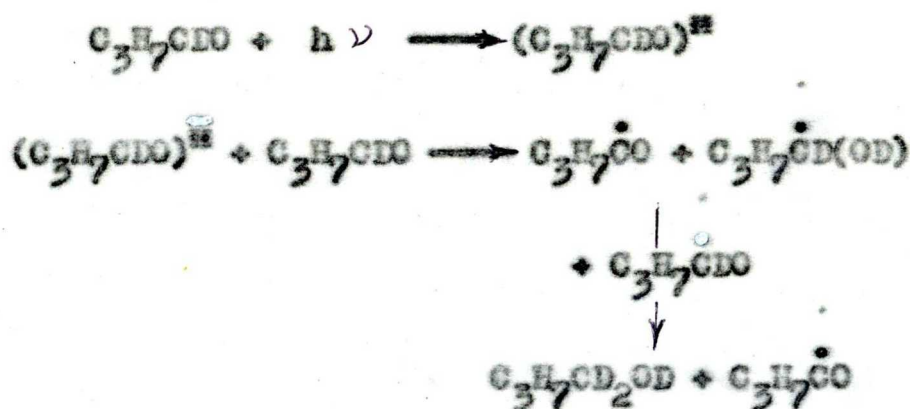
IV. primer folyamat

Kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy a n-butiral-
dehid gőzfázisú fotolízise során is számolnunk kell a IV.-
es reakció végbemenetelével. (LEBOURGBOIS és munkatársai
oldatfázisú fotolíziseknél vették fel ezt a fotoredukciós
lépést - lásd az "Irodalmi áttekintés" - ben.)

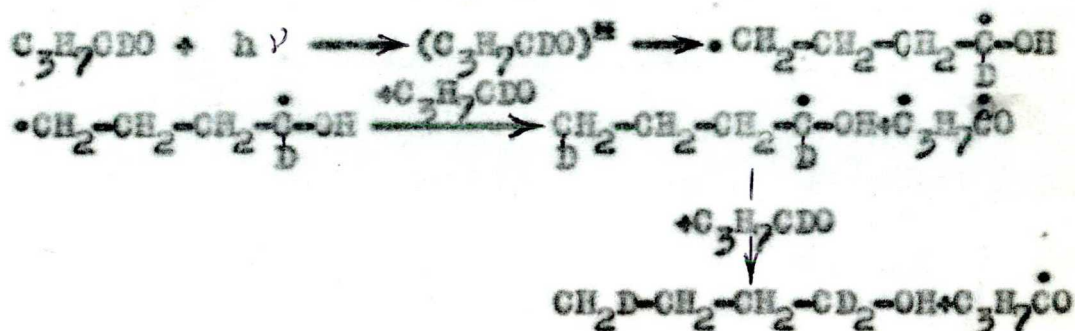
A n-butanol, 4-heptanol, 4-heptanon és dibutiril megjelené-
sét a reakciótermékek között jól lehet értelmezni a IV-es
bimolekulás primer folyamatban keletkező α -hidroxi-butil
illetve butiril gyök szekunder reakcióival; a közös eredet-
nek megfelelően mind-három termék képződésének kvantumhasz-
nosítási tényezője hasonló karakterisztikus hőmérséklet- és
nyomásfüggést mutat.

Általánosnak mondható az a nézet, hogy a fotoredukció egy alapállapotú és egy gerjesztett triplett molekula között megy végbe. Irodalmi adatok (lásd 3.1. fejezet) szerint a biradikális élettartama összemérhető a triplett állapottal, lehetséges tehát, hogy a fotoredukció a primer folyamatban elsődlegesen keletkező biradikális és egy alapállapotú *n*-butíraldehid molekula között megy végbe. A reakció mechanizmusát eldönthetjük formál csoportban deutériummal végzett fotolízisekkel, ugyanis a kétféle mechanizmusnak megfelelően a deutérium a hidroxibutyl gyökben (és így például a *n*-butanolban is) más-más helyre épül be:

1.) "Triplet mechanizmus" esetén:



2.) Biradikális fotoredukciójakor:



Ilyen jellegű vizsgálatok jelenleg folyamatban vannak.
A IV-es primer folyamat kvantumhatásfoka $\varphi_{II'}$ -vel körülbelül azonos nagyságrendű lehet.

A primer folyamatok kvantumhasznosítási tényezőinek pontos meghatározása csak a fotolízis mechanizmusának részletes ismerete alapján lehetséges, ezért a primer kvantumhatásfokokat nem itt, hanem a 4.6. fejezetben ismertetjük.

4.1.2. Szekunder fotokémiai folyamatok

A 75-76. oldalon felvázolt reakciómechanizmusból látható, hogy a primer fotokémiai folyamatokban keletkező gyökök igen változatos reakciókba léphetnek egymással és az elbomlatlan n-butiraldehid molekulákkal. Szobahőfokon és az alatt körülbelül az első tíz reakció a legfontosabb, míg magasabb hőmérsékleteken több más bomlási és hidrogénabsztrakciós reakció jelentősége is megnő. A metil és etil gyökök reakcióinak sebessége a két gyök igen kis koncentrációja miatt minden hőmérsékleten nagyon kicsiny, ezért ebben a fejezetben velük külön nem is foglalkozunk. A következőkben röviden sorra vesszük az egyes gyökök legfontosabb reakcióit, részletesebb vizsgálatukra a későbbi - elsősorban a hőmérsékletfüggéssel és a fotolízis sztöchiometriai viszonyaival foglalkozó fejezetekben kerül sor.

1.) A propil gyökök reakciói

a.) A propán-és szénmonoxid-képződés kvantumhatásfoka monoton nő a hőmérséklet emelésekor (12. ábra). A körülbelül 360 K-ig tartó viszonylag lassabb növekedést úgy értelmezhetjük, hogy itt még a (3)-as - kis aktiválási energiát igénylő - reakció a legjelentősebb CO és C_3H_6 képzési folyamat, míg a magasabb hőmérsékleteken észlelt nagymértékű növekedést (és az egynél nagyobb kvantumhatásfokokat) a (7)-(8) láncreakció felvételével magyarázhatjuk.

b.) Figyelembe véve, hogy

$$\frac{\Phi_{C_3H_6}}{\Phi_{C_6H_{14}}} \approx \frac{k_1}{k_2} = 0,154 - \text{irodalmi adat ([10.])},$$

megállapíthatjuk, hogy a propilén és n-hexán elsősorban az (1)- és (2) reakcióban keletkezik, mivel a kísérletileg talált $\Phi_{C_3H_6}/\Phi_{C_6H_{14}}$ viszony közelítőleg megegyezik a propil gyökök diszproporcionálódási/kombinálódási hányadosának irodalmi értékével.

c.) Az ugynevezett "2-es szabály" alkalmazásával (4.6. fejezet) a (4)-es reakció kvantumhatásfokát néhány századra becsülhetjük.

d.) Az etil-propil-acetaldehid képződése azt bizonyítja, hogy a propil gyök az aldehid alkil láncáról is absztrahálhat hidrogént ((19)-(20) reakció).

2.) A formil gyökök reakciói

- a.) A nyomásfüggés vizsgálatának eredményei (4.3. fejezet) azt mutatják, hogy a formaldehid és hidrogén egyaránt képződhet homogén ((5)-(6)) és a reakcióedény falán heterogén ((5)^h-(6)^h) reakciókban.
- b.) A (11) bomlási és a (12) hidrogénabsztrahációs reakció jelentősége kb. 363 K felett nő meg (lásd a 13. ábrán a H₂-képződés kvantumhatásfokának hőmérsékletfüggését).
- c.) A (9)-(10) reakcióban keletkező normál butiraldehid polimereket nem sikerült egyértelműen azonosítanunk, ennek ellenére ezt a két reakciót mégis felvettük a mechanizmusba a következők miatt:
- a (9) reakció nélkül a reakciómechanizmusból levezethető CO-C₃H₈ anyagmérleg erősen "deficitos" lenne (4.6. fejezet),
 - a termékekből számítható és a tényleges aldehidfogás közti különbséget jól magyarázhatjuk a (10) reakciókkal.
- d.) Szobahőmérséklet felett a formaldehid-képződés kvantumhatásfokának növekedését feltehetően elsősorban a (13)-as reakció okozza.

3.) A butiril és Δ -hidroxibutil gyökök reakciói

- a.) A rendszerben a két gyök jelenlétére utaló termékek: a 4-heptanol, n-butanol, 4-heptanon és a dibutiril ((15),(16),(17),(18) és (32) reakciók).
- b.) A 4-heptanol és n-butanol képződés kvantumhatásfoka teljesen hasonló hőmérséklet- és nyomásfüggést mutat, a 4-heptanon részben eltérő viselkedését döntően az okozza, hogy a butiril gyök nemcsak a IV. primer, hanem jelentős mértékben a (7) szekunder reakcióban is képződik.
- c.) Az Δ -hidroxibutil gyökből keletkező termékek kvantumhatásfokának nagymértékű csökkenését magasabb hőmérsékleten feltehetően a (23) reakcióval magyarázhatjuk.

4.2. A konverziófüggés értelmezése

A 3.2. fejezetben megadtuk a konverziófüggés vizsgálatakor kapott mérési eredményeinket. Szembetűnő volt, hogy a konverzió változtatás egyedül a n-pentán-képződésre gyakorolt hatást, a többi termék kvantumhatásfoka nem függött a konverziótól. A konverziótól való függetlenség alapján az alábbiakat állapíthatjuk meg:

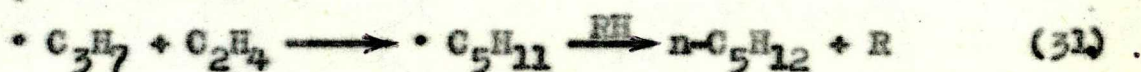
- 1.) A keletkezett termékek számottevően nem oltják ki a n-butíraldehid gerjesztett állapotait.
 - 2.) A fotolízis-termékek - az etilén n-pentil gyököt képző reakciójától eltekintve - másodlagos reakciókban számottevő mértékben nem vesznek részt.
 - 3.) A termékek szekunder fotolízise feltehetően nem jelentős, a kísérleti hibahatárdkon belül elhanyagolható (pl., a metil gyökök túlnyomórészt nem az acetaldehid szekunder fotolíziséből keletkeznek).
- Mindezeket figyelembe vettük a primer és szekunder folyamatok felírásakor, segítségükkel több, elvileg lehetséges folyamatot elhagytunk a mechanizmusból.

4.2.1. A n-pentán-képződés mechanizmusa

A n-pentán képződésmódjára ebben a fejezetben térünk ki, mivel felderítése elsősorban a konverziófüggés vizsgálatának volt köszönhető.

A 3. és 4. táblázat adataiból és az 5. ábráról jól látható, hogy a n-pentán-képződés kvantumhatásfoka határozottan nő a konverzió növelésekor; a konverziót átlagosan 2-, 3-, 4-, 7 - szeresre növelve, a kvantumhatásfokok is közel ilyen arányban növekednek. A hőmérsékletfüggés vizsgálatokor kapott kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a n-pentán-képződés kvantumhasznosítási tényezője erőteljesen növekszik a hőmérséklet emelésekor és a konverziófüggés is kifejezettebb lesz.

Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a n-pentán valamelyik reakciótermék közbejöttével végbemenő, jelentős aktiválási energiát igénylő folyamatban keletkezik. Feltételezésünk szerint ez a reakció két lépésben, egy propil-gyök és egy etilén molekula addíciójának eredményeként keletkező n-pentil-gyök hidrogén-absztrakciójával megy végbe:



363 K-on a feltételezett oxetán-képződés igazolására etilén-adalékolt kísérleteket ($(1,333 \cdot 10^4 \text{ Pa})$ 100 torr n-butiraldehid + $(2,4 \cdot 10^3 \text{ Pa})$ 18 torr etilén, 6,3 %-os konverzió) is végeztünk. Gyűrűs étereket a termékek között nem sikerült kimutatnunk, azonban - összehangban a n-pentán-képződésére vonatkozó elképzelésünkkel - az adalékanyag hatására a n-pentán-képződés kvantumhatásfoka eredeti értékének közel 60-szorosára növekedett meg.

Megjegyezzük, hogy nem zárhatjuk ki teljesen a n-pentán-
nak egy etil és egy propil gyök kombinálódási reakciójá-
ból való keletkezését sem ((29.)).

Az előzőekben elmondottak alapján azonban valószínű, hogy
ez a termék főleg a (31.) reakcióban keletkezik.

4.3. A nyomásfüggés értelmezése

4.3.1. A nyomásváltoztatás lehetséges hatásai

A *n*-butíraldehid gőzfázisú fotolízisének tanulmányozása során kapott kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy a kvantumhatásfokok függenek a rendszerben uralkodó összes nyomástól. Vizsgáljuk meg milyen hatásai lehetnek a nyomásváltoztatásnak a folyamat fotokémiájára és kinetikájára:

1.) Befolyásolhatja a gerjesztett *n*-butíraldehid molekulák különböző rezgési energiaszintjeinek benépesültségét és ezen keresztül hatással lehet a primer folyamatok mechanizmusára.

2.) Befolyásolhatja a szekunder folyamatok közt szereplő unimolekulás reakciók sebességét.

3.) A nyomásnövelés, csökkentve a falhoz történő diffúzió sebességét, csökkentheti a reakcióedény falán végbemenő reakciók jelentőségét.

Az előző hatásokat egyaránt elérhetjük a *n*-butíraldehidhez adagolt inert nyomásnövelő anyagokkal, vagy az aldehid gőznyomásának változtatásával az alábbi azonban már csak a *n*-butíraldehid okozhatja:

4.) A koncentrációváltozáson keresztül a *n*-butíraldehiddel végzett nyomásnövelés megnövelheti mindazon folyamatok sebességét, amelyben az aldehid reaktánsként szerepel.

Mérési eredményeink azt mutatják, hogy az észlelt nyomásfüggések értelmezésére mind a négy hatással számolnunk kell és a legtöbb esetben a termékek kvantumhatásfokainak a nyomástól való függését nem magyarázhatjuk csupán egyetlen tényezővel. Az aldehid gőznyomásának változtatásakor kapott és a perfluor-ciklobután adalékolt kísérletekben meghatározott kvantumhasznosítási tényezők összevetésével meg lehet állapítani, hogy elsősorban az 1., 2., 3., fizikai jellegű hatások, vagy inkább a "4"-es kémiai reakciók a felelősek az adott termékeknel észlelt nyomásfüggésért.

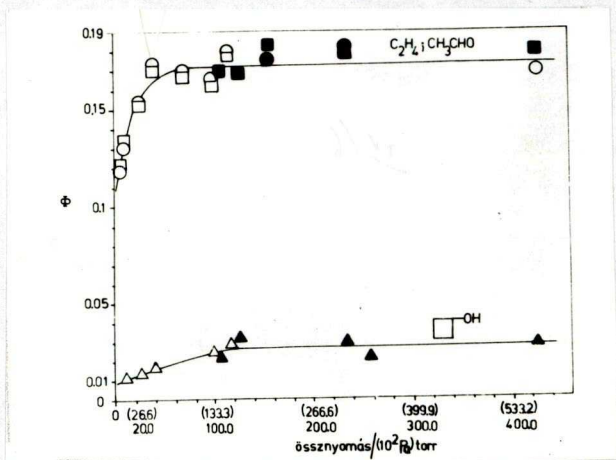
Itt említjük meg a nyomásnövelő adalékanyag kiválasztásának szempontjait. Az illető vegyülettől elsősorban a következőket vártuk:

- a.) legyen "inert" - ne fotolizálódjon, ne lépjen kémiai reakciókba,
- b.) kellően sok szabadsági fokkal rendelkezzen ahhoz, hogy hatékony ütköző ágensként illetve dezaktiváló anyagként szerepelhessen,
- c.) szennyezésként ne tartalmazzon összemérhető mennyiségben reakciótermékeket vagy a termékek analízisét zavaró anyagokat.

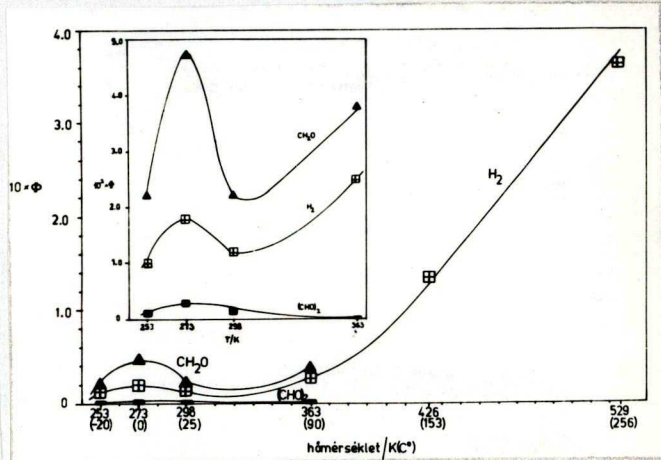
Ezeknek a feltételeknek a rendelkezésünkre álló anyagok közül leginkább a perfluor-ciklobután tett eleget.

A következő lapon a jobb áttekinthetőség érdekében egymás mellett is bemutatjuk a nyomásfüggés vizsgálata-

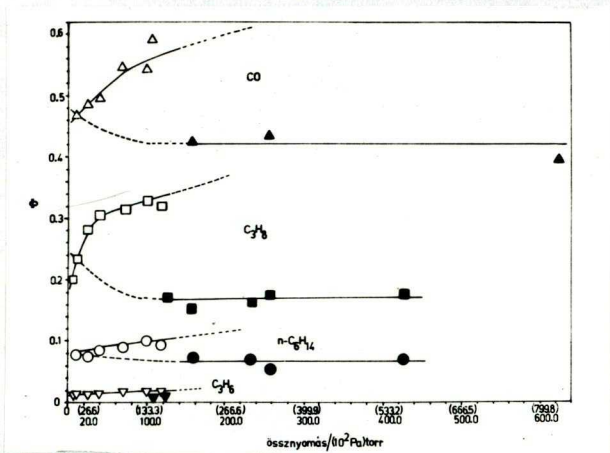
kor kapott kvantumhatásfok-nyomás görbéket. Ismételten megjegyezzük, hogy az üresen hagyott jelölések a tiszta aldehiddel, a besatírozottak pedig a perfluor-ciklobutánal végzett nyomásnöveléses kísérletekre vonatkoznak; az ábrák alatti számok megegyeznek az eredeti ábra-számozással



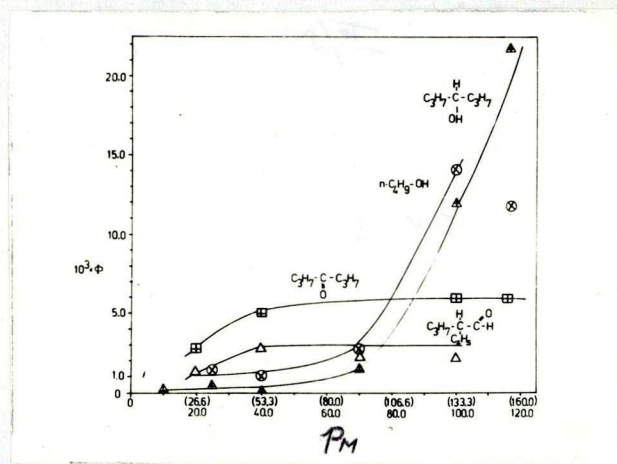
6.



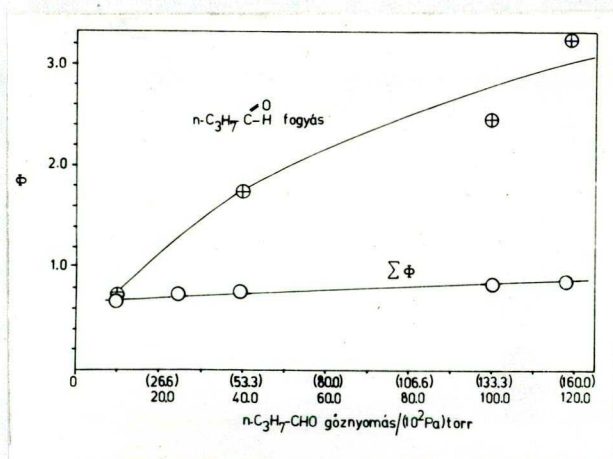
7.



8.



9.



10.

4.3.2. A primer fotokémiai reakciók nyomásfüggése

4.3.2.1. I-es és II-es típusú folyamatok

Az irodalomból ismert analóg reakciók, továbbá a hőmérsékletfüggés vizsgálatakor kapott saját mérési eredményeink alapján elmondhatjuk, hogy az etilén, acetaldehid és ciklobutanol primer folyamatokban keletkezik. Így az említett termékek kvantumhatásfokainak a nyomástól való függése (6. ábra) közvetlenül megadja a II.-es és II'-s primer lépés nyomásfüggését is. Másrészt viszont az a tény, hogy egy inert anyag illetve a n-butiraldehid gőznyomásának növelése azonos hatást gyakorol a kvantumhatásfokokra újabb érveként szolgál a felsorolt termékek primer folyamatban való képződésére.

Melyek azok a tapasztalatok, amelyek arra utalnak, hogy a I-es folyamat kvantumhatásfoka is függ a reakcióedényben uralkodó nyomástól?

1.) A szénmonoxid- és propánképződés kvantumhatásfoka monoton nő a n-butiraldehid gőznyomásának növelésekor (8. ábra, üres jelölések). A görbék menetében azonban törés van, kb. $(5,32 \cdot 10^2 \text{ Pa})$ 40 torr-tól kezdődően kisebb a meredekségük. Ezeket a jelenségeket a következőképpen értelmezhetjük:

A propán és szénmonoxid a I-es lépésben képződő propil és formil gyökökből számottevő mértékben olyan reakciókban is keletkezik, amelyekben a n-butiraldehid reaktánsként sze-

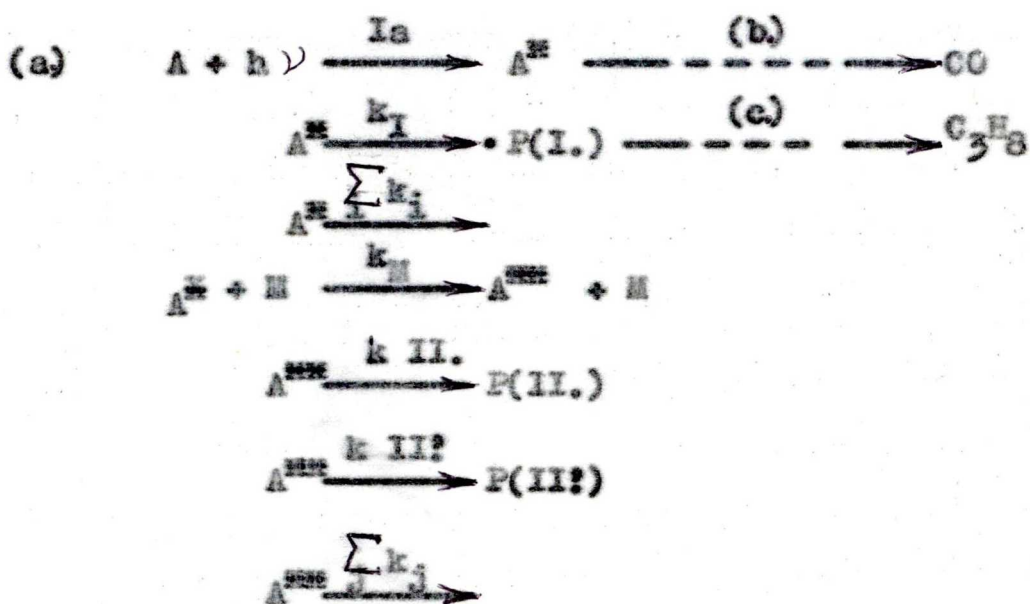


repel (ilyen lehet elsősorban a (7.) - és az ezt követő (8.), továbbá a (9.) reakció) - innen származik a növekedés, a törést pedig valószínűleg az okozza, hogy kb. $(5,32 \cdot 10^3 \text{ Pa})$ 40 torr-ig a I-es primer lépés sebességét csökkenti a nyomás növelése.

2.) A perfluor-ciklobután jelenlétében végzett kísérletekben az adalékanyag nyomásának növelésekor a szénmonoxid és propánképződés kvantumhatásfoka egy határérték eléréséig csökken (8. ábra, besatírozott jelölések), amelyet csak a primer folyamat ugyanilyen irányu nyomásfüggésével tudunk magyarázni.

Összefoglalva: a rendszerben uralkodó nyomás befolyásolja a I-es folyamat, a propil- és formil gyökök képződésének sebességét, és pedig olyan módon, ahogyan az a C_4F_8 adalékolt kísérletekben a CO és C_3H_8 képződés nyomásfüggésében tükröződik. (A n-hexán és feltehetően a propilén is hasonló módon viselkedik, azonban a függés lényegesen kisebb mértékű, a mérési bizonytalanságok pedig nagyobbak, ezért ebben a fejezetben nem foglalkozunk ezekkel a termékekkel.)

Szemügyre véve a I. és II-es folyamat nyomásfüggését (6. ábra illetve 8. ábra besatírozott jelölések), azt látjuk, hogy az össznyomás növelése éppen ellenkező hatást vált ki a két folyamatnál: II-nél egy határérték eléréséig növeli, I-nél pedig csökkenti a kvantumhatásfokokat. Az észlelt jelenséget megpróbálhatjuk reakciókompetícióval magyarázni az alábbi, egyszerűsített mechanizmus alapján:



Jelölések:

- A - alapállapotú n-butíraldehid molekula,
 $A^{\#}$ - gerjesztett n-butíraldehid molekula,
 I_a - a fényelnyelés sebessége,
 k_I - a I. primer folyamat sebességi együtthatója,
 $\cdot P(I.)$ - (a I. lépésben keletkező gyökök); $\cdot CHO$ illetve $\cdot C_3H_7$,

(b.)- CO képződéshez vezető szekunder reakciók,

(c.)- C_3H_8 képződéshez vezető szekunder reakciók

$\sum_i' k_i$ - $A^{\#}$ összes lehetséges fotokémiai és fotofizikai reakciója I.-től eltekintve;

$$\sum_i k_i = k_I + \sum_i' k_i$$

M - ütközési partner (főleg n- C_3H_7CHO és C_4F_8 , továbbá gyökök és termékek),

k_M - a részleges dezaktivációt okozó ütközési folyamat sebességi együtthatója (minden ütközést

azonos hatékonyságának véve),

A^{III} - alacsonyabb energiaállapotban lévő gerjesztett n-butiraldehid molekula,

k_{II} - a II. primer folyamat sebességi együtthatója,
 $P(\text{II.})$ - (a II. lépésben keletkező termékek), C_2H_4
 illetve CH_3CHO ,

k_{II^*} - a II^{*} primer folyamat sebességi együtthatója,
 $P(\text{II}^*)$ - (a II^{*} lépésben keletkező termék) $\square^{\text{OH}}$

$\sum_j' k_j$ - A^{III} összes lehetséges fotokémiai és fotofizikai reakciója II- és II^{*}-től eltekintve;

$$\sum_j k_j = k_{\text{II}} + k_{\text{II}^*} + \sum_j' k_j$$

A reakciótermékek kvantumhasznosítási tényezőinek nyomásfüggéséből kívánjuk meghatározni a primer folyamatok nyomásfüggését. Ez a II. és II^{*} primer lépésnél minden további nélkül megtehető, mivel az etilén, acetaldehid és ciklobutanol közvetlenül képződik ezekből a folyamatokból. Más azonban a helyzet a I. primer folyamatnál, mivel az összetett szekunder reakciók következtében

φ_1 és $\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (vagy Φ_{CO}) között csak áttételes, bonyolult kapcsolat van (lásd pl. a (49.) egyenletet a 4.5.2. fejezetben). A következő gondolatmenetben a függés konkrét formája nem lényeges, egyszerűen csak jelöljük őket:

$$\Phi_{\text{CO}} = f(\varphi_1(p_M)) \quad (1.); \quad \Phi_{\text{C}_3\text{H}_8} = g(\varphi_1(p_M)) \quad (2.)$$

Kísérleti tapasztalataink azt mutatják, hogy a szénmonoxid- és propánképződés kvantumhatásfokának hányadosa közelítő-

leg független a rendszerben uralkodó nyomástól.

10. táblázat

A $\phi_{CO} \cdot (\phi_{C_3H_8})^{-1}$ hányados értékei különböző nyomásokon a C_4F_8 adalékolt kísérletekben

$P_M \begin{matrix} \text{(Pa)} \\ \text{torr} \end{matrix}$	$(3,33 \cdot 10^3)$ 25	$(5,33 \cdot 10^3)$ 40	$(9,33 \cdot 10^3)$ 70	$(1,333 \cdot 10^4)$ 100	$(1,556 \cdot 10^4)$ 117
$\phi_{CO}(\phi_{C_3H_8})^{-1}$	2,40	2,33	2,45	2,43	2,47

Tehát mérési eredményeink szerint (figyelembe véve (1.)-et és (2.)-t is):

$$\frac{\phi_{CO}}{\phi_{C_3H_8}} = \frac{f(\varphi_{I(P_M)})}{g(\varphi_{I(P_M)})} = \text{konstans} \quad (3.).$$

(3.) kétféle módon is kialakulhat:

$$\frac{\phi_{CO}}{\phi_{C_3H_8}} = \frac{\alpha \cdot \tau(P_M) \cdot \varphi_{I(P_M)}}{\beta \tau(P_M) \cdot \varphi_{I(P_M)}} = \text{konstans} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (4.).$$

($\tau(P_M)$ - a nyomás valamilyen függvénye; p_M -össznyomás),

vagy

$$\frac{\Phi_{\text{CO}}}{\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \frac{\frac{\alpha \cdot \varphi_{\text{I}}(P_{\text{M}})}{\beta \cdot \varphi_{\text{I}}(P_{\text{M}})}}{\frac{\alpha \cdot \varphi_{\text{I}}(P_{\text{M}})}{\beta \cdot \varphi_{\text{I}}(P_{\text{M}})}} = \frac{\alpha}{\beta} = \text{konstans} \quad (4.).$$

Végsősoron csak a kísérleti eredményeink alapján tudunk dönteni a két alternatív lehetőség között. Tételezzük fel, hogy az utóbbi eset az érvényes, ekkor a levezetésre kerülő linearizált ábrázolásokban a mért kvantumhatásfokok ^{ok}nek egyenest kell adniuk.

Ha A^{II} -ra és A^{III} -ra alkalmazzuk a kvázistacionaritási feltevést, a felírt mechanizmusból a kvantumhatásfokok nyomásfüggésére a következő összefüggéseket állapíthatjuk meg: (levezetésüket lásd a FÜGGELÉK II. fejezetében).

1.) CO-ra és C₃H₈-ra

$$\frac{1}{\Phi_{\text{CO}}} = m_{\text{I}}^{\text{CO}} \cdot P_{\text{M}} + b_{\text{I}}^{\text{CO}} \quad (5.); \quad \frac{1}{\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8}} = m_{\text{I}}^{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot P_{\text{M}} + b_{\text{I}}^{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (6.).$$

ahol: P_{M} - össznyomás,

$$m_{\text{I}}^{\text{CO}} = \frac{k_{\text{M}}}{\varphi_{\text{a}} \cdot k_{\text{I}} \cdot R \cdot T \cdot \alpha},$$

$$m_{\text{I}}^{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{k_{\text{M}}}{\varphi_{\text{a}} \cdot k_{\text{I}} \cdot R \cdot T \cdot \beta},$$

$$b_I = \frac{\sum_i k_i}{\varphi_a \cdot k_I \cdot \alpha} ; \quad b_I = \frac{\sum_i k_i}{\varphi_a \cdot k_I \cdot \beta} ,$$

φ_a - az (a) folyamat kvantumhatásfoka,

R - egyetemes gázállandó,

T - abszolút hőmérséklet.

2.) C_2H_4 -re, CH_3CHO -ra és $\square^{OH}$ -ra (P(II) és P(II')) típusu termékekre):

$$\frac{1}{\varphi_{II}} = \frac{1}{\varphi_{P(II)}} = \frac{1}{\varphi_{C_2H_4}} = \frac{1}{\varphi_{CH_3CHO}} = m_{II} \cdot \frac{1}{p_M} + b_{II} \quad (7.),$$

$$\frac{1}{\varphi_{II'}} = \frac{1}{\varphi_{P(II')}} = \frac{1}{\varphi_{\square^{OH}}} = m_{II'} \cdot \frac{1}{p_M} + b_{II'} \quad (8.),$$

ahol:

$$m_{II} = \frac{(\sum_{i,j} k_i \cdot k_j) \cdot RT}{k_{II} \cdot k_M \cdot \varphi_a} ; \quad m_{II'} = \frac{(\sum_{i,j} k_i \cdot k_j) \cdot RT}{k_{II'} \cdot k_M \cdot \varphi_a}$$

$$b_{II} = \frac{\sum_j k_j}{k_{II} \cdot \varphi_a} ; \quad b_{II'} = \frac{\sum_j k_j}{k_{II'} \cdot \varphi_a}$$

Megjegyezzük, hogy az (5.), (6.), (7.) és (8.) összefüggésekhez a meglehetősen önkényes kvázistacionaritási feltevés nélkül is eljuthatunk, ha a kvantumhasznosítási tényezőket bizonyos valószínűségi kifejezések szorzataként fogjuk fel:

$$\Phi_i = \{\varphi_{ES}\} \cdot \{\varphi_R\} \cdot \{Q_i\} \quad (9.), \text{ ahol:}$$

Φ_i - valamely fotokémiai vagy fotofizikai folyamat illetve termék-képződés kvantumhatásfoka,

φ_{ES} - annak a valószínűsége, hogy a fényabszorpció olyan gerjesztett állapotot eredményez, amely "i" végbe-meneteléséhez szükséges,

φ_R - annak a valószínűsége, hogy a gerjesztett molekula "i" szempontjából kedvező reakció(k)ba lép,

Q_i - a köztitermék (amennyiben ilyen van) "i"-irányába vezető reakciójának valószínűsége.

((9.) felírásakor megtartottuk azokat a jelöléseket, amelyet P. J. WAGNER 1974-ben Reims-ben egy fotokémiai nyári egyetemen tartott előadásában [35.] alkalmazott.)

A 96. oldalon közölt egyszerűsített reakciómechanizmusra közvetlenül felírhatjuk a (9.) valószínűségi megfontolások alapján definiált kvantumhasznosítási tényezőket ($[A^H]$ stb. mól dm⁻³-ben megadott koncentrációkat jelöl):

$$\bar{\Phi}_{CO} = \left\{ \varphi_a \right\} \cdot \left\{ \frac{k_I [A^{2*}]}{\sum_i k_i [A^{2*}] + k_M [A^{2*}] [M] + k_{I*} [A^{2*}]} \right\} \cdot \left\{ \mathcal{L} \right\} \quad (10)$$

és hasonló kifejezés adódik $\bar{\Phi}_{C_3H_8}$ -ra is ($\{\mathcal{L}\}$ helyett $\{\mathcal{B}\}$ -t írva),

$$\bar{\Phi}_{P(II.)} = \left\{ \varphi_a \right\} \cdot \left\{ \frac{k_M [A^{2*}] [M]}{k_M [A^{2*}] [M] + \sum_i k_i [A^{2*}] + k_{I*} [A^{2*}]} \right\} \cdot \left\{ \frac{k_{II*} [H^{*x}]}{k_{II} [A^{2*}] + k_{II*} [A^{2*}] + \sum_j k_j [A^{2*}]} \right\} \cdot \left\{ \mathcal{I} \right\} \quad (11),$$

ugyanilyen összefüggés adható $\bar{\Phi}_{P(II*)}$ -re is (k_{II} helyett k_{II*} -t írva).

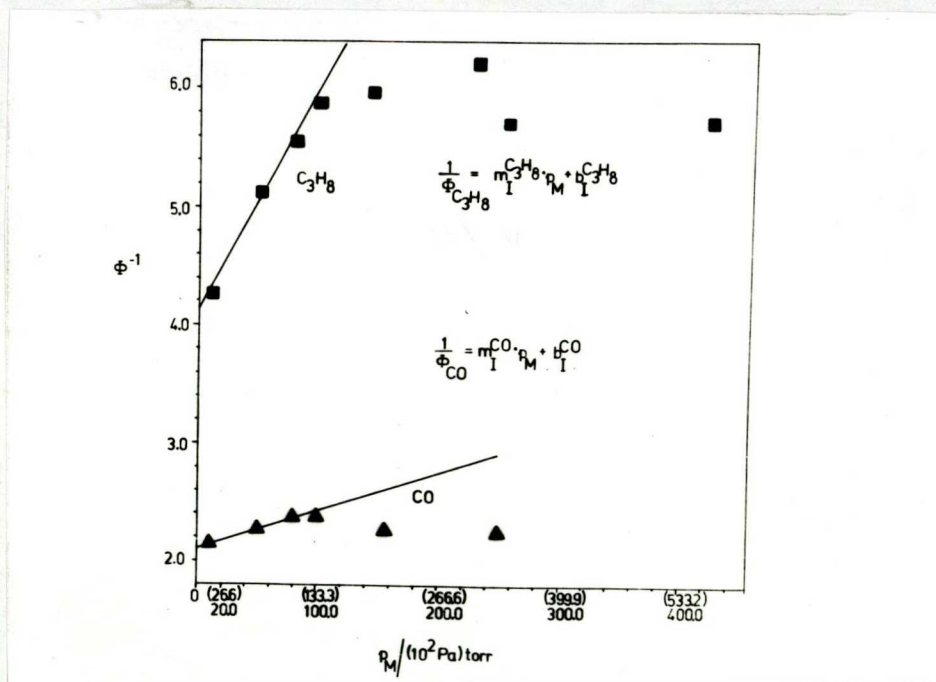
Egyszerű algebrai átalakítások után a (10)-es illetve (11)-es egyenlet (5.)-al illetve (6.)-al megegyező alakra hozható és a kétféle módon levezetett állandók jelentése is teljesen azonos.

Nézzük meg, hogy az elméletileg levezetett összefüggések hogyan egyeztethetők össze a kísérleti tapasztalatokkal.

Az (5)-ös és (6)-os egyenlet szerint, ha a szénmonoxid illetve propánképződés kvantumhatásfokának reciprokát

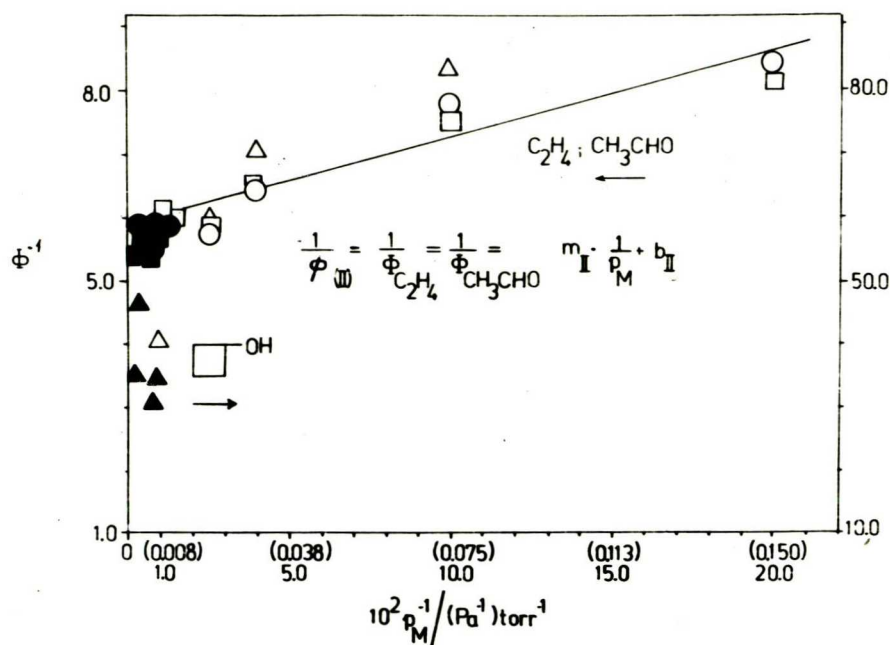
(a perfluor-ciklobutános kísérletekben) az ósasznyomás függvényében ábrázoljuk, egyenest kell kapnunk. Az etilénél, acetaldehidnél és ciklobutanolnál pedig a $\phi^{-1} - p_M^{-1}$ ábrázolásnak kellene egyenest adnia.

Kísérleti eredményeinket ilyen ábrázolásban a 17. és 18. ábrán mutatjuk be, a grafikonokról meghatározható paramétereket a 11. táblázatban foglaltuk össze.



17. ábra

A I-es folyamatban keletkező termékek kvantumhatásfokaiknak nyomásfüggése linearizált ábrázolásban



10. ábra

A II-es típusú folyamatokban keletkező termékek kvantumhatásfokainak nyomásfüggése linearizált ábrázolásban. (A nyílak a megfelelő ordinátára utalnak.)

11. táblázat

A linearizált ábrázolásokból meghatározható konstansok

$m_I \frac{C_3H_8 / (mól^{-1} E Pa^{-1})}{mól^{-1} E torr^{-1}}$	$m_I \frac{CO / (mól^{-1} E Pa^{-1})}{mól^{-1} E torr^{-1}}$	$m_{II} \frac{mól^{-1} Pa E}{mól^{-1} torr E}$	$m_{II} \frac{mól^{-1} Pa E}{mól^{-1} torr E}$
$(2,44 \cdot 10^{-5})$ $3,25 \cdot 10^{-2}$	$(1,41 \cdot 10^{-4})$ $1,91 \cdot 10^{-2}$	$(1,80 \cdot 10^3)$ 13,5	$27 m_{II}$
$b_I \frac{C_3H_8 / (mól^{-1} mólEton)}{mól^{-1} E}$	$b_I \frac{CO / (mól^{-1} mólEton)}{mól^{-1} E}$	$b_{II} \frac{(mól^{-1} mólEton)}{mól^{-1} E}$	$b_{II} \frac{(mól^{-1} mólEton)}{mól^{-1} E}$
4,12	2,30	5,9	$10 b_{II}$

A linearizált ábrázolásból és a táblázat adataiból a következőket állapíthatjuk meg:

1.) Abban a tartományban, ahol a kvantumhatásfokok függenek a nyomástól, a linearizált ábrázolások egyenest adnak (propánra és szénmonoxidra kisebb nyomásoknál, a reciprok ábrázolásnak megfelelően etilénre és acetaldehidre a nagyobb abszcissza értékeknél - 17. és 18. ábra). Ahol a kvantumbaszorozási tényezők függetlenek a nyomástól (6.-8. ábrák vízszintes szakaszai), a linearizált ábrázolásból kapott pontok már egyre jobban eltérnek az egyenestől. Ennek pontos oka nem ismeretes, feltehetően a 96. oldalon vázolt mechanizmus túlságosan leegyszerűsített voltából származik.

A nagyobb kísérleti bizonytalanságok miatt a ciklobutanol egyenesének meredekségét és tengelymetszetét csak becsülni tudtuk.

2.) A levezetett összefüggések szerint:

$$\frac{\frac{C_3H_8}{m_I}}{\frac{CO}{m_I}} = \frac{\frac{C_3H_8}{b_I}}{\frac{CO}{b_I}} = \frac{\alpha}{\beta} ;$$

a 11. táblázat adataiból:

$$\frac{\frac{C_3H_8}{m_I}}{\frac{CO}{m_I}} = 1,71 \quad \text{és} \quad \frac{\frac{C_3H_8}{b_I}}{\frac{CO}{b_I}} = 1,79$$



vagyis az elméleti megfontolásokkal összhangban, a kísérleti hibehatárokon belül megegyezik egymással.

Továbbmenve:

$$\alpha \cdot \varphi_I(p_M) = \bar{\Phi}_{CO}(p_M)$$

$$\beta \cdot \varphi_I(p_M) = \bar{\Phi}_{C_3H_8}(p_M)$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = 1,75 \quad (1,71 \text{ és } 1,79 \text{ átlaga),}$$

három egyenlet α, β és $\varphi_I(p_M)$ meghatározására.

Sajnos azonban az egyenletek nem függetlenek egymástól, így $\varphi_I(p_M)$ -et csak paraméteres alakban, a közelebbről nem ismert α (vagy β) konstanssal tudjuk megadni:

$$\varphi_I(p_M) = \frac{\bar{\Phi}_{CO}(p_M)}{\alpha} = \frac{1}{\alpha \cdot n_I^{CO} \cdot p_M + \alpha \cdot b_I^{CO}} \quad (12.)$$

(vagy

$$\varphi_I(p_M) = \frac{\bar{\Phi}_{C_3H_8}(p_M)}{\beta} = \frac{1}{\beta \cdot n_I^{C_3H_8} \cdot p_M + \beta \cdot b_I^{C_3H_8}} \quad (12'))$$

3.) Az etilén (és acetaldehid)-képződés kvantumhatásfokának nyomásfüggése közvetlenül megadja a II. primer folyamat nyomásfüggését. A II. táblázat adatai alapján:

$$\left(\frac{1}{\varphi_{II}} = 1,8 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{P_H} + 5,9, \text{ ha } P_H\text{-et Pa egységekben} \right. \\ \left. \text{adjuk meg,} \right)$$

$$\frac{1}{\varphi_{II}} = 13,5 \cdot \frac{1}{P_H} + 5,9, \text{ ha } P_H\text{-et Hgmm-ben} \\ \text{adjuk meg.}$$

Az egyszerűsített reakciómechanizmusban szereplő gerjesztett állapotokról és a kompetíció mechanizmusáról - figyelembevée a kutatócsoportunkban végzett energiatranszfer vizsgálatok [18.] eredményeit is - végeredményként a következőket mondhatjuk el:

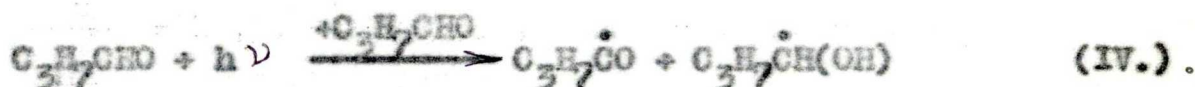
A I-es primer folyamat jelentős mértékben a triplett gerjesztési n-butíraldehid molekula magasabb (A^{III}), míg a II-es és II'-s reakció az alacsonyabb rezgési szintjeiről (A^{II}) indul ki és a nyomás növelése a rezgési relaxáció sebességének megnövelésével gyakorol hatást a primer folyamatokra, kedvezményezettebbé téve az alacsonyabb energiaszintekről kiinduló reakciókat. A kvantumhatásfok-nyomás görbéken a nagyobb nyomásokon kialakult konstans szakaszt a rezgési relaxáció teljessé válásával magyarázhatjuk.

4.3.2.2. Egyéb primer folyamatok nyomásfüggése

Azoknak a termékeknek, amelyek a I?, III. és IV. reakciókból kiindulva keletkeznek, olyan kicsiny a kvantumhatásfokuk, hogy a nyomásváltoztatás hatásai a mérési pon-

tatlanságok miatt nem észlelhetők.

A 9. ábrán a n-butanol és a 4-heptanol-képződés kvantumhatásfokának gyors növekedését és a két görbe párhuzamos lefutását jól értelmezhetjük a IV-es primer folyamat alapján:



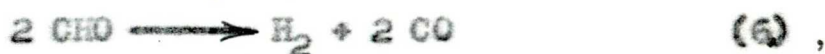
A két vegyület prekursorjának, a hidroxí-butil gyöknek a képződési sebessége négyzetesen függ a n-butiraldehid koncentrációjától, vagyis az aldehid gőznyomásának növelése a koncentrációnövekedés következtében növeli erőteljesen a kvantumhatásfokokat. A görbe kezdeti szakaszának kisebb meredekségét feltehetően az előző fejezetben leírtakhoz hasonlóan "fizikai" okokkal magyarázhatjuk: a IV-es folyamatban szerepet játszó gerjesztett állapotokat a nyomás növelése bizonyos fókig kiolthatja és ez a rezgési relaxációt elősegítő hatás csökkenti a koncentráció-változásból származó növekedést. Feltevésünket közvetlenül nem tudtuk igazolni, mivel a n-butanol és 4-heptanol koncentrációja a C_4F_8 - adalékolt kísérletekben a mérési határok alatt volt.

4.3.3. A szekunder folyamatok nyomásfüggése

4.3.3.1. A formaldehid- és hidrogénképződés nyomásfüggésének értelmezése

4.3.3.1.1. Értelmezés a I. primer folyamat nyomásfüggése alapján; a formil és propil gyökből keletkező termékek nyomásfüggésének összehasonlítása

A formaldehid- és hidrogénképződés kvantumhasznosítási tényezője egyaránt csökken a perfluor-ciklobután és a n-butiraldehid gőznyomásának növelésekor (6. ábra). Szobahőmérsékleten a legjelentősebb formaldehid- és hidrogénképzési reakció az (5)-ös és (6)-os:



vagyis a két termék képződési sebessége négyzetesen függ a formil gyökök koncentrációjától. Ezzel szemben a szén-monoxid és propán elsősorban olyan folyamatokból ((1), (3), (7), (9)) keletkezik, amelyek sebessége a propil gyök koncentrációjának első vagy második hatványával, de a formil gyökének csak első hatványával arányos. Ha tehát feltételezzük, hogy a I. primer folyamat nyomásfüggése erőtelje-

sebben érvényesül a formil gyök aktuális koncentrációjában, mint a propil gyökében, értelmezni tudjuk $\bar{\Phi}_{H_2}$ és $\bar{\Phi}_{CH_2O}$ $\bar{\Phi}_{CO}$ - (és $\bar{\Phi}_{C_3H_8}$ -) nál nagyobb mértékű nyomásfüggését (7. ábra illetve 8. ábra besatírozott jelölések). A 4.3.2. fejezetben a I. primer folyamat nyomásfüggésére az alábbi összefüggéseket állapítottuk meg:

$$\varphi_I(p_M) = \frac{\bar{\Phi}_O(p_M)}{\alpha} = \frac{1}{\alpha \cdot m_I^{CO} \cdot p_M + \alpha \cdot b_I^{CO}}$$

$$(\text{ ill. } \varphi_I(p_M) = \frac{\bar{\Phi}_{C_3H_8}(p_M)}{\beta} = \frac{1}{\beta \cdot m_I^{C_3H_8} \cdot p_M + \beta \cdot b_I^{CO}})$$

Igy a I. primer lépés sebessége:

$$Q = \varphi_I \cdot I_a = \frac{I_a}{m_I^{CO} \cdot \alpha \cdot p_M + b_I^{CO} \cdot \alpha} \quad (13.)$$

Alkalmazzuk a formil és propil gyökök koncentrációjának időbeli változására a kvázistacionaritási feltevést (egységnyi kinetikai láncösszuszógot feltételezve a (7)-(8) reakcióban és csak a legjelentősebb folyamatokat véve figyelembe):

$$\frac{d[\cdot CHO]}{dt} = Q - k_3 [\cdot C_3H_7] [\cdot CHO] - k_9 [n-C_3H_7CHO] [\cdot CHO] -$$

$$- k_4 [\cdot C_3H_7] [\cdot CHO] = 0 \quad (14.)$$

$$\frac{d[\cdot\text{C}_3\text{H}_7]}{dt} = q - k_1[\cdot\text{C}_3\text{H}_7]^2 - k_2[\cdot\text{C}_3\text{H}_7]^2 - k_3[\cdot\text{C}_3\text{H}_7][\cdot\text{CHO}] - k_4[\cdot\text{C}_3\text{H}_7][\cdot\text{CHO}] = 0 \quad (15.)$$

A (14.)-(15.) egyenletrendszerből továbbá (13.) alapján könnyűszerrel megállapíthatjuk a $[\cdot\text{CHO}] = f(q(p_{\text{H}}))$ függvénykapcsolatot, azonban ezt a viszonylag bonyolultabb kifejezést nem írjuk fel, mivel számunkra itt csak a formil és propil gyökök egymáshoz viszonyított nyomásfüggése az érdekes.

(14.)-ből kivonva (15.)-öt, kapjuk:

$$[\cdot\text{C}_3\text{H}_7] = \sqrt{\frac{k_3 \cdot [\text{n-C}_3\text{H}_7\text{CHO}]}{(k_1 + k_2)}} \cdot \sqrt{[\cdot\text{CHO}]} \quad (16.)$$

azaz a propil és formil gyökök között négyzetgyökös kapcsolat van; a propil gyök koncentrációja lassabban változik a nyomás növelésekor, mint a formil gyöké. A C_4F_8 adalékolt kísérletekben, amikor is $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{CHO}]$ állandó, (16.) ilyen alakban is írható:

$$[\cdot\text{C}_3\text{H}_7] = \text{konst.} \cdot \sqrt{[\cdot\text{CHO}]} = K_0 \cdot \sqrt{[\cdot\text{CHO}]} = K \sqrt{f(q(p_{\text{H}}))} \quad (17.)$$

A kvantumhatásfokok a reakciómechanizmus és (17.) felhasználásával a következőképpen adhatók meg (R_1 -k képződési sebességeket jelentenek):

$$\begin{aligned}\underline{\Phi_{C_6H_{14}}} &= \frac{R_{C_6H_{14}}}{I_a} = \frac{1}{I_a} \cdot k_2 [\cdot C_3H_7]^2 = \\ &= \frac{1}{I_a} \cdot k_2 \cdot K^2 \cdot f(Q(P_H))\end{aligned}\quad (18.)$$

$$\begin{aligned}\underline{\Phi_{C_3H_6}} &= \frac{R_{C_3H_6}}{I_a} = \frac{1}{I_a} \cdot k_1 [\cdot C_3H_7]^2 = \\ &= \frac{1}{I_a} \cdot k_1 \cdot K^2 \cdot f(Q(P_H))\end{aligned}\quad (19.)$$

$$\begin{aligned}\underline{\Phi_{CO}} &= \frac{R_{CO}}{I_a} \approx \frac{1}{I_a} \cdot (k_3 [\cdot C_3H_7] [\cdot CHO] + k_7 [\cdot C_3H_7] [n-C_3H_7CHO] + \\ &+ k_9 [\cdot CHO] [n-C_3H_7CHO]) = \frac{1}{I_a} (k_3 \cdot K \cdot f^{3/2}(Q(P_H)) + \\ &+ k_7 \cdot K [n-C_3H_7CHO] \cdot f^{1/2}(Q(P_H)) + \\ &+ k_9 \cdot K [n-C_3H_7CHO] \cdot f^{1/2}(Q(P_H)))\end{aligned}\quad (20.)$$

($k_3 > k_7, k_9$)

$$\begin{aligned}\underline{\Phi_{C_3H_8}} &= \frac{R_{C_3H_8}}{I_a} \approx \frac{1}{I_a} (k_1 [\cdot C_3H_7]^2 + k_3 [\cdot C_3H_7] [\cdot CHO] + \\ &+ k_7 [\cdot C_3H_7] [n-C_3H_7CHO]) = \frac{1}{I_a} (k_3 \cdot K \cdot f^{3/2}(Q(P_H)) +\end{aligned}$$

$$+ k_1 k_7 \cdot f(Q(p_H)) + k_7 [n-C_3H_7CHO] \cdot k_7 f^{1/2}(Q(p_H)) \quad (21.),$$

$$(k_3 > k_1; k_7)$$

$$\begin{aligned} \phi_{CH_2O} &= \frac{R_{CHO}}{I_a} \sim \frac{1}{I_a} k_5 [\cdot CHO]^2 = \\ &= \frac{1}{I_a} k_5 \cdot f^2(Q(p_H)) \end{aligned} \quad (22.),$$

$$\phi_{H_2} = \frac{R_{H_2}}{I_a} \sim \frac{1}{I_a} \cdot k_6 [\cdot CHO]^2 = \frac{1}{I_a} k_6 \cdot f^2(Q(p_H)) \quad (23.).$$

Vagyis a kísérleti tapasztalatokkal összhangban legkisebb mértékű - $f(Q(p_H))$ első hatványával arányos - a nyomásfüggés a n-hexán és propilén esetében, a propán és szénmonoxid közbúlsó helyet foglal el, míg a formaldehid- és hidrogénképződés kvantumhatásfoka mutatja a legerőteljesebb - $f(Q(p_H))$ négyzetével arányos - nyomásfüggést (8. ábra besatírozott jelölései illetve 7. ábra).

Több tényező mutat azonban arra, hogy a nyomásnak a formaldehid- és hidrogénképződésre gyakorolt hatását nem magyarázhatjuk csupán a I. primer folyamat nyomásfüggésével. Ilyen okok például a következők:

1.) Az említett két termék képződésének ϕ -je egészen sajátos módon függ a reakcióhőmérséklettől (13. ábra) és ezt egyedül homogén reakciókkal nem tudjuk magyarázni.

2.) A 6. ábra alapján azt mondhatjuk, hogy a perfluor-ciklobután gyakorlatilag ugyanolyan hatékonyan befolyásolja a primer folyamatok kvantumhatásfokát, mint maga a *n*-butiraldehid. A 7. ábrán viszont azt látjuk, hogy a formaldehid- és hidrogénképződés kvantumhasznosítási tényezőjét a *n*-butiraldehid és a perfluor-ciklobután nyomásának növelése különböző mértékben csökkenti.

3.) Hasonló rendszerekben több szerző is [36], [37] felvette a formaldehidnek a reakcióedény falán való képződését és ekkor a nyomás növelése a formil gyökök diffúziós sebességének csökkentésén keresztül csökkenti a kvantumhatásfokokat.

4.) Látszólag a glioxál-képződés nyomásfüggése (7. ábra) is azt támasztja alá, hogy a $\dot{\Phi}_{\text{CH}_2\text{O}} = \dot{\Phi}_{\text{CH}_2\text{O}}(P_{\text{H}})$ ill. $\dot{\Phi}_{\text{H}_2} = \dot{\Phi}_{\text{H}_2}(P_{\text{H}})$ függésért nem elsősorban a I. primer lépés ugyanilyen irányu nyomásfüggése a felelős. A glioxál-képződés sebessége ugyanis szintén a formil gyök koncentráció négyzetével arányos, mégsem tapasztaljuk a $\dot{\Phi}_{(\text{CHO})_2}$ erőteljes növekedését a nyomás csökkentésekor. Valószínű azonban, hogy ennek egyszerűen kísérleti okai vannak: alacsony *n*-butiraldehid nyomásoknál az igen kis koncentrációban keletkező glioxált csak nagy bizonytalansággal tudtuk mérni.)

A következő fejezetben megismerjük a formaldehid és hidrogénképződés nyomásfüggését a I. primer folyamat nyomásfüggésével és fali reakciók felvételével együttesen magyarázni.

4.3.3.1.2. A fali reakciók jelentősége (π)

Ha valamely fotokémiai reakcióban keletkező gyökök reagálnak a reakcióedény falán is, ezeknek a heterogén reakcióknak a jelentőségét megbecsülhetjük az R. M. NOYES [38.] által megadott összefüggés alapján:

$$\underline{d} \stackrel{\text{def.}}{=} 0,9 \cdot \left(\frac{D^2}{Q \cdot k} \right)^{1/4}$$

D - a gyökök diffúziós koefficiense,

Q - a gyökök képződési sebessége,

k - a gyökök másodrendű homogén reakciójának sebességi együtthatója.

Amennyiben a $\underline{d}$ -vel definiált hosszúság dimenzióju mennyiség összemérhető a reakcióedény lineáris méreteivel, a fali reakciók jelentős szerepet játszhatnak a reakció-mechanizmusban. Esetünkben $\underline{d}$ -t 0,5-1,0 cm-nek becsülhetjük, azaz nem hanyagolhatjuk el a reakcióedény legnagyobb lineáris méretéhez (5-6 cm-hez) képest sem.

Alapfeltevésünk a hidrogén-és formaldehid-képződés nyomásfüggésének magyarázatára a következő:

(*) Az ebben a fejezetben előforduló matematikai jellegű összefüggéseket a FÜGGELÉK III. fejezetében vezettük le.

- 1.) A két termék jelentős mértékben a reakcióedény falán képződik ((5'), (6'), reakció).
- 2.) Az észlelt hatást a I. primer folyamat nyomásfüggése mellett az okozza, hogy a nyomás növelése (csökkentve a diffúzió-koefficiens nagyságát) csökkenti a formil gyökök falhoz vezető diffúziójának sebességét és ezáltal csökkenti a fali reakciók jelentőségét is.

Ezen feltevések alapján próbáljunk a nyomásfüggésre kvantitatív összefüggést megadni. Matematikai formában ez a

$$\Phi_{\text{CH}_2\text{O}} = \bar{\Phi}_{\text{CH}_2\text{O}} (p_M) \quad (24.)$$

((p_M) - össznyomás)

függvénykapcsolat meghatározását jelenti. (A hidrogénképződés nyomásfüggését teljesen hasonló módon határozhatnánk meg, ezért ezzel külön nem foglalkozunk.)

Első lépésként - állandó nyomás mellett - határozzuk meg a formil gyökök koncentrációjának helytől való függését.

A reakciómechanizmus és Fick II. törvénye alapján a reakcióedény tetszőleges helyén a formil gyökök koncentrációjának időbeli változása:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = Q - k_3 \cdot P \cdot c - k_4 \cdot P \cdot c - k_9 \cdot B \cdot c + D \Delta c \quad (25.)$$

ahol:

$c = [\cdot\text{CHO}]$ - a formil gyök koncentráció,

$P = [\cdot\text{C}_3\text{H}_7]$ - a propil gyök koncentráció,

$Q = \varphi_I \cdot I_a$ - a formil gyökök képződési sebessége,

$\Delta \equiv \nabla^2$ - a Laplace-operátor,

$B = [\text{n-C}_3\text{H}_7\text{CHO}]$ - n-butiraldehid koncentráció,

k_3, k_4, k_9 - sebességi együtthatók,

D - diffúzió-koefficiens.

A matematikai kezelhetőség érdekében gömb alakú reakció-edényt (sugara= R) és a fényabszorpció sebességének a helytől való függetlenségét tételezzük fel. Ekkor $c=c(r)$ - nem függ a polár-szögektől, és

$$\Delta c = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc}{dr} \quad (26.).$$

Jó közelítéssel (lásd FÜGGELÉK) feltételezhetjük, hogy a propil gyökök koncentrációja független a helykoordinátától, (25.)-re alkalmazva a kvázistacionaritási feltevést, (26.) figyelembevételével kapjuk:

$$\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc}{dr} - \frac{K_0}{D} \cdot c + \frac{Q}{D} = 0 \quad (27.).$$

ahol:

$$K_0 = \text{konstans} = \left\{ (k_3 + k_4) \cdot [\cdot\text{C}_3\text{H}_7] + k_9 [\text{n-C}_3\text{H}_7\text{CHO}] \right\}.$$

A (27.) másodrendű lineáris inhomogén differenciálegyenletnek a probléma fizikai természetével összhangban lévő általános megoldása:

$$c(r) = C^H \cdot \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{r} + \frac{Q}{D} \cdot a^2 \quad (28.),$$

ahol:

$$a = \sqrt{\frac{D}{k_0}} ; \quad C^H - \text{a határfeltételekből meghatározható állandó.}$$

A határfeltételt a következő megfontolások alapján adjuk meg:

- a reakcióedény egységnyi felületére időegység alatt $\mathcal{J}$ db (mól) formil gyök esik be,
- ennek bizonyos hányada elreagál és a reakcióedény falán - egységnyi felületen, egy-egy időpillanatban - ténylegesen $\mathcal{J}'$ db (mól) formil gyök van jelent - ennyi "verődik vissza";
- az elreagált $(\mathcal{J} - \mathcal{J}')$ db formil gyöknek csak egy részéből (ε) keletkezik formaldehid (ugyanis egyéb fali reakciók is vannak); ε -t ilyen formában is felírhatjuk:

$$\varepsilon = \omega \cdot \mathcal{J}' \quad (\omega - \text{a nyomástól független állandó}).$$

Tehát a határfeltétel:

$$c(R) = \mathcal{J}' \quad (29.),$$

amellyel (27.) partikuláris megoldása, vagyis a formil gyökök koncentrációjának a helykoordinátától való függése:

$$c(r) = (R \cdot \delta - \frac{Q}{D} \cdot R \cdot a^2) \cdot e^{-\frac{R}{a}} \cdot \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{r} + \frac{Q}{D} \cdot a^2 \quad (30.)$$

(30.) alapján a határfeltétel megadásakor bevezetett jelöléssel a t_r reakcióidő alatt keletkezett formaldehid koncentrációját a következőképpen adhatjuk meg:

$$c_{CH_2O}(r, t_r) = \left[k_5 \cdot c^2(r) + \left(\frac{\omega \cdot \delta}{2} \right) \right] \cdot t_r \quad (31.)$$

(k_5 - a legjelentősebb homogén CH_2O képzési reakció sebességi együtthatója).

(31.) ismeretében a formaldehid-képződés kvantumhatásfokát a következő képlettel adhatjuk meg:

$$\Phi_{CH_2O} = \frac{1}{t_r \cdot I_a} \cdot \int_0^V c_{CH_2O}(r, t_r) \, dV \quad (32.)$$

(31.)-et beírva (32.)-be, a térfogati integrált átalakítva hármas integrállá, majd az integrálást elvégezve, kapjuk:

$$\Phi_{CH_2O} = \frac{4\pi}{I_a} \left\{ k_5 \left[\frac{R^2 a}{2} \left(\delta - \frac{Q}{D} \cdot a^2 \right)^2 \left(1 - e^{-\frac{2R}{a}} \right) + \frac{2Qa^3 R}{D} \left(\delta - \frac{Qa^2}{D} (R-a) + a \cdot e^{-\frac{R}{a}} \right) + \frac{Q^2}{D^2} a^4 \frac{R^3}{3} \right] + \frac{R^2 \omega \delta}{2} \right\} \quad (33.)$$

$$\left(a = \sqrt{\frac{D}{K_0}} \right)$$

Most térhetünk rá (33.) nyomásfüggésének vizsgálatára. (Eddig a nyomás állandó volt!) Egyenlőre szorítkozunk a C_4F_8 adalékolt kísérletekben észlelt nyomásfüggés magyarázatára. (Ekkor $[n-C_3H_7CHO]$ állandó.)

A (33.) kifejezésben Q (13.) szerint, D pedig a statisztikus mechanika értelmében a

$$D = \frac{K_D}{P_H}$$

összefüggésnek megfelelően függ a rendszerben uralkodó nyomástól (K_D molekuláris és egyéb paramétereket tartalmazó állandó). (33.) jelentősen egyszerűsödik, ha a nyomásfüggés szempontjából csak a legjelentősebb tagokat vesszük figyelembe. Amennyiben a diffundáló részecskék sugarát egyenesen 0,3 nm-nek, a reakcióedény sugarát (viszonyainknak közel megfelelően) 3 cm-nek vesszük és beírjuk a sebességi együtthatók értékeit, beláthatjuk, hogy (33.) közelítőleg a következő összefüggésbe megy át:

$$\Phi_{CH_2O} = \frac{4\pi}{J_a} \left[\underbrace{(F_1 \cdot D + F_2 \cdot D^{\frac{1}{2}} + F_3)}_A Q^2 + \underbrace{(F_4 \cdot D + F_5 \cdot D^{\frac{1}{2}})}_B Q + \underbrace{F_6 \cdot D^{\frac{1}{2}} + F_7}_C \right] \quad (35)$$

$F_i (i=1,2,3,\dots,7)$ -állandók (sebességi együtthatók, R és $[n-C_3H_7CHO]$ algebrai kifejezései).

(13.) és (34.) felhasználásával (35.)-ből a formaldehidképződés nyomásfüggésére a következő összefüggést kapjuk:

$$\Phi_{CH_2O} = \frac{4\pi}{J_a} \cdot \left\{ \left[F_1 \frac{K_D}{P_H} + F_2 \frac{K_D^{\frac{1}{2}}}{P_H^{\frac{1}{2}}} + F_3 \right] \frac{J_a^2}{\left(\frac{m_{CO}}{I} \cdot \frac{1}{P_H} + \frac{m_{CO}}{I} \cdot \frac{1}{P_H} \right)^2} + \left[F_4 \frac{K_D}{P_H} + F_5 \frac{K_D^{\frac{1}{2}}}{P_H^{\frac{1}{2}}} \right] \cdot \frac{J_a}{\left(\frac{m_{CO}}{I} \cdot \frac{1}{P_H} + \frac{m_{CO}}{I} \cdot \frac{1}{P_H} \right)} + F_6 \frac{K_D^{\frac{1}{2}}}{P_H^{\frac{1}{2}}} + F_7 \right\} \quad (36)$$

A (36.) összefüggés megadja a formaldehidképződés kvantumhatásfokának a nyomástól való függését. Kísérleti eredményeinkkel összhangban $\Phi_{\text{CH}_2\text{O}}$ P_M növelésekor egy határérték eléréséig csökken. (36.)-ból választ kaphatunk arra is, hogy a *n*-butiraldehid miért csökkenti erőteljesebben a kvantumhatásfokokat, mint az inert perfluor-ciklobután adalékanyag; ha ugyanis a nyomásnövelést az aldehiddel végezzük - mivel $F_1, \dots, F_6$ fordítottan arányos a *n*-butiraldehid koncentrációval - (36.)-ban egy újabb csökkentő hatás is érvényesülhet.

A kísérleti eredményekkel való összevethetőség érdekében próbáljuk meg (36.)-ot egyszerűbb alakra hozni. Az előforduló állandókat megbecsülve beláthatjuk, hogy (35.)-ben B és C mellett A elhanyagolható. B és C nagyságviszonyait a konstansokban szereplő "fali koncentráció" (δ) miatt nem tudjuk közvetlenül megbecsülni. Tételezzük fel, hogy C mellett B elhanyagolható. Ez más szempontból annak feltételezését jelenti, hogy az észlelt nyomásfüggésért nem elsősorban a I. primer lépés (Q), hanem a diffúzió-koefficiens (D) nyomásfüggése a felelős. Hogy ez az elképzelés helytálló-e, azt az elméleti uton levezetett összefüggésnek a mérési eredményekkel való összevetése alapján dönthetjük el. Az elhanyagolás után, az állandókat összevonva, (36.)-ból kapjuk:

$$\Phi_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{K_1}{\sqrt{P_M}} + K_2 \quad (37.),$$

ahol:

$$K_1 = \frac{4\pi}{I_a} P_6 \cdot K_D^{1/2} = \frac{k_5 \cdot R^2 \sigma^2 K_D^{1/2} \cdot 2\pi}{\left\{ (k_3 + k_4) [\cdot C_3 H_7] + k_9 [n-C_3 H_7 CHO] \right\}^{1/2} I_a} \quad (37.)''$$

$$K_2 = \frac{P_7 \cdot 4\pi}{I_a} = \frac{R^2 \omega \cdot \sigma \cdot 2\pi}{I_a} \quad (37.)'''$$

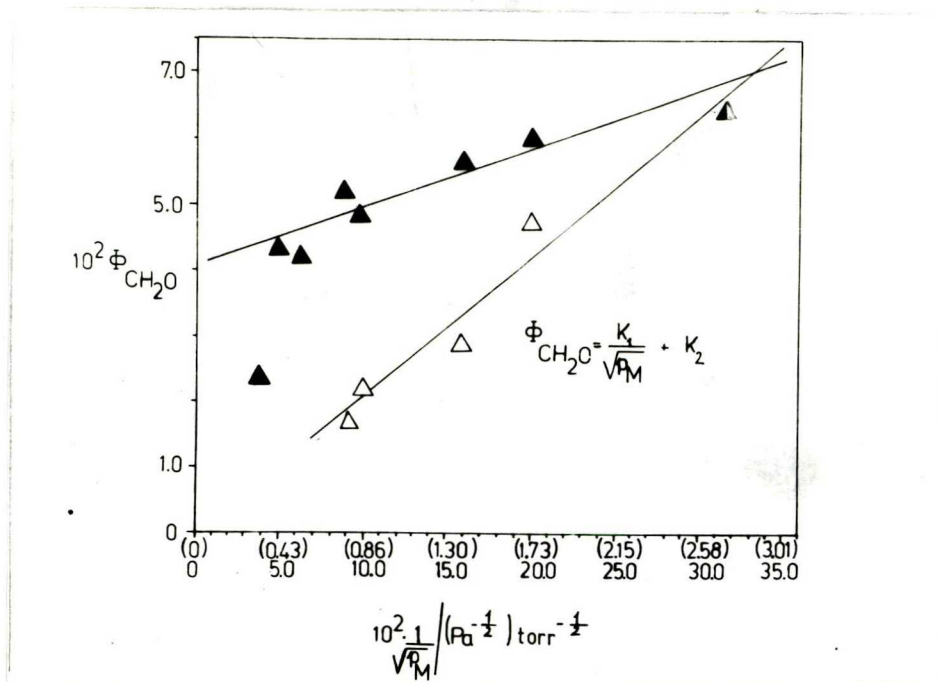
Teljesen hasonló megfontolások alapján (k_5 helyett k_6 -ot és ω helyett egy másik konstans (η -t) írva):

$$\Phi_{H_2} = \frac{K_3}{\sqrt{P_M}} + K_4 \quad (38.)''$$

$$K_3 = \frac{k_6 \cdot R^2 \sigma^2 K_D^{1/2} \cdot 2\pi}{\left\{ (k_3 + k_4) [\cdot C_3 H_7] + k_9 [n-C_3 H_7 CHO] \right\}^{1/2} I_a} \quad (38.)''$$

$$K_4 = \frac{R^2 \eta \cdot \sigma \cdot 2\pi}{I_a} \quad (38.)'''$$

Kísérleti eredményeinket a (37.), (38.) egyenleteknek megfelelő ábrázolásban a 19. és 20. ábrán mutatjuk be, az egyenesek paramétereit a 12. táblázatban foglaltuk össze.

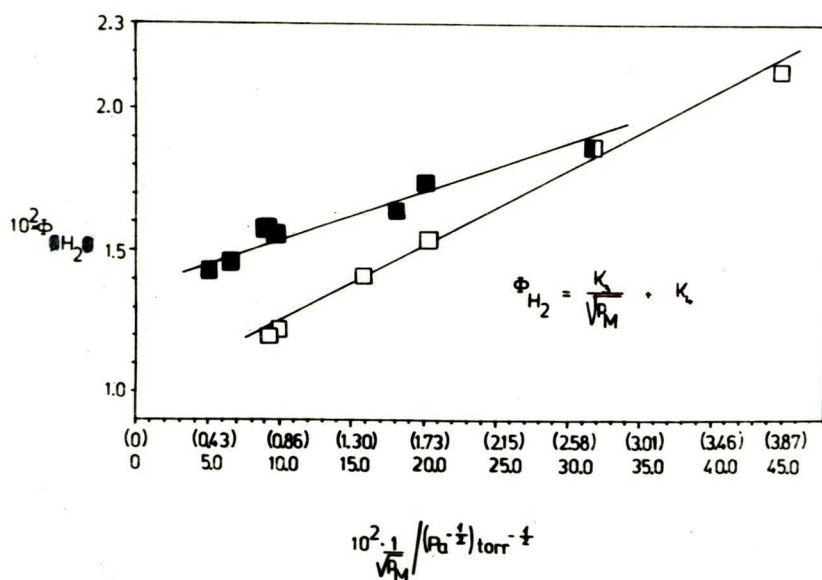


19. ábra

A formaldehidképződés kvantumhatásfokának
nyomásfüggése

Jelölések:

- ▲ - C_4F_8 -al végezve a nyomásnövelést;
n-butíraldehid nyomás: $p_0 = (1,33 \cdot 10^2 \text{ Pa})$ 10 torr,
- △ - a kezdeti $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ gőznyomást változtatva;
 $p_{\text{C}_4\text{F}_8} = 0(\text{Pa})$ torr,
- ▲ - mindkét kísérletsorozatra vonatkozó pont;
 $p_{\text{C}_4\text{F}_8} = 0(\text{Pa})$ torr, $p_0 = (1,33 \cdot 10^2 \text{ Pa})$ 10 torr.



20. ábra

A hidrogénképződés kvantumhatásfokának nyomásfüggése

Jelölések:

- $\square$ - $P_{C_4F_8}$ -t változtatva; $P_0 = (1,33 \cdot 10^2 \text{ Pa}) 10 \text{ torr}$,
- $\square$ - P_0 -t változtatva; $P_{C_4F_8} = 0 (\text{Pa}) \text{ torr}$,
- $\blacksquare$ - $P_0 = (1,33 \cdot 10^2 \text{ Pa}) 10 \text{ torr}$; $P_{C_4F_8} = 0 (\text{Pa}) \text{ torr}$.

12. táblázat

A 19. és 20. ábra egyeneseinek paraméterei

$K_1^{\triangle}$	$K_2^{\triangle}$	$K_1^{\blacktriangle}$	$K_2^{\blacktriangle}$	$K_3^{\square}$	$K_4^{\square}$	$K_3^{\blacksquare}$	$K_4^{\blacksquare}$
0,215	$5 \cdot 10^{-4}$	0,09	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

(A felső indexben lévő jelölések a megfelelő kísérletsorozatra ill. egyenésekre utalnak.)

Az ábrázolásokból és a táblázat adataiból a következőket állapíthatjuk meg:

1.) Az elméleti megfontolásokkal összhangban kísérleti eredményeink a (37.)-(38.)-nak megfelelő linearizált ábrázolásban egyenest adnak; a ϕ_{H_2} és ϕ_{CH_2O} esetében észlelt nyomásfüggésért elsősorban a reakcióedény falán végbemenő reakciók, ill. az ezeket befolyásoló diffúziós folyamatok a felelősek.

2.) Az egyenesek paramétereit összehasonlítva, az alábbiakat állapíthatjuk meg:

a.) $K_1^{\Delta} > K_3^{\square}$ - ui. $k_5 > k_6$ (vö. (37.)' és (38.)' kifejezést)

b.) $K_2^{\Delta} > K_4^{\square}$ - ui. $\omega > \eta$: a reakcióedény falába ütköző formil gyököknek nagyobb hányada alakul át formaldehiddé, mint hidrogénné.

3.) Eddig csak a C_4F_8 - adalékolt kísérletek eredményeit vizsgáltuk. A tiszta aldehiddel végzett nyomásnövelés nagyobb hatékonyságát - az egyenesek nagyobb meredekségét (19.-20. ábra üres jelölései) - jól értelmezhetjük, ha megfontoljuk, hogy ezekben a kísérletekben nemcsak a nyomás, hanem a K_1 , K_2 , K_3 , K_4 nevezőjében szereplő fényabszorpció-sebesség, propil gyök koncentráció és n-butíraldehid koncentráció is növekszik. (Ekkor természetesen az ábrázolásokból megkapható állandók a (37.); (37.)'; (38.); (38.)'' alatti kifejezéseknek az aldehid-koncentrációtól független

részt adják, ezeket jelöltük K_1^Δ , K_2^Δ , ill. $K_3^\square$, $K_4^\square$ -el.)

4.) K_1^Δ (vagy $K_3^\square$), K_2^Δ és $K_4^\square$ (37.)^o-, (38.)^o-, (37.)^{oo}-, (38.)^{oo}-

alapján három egyenletet szolgáltat az eddig csak jelölt σ , η és ω értékének meghatározására. Az egyenletekben előforduló állandók (megadási módjukat illetve kiszámításukat lásd a FÜGGELÉK-ben) és a grafikonokból meghatározható paraméterek számértékeit beírva, kapjuk:

$$\begin{aligned} (37.)^o \text{ és } K_1^\Delta\text{-ből: } \sigma^2 &= 1,72 \cdot 10^{-21} \\ (38.)^o \text{ és } K_3^\square\text{-ből: } \sigma^2 &= 2,87 \cdot 10^{-21} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} (37.)^o \text{ és } K_1^\Delta\text{-ből: } \sigma^2 &= 1,72 \cdot 10^{-21} \\ (38.)^o \text{ és } K_3^\square\text{-ből: } \sigma^2 &= 2,87 \cdot 10^{-21} \end{aligned}} \right\} \rightarrow \sigma = 4,75 \cdot 10^{-11} \text{ mól dm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (39.),$$

$$\begin{aligned} (37.)^{oo} \text{ és } K_2^\Delta\text{-ből: } \omega \cdot \sigma &= 1,45 \cdot 10^{-10} \rightarrow \omega = 3,05; (39.)\text{-ből} \\ (38.)^{oo} \text{ és } K_4^\square\text{-ből: } \eta \cdot \sigma &= 5,075 \cdot 10^{-11} \rightarrow \eta = 1,07; (39.)\text{-ből.} \end{aligned}$$

Az így meghatározott számadatok jelentése a 118. oldalon megadott határfeltételek alapján:

a reakcióedény egységnyi (1 dm^2) felületén 1 s alatt:

$$\omega \cdot \sigma = 1,45 \cdot 10^{-10} \text{ mól CH}_2\text{O} \text{ , illetve}$$

$$\eta \cdot \sigma = 5,075 \cdot 10^{-11} \text{ mól H}_2 \text{ keletkezik.}$$

A kapott eredmények további diszkussziójával nem foglalkozunk, mivel a levonható következtetések az alkalmazott meglehetősen sok elhanyagolás és feltételezés miatt erősen bizonytalanok lennének. A fali reakciók szerepének mélyebb feltárása csak további (pl. felületnöveléses és újabb adalékanyagok hatását vizsgáló) kísérletek alapján válna lehetségessé.

4.3.3.2. A koncentráció-változás hatásai; az unimolekulás folyamatok nyomásfüggése

A primer folyamatok nyomásfüggésének tárgyalásánál már utaltunk rá, hogy a nyomásnövelést tiszta aldehiddel végezve az egyes termékeknel észlelt nyomásfüggés "fizikai" és "kémiai" jellegű hatások együttes eredményeként alakul ki. A $\phi_{CO}(P_H)$ és $\phi_{C_3H_8}(P_H)$ emelkedő jellegét és a görbéken ($5,32 \cdot 10^2$ Pa) 40 torr körül található törést (8. ábra üres jelölései) jól értelmezhetjük a n-butiraldehid gőznyomás növelésének a I. primer folyamatra és a



szekunder reakciókra gyakorolt ellentétes hatásával: a nyomásnövelés egy határérték eléréséig csökkenti ϕ_I -et, az ugyanakkor bekövetkező aldehid koncentráció-növekedés viszont megnöveli a (7.) és (9.) reakció sebességét. Amennyiben forsaldehid jelentős mértékben a



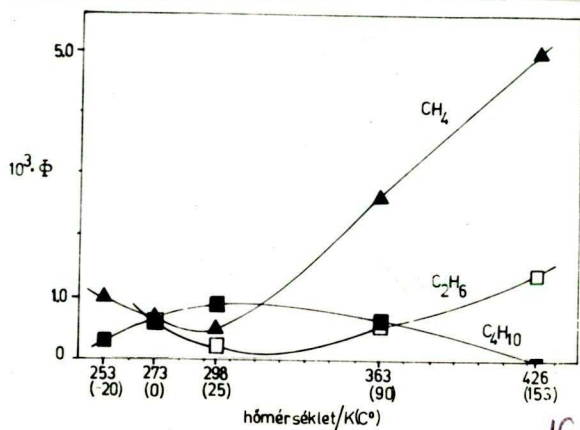
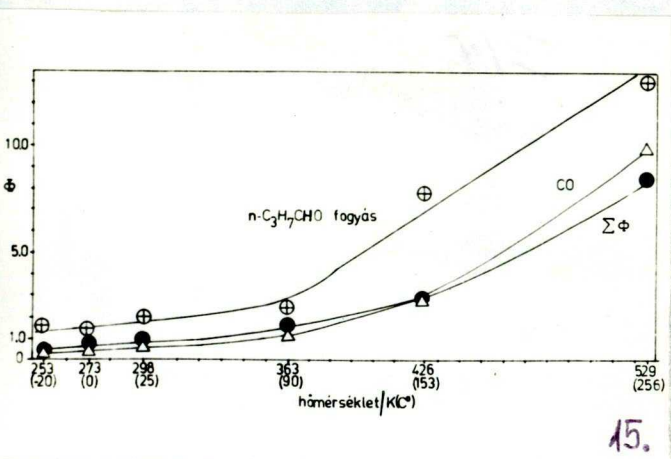
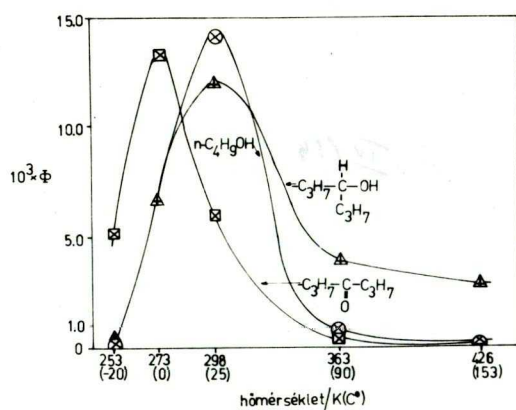
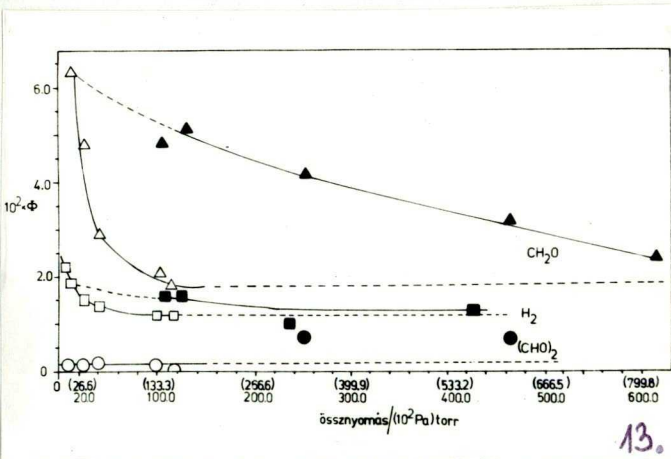
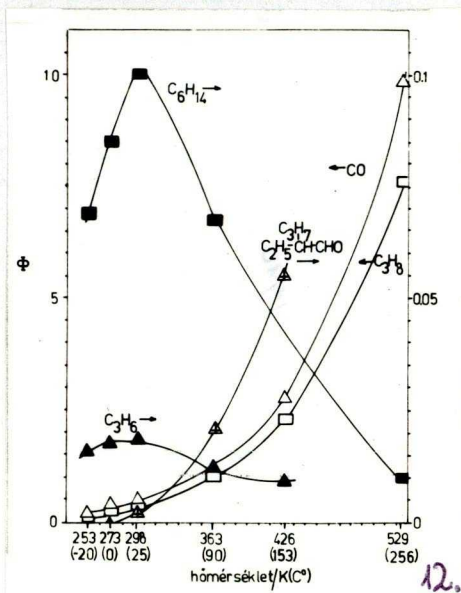
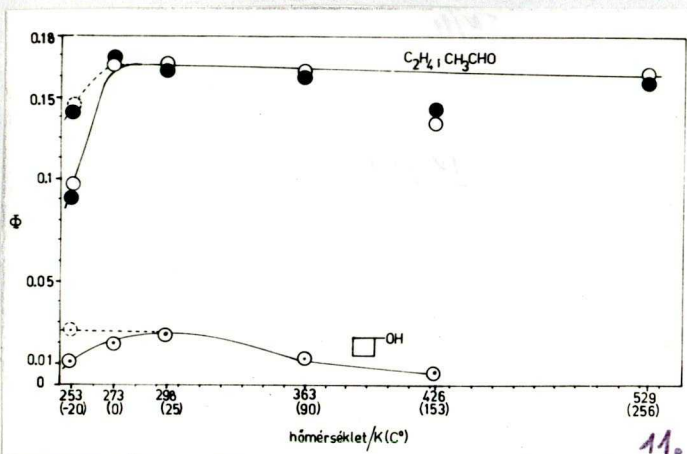
reakcióban keletkezne, a n-butiraldehid gőznyomásának növelésekor ϕ_{CH_2O} -nak ϕ_{CO} -(ill. $\phi_{C_3H_8}$)-hoz hasonlóan kellene

viselkednie. Mivel ezt nem tapasztaltuk, megállapíthatjuk, hogy szobahőmérsékleten a formaldehid főleg az (5) és (5)^{*} reakcióban keletkezik; (13.) végbemenetele feltehetően számottevő aktiválási energiát igényel, így ennek jelentősége csak magasabb hőmérsékleten nőhet meg (4.4.3. fejezet).

A mechanizmus szekunder folyamatai között több unimolekulás bomlási reakció ((8.), (11.), (23.)) is található. Amint az unimolekulás reakciók elméletéből ismeretes, ezeknek a reakcióknak a sebességi koefficiense bizonyos nyomás alatt függ a reakcióedényben uralkodó össznyomástól. Figyelembe véve a bomló gyökök szabadsági fokainak számát, valószínű, hogy az általunk vizsgált tartományban a felírt unimolekulás reakciók sebessége már függ a nyomástól [39.], amelyet azonban a megfelelő termékek képződésének kvantumhatásfokában nem észlelünk feltehetően azért, mert ezek a termékek szobahőmérsékleten jórészt más - nem unimolekulás - reakciókban keletkeznek.

4.4. A hőmérsékletfüggés értelmezése

A következőkben gyakran történik hivatkozás a 3.4. fejezet ábráira, amelyeket a könnyebb áttekinthetőség érdekében együttesen is bemutatunk (az ábrák alatti számok azonosak az eredeti ábraszámozással):



4.4.1. A hőmérsékletváltoztatás hatása az etilén-,
acetaldehid- és ciklobutanol-képződés
kvantumhatásfokára

Az etilén, acetaldehid és ciklobutanol primer folyamatban való képződésére egyik legfőbb érvként azt hoztuk fel, hogy ezeknek a termékeknek a kvantumhatásfoka független a hőmérséklettől. Pontosabban a következőkről van szó:

- 1.) 273 K alatt a $\Phi_{C_2H_4}$ illetve Φ_{CH_3CHO} esetében észlelt erőteljes csökkenést (11. ábra) feltehetően a kezdeti n-butiraldehid nyomásnak tenziós okok miatti kényszerű csökkentése okozza (vö. a 4.3.1. fejezettel). Erre utalnak a 253 K-on n-butánnal végzett nyomásnöveléses kísérletek eredményei is (11. ábra szaggatott vonal).

Azt, hogy a n-bután a kvantumhatásfokokat "nem hozza vissza" pontosan a szobahőfok körüli értékekre, valószínűleg a nyomásnövelő anyag kisebb hatékonysága okozza, nem lehet ugyanis olyan magyarázatot találni, amellyel egyidejűleg indokolható lenne a 273 K alatti csökkenés és a magasabb hőmérsékleteken tapasztalt állandóság.

Összefoglalva: az etilén- és acetaldehidképződés kvantumhatásfoka a vizsgált tartományban független a fotolízis hőmérsékletétől, ami másrészt azt is jelenti, hogy φ_{II} is független a hőmérséklettől.



2.) Alacsonyabb hőmérsékleteken a ciklobutanol-képződés kvantumhatásfokának hőmérsékletfüggését az előzőekhez teljesen hasonló módon értelmezhetjük, a magasabb hőmérsékleten észlelt csökkenés oka azonban nem ismeretes.

4.4.2. A szénmonoxid-, propán-, propilén-, n-hexán és etil- propil- acetaldehid-képződés kvantumhatásfokának hőmérsékletfüggése

1.) CO és C₃H₈

A fotolízis két legjelentősebb terméke, a szénmonoxid és propán gyakorlatilag teljesen a propil és formil gyökök szekunder reakcióiból keletkezik (I. mellett I° elhanyagolható). Kvantumhatásfokaik hőmérsékletfüggésében szembetűnő vonás a két görbe közel párhuzamos lefutása és magasabb hőmérsékleteken egyre meredekebbé válása (12. ábra).

Nézzük meg hogyan értelmezhetők ezek az eredmények a javasolt reakcióséma alapján.

a.) A kb. 363 K-tól kezdődő rendkívül nagymértékű növekedést - amely tükröződik az aldehidfogyás hőmérsékletfüggésében is (15. ábra) - kielégítően csak láncreakciókkal magyarázhatjuk. Ez feltehetően a

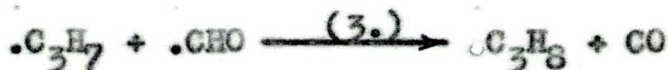


és az ezt követő



reakció. A fotolízis sztöchiometriai viszonyainak tanulmányozása alapján (4.5. fejezet) megbecsülhetjük a kinetikus láncösszet is, amely pl. szobahőfokon 1,49, 529 K-on viszont már 19.

b.) Abból a tényből kiindulva, hogy a propánképződés kvantumhatásfoka csak viszonylag kismértékben különbözik a szénmonoxidétól, arra következtethetünk, hogy azok a propánképződési folyamatok a legjelentősebbek, amelyekben propán mellett szénmonoxid is keletkezik. Ilyen a (7.)-(8.) és a



reakció. Ez utóbbinak a jelentősége - amint azt a görbék alacsonyabb hőmérsékleteken csökkenő meredeksége is mutatja - kb. 363 K alatt nő meg a reakcióláncok rohamos rövidülése következtében. Szobahőfokon már ez a legfontosabb szekunder reakció.

c.) Másrészt viszont a két görbe közel párhuzamos lefutása és a $\Phi_{\text{CO}} > \Phi_{\text{C}_3\text{H}_8}$ viszony arra utal, hogy léteznie kell olyan - viszonylag kis aktiválási energiát igénylő - folyamatnak (vagy folyamatoknak), amelyben úgy képződik szénmonoxid, hogy egyidejűleg sem propán, sem

propil gyök nem jön létre. Ilyen lehet pl. a (16.) és a (22.) reakció, róla azonban kimutatható, hogy anéhány tízdet kitevő kvantumhatásfokbeli különbségnek csak viszonylag kis részéért lehetnek felelősek. Az említett kívánalmaknak eleget tevő legfontosabb reakciónak a (9.)-et javasoljuk:



(P_1 valószínűleg $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}\cdot$ gyök - lásd 4.5.1.3. fejezet).

2.) C_3H_6 és $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$

Az irodalomban található legmegbízhatóbb adatok [10.] szerint a propil gyökök diszproporcionálódási és kombinálódási sebességi állandóinak viszonya (a szokásos jelöléssel): $\Delta(\text{C}_3\text{H}_7/\cdot\text{C}_3\text{H}_7) = 0,154$ és független a hőmérséklettől. Amennyiben propilén és n-hexán (és más reakciókból nem keletkezik, esetünkben is érvényesnek kell lenni a

$$\frac{\Phi_{\text{C}_3\text{H}_6}}{\Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}}} = \frac{k_1}{k_2} = 0,154 \text{ egyenlőségnek.}$$

13. táblázat

$\Delta \equiv \Phi_{C_3H_6} \cdot (\Phi_{C_6H_{14}})^{-1}$ a hőmérséklet függvényében

T / K	253	273	298	363
Δ	0,232	0,204	0,183	0,188

Megjegyzés: $T > 363$ K-on mérési pontatlanságok és termikus reakciók következtében a megadható hányadosok nem reálisak. Látható, hogy az irodalmi értéktől való eltérés mintegy 25-30 %-os, amely arra utal, hogy propilén az (1.) reakción kívül kisebb mértékben más folyamatokból is keletkezik. Ilyen lehet pl. a



szekunder reakció, de nem zárhatjuk ki a



primer folyamat végbemenetelét sem. A (14.) folyamatban képződő propilén kvantumhatásfoka ugyanis legfeljebb $5 \cdot 10^{-4}$ (vö. az (1.) és (14.) reakció sebességét a 9. táblázatban), vagyis nem elegendő az észlelt "propilén-hiány" magyarázatára.

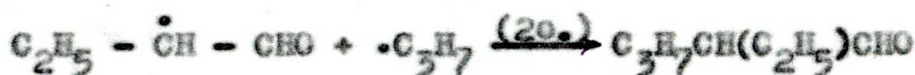
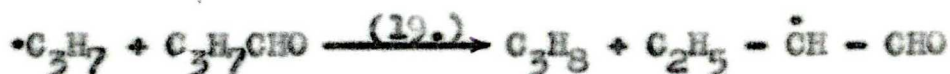
A propilén- és n-hexán-képződés kvantumhatásfoka magasabb hőmérsékleten a propil gyök kompetitív reakci-

óinak megnövekedett sebessége következtében csökken le (12. ábra).

A szobahőmérsékleten kialakuló maximumot és $\Delta^?$ hőmérsékletfüggését nem tudjuk kielégítő módon értelmezni.

3.) $C_3H_7CH(C_2H_5)CHO$

Az etil- propil- acetaldehid-képződés kvantumhatásfoka 273 K-on mindössze $4 \cdot 10^{-4}$, 426 K-on azonban már több, mint százszor nagyobb. Ezt a nagyfokú hőmérsékletfüggést a propil gyöknek az aldehid alkil láncáról történő hidrogénabstrakciós reakciójával magyarázhatjuk.



Mivel az etil- propil- acetaldehid gyakorlatilag csak a (19.)-(20.) reakcióban keletkezik, Arrhenius típusa ábrázolásából megkaphatjuk k_{19} hőmérsékletfüggését. Itt csak a végeredményt közöljük (az ábrát és a meghatározás módját a 4.5.3. fejezetben mutatjuk be).

$$\lg k_{19} = 7,4 - \frac{34,83 \text{ KJ mol}^{-1}}{\theta} \quad (= 7,4 - \frac{8,36 \text{ Kcal mol}^{-1}}{\theta})$$

$$\theta = 2,303 RT$$

Kiszámítva a reakciósebességeket (9. táblázat) látható, hogy a propil gyök szobahőmérsékleten az alkil lánc hidrogénjénél kb. 100-szor nagyobb sebességgel absztrahálja a n-butíraldehid formil csoportjának hidrogénjét.

4.4.3. A formaldehid-, hidrogén- és glioxál-
-képződés kvantumhatásfokának hőmér-
sékletfüggése

1.) CH₂O és H₂

A nyomásfüggéses vizsgálatok (4.3.3. fejezet) tanúsága szerint szobahőmérsékleten a formaldehid elsősorban a



(részben a reakcióedény falán végbemenő) reakcióban képződik. Magasabb hőmérsékleteken a formaldehid-képződés kvantumhatásfokának növekedését (13. ábra) jól értelmezhetjük a nagyobb aktiválási energiája



a reakció sebességének megnövekedésével. Metodikai okok miatt a formaldehidet és glioxált 363 K felett nem mértük,

a formil gyökök bomlása következtében azonban bizonyosra vehető, hogy $\Phi_{\text{CH}_2\text{O}}$ hamarosan ismét csökkenne a hőmérséklet emelésekor.

Megbízható irodalmi adatok [9.], [40.] szerint a formil gyökben a szén - hidrogén kötés disszociációs energiája $\sim 62,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (15 Kcal mol^{-1}) illetve a



reakció aktiválási energiája $\sim 79,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (19 Kcal mol^{-1}), amely arra utal, hogy a formil gyök 373 K alatt gyakorlatilag stabilis, de magasabb hőmérsékleteken rohamosan megnő a bomlási sebessége. BLACET és CALVERT szerint (kritikai megjegyzésekkel együtt ld. az 1.2. fejezetben) főleg a



reakció nyomán kb. 673 K felett a I. primer folyamatban keletkező minden egyes formil gyökből hidrogénmolekula képződik, így a hidrogén-képződés kvantumhatásfoka közvetlenül megadja φ_{I} -et. Méréseinkből azonban úgy tűnik, hogy ez az út nem járható: 619 K-on már olyan nagy mennyiségben keletkezik hidrogén " sötét " reakcióban, hogy lehetetlenné teszi a fotolízis-eredmények kiértékelését, 529 K-on pedig még nyoma sincs határérték kialakulásának a $\Phi_{\text{H}_2} = \Phi_{\text{H}_2}(T)$ görbén (13. ábra).

A formaldehid- és hidrogén-képződés kvantumhatásfokának 363 K alatti teljesen hasonló és karakterisztikus hőmérsékletfüggése azt sugallja, hogy a kiváltó okoknak is hasonlóknak kell lenniük. A 4.3.3.1.1. fejezetben rémutatunk a fali reakciók jelentőségére, valószínű, hogy a megoldás kulcsát is itt, a homogén és heterogén reakciók különböző hőmérsékletfüggésében és a (kényszerű (!)) nyomás-változás hatásában kell keresnünk. Az ellentmondásos jelenségek értelmezése során azonban igen sok, kellően alá nem támasztott feltételezéssel is élünk kellene, ezért az alacsonyabb hőmérsékleteken észlelt hőmérsékletfüggés további magyarázatával nem foglalkozunk.

2.) (CHO)₂

A glioxál-képződés kvantumhatásfokának hőmérsékletfüggésénél szinte szó szerint ugyanazt mondhatjuk el, mint a n-hexánnál (134. oldal), azaz a kiegészítéssel, hogy itt a mérési pontatlanságok már meglehetősen nagyok és valószínű, hogy magasabb hőmérsékleteken a nagyon reakcióképes glioxál másodlagos reakciókban is részt vesz.

4.4.4. A hőmérséklet-változtatás hatása a
metán-, etán-, és n-bután-képződés
kvantumhatásfokára

A metánképződés kvantumhatásfoka magasabb hőmérsék-
leteken főleg a



az etán-képződésé pedig az analóg (30.)⁸ reakció követ-
keztében nő meg. Szobahőmérsékleten az etán-képződés
szempontjából számottevő lehet a



reakció is, azonban a határozott hőmérsékletfüggés fel-
tétlenül arra utal, hogy etil gyökök is vannak a rendszer-
ben.

A n-bután képződését nem zárhatjuk ki a



reakcióból sem, azonban az etil és propil gyökök koncent-
rációja közti nagyságrendi különbségek miatt a



folyamat lényegesen jelentősebb lehet. A n-bután görbé-
jének szobahőmérséklet feletti csökkenését a metil és
propil gyökök előtérbe kerülő kompetitív H-absztrakciós
reakcióival magyarázhatjuk.

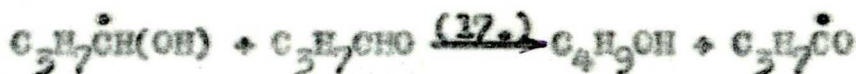
4.4.5. A n-butanol-, 4-heptanol- és 4-heptanon-képződés
kvantumhatásfokának hőmérsékletfüggése

A (14.) ábrán látható jellegzetes éles maximumok kialakulásáról egységes képet a következőképpen alkothatunk:

A IV. fotoredukciós folyamatban (és feltehetően a (22.) reakcióban) keletkező $\mathcal{L}$ -hidroxi-butyl gyökből n-butanol első sorban a



továbbá a



reakcióban, 4-heptanol pedig a



addíciós lépésben keletkezik. A 253 K-tól kb. szobahőmérsék-
letig tartó emelkedést az aldehidnyomás (koncentráció - vö.

4.3.3.2. fejezet) és a hőmérséklet növekedésének a IV.-
(22.)-(16.) és (17.) reakciókat gyorsító együttes hatásával
értelmezhetjük. A maximum utáni gyors csökkenést a propil
és formil gyökök kompetitív reakcióinak megnövekedett se-
bességén kívül kielégítően csak a



bomlási reakció felvételével tudjuk magyarázni.



A 4-heptenon a propil és butiril gyökök kombinálódási terméke:



A butiril gyök nagyobb részt nem a IV. primer, hanem a (7.) szekunder reakcióból keletkezik, ennek ellenére a maximum kialakulását az előzőekhez teljesen hasonló módon lehet értelmezni: a IV. és (7.) reakció sebességét egyaránt növeli a n-butiraldehid-koncentráció és a hőmérséklet növelése, 273 K felett azonban egyre jobban előtérbe kerül a (8.) bomlási reakció. Az alacsonyabb hőmérsékleten jelentkező maximum és az utána következő gyors csökkenés arra utal, hogy a butiril gyök bomlása már szobahőmérsékleten is igen gyors lehet. Ezt az elképzelést az eggyel alacsonyabb szénatomszámu homológ gyökre (a propionilra) található irodalmi adatok [41.] is alátámasztják.

4.5. A fotolízis sztöchiometriai viszonyai

4.5.1. Anyagnérlegek

A javasolt reakciószámával szemben támasztható egyik fontos követelmény, hogy a belőle levezethető sztöchiometriai összefüggéseket a kísérleti eredmények kielégítsék. A következőkben megvizsgáljuk néhány ilyen összefüggésnek a teljesülését.

4.5.1.1. H-C és O-C mérleg

A n-butiraldehid molekulában az atomok számának aránya:

$$8\text{H} : 4\text{C} : 1\text{O}, \text{ azaz } \frac{\text{H}}{\text{C}} = 2,0 \quad (40.)$$

$$\text{és } \frac{\text{O}}{\text{C}} = 0,25 \quad (41.).$$

Első közelítésben azt mondhatjuk, hogy - amennyiben az összes terméket azonosítottuk és jól mértük a kvantumhatásfokokat - a termékek összegéből is ugyanilyen hányadosok számíthatók. Kísérleti eredményeink szerint (csak a legfontosabb termékeket véve):

$$\left\{ 8\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8} + 4\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} + 4\Phi_{\text{CH}_3\text{CHO}} + 10\Phi_{\text{but-ol}} + 14\Phi_{\text{hept-on}} + 16\Phi_{\text{hept-ol}} + 14\Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + \right. \\ \left. + 14\Phi_{\text{et.-p.-ac.}} + 6\Phi_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2\Phi_{\text{H}_2} + 2\Phi_{\text{CH}_2\text{O}} \right\} : \left\{ 3\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8} + 2\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2\Phi_{\text{CH}_3\text{CHO}} + \right. \\ \left. + 4\Phi_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} + 4\Phi_{\text{but-ol}} + 7\Phi_{\text{et.-p.-ac.}} + 7\Phi_{\text{hept-on}} + 7\Phi_{\text{hept-ol}} + 6\Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + 3\Phi_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2\Phi_{\text{CH}_2\text{O}} + \right. \\ \left. + \Phi_{\text{CO}} \right\} = 1,94 \pm 0,05 \quad (42.)$$

használó módok:

$$\frac{O}{C} = 0,25 \pm 0,03 \quad (43.).$$

Látható tehát, hogy igen jó az egyezés (40.) és (42.) ill. (41.) és (43.) között. Megjegyezzük azonban, hogy ez nem zárja ki olyan egyéb termékek (n-butiraldehid isomerek és polimerek) keletkezését, amelyben a C:H:O arány ugyanolyan, mint a n-butiraldehid molekulában.

4.5.1.2. CO - C₃H₈ mérleg

A I. primer lépésben ekvivalens mennyiségben keletkezik formil és propil gyök. Ha belőlük csak propán és szénmonoxid képződne, fenn kellene állni a $\Phi_{CO} - \Phi_{C_3H_8} = 0$ egyenlőségnek. Az ettől való eltérést a formil és propil gyökök egyéb reakciói okozzák, azaz

$$\Phi_{CO} - \Phi_{C_3H_8} = 2\Phi_{C_6H_{14}} + \Phi_{C_3H_6} + \Phi_{hp-on} + \Phi_{hp-ol} + \Phi_{et-pr-ac} - \Phi_{CH_3O} - \Phi_{(HO)_2} \quad (44.).$$

A mért értékek behelyettesítésével megállapítható, hogy a (44.) egyenlet bal és jobb oldala 10 %-on belül megegyezik az összes vizsgált hőmérsékleten és nyomáson (nagyobb eltérés csak 253 K-on van, amelyre megfelelő magyarázatot nem tudunk adni).

A mechanizmusban több olyan szekunder reakció van, amelyben azonos mennyiségben képződik szénmonoxid és propán. Azoknak a reakcióknak a figyelembevételével, amelyben

vagy csak az egyik, vagy csak a másik termék keletkezik, néhány kisebb jelentőségű egyszerűsítő feltételezés után a következő összefüggést állapíthatjuk meg:

$$\bar{\Phi}_{CO} - \bar{\Phi}_{C_3H_8} = \left\{ \bar{\Phi}_{CH_2O} + a \cdot \bar{\Phi}_{H_2} + \bar{\Phi}_{\text{aut-ol}} \right\} - \bar{\Phi}_{C_3H_6} + \bar{\Phi}_{\text{et-p-ac.}} + (\bar{\Phi}_{CO})_{(9)} \quad (45.)$$

$$a = \begin{cases} 2, & T \leq 363 \text{ K} \\ 1, & T > 363 \text{ K} \end{cases}$$

$(\bar{\Phi}_{CO})_{(3)}$ = a (9.) szekunder folyamatban keletkező CO kvantumhatásfoka.

A (45.) anyagmérleg - egyenlet $(\bar{\Phi}_{CO})_{(9)}$ nélkül erősen deficitessé lenne, amely arra utal, hogy a forrás gyök a vizsgált kísérleti körülmények közt olyan reakcióban vett részt, amelyben CO keletkezik propán vagy propil gyök egyidejű képződése nélkül. Ilyen reakcióként a



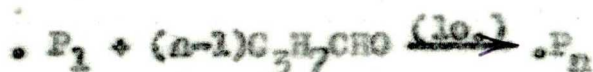
folyamatot javasoljuk.

4.5.1.3. A n-butiraldehid fogyás kvantumhatásfoka, polimerizációs folyamatok

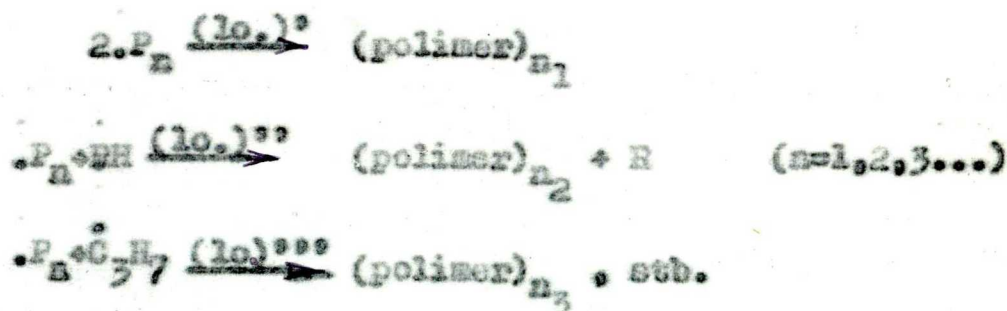
A (10.) és (15.) ábra görbéiből látható, hogy a n-butiraldehid fogyás kvantumhatásfoka mintegy 2-3-szor nagyobb, mint a reakciótermékekből számolható aldehid-fogyás $(\sum \bar{\Phi})$. Az előzőekben vizsgált anyagmérlegekből viszont a következők tűnnek ki:

- 1.) Lényeges kis molekulasúlyú termékek nem kerültek el figyelmünket.
- 2.) A kiindulási anyagnál nagyobb molekulasúlyú termékek az általunk vizsgáltaktól független (vagy függetlenül kezelhető) reakciókban képződnek.
- 3.) Fel kell tételeznünk a - közvetlenül nem igazolt - (9.) CO képzési reakció végbemenetét.

Ezek alapján feltehetjük, hogy a számított és a tényleges aldehid fogyás közti különbséget polimerizációs folyamatok okozzák, amelynek iniciáló lépése éppen az említett (9.) reakció. A (10.) reakcióban



az aldehid polimerizációját indító $\cdot P_1$ (feltehetően butoxi) és a keletkező $\cdot P_n$ polimer gyökök nem sikerült egyértelműen azonosítanunk. A két gyök az alábbi láncvégeződési lépésekben tűnhet el:



((10.)''' és (10.)'''' későbbé jelentős).

Néhány kísérletben a termékek között kimutatható volt a n-butiraldehid di-, tri- és tetramerje. A valószínűleg

nagyobb mennyiségben keletkező hosszabb lánctagu lineáris polimereket azonban kísérleti okok miatt (feltehetően a polimerek igen kis illékonysága következtében) nem tudtuk kimutatni.

4.5.2. Kinetikus láncosság

Amint arra az előzőekben már többször utaltunk, a szekunder folyamatok között a (7.)-(8.) reakciólépés által lehetőség van reakcióláncok kialakulására. A kinetikus láncosszra adható sokféle ekvivalens definíció közül esetünkben a

$$\nu = \frac{\text{C}_3\text{H}_7 \text{ összes reakciója}}{\text{C}_3\text{H}_7 \text{ nem lánc reakciója}} \quad (46.)$$

összerüggés látszik a legalkalmasabbnak a láncosság meghatározására; a reakciómechanizmus alapján közvetlenül felírható a következő kifejezés:

$$\nu = \frac{\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8} + \Phi_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2\Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + (\Phi_{\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}})_{(4.)} + \Phi_{\text{hept.-ol}} + \Phi_{\text{hept.-on}} + \Phi_{\text{et.-p.-ac.}}}{(\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8})_{(3.)} + 2\Phi_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2\Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + (\Phi_{\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}})_{(4.)} + 2\Phi_{\text{et.-p.-ac.}} + \Phi_{\text{hept.-ol}} + \Phi_{\text{hept.-on}}} \quad (47.)$$

ahol $\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8}^*$ = a propánképződés kvantumhatásfoka a I. folyamatban keletkező propán kvantumhatásfokának levonása után $= \Phi_{\text{C}_3\text{H}_8} - 0,02$,

$(\Phi_{\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}})_{(4.)}$ - a (4.) szekunder folyamatban visszaalakuló n-butiraldehid kvantumhasznosítási tényezője,

$(\Phi_{C_3H_8})_{(3)}$ - a (3.) lépésben képződő propán kvantumhatásfoka.

A kinetikai irodalomban a gyökreakciók széles körében igen jó közelítéssel érvényesnek találták az ún. "2-es szabály"-t [42.], mely szerint két különböző gyök keresztkombinálódási sebességi koeficiensének és az önkombinálódási sebességi együtttható mértani közepének hányadosa 2-vel egyenlő.

Ezt a szabályt alkalmazva az (1.), (4.) és (21.) reakciókra, megadható a (47.) egyenletben szereplő $(\Phi_{C_3H_7CHO})_{(4)}$ értéke:

$$\frac{k_4}{\sqrt{k_1 \cdot k_{21}}} = \frac{(\Phi_{C_3H_7CHO})_{(4)}}{\sqrt{\Phi_{C_6H_{14}} \cdot \Phi_{(CHO)_2}}} = 2 \quad (48.)$$

$\Downarrow$
 $(\Phi_{C_3H_7CHO})_{(4)}$

Mivel azonban $(\Phi_{C_3H_8})_{(3)}$ -at nem ismerjük, a (47.) egyenletből további feltételezés nélkül nem tudjuk meghatározni a lánchosszat.

A (47.) egyenlet számlálója - amelyben most már minden tag ismert - nem más, mint a I. primer folyamat kvantumhatásfokának és a kinetikus lánchossznak a szorzata:

$$\nu \cdot \varphi_I = \Phi_{C_3H_8} + \Phi_{C_3H_6} + 2\Phi_{C_6H_{14}} + (\Phi_{C_3H_7CHO})_{(4)} + \Phi_{hept.-ol} + \Phi_{hept.-on} + \Phi_{et.-p.-ac.} \quad (49)$$

A baloldali szorzat tényezőire bontható a következő, jogosnak tűnő feltételezések alapján:

- 1.) φ_I független a hőmérséklettől,
- 2.) $\nu \approx 1$ 273 K-on,
- 3.) 273 K-on φ_I nyomásfüggése ugyanolyan jellegű, mint 298 K-on (vö. 3.4. fejezet),

4.) ν független a rendszerben uralkodó nyomástól.

Az ilyen feltételezéssel megadható eredményeket a 14. táblázatban foglaltuk össze.

14. táblázat

A kinetikus láncbontás különböző hőmérsékleteken

T/K	253	273	298	363	426	529
$\nu\varphi_I$	0,322 ^m	0,491	0,605	1,245	2,419	7,66
ν	-	1	1,49	3,07	5,96	18,86

^m Kísérleti okok miatt valószínűleg alacsony.

A két alacsonyabb hőmérsékleten a fotoliziseket ($1,33 \cdot 10^3$ ill. $5,32 \cdot 10^3$ Pa) 10 ill 40 torr aldehid-nyomásoknál, tehát φ_I nyomásfüggő tartományában végeztük (vö. 4.3.2. fejezet). Így a korábbi eredmények alapján - figyelembe véve a nyomásfüggést is - a I. primer lépés kvantumhatásfoka:

$$\varphi_I = 0,491 : (p_0 = (5,32 \cdot 10^3 \text{ Pa}) \text{ 40 torr}),$$

$$\varphi_I = 0,406 : (p_0 > (5,32 \cdot 10^3 \text{ Pa}) \text{ 40 torr}).$$

BLACET és CALVERT [6.] a jóddal inhibált kísérletek eredményei alapján szobahőmérsékleten, ($1,33 \cdot 10^4$ Pa) 100 torr aldehid esetében 1,4 -es láncbontás és 0,35 primer kvan-

tunhatásfokot határoztak meg. Ezek az értékek kielégítően egyeznek saját mérési eredményeinkkel, az alacsonyabb primer kvantumhatásfokokkal kapcsolatban azonban itt is szeretnénk utalni a jód jelenlétében végzett fotolíziseknél felmerülő problémákra (ld. 1.2. fejezet).

Továbbmenve: φ_I ismeretében a (47.) egyenletből meghatározható a (3.) szekunder reakcióban keletkező propán kvantumhatásfoka:

$$(\Phi_{C_3H_8})_{(3)} = \varphi_I - \left\{ 2\Phi_{C_3H_6} + 2\Phi_{C_6H_{14}} + (\Phi_{C_3H_7CHO})_{(4)} + 2\Phi_{et.p.-ac.} + \Phi_{hpt.on} + \Phi_{hpt.ol} \right\} \quad (50.)$$

4.5.2.1. A kinetikus lánc hossz és a fényintenzitás kapcsolata

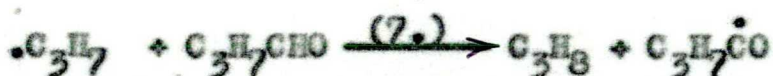
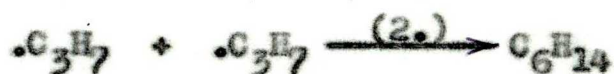
Néhány tájékosító jellegű kísérletben vizsgáltuk a reakciótermékek kvantumhatásfokának a reakcióedénybe beeső fény intenzitásától való függését. A kapott eredmények azt mutatták, hogy több termék képződésének kvantumhasznosítási tényezője kb. $(1,5 \cdot 10^{-10} \text{ mólfoton cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$ $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ E cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ fényintenzitás alatt függ, e fölött pedig - ahol a jelen vizsgálatokban szereplő mérések is történtek - független az intenzitástól (a fényelnyelés sebességétől). Kis intenzitásoknál Φ_{CO} és $\Phi_{C_3H_8}$ erősen megnő, azonban $\Phi_{C_6H_{14}}$ ekkor is gyakorlatilag változatlan marad. Ezt a jelenséget jól értelmezhetjük, ha meggondoljuk, hogy a fényintenzitás csökkenésével csökken a rendszerben a propil gyökök koncentrációja. Mivel a (7.)-(8.) láncreakció és a (2.) kombi-

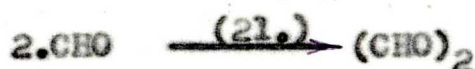
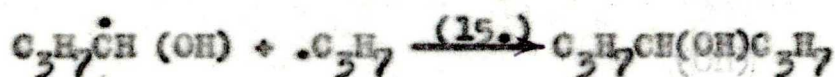
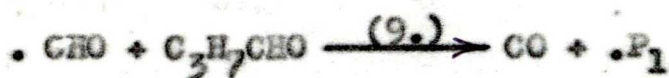
nálódási reakció sebessége a fényelnyelés sebességének (a gyökkoncentrációnak) első ill. második hatványával arányos, e két reakció sebességének viszonya a fényelnyelés-sebesség változásával szintén változik. A hatás kvantitatív kezelésével meg lehet határozni a láncban és a láncban kívül képződött propán mennyiségét, ebből pedig a (47.) egyenlet alapján ν -t és φ_I -et.

Az első eredmények szerint 298 K-on ($1,33 \cdot 10^4$ Pa) 100 torr butiraldehid esetében $\varphi_I \approx 0,38 - 0,40$, amely jól egyezik az előző fejezetben közölt számértékkel.

4.5.3. Sebességi koefficiensek és sebességi koefficiens viszonyok

A n-butiraldehid szekunder fotokémiai folyamatai között számos reakciókompetíció található, amelyek lehetővé teszik elemi gyökreakciók relatív sebességi koefficienseinek meghatározását. Másrészt viszont az olyan esetekben, amikor a mért termék két vagy több reakcióban is képződhet, csak felső határérték megállapítására van lehetőség. A következőkben csak azokat a sebességi koefficiens viszonyokat vizsgáljuk, amelyek pontosan meghatározhatók voltak, ill. az egyenlőtlenségek "majdnem egyenlőséget" jelentettek. Ennek megfelelően nem foglalkozunk pl. az etil, metil és pentil gyökök kompetitív reakcióival. Az alábbi folyamatok sebességi viszonyait vizsgáltuk:





15. táblázat

A n-butiraldehid gősfázisú fotolízisének eredményeiből meghatározható sebességi együttható viszonyok

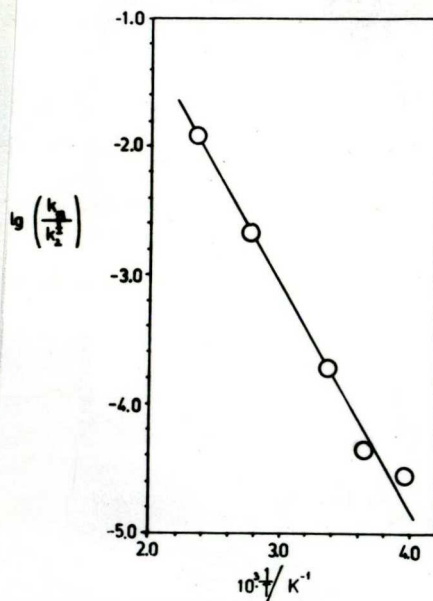
Számsze- rű érték	A meghatározáshoz használt összefüggés	Megjegyzés
$\frac{k_6}{k_5} = 0,555$ $(T=298\text{K})$	$\frac{k_6}{k_5} = \frac{\Phi_{\text{H}_2}}{\Phi_{\text{CH}_2\text{O}}}$	Feltételezések: 1.) 298 K-on ($1,33 \cdot 10^4 \text{ Pa}$) 100 torr-nál a fali reakciók már nem jelentősek, egyébként a $\frac{k_6 + k_6'}{k_5 + k_5'}$ viszonyt kapnánk. 2.) A többi H_2 és CH_2O képzési reakció is elhanyagolható (5.) és (6.) mellett.

15. táblázat (folytatás)

Számsze- rű érték	A meghatározáshoz használt összefüggés	Megjegyzés
$\frac{k_3}{k_2^{1/2} \cdot k_5^{1/2}} = 339$ $(T = 298K)$	$\frac{k_3}{k_2^{1/2} \cdot k_5^{1/2}} = \frac{(\Phi_{C_3H_8(3)})}{\Phi_{C_6H_{14}}^{1/2} \cdot \Phi_{CH_2O}^{1/2}}$ ahol: $(\Phi_{C_3H_8(3)}) = \varphi_I - \left\{ 2\Phi_{C_3H_6} + 2\Phi_{C_6H_{14}} + (\Phi_{C_3H_7CHO})_{(4.)} + \right.$ $\left. + 2\Phi_{et-p-ac.} + \Phi_{hept-on} + \Phi_{hept-ol} \right\} -$ - azonos az (50.) egyenlettel. $\varphi_I = 0,406$ - korábbi becslés	Az 1.)-2.) feltételezés itt is érvényes.
$\frac{k_{16} \cdot k_2^{1/2}}{k_{15} \cdot k_5^{1/2}} = 2,480$ $(T = 298K)$	$\frac{k_{16}}{k_{15}} \cdot \frac{k_2^{1/2}}{k_5^{1/2}} = \frac{\Phi_{but-ol}}{\Phi_{hept-ol}} \cdot \frac{\Phi_{C_6H_{14}}^{1/2}}{\Phi_{CH_2O}^{1/2}}$	Feltételezések: 1.) - 2.) 3.) A n-butanol szoba-hőmérsékleten gyakorlatilag a (16.) reakcióból képződik.
$\frac{k_6}{k_{21}} = 14,80$ $(T = 298K)$	$\frac{k_6}{k_{21}} = \frac{\Phi_{CH_2O}}{\Phi_{(CHO)_2}}$	$\Phi_{(CHO)_2}$ rossz mérhetősége miatt pontatlanok lehetnek a kapott értékek.
$\frac{k_5}{k_{21}} = 8,13$ $(T = 298K)$	$\frac{k_5}{k_{21}} = \frac{\Phi_{H_2}}{\Phi_{(CHO)_2}}$	
$\lg \left(\frac{k_{19}}{k_2^{1/2}} \right) = 2,4 - \frac{1824}{T}$ ad. 21. ábrán $253K \leq T \leq 426K$	$\frac{k_{19}}{k_2^{1/2}} = \frac{\gamma_a^{1/2} \cdot \Phi_{et-p-ac.}}{[C_3H_7CHO] \cdot \Phi_{C_6H_{14}}^{1/2}}$	Feltételezések: 4.) Etil-propil-acet-aldehid (19.)-(20.)-tól eltérő módon nem keletkezik. 5.) Az analóg (7.)-(16.) reakció alapján a $\cdot CHO + C_3H_7CHO$ (20.) $CH_2O + C_2H_5 \cdot \rightarrow CH_3CHO$ reakció (20.) mellett elhanyagolható.

15. táblázat (folytatás)

Számszerű érték	A meghatározáshoz használt összefüggés	Megjegyzés
$\frac{k_9}{k_5^{1/2}} = 0,029$ $(T=298\text{K})$	$\frac{k_9}{k_5^{1/2}} = \frac{J_a^{1/2}}{\Phi_{\text{CH}_2\text{O}}^{1/2}} \cdot \frac{(\Phi)_{\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}}}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}]}$ $(\Phi)_{\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}} = \Phi_{\text{C}_3\text{H}_7} - (\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8} + \Phi_{\text{CH}_2\text{O}} + 2\Phi_{\text{H}_2} + \Phi_{\text{but.-ol}}) + \Phi_{\text{C}_3\text{H}_6} + \Phi_{\text{et.-p.-ac.}}$ - azonos a (45.) egyenlettel.	$(\Phi)_{\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}} = 0,176, T=298\text{K}$ Feltételezések: 1.)-2.)
$\frac{k_4}{k_2^{1/2} \cdot k_5^{1/2}} = 0,522$ $(T=298\text{K})$	$\frac{k_4}{k_2^{1/2} \cdot k_5^{1/2}} = \frac{2 \cdot \Phi_{\text{(CHO)}_2}^{1/2}}{\Phi_{\text{CH}_2\text{O}}^{1/2}}$	$\Phi_{\text{(CHO)}_2}$ bizonytalansága miatt pontatlan lehet.



21. ábra

Arrhenius típusú ábrázolás a propil gyöknek a n-butiraldehid alkil láncáról történő H-abstractációs reakciójára

Ahhoz, hogy a kapott hányadosokból k -kat határozzunk meg, szükség van néhány "abszolút" sebességi koefficiens ismeretére. A bonyolult gyökös folyamatok sebességi koefficienseinek meghatározásakor gyakran használják a gyök-gyök kombinálódási reakciókat referens reakcióként, ugyanis a kombinálódási termékek legtöbbször más folyamatokból nem képződnek, és így ezek lehetnek az illető gyök koncentrációjának "jelző" vegyületei. Esetünkben ilyen termék a n -hexán, glioxál és a dibutiril. Sajnos az utóbbi kettőt rossz mérhetőségük miatt nem, vagy csak alig használhattuk a sebességi koefficiensek meghatározására. A n -hexánt viszont jól tudtuk mérni, így a segítségével meghatározható sebességi koefficiensek pontossága végsősorban az irodalomból vett k_2 érték "jószágán" múlik. Az alkil gyökök kombinálódási sebességi koefficienseit a legpontosabb "klasszikus" módszerekkel 10^{10} - 10^{11} $\text{mól dm}^3\text{s}^{-1}$ -nek találták, a S.W. BENSON és S. GOLDEN által kifejlesztett VLPP és RB technikával [43.] viszont ennél mintegy két nagyságrenddel kisebb értékeket mértek. A legújabb eredmények [45.] azonban ismét a régebbi, magasabb értékeket látszanak megerősíteni.

Szobahőmérsékleten, $(1,333 \cdot 10^4 \text{ Pa})$ 100 torr n -butiraldehiddel végzett fotolízisek esetében a formaldehid és hidrogén gyakorlatilag az (5.) és (6.) reakcióban képződik. Az utóbbira található megbízható irodalmi adat, az

(5.) folyamat sebességi koefficiensét pedig a mért

$$\frac{k_6}{k_5} = 0,555 \text{ hányadosból számíthatjuk ki.}$$

Végeredményben tehát a sebességi koefficienseket a következő "alapadatok" felhasználásával határoztuk meg:

$$\lg(k_2/\text{mól}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}) = 10,0 - \text{D.M. GOLDEN és K.J. CHOO adata [45.] ,}$$

$$\lg(k_6/\text{mól}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}) = 10,34 - \text{W.J.YEE QUKE és J.C.THYNNE adata [46.] ,}$$

$$\lg(k_5/\text{mól}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}) = 10,60 - \text{számított .}$$

A 16. táblázatban összefoglaltuk az általunk meghatározott sebességi koefficienseket és a fellelhető irodalmi adatokat. (X)-gal a közvetett úton kapható, vagy analóg reakciók alapján becsült irodalmi értékeket jelöltük.

16. táblázat

A sebességi együtthatók összefoglaló táblázata

Re- ak- ció	Meghatározott értékek			Irodalmi adatok				
	$\lg(k/\text{mól}^{-1}\text{dn}^3\text{s}^{-1})$ $T = 298 \text{ K}$	$\lg A$ ⁽⁺⁾	E_A ⁽⁺⁾ KJmól^{-1} Kcalmól^{-1}	Meg- jegyzés $T=298\text{K}$	$\lg k$	$\lg A$	E_A	Uta- lás
(1.)	-	-	-	-	$10,19^*$	$\lg A \approx \lg k$	alacsony	d.)
(2.)	-	-	-	-	$10,0^*$	$\lg A = \lg k$	~ 0	e.)
(3.)	$\sim 10,83$	$\lg A \approx \lg k$	alacsony	a.)	$10,36^*$	$\lg A \approx \lg k$	alacsony	f.)
(4.)	$10,02$	$\lg A = \lg k$	~ 0	-	$9,41^*$	$\lg A = \lg k$	~ 0	g.)
(5.)	$\sim 10,60$	$\lg A \approx \lg k$	alacsony	-	-	-	-	h.)
(6.)	-	-	-	-	$\sim 10,34$	$\lg A \approx \lg k$	alacsony	h.)
(7.)	-	-	-	-	$3,09$	$8,0$	$27,92$ (6,7)	i.)
(8.)	-	-	-	-	$2,54$	$13,32$	$58,33$ (14,0)	j.)
(9.)	$3,76$			b.)	-	-		l.)
(11.)	-	-	-	-		$13,7$	$79,17$ (19,0)	m.)
(14.)	-	-	-	-	$\sim 7,89^*$	$\lg A \approx \lg k$	alacsony	n.)
(19.)	$1,24$	$7,4$	$34,83$ (8,36)	-	$0,38$	$8,3$	$45,0$ (10,8)	p.)
(21.)	$9,17$	$\lg A = \lg k$	~ 0	c.)	$8,22$	$\lg A = \lg k$	~ 0	r.)

(+) - k dimenziója unimolekulás reakciónál s^{-1} ;

A dimenziója megegyezik k-éval.

Megjegyzések és irodalmi utalások:

- a.) A gyök-gyök diszproporcionálódási reakciók kis aktiválási energiája (szénhidrogén gyököknél $E_A \approx 3,3$ KJ mól^{-1} (0,8 Kcal mól^{-1}) [47.] miatt vehető: $\lg A \approx \lg k$.
- b.) Feltehetően $(E_A)_{(9)} > (E_A)_{(7)}$
- c.) k_{21} meghatározása a kis pontossággal mérhető $\Phi_{(\text{CHO})_2}$ alapján történt, ezért erősen bizonytalan lehet.
- d.) k_2 irodalmi értékének és $\Delta(.C_3H_7/.C_3H_7) = 0,154$ felhasználásával számolva, utóbbi J.O. TERRY és J.H. FURTHL [48] adata.
- e.) "Alapadat" [45.].
- f.) $.CH_3 + .CHO \rightarrow CH_4 + CO$ reakcióra vonatkozó érték [49.].
- g.) A "2-es szabály" alapján irodalmi sebességi együtthatók felhasználásával számolva ($k_4 = 2 \cdot \sqrt{k_2 \cdot k_{21}}$).
- h.) "Alapadat" [46.] .
- i.) J.A. KERR és A.F. TROTMAN - DICKINSON [50.] által meghatározott érték.
- j.) J.A. KERR és A.C. LLOYD [51] adata. Más szerzők [41.] az analóg



reakcióra

$$\lg A = 12,3 \text{ és } E_A = 58,3 \text{ KJ mól}^{-1}$$

$$(14,00 \text{ Kcal mól}^{-1})\text{-t}$$

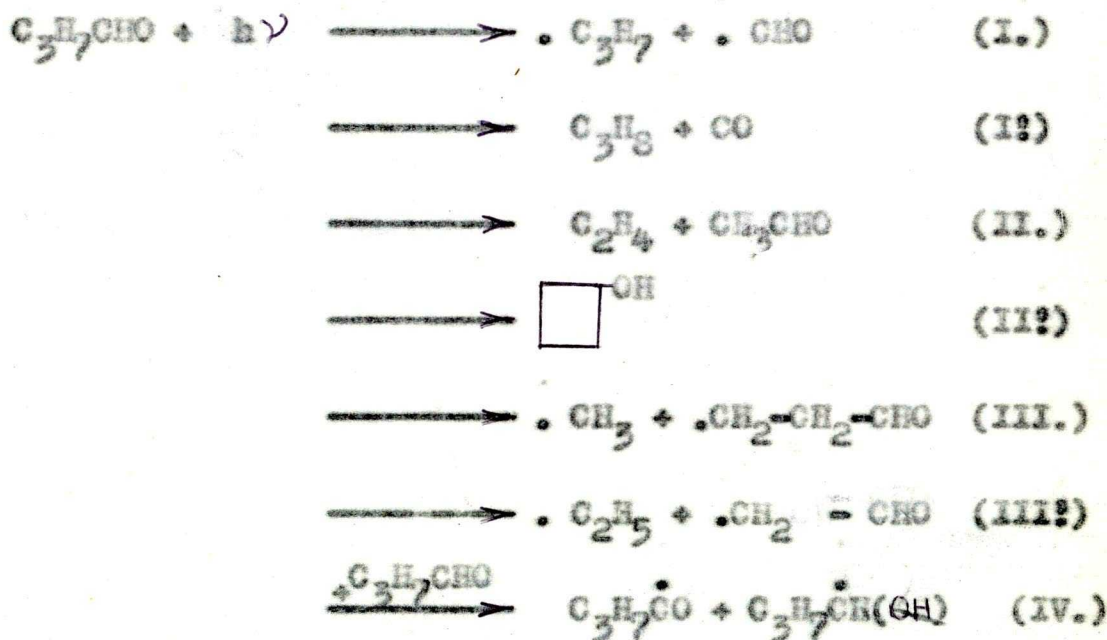
határoztak meg.

- l.) Még analóg reakciókra sem található irodalmi adat.
- m.) S.W. BENSON és B. O'NEAL [9.] által javasolt érték.
- n.) $\Delta(.CHO/.C_3H_7) \approx \Delta(CH_2 = CH./.C_2H_5) = 0,03$ alapján,
amely J. JAMES és L. TROUGHTON [52.] adata.
- p.) J.A. KERR és A.P. TROTHER-DICKENSON [11.] munkájából
vett sebességi együttható.
- r.) M.J. YEE QUKE és J.C. THYENE [46.] által meghatározott
érték, az újabban mért kombinálódási sebességi koeffi-
ciensek alapján valószínűleg alacsony.

A táblázat adataiból látható, hogy sikerült meghatároznunk hat olyan reakció sebességi koefficiensét, amelyekre az irodalomban csak jól-rosszul becsült értékek találhatók, vagy semmiféle adat nem áll rendelkezésre. Megjegyezzük, hogy az (50.) egyenlet felhasználásával a (3.) folyamaton kívül más reakciók sebességi koefficiensét is meghatározhatnánk, ehhez azonban mindenekelőtt pontosan ismert φ_I értékre lenne szükség. A I. primer folyamat kvantumhatásfokának pontos meghatározását a folyamatban levő fényintenzitás-függést vizsgáló kísérletek eredményeitől várjuk, ezért itt nem adunk meg további, φ_I értékének felhasználásával számolt sebességi koefficienseket.

4.6. A primer folyamatok kvantumhatásfoka

A n-butiraldehid gőzfázisú fotolízise során a következő primer folyamatok végbemenetelét igazoltuk:



Kísérleti eredményeinkből, az eredmények részletes diskussziójával meghatározható primer kvantumhatásfokokat, valamint a kvantumhatásfokok hőmérséklet- és nyomásfüggését a 17. táblázatban foglaltuk össze. Röviden utalunk itt a meghatározás módjára, továbbá az összehasonlíthatóság érdekében megadjuk a 298 K-on ($1,333 \cdot 10^4$ Pa) 100 torr aldehiddel végzett kísérletekre vonatkozó kvantumhatásfokokat is (ezeket φ_1^0 -al jelöltük).

Primer kvantumhatásfokok

	Összefüggések és javasolt értékek	A meghatározás módja
φ_I	a.) $\varphi_I \neq \varphi_I(T)$ b.) $\frac{1}{\varphi_I} = m_I \cdot p_M + b_I$ m_I, b_I – közelebbről nem ismert konstansok p_M – össznyomás c.) $\varphi_I^0 = 0,406$	- feltételezés. - Φ_{CO} ill. $\Phi_{C_3H_8}$ nyomásfüggéséből (4.3.2.1. fejj.). - 273 K-on 1-es láncosság feltételezésével (4.5.2. fejj.).
$\varphi_{I'}$	$\varphi_{I'} \neq \varphi_{I'}(p_M, T)$ $\varphi_{I'}^0 = 0,014$	- BLACET és CALVERT [6.] szerint (1.2. fejj.).
φ_{II}	a.) $\varphi_{II} \neq \varphi_{II}(T)$ b.) $\frac{1}{\varphi_{II}} = m_{II} \cdot \frac{1}{p_M} + b_{II}$ $m_{II} = (1,80 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{E}) / 13,5 \text{ mol}^{-1} \text{ Torr} \cdot \text{E}$ $b_{II} = 5,2 \text{ mol}^{-1} \text{ E}$ c.) $\varphi_{II}^0 = 0,163$	- $\Phi_{C_2H_4} \neq \Phi_{C_2H_4}(T)$ alapján, a n-C₄H₁₀ adalékolt kísérlet eredményeinek felhasználásával (4.4.1. fejj.). - $\Phi_{C_2H_4}$ nyomásfüggéséből (4.3.2.1. fejj.). - $\varphi_{II}^0 = \Phi_{C_2H_4}^0$
$\varphi_{II'}$	a.) $\varphi_{II'} = \Phi_{\square-OH}$ b.) $\frac{1}{\varphi_{II'}} = m_{II'} \cdot \frac{1}{p_M} + b_{II'}$ $m_{II'}, b_{II'}$ – konstansok c.) $\varphi_{II'}^0 = 0,025$	- ld. 11. ábra. - $\Phi_{\square-OH}$ nyomásfüggéséből (4.3.2.1. fejj.). - $\varphi_{II'}^0 = \Phi_{\square-OH}^0$

17. táblázat (folytatás)

	Összefüggések és javasolt értékek	A meghatározás módja
φ_{III}	hőmérséklet- és nyomásfüggése nem ismeretes. $\varphi_{III}^0 \approx 6 \cdot 10^{-4}$	$\varphi_{III}^0 \approx \Phi_{CH_4} + \Phi_{C_4H_{10}}$
φ_{III}'	$\varphi_{III}' = \varphi_{III}'(P_M, T)$ függés nem ismeretes. $\varphi_{III}' < 3 \cdot 10^{-4}$	$\varphi_{III}' < \Phi_{C_2H_6}$
φ_{IV}	Koncentráció-függő; hőmérséklet- és nyomásfüggése nem ismeretes $\varphi_{IV}^0 < 0,027$	- (4.3.2.2. fejelet) $\varphi_{IV}^0 < \Phi_{hept.-ol} + \Phi_{but.-ol},$ mivel α -hidroxibutílgyök más folyamatokból is képződik.

Az 1. táblázatban bemutatottuk a BLACET és CALVERT [6.] által meghatározott primer kvantumhatásfokokat; ahol egyáltalán összehasonlítás tehető - φ_{III} . kivételével - jónak mondható az egyezés a jelen munkában meghatározott értékekkel. Pontosabban a $(1,33 \cdot 10^4 \text{ Pa})$ 100 torr kezdeti nyomásu n-butanaldehiddel 298 K-on végzett fotolízisekben meghatározott (φ_i^0) értékekkel, ugyanis vizsgálataink egyik igen fontos eredménye éppen az volt, hogy a primer folyamatok kvantumhasznosítási tényezői többé-kevésbé függenek a reakcióhőmérséklettől és a rendszerben uralkodó nyomástól.

ÖSSZEFOGLALÁS

- 1.) Kísérleti módszert dolgoztunk ki a n-butíraldehid gőzfázisú fotolízisének tanulmányozására.
- 2.) 313 nm-nél átlagosan ($2,60 \cdot 10^{-10}$ mólifoton $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) $2,60 \cdot 10^{-10}$ E $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ intenzitású fotolizáló fényt alkalmazva széles konverziótartományban, ($6,67 \cdot 10^2 - 1,560 \cdot 10^4$ Pa) 5,0 - 117,0 torr kezdési nyomású n-butíraldehiddel végeztünk kísérleteket 253 és 299 K között. Vizsgáltuk inert gázoknak (C_4F_8 , C_4H_{10}) a fotolízisére gyakorolt hatását is.
- 3.) Az analízisek során mintegy 19 terméket azonosítottunk és mértük képződésük kvantumhatásfokát. A fotolízis legjelentősebb termékei:
 CO , C_3H_8 , C_2H_4 , CH_3CHO , n- C_6H_{14} , H_2 , CH_2O , $\square^{\text{OH}}$ és C_3H_6 .
- 4.) Kísérleti eredményeink értelmezésére mintegy 7 primer és több, mint 30 szekunder folyamatból álló reakcióséma felvételét javasoltuk.
- 5.) A n-pentántól eltekintve a kvantumhatásfokokat függetlennek találtuk a konverziótól.
- 6.) Megvizsgáltuk a primer és szekunder folyamatoknak a reakcióedényben uralkodó nyomástól való függését.
 - a.) A I. primer lépés kvantumhatásfoka egy határér-

ték eléréséig csökken, ugyanakkor a II. és II^o folyamat egy állandó értékig nő a nyomás növelésekor. Kvantitatív összefüggésekkel is alátámasztottuk azt az elképzelésünket, hogy a I. primer folyamat az elektrongerjesztett állapot magasabb, míg a II. és II^o az alacsonyabb rezgési szintjeiről indul ki, és a nyomásnövelés a rezgési relaxáció gyorsításával fejt ki hatását.

b.) Igazoltuk, hogy a formaldehid és hidrogén jelentős mértékben a reakcióedény falán végbemenő reakciókban képződik, és a nyomás növelése elsősorban a falhoz történő diffúzió sebességének csökkentésével csökkenti ennek a két terméknek a kvantumhatásfokát.

7.) Értelmeztük a kvantumhasznosítási tényezők hőmérséklet-függését, rámutattunk arra, hogy a szénmonoxid és propán magasabb hőmérsékleten gyakorlatilag teljesen láncfolyamatban képződik.

8.) A fotolízis sztoichiometriai viszonyainak tárgyalása során megadtuk a kinetikus lánc hosszúságot és megbecsültük a I. primer folyamat kvantumhatásfokát.

9.) Mintegy hat reakciónak meghatároztuk a sebességi koefficiensét, ezek többsége teljesen új eredménynek tekinthető.

Köszönetet mondok Dr. MÁRTA FERENCNEK, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjának, hogy az általa vezetett Kutatócsoportban lehetővé tette számomra disszertációm elkészítését.

Köszönetemet fejezem ki Dr. FÜRDÉTH SÁNDOR tudományos munkatársnak a kísérletek elvégzésében és kiértékelésben nyújtott segítségéért.

Külön hálás köszönetet mondok Dr. BÉRCES TIBOR tudományos főmunkatársnak, a kémiai tudományok kandidátusának, sokoldalú gyakorlati és elméleti útmutatásaiért.

IRODALOMJEGYZÉK

1. J.C. Calvert and J.N. Pitts, Jr., "Photochemistry", Wiley, New York, 1966, 371-374 old.
2. R.F. Borkowski and P. Ausloos, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4044 (1962).
3. P. Lebourgeois, R. Arnaud and J. Lemaire, Journal de chimie physique, 71, 481 (1974).
4. P.A. Leighton, L.D. Levanas, F.E. Blacet and R.D. Rowe, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1843 (1937).
5. F.E. Blacet and R.A. Crane, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5337 (1954).
6. F.E. Blacet and J.C. Calvert, J. Amer. Chem. Soc., 73, 661 (1951).
7. C.H. Bamford and P. Norrish, J. Chem. Soc., 1504 (1936).
8. A.A. Noyes Jr., G. Porter and J.G. Jolly, Chem. Rev., 56, 49 (1956).
9. S.W. Benson and H.B. O'Neal, "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions", National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards (United States), 1970.
10. A. F. Trotman-Dickenson and G.S. Milne, "Tables of Bimolecular Gas Reactions, (1967).
11. J. A. Kerr and A.F. Trotman-Dickenson, Trans. Faraday Soc., 55, 572 (1958).
12. J.D. Coyle, J. Chem. Soc., B, 2254 (1971).
13. Bárcos Tibor és Fürgeteg Sándor, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., közlés alatt.

14. Bérces Tibor, Főrgyeteg Sándor, Hackl Lajosné, Dóhé Sándor, Nacsa Ágnes Beszámoló a MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság 1973. június 20-21-i ülésén.
15. J.C. Dalton, M.W. Geiger and J.J. Snyder, J. Amer. Chem. Soc., 98, 396 (1976).
16. M. Tölgyesi, T. Bérces and Á. Nacsa, Acta Phys. et Chem., Szeged, 22, 57 (1976).
17. R.B. Rebert and P. Ausloos, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4803 (1964).
18. Tölgyesi Margit: "A gerjesztett szingulett és ³priplett állapotok szerepe a n-butiraldehid fotolízisében", Kandidátusi értekezés, JATE, Szeged, 1976.
- 18/a M. Tölgyesi, Á. Nacsa and T. Bérces, Kinet. Catal. Letters, közlés alatt.
19. A.A. Lamola and G.S. Hammond, J. Chem. Phys., 43, 2129 (1965)
20. P. Lebourgeois, R. Arnand and J. Lemaire, J. Chim. Phys., 73, 135 (1967).
21. G.M. Brenner, E.K.C. Lee, J. Phys. Chem., 75, 989, (1971).
22. G.S. Hammond and R.S.H. Lim, J. Amer. Chem. Soc., 85, 477 (1963).
23. P.J. Wagner, Ac. Chem. Res., 4, 168 (1971).
24. P.J. Wagner and R.C. Zepp, J. Amer. Chem. Soc., 94, 287 (1972).
25. H.E. O'Neal, R.G. Miller and E. Gunderson, J. Amer. Chem. Soc., 96, 3351 (1974).
26. W.A. Noyes and P.A. Leighton, "The Photochemistry of Gases", Reinhold Publishing Co., New York, 1941.

27. E.J. Bowen, "The Chemical Aspects of Light", Oxford, 1945.
28. V.G. Hatchard and C.A. Parker, Proc. Roy. Soc., A 235, 518 (1955).
29. J.H. Baxendale and E.R. Bridge, J. Phys. Chem., 59, 783 (1955).
30. C.A. Parker, "Photoluminescence of Solutions," Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1968.
31. H. Melville and V.G. Gesealock, "Experimental Methods in Gas Reactions", Mc Millan and Co. Ltd., New York, 1965.
32. F.E. Blacet, G.D. Mc Donald and P.A. Leighton, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 5, 1933 (1972).
33. C.A. Bricker and H.R. Johnson, Anal. Chem., 17, 400 (1945).
34. E.B. Sanders and J. Schuberts, Anal. Chem., 17, 282 (1945).
35. F.J. Wagner, "Outline of Lectures for a Short Course in Photochemical Reaction Mechanizmes", Reims, France, 1974.
36. E.H. Dorman and A.S. Satchan Australian Journal of Chemistry, 2, 25 (1956).
37. V.E. Lucas and O.K. Rice, J. Chem. Phys., 18, 993 (1950).
38. R.M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3039 (1951).
39. P.J. Robinson and K.A. Holbrook, "Unimolecular Reactions", Wiley Interscience Publishing Co., Bristol, England, 1971.
40. Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. V., T. Bércees, "The Decomposition of Aldehydes and Ketones", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1972.
41. K.W. Watkins and W.H. Thompson, Int. J. Chem. Kinetics, 5, 791 (1973).

42. J. A. Kerr and A.F. Trotman-Dickenson, "Progress in Reaction Kinetics", Vol.1., Pergamon Press, Oxford, 1961.
43. D.M. Golden et. al., J. Amer. Chem. Soc., 96, 1645 (1974).
44. D.A. Parkes, D.M. Paul and C.P. Quinne, J. Chem. Soc., Faraday I., 9, 1935 (1976).
45. D.M. Golden, K.J. Choo, M.J. Perona and L.W. Piszkievicz, Int. J. Chem. Kinetics, 8, 381, (1976).
46. M.J. Yee Quee and J.C. Thynne, Trans. Faraday Soc., 63, 1956 (1967).
47. V.N. Kondratyev, "Gázok kémiai reakcióinak kinetikája", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
48. J.O. Terry and J.H. Pottrel, Canadian J. Chem., 45, 2327 (1967).
49. V.N. Kondratyev, "Konstanti szkóroszti gazofaznñh reakcij", Nauka, Moszkva, 1971.
50. J.A. Kerr and A.F. Trotman-Dickenson, Trans. Faraday Soc., 55, 92 (1959).
51. J.A. Kerr and A.C. Lloyd, Trans. Faraday Soc., 63, 2480 (1967).
52. J. James and L. Troughton, Trans. Faraday Soc., 62, 145 (1966).
53. V.V. Sztjopánov, "A differenciálegyenletek tankönyve", Tankönyvkiadó, Budapest, 1952.
54. Leindler László, "Analízis I.-II.", Szeged, 1972, Egyetemi jegyzet.