

A GERJESZTETT ÁLLAPOTOK SZEREPE A n-BUTIRALDEHID
FOTOLIZISÉNÉL IZOOKTÁN OLDATBAN 313 nm HULLÁMHOSSZNÁL

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette

NACSA ÁGNES

Készült

A József Attila Tudományegyetem Általános és
Fizikai Kémiai Intézetében

Szeged

1976.



TARTALOM

	Oldal
1. BEVEZETÉS	1.
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3.
2.1. A n-butiraldehid primer és szekunder fotokémiai folyamatai	3.
2.2. A gerjesztett állapotok szerepének vizsgálata kioltók alkalmazásával	9.
2.2.1. STERN-VOLMER-féle összefüggések	12.
2.2.2. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezője	16.
2.3. A gerjesztett állapotok szerepének vizsgálata szenzibilizátorok alkalmazásával	18.
2.4. Céltküzések	20.
3. KISÉRLETI RÉSZ	22.
3.1. A kísérleteinkhez felhasznált anyagok	22.
3.2. Kísérleti metodika	24.
3.2.1. Mintakészítés	24.
3.2.2. Besugárzás	28.
3.2.3. Analízisre való előkészítés és az analízis	31.
4. KISÉRLETI EREDMÉNYEINK	36.
4.1. A n-butiraldehid fotolízise adalékanyag távollétében	36.
4.2. A n-butiraldehid fotolízise cisz-piperilén, naftalin és 1-metil-naftalin jelenlétében	38.

4.2.1. A n-butíraldehid fotolízisének kioltása	38.
4.2.2. A piperilén fotoszenzibilizált cisz $\rightarrow$ transz izomerizációja	48.
5. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELESE	52.
5.1. A n-butíraldehid primer fotokémiai folyamatai	52.
5.2. A gerjesztett szingulett és triplett állapotok szerepe a n-butíraldehid fotolízisében	53.
5.3. A gerjesztett szingulett és triplett állapotok élettartamának meghatározása a STERN-VOLMER típusú mechanizmus alapján	59.
5.4. A szenzibilizációs kísérletek értékelése	71.
5.5 A primer folyamatok mechanizmusa a n-bu- tíraldehid fotolízisében	72.
6. ÖSSZEFOGLALÁS	76.
FÜGGELÉK	78.
IRODALOM	89.

1. BEVEZETÉS

Az aldehidek fotokémiai és fotofizikai folyamatairól jóval kevesebb ismerettel rendelkezünk, mint a ketonok megfelelő folyamatairól. Ez annak tulajdonítható, hogy az aldehidek könnyen oxidálódnak és polimerizálódnak, ami megnehezíti vizsgálatukat és megbízható kvantitatív eredmények elérését.

Fotolitikus viselkedés tekintetében a γ -hidrogénatommal rendelkező alifás aldehidek egységes csoportot alkotnak. Ezeknél az aldehideknél lehetőség van hattagú gyűrűs átmeneti komplex kialakulására, illetve a γ -hidrogénatom intramolekuláris transzferje révén biradikális intermedier képződésére, amelyekből eliminációs, illetve ciklizációs termékek képződhetnek. A n-butiraldehid a legegyszerűbb olyan aldehid, amely rendelkezik γ -hidrogénatommal. A n-butiraldehid fotolízisének minden olyan folyamat játszódik le, amely az alifás aldehidek homológ sorának nagyobb szénatomszámú tagjainál végbemegy. Kutatócsoportunk néhány éve kezdte meg a n-butiraldehid fotokémiai vizsgálatát.

Vizsgálataink célja a n-butiraldehid primer fotokémiai folyamataiért felelős gerjesztett állapotok felderítése volt, amelyek ismerete feltétlenül szükséges a fotokémiai és fotofizikai folyamatok mechanizmusának megállapításához. A gerjesztett állapotok reaktivitásának vizsgálata szintén fontos feladat. Az aldehidek fotolízisének gyakorlati jelentősége is van a környezetvédelemben, mivel ipari szennyeződésként aldehidek kerülnek a levegőbe, ahol fotolízis következtében elbomolhatnak.

A gerjesztett állapotok tanulmányozása energiaátviteli, illetve lumineszcenciás vizsgálatokkal oldható meg. A fotokémiai

szenzibilizálás - amelyben az energiaátvitel egy adalékanyagtól a vizsgálandó anyag felé történik - és a kioltás - amelyben a fotolizálandó anyag adja át energiáját az adalékanyagnak - egyaránt használható erre a célra. A lumineszcenciás folyamatok, a fluóreszcencia és a foszforeszcencia vizsgálata szintén fontos információkat nyújthat a gerjesztett állapotok szerepének megismeréséhez. Célszerű az energiaátviteli és lumineszcenciás vizsgálatokat párhuzamosan végezni, mert ezek a vizsgálatok kiegészítik és alátámasztják egymást. A n-butiraldehidnél azonban nem észlelhető jelentős lumineszcencia, ezért energiaátviteli vizsgálatok segítségével tanulmányoztuk a n-butiraldehid gerjesztett állapotait. A gerjesztett szingulett és triplett állapotok szerepét a n-butiraldehid fotolízisében, valamint ezen állapotok élettartamát triplett kioltók alkalmazásával határoztuk meg.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A n-butiraldehid primer és szekunder fotokémiai folyamatai

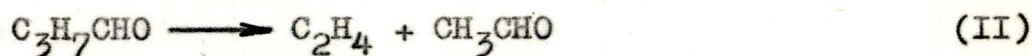
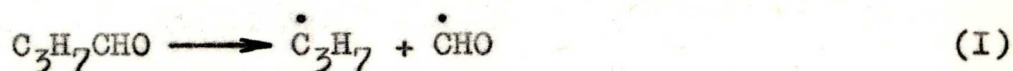
A fotokémiai folyamatok végbemenetelének előfeltétele a molekulák fényelnyelése, ezért a fotolitikus vizsgálatokhoz szükséges az illető anyag abszorpciós spektrumának ismerete.

A látható és a kvarc ultraibolya tartományban az egyszerű aldehidek legjelentősebb abszorpciós sávja 340-230 nm között van. Ez a sáv egy tiltott $n \rightarrow \pi^*$ szingulett-szingulett átmenetnek tulajdonítható, amelynek során az oxigén egy nem-kötő 2p elektronja a karbonilcsoport lazító π pályájára gerjesztődik. 400 nm közelében egy igen gyenge abszorpciós sáv jelentkezik, amely egy kétszeresen tiltott $n \rightarrow \pi^*$ szingulett-triplett átmenettel kapcsolatos. A vákuum ultraibolya tartományban 180 és 160 nm környékén erős abszorpciós sávok maximumai vannak, amelyeket megengedett $\pi \rightarrow \pi^*$ ill. $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetekkel magyaráznak [1].

BORKOWSKI és AUSLOOS lumineszcenciás méréseik alapján megállapították, hogy a n-butiraldehid besugárzásakor foszforeszcencia nem figyelhető meg. 300 nm-nél hosszabb hullámhosszú gerjesztő fény hatására fluoreszcencia észlelhető, bár meglehetősen kis intenzitással [2].

A n-butiraldehid fotolízisének első vizsgálatait LEIGHTON és munkatársai végezték gőzfázisban [3]. A képződő termékek

alapján a következő primer fotokémiai folyamatokat javasolták:



Az elbomlás mellett számottevő polimerképződést is megfigyeltek. A polimerizáció kvantumhasznosítási tényezője a hőmérséklet növekedésével csökken.

BLACET és CALVERT részletesen vizsgálta a n-butíraldehid és az i-butíraldehid fotolízisét 298-573 K hőmérséklettartományban, 313-253,7 nm hullámhossztartományban gőzfázisban [4]. A különböző termékek képződésére az I. táblázatban közölt kvantumhasznosítási tényezőt határozták meg.

I. Táblázat

A termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezői a n-butíraldehid fotolízisénél.

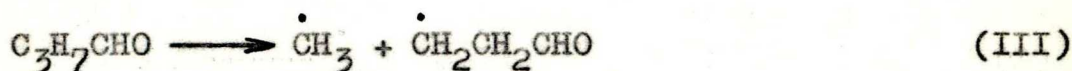
($\lambda = 313$ nm, $T = 298$ K, $P_{\text{n-butírald.}} \approx 100$ torr)

$\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8}$	Φ_{CO}	$\Phi_{\text{n-C}_6\text{H}_{14}}$	$\Phi_{\text{C}_3\text{H}_6}$	Φ_{H_2}	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4}$	Φ_{CH_4}
0,30	0,49	0,13	0,013	0,015	0,17	0,005

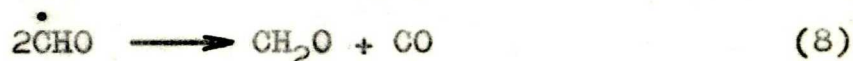
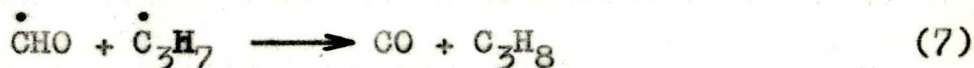
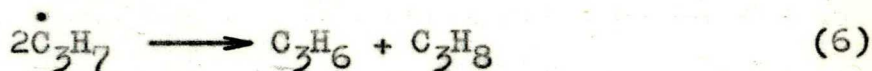
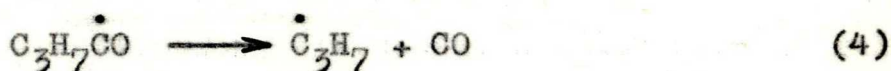
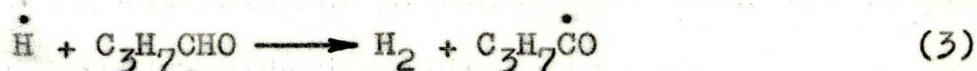
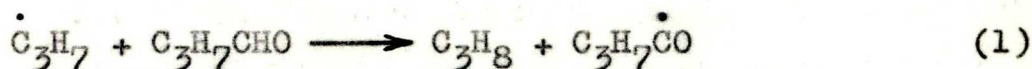
E termékeken kívül az etilénnel megegyező mennyiségű acetaldéhidet is kimutattak, amelyet azonban nem mértek rendszeresen.

A metánképződés magyarázatára egy további primer folya-

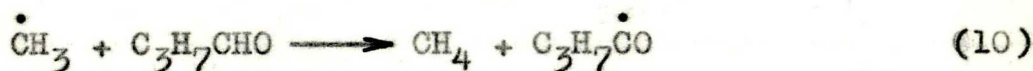
matot vettek fel:



A propil- és formilgyökök szekunder reakcióira az alábbi sémát javasolták:



Magas hőmérsékleten csak az (1)-(7) folyamat megy végbe, továbbá a metilgyökök alábbi szekunder reakciója:



BLACET és CALVERT a kvantumhasznosítási tényezők hőmérsékletfüggését is vizsgálta a főbb termékek képződésénél. A propán- és a szén-monoxidképződésének kvantumhasznosítási tényezője jelentős mértékben nő a hőmérséklettel, a hidrogénképződése kezdetben szintén nő, magas hőmérsékleten pedig határértéket ér el. A kvantumhasznosítási tényezők hőmérsékletfüggését az okozza, hogy ezen termékek képződése szabad gyökök részvételével

történik. Az etilénképződés kvantumhasznosítási tényezője független a hőmérséklettől, ami arra utal, hogy az etilén nem gyökök révén képződik.

A termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezőit az abszorbeált fény hullámhosszának függvényében is tanulmányozták. Megállapították, hogy rövidebb hullámhosszaknál a kvantumhasznosítási tényezők általában nagyobbak.

BLACET és CALVERT a primer folyamatok bizonyítására és a primer kvantumhasznosítási tényezők meghatározására jód jelenlétében vizsgálta a *n*-butiraldehid fotolízisét [5]. Elég nagy jód-koncentrációknál a jód elfogja a primer folyamatokban képződött valamennyi gyököt, de nem dezaktiválja a gerjesztett aldehidmolekulákat. Két új termék, a propil-jodid és a metil-jodid megjelenését észlelték, valamint a propilén, a *n*-hexán és a metán eltűnését. Ez azt bizonyítja, hogy keletkeznek propil- és metilgyökök a fotolízisben. A nagy jód-koncentrációk jelenlétében is megmaradó propán azt bizonyítja, hogy a propán nemcsak szabad gyökökön keresztül, hanem közvetlenül is képződik a *n*-butiraldehidből. Az etilén és acetaldehid képződését nem befolyásolja a jód, tehát nem gyökreakcióban keletkeznek.

BLACET és CALVERT a primer fotokémiai folyamatok kvantumhasznosítási tényezőit a termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezőjéből állapította meg.

Az I primer folyamat kvantumhasznosítási tényezője hidrogénképződés kvantumhasznosítási tényezőjének magas hőmérsékleten elért határértékével adható meg jód távollétében, mivel magas hőmérsékleten minden formilgyök elbomlik a (2) folyamat szerint,

aminek következtében ekvivalens mennyiségű hidrogén képződik. Jód jelenlétében a propil-jodid képződésének kvantumhasznosítási tényezője használható erre a célra.

Az I' folyamat kvantumhasznosítási tényezőit a jód távollétében végzett fotolízisnél nem lehet meghatározni, mert ezen primer folyamat termékei, a propán és a szén-monoxid az I folyamat révén is keletkeznek, sőt a fotolízisben képződő propán és szén-monoxid nagy részét az I folyamat szolgáltatja. Elegendő jód jelenlétében végezve a fotolízist az I primer folyamatban keletkező összes propilgyök propil-jodidot eredményez, ezért csak az I' folyamatban képződik propán, tehát a propánképződés kvantumhasznosítási tényezője adja meg az I' primer folyamat kvantumhasznosítási tényezőjét. A II primer fotokémiai folyamatkvantumhasznosítási tényezőjét jód jelenlétében és távollétében egyaránt az etilénképződés kvantumhasznosítási tényezőjével lehet megadni.

A III folyamat kvantumhasznosítási tényezőjét jód jelenlétében a metil-jodid képződésének kvantumhasznosítási tényezője adja meg, mert elegendő jód jelenlétében végezve a fotolízist a metilgyökök mindegyike metil-jodiddá alakul. A jód távollétében mért metánképződés kvantumhasznosítási tényezője is közelítőleg ilyen értékű.

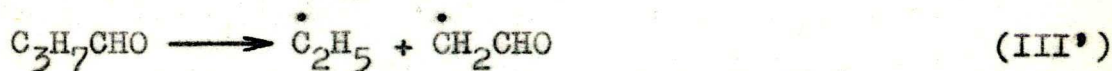
BLACET és CRANE az aldehidek fotolízisét rövidebb hullámhosszaknál, 238 és 187 nm-nél tanulmányozta gőzfázisban [6]. 187 nm hullámhossznál a n-butiraldehid elektrongerjesztése más típusú, mint 238 nm-nél, de a 187 nm-nél mért kvantumhasznosítási

si tényezők összhangban vannak a hosszabb hullámhosszaknál kapott értékekkel. 187 nm-nél is azokkal a primer fotokémiai folyamatokkal kell számolni, mint a hosszabb hullámhosszaknál. Egy új termék, a n-bután képződését is kimutatták 187 nm-nél. Az aldehid polimerizációját is észlelték, amelynek kvantumhasznosítási tényezője szintén nő a hullámhossz csökkenésével. BLACET és CRANE jódot jelenlétében nem végeztek fotolízist, de megbeszéltek a primer folyamatok kvantumhasznosítási tényezőjét néhány egyszerű közelítés felhasználásával.

A n-butiraldehid oldatfázisú fotolízisét - az irodalmi adatok tanúsága szerint - kevésbé részletesen vizsgálták, mint a gőzfázisú fotolízist. COYLE a γ -hidrogénatommal rendelkező alifás aldehidek fotolízisét 300 nm hullámhossznál benzol és acetonitril oldatban vizsgálta [7]. Acetaldehidet és alként, valamint ciklobutanolt kapott a fotolízis fő termékként. A ciklobutanolképződést az alábbi primer fotokémiai folyamattal értelmezte:

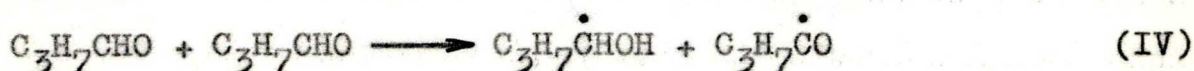


Az etánképződés magyarázatára egy további primer fotokémiai folyamatot kellett felvenni. Ugyanis az etán képződésének kvantumhasznosítási tényezője nagyobb, mint amit a metilgyökök rekombinálódásával lehet magyarázni [8].

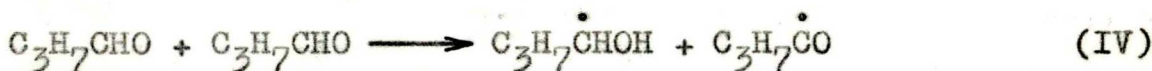
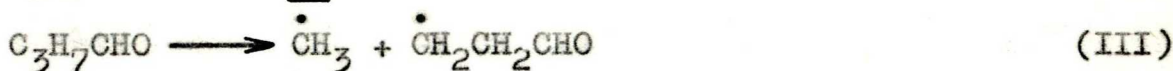


LEBOURGEOIS és munkatársai a n-butiraldehid fotokémiai folyamatait és fluoreszcenciáját 313 és 285 nm hullámhossznál n-heptánban és vizes oldatban tanulmányozták [9]. Egy olyan további primer fotokémiai folyamatot vettek fel, amelyben egy ger-

jesztett aldehid molekula egy alapállapotú molekulával lép reakcióba.



Az irodalmi adatokat összesítve megállapítható, hogy a n-butiraldehid fotolízisének hét primer fotokémiai folyamat végbemenetelével kell számolni:



Az I illetve a II primer folyamatot, amelyek igen fontos szerepet játszanak a karbonil vegyületek fotokémiájában, BAMFORD és NORRISH javaslatára type I illetve type II folyamatnak nevezik [10].

2.2. A gerjesztett állapotok szerepének vizsgálata kioltók alkalmazásával

A kioltás igen elterjedten használatos a gerjesztett állapotok szerepének vizsgálatában. Szelektív triplett kioltók alkalmazásával el lehet dönteni, hogy valamely folyamat végbemenetelért a gerjesztett szingulett vagy triplett állapot felelős-e, illetve ha mindkettő szerepet játszik, a kétféle gerjesztett állapot részvételének arányát lehet meghatározni. Feltételezve,

hogy a két állapot élettartama jelentősen különbözik, elég nagy kioltó-koncentrációt választva, a triplett állapotból kiinduló folyamatok teljesen kioltódnak, míg a szingulett reakciók változatlanul végbemennek.

A telítetlen szénhidrogéneket széles körben használják triplett kioltóként. REBBERT és AUSLOOS különböző olefinek hatékonyságát hasonlította össze az aceton foszforeszcenciájának kioltásánál [11]. Az általuk vizsgált vegyületek közül a legjobb triplett kioltónak a sztirolt találták. Igen jó triplett kioltók a konjugált diének, míg a nem konjugált diének és a monoolefinek kis hatékonyságúak a triplett állapot kioltásában.

Egy vegyület akkor jó kioltó, ha minden ütközéskor energiaátvitel megy végbe a fotolizálendő anyagtól a kioltó felé. Ez általában akkor következik be, ha az energiaátvitel elég exoterm. Ezért az alacsony triplett energiaszinttel rendelkező anyagok a jó triplett kioltók. Igen elterjedten alkalmazott triplett kioltó a piperilén (1,3-pentadién). A cisz-piperilén legalacsonyabb triplett szintje 57 kcal mol^{-1} (239 kJ mol^{-1}), a transz-piperiléné 59 kcal mol^{-1} (247 kJ mol^{-1}) energiával rendelkezik [12]. Az aromás vegyületek is gyakran használt triplett kioltók. MOORE és KETCHUM a naftalint hatékony kioltónak találták a benzofenon fotoredukciójánál [13]. A naftalin triplett állapotának legalacsonyabb szintje $60,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (255 kJ mol^{-1}), illetve az 1-metil-naftaliné 60 kcal mol^{-1} (251 kJ mol^{-1}) energiájú [14]. Fotolitikus vizsgálataink modellanyagának, a n-butiraldehidnek a legalacsonyabb triplett energiaszintje 80 kcal mol^{-1} (335 kJ mol^{-1}) körül van az alap-

állapot felett. Ezért a n-butiraldehidről a piperilén ill. naftalin felé irányuló triplett energiaátvitel igen exoterm, tehát gyorsnak kell lennie, közel a diffúzió-gátolt sebességhez oldatban, illetve az ütközési sebességhez gőzfázisban.

WAGNER és HAMMOND a type II fotoeliminációs reakció piperilénnel történő kioltását tanulmányozta ketonoknál és alifás aldehideknél, többek között a n-butiraldehidnél is oldatfázisban [15]. A piperilén csökkenti a butiraldehid bomlását, és egyidejűleg új termékek is képződnek, amelyek valószínűleg a gyököknek a piperilénre történő addíciójából származnak.

COYLE az alifás aldehidek fotoeliminációját és fotociklizációját tanulmányozva a reakciómechanizmus vizsgálata céljából piperilént adott a rendszerhez. A maximális piperilénkoncentráció 3 mol dm^{-3} volt. Azt tapasztalta, hogy az általa vizsgált fotolízis-termékek - az acetaldehid, alkén és ciklobutanol képződése csak részben oltható ki piperilénnel ($n\pi^*$ triplett állapot). A piperilénnel ki nem oldható termékképződéséért az $n\pi^*$ szingulett állapot felelős. COYLE meghatározta a vizsgált aldehidek triplett állapotának élettartamát, ez a n-butiraldehid esetében $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ [7].

WETTACK és munkatársai kimutatták, hogy a piperilén a triplett állapot kioltása mellett a gerjesztett szingulett állapot kioltására is képes. Nagy koncentrációknál (mol dm^{-3} tartományban) a piperilén kioltja az alkil ketonok fluoreszcenciáját [16].

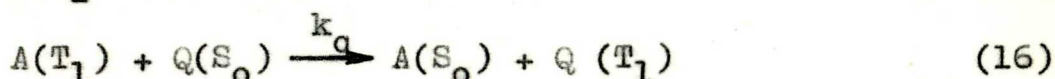
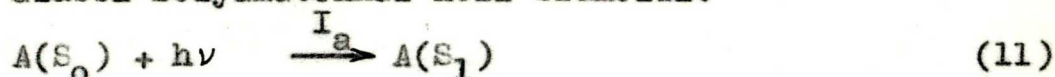
LEBOURGEOIS és munkatársai naftalint használtak triplett

kioltóként a n-butiraldehid fotokémiájának tanulmányozásánál 313 nm hullámhossznál. 10^{-2} mól dm^{-3} alatti naftalin-koncentrációkat alkalmaztak, mert ekkor feltevésük szerint a naftalin által elnyelt fényhányad jelentéktelen. A kioltásos kísérletek alapján meghatározták a n-butiraldehid gerjesztett állapotainak élettartamát. A gerjesztett szingulett állapot élettartamára n-heptán oldatban $6 \cdot 10^{-10}$ s-ot számítottak, a triplettre pedig $1,5 \cdot 10^{-8}$ s-ot ($1,2 \cdot 10^{-1}$ mól dm^{-3} aldehid-koncentráció esetén). Megállapították, hogy a n-butiraldehid bomlása túlnyomórészt a triplett állapotból indul ki, a gerjesztett szingulett állapotból kiinduló monomolekulás folyamatok kvantumhatásfoka kisebb, mint 0,14 [9].

2.2.1. STERN-VOLMER-féle összefüggések

A kioltásos vizsgálatok eredményeinek értékelésénél gyakran használatos az ún. STERN-VOLMER összefüggés. Ezt valamely fotokémiai folyamat kioltására a következőképpen lehet levezetni [8].

A vizsgált anyagot triplett kioltó jelenlétében besugározva az alábbi folyamatokkal kell számolni:



ahol $A(S_0)$, $A(S_1)$ és $A(T_1)$ a vizsgált anyag alapállapotát, első gerjesztett szingulett és legalacsonyabb triplett állapotát jelöli, D és Q pedig a vizsgálandó terméket, illetve a kioltóanyagot jelenti. A (12) és (14) folyamatokban vannak összevonva az $A(S_1)$ illetve $A(T_1)$ gerjesztett molekulák mindazon primer fotofizikai és fotokémiai reakciói, amelyek a vázlatos sémában nem lettek feltüntetve. A D termék képződésének kvantumhasznosítási tényezője kioltóanyag távollétében a következő kifejezéssel adható meg:

$$\Phi_0 = \phi_{ISC} \frac{k_D}{k_D + \sum k^S} \quad (17)$$

Triplett kioltó jelenlétében a kioltás következtében módosul a kvantumhasznosítási tényező kifejezése:

$$\Phi = \phi_{ISC} \frac{k_D}{k_D + \sum k^T + k_Q[Q]} \quad (18)$$

A kvantumhasznosítási tényezők aránya:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + \frac{k_Q}{k_D + \sum k^T} [Q] \quad (19)$$

A kioltható állapot élettartamának

$$\tau_0 = \frac{1}{k_D + \sum k^T} \quad (20)$$

figyelembevételével a következő kifejezést kapjuk:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + k_Q [Q] \tau_0 \quad (21)$$

A (19) és (21) egyenletek a STERN-VOLMER összefüggés közismert alakjai. Az összefüggés szerint a Φ_0/Φ viszony lineáris függvénye a kioltókoncentrációnak. Az egyenes iránytangenséből a kioltás sebességi állandójának ismeretében a kioltható állapot élettartama számítható ki.

Ez a lineáris összefüggés gyakran nem teljesül. Abban az esetben, ha a termékképződési folyamat két különböző gerjesztett állapotból indul ki, amelyek közül csak az egyik oltható ki, a $\Phi_0/\Phi - [Q]$ összefüggés a kezdeti emelkedő szakasz után az abszcissa felé elhajlik, s határértékhez tart. Erre az esetre a STERN-VOLMER egyenlet egy módosított formája alkalmazható [17]:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = (1 + \frac{k_q [Q]}{\sum k}) / (1 + \frac{k_q [Q]}{\sum k} \frac{\Phi_\infty}{\Phi_0}) \quad (22)$$

ahol Φ_∞ az adott termék képződésének kvantumhasznosítási tényezője végtelen nagy kioltó-koncentrációnál.

Nagy kioltó-koncentrációknál előfordulhat, hogy az energiaátvitel nem diffúzió-gátolt sebességgel megy végbe (szomszédos kioltás). Ekkor a STERN-VOLMER egyenlet alábbi alakja használható:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = (1 + \frac{k_q [Q]}{\sum k}) / (1 - \alpha_u) \quad (23)$$

ahol α annak a valószínűsége, hogy energiaátvitel megy végbe az ütközés élettartama alatt. Ebben az esetben a STERN-VOLMER görbe az ordináta felé hajlik el. Hasonló lefutású a $\Phi_0/\Phi - [Q]$ össz-

szefüggés akkor, ha a fizikai kioltásra kémiai kioltás szuperponálódik. Ha a kioltó kémiai reakcióba lép a gerjesztett állapotú molekulákkal, vagy a primer folyamatokban keletkező gyökökkel, kémiai kioltásról van szó.

Abban az esetben, ha a vizsgált termék képződését a kioltóanyag nem oltja ki, a STERN-VOLMER ábrázolás az abszcisszával párhuzamos egyenest ad.

DALTON és TURRO részletesen vizsgálta a STERN-VOLMER összefüggést azokban az esetekben, amikor a fotokémiai reakció mindkét gerjesztett állapotból (szingulett és triplett) kiindulva végbemegy, s mindkét állapot kioltható [18]. Ebben az esetben a STERN-VOLMER ábrázolás az abszcissza felé hajló görbét ad, amelynek kezdeti meredeksége a

$$k_q^S \tau_o^S + \frac{(\Phi_r^{oT} / \Phi_r^{oS})}{1 + (\Phi_r^{oT} / \Phi_r^{oS})} (k_q^T \tau_o^T) \quad (24)$$

kifejezéssel adható meg. Nagy kioltó-koncentrációnál a görbe a

$$k_q^S \tau_o^S [1 + (\Phi_r^{oT} / \Phi_r^{oS})] \quad (25)$$

iránytangensű aszimptótát közelíti. Ennek a ferde aszimptótának a tengelymetszete a következő kifejezéssel adható meg:

$$1 + (\Phi_r^{oT} / \Phi_r^{oS}) - \frac{k_q^S \tau_o^S [1 + (\Phi_r^{oT} / \Phi_r^{oS})]}{k_q^T \tau_o^T} \quad (26)$$

A fenti kifejezésben a Φ_r^{oS} a gerjesztett szingulett állapotból, a Φ_r^{oT} a triplett állapotból kiinduló termékképződés kvantumhasznosítási tényezőjét jelenti kioltóanyag távollétében.

DALTON és TURRO feltételezte, hogy a gerjesztett szingulett állapotból a triplett állapotba való átmenet irreverzibilis. Ezzel szemben WAGNER azt az esetet vizsgálta, amikor ezen két gerjesztett állapot közötti átmenet reverzibilis és terminus egyensúly alakul ki közöttük [19]. SHETLAR azt az általános esetet tanulmányozta, amikor a gerjesztett szingulett és triplett állapot közötti reverzibilis átmenetek sebessége összemérhető a termékképződés, illetve a dezaktiválódás sebességével, és ezért nincs lehetőség a gerjesztett állapotok közötti egyensúly beállítására [20].

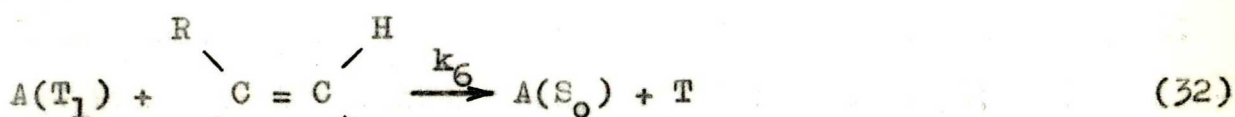
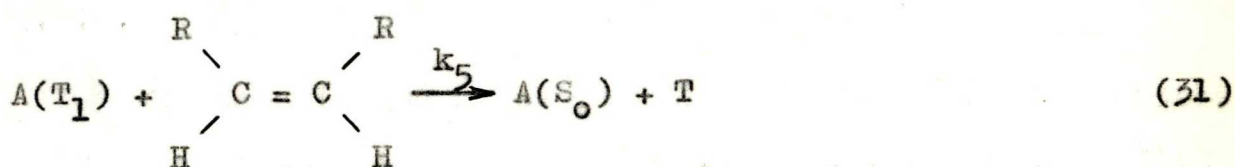
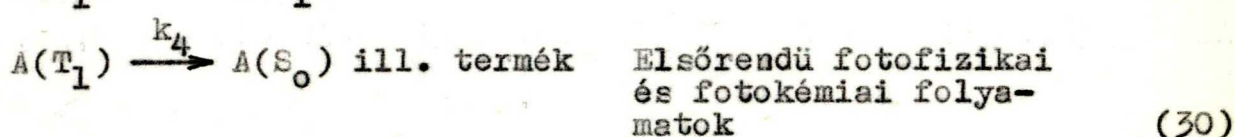
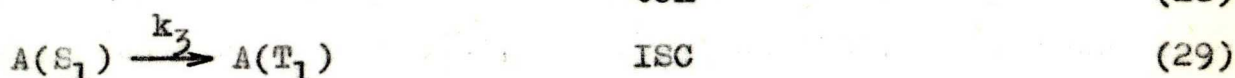
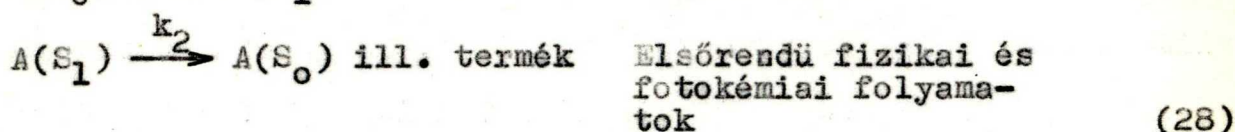
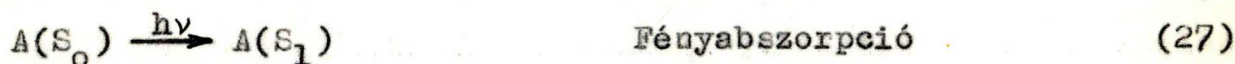
2.2.2. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezője

Az alapállapotú molekulák fényelnyelés hatására gerjesztett szingulett állapotba kerülnek. A gerjesztett szingulett állapotból a molekulák egy része triplett állapotba megy át. Ez egy multiplicitásváltozással járó energiaátmenet, ami az irodalomban intersystem crossing (ISC) néven ismeretes. A triplett állapotnak igen fontos szerepe van a fotokémiában. Erről a triplett állapot képződésének kvantumhasznosítási tényezője nyújt felvilágosítást, ami nem más, mint a ϕ_{ISC} .

LAMOLA és HAMMOND egy egyszerű módszert dolgozott ki a ϕ_{ISC} meghatározására [21]. A fotolizálandó rendszerhez adalékanyagként egy olyan olefin vegyületet adnak, amely triplett kioltóként működik. Ebben az esetben a fotolizálandó anyag átadja triplett gerjesztési energiáját az adalékanyagnak. Ezen energiaátviteli folyamat lejátszódását az olefin cisz-transz

izomerizációja kíséri. Így az izomerizáció mértéke az energiaátvitel mértékének tekinthető.

A rendszerben fénybesugárzás hatására bekövetkező folyamatokat az alábbi sémában foglalták össze:



Az $A(S_0)$, $A(S_1)$ és $A(T_1)$ jelentése megegyezik az előbbiekkal, a T pedig egy biradikális intermediert jelöl. A sémából látható, hogy a kioltás során képződött biradikális intermedier a (33) illetve (34) folyamat révén mind cisz-, mind transz-alakká alakulhat. Viszonylag nagy olefin-koncentrációt alkalmazva, ahol a



triplett állapot kioltása teljes, a kioltó cisz-transz izomerizációjának méréséből a triplettképződés kvantumhatásfoka meghatározható.

$$\phi_{ISC} = \frac{A}{I_a} \left(1 + \frac{[cisz]_s}{[transz]_s} \right) = \phi_C \rightarrow \frac{[cisz]_s + [transz]_s}{[transz]_s} \quad (35)$$

A $[cisz]_s/[transz]_s$ a fotostacionárius állapotban beálló izomerarányt jelenti. Ennek értékére LAMOLA és HAMMAND 0,81-et adott meg piperilén esetében. A β a kiindulási cisz-izomernek transz-izomerre alakult hányadát jelenti.

2.3. A gerjesztett állapotok szerepének vizsgálata szenzibilizátorok alkalmazásával

A karbonil vegyületek és az aromások lényeges különbséget mutatnak a szingulett és triplett energiaszintek egymástól való távolságának tekintetében. A karbonil vegyületek első gerjesztett szingulett állapotának energiája nem sokkal van a legalacsonyabb triplett szint energiája fölött. Így pl a n-butiraldehid legalacsonyabb triplett energiaszintje 80 kcal mol^{-1} (335 kJ mol^{-1}), míg az első gerjesztett szingulett állapoté 86 kcal mol^{-1} (360 kJ mol^{-1}) [9]. Ezzel szemben az aromás vegyületek nál ez a két energiaszint igen távol esik egymástól. Így pl a naftalin legalacsonyabb triplett szintjének energiája $60,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (255 kJ mol^{-1}), első gerjesztett szingulett állapotának energiája pedig $90,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (380 kJ mol^{-1}) [14].

A különböző gerjesztett állapotok energiájában mutatkozó különbségek miatt egy aromás-karbonil rendszer alkalmas lehet

a karbonil vegyületek fotoszenzibilizált reakcióinak tanulmányozására. Ezt egy naftalin-butiraldehid rendszeren a következőképpen lehet bemutatni.

Fényabszorpció révén a naftalin gerjesztett szingulett állapotba kerül. Mivel a naftalinnál az első gerjesztett szingulett állapot energiaszintje lényegesen a legalacsonyabb triplet energiaszint fölött található, a triplett állapot képződésének kicsi a valószínűsége. A naftalin szingulett gerjesztési energiáját képes átadni az olyan vegyületeknek, amelyek alacsonyabb szingulett energiaszinttel rendelkeznek. Ezért a gerjesztett naftalin molekuláktól szingulett energiaátvitel megy végbe az aldehid molekulák felé. Másrészt a triplett karbonil molekulák átadják energiájukat az alapállapotú aromás molekuláknak. A naftalin tehát egyidejűleg szingulett szenzibilizátorként és triplett kioltóként működik. Mivel a naftalin extinkciós koefficiense 313 nm-nél nagyobb, mint az aldehidé, nagy naftalin-koncentrációknál a besugárzott fényt gyakorlatilag teljesen a naftalin nyeli el. Ebben az esetben csak a gerjesztett szingulett állapotból kiinduló reakciókmennek végbe.

WAGNER 1-metil-naftalint használt az alifás ketonok szingulett szenzibilizációs reakcióinak tanulmányozásához. A naftalin és az 1-metil-naftalin energiaszintjei nem térnek el egymástól számottevően, azonban az 1-metil-naftalin előnyösebben használható, mert folyadék, s így igen nagy koncentrációban, sőt oldószerként is alkalmazható [22].

Az egyes fotolizistermékek kvantumhasznosítási tényezőinek reciprokát a keton-koncentráció reciprokának függvényében

ábrázolva egyenest kaptak, a fotoszenzibilizációs reakciókra érvényes alábbi összefüggés következtében:

$$\frac{1}{\Phi_i} = \frac{1}{\Phi_s} \left(1 + \frac{1}{k_t \tau_{sens} [K]} \right) \quad (36)$$

ahol a Φ^s a keton gerjesztett szingulett állapotából kiinduló termékképződés kvantumhasznosítási tényezőjét, a k_t a metil-naftalintól a keton felé végbemenő energiaátvitel sebességi állandóját, a τ_{sens} a gerjesztett szingulett metil-naftalin élettartamát jelenti. A kapott egyenes tengelymetszetéből a szingulett állapotból végbemenő termékképződés kvantumhasznosítási tényezője, a meredekségből a $k_t \tau_{sens}$ szorzat számítható ki.

2.4. Célkitűzések

A bemutatott irodalmi eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a n-butíraldehid fotolízisének kioltók jelenlétében történő tanulmányozása egy-egy primer folyamat vizsgálatára terjedt csak ki, s a triplett és a gerjesztett szingulett állapot szerepének pontos meghatározása sem történt meg. Ezért munkánk céljaul a következőket tűztük ki:

1. A n-butíraldehid fotolízisének vizsgálata adalékanyag távollétében. Ugyanis a ~~kioltásos~~ kísérletek értékeléséhez szükséges a kioltás nélküli fotolízis eredményeinek ismerete.

2. A n-butíraldehid fotolízisének vizsgálata többféle, különböző típusú kioltó jelenlétében, aminek alapján a gerjesztett szingulett és triplett állapotok fotolízisben játszott szerepének meghatározása történhet meg.

3. A n-butíraldehid fotolízisében szerepet játszó gerjesztett szingulett és triplett állapotok élettartamának meghatározása.

4. A kioltás vizsgálata különböző hőmérsékleteken.

5. Kísérleti eredményeinket összesítve megkíséreljük megadni a n-butíraldehid primer fotokémiai és fotofizikai folyamatait, valamint ezek kvantumhasznosítási tényezőit.

3. KISÉRLETI RÉSZ

3.1. A kísérleteinkhez felhasznált anyagok

A rendelkezésünkre álló n-butíraldehid Fluka gyártmányú puriss. minőségű anyag volt, amely 0,1% hidrokinnont tartalmazott stabilizátorként. Ezt az aldehidet nátrium-biszulfitos lecsapással tisztítottuk és a keletkeztő aldehid-biszulfitból nátriumkarbonát-oldattal, melegítés közben szabadítottuk fel. Az átdestilláló aldehidet elválasztottuk a víztől és MgSO_4 felett szárítottuk. A butíraldehid felszabadítását nitrogénatmoszférában végeztük. Az aldehidtisztítás csapdarendszerben végzett vákuumdestillációval fejeződött be. A gázkromatográfiás analízis szerint a tisztított aldehid legjelentősebb szennyezése az izobutíraldehid volt ($\leq 0,2\%$), az egyéb szennyezések mennyisége jelentéktelen volt. A butíraldehidet a tárolóedényben fénytől és levegőtől védve tartottuk. A kísérletek megkezdése előtt a n-butíraldehidet szénsav-aceton hűtőkeverékről megszivattuk a tárolás folyamán esetleg keletkezett termékek eltávolítása céljából.

Az oldószerként használt izooktán Fluka gyártmányú purum minőségű volt. Előzetes tisztítása kénsavas kirázással történt, majd vízzel mostuk és MgSO_4 felett szárítottuk. Ezután egy nagy tányérszámú oszlopon frakcionált destillációnak vetettük alá. az izooktán tisztaságát gázkromatográfiásan ellenőriztük, amely szerint n-heptánnál könnyebb szennyezések nem voltak kimutathatók az anyagban.

A fotolízis-minták kromatogramjainak mennyiségi értékelését belső standard alkalmazásával oldottuk meg. A belső standardként használt izopentánt bemértük az izooktánba, s ezután oxigénmentesítettük az elkészült oldatot. Forralással kiűztük a folyadékban oldott gázokat, majd szénsav-aceton hűtőkeverékről megszivattuk. Ezt a műveletet 5-6-szor kellett megismételni.

A rendelkezésünkre álló izopentán Koch-Light Laboratories LTD gyártmányú purum minőségű volt. Tisztítása desztillációval történt. A desztilláció után gázkromatográfiásan vizsgáltuk az izopentán tisztaságát.

A szintén belső standardként használt ciklohexanon Biogal gyártmányú puriss. minőségű anyag volt. A ciklohexanont az izopentánhoz hasonlóan desztillációval tisztítottuk, és gázkromatográfiásan ellenőriztük a tisztaságát.

A kioltóként használt cisz-piperilén Fluka gyártmányú purum minőségű volt. A piperilént csapdarendszerben végzett vákuumdesztillációval tisztítottuk. A gázkromatográfiás analízis szerint az anyag 0,14% transz-piperilén szennyezést tartalmazott, amelyet desztillációval nem tudtunk elkülöníteni. Ezért a kísérletekben analizált transz-piperilén mennyiségét korrigálnunk kellett a kezdeti transz-piperilén mennyiségével.

Az általunk használt 1-metil-naftalin Fluka gyártmányú pract. minőségű anyag volt. A metil-naftalint vákuumdesztillációval tisztítottuk, és gázkromatográfiásan vizsgáltuk a tisztaságát.

A rendelkezésünkre álló naftalin pract. minőségű volt. Az anyag tisztítása szublimációval történt, tisztaságát olvadáspont-méréssel ellenőriztük.

3.2. Kísérleti metodika

Fotokémiai kísérleteink végrehajtása három munkafázisból állt, amelyeket különböző berendezésekben végeztünk. Ezek a következők:

A fotolizálandó minták elkészítése

A minták besugárzása

A minták analízisre való előkészítése és a gázkromatográfiás analízis.

3.2.1. Mintakészítés

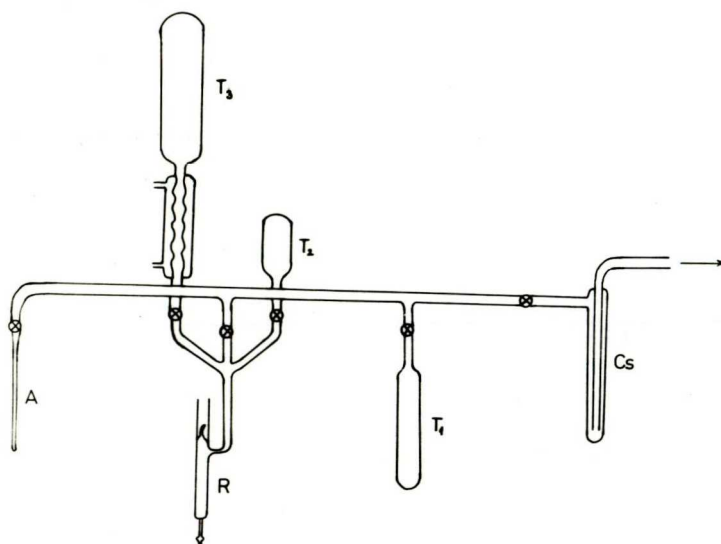
A minták elkészítését vákuumkészülékben végeztük. Az elővákuum előállítására olajrotációs szivattyút használtunk. A 10^{-5} torr nagyságrendű nagyvákuumot olajdiffúziós szivattyúval állítottuk elő. Nyomásmérésre Penning-Pirani vákuummétert használtunk.

Csak a vákuumtechnikai részen használtunk zsírozott üvegcsapokat, mivel a csapzsír oldhatja a rendszerben tárolt anyagokat. Ezért a bemérőrendszerben polietilén membránnal ellátott Springham-szelepekkel történt a zárás. A piperilénnel érintkező helyeken teflon zárófelületű Rotalfo- ill. Young-szelepeket használtunk, mivel a piperilén megtámadja a polietilént.

A mintakészítést két, egymástól elkülönített bemérőrendszerben végeztük, hogy az adalékanyagmentes minták elszennyeződését megakadályozzuk.

Adalékanyagmentes minták készítése

Az e célra alkalmazott készülék az 1. ábrán látható. A vákuumtechnikai rész és a készülék fővezetéke közé cseppfolyós levegővel hűtött csapdát (CS) iktattunk be. A T_1 és T_2 tárolóedényben a n-butiraldehidet, illetve az aldehid törzsoldatot helyeztük el. A T_3 tárolóedény az oldószerként használt izopentán tartalmú izooktán levegőtlenítésére és tárolására szolgált. A fővezetékhez csatlakozozott még az A kalibrált aldehidbemérőcső, továbbá az R reakcióedény. Reakcióedényként 10 mm belső átmérőjű, kb 11 cm³ térfogatú, Uviol üvegből készült hengeres fiolákat használtunk.



1. ábra

Az adalékanyagmentes minták készítéséhez használt bemérőrész

Mintakészítéskor szénsav-aceton hűtőkeverék segítségével a beosztásokkal ellátott, kalibrált bemérőcsőbe vittük a kívánt mennyiségű butiraldehidet. Innen cseppfolyós levegő alkalmazásával átfagyasztottuk az oldatkészítő edénybe, s izooktánnal jelleg töltöttük. Az adalékanyagmentes kísérleteknél ezt az aldehid törzsoldatot töltöttük a reakcióedénybe. A minták térfogata kb 7 cm^3 volt.

Adalékanyag-tartalmú minták készítése

Az adalékanyagot tartalmazó mintákat a 2. ábrán látható bemérőrendszerben készítettük el. A fővezeték itt is csapdán (CS) keresztül csatlakozott a vákuumszivattyúhoz. Az SZ szeleppel ellátott csomak a piperilén bevitelére szolgált. A piperilén minták készítéséhez szereltük fel a T_4 piperiléntárolóedényt, a B_1 és B_2 bemérőgömböket, valamint az M kvarcspirál-manométert.

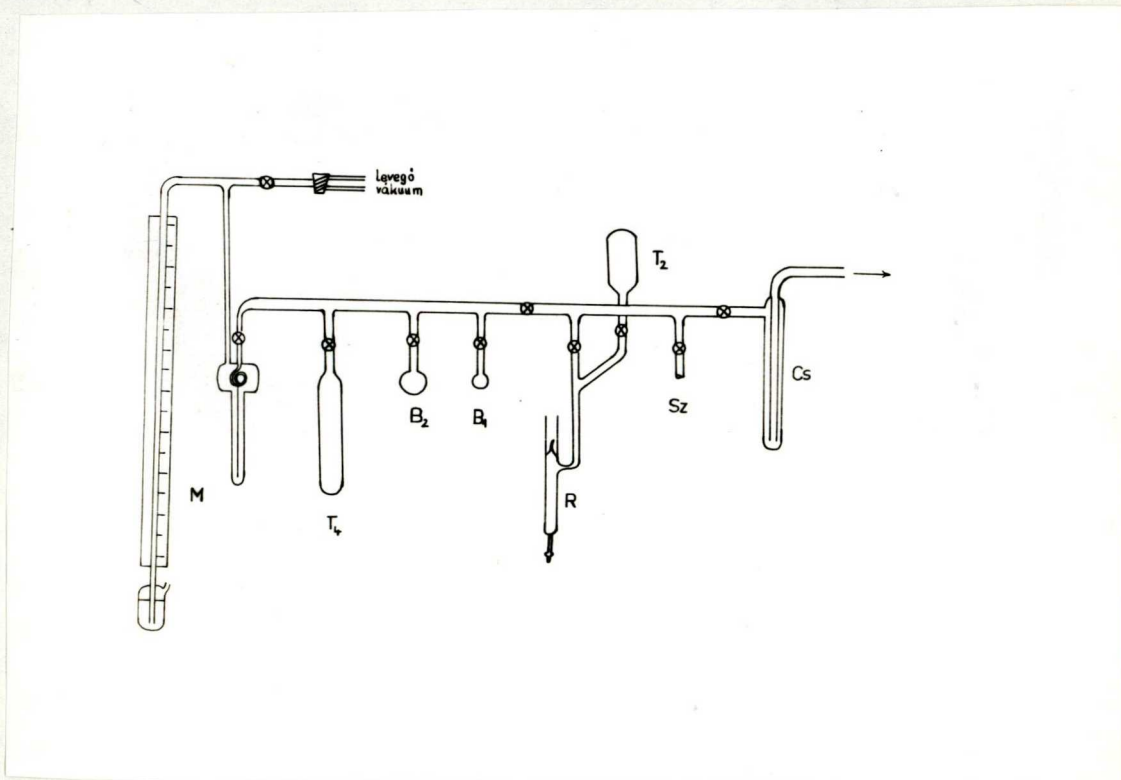
Adalékanyagot tartalmazó minták készítésekor az aldehid törzsoldatot tartalmazó tárolóedényt és a reakcióedényt áthoztuk a bemérőrendszernek erre az oldalára.

A piperilén jelenlétében végzett kísérleteknél először a piperilént mértük be. A kvarcspirál-manométer segítségével a kívánt nyomású piperilengőzt mértük az ismert térfogatú bemérőgömbbe, majd ezt cseppfolyós levegővel átfagyasztottuk a reakcióedénybe. Ezután a fiolát jelleg töltöttük az aldehid törzsoldattal és leforrasztottuk.

A naftalin és az l-metil-naftalin bemérésére ez a módszer nem megfelelő, mert szobahőmérsékleten kicsi a tenziójuk. Ezért itt úgy jártunk el, hogy naftalint illetve metil-naftalint tar-

talmazó törzsoldatot készítettünk, amelyből 1 vagy 2 cm³-t a reakcióedénybe pipettáztunk. A fiolát a vákuumrendszerhez forrasztottuk. Az oldat levegőtlenítése után a reakcióedényt jelig töltöttük az aldehidoldattal és leforrasztottuk.

Az aldehid törzsoldatot és a mintákat fénytől védve tároltuk.



2. ábra

Az adalékanyagot tartalmazó minták készítéséhez használt bemérő-rész

3.2.2. Besugárzás

A minták besugárzását egy saját tervezésű speciális besugárzó készülékben hajtottuk végre, amellyel egyszerre nyolc minta besugárzását tudtuk megvalósítani úgy, hogy a minták azonos fénymennyiséget kapjanak.

A készülék középpontjában helyezkedett el a fényforrás, amely a saját tengelye körül lassú forgást végzett. Fényforrásként stabilizált váltóárammal táplált Philips HPK 125W közepnyomású higanygőzlámpát használtunk. A fotokémiai vizsgálatoknál használt fénynek nagy intenzitásúnak kell lennie. Ezért a fotolizáló fény szűrésére célszerűbb szűrőket használni, mint monokromátorokat, annak ellenére, hogy szűrőkkel nem lehet monokromatikus fényt előállítani. Kísérleteinket 313 nm hullámhosszú fénnel végeztük. Fényszűrésre CoSO_4 -ot, NiSO_4 -ot és K-H-ftalátot tartalmazó szűrőoldatot használtunk. A szűrőoldatot a higanygőzlámpát körülvevő 2,5 cm vastagságú kvarcköpenyben cirkuláltattuk, és jeges hűtéssel biztosítottuk állandó hőmérsékletét. Ez a szűrőoldat nem teljesen stabil, áteresztőképessége a besugárzás során változik, a fémekre is érzékeny. Ezért minden fotolízisnél kicseréltük a szűrőoldatot.

A szűrőköpenyt a fényzár vette körül. Ezzel zártuk el a fény útját a besugárzás kezdete előtt, amíg a lámpa fénye stabilizálódott. Legkivül a mintákat tartalmazó fiolákat helyeztük el egy 9 cm sugarú kör mentén. A reakcióedényeket egy-egy termosztáló köpenybe lehetett beállítani. Ezek hengeres pyrex búrák voltak, amelyekben termosztát által szabályozott állandó hőmérsékletű víz cirkulált. A fotolizáló készüléket kívülről

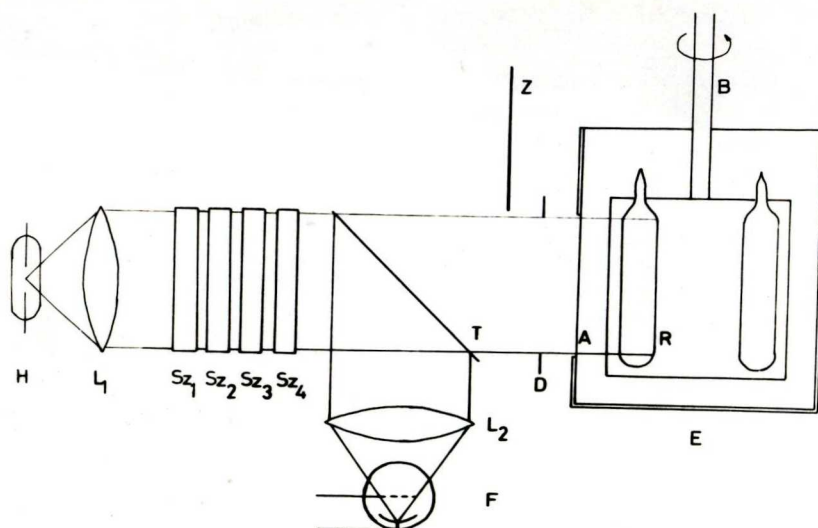
fémburkolat vette körül.

A kvantumhasznosítási tényezők kiszámításához ismerni kell az abszorbeált fényintenzitást, de ennél a besugárzó készüléknél a fényintenzitás mérése nevezésekbe ütközik. Ezért úgy jártunk el, hogy a lineáris elrendezésű fotolizáló készülékben az etilénképződésre meghatározott kvantumhasznosítási tényezőket átvettük, s erre vonatkoztatva határoztuk meg a többi kvantumhasznosítási tényezőt.

A kísérletek pontosabbá tétele céljából egy új fotolizáló készüléket szerkesztettünk, amelyben lehetővé vált a fényintenzitás mérése, s így a kvantumhasznosítási tényezők közvetlen meghatározása. Ebben a készülékben az optikai rész lineáris elrendezésű volt (3. ábra). A H fényforrás egy stabilizált egyenárammal működtetett Osram HBO 500W nagynyomású higanygőzlámpa volt. A fényintenzitás állandóságát a rendszer az F szabályzó fotocella segítségével biztosította a higanygőzlámpán átfolyó áram szabályozásával. A lámpa fényét az L_1 lencsével párhuzamosítottuk, majd folyadék- és üvegszűrőkkel monokromatikusá tettük. A szűrőkombináció a következő egységekből állt: 2,5 cm $\text{CoSO}_4\text{-NiSO}_4$ oldat (Sz_1), 2,5 cm K_2CrO_4 oldat (Sz_2), 1 cm kálium-hidrogén-ftalát oldat (Sz_3) és 2 mm UG 11 Zeiss üvegszűrő (Sz_4). A szűrők után következett a Z fényzár és a D diafragma.

A mintákat tartalmazó fiolákat egy 13 cm átmérőjű forgó korong (B) külső oldalán helyeztük el. Ezt a forgó korongot egy termosztáló edénnyel (E) vettük körül, amelynek a fényútba eső részén kvarcablakot (A) helyeztünk el. A beeső fényinten-

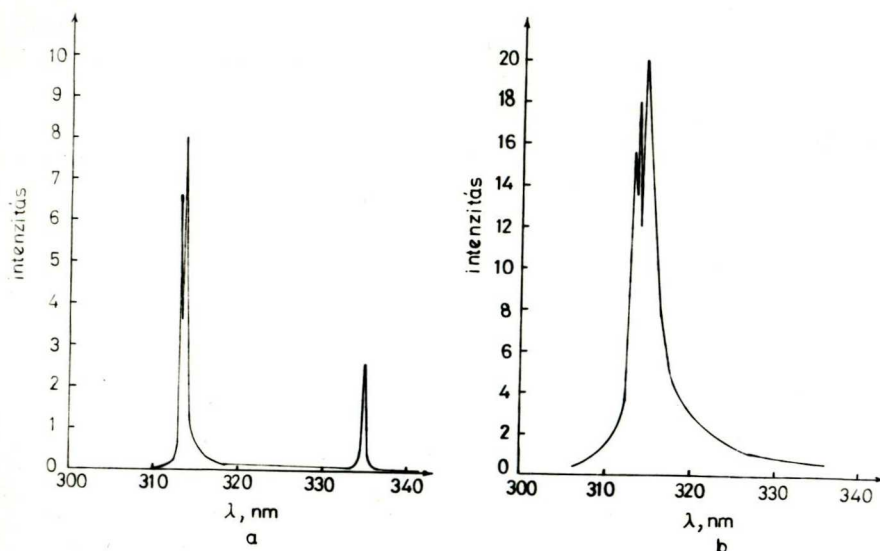
zítást egy fiola helyére betett kálium-ferri-oxalát oldat-akti-
nométerrel mértük. A minták által abszorbeált fényintenzitást
számítással határoztuk meg.



3. ábra

A fotolizáló... vonal vázlatos rajza

A szűrés után kapott fény spektrális eloszlását a szűrő
áteresztőképessége és a fényforrás emissziójának eloszlása hatá-
rozza meg (4. ábra).



4. ábra

A fotolizáló fény spektrális eloszlása

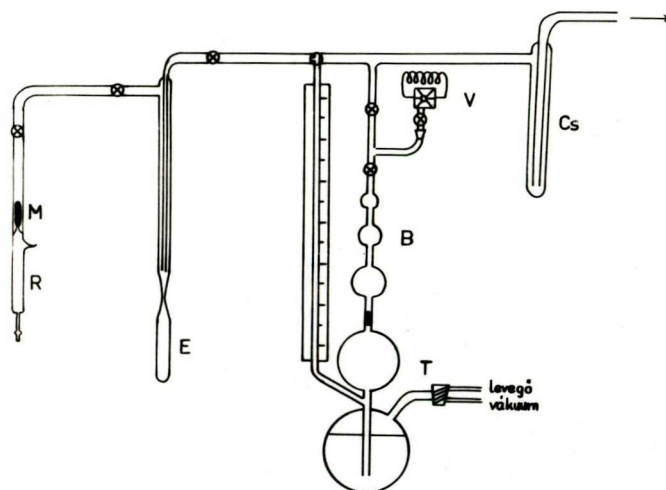
a., A forgólámpás besugárzó készülékben

b., A lineáris elrendezésű besugárzó készülékben

3.2.3. Analizisre való előkészítés és az analízis

Az analízis megkönnyítése céljából a mintákat az 5. ábrán látható vákuumkészülékben két frakcióra választottuk szét aszerint, hogy komponensei a cseppfolyós levegő hőmérsékletén kondenzálódnak-e (folyadékminta), vagy nem (gázminta). A készülékben a vákuumtechnikai rész és a fővezeték közé cseppfolyós levegővel hűtött csapdát (Cs) iktattunk be. A fiolákat az ~~M~~ mágneses törő segítségével bontottuk fel. A reakcióedény tartalmát átdestil-

láltuk a szén-sav-aceton hűtőkeverékkel hűtött csapda végére forrasztott E csőbe. Miután a minta teljesen átdestillált, a hűtést cseppfolyós levegőre cseréltük ki. A cseppfolyós levegő hőmérsékletén a szén-monoxidon, a metánon és a hidrogéneken kívül a minta minden komponense kondenzálódott. A gázfrakciót a T Toepler-pumpával összegyűjtöttük és mennyiségét a B gázbürettában mértük. Az E csövet, amely a minta kondenzálódott komponenseit tartalmazta, leforrasztottuk, s az analízisig sötét helyen tároltuk. A gázbürettába gyűjtött gázfrakcióból a V gáz-kromatográfiás mintavevő segítségével vett mintákat közvetlenül a gáz-kromatográfba lehetett beadni.

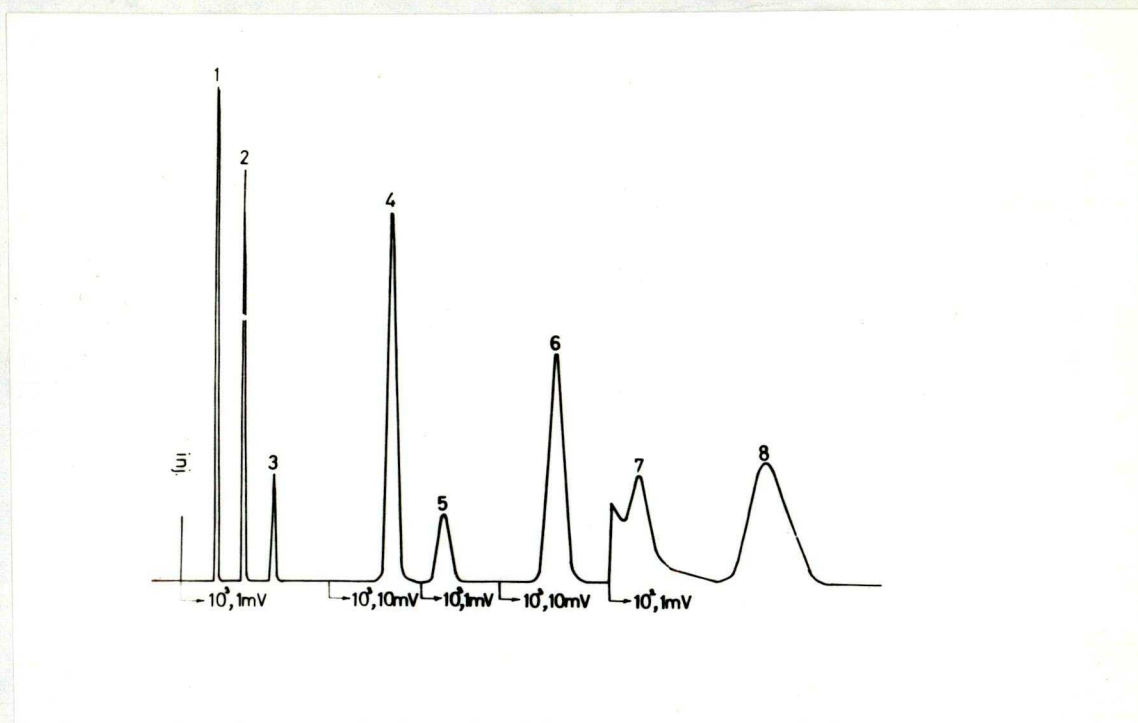


5. ábra

A reakciótermékek szétválasztására használt berendezés

A folyadékmintát gázkromatográfiásan analizáltuk meg. Hewlett-Packard gyártmányú, lángionizációs detektorral és integrátorral rendelkező gázkromatográfot használtunk. A vivőgáz $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ áramlási sebességű nitrogén volt, emelett $35 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ sebességű nitrogént alkalmaztunk segédgázként. A detektorba vezetett hidrogén áramlási sebessége $45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, a levegőé $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ volt.

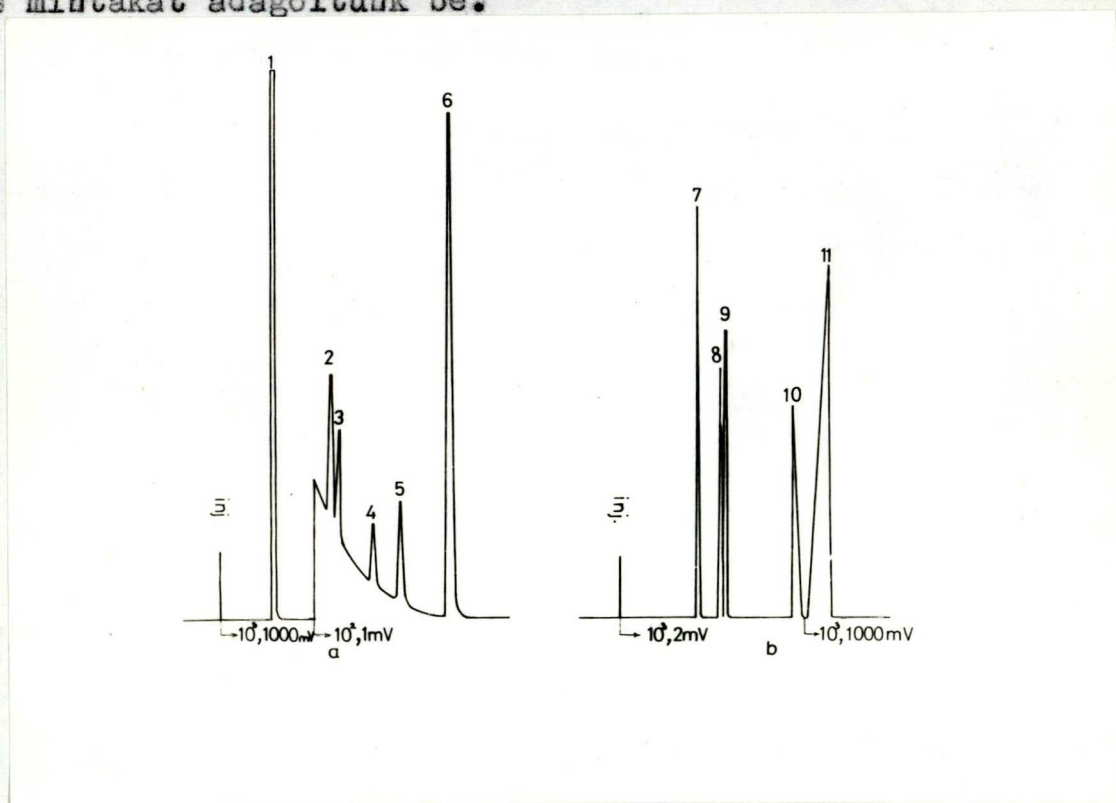
A n-butiraldehidet, a termékek közül az etilént, propánt, acetaldehidet, n-hexánt, valamint a piperilént egy 0,5% Apiezon L zsirral fedett 3 m Porapak S töltésű oszlopkombináción analizáltuk (6. ábra). A kolonna hőmérséklete 448 K volt, belső átmérője 2 mm. A mintatérfogatot $5\text{--}8 \mu\text{l}$ között változtattuk.



6. ábra

Folyadékminta jellemző kromatogramja Porapak QSS oszlopon (1: etilén; 2: propán; 3: acetaldehid; 4: izopentán; 5: piperilén; 6: n-butiraldehid; 7: n-hexán; 8: c-butanol + n-butanol)

A n-butanol, c-butanol, 4-heptanon és 4-heptanol analízisét 30 m hosszú Carbowax 20M-mel fedett SCOT oszlopon végeztük 383 K-en (7a. ábra). A cisz- és a transz-piperilén elválasztását 30 m hosszú DC 550 szilikonolajjal fedett SCOT oszlopon 328 K-en hajtottuk végre (7.b. ábra). A kapillárokolonnákra 2 μ l-es mintákat adagoltunk be.



7. ábra

Folyadékminták jellemző kromatogramjai

a., Carbowax 20M-mel fedett SCOT oszlopon

(1: izooktán; 2: n-butanol; 3: 4-heptanon; 4: c-butanol; 5: 4-heptanol; 6: c-hexanon)

b., DC 550 szilikonolajjal fedett SCOT oszlopon

(7: izopentán; 8: transz-piperilén; 9: cisz-piperilén; 10: n-butiraldehid; 11: izooktán)

A kromatogramok mennyiségi értékelése a belső standardra vonatkoztatott relatív csúcsterületek alapján történt. Belső standardként izopentánt használtunk $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációban, a Carbowaxszal fedett SCOT oszlopon pedig ciklohexanont $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációban. A ciklohexanont a besugárzás után adtuk a mintákhoz, mert 313 nm hullámhossznál a ciklohexanonon is fotolizálódik.

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEINK

4.1. A n-butíraldehid fotolízise adalékanyag távollétében

A n-butíraldehid fotolízisét izooktán oldatban vizsgáltuk. Az aldehid-koncentráció $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ körül volt, és az egyes kísérletekben gyakorlatilag nem változott. A minták besugárzását 313 nm hullámhosszú fénnel általában 1 óra hosszáig végeztük. A beeső fényintenzitás kb. $5 \cdot 10^{-9} \text{ E cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ volt.

A n-butíraldehid fotolízisét először adalékanyag távollétében vizsgáltuk. Erre azért volt szükség, mert az adalékanyagmentes kísérletek eredményeihez viszonyítottuk a kioltásos kísérletek eredményeit.

A n-butíraldehid oldatfázisú fotolízisében fő termékként szén-monoxidot, propánt, etilént, acetaldehidet, c-butanolt és n-butanolt kaptunk. Kisebb mennyiségben hidrogén, metán, etán, propilén, n-hexán, formaldehid, 4-heptanol és 4-heptanon képződött. Az utóbbi termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezői kioltó távollétében is igen kicsik, ezért ezek közül csak a n-hexán, a 4-heptanol és a 4-heptanon analízisével foglalkoztunk. A szén-monoxidot csak gázmintában lehet meganalizálni, mivel a cseppfolyós levegő hőmérsékletén sem kondenzálódik még. A gázminta túlnyomó része szén-monoxid. A gázmintában levő hidrogén és metán össz mennyisége kísérleteink szerint kisebb, mint 5% . Ezért nem követünk el nagy hibát, ha a gázminta térfogatát a képződött szén-monoxid térfogatának tekintjük. A szén-monoxid mennyisége közel megegyezik a propánnal, és a két termék kép-

zódásának kvantumhasznosítási tényezője hasonlóképpen változik kioltás hatására, ezért későbbi kísérleteinknél nem végeztünk szén-monoxid meghatározást.

Az eddigiekben említett termékeken kívül további termékek is képződnek, amelyek közül a polimerek a legjelentősebbek. A nem analizált termékek mennyisége a n-butiraldehid oldatfázisú fotolízisének kisebb, mint a gőzfázisú.

A konverziót a képződött termékek mért mennyiségei és a bemért butiraldehid-mennyiség alapján a következőképpen számítottuk: konverzió (%) =

$$= \frac{[C_3H_8] + 2[C_6H_{14}] + [C_2H_4] + [C\text{-but.}] + [n\text{-but.}]}{[C_3H_7CHO]_0} \cdot 100 \quad (37)$$

A n-butiraldehid fotolízisét 298 és 353 K hőmérsékleten vizsgáltuk, és a termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezőire a II. táblázatban látható értékeket kaptuk.

II. táblázat

A termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezői a n-butiraldehid izooktán oldatban végzett fotolízisének ($\lambda = 313 \text{ nm}$, $I_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ E cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $C_{n\text{-butirald.}} \approx 0,01 \text{ mól dm}^{-3}$)

	CO	C_3H_8	C_6H_{14}	C_2H_4	CH_3CHO	c-but.	n-but.	4-heptanol
298 K	0,15	0,19	0,011	0,12	0,12	0,034	0,069	0,022
353 K	0,52	0,62	0,007	0,11	0,12	0,061	—	—

A táblázatból látható, hogy azon termékek közül, amelyek mennyiségét mindkét hőmérsékleten mértük, csak a szén-monoxid és a

propán mutat jelentős hőmérsékletfüggést.

Az általunk meghatározott kvantumhasznosítási tényezőket összehasonlítva kutatócsoportunk korábbi eredményeivel, általában jó egyezést kapunk. Azonban a szén-monoxid és a propán esetében a kísérleti hibákat meghaladó eltéréseket észleltünk. E termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezőire jóval alacsonyabb értékeket kaptunk, mint a korábbi mérések eredményei. Ezt az eltérést az okozza, hogy a propán és a szén-monoxid képződésének kvantumhasznosítási tényezője függ a fényintenzitástól. A korábbi méréseknél a beeső fényintenzitás néhányszor $10^{-10} \text{ E cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ volt, a mi kísérleteinknél ennél egy nagyságrenddel nagyobb volt a fényintenzitás. Ebben a tartományban a propán és a szén-monoxid képződésének kvantumhasznosítási tényezője erősen csökken a fényintenzitás növekedésével.

4.2. A n-butiraldehid fotolizise cisz-piperilén, naftalin és l-metil-naftalin jelenlétében

4.2.1. A n-butiraldehid fotolizisének kioltása

A n-butiraldehid fotolizisének triplett kioltóként cisz-piperilént, naftalint, illetve l-metil-naftalint használtunk. Az adalékanyagot is tartalmazó mintáknál a kísérleti körülmények ugyanazok voltak, mint a n-butiraldehid adalékanyag távollétében végzett fotolizisének.

A piperilén koncentrációját 298 K-en 0,0001-3,5 mól dm^{-3} , 353 K-en 0,0002-0,035 mól dm^{-3} tartományban változtattuk. A termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezői különböző piperilén-koncentrációknál 298 illetve 353 K-en az 1. és 2. függelékben láthatók.

A fotolízisnél a piperilén fogyása is megfigyelhető, a bemérés alapján, illetve a besugárzott minta gázkromatográfiás analízise alapján számított piperilén-koncentráció eltér egymástól. 10^{-4} mól dm^{-3} nagyságrendű kezdeti piperilén-koncentrációk esetén besugárzás után a piperilénnek csak néhány százalékát tudtuk visszamérni. 10^{-2} mól dm^{-3} nagyságrendű piperilén-koncentrációknál a hiány már csak kb 10%. A piperilén-fogyás 353 K-en nagyobb mértékű, mint 298 K-en.

A piperilén-fogyás miatt problémát jelent a piperilén-koncentráció megadása. Sem a kiindulási-, sem a vég-koncentráció nem jellemzi helyesen a viszonyokat, ezeknek valamilyen középértékét kell képezni. Feltételezve, hogy a piperilén fogyása kinetikusan elsőrendű a piperilén szempontjából, a következő képlet alapján számítottuk az átlagos piperilén-koncentrációt:

$$\langle Q \rangle = [Q]_0 \cdot \frac{1 - \frac{[Q]}{[Q]_0}}{-\ln \frac{[Q]}{[Q]_0}} \quad (38)$$

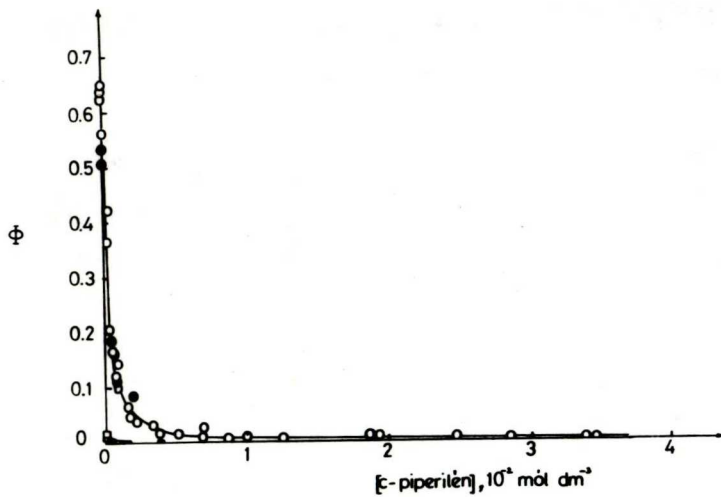
ahol a $[Q]_0$ a bemérés alapján, a $[Q]$ az analízis alapján számított piperilén-koncentrációt jelenti (lásd a 3. függelék).

A piperilén-fogyás következtében fellépő problémák miatt további triplétt kioltókat is alkalmaztunk. Így kísérleteket végeztünk naftalinnal és 1-metil-naftalinnal. A naftalint 0,0002-0,4 mól dm^{-3} , az 1-metil-naftalint 0,3-3 mól dm^{-3} koncentráció-tartományban alkalmaztuk. A naftalin csak kb 0,5 mól dm^{-3} koncentrációig használható az izooktánban való korlátozott oldékonyság miatt.

sága miatt, a metil-naftalin ellenben korlátlanul elegyedik az izooktánnal. A naftalin, illetve a metil-naftalin jelenlétében végzett kísérletek eredményei megegyeznek egymással, ezért együtt értékeltük ki a méréseket. A termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezői különböző naftalin, illetve 1-metil-naftalin koncentrációknál 298 K-en a 4. függelékben láthatók.

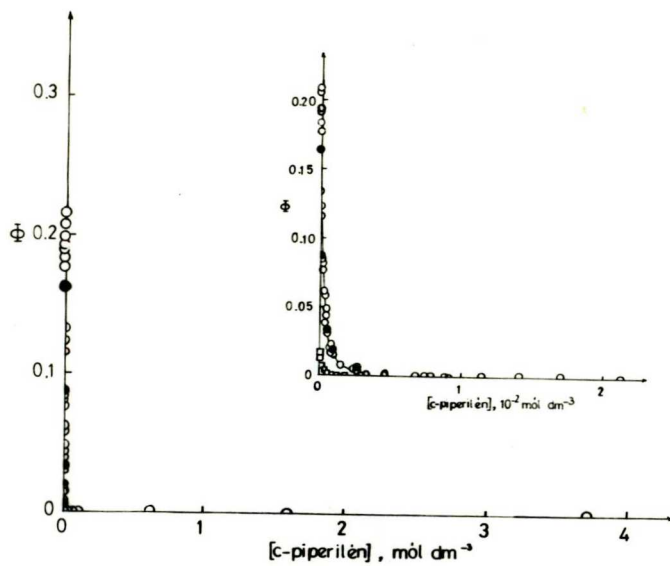
A továbbiakban a kísérleti eredményeket kioltási görbék alakjában mutatjuk be. A kioltási görbék a termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezőit a kioltó-koncentráció függvényében ábrázolják. Az ábrákon némely kísérleti pontnál található M jelölés 1-metil-naftalin jelenlétében végzett kísérletre utal.

A 8., a 9. és a 10. ábrán a szén-monoxid, a propán és a n-hexán kioltási görbéi láthatók a piperilén-, illetve a naftalin-koncentráció függvényében. Az ábrákból látható, hogy a termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezői nagy kioltó-koncentrációknál gyakorlatilag nullára csökkennek. A n-hexán képződésének kvantumhasznosítási tényezője jóval alacsonyabb, mint a szén-monoxidé illetve a propáné, és már kis kioltó-koncentrációknál is a kimutathatósági határ alá csökken.



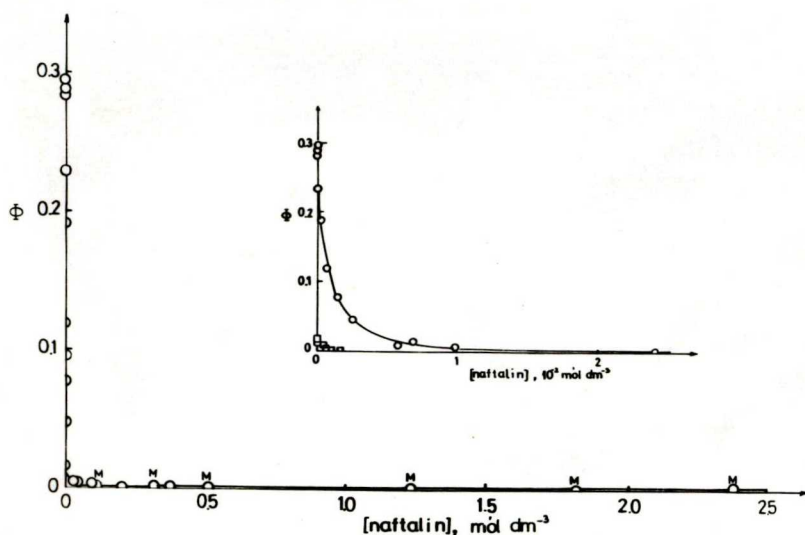
8. ábra

A szén-monoxid, a propán és a n-hexán képződésének kioltása piperilén hatására 298 K-en. (●: szén-monoxid, ○: propán, □: n-hexán)



9. ábra

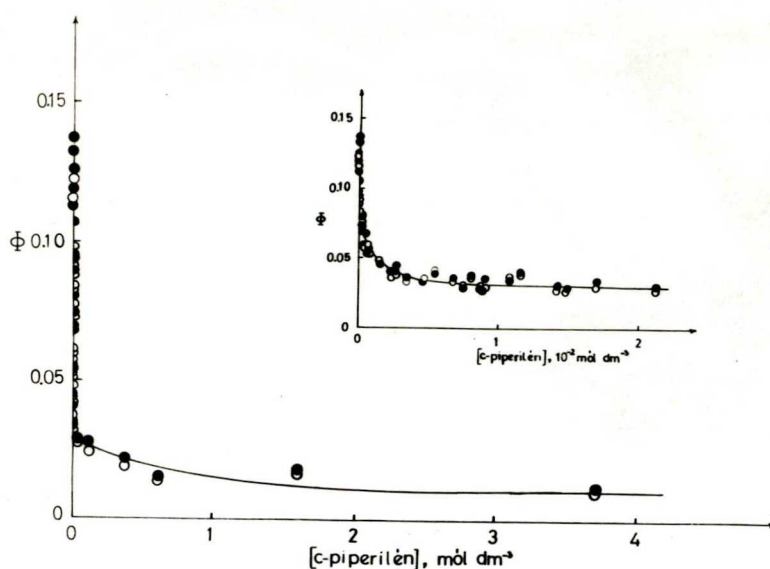
A szén-monoxid, a propán és a n-hexán képződésének kioltása piperilén hatására 353 K-en. (●: szén-monoxid, ○: propán, □: n-hexán)



10. ábra

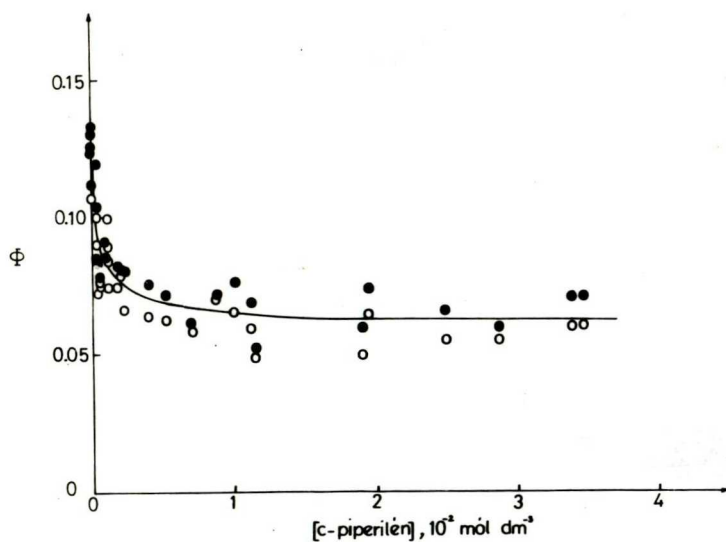
A propán és a n-hexán képződésének kioltása naftalin ill. 1-metil-naftalin hatására 298 K-en. (O:propán, $\square$: n-hexán)

A 11., a 12. és a 13. ábra az etilén- és az acetaldehid-képződés kvantumhasznosítási tényezőinek változását mutatja be a piperilén-, illetve a naftalin-koncentráció függvényében. E két termék a kísérleti hibahatáron belül megegyező mennyiségben képződik a n-butiraldehid fotolízisének. A kioltó-koncentráció növekedésével az etilén és az acetaldehid képződésének kvantumhasznosítási tényezői igen erősen kezdenek csökkenni, de nem csökkennek le nullára. A 298 illetve 353 K-en felvett kioltási görbékből látható, hogy nagy kioltó-koncentrációk hatására nem egyforma mértékben csökkennek le a kvantumhasznosítási tényezők. A 353 K-en felvett Φ -[c-piperilén] görbe csak $0,035\ mol\ dm^{-3}$ koncentrációig van kimérve, de már ennél a koncentrációnál is gyakorlatilag teljes triplet kioltás megy végbe.



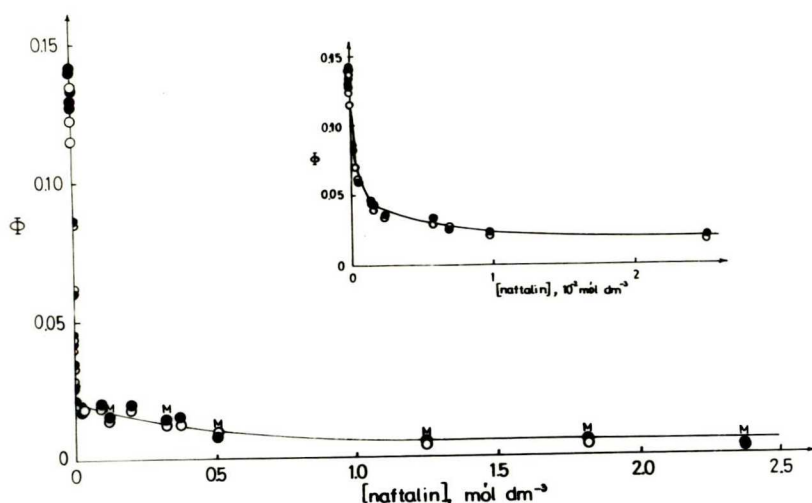
11. ábra

Az etilén és az acetaldehid képződésének kioltása piperilén hatására 298 K-en. (O: etilén, ●: acetaldehid)



12. ábra

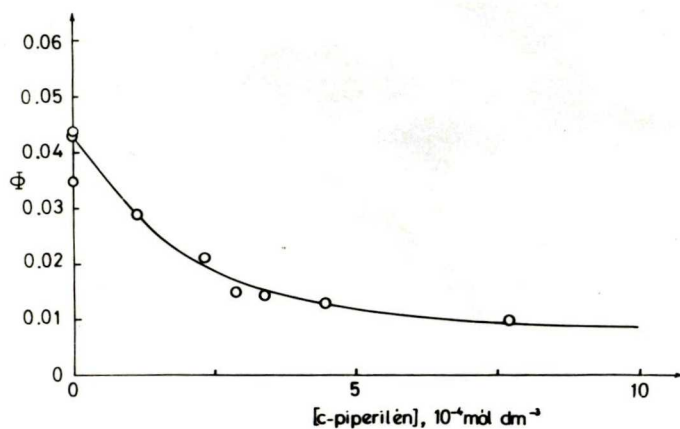
Az etilén és az acetaldehid képződésének kioltása piperilén hatására 353 K-en. (O: etilén, ●: acetaldehid)



13. ábra

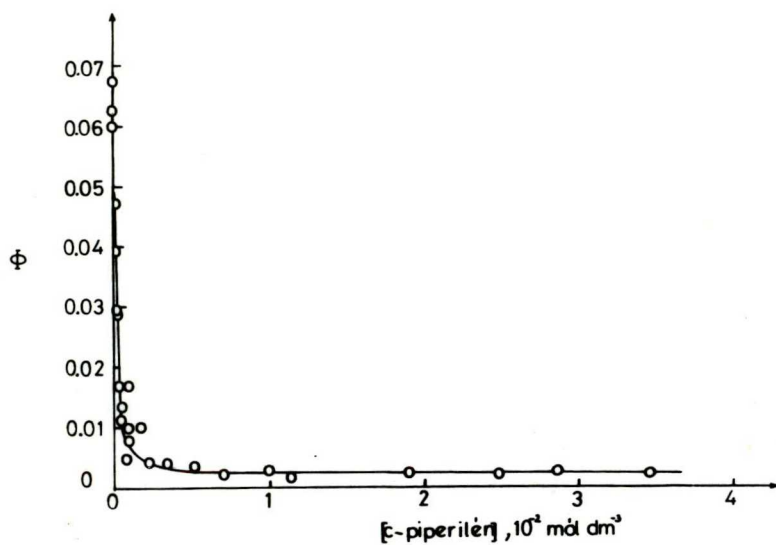
Az etilén és az acetaldehid képződésének kioltása naftalin illetve 1-metil-naftalin hatására 298 K-en
(O: etilén, ●: acetaldehid)

A 14., a 15. és a 16. ábra a ciklobutanol kioltási görbéit mutatja a piperilén, illetve a naftalin-koncentráció függvényében. A ciklobutanol képződésének kvantumhasznosítási tényezője kioltó távollétében sem nagy, és nagyobb kioltó-koncentrációknál gyakorlatilag nullára csökken.



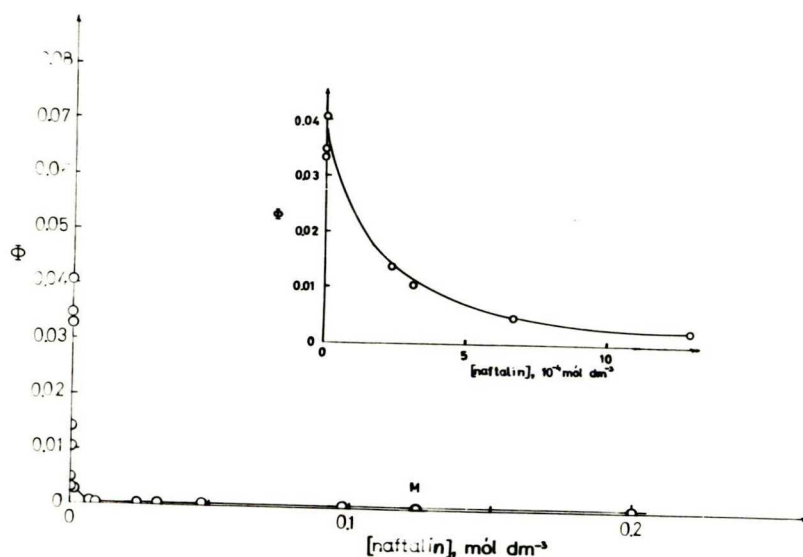
14. ábra

A ciklobutanol képződésének kioltása piperilén hatására 298 K-en



15. ábra

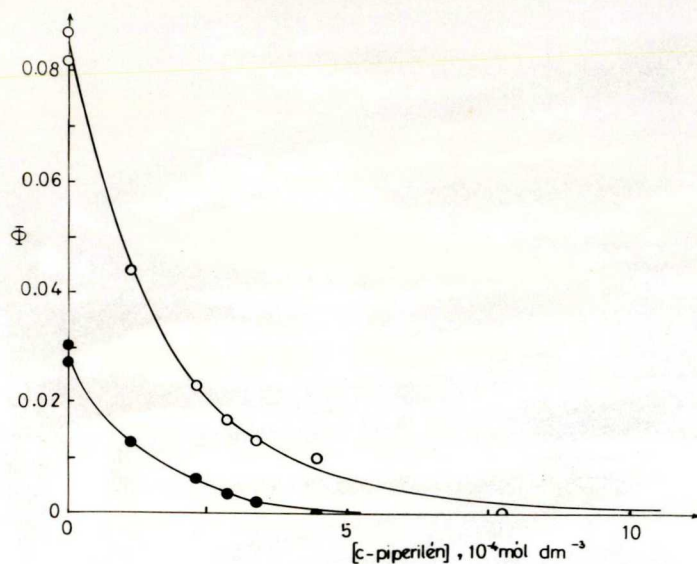
A ciklobutanol képződésének kioltása piperilén hatására 353 K-en



16. ábra

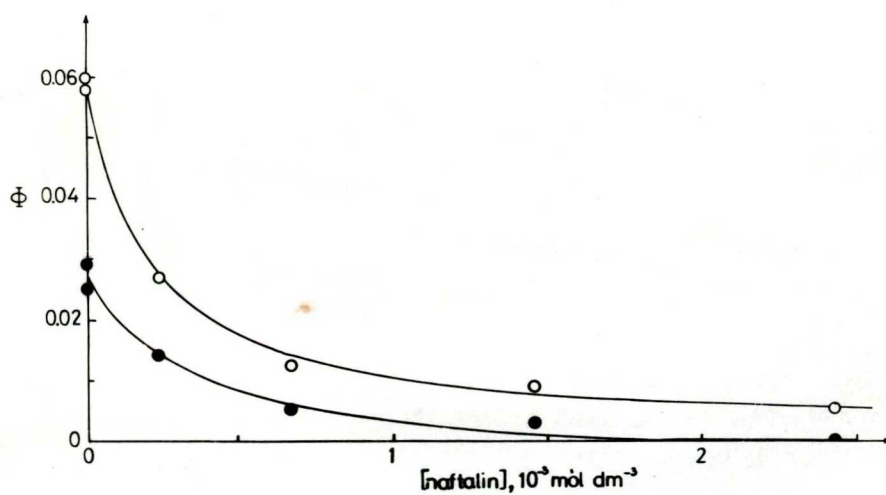
A ciklobutanol képződésének kioltása naftalin illetve 1-metil-naftalin hatására 298 K-en

A 17. és a 18. ábrán a n-butanol és a 4-heptanol kioltási görbéi láthatók a piperilén-, illetve a naftalin-koncentráció függvényében. E két termék mennyisége már viszonylag kis kioltó-koncentrációknál a kimutathatósági határalá csökken.



17. ábra

A n-butanol és a 4-heptanol képződésének kioltása piperilén hatására 298 K-en. (O: n-butanol; ●: 4-heptanol)



18. ábra

A n-butanol és a 4-heptanol képződésének kioltása naftalin hatására 298 K-en. (O: n-butanol; ●: 4-heptanol)

A piperilén jelenlétében 353 K-en végzett kísérletek munkánk korábbi fázisában készültek, amikor még nem volt lehetőség a Carbowax 20M-mel fedett SCOT oszlopon történő analízisre, ezért ezen kísérletekben nem tudtuk mérni a n-butanol és a 4-heptanol mennyiségét.

4.2.2. A piperilén fotoszenzibilizált cisz $\rightarrow$ transz izomerizációja

A gerjesztett tripllett butiraldehid és a piperilén között végbemenő energiaátvitel következtében a piperilén izomerizálódik, a rendszerben a kiinduláskor jelenlevő tiszta cisz-piperilén egy része a fotolízis alatt transz-izomerré alakul át. Az izomerizáció fordított irányban (transz $\rightarrow$ cisz) is végbemegy, ezért a kísérletileg meghatározott transz-piperilén-koncentráció, illetve az izomerizáció ebből származtatható mértéke (β') közvetlenül nem használható a ϕ_{ISC} kiszámítására. Ezért korrekciót kell alkalmazni az izomerizáció mértékének a fotostacionárius állapotban meghatározott nagyságának (α) felhasználásával. Az izomerizáció mértékének a LAMOLA és HAMMOND által megadott formula szerinti korrigált alakja a következő [21]:

$$\beta = \alpha \cdot \ln \frac{\alpha}{\alpha - \beta'} \quad (39)$$

ahol

$$\beta' = \frac{[\text{transz}]}{[\text{cisz}]_0} = \frac{[\text{transz}]}{[\text{cisz}] + [\text{transz}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{cisz}]}{[\text{transz}]}} \quad (40)$$

$$\alpha = \frac{[\text{transz}]_s}{[\text{cisz}]_0} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{cisz}]_s}{[\text{transz}]_s}} \quad (41)$$

$$\beta = \frac{[\text{transz}]_{\text{kor}}}{[\text{cisz}]_0} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{cisz}]_{\text{kor}}}{[\text{transz}]_{\text{kor}}}} \quad (42)$$

A fenti kifejezésekben szereplő $[\text{transz}]$ a kísérletileg mért transz-izomer-koncentrációt, a $[\text{transz}]_s$ a fotostacionárius állapotban beálló koncentrációt, a $[\text{transz}]_{\text{kor}}$ a visszaizomerizáció figyelembe vételével korrigált koncentrációt jelenti.

A (39) kifejezés levezetésénél LAMOLA és HAMMOND egy olyan egyszerűsítést alkalmaztak, amely kis mértékű izomerizációnál megengedhető, de nagyobb mértékű izomerizációnál lényeges hibát eredményez. Az általunk használt pontos kifejezés a β -ra a következő (lásd az 5. függelék).

$$\beta = 1 - \left(\frac{\alpha - \beta'}{\alpha} \right)^{\alpha} \quad (43)$$

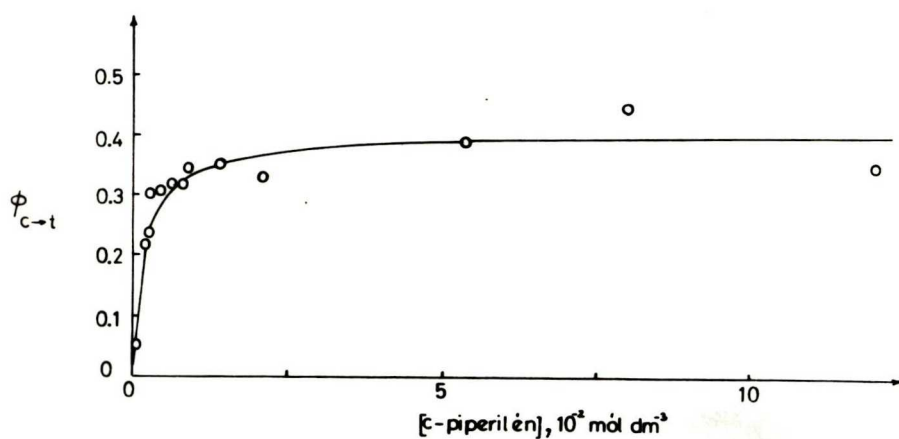
Az izomerizáció mértékének korrigált értéke és a kiindulási cisz-piperilén-koncentráció ismeretében kiszámítható a visszaizomerizáció figyelembe vételével korrigált transz-piperilén-koncentráció.

$$[\text{transz}]_{\text{kor}} = \beta \cdot [\text{cisz}]_0 \quad (44)$$

A transz-piperilén-koncentrációból a cisz $\rightarrow$ transz izo-

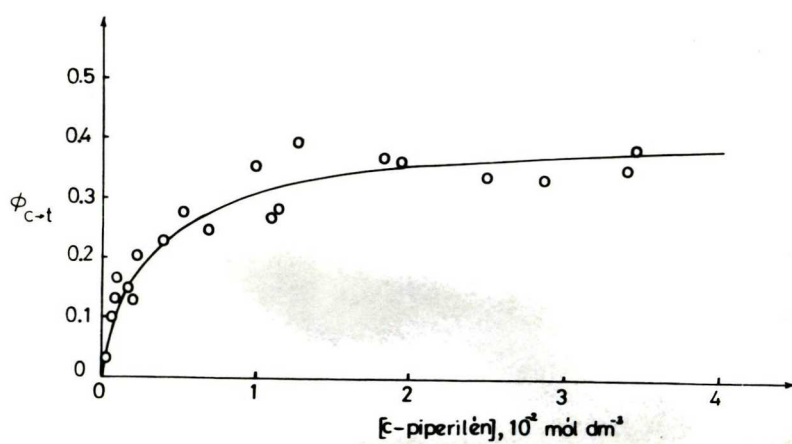


merizáció kvantumhasznosítási tényezőjét hasonlóképpen lehet kiszámítani, mint a termékképződését. Az izomerizáció kvantumhasznosítási tényezőjének a piperilén-koncentrációval való változását a 19. és a 20. ábra mutatja be.



19. ábra

A piperilén cisz $\rightarrow$ transz izomerizációjának kvantumhasznosítási tényezője a piperilén-koncentráció függvényében 298 K-en



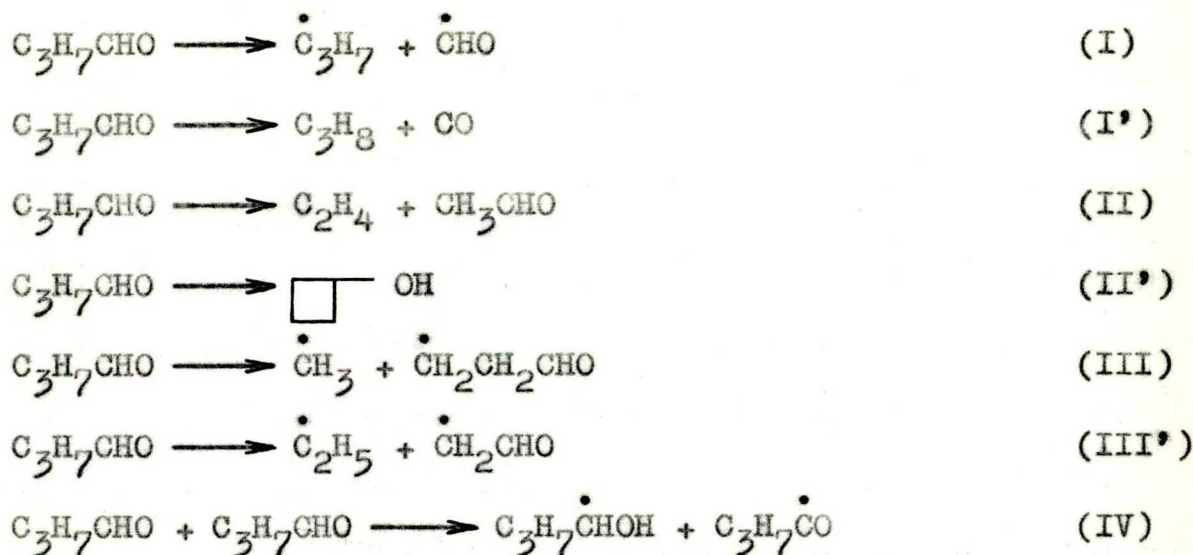
20. ábra

A piperilén cisz $\longrightarrow$ transz izomerizációjának kvantumhasznosítási tényezője a piperilén-koncentráció függvényében 353 K-en

5. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

5.1. A n-butiraldehid primer fotokémiai folyamatai

Kísérleteink célja az volt, hogy a n-butiraldehid primer fotokémiai folyamataiért felelős gerjesztett állapotok minőségét megállapítsuk. Ezt a triplett kioltóknak a termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezőire gyakorolt hatásából határozhatjuk meg. Ezért mindenek előtt tisztáznunk kell, hogy az egyes termékek mely primer folyamatok eredményeként keletkeznek. A n-butiraldehid fotolízisében képződő termékek magyarázatára a következő primer fotokémiai folyamatokat kell felvennünk az irodalmi adatok és kutatócsoportunk vizsgálatainak eredményei alapján:



Az I primer folyamat propil- és formilgyököket eredményez, amelyekből szekunder reakciók révén főként propán és szén-monoxid képződik, a n-hexán, propilén, hidrogén, formaldehid és glioxál képződése kismértékű. Az I', a II és a II' folyamat molekuláris

bomlás, illetve izomerizáció, amelyek során stabil termékek keletkeznek. A III folyamat jellemző terméke a metán, amely a metilgyökök hidrogén-absztrakciója révén képződik. Ezzel analóg módon a III' primer folyamat jellemző terméke az etán. A IV folyamatban egy gerjesztett butiraldehid-molekula egy alapállapotú molekulával lép reakcióba, aminek következtében egy hidroxibutil- és egy butirilgyök keletkezik. E gyökök szekunderreakciói révén n-butanol, 4-heptanol és 4-heptanon képződik.

A felsorolt primer folyamatok közül 313 nm hullámhossznál az I és a II bomlás a legjelentősebb. A II' és a IV primer folyamat kisebb jelentőségű, míg az I', a III és a III' folyamat csak elenyésző szerepet játszik a n-butiraldehid fotolizisében. Jelen vizsgálataink csak az I, a II, a II' és a IV primer fotokémiai folyamatokra terjedtek ki.

5.2. A gerjesztett szingulett és triplett állapotok szerepe a n-butiraldehid fotolizisében

A primer fotokémiai folyamatokért felelős gerjesztett állapotok minőségére és ezek szerepére a termékek képződésének a 4.2.1. fejezetben közölt kioltási görbéiből kaphatunk felvilágosítást.

Abban az esetben, ha egy gerjesztett állapotból több primer fotokémiai folyamat indul ki, bármelyik folyamat kioltásának vizsgálata felhasználható a gerjesztett állapot tanulmányozására. Ha a vizsgált primer folyamat közvetlenül végtermékeket eredményez, nyilvánvaló, hogy bármely termék képződésének kioltása a megfelelő primer folyamat kioltását adja meg. Azoknál

a primer folyamatoknál, amelyekben gyökök keletkeznek, és ezen gyökök szekunder reakciói révén képződnek a végtermékek, ez a következtetés nem mindig helytálló. Itt ugyanis a gyökök képződésének kioltását kellene vizsgálni, amit azonban nem tudtunk megvalósítani. Abban az esetben, ha a gyökökre nézve elsőrendű reakciókban reagálnak a gyökök, a primer folyamat kioltását itt is megadhatjuk bármely termék képződésének kioltásával. Ha a gyökökre nézve első- és másodrendű reakcióban is reagálnak a gyökök, a kioltás következtében csökkent gyökreakció miatt a másodrendű reakció jobban kioltódik, mint az elsőrendű, tehát a kétféle szekunder reakció aránya is megváltozik. Ezért a kioltásos kísérletek eredményeinek értékelésekor a gyökök révén képződött valamennyi végtermék képződésének kvantumhasznosítási tényezőjét figyelembe kell venni, s ezek összegének kioltása adja meg a megfelelő primer folyamat kioltását. Azonban ha van egy olyan termék, amely mellett a többi termék képződése elenyésző, nem követünk el számottevő hibát, ha csak ezen termék képződésének kioltását vizsgáljuk. Az I primer folyamat kioltásának vizsgálatánál ezt az utat követjük.

A piperilén, a naftalin és az l-metil-naftalin jó triplet kioltók, már kis koncentrációkban is hatásosan kioltják a triplett n-butiraldehidet. A piperilén nagy koncentrációknál a gerjesztett szingulett állapotot is kioltja. Emiatt nagy piperilén-koncentrációknál is tovább csökkennek a termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezői, nem áll be határérték.

A naftalin illetve az l-metil-naftalin esetében az okoz problémát, hogy 313 nm hullámhossznál jelentős fényelnyelésük

van. Az általunk alkalmazott $0,01 \text{ mól dm}^{-3}$ aldehid-koncentrációnál - $0,5 \text{ cm}$ -es rétegvastagsággal számolva - a n-butiraldehid a beeső fény 15%-át nyeli el. A III. táblázatban a naftalin által abszorbeált fényhányad látható néhány naftalin-koncentrációnál.

III. táblázat

A beeső fény naftalin által elnyelt része 313 nm hullámhossznál

[naftalin], mól dm^{-3}	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
abszorbeált fényhányad, %	0,65	3,2	6,3	28	48	96	~100

Kis koncentrációknál a naftalin által elnyelt fényhányad jelentéktelen, ezért ebben a tartományban a naftalin triplett kioltóként működik. Nagy koncentrációknál a beeső fényt gyakorlatilag teljesen a naftalin nyeli el, a n-butiraldehid által abszorbeált fény elenyésző. Ezért nagy naftalin-koncentrációknál nem kell számolni a n-butiraldehid közvetlen fotolízisével, hanem naftalin által szenzibilizált aldehid-fotolízis következik be. Közepes naftalin-koncentrációknál az aldehid illetve a naftalin által elnyelt fényhányad összemérhető, ezért a n-butiraldehidnek mind a közvetlen, mind a szenzibilizált fotolízise végbemegegy. Emiatt ebben a koncentrációtartományban az eredmények értékelése nehézségekbe ütközik.

Az I primer folyamat jellemző termékei a propán, a szén-monoxid és a n-hexán, amelyek képződésének kvantumhasznosítási

tényezői már néhányszor 10^{-3} mól dm^{-3} kioltó-koncentráció hatására nagymértékben lecsökkennek, a kioltó-mentes értékeknek néhány százaléka. Piperilén jelenlétében ez a csökkenés rohamosabb, mint naftalinnál. Ennek az az oka, hogy a piperilén a fizikai kioltás mellett kémiai kioltásra is képes, ugyanis elfogja a primer folyamatokban képződő szabad gyököket. A kémiai kioltás az egyik oka a fotolízis során bekövetkező piperilén-fogyásnak. A kémiai kioltás miatt a piperilén jelenlétében végzett kísérletek eredményeiből nem kaphatunk megbízható adatokat az I folyamatért felelős gerjesztett állapotokról. A naftalin jelenlétében végzett fotolízis eredményei alapján azonban megállapíthatjuk, hogy az I primer folyamat majdnem teljesen a triplett állapotból kiindulva megy végbe, a gerjesztett singulett állapot részesedése kisebb, mint 5%.

Az I' primer folyamatot, amelynek termékei a propán és a szén-monoxid, nem tudtuk vizsgálat tárgyává tenni. Az I' folyamat az I folyamathoz viszonyítva igen csekély jelentőségű, ezért a propán és a szén-monoxid képződésének kioltási görbéi az I folyamatra jellemzőek.

A II primer folyamat termékeit, az etilént és az acetaldehidet a piperilén illetve a naftalin már kis koncentrációkban is hatásosan kioltja, nagyobb koncentrációknál azonban a kioltás kevésbé hatékonynak látszik. A piperilén jelenlétében felvett kioltási görbe két szakaszra különíthető el, az első szakasz, ahol a kvantumhasznosítási tényezők gyorsan csökkennek, a triplett kioltás következtében alakul ki, a második pe-

dig, ahol ez a csökkenés kb három nagyságrenddel kisebb, a szingulett kioltás miatt. 10^{-2} mól dm^{-3} kioltó-koncentráció körül a triplett n-butiraldehid kioltása gyakorlatilag teljesnek vehető, az itt megfigyelhető termékképződés szingulett reakcióinak tulajdonítható. A gerjesztett szingulett állapotból kiinduló termékképződésre kapott kvantumhasznosítási tényezők azonban némileg eltérnek egymástól piperilén, illetve naftalin jelenlétében. A piperilén jelenlétében felvett kioltási görbéből a II folyamatban a gerjesztett szingulett állapot részvételére 25%-ot kapunk, míg a naftalin jelenlétében felvett kioltási görbéből csak 15%-ot. Mindenesetre megállapíthatjuk, hogy a II primer folyamat túlnyomórészt ($\sim 80\%$ -ban) a butiraldehid triplett állapotából indul ki, a gerjesztett szingulett állapot részesedése $\sim 20\%$.

Nagyobb eltérés van a 298 illetve 353 K-en piperilén jelenlétében felvett kioltási görbék között. 353 K-en ugyanis a gerjesztett szingulett és triplett állapot 50-50%-ban felelős a II folyamat végbemeneteléért.

A II' primer folyamatban egyedül ciklobutanol keletkezik. A ciklobutanolképződés kvantumhasznosítási tényezője kioltók hatására erősen lecsökken, nagy kioltó-koncentrációknál az eredeti értékeknek csak néhány százaléka mérhető. Tehát a II' folyamat túlnyomórészt a triplett állapotból indul ki (80-95%-ban), a gerjesztett szingulett állapot szerepe kicsi. A piperilén illetve naftalin jelenlétében felvett kioltási görbék igen jól egyeznek egymással. 353 K-en azt találtuk, hogy a gerjesztett szingulett és triplett állapot részesedése a II' folyamatban

ugyanolyan arányú, mint amilyent már 298 K-en megállapítottunk.

A III és a III' primer folyamat kioltását nem vizsgáltuk. E folyamatok csak igen kis szerepet játszanak a n-butíraldehid fotolízisében. Jellemző termékeik a metán, illetve az etán, amelyek képződésének kvantumhasznosítási tényezői kioltó távollétében is elég kicsik, és már alacsony kioltó-koncentrációnál gyakorlatilag nullára csökkennek.

A IV primer folyamat jellemző termékei a n-butanol és a 4-heptanol, amelyek képződésének kvantumhasznosítási tényezői erősen csökkennek a kioltó-koncentráció növekedésével, s viszonylag hamar a kimutathatósági határ alá érnek. Ez arra mutat, hogy a IV folyamat csak a n-butíraldehid triplett állapotából kiindulva megy végbe. A különböző körülmények között felvett kioltási görbék jól egyeznek egymással.

Kísérleti eredményeink ismertetésénél, illetve az eredmények értékelésénél a 298 és 353 K-en végzett kísérleteket együtt tárgyaltuk. Csak ott foglalkoztunk külön a két hőmérsékleten kapott eredményekkel, ahol lényegesebb eltérést tapasztaltunk.

353 K-en azért végeztünk kísérleteket, hogy megállapítsuk, a hőmérséklet változtatása milyen hatással van a termék-képződésre illetve a kioltásra. Az előző fejezetben már megállapítottuk, hogy csak a propán és a szén-monoxid képződésének kvantumhasznosítási tényezőjét befolyásolja jelentősen a hőmérséklet. A két hőmérsékleten felvett kioltási görbéket összehasonlítva csak az etilén és az acetaldehid képződésének kioltásában lehet lényegesebb változást találni a hőmérséklet

hatására. Mivel a 298 illetve a 353 K-en kapott eredmények alapvetően nem különböznek egymástól, nem tartottuk fontosnak a hőmérséklet hatásának részletesebb vizsgálatát.

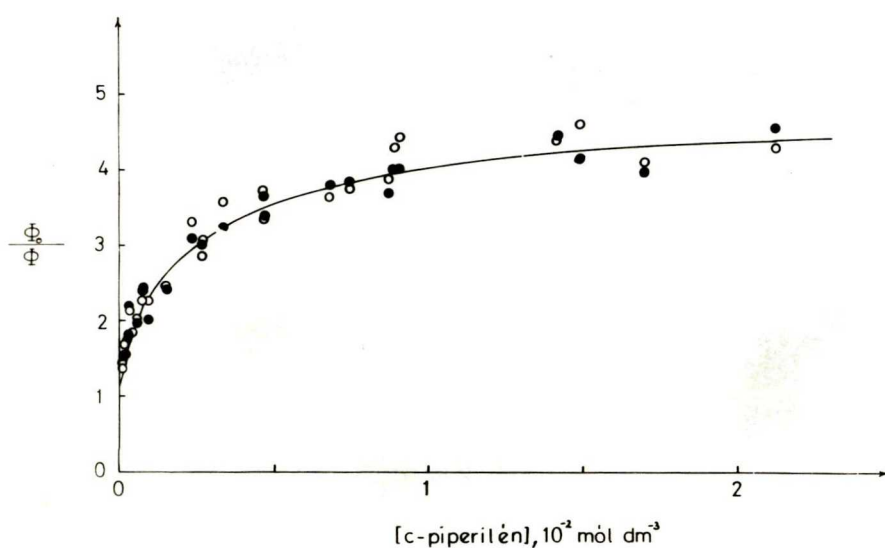
5.3. A gerjesztett szingulett és triplett állapotok élettartamának meghatározása a STERN-VOLMER típusú mechanizmus alapján

A n-butiraldehid fotolízisének az egyes termékek képződésének kioltása általában nem az egyszerű, lineáris STERN-VOLMER összefüggés szerint valósul meg. Ennek az az oka, hogy a termékek túlnomó része két különböző gerjesztett állapotból képződik.

A piperilén jelenlétében felvett STERN-VOLMER ábrákra általában az a jellemző, hogy egy kezdeti rövid egyenes szakasz után elhajlanak, majd egy kisebb meredekségű aszimptotához tartanak. Kis kioltó-koncentrációknál a triplett állapotú molekulák kioltása dominál, nagy koncentrációknál a gerjesztett szingulett állapotoké. Ezért a STERN-VOLMER típusú görbék kezdeti meredekségéből a triplett kioltási konstansokat, a nagy koncentrációknál kialakuló aszimptóta meredekségéből a szingulett kioltási konstansokat lehet meghatározni. Kioltási konstanson a kioltás sebességi állandójának és a kioltható állapot élettartamának szorzatát értjük.

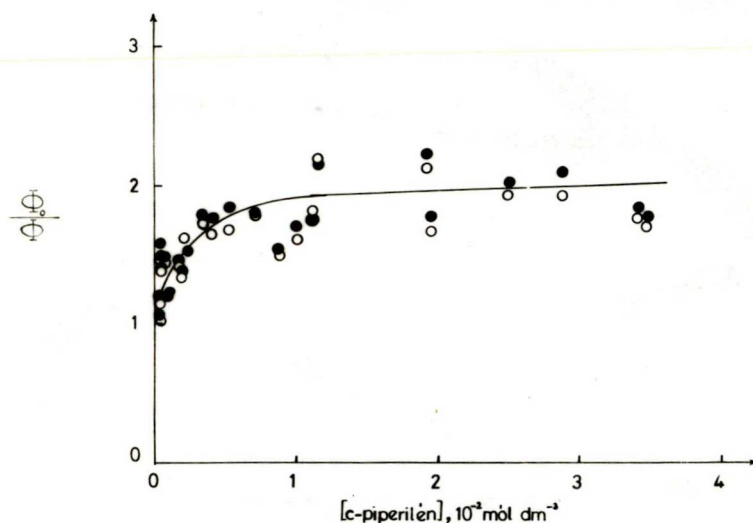
A II primer folyamat termékeinek, az etilénnek és az acetaldelidnek kivételével a fotolízis termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezői annyira lecsökkennek nagy kioltó-koncentrációknál, hogy mérésük csak bizonytalanul, vagy egyáltalában nem valósítható meg. Ezért csak a II folyamat kioltásának STERN-VOLMER típusú ábráiból tudtunk szingulett kioltási kon-

stansokat meghatározni. Mivel a naftalin nem oltja ki a n-butir-
aldehid gerjesztett szingulett állapotát, a naftalin jelenlété-
ben felvett STERN-VOLMER ábrákból csak a triplett kioltási kon-
stansokat határozhatjuk meg. A II folyamat kioltásának STERN-
-VOLMER típusú ábrázolása a 21., a 22. és a 23. ábrán látható.



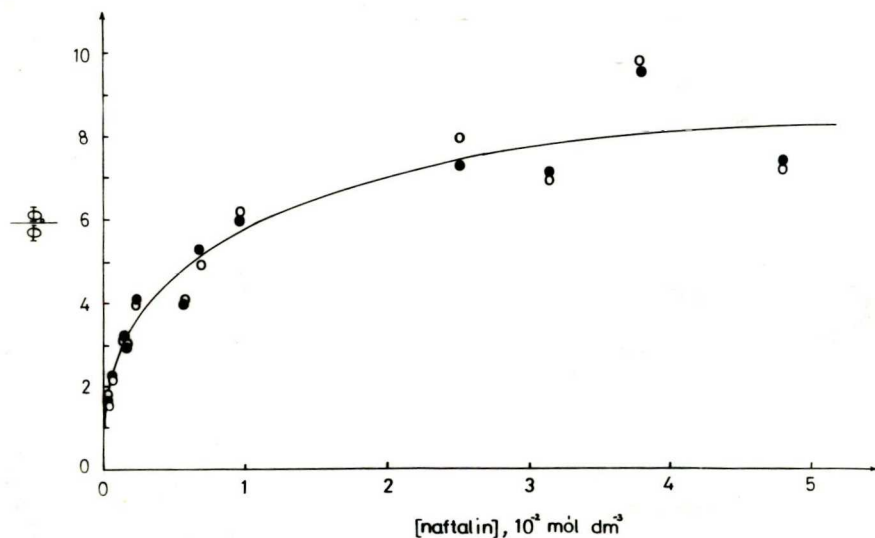
21. ábra

Az etilén és az acetaldehid képződésének kioltása piperilén
hatására a STERN-VOLMER típusú ábrázolás szerint 298 K-en
(○: etilén; ●: acetaldehid)



22. ábra

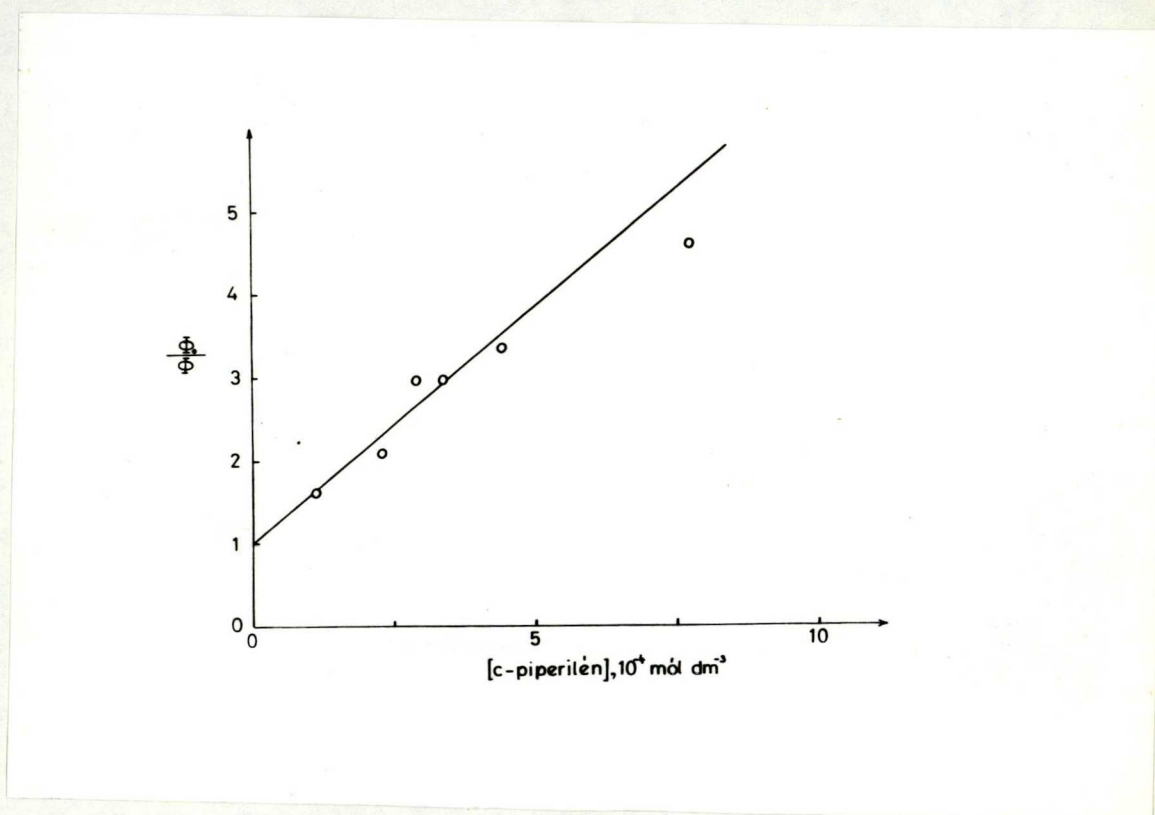
Az etilén és az acetaldehid képződésének kioltása piperilén hatására a STERN-VOLMER típusú ábrázolás szerint 353 K-en.
(O: etilén; ●: acetaldehid)



23. ábra

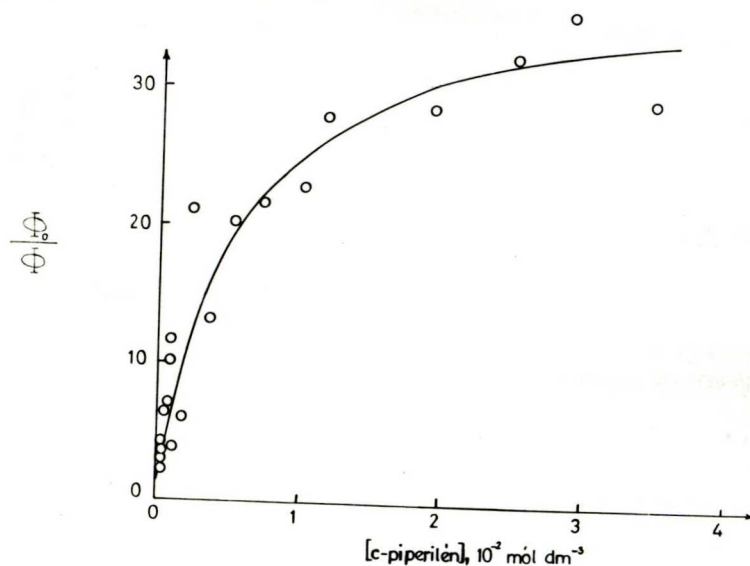
Az etilén és az acetaldehid képződésének kioltása naftalin hatására a STERN-VOLMER típusú ábrázolás szerint 298 K-en.
(O: etilén; ●:acetaldehid)

A ciklobutanolképződés kioltásának STERN-VOLMER ábráiból a II' primer fotokémiai folyamatra vonatkozó triplett kioltási konstansokat lehet meghatározni. Méréstechnikai okokból piperilén jelenlétében 298 K-en csak a STERN-VOLMER ábra kezdeti egyenes szakaszát tudtuk kimérni. Ez azonban elegendő a triplett kioltási konstansok meghatározásához. A 24., a 25. és a 26. ábrán mutatjuk be a II' folyamat kioltásának STERN-VOLMER típusú ábrázolását.



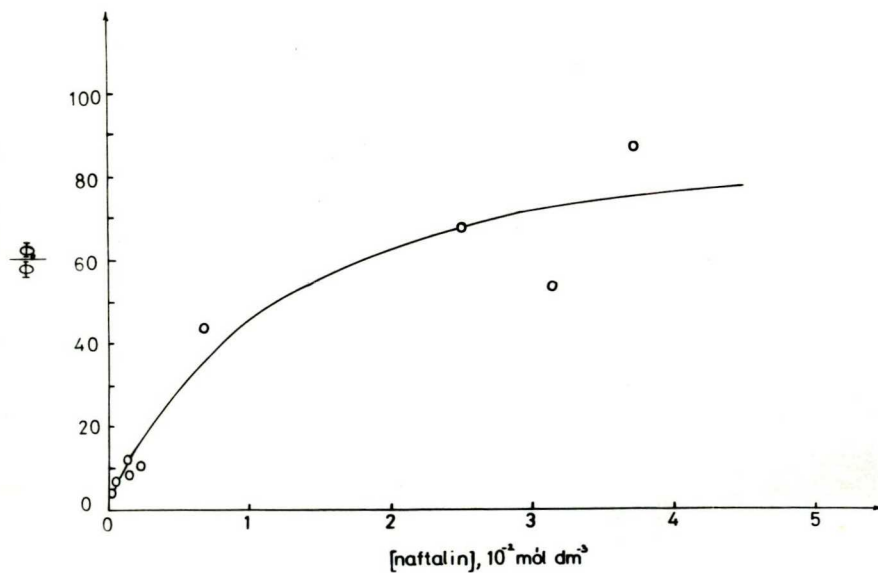
24. ábra

A c-butanol képződésének kioltása piperilén hatására a STERN-VOLMER típusú ábrázolás szerint 298 K-en



25. ábra

A c-butanol képződésének kioltása piperilén hatására a STERN-VOLMER típusú ábrázolás szerint 353 K-en

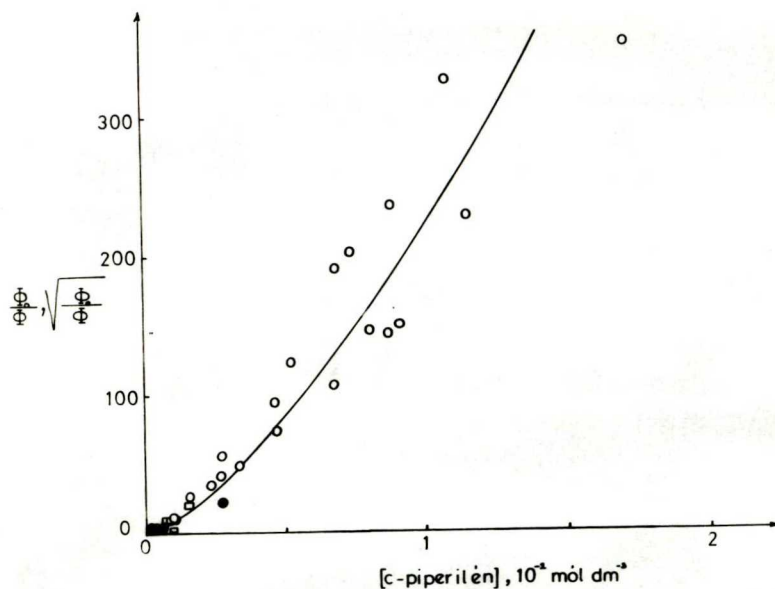


26. ábra

A c-butanol képződésének kioltása naftalin hatására a STERN-VOLMER típusú ábrázolás szerint 298 K-en

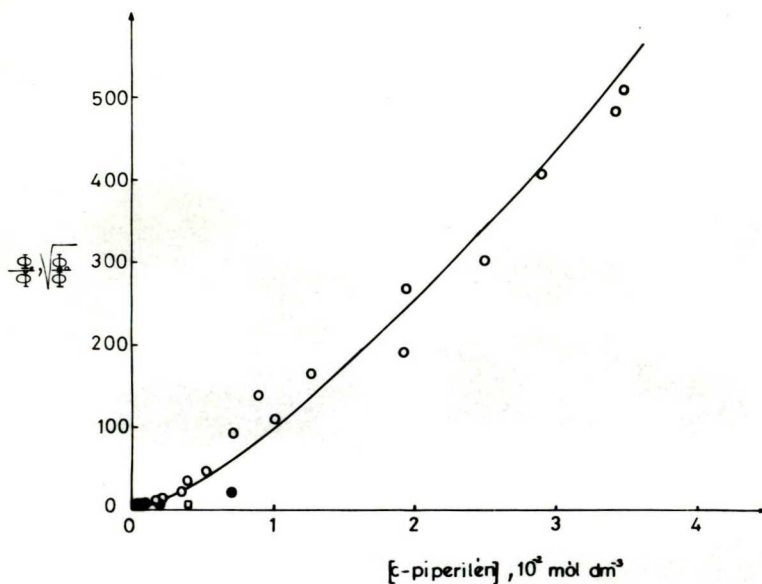
A n-butanol és a 4-heptanol képződésének kioltására kapott eredmények nem elegendőek ahhoz, hogy megbízható kvantitatív adatokat kapjunk a kioltási konstansok értékeire.

Az I folyamat jellemző termékeinek, a szén-monoxidnak, propánnak és n-hexánnak piperilén jelenlétében felvett STERN-VOLMER ábrái az eddig bemutatottaktól eltérően konvex alakúak. Ezt az eltérő lefutást a piperilén kémiai kioltása okozza. A kémiai kioltás nagy piperilén-koncentrációknál kerül előtérbe, ezért a STERN-VOLMER görbe kezdeti meredekségét nem nagyon befolyásolja. Naftalin jelenlétében konkáv STERN-VOLMER görbét kapunk az I primer folyamat termékeinek kioltására. A piperilén illetve a naftalin jelenlétében felvett $\Phi_0/\Phi - [Q]$ görbék kezdeti meredeksége, valamint az ebből származtatható triplet kioltási konstansok nem térnek el egymástól jelentősen. A 27., a 28. és 29. ábrán látható az I primer folyamat kioltásának STERN-VOLMER típusú ábrázolása. Ezeken az ábrákon a n-hexán Φ_0/Φ viszonyának négyzetgyöke szerepel, mivel a n-hexán két propilgyök egyesülésével képződik.



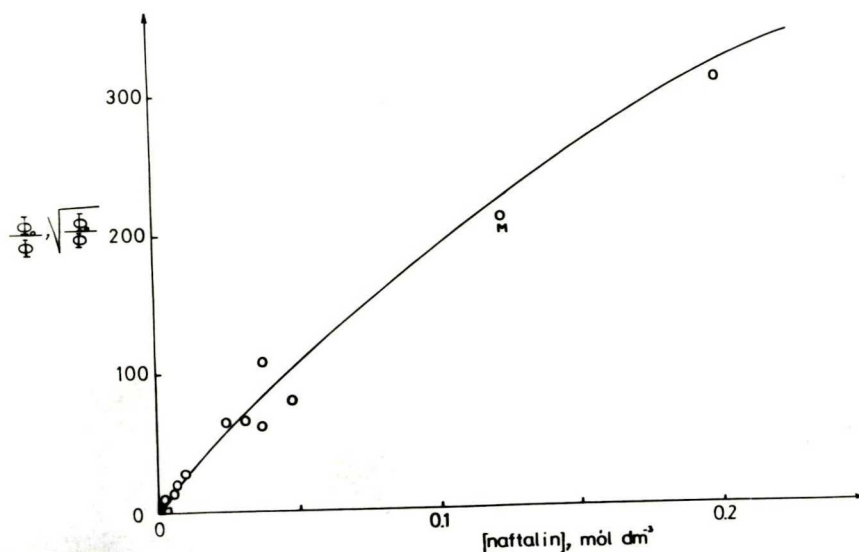
27. ábra

A szén-monoxid, a propán és a n-hexán képződésének kioltása piperilén hatására a STERN-VOLMER típusú ábrázolás szerint 298 K-en (●: szén-monoxid; ○: propán; □: n-hexán)



28. ábra

A szén-monoxid, a propán és a n-hexán képződésének kioltása piperilén hatására a STERN-VOLMER típusú ábrázolás szerint 353 K-en (●: szén-monoxid; ○: propán; □: n-hexán)



29. ábra

A propán és a n-hexán képződésének kioltása naftalin, illetve 1-metil-naftalin hatására a STERN-VOLMER típusú ábrázolás szerint 298 K-en

(O: propán; □: n-hexán)

Azzal a feltételezéssel élve, hogy a gerjesztett szingulett állapotból a triplett állapotba való átmenet irreverzibilis, a DALTON és TURRO által levezetett (24) és (25) összefüggéseket alkalmaztuk a STERN-VOLMER típusú ábrák értékelésére.

Abban az esetben, ha a triplett kioltási konstans sokkal nagyobb a szingulett kioltási konstansnál, a kezdeti meredekség (24) kifejezése a következő alakra hozható:

$$\frac{\frac{\Phi_r^{OT}}{\Phi_r^{OS}}}{1 + \left(\frac{\Phi_r^{OT}}{\Phi_r^{OS}} \right)} (k_q^T \tau_o^T) \quad (45)$$

A mi körülményeink között ez az egyszerűsítés megengedhető, mert a kioltási görbékben jól látható, hogy a triplett és a szingulett kioltás határozottan elkülönül egymástól, és kis kioltó-koncentrációknál a gerjesztett szingulett állapot kioltása elenyésző.

A $(\Phi_r^{OT} / \Phi_r^{OS})$ -t, a triplett és a gerjesztett szingulett állapotból kiinduló termékképződés arányát a kioltási görbékben határoztuk meg. Ennek ismeretében a STERN-VOLMER típusú ábrák kezdeti meredekségéből a (45) összefüggés alapján a triplett kioltási konstansok meghatározhatók. A nagy kioltó-koncentrációknál kialakuló aszimptóta meredekségéből a (25) összefüggés alapján, a $(\Phi_r^{OT} / \Phi_r^{OS})$ értékének felhasználásával a szingulett kioltási konstansok számíthatók ki. Ilyen módon a IV. táblázatban látható kioltási konstansokat kaptuk 298 és 353 K-en.

IV. táblázat

A n-butiraldehid fotolízisének piperilénnel, illetve naftalinnal történő kioltásánál meghatározott kioltási konstansok

	298 K			353 K	
	c-piperilén		naftalin	c-piperilén	
	$k_q^T \tau_o^T$	$k_q^S \tau_o^S$	$k_q^T \tau_o^T$	$k_q^T \tau_o^T$	$k_q^S \tau_o^S$
I.folyamat	4000		3000	3000	
II.folyamat	3800	2,5	3100	2000	1,5
II'folyamat	6600		6900	8200	

A kioltók hatékonyságának jellemzésére a kioltási konstansokat használhatjuk. A fenti táblázatból látható, hogy a piperilén és a naftalin kb egyforma hatékonyságú a triplett n-butiraldehid kioltásában. Ez jól egyezik HAMMOND és LEERMAKERS méréseivel, akik a benzofenon fotoredukciójának kioltásában a c-piperilént és a naftalint ugyanolyan hatékonynak találták [23].

A kísérletileg meghatározott kioltási konstansokból kiszámítható a gerjesztett állapotok élettartama, ha ismerjük a kioltási folyamat sebességi állandóját. A triplett butiraldehidtől a piperilénhez, illetve a naftalinhoz történő energiaátvitel igen exoterm, ezért várható, hogy a kioltás gyorsan, közel diffúzió-gátolt sebességgel megy végbe oldatban. A diffúzió-gátolt reakció sebességi állandója a módosított DEBYE-egyenlettel számítható ki [24]. Ha az energiaátvitelben részvevő molekulák ütközési sugarai egyenlőknek vehetők, a sebességi állandó az alábbi kifejezéssel adható meg:

$$k_{\text{diff.}} = \frac{8RT}{3000\eta} \quad (46)$$

Ebben az esetben a sebességi állandó csak az oldat viszkozitásától és a hőmérséklettől függ. Az izooktán viszkozitása nem ismert, de jó közelítéssel megegyezőnek vehetjük a n-oktánéval. A n-oktán viszkozitása különböző hőmérsékleteken rendelkezésünkre áll [25]. Ennek alapján a 298 és 353 K-re vonatkozó értékeket interpolációval, illetve extrapolációval határoztuk meg. 298 K-en a viszkozitás, illetve a diffúzió-gátolt reak-

ció sebességi állandója a következő:

$$\eta = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ poise}$$

$$k_{\text{diff.}} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{mól}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

A triplett kioltási konstansokból a $k_q^T = k_{\text{diff.}}$ feltevéssel élve számítottuk ki a triplett állapot élettartamát. Az I és a II primer folyamat termékeinek kioltása alapján kapott kioltási konstansokat használva, $\tau_0^T = 3 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ -ot számítottunk. A ciklobutanolképződés méréséből kapott kioltási konstansokból számítva a triplett élettartamot, $\tau_0^T = 6 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ -ot kaptunk. Ez az eltérés arra mutat, hogy a II és a II' primer folyamat nem ugyanabból a triplett állapotból indul ki.

A gerjesztett szingulett butiraldehidről a piperilén felé történő energiaátvitel kevésbé exoterm, mint a triplett energiaátvitel. Ezért a diffúzió-gátolt reakció sebességi állandóját csak a szingulett kioltás sebességi állandójának felső határának vehetjük. Ennek figyelembe vételével a II folyamat kioltásának mérése alapján a gerjesztett szingulett állapot élettartamának alsó határára $\tau_0^S \geq 2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ -ot kaptunk.

353 K-en az előbbiekkal analóg módon határoztuk meg a viszkozitást, illetve a diffúzió-gátolt reakció sebességi állandóját.

$$\eta = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ poise}$$

$$k_{\text{diff.}} = 2,6 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{mól}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

Ennek alapján a triplett állapot élettartamára az I és a II primer folyamat termékeinek STERN-VOLMER típusú ábrázolásából

nyert kioltási konstansokból $\tau_0^T = 1.10^{-7}$ s-ot számítottunk. A szobahőmérsékletű eredményekkel összhangban, a ciklobutanolképződés kvantumhasznosítási tényezői alapján kapott kioltási konstansokból hosszabb triplett élettartamot, $\tau_0^T = 3.10^{-7}$ s-ot kaptunk.

A gerjesztett szingulett állapot élettartamát a II folyamat kioltása alapján határozva meg, 353 K-en $\tau_0^S \geq 6.10^{-11}$ s-ot számítottunk alsó határértéknek.

A 298 illetve 353 K-en kapott értékeket összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a hőmérsékletemelés hatására a gerjesztett állapotok élettartama kb harmadára csökken. Mindkét hőmérsékleten a gerjesztett szingulett n-butiraldehid élettartama kb három nagyságrenddel rövidebb, mint a tripletté. Az V. táblázatban foglaltuk össze a n-butiraldehid gerjesztett állapotainak élettartamát 298 és 353 K-en.

V. táblázat

	τ_0^S, s	τ_0^T, s
298 K	2.10^{-10}	3.10^{-7} (6.10^{-7})
353 K	6.10^{-11}	1.10^{-7} (3.10^{-7})

A zárójelben levő triplett állapot élettartamok a II' folyamat kioltásának mérése alapján lettek meghatározva.

LEBOURGEOIS és munkatársai a n-butiraldehid triplett állapotának élettartamára $1,5.10^{-8}$ s-ot, a gerjesztett szingulett állapotára pedig 6.10^{-10} s-ot határoztak meg [9]. COYLE a trip-

lett n-butiraldehid élettartamára $3,5 \cdot 10^{-8}$ s-ot közölt [7]. Ezeket az adatokat a mi mérési eredményeinkkel összevetve, határozott eltérést tapasztalunk. Megjegyezzük, hogy LEBOURGEOIS, illetve COYLE közölt adatai nem rendszeres vizsgálatok eredményei, ezért némileg bizonytalanok.

5.4. A szenzibilizációs kísérletek értékelése

A naftalin, illetve az l-metil-naftalin jól használható a karbonil vegyületek fotolízisének szenzibilizálására, ezért megkíséreltük a n-butiraldehid naftalin által szenzibilizált fotolízisének tanulmányozását is. Abból a célból, hogy a n-butiraldehid közvetlen fotolízisét kiküszöböljük, olyan nagy naftalin-koncentrációt alkalmaztunk, hogy a beeső fényt gyakorlatilag teljesen a naftalin nyelte el.

A n-butiraldehid fotolízisének csak az etilén és az acetaldehid képződésének szenzibilizálását érdemes tanulmányozni, mert csak e termékek keletkezésében van számottevő szerepe a gerjesztett szingulett állapotnak. A (36) egyenlet alapján várható, hogy az etilén- és az acetaldehidképződés kvantumhasznosítási tényezőinek reciprokát a kiindulási butiraldehid-koncentráció reciprokának függvényében ábrázolva egy pozitív iránytangensű egyenest kapunk. Az általunk kapott kísérleti pontok alig mutatják ezt a menetet, a kvantumhasznosítási tényezők eltérése egymástól alig nagyobb, mint a kísérleti hibahatár.

Kutatócsoportunk vizsgálta a termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezőit a kiindulási butiraldehid-koncentráció függvényében. Az általunk használt koncentrációtartományban

az etilén és az acetaldehid képződésének kvantumhasznosítási tényezői nagymértékben csökkennek az aldehid-koncentráció növekedésével. Ez a hatás ellentétes a szenzibilizációval, ugyanis a szenzibilizációs kísérletekből az várható, hogy az etilén és az acetaldehid kvantumhasznosítási tényezői a növekvő aldehid-koncentrációval nőnek. A két ellentétes hatás kb kiegyenlíti egymást, ugyanis a kvantumhasznosítási tényezőknek alig van koncentrációfüggése. Emiatt a naftalin által szenzibilizált butiraldehid-fotolízis vizsgálata nem vezetett eredményre.

5.5. A primer folyamatok mechanizmusa a n-butiraldehid fotolízisében

313 nm hullámhosszú fénnel besugározva a n-butiraldehidet, az alábbi primer fotofizikai és fotokémiai lépések végbemenetelével kell számolni:



ahol $A(S_0)$, $A(S_1)$ és $A(T_1)$ a n-butiraldehid alapállapotát, első gerjesztett szingulett és első gerjesztett triplett állapotát

jelenti, a P pedig a fotolízis termékeit.

A (47) folyamat a n-butiraldehid fényabszorpciója, amelynek révén az aldehid az alapállapotból gerjesztett szingulett állapotba kerül. A gerjesztett szingulett aldehidmolekula többféle folyamatban vehet részt, ezek a fluoreszcencia (48), a sugárzásmentes dezaktiválódás (49), a termékképződés (50) és a triplett állapotba való átmenet (51). Bár lumineszcenciás méréseket nem végeztünk, az irodalmi adatok alapján megállapíthatjuk, hogy a fluoreszcencia igen csekély. A gerjesztett szingulett állapotból kiinduló termékképződés kismértékű, 298 K-en

$$\sum \phi_i^S = 0,04, \quad 353 \text{ K-nél} \quad \sum \phi_i^S = 0,09.$$

A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjét LAMOLA és HAMMOND módszerével számítottuk ki a piperilén cisz-transz izomerizációjának kvantumhasznosítási tényezőjéből. Olyan piperilén-koncentrációnál kell végezni a számítást, ahol a triplett állapot kioltása gyakorlatilag teljes és szingulett kioltás még nem megy végbe számottevő mértékben. Mivel azt találtuk, hogy oldatban a n-butiraldehid triplett állapotának élettartama kb három nagyságrenddel nagyobb a gerjesztett szingulett állapot élettartamánál, található olyan piperilén-koncentráció, ahol teljesül ez a feltétel. Ez kb $1-2 \cdot 10^{-2}$ mól dm⁻³ piperilén-koncentrációknál valósul meg. A cisz-transz izomerizáció kvantumhasznosítási tényezőjét nem egy konkrét kísérletből számítjuk, hanem a $\phi_C \rightarrow t$ -[piperilén] görbéből olvassuk le a megfelelő piperilén-koncentrációnál. A piperilén cisz-transz izomerizációjának kvantumhasznosítási tényezője

teljes triplettkioltás esetén 298 és 353 K-en egyaránt 0,40. Ezt az értéket behelyettesítettük a LAMOLA és HAMMOND által közölt (35) egyenletbe, amelyből a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjére 0,72-ot kaptunk.

A gerjesztett szingulett állapotból kiinduló fotofizikai és fotokémiai folyamatok kvantumhasznosítási tényezőinek összege 1-et kell, hogy adjon. Mivel a dezaktiválódás kivételével mindegyik folyamat kvantumhasznosítási tényezőjét ismerjük, a ϕ_d^S értékét is meg tudjuk határozni. A dezaktiválódás kvantumhasznosítási tényezőjére 298 K-en 0,24-ot, 353 K-en 0,19-ot kaptunk.

A triplett állapotból kiindulva csak kétféle folyamat megy végbe, a dezaktiválódás (52) és a termékképződés (53), mivel foszforeszcenciát nem észleltek a n-butiraldehid lumineszcenciás vizsgálatánál. 298 K-en a triplett állapotból kiinduló termékképződés kvantumhasznosítási tényezője $\sum \phi_i^T = 0,39$, ezért a dezaktiválódásra $\phi_d^T = 0,33$ -ot kapunk. 353 K-en a n-butiraldehid triplett állapotából végbemenő termékképződés kvantumhasznosítási tényezője 0,77, tehát a $\sum \phi_i^T$ nagyobb, mint a ϕ_{ISC} . Ez azzal magyarázható, hogy 353 K-en láncreakció is szerepet játszik a termékképződésben.

A VI. táblázatban foglaltuk össze a n-butiraldehid fotolízisének végbemenő primer lépések kvantumhasznosítási tényezőit 298 illetve 353 K-en.

VI. táblázat

A n-butiraldehid primer fotofizikai és fotokémiai lépéseinek kvantumhasznosítási tényezői izooktán oldatban 313 nm hullámhossznál

	ϕ_d^S	$\Sigma \phi_i^S$	ϕ_{ISC}	ϕ_d^T	$\Sigma \phi_i^T$
298 K	0,24	0,04	0,72	0,33	0,39
353 K	0,19	0,09	0,72	~ 0	0,77

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A *n*-butiraldehid fotolízisét izooktán oldatban 313 nm hullámhossznál 298 és 353 K-en vizsgáltuk. A butiraldehid gerjesztett állapotainak tanulmányozása céljából a fotolízist kioltóanyagok, *cisz*-piperilén, naftalin illetve 1-metil-naftalin jelenlétében hajtottuk végre. A minta-analiziseket gázkromatográffal végeztük.

Méréstechnikai okokból csak a viszonylag nagyobb mennyiségben képződő termékekkel foglalkoztunk. Ezek a szén-monoxid, propán, *n*-hexán, etilén, acetaldehid, *c*-butanol, *n*-butanol és 4-heptanol. Ezért csak az I, II, II' és IV primer fotokémiai folyamatokért felelős gerjesztett állapotok minőségéről tudunk felvilágosítást kapni.

Megállapítottuk, hogy az I folyamat majdnem teljesen (> 95%-ban) a *n*-butiraldehid triplett állapotából indul ki. A II primer folyamatban a triplett állapot mellett a gerjesztett szingulett állapot szerepe is számottevő, 298 K-en 20%, 353 K-en 50%. A II' folyamat túlnyomórészt (80-95%-ban) a *n*-butiraldehid triplett állapotából kiindulva megy végbe. A IV primer folyamat gyakorlatilag teljesen a triplett állapotból indul ki.

A mérési eredményeket a STERN-VOLMER-féle összefüggés szerint ábrázolva a görbék kezdeti meredekségéből, illetve a ferde aszimptóta meredekségéből a kioltás sebességi állandójának ismeretében a gerjesztett állapotok élettartama kiszámítható. Az I és a II folyamatban szerepet játszó triplett állapot

élettartamára 298 K-en $\tau_0^T = 3 \cdot 10^{-7}$ s-ot, 353 K-en $\tau_0^T = 1 \cdot 10^{-7}$ s-ot kaptunk. A II' primer folyamat kioltása alapján 298 K-en $\tau_0^T = 6 \cdot 10^{-7}$ s, 353 K-en $\tau_0^T = 3 \cdot 10^{-7}$ s triplett élettartamokat számítottunk. A II folyamat kioltásának mérése alapján a gerjesztett szingulett állapot élettartamának alsó határértékére 298 K-en $\tau_0^S \geq 2 \cdot 10^{-10}$ s-ot, 353 K-en $\tau_0^S \geq 6 \cdot 10^{-11}$ s-ot kaptunk.

Végül felvázoltuk a n-butiraldehid primer fotofizikai és fotokémiai folyamatainak mechanizmusát, s meghatároztuk ezen folyamatok kvantumhasznosítási tényezőit. A legjelentősebb fotofizikai folyamat a gerjesztett szingulett állapotból a triplett állapotba történő átmenet, amelynek kvantumhasznosítási tényezője 0,72.

1. FÜGGELÉK

A n-butiraldehid izooktán oldatban, cisz-piperilén jelenlétében végzett fotolízisének meghatározott kvantumhasznosítási tényezők 298 K-en

($\lambda = 313 \text{ nm}$, $I_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ E cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $C_{\text{n-butirald.}} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)

[piperilén], mol dm ⁻³	konverzió, %	Φ_{CO}	$\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$\Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$\Phi_{\text{CH}_3\text{CHO}}$	$\Phi_{\text{c-but.}}$	$\Phi_{\text{n-but.}}$	$\Phi_{\text{4-hept.}}$	$\phi_{\text{c} \rightarrow \text{t}}$
1,1·10 ⁻⁴	17,5	0,14	0,12	0,0024	0,082	0,089	-	-	-	-
1,2·10 ⁻⁴	13,1	-	0,11	0,0044	0,086	0,099	0,025	0,037	0,011	-
2,3·10 ⁻⁴	9,6	0,080	0,076	0,0021	0,076	0,083	0,020	0,021	0,0058	-
2,6·10 ⁻⁴	12,8	-	0,076	0,0037	0,068	0,076	-	-	-	-
2,9·10 ⁻⁴	8,9	-	0,071	0,0017	0,079	0,084	0,014	0,016	0,0035	-
3,4·10 ⁻⁴	7,2	-	0,055	0,0011	0,065	0,071	0,014	0,012	0,0019	-
4,3·10 ⁻⁴	7,2	-	0,036	0,0010	0,053	0,057	-	0,0050	0,0011	-
4,5·10 ⁻⁴	5,9	-	0,045	0,0009	0,063	0,070	0,012	0,0099	-	-
5,9·10 ⁻⁴	8,5	0,031	0,041	0,0008	0,057	0,064	-	-	-	0,052
7,7·10 ⁻⁴	3,8	-	0,022	0,0001	0,048	0,052	0,0088	0,0006	-	-
8,3·10 ⁻⁴	6,0	0,018	0,020	-	0,050	0,052	-	-	-	-
9,7·10 ⁻⁴	4,1	0,011	0,015	0,0013	0,050	0,064	-	-	-	-
2,7·10 ⁻³	3,6	0,068	0,0050	-	0,037	0,043	-	-	-	0,24
3,4·10 ⁻³	1,9	0,043	0,0031	-	0,032	0,033	-	-	-	0,31
4,7·10 ⁻³	2,6	-	0,0021	-	0,031	0,035	-	-	-	0,31
6,9·10 ⁻³	1,9	-	0,0009	-	0,032	0,034	-	-	-	0,32
9,1·10 ⁻³	2,1	-	0,0011	-	0,026	0,031	-	-	-	0,34
1,4·10 ⁻²	2,1	-	0,0008	-	0,027	0,029	-	-	-	0,35
1,7·10 ⁻²	1,5	-	0,0006	-	0,028	0,033	-	-	-	-
2,1·10 ⁻²	1,3	-	0,0009	-	0,027	0,028	-	-	-	0,33
5,4·10 ⁻²	1,3	-	0,0009	-	0,026	0,028	-	-	-	0,39
8,0·10 ⁻²	1,1	-	0,0003	-	0,018	0,021	-	-	-	0,45
1,2·10 ⁻¹	1,2	-	0,0001	-	0,023	0,026	-	-	-	0,35
5,5·10 ⁻¹	0,8	-	0,0002	-	0,013	0,014	-	-	-	0,21
1,6	0,9	-	0,0001	-	0,016	0,016	-	-	-	0,42
3,5	0,6	-	0,0001	-	0,0097	0,0099	-	-	-	-

- 79 -
2. FÜGGELÉK

A n-butíraldehid izooktán oldatban, cisz-piperilén jelenlétében végzett fotolízisének meghatározott kvantumhasznosítási tényezők 353 K-en

($\lambda = 313 \text{ nm}$, $I_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ E cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $C_{\text{n-butírald.}} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mól dm}^{-3}$)

[piperilén], mól dm ⁻³	konverzió, %	Φ_{CO}	$\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$\Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$\Phi_{\text{CH}_3\text{CHO}}$	$\Phi_{\text{C-but.}}$	$\phi_{\text{c} \rightarrow \text{t}}$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	22,8	-	0,37	0,0020	0,092	0,10	0,029	0,032
$2,4 \cdot 10^{-4}$	7,6	-	0,42	0,0033	0,10	0,12	0,029	-
$3,8 \cdot 10^{-4}$	10,1	-	0,20	0,0026	0,074	0,086	0,017	-
$4,9 \cdot 10^{-4}$	6,3	0,19	0,17	0,0027	0,076	0,079	0,011	-
$5,3 \cdot 10^{-4}$	4,0	-	0,17	0,0006	0,075	0,084	0,014	-
$8,2 \cdot 10^{-4}$	2,5	0,11	0,12	0,0004	0,087	0,091	0,0046	0,099
$9,0 \cdot 10^{-4}$	9,9	-	0,14	0,0002	0,085	0,10	0,017	-
$9,3 \cdot 10^{-4}$	6,9	0,12	0,11	-	0,086	0,090	0,0097	0,13
$9,7 \cdot 10^{-4}$	2,8	-	0,10	0,0001	0,074	0,085	0,0077	0,17
$1,7 \cdot 10^{-3}$	5,9	-	0,061	-	0,075	0,085	0,010	0,15
$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,5	0,084	0,049	-	0,079	0,081	-	0,13
$2,3 \cdot 10^{-3}$	1,7	0,033	0,043	-	0,067	0,082	0,0043	0,21
$3,9 \cdot 10^{-3}$	2,7	0,022	0,019	0,0002	0,064	0,076	-	0,23
$5,3 \cdot 10^{-3}$	3,3	-	0,014	-	0,064	0,071	0,0031	0,28
$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,9	0,025	0,0068	-	0,059	0,063	0,0022	0,25
$1,0 \cdot 10^{-2}$	3,0	-	0,0059	-	0,066	0,077	0,0028	0,36
$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,0	-	0,0048	-	0,060	0,070	-	0,27
$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,6	-	0,0024	-	0,049	0,052	0,0017	0,28
$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,9	-	0,0033	-	0,050	0,060	0,0024	0,27
$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,9	-	0,0024	-	0,064	0,074	-	0,26
$2,5 \cdot 10^{-2}$	2,0	-	0,0021	-	0,055	0,067	0,0021	0,34
$2,9 \cdot 10^{-2}$	0,9	-	0,0016	-	0,055	0,060	0,0025	0,33
$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,3	-	0,0013	-	0,060	0,071	-	0,35
$3,5 \cdot 10^{-2}$	2,9	-	0,0012	-	0,062	0,071	0,0021	0,38

3. FÜGGELEK

A. Az átlagos piperilén-koncentráció levezetése

Feltételezzük, hogy a piperilén fogyása kinetikusan elsőrendű a piperilén szempontjából.

$$-\frac{d[Q]}{dt} = c \cdot I_a[Q] = c[Q] \quad (54)$$

Ha a fényintenzitás (I_a) állandó, akkor ez is belefoglalható a konstansba.

Integrálva:

$$[Q] = [Q]_0 e^{-ct} \quad (55)$$

Az átlagos piperilén-koncentráció:

$$\langle Q \rangle = \frac{\int_0^t [Q] dt}{\int_0^t dt} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle_t &= \int_0^t [Q] dt = [Q]_0 \int_0^t e^{-ct} dt = [Q]_0 \left[-\frac{1}{c} e^{-ct} \right]_0^t = \\ &= \frac{[Q]_0}{c} [1 - e^{-ct}] \end{aligned} \quad (57)$$

$$\langle Q \rangle = \frac{[Q]_0}{ct} (1 - e^{-ct}) \quad (58)$$

Az (55) egyenletből

$$e^{-ct} = \frac{[Q]}{[Q]_0} \quad (59)$$

$$-ct = \ln \frac{[Q]}{[Q]_0} \quad (60)$$

Az (59) és (60) kifejezéseket behelyettesítve az (58) egyenletbe

$$\langle Q \rangle = [Q]_0 \frac{1 - \frac{[Q]}{[Q]_0}}{-\ln \frac{[Q]}{[Q]_0}} = \frac{[Q]_0 - [Q]}{\ln \frac{[Q]_0}{[Q]}} \quad (61)$$

Az egyes kísérleteknél az átlagos piperilén-koncentrációt e képlet alapján számítottuk ki a bemért és az analizált piperilén-koncentrációból.

B. A piperilénfogyás magyarázata

A n-butiraldehid piperilén jelenlétében végzett fotolízisé-nél jelentős piperilén-fogyást tapasztaltunk, ami nem magyarázható a kísérleti hibákkal. A piperilénfogyást minden kísérlet-nél mértük (a bemért és az analizált piperilén-koncentráció különbsége), azonban nem volt célunk a piperilén fogyásának részletes vizsgálata.

Abból a célból, hogy megfigyeljük a piperilén-fogyásért felelős termékeket, n-nonánt használtunk oldószerként izooktán helyett. Mivel a nonán retenciós ideje jóval nagyobb, mint az izooktáné, a Porapak QSS oszlopon a c-butanol után megjelenő anyagok csúcsai is láthatók, nem olvadnak bele az oldószer-csúcsba. A nonános oldatban végzett kísérleteknél a kromatogramon három új csúcs jelent meg, amelyek a piperilénmentes kísérleteknél nem jelentkeztek. Ezért a csúcsok megjelenésének a piperilén-

fogyással kell kapcsolatba lennie.

A piperilén fogyása a következő folyamatokkal magyarázható:

- 1., A n-butiraldehid által szenzibilizált dimerizáció.
- 2., Oxetánképződés fotocikloaddícióval.
- 3., Gyökök addíciója a piperilénre.

Dimerizáció

HAMMOND és munkatársai a konjugált diének, többek között a piperilén fény hatására bekövetkező szenzibilizált dimerizációját vizsgálták, szenzibilizátorként karbonil vegyületeket használva [12, 26]. Ciklodimerizáció megy végbe, ciklobután-származékok keletkeznek, kisebb mennyiségben pedig nagyobb tagszámú ciklikus szénhidrogének.

SALTIEL és munkatársai a piperilén fotodimerizációját benzofenon által szenzibilizálták. A dimerizáció kvantumhasznosítási tényezője a piperilén-koncentrációval nő. A dimerképződést egy gerjesztett tripllett és egy alapállapotú molekula kölcsönhatásának tulajdonították [27].

Oxetánképződés

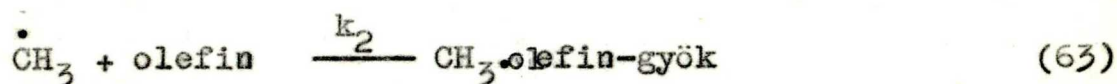
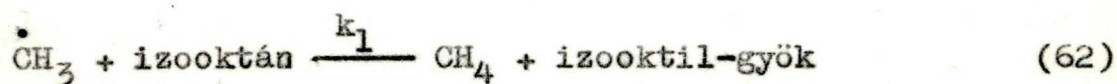
Az alifás aldehidek és a terminális monoolefinek fotoreakciója addíció révén ketonokat eredményez, míg az aldehidek és a nem terminális olefinek reakciójában oxetánok képződnek. Ez az utóbbi folyamat fotocikloaddíció, amely PATERNO-BÜCHI reakció néven ismeretes az irodalomban [28].

KUBOTA és munkatársai a propionaldehid és az 1,3-ciklohexadién között végbemenő fotoaddíciót tanulmányozták. A reakció-

ban oxetán keletkezik, amelynek kvantumhasznosítási tényezője a dién-koncentráció növelésével nő. Megemlítik, hogy más konjugált diének, többek között a piperilén is jó hatásfokkal adnak oxetánokat. Az oxetánképződést egy gerjesztett szingulett aldehidmolekula és egy alapállapotú diénmolekula kölcsönhatásával magyarázzák [29].

Gyökaddíció

A konjugált diéneknek erős hajlamuk van a gyökfogásra. SZWARC és munkatársai a telítetlen szénhidrogének metil-affinitását vizsgálták [30].



A metilgyökök ezen kétféle reakciólehetőségének aránya a k_2/k_1 hányadossal jellemezhető. A butadién k_2/k_1 értéke 328 K-en 2350, tehát igen erőlyesen fogyasztja a metilgyököket. Szubsztituensekkel jelentősen lehet befolyásolni a gyök-affinitást. A 2 és 3 helyzetben levő metil-csoport kismértékben növeli a butadién reaktivitását, míg az 1 és 4 helyzetű szubsztituens erősen csökkenti. A geometriai izomerek gyök-affinitása nem egyforma, a transz-izomer reaktivitása néhányszorosa a cisz-izomerének [31].

A piperilén-fogyás értelmezése céljából nem folytattunk rendszeres vizsgálatokat, ezért csak kvalitatív következtetéseket vonhatunk le kísérleti eredményeink és az irodalmi adatok összevetéséből. A piperilén-fogyás magyarázatánál figyelembe

kell vennünk, hogy az irodalomban található vizsgálatok modell-anyaga más volt és az alkalmazott koncentrációk általában nagyobbak voltak, mint az általunk használt koncentrációk. Mind a dimerizáció, mind az oxetánképződés kvantumhasznosítási tényezője nő a piperilén-koncentráció növelésével, s az általában alkalmazott kis koncentrációknál csak kis szerepük van.

A piperilén gyökfogását is csak kvalitatíve tárgyalhatjuk. SZWARC és munkatársai piperilénnel nem végeztek méréseket, de a szubsztituensek hatásának figyelembevételével megállapíthatjuk, hogy a piperilén k_2/k_1 értékének kisebbnek kell lennie, mint a butiraldehidének, de a piperilénnak még mindig erős hajlama van a gyökfogásra. Azt, hogy az izooktán, illetve a piperilén milyen arányban fogyasztja a gyököket, a sebességi állandók viszonyán kívül a koncentrációarányok határozzák meg. Megállapíthatjuk, hogy a piperilén fogyasában a legnagyobb szerepet a gyökaddíció játsza, a piperilén hatékonyan fogja el a *n*-butiraldehid fotolízisének primer lépéseiben keletkező gyököket.

4. FÜGGELEK

A n-butiraldehid izooktán oldatban, naftalin illetve 1-metil-naftalin jelenlétében végzett fotolízisénél meghatározott kvantumhasznosítási tényezők 298 K-en

($\lambda = 313 \text{ nm}$, $I_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ E cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $c_{\text{n-butirald.}} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mól dm}^{-3}$)

[naftalin], mól dm ⁻³	konverzió, %	$\Phi_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$\Phi_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$\Phi_{\text{CH}_3\text{CHO}}$	$\Phi_{\text{C-but.}}$	$\Phi_{\text{n-but.}}$	$\Phi_{4\text{-hept.}}$
$2,4 \cdot 10^{-4}$	8,6	0,19	0,0050	0,085	0,086	0,014	0,028	0,014
$3,3 \cdot 10^{-4}$	9,9	0,090	0,0025	0,066	0,077	0,0098	0,019	0,0075
$6,7 \cdot 10^{-4}$	5,4	0,12	0,0014	0,062	0,061	0,0049	0,012	0,0052
$1,5 \cdot 10^{-3}$	5,0	0,077	0,0047	0,044	0,045	0,0029	0,0092	0,0030
$1,6 \cdot 10^{-3}$	5,9	0,033	-	0,037	0,041	0,0030	0,0064	0,0007
$2,4 \cdot 10^{-3}$	3,8	0,046	-	0,034	0,036	0,0052	0,0057	-
$5,8 \cdot 10^{-3}$	5,3	0,011	-	0,027	0,031	-	0,0017	0,0008
$6,9 \cdot 10^{-3}$	2,7	0,016	-	0,027	0,026	0,0008	0,0018	-
$9,8 \cdot 10^{-3}$	5,0	0,0056	-	0,019	0,020	0,0003	0,0014	0,0003
$2,5 \cdot 10^{-2}$	5,4	0,0024	-	0,014	0,017	0,0004	0,0009	-
$3,2 \cdot 10^{-2}$	2,7	0,0044	-	0,019	0,020	0,0006	0,0011	-
$3,8 \cdot 10^{-2}$	4,4	0,0014	-	0,012	0,013	0,0003	0,0007	-
$4,8 \cdot 10^{-2}$	2,3	0,0036	-	0,019	0,019	0,0008	0,0001	-
$9,9 \cdot 10^{-2}$	2,4	0,0030	-	0,019	0,020	0,0012	0,0001	-
M $1,2 \cdot 10^{-1}$	4,8	0,0010	-	0,013	0,013	-	0,006	-
$2,0 \cdot 10^{-1}$	2,2	0,0009	-	0,018	0,020	0,0008	0,0008	-
M $3,2 \cdot 10^{-1}$	1,5	0,0007	-	0,011	0,013	0,0005	0,0010	-
$3,8 \cdot 10^{-1}$	2,3	0,0004	-	0,012	0,014	0,0002	0,0005	-
M $5,1 \cdot 10^{-1}$	2,3	0,0004	-	0,0091	0,0089	-	-	-
M 1,3	1,6	0,0002	-	0,0048	0,0048	-	-	-
M 1,8	0,7	0,0002	-	0,0042	0,0048	-	0,0001	-
M 2,4	0,8	0,0001	-	0,0024	0,0022	-	-	-
M 3,1	0,5	0,0001	-	0,0016	0,0015	-	-	-

M:1-metil-naftalin jelenlétében végzett kísérlet

5. FÜGGELÉK

A piperilén cisz-transz izomerizációjának a visszaizomerizáció nélküli esetre történő extrapolációja

Az izomerizációt reverzibilis pszendó elsőrendű folyamatként kezeljük.



A sebességi állandók viszonya az egyensúlyi koncentrációk viszonyával adható meg.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{transz}]_s}{[\text{cisz}]_s} \quad (65)$$

A (41) egyenlet alapján:

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{[\text{cisz}]_s}{[\text{transz}]_s} = 1 + \frac{k_2}{k_1} \quad (66)$$

A visszaizomerizáció sebessége:

$$\frac{d[\text{cisz}]}{dt} = -k_1[\text{cisz}] + k_2[\text{transz}] \quad (67)$$

Ezt integrálva:

$$\ln \frac{k_1[\text{cisz}] - k_2[\text{transz}]}{k_1[\text{cisz}]_0} = - (k_1 + k_2)t \quad (68)$$

A (40) és (41) egyenlet figyelembevételével

$$-(k_1 + k_2)t = \ln \left\{ \frac{[\text{cisz}]}{[\text{cisz}]_0} - \frac{k_2}{k_1} \frac{[\text{transz}]}{[\text{cisz}]_0} \right\} \equiv$$

$$\equiv \ln \left\{ (1 - \beta') - \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \beta' \right\} \quad (69)$$

$$-(k_1 + k_2)t = \ln \frac{\alpha - \beta'}{\alpha} \quad (70)$$

$(-k_1 t)$ -vel elosztva az egyenlet két oldalát

$$\frac{1}{k_1 t} \ln \frac{\alpha}{\alpha - \beta'} = 1 + \frac{k_2}{k_1} \equiv \frac{1}{\alpha} \quad (71)$$

$$\alpha \ln \frac{\alpha}{\alpha - \beta'} = k_1 t \quad (72)$$

Az elsőrendű sebességi törvény szerint

$$e^{-k_1 t} = \frac{[\text{cisz}]_{\text{kor}}}{[\text{cisz}]_0} \equiv 1 - \beta \quad (73)$$

$$k_1 t = \ln \frac{1}{1 - \beta} \quad (74)$$

$$\ln \frac{1}{1 - \beta} = \alpha \ln \frac{\alpha}{\alpha - \beta'} \quad (75)$$

Sorbafejtéssel

$$\ln \frac{1}{1 - \beta} = \beta + \frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta^3}{3} + \dots \quad (76)$$

Kis β értékeknél az első tagnál megállva

$$\beta = \alpha \ln \frac{\alpha}{\alpha - \beta'} \quad (77)$$

Ez a (77) egyenlet a LAMOLA és HAMMOND által használt korrekciós formula.

Közepes β értékeknél a második tagnál megállva

$$\beta = -1 + \sqrt{1 + 2\alpha \ln \frac{\alpha}{\alpha - \beta}}, \quad (78)$$

A pontos megoldás a következő:

$$\beta = 1 - \left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha} \right)^\alpha \quad (79)$$

Számításainknál a (79) egyenlettel megadott kifejezéssel végeztük a visszaizomerizáció nélküli esetre történő extrapolációt.

IRODALOM

- [1] J.G.Calvert and J.N.Pitts: Photochemistry, Wiley, New-York, 1966, 368.o.
- [2] R.P.Borkowski and P.Ausloos, J.Am.Chem.Soc., 84, 4044 (1962).
- [3] P.A.Leighton, L.D.Levanas, F.E.Blacet and R.D.Rowe, J.Am.Chem.Soc., 59, 1843 (1937).
- [4] F.E.Blacet and J.G.Calvert, J.Am.Chem.Soc., 73, 661 (1951).
- [5] F.E.Blacet and J.G.Calvert, J.Am.Chem.Soc., 73, 667 (1951).
- [6] F.E.Blacet and R.A.Crane, J.Am. Chem.Soc., 76, 5337 (1954).
- [7] J.D.Coyle, J.Chem.Soc.(B), 1971, 2254
- [8] Bérces T., Förgeteg S., Hackl L.-né, Dóbe S. és Nacsá Á., az MTA Reakciókinetika és Katalízis Munkabizottság 1973. június 20-21-i ülésén elhangzott előadás
- [9] R.Lebourgeois, R.Arnaud, J.Lemaire, J.Chim.Phys., 71, 481 (1974).
- [10] C.H.Bamford and R.G.W.Norrish, J.Chem.Soc., 1935, 1504
- [11] R.E.Rebert and P.Ausloos, J.Am.Chem.Soc., 87, 5569 (1965).
- [12] G.S.Hammond and R.S.H.Liu, J.Am.Chem.Soc., 85, 477 (1963).
- [13] W.M.Moore and M.Ketchum, J.Am.Chem.Soc., 84, 1368 (1962).
- [14] J.G.Calvert and J.N.Pitts: Photochemistry, Wiley, New-York, 1966, 297.o.
- [15] P.J.Wagner and G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc., 88, 1245 (1966).
- [16] F.S.Wettack, G.D.Renkes, M.G.Rockley, N.J.Turro and J.C. Dalton, J.Am.Chem.Soc., 92, 1973 (1970).
- [17] A.A.Lamola and N.J.Turro: Energy Transfer and Organic Photochemistry (Technique of Organic Chemistry XIV.), Wiley, New-York, 1969, 338.o.

- [18] J.C.Dalton and N.J.Turro, Mol. Photochem., 2, 133 (1970).
- [19] P.J.Wagner, Mol. Photochem., 3, 23 (1971).
- [20] M.D.Shetlar, Mol. Photochem., 5, 311 (1973).
- [21] A.A.Lamola and G.S.Hammond, J.Chem.Phys., 43, 2129 (1965).
- [22] P.J.Wagner, Mol. Photochem., 3, 169 (1971).
- [23] G.S.Hammond and P.A.Leermakers, J.Phys.Chem., 66, 1148 (1962).
- [24] P.Debye, Trans.Electrochem. Soc., 82, 265 (1942).
- [25] International Critical Tables, McGraw-Hill Book Co., New York, 1933.
- [26] G.S.Hammond, N.J.Turro and R.S.H.Liu, J.Org.Chem., 28, 3297 (1963).
- [27] J.Saltiel, D.E.Townsend and A.Sykes, J.Am.Chem.Soc., 95, 5968 (1973).
- [28] N.C.Yang and W.Eisenhardt, J.Am.Chem.Soc., 93, 1277 (1971).
- [29] T.Kubota, K.Shima, S.Toki and H.Sakurai, Chem.Comm., 1462 (1969).
- [30] A.Rajbenbach and M.Szwarc, J.Am.Chem.Soc., 79, 6343 (1957).
- [31] A.R.Bader, R.P.Buckley, F.Leavitt and M.Szwarc, J.Am.Chem. Soc., 79, 5621 (1957).

Ezúton fejezem ki köszönetemet Dr.BÉRCES TIBOR tudományos főmunkatársnak, aki a téma kidolgozását mindvégig figyelemmel kísérte és a kísérleti eredmények értékeléséhez nyújtott hasznos tanácsaival segítette a munkámat.

Köszönettel tartozom Dr.TÖLGYESI MARGIT adjunktusnak mind a kísérleti munka, mind az eredmények kiértékelése során nyújtott gyakorlati és elméleti útmutatásáért.