

METILGYÖKKEL INICIÁLT TERMÍKUS REAKCIÓK:
GÁZKROMATOGRÁFIÁS, REAKCIÓKINETIKAI ÉS
TERMOKÉMIAI ADATOK MEGHATÁROZÁSA

Ph.D. ÉRTEKEZÉS

TÉZISEK



Király Zoltán

Szegedi Felsőoktatási Szövetség József Attila Tudományegyetem
Fizikai-Kémiai Tanszék

Szegedi Felsőoktatási Szövetség Juhász Gyula Tanárképző Főiskola
Kémia Tanszék

Szeged

1999.

I. BEVEZETÉS

A gázfázisú gyökreakciók tanulmányozása mintegy 80 éves múltra tekint vissza. Ezen kutatásokat gyökös úton végbemenő szerves kémiai reakciók mechanizmusának pontosabb megismerése érdekében kezdeményezték.

A környezetvédelmi vizsgálatok térnyerése nyomán a gyökreakciók vizsgálata légkörkémiailag folyamatok modellezésével bővült ki: a troposzférában és a sztratoszférában lejátszódó folyamatok többsége ugyanis gyökös mechanizmus szerint megy végbe. Ezen reakciók kinetikájának és termokémiájának feltárása elősegíti a káros légkörkémiailag folyamatok – pl. a sztratoszféra-ózon drasztikus fogyása – szerepének visszaszorítását.

Szerves kémiai szintézisek valamint polimerkémiai folyamatok gazdaságos megtervezése ugyancsak a gyökreakciók kinetikájának tanulmányozását teszi szükségessé. Káros másodlagos folyamatok ill. gazdaságilag nem hasznosítható melléktermékek képződésének visszaszorítása jobb eséllyel valósítható meg elemi reakciók kinetikai paramétereinek ismeretében.

Az utóbbi évtizedben a kutatási módszerek tökéletesedése révén lendületet kaptak azon orvosi biológiai kutatások, melyek az élő szervezetben gyökös úton lezajló biokémiai folyamatok jelentőségét hivatottak tisztázni.

A terület kutatása napjainkban sem veszített aktualitásából: olefinkémiai eljárások és szerves kémiai szintézisek hatékonyságának növelése, valamint elméleti kémiai számítások bemenő adatainak nyerése egyaránt indokolja a gyökreakciók további tanulmányozását.

A termék-felhalmozódási sebességek meghatározásával, kinetikai paraméterek (sebességi együtthatók, Arrhenius paraméterek) meghatározása válik lehetővé. A modell alkalmas megválasztásával, egyes egyensúlyra.

vezető reakciók esetén további lehetőség nyílik gyökök képződési entalpiájának, ill. ismert csoportértékek alapján újabb csoportértékek meghatározására.

A gázkromatográfiás analízishez elengedhetetlenül szükséges a vegyületek Kováts retenciós indexének valamint lángionizációs detektorra vonatkoztatott érzékenységi faktorának ismerete. Ezen adatok meghatározására igen gyakran becslési eljárásokat szoktak használni. Egy homológ soron belül meghatározzák a vegyületek fizikai-kémiai vagy molekuláris paramétereit és összefüggést keresnek ezen paraméterek és a retenciós indexek között. A regressziós egyenletek ismeretében a homológ sor nem vizsgált tagjainak retenciós indexe becsülhető.

II. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A reakciókat a másodlagos folyamatok szerepének visszaszorítása érdekében a kiindulási vegyületek bomlási hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten vizsgáltuk iniciátorok segítségével.

A gyökiniticiált bomlásokat hagyományos sztatikus vákuumkészülékben vizsgáltuk, kenésmentes teflon csapokat alkalmazva. A reakciókat végtermékanalízissel követtük. A mennyiségi és minőségi analízist gázkromatográfiás, gázkromatográfiás-tömegspektrometriás, Fourier-transzformációs-infravörös-spektroszkópiás valamint magmágneses-rezonancia-spektroszkópiás módszerekkel végeztük.

III. EREDMÉNYEK

1.) A 2,4-dinitro-fenil- és N,N-dialkil-hidrazonok minőségi és mennyiségi analízise

Az azo-izopropán metilgyökekkel iniciált termikus bomlásában dialkil-hidrazonok (DAH) is képződnek. E vegyületek gázkromatográfiás paramétereinek meghatározása céljából kisebb szénatomszámú ($C < 6$) alifás dimetil-hidrazonokat (DMH) valamint néhány dietil-hidrazont (DEH) szintetizáltunk. Az analízishez a retenciós indexek meghatározására eljárást dolgoztunk ki.

A kísérleti és számítási technikák kidolgozásához előtanulmányokat folytattunk egy könnyen szintetizálható vegyületcsoport tagjaival, a 2,4-dinitro-fenil-hidrazonokkal (DNFH).

A kapott eredmények lehetővé teszik ismert szerkezetű, de nem vizsgált hidrazonok gázkromatográfiás paramétereinek becslését.

A kapott eredmények minden esetben a hidrazonok *E*-izomerére vonatkoznak.

1.1. A 2,4-dinitro-fenil-hidrazonok retenciós indexe becslhető a megfelelő oxovegyület forráspontjának ismeretében:

$$I_{\text{DNFH}} = (3,53 \pm 0,12) I_{\text{b,oxo}} + (1944 \pm 13)$$

1.2. A 2,4-dinitro-fenil-hidrazonok retenciós indexe becslhető a megfelelő oxovegyület retenciós indexének ismeretében:

$$I_{\text{DNFH}} = (0,91 \pm 0,03) I_{\text{oxo}} + (1688 \pm 22)$$

- 1.3. A dialkil-hidrazonok retenciós indexe és a forráspont (t_b) összefüggése:

$$I_{\text{DAH}} = (310,6 \pm 20,5) - (4,06 \pm 0,17) t_b$$

A formula a retenciós index, vagy a forráspont becslésére is alkalmazható.

- 1.4. A dimetil-hidrazonok retenciós indexe becsülhető a szintézishez felhasznált oxovegyület retenciós indexének ismeretében:

$$I_{\text{aldehyd-DMH}} = (345,5 \pm 33,5) + (0,88 \pm 0,06) I_{\text{aldehyd}}$$

$$I_{\text{keton-DMH}} = (284,8 \pm 37,8) + (0,86 \pm 0,06) I_{\text{keton}}$$

- 1.5. Kiszámítottuk a dialkil-hidrazonok néhány molekuláris paraméterét. Megállapítottuk, hogy a retenciós indexük kielégítő pontossággal becsülhető az alábbi regressziós egyenlettel:

$$I = (a \pm \sigma_a) + (b \pm \sigma_b) x + (c \pm \sigma_c) y$$

ahol a változók és a regressziós paraméterek:

Vegyület	x	y	$a (\pm \sigma_a)$	$b (\pm \sigma_b)$	$c (\pm \sigma_c)$
Aldehyd-DAH	S_w	0	$160,7 \pm 45,2$	$3,69 \pm 0,26$	0
Keton-DAH	S_w	0	$162,6 \pm 71,4$	$3,29 \pm 0,37$	0
Aldehyd-DAH	V_w	0	$234,6 \pm 64,7$	$4,45 \pm 0,51$	0
Keton-DAH	V_w	0	$200,4 \pm 94,2$	$4,25 \pm 0,67$	0
DMH	I_{oxo}	Θ	3810 ± 397	$0,88 \pm 0,05$	$-29,8 \pm 3,4$
DMH	I_{oxo}	d_c	6048 ± 1511	$0,77 \pm 0,09$	-1433 ± 382
DAH	S_w	Θ	3457 ± 485	$3,55 \pm 0,20$	$-28,4 \pm 4,2$
DAH	S_w	d_c	4796 ± 1370	$3,54 \pm 0,33$	-1172 ± 353

I_{oxo} : A vegyület szintéziséhez felhasznált oxovegyület retenciós indexe

S_w : van der Waals felület (10^4 pm^2)

V_w : van der Waals térfogat (10^3 pm^3)

Θ : C=N-N kötésszög fokokban

d_c : elektronsűrűség a C=N kötés C-atomján

2.) Az azo-izopropán metilgyökekkel iniciált termikus reakciója

Az azo-izopropán (AIP) gyökiniciált termikus reakcióját 402–444 K hőmérséklet-tartományban vizsgáltuk di(*tercier*)-butil-peroxid (DTBP) iniciátor alkalmazásával. Az iniciátorból képződő $t\text{-BuO}^\bullet$ döntő hányada $^\bullet\text{CH}_3$ -ké alakul, így a DTBP „tisztá” gyökforrásnak tekinthető.

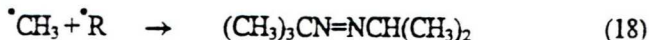
A fenti hőmérséklet-tartományban a képződött $^\bullet\text{CH}_3$ túlnyomó része H-eivonási reakciókban metánná, önkombinációs reakcióban etánná ill. az AIP-ről való H-eivonással képződő $(\text{CH}_3)_2\text{CN}=\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ($^\bullet\text{R}$) gyökekkel C- és N-kombinációs terméké alakul.

A $(\text{CH}_3)_2\text{CN}=\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ rezonancia-stabilizált gyök, melyben a gyökcentrum két pozícióban jelenhet meg: a C-atomon (R_C) ill. a N-atomon (R_N). Fogyása $^\bullet\text{CH}_3$ -kombinációs, valamint diszproporcionálódási termékek képződésének eredménye. A lehetséges diszproporcionálódási termékek közül csak az egyiket $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ azonosítottuk, a másik valószínűleg az AIP széles csúcsa alatt eluálódott.

2.1. Meghatároztuk a $(\text{CH}_3)_2\text{CN}=\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ és $^\bullet\text{CH}_3$ kombinációban a C- és N-gyökcentrumok reaktivitásának arányát:

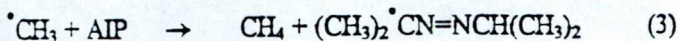
$$k_\text{c}(\text{R}_\text{C}, ^\bullet\text{CH}_3)/k_\text{c}(\text{R}_\text{N}, ^\bullet\text{CH}_3) = k_{18}/k_{19} = 1,95 \pm 0,24$$

2.2. Meghatároztuk a $(\text{CH}_3)_2\text{CN}=\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ és $^\bullet\text{CH}_3$ gyökök k_4/k_7 értékét, valamint keresztkombinációs hányadosukat:



$$k_7/k_{18} = 0,138 \pm 0,033 \quad \text{és} \quad \phi = 3,41$$

2.3. Kiszámítottuk az AIP-ről történő H-elvonás relatív sebességi együtthatóját:

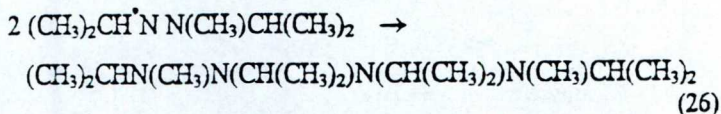
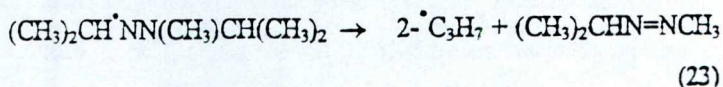


$$\lg [(k_3/k_{13})^{1/2} / \text{mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2} \text{ s}^{-1/2}] = \\ = (3,1 \pm 0,3) - (30,6 \pm 2,4) \text{ kJ mol}^{-1} / \theta$$

ahol

$$\theta = RT \ln 10.$$

2.3. Meghatározzuk $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{N}}\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ bomlásának relatív sebességi együtthatóját:

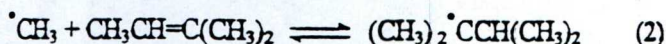


$$\lg (k_{23}/(\phi k_{26})^{1/2}) \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2} \text{ s}^{-1/2} = \\ = (8,8 \pm 0,5) - (110,0 \pm 6,5) \text{ kJ mol}^{-1} / \theta$$

3.) A 2-metil-2-butén metilgyökkel iniciált termikus reakciója

A 2-metil-2-butén (2MB2) gyökiniciált termikus reakcióját 540-610 K hőmérséklet-tartományban vizsgáltuk. Az iniciátor azo-metán (AM) volt. A rendszer tanulmányozása során a cél a $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ képződési entalpiájának meghatározása volt.

A $\cdot\text{CH}_3$ addíciója a 2MB2-re egyensúlyi folyamatnak bizonyult:



A (2) reakció egyensúlyi állandóját a $\cdot\text{CH}_3$ és $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ valamint a $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$ -gyökök közötti kombinációs reakciókban képződő termékek kezdeti felhalmazódási-sebességéből határoztuk meg. K_p hőmérsékletfüggéséből a reakcióentalpiát számítottuk, melyből a reaktánsok képződési entalpiájának ismeretében a gyök képződési entalpiája meghatározható volt.

3.1. Meghatározzuk a $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ képződési entalpiáját:

$$\Delta_f H^\circ_{298}[(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CCH}(\text{CH}_3)_2] = (1,1 \pm 6,9) \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.2. Feltételezve, hogy Benson csoportadditivitási módszere érvényes alkilgyökökre is, ismert csoportértékek felhasználásával megkaptuk a $\Delta_f H^\circ_{298}[\cdot\text{C}-(\text{C})_3]$ csoportértéket:

$$\Delta_f H^\circ_{298}[\cdot\text{C}-(\text{C})_3] = (177,4 \pm 10,0) \text{ kJ mol}^{-1}$$

IV. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

A hidrazonok gázkromatográfiás paramétereire kidolgozott becslési eljárások mind az alap- mind az alkalmazott kémiai kutatásokat elősegítik. A környezetvédelmi analitika előtérbe kerülésével megnövekedett az igény az egyes szerves vegyületek analízise során alkalmazható megbízható módszerek iránt. A kapott eredmények lehetővé teszik a 2,4-dinitro-fenil-hidrazonok valamint az N,N-dialkil-hidrazonok kvalitatív analízisét, továbbá

hozzájárulnak a gázkromatográfiás retenciós index elméleti értelmezéséhez is.

Az értekezésben bemutatott kinetikai eredmények alap kutatás jellegűek, a már meglévő reakciókinetikai adatbázist bővítik ki.

Az egyes elemi reakciókra meghatározott kinetikai paraméterek más reakciórendszerek mechanizmusának teljesebb megismerését valamint újabb reakciókinetikai paraméterek meghatározását segítik elő.

Benson csoportadditivitási módszerének alkalmazhatósága alkilgyökökre még nem tekinthető igazoltnak. A nagyobb méretű alkilgyökök képződési entalpiájának meghatározása – kellően nagyszámú adat esetén – lehetőséget ad a csoportadditivitási szabály alkalmazhatósági köreinek kiterjesztésére, a kísérleti adatokkal nem jellemzett nagy alkilgyökök képződési entalpiájának egyre pontosabb becslésére.

A fentiekhez hasonló reakciókinetikai kutatások gyakorlati alkalmazása is jelentős lehet. Pirolitikus ill. polimerizációs folyamatokat felhasználó szerves vegyipari műveletek hatékonyságának növelését, légkörkémiaili jelenségek modellezését elősegítheti az elemi reakciók sebességi együtthatójának egyre pontosabb ismerete.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBŐL KÉSZÜLT PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

Dolgozatok

1. Miklós Görgényi, Herman Van Langenhove and Zoltán Király:
Prediction of gas chromatographic retention indices of 2,4-dinitrophenylhydrazones. *J. Chromatogr., A.* 693, 181-185 (1995).
2. Zoltán Király, Tamás Körtvélyesi, László Seres and Miklós Görgényi:
Structure-Retention Relationships in the Gas Chromatography of N,N-Dialkylhydrazones. *Chromatographia*, 42, 653-659 (1996).
3. Görgényi Miklós, Király Zoltán, Körtvélyesi Tamás, Herman Van Langenhove és Seres László: Szerkezet és retenció kapcsolata a hidrazonok gázkromatográfiájában. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 103, (12), 576-581 (1997).
4. Zoltán Király, Miklós Görgényi and László Seres: A kinetic study of the reaction between $\cdot\text{CH}_3$ radicals and azoisopropane: reactions of $\cdot\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CN}=\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{NN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ radicals. *J. Chim. Phys.*, 96, 591-609, 1999.
5. Zoltán Király, Tamás Körtvélyesi and László Seres The azomethane-initiated reaction of 2-methylbut-2-ene; enthalpy of formation of the radical $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, (közlésre benyújtva).

Előadások, poszterek

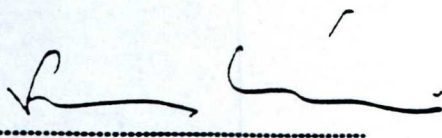
1. László Seres, Zoltán Király and Tamás Körtvélyesi: The azomethane-initiated reaction of 2-methylbut-2-ene; enthalpy of formation of the radical $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Abstracts, 14th International Symposium on Gas Kinetics Leeds, 1996 (poszter).
2. Király Zoltán, Körtvélyesi Tamás és Seres László: A $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}\text{C}(\text{CH}_3)_2$ gyök képződési entalpiájának meghatározása a 2-metil-2-buten metilgyökekkel iniciált reakciójában. XVIII. Kémiai Előadói Napok, Szervetlen, Analitikai és Fizikai Kémiai Szimpózium Szeged, 1995.
3. Király Zoltán: Metilgyökekkel iniciált termikus reakciók: gázkromatográfiás, reakciókinetikai és termokémiai adatok meghatározása gázreakciókban. Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, Balatonalmádi, 1999.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

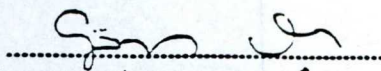
Alulírott nyilatkozom, hogy a Jelölt téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dátum Szeged 1999 május 25

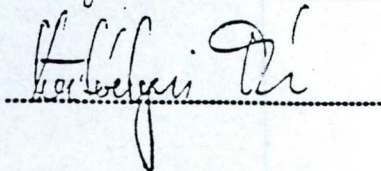
Dr. Seres László



Dr. Görgényi Miklós



Dr. Körtvélyesi Tamás



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....