

HO_x-GYÖKÖK GENERÁLÁSA ÉS VIZSGÁLATA NEMVIZES KÖZEGBEN

Kúti Zsolt

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete

1992

TARTALOM

	old.
1. CÉLKITŰZÉS.....	3
1.1. HO ₂ -gyökök szerepének vizsgálata a metanol-antrakinon rendszerben.....	3
1.2. HO-gyökök vizsgálata.....	4
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	6
2.1. A metanol oxidációja.....	6
2.1.1. Iniciálás.....	6
2.1.2. Láncfolytatás.....	8
2.1.3. A metanol oxidációjában keletkező peroxid-gyökök letörési reakciói.....	13
2.2. A HO-gyök reakcióinak vizsgálatában alkalmazott módszerek.....	17
3. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	22
3.1. Felhasznált anyagok.....	22
3.2. Kísérleti körülmények, berendezések.....	23
3.3. Analitikai eljárások.....	24
3.4. Kísérleti módszer.....	29
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK.....	30
4.1. Metanol-antrakinon rendszer.....	30
4.1.1. A metanol oxidáció termékei.....	30
4.1.2. A hangyasav.....	30
4.1.3. A formaldehid tovább oxidációjának vizsgálata...	33
4.1.4. A hidroximetilhidroperoxid.....	35
4.1.5. Szimulációs vizsgálatok.....	36
4.2. A HO-gyök reaktivitásának vizsgálata.....	46
4.2.1. Referenciaanyag választás.....	46

4.2.2. Relatív sebességi együtthatók meghatározása.....	47
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	54
6. IRODALOM.....	56
7. RÖVIDÍTÉSEK.....	60

1. CÉLKITŰZÉS

A szénhidrogének folyadékfázisú oxidációs folyamatai az esetek többségében sok elemi lépést tartalmazó komplex reakciórendszereket alkotnak. Az ilyen rendszerekben meghatározó szerepet játszó gyökös reakciókról felhalmozódott tekintélyes tudásanyag ellenére az irodalomban mindezidáig kevés nemvizes közegben mért adat található a HO_2 - és a HO-gyököknek különböző szerves molekulákkal történő reakcióiról.

1.1. HO_2 -gyökök szerepének vizsgálata metanol-antrakinon rendszerben

A HO_2 -gyök reakcióinak tanulmányozására szánt rendszer kiválasztását gázfázisú vizsgálatok iniciálták. Számos vizsgálatban metanol-Cl keverék besugárzásával nyernek HO_2 -gyököket. A bordeaux-i egyetemen Lesclaux és munkatársai foglalkoznak HO_2 -gyökök gázfázisú reakcióinak vizsgálatával az említett gyökkeltési módszert alkalmazva. Együttműködési lehetőségként merült fel hasonló kiindulású, összehasonlító kutatások végzése alacsony hőmérsékletű, folyadékfázisú körülmények között. Az ilyen típusú gyökgenerálás előnyei közé tartozhat a kompetíciós kinetikai mérések végzésének lehetősége. A keletkező termék(ek) felhalmozódásának - a rendszerbe bevitt szubsztrátum okozta - változásából nyerhetünk információt a HO_2 -gyök reaktivitásáról.

Az osztályunkon folyó kutatások és az irodalmi tapasztalatok alapján a metanolnak fény hatására történő, antrakinon szenzibilizálta

oxidációs reakciójára esett választásunk. Az iniciálási lépés során keletkező hidroxil-metil-peroxid-gyökök további sorsától függ a rendszer HO_2 -gyökforrásként való alkalmazhatósága.

A hidroxil-metil-peroxid-gyök változatlan formában bimolekulás reakciókban vehet részt, illetve elbomolhat formaldehidre és HO_2 -gyökre. Feladatunk tehát e reakcióutak viszonyának, illetve annak eldöntése, hogy erősíthető-e a számunkra kedvező út, azaz előállítható ill. tanulmányozható-e ilyen módon a HO_2 -gyök.

1.2. HO-gyökök vizsgálata

Az osztályunkon folyó munkák egyik területe a HO-gyökök reakcióinak nemvizes közegben történő vizsgálata. A lézer flash-fotolízis kísérletek során korábban nyert sebességi állandók az alkalmazott módszer elvéből adódóan több versengő elemi lépést reprezentálhatnak. Ezen reakcióutak szétválasztásának egyik lehetséges módja a keletkezett termékek analízisére épülő módszer alkalmazása folyamatos besugárzás mellett.

Hidrogén-peroxid oldatot megfelelő hullámhosszúságú fénnel besugározva homolitikus hasítás útján nyerhetünk HO-gyököt, melyet különböző szubsztrátumokkal reagáltatva, a keletkezett termékek felhalmozódási sebességének mérésével a megfelelő sebességi állandó arányok, ill. az egyikük ismeretében a másik abszolút értéke kapható. Az elvi egyszerűséget gyakorlati problémák nehezítik. Mivel a kísérleti módszerek túlnyomórészt vizes közegű vizsgálatokra lettek kidolgozva, a nemvizes közegben alkalmas módszer hiánya miatt célunk elsőként a HO-gyök más anyagokkal történő

reakcióinak mérésére alkalmas módszer adaptálása vagy kidolgozása,
majd használhatóságának ellenőrzése volt.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A különféle szénhidrogének és származékaik folyadékfázisú oxidációjának vizsgálata régóta a kutatások homlokterében szerepel¹. A modellvegyületként igen alaposan vizsgált etil-benzol (valamint analógjai) oxidációja néhány száz elemi lépést tartalmazó, komplex reakciórendszert alkot². Az alkoholok, mint paraffinszármazékok oxidációja ezzel sok tekintetben egyező képet mutat, az OH-csoport jelenlétéből adódóan azonban jelentős eltérések lehetségesek³. Az irodalom áttekintésében az elemi lépések e területen megszokott csoportosítását fogjuk követni.

2.1 A metanol oxidációja

2.1.1. Iniciálás

Régóta ismert és alaposan vizsgált a 9,10-antrakinon (Q) fény hatására történő gerjesztése^{4,5}. Az alább feltüntetett reakcióegyenlet csupán egyszerűsítése a fotofizikai történéseknek, vizsgálatunk szempontjából azonban nem lényeges milyen lépéseken keresztül jut triplett állapotba az antrakinon molekula.



A keletkezett triplett résztvehet fizikai és kémiai folyamatokban. A jelenlévő oxigén- és oldószermolekulákkal (M) ütközve fizikai kioltás során elvesztheti energiája egy részét visszatérve

alapállapotba (2), vagy H-donor (RH_2) jelenlétében arról hidrogént leszakítva *szemiantrakinon*-gyök ($\cdot\text{QH}$) és $\cdot\text{RH}$ képződik⁶ (3) .



Mindkét lépés gyors, az oxigénnel történő fizikai kioltás sebességi együtthatója $k = 1.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ különösen nagy⁶. Acetonitril esetében a reciprok élettartam több mint négy nagyságrenddel kisebb⁷, de a koncentrációik közötti különbség miatt az oxigén és az acetonitril kioltása összemérhető sebességű. A triplett által metanolról történő H-leszakítása sebességi állandójára nem találtunk irodalmi adatot Formosinho elméleti számítása kivételével, amely $5,6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket szolgáltat⁸.

Érdekes tulajdonsággal rendelkezik a *szemiantrakinon*-gyök, amely már kevés oxigén jelenlétében is nagy sebességgel visszaalakul antrakinonná és HO_2 -gyökké^{9,10} (4).



A *szemiantrakinon*-gyök reakcióképességét jelzi indirekt módon, hogy egy további hidrogén leszakításával képződő molekula, az antrahidrokinon még mindig viszonylag gyorsan reagál oxigénnel antrakinont és hidrogén-peroxidot szolgáltatva. Ez a reakció több mint fél évszázada ipari eljárás alapját képezi.

Mclauchlan és Sealy vizsgálta benzokinon-metanol elegy besugárzásával a metanol oxigénjéről történő hidrogénleszakítás jelen-

tőségét¹¹. Megállapították, hogy kis mértékben ugyan, de ez a reakció is lejátszódik. Feltételezhetjük meglétét az antrakinon-metanol rendszerben is, azonban a reakció várhatóan kicsiny részesedése (kb.5%), valamint az alkoxi-gyök hidroxil-alkil-gyökké történő átrendeződésének exoterm volta (kb. 30 kJ/mol) miatt nagy valószínűséggel elhanyagolható egy ilyen elemi lépés szerepe.

2.1.2. Láncfolytatás

A hidrogénleszakítási lépésben keletkező hidroxil-metil-gyök oxigén jelenlétében nagy sebességgel alakul át hidroxil-metil-peroxid-gyökké (HMP[•])¹² (5).



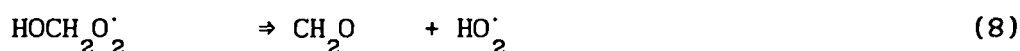
E lépés a paraffinoknál megismert reakció analógja, azonban a keletkező gyök stabilitása és ennek következtében további átalakulási folyamatai nagymértékben eltérhetnek a rokon szerkezetű szénhidrogénétől. Az etil-benzolból képződő peroxid-gyök például H-leszakítással stabil végterméket adhat. Howard és Korcek 30°C-on végzett kísérletekben nem tapasztalt hidroperoxid képződést 1-fenil-etanol esetében¹³. Az α-helyzetben hidroxil-csoportot tartalmazó peroxid-gyök¹⁴ vagy a hidroperoxid molekula gyors bomlása, acetofenon és HO₂-gyök ill. H₂O₂ képződése mellett¹³ vezet erre az eredményre. Szobahőmérsékletű atmoszférikus nyomású gázfázisú kísérletek metanol esetében a HMP-gyök képződését bizonyították^{15,16}, kis nyomáson e képződési folyamatot

nem tartják valószínűnek. Vizes közegben Rabani és munkatársai vizsgálták a gyök tulajdonságait impulzus radiolízis módszer segítségével¹². A hidroxil-metil-peroxid-gyök képződési sebességét $k_4 = (4.2 \pm 0.5) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -nek találták. Megállapították, hogy bázikus körülmények között a gyök H-disszociációval instabil gyökionná alakul, mely igen gyorsan formaldehiddé és szuper-oxidionná alakul. A nem ionizált gyök monomolekulás átalakulását a kísérleti módszerük behatárolta élettartamig ($k \geq 10^5 \text{ s}^{-1}$) nem tapasztalták, amit megerősít az Ilan és munkatársai által mért kb. 500 s^{-1} -es érték¹⁷. Ettől jelentősen eltérő adatot¹⁸ ($k < 10 \text{ s}^{-1}$) nyertek BOTHE és munkatársai szintén vizes közegben végzett kinetikus ESR és időfelbontásos vezetőképességi mérésekből. A 2-hidroxil-propil-2-peroxid-gyökkel való analógia¹⁸ alapján a HMP' bomlása várhatóan nagy aktiválási energiával ($\approx 45\text{--}55 \text{ kJ/mol}$) rendelkezik. A szénhidrogének folyadékfázisú oxidációjának fontos jellemzője, hogy a folyamat általában láncmechanizmus alapján történik. A peroxid-gyök egy szénhidrogén molekula hidrogénjének leszakításával hidroperoxid molekulát és (oxigén jelenlétében) újabb peroxidgyököt szolgáltat, így folytatva a láncot. A hidroxil-metil-peroxid esetében a lépéseket a következőképpen írhatjuk fel:

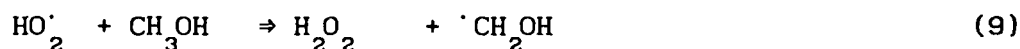


A keletkezett hidroperoxid ekkor a hidroxil-metil-hidroperoxid (HMHP). Alkohokok esetében a mechanizmus mellett, vagy - a képződött gyök természetétől függően - helyett lejátszódhat a hidroxil-peroxid-gyök bomlása aldehidre (ill. ketonra) s a láncfolytatás

szerepét átvevő hidroperoxid-gyökre (8):



Illetve a (6) reakció megfelelője:



Sibajeva és munkatársai tiszta metanol azo-bisz(*i*-butironitril) (AIBN) jelenlétében végzett oxidációját vizsgálták 80-140 °C-os tartományban¹⁹. Az általuk feltételezett mechanizmusban a HO₂-gyök folytatja a láncot, a várt termékek a formaldehid és a letörésben keletkező hidrogén-peroxid. Bár analízisük (az előbbiekkal összemérhető mennyiségben) savat és étert is kimutatott, ezek származására nem szolgáltak magyarázattal. Az oxidáció sebességére jellemző, általuk mért $k_p/k_t^{1/2} = 6 \cdot 10^4 \exp(-13700\text{cal}/RT) \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$ értékből a Howard által vizes közegben meghatározott $\lg k_t = 9.8-4700\text{cal}/4.57T$ segítségével kapták a láncfolytatás sebességi állandójára: $\lg k_p = 9.68-16000\text{cal}/4.57T$. Ez 30 °C-on 0.01 M⁻¹s⁻¹-os értéket ad. Számításuk szerint ez esetükben egyhez közeli lánchosszat jelent, vagyis minden iniciálási lépésre kb. ugyanannyi láncfolytatási lépés esik. Bár a hidroperoxid-gyökök kombinációjára vízben mért érték valószínűleg nem érvényes metanolban, elfogadható becslést ad, mivel k_t egy nagyságrendi eltérése esetén is csak mintegy hármas faktorról eltérő eredményt szolgáltat k_p -re. Eredményeik nagyságrenden belül jó egyezést mutatnak az Irinyi és munkatársai által 50 °C mért 0.1-es értékkel²⁰, ezen a hőmérsékleten a fent megadott Arrhenius-

egyenletből 0.07 adódik.

A HMP-gyök H-leszakító képességét hasonlónak lehet várni a hidroperoxid-gyökhöz.

Downes és Sutton szerint²¹ e gyök nem képes a metanolról való hidrogén leszakítására mivel, a hidroximetilhidroperoxid peroxidos OH- kötésének erősségét kb. 83 kcal/mol-ra becsülve, az mintegy 14 kcal-val kevesebb a metanol primer C-H kötésének energiájánál. A reakció lejátszódását endotermicitása miatt így nem tartják valószínűnek. Ez az energia különbség Gyenyiszov kb. 92 kcal/mol-os $D(H-CH_2OH)^3$, valamint Kerr 90 ± 2 kcal/mol-os $D(H-O_2H)$ adatát²² véve azonban túlzottnak tűnik. A számítás a HMHP-ra vonatkozó irodalmi adatok hiánya miatt a $D(H-O_2H) \approx D(H-O_2CH_2OH)$ feltevésen alapul. Amennyiben $D(H-O_2CH_2OH)$ kisebb, a reakció erősebben endoterm. A ciklohexán folyadékfázisú oxidációjában keletkező peroxid gyökök kb. 12 kcal/mol aktiválási energiájú lépésben szakítanak le H-atomot a ciklohexán molekulákról²³. A ciklohexanol analóg reakciójában hasonlóan viselkedik, a hidroxiperoxid gyökök még 30 °C-on is viszonylag gyors láncfolytatási lépést eredményeznek²⁴. Ez arra enged következtetni, hogy az α -helyzetű szénatomon lévő OH-csoport nem befolyásolja jelentősen a hidroxiperoxid-gyök reaktivitását.

Az irodalomban számos metanol oxidációval foglalkozó munka található, melyekben kevés kivételtől eltekintve a tiszta metanol ^{60}Co - γ radiolízisét vizsgálták. A módszer jellegéből adódóan a nagyenergiájú sugárzás keltette gyökök, ionok, gyökionok igen változatos reakciókat eredményeznek. Mivel a metanol antrakinonnal szenzibilizált oxidációja gyökös úton lejátszódó folyamat, az említett irodalmak e folyamatokat érintő részei a leghasz-

nosabbak számunkra. A hasonló körülmények között végzett kísérletek eredményében, valamint azok interpretálásában komoly ellentmondások lelhetők fel.

Choi és Lichtin az oxidáció termékeit vizsgálva nem talált hidroximetilhidroperoxidot, a hangyasav képződés magyarázatára feltételezték a hidroximetilperoxid gyök létét, H-leszakítási lépésének sebességét 1-2 nagyságrenddel kisebbre becsülték, a HO_2 -gyökhöz képest²⁵. Szerintük e nagymértékű reaktivitásbeli különbség az OH-hidrogén és a terminális peroxid-oxigén között létrejövő intramolekuláris hidrogén-híd képződésével magyarázható, jóllehet ők maguk sem tartják valószínűnek, hogy az az intermolekuláris hidrogén kötéssel versenghetne. Ladigin és Szarajeva analízisük alapján úgy találták, hogy a besugárzott metanolban perhangyasav-metilészter is képződik, melynek koncentrációját $\text{Ti}(\text{SO}_4)_4$ -tal képzett színes komplexek alapján határozták meg²⁶. Ezt az általuk találni vélt terméket más munkák tapasztalatai nem erősítik meg. Feltételezték a HMHP képződését is, de hiányát víz hatására történő gyors hidrolízisével magyarázták. Habersbergerova és munkatársai szintetizálták az említett peroxidot, vizsgálták $\text{Ti}(\text{SO}_4)_4$ -os komplexének képződését, papírkromatográfiás és jodometriás titrálós viszelkedését²⁷. A radiolízis során kapott szerves peroxid egyező tulajdonságai alapján bizonyították, hogy a keletkezett termék hidroximetilhidroperoxid. Adataik alapján feltételezték, a hidroximetilhidroperoxid-gyök képes H-leszakításra, így láncfolytatásra.

Jeremenko és munkatársai alkoholok antrakinon szenzibilizálta oxidációját vizsgálva *i*-propanol és etanol esetében a termékek között savat is talált, metanol esetében nem²⁸.

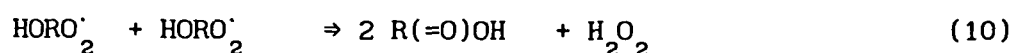


Degenerált láncelágazásra, ill. ennek lehetőségére nem találtunk irodalmi utalást.

2.1.3. A metanol oxidációjában keletkező peroxid-gyökök letörési reakciói

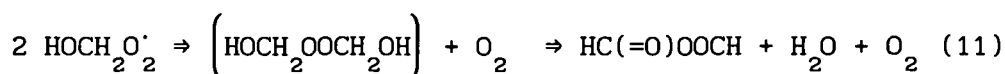
A rendszerben keletkező gyökök végső sorsát egymás közti reakciójuk szabja meg. Az oxigénre nézve telített reakcióelegyben a szemiantrakinon-gyökök gyorsan HO_2 -gyökké konvertálódnak, a hidroximetil-gyökök koncentrációja szintén elhanyagolható lesz hidroximetil-peroxid gyökké való átalakulásuk következtében. Ez utóbbiak esetleges bomlása szintén HO_2 -t eredményez. A letörési lépésben tehát ezen gyökök egymással és önmagukkal történő reakcióit kell vizsgálnunk. Ha a láncfolytatási lépésnél említett ellentmondásos kísérleti és irodalmi tapasztalatokat tekintjük, a letörési lépések esetében még tarkábbnak tűnik a kép.

A legkorábbi vizsgálatok egyikét Bolland és Cooper végezte az etanol szenzibilizált oxidációjával⁹, mely munkájukban a termékek között megjelenő sav keletkezését a hidroxil-peroxid-gyökök egymás közötti letörésének tulajdonították az alábbi sztöchiometria szerint:



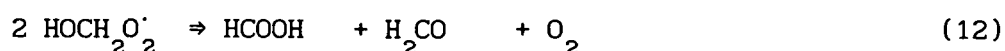
Karnojitzky e reakció lehetőségét primer alkoholok esetén szintén megemlíti²⁹. Ladigin feltételezése szerint e lépésben oxigén és bisz(hidroxil-metil-peroxid) köztitermék képződésével, majd az

ebből történő vízkilépéssel, perhangyasav metilészter keletkezik.

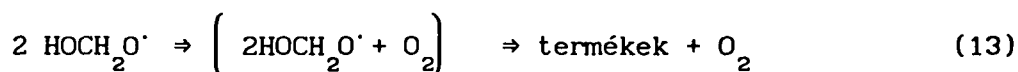


Mint említettük, e termék létét rajta kívül más nem igazolta, az általa használt indirekt bizonyítási módszer³⁰ valószínűleg a hidroximetilhidroperoxidot mutatta ki. A besugárzás során nyert mintákat három különböző módszerrel vizsgálta: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ -tal, $\text{Fe}(\text{II})$ -ionokkal savas közegben, valamint lúggal kezelte a őket. A feltételezett három peroxidot (H_2O_2 , CH_3OOH , perhangyasav) eltérő reakcióképességük alapján mutatta ki. Analízise, mely a metilperoxid és a H_2O_2 elbontása után megmaradó vegyület $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ -tal képzett színes komplexének mérésén alapult, nem tekinthető a perhangyasav létezésére bizonyító erejűnek.

A szénhidrogének oxidációs mechanizmusában régóta elfogadott és a primer és szekunder peroxid-gyökök önreakciójában a legvalószínűbbnek tartott út, a Russell-mechanizmus alapján történő letörés. Bár nem tekinthető elemi lépésnek jó leírást ad sokféle rendszerben. Az említett bimolekulás folyamatot leíró mechanizmust Russell javasolta először 1957-ben³¹. A feltételezett lépés kezdő aktusa a két peroxid-gyök összekapcsolódásával létrejövő tetroxid megfelelő konformációjával kialakuló ciklikus átmeneti állapotot foglalja magába. Szekunder szénhidrogének esetén ez adja a megfelelő ketont, (primereknel aldehidet) valamint alkoholt és oxigént. Metanol esetében a végeredmény a következőképpen formulázható:



mely esetben hangyasav, formaldehid és oxigén a termék. E lépés a termékfelhalmozódást és termékarányok leírását megkísérlő munkában döntő szerepet játszik^{5,7}, jóllehet kizárólagos szerepeltetése nem alkalmas a tapasztalatok leírására. Ugyanezeket a termékeket szolgáltatja a



reakció is, ha az alkoxi-típusú gyökök a kalitkán belül diszproporcionálódnak. Amennyiben onnan kilépnek, újabb metanolról történő H-leszakítással a geminális diolok hidrolízise két molekula formaldehidet ad.



Rabani szerint¹² az alábbi sztöchiometria szerinti letörés is lehetséges:



Hidroxi-alkoxi-gyökök rekombinációjával, vagy más úton *bisz-* (hidroxi-metil-peroxid) (BHMP) keletkezhet. Marklund vizsgálatai alapján³² vizes oldatban fiziológiás körülmények között a BHMP 30 másodperc körüli felezési idővel bomlik hidroxi-metil-hidroperoxiddá és hidrogén-peroxiddá.

A HO_2 -gyökök önletörése sokak által vizsgált folyamat. Howard és Ingold 30 °C-on, különféle oldószerekben széles intervallumot át-

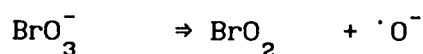
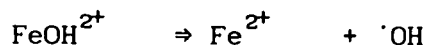
ölelő értékeket ($8,6 \cdot 10^6 - 1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mérték³³. Az alsó határ vizes, a felső CCl_4 -os közegben lett meghatározva. Keszler és munkatársai tiszta 1-fenil-etanol oxidációjában vizsgálták az említett reakciót, a letörési állandó Arrhenius-összefüggésére a következő kifejezést kapták¹⁴: $2,91 \cdot 10^{12} \exp(-27700\text{J}/\text{RT}) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Irinyi és munkatársai szintén a HO_2 önletörését vizsgálták benzil- és metilalkohol oxidációjával²⁰. Elgondolásuk szerint a különböző alkoholokban mérhető letörési állandók azonossága indirekt módon bizonyítja a HO_2 -gyökök láncfolytatásban (így a letörésben is) betöltött szerepét. Figyelembe véve a szaggatott megvilágítás módszerének nagy hibáját, a benzilalkoholban kapott $9,0 \cdot 10^{12} \exp(-31300\text{J}/\text{RT}) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ kifejezést, valamint a metanolban 50°C -on mért $2,27 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket feltételezésükkel összhangban levőnek találták. Cofré és Sawyer elektrokémiai vizsgálatok alapján szobahőmérsékleten, acetonitriles közegben $1,0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -nek találta a bimolekulás reakció sebességi állandóját³⁴.

2.2. A HO-gyökök reakcióinak vizsgálatában alkalmazott módszerek

Mivel vizsgálatainkat folyamatos üzemű rendszerben kívántuk megvalósítani, az irodalmi áttekintést e módszer szempontjából tárgyaljuk, vázlatosan megemlítve csupán az egyéb használatos eljárásokat. A fejezet végén a választandó módszer kipróbálására szánt vegyületek oxidációs mechanizmusának rövid áttekintését adjuk.

HO-gyökök legkényelmesebben a víz radiolízisével kelthetők, amely messze a legáltalánosabban használt módszer. A nagyenergiájú sugárzás (gyorsítóból injektált elektron vagy ^{60}Co γ -sugár) a víz ionizációját okozza, mely végül hidratált elektron, H-atom és HO-gyök keletkezéséhez vezet³⁵.

A módszerek egy másik csoportja különféle vegyületek fotolízisén alapul, mint például a H_2O_2 homolitikus bontása vagy az alábbiak szerint lejátszódó reakciók³⁵:

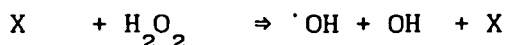


Saito és munkatársai³⁶ új típusú szerves hidroperoxidok közeli UV-ban (≈ 300 nm) történő besugárzásában vizsgálták az HO-gyökök reakcióit. A ftálimidből származtatható hidroperoxidok hatásos és tiszta HO-forrásnak bizonyultak, a besugárzás hullámhossza számos zavaró reakciót kiküszöböl. Hasonló tulajdonsággal bírnak az α -azo-hidroperoxidok is, bár a legújabb vizsgálatok alapján számottevő a nem HO-gyökké történő bomlás útja is³⁷.

A szonolízis inert gázzal telített víz ultrahangos kezelését

jelenti, hatására a gázbuborékokban történik meg a vízmolekulák bomlása H-atomra és HO-gyökre³⁵.

Egy, a HO-gyökök keltésére használatos másik módszer az ún. Fenton-reakció^{35,38}, amely a következő sémával írható le:



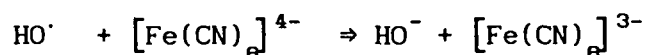
ahol $X = Fe^{2+}, Ti^{3+}$. E reakciótípus alkalmazása főként a sugárkémia fejlődése előtti időszakban volt népszerű.

A különféle gyökkeltési reakciókra épülő módszereket többféleképpen osztályozhatjuk. A reakció követése az elsődleges gyökök lebomlásán vagy a keletkezett termékeken keresztül direkt módszer, segítségével közvetlenül abszolút sebességi állandók nyerhetők. Amikor sem a primer gyökök fogyása, sem a termékek keletkezése nem követhető közvetlenül, egy ilyen követelménynek megfelelő referenciaanyag segítségével, kompetív kinetikai módszerrel kaphatunk relatív sebességi adatokat. A referenciaanyag HO-gyökkel lejátszódó reakciójának sebességi állandóját független forrásból ismerve számíthatjuk a szubsztrátumra vonatkozó abszolút adatot.

A kompetitív módszernek mind impulzus, mind folyamatos változata használatos. A reakcióban keletkező másodlagos gyökök (pl. $HO_2\cdot$) impulzus technika alkalmazásával kisebb reakcióképességük miatt nem okoznak problémát, folyamatos rendszerű mérések esetében gondoskodni kell zavaró hatásuk kiküszöböléséről vagy figyelembevételéről. Az ilyen kísérletek időskálája jóval nagyobb az elsődleges gyök élettartamához viszonyítva és kinetikai összefüggések csak a végtermékek koncentrációiban tapasztalható változások révén nyerhetők. Ezért az ilyen módszerekkel szemben támasztott

lényeges követelmény a vizsgálni kívánt anyagból képződő termékek keletkezési mechanizmusának ismerete. Referenciaanyagoknak azok a vegyületek bizonyultak a legalkalmasabbaknak, melyekből a HO-gyökkel reagálva egy lépésben képződik termék.

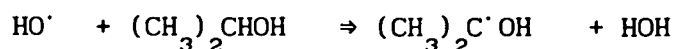
Willson és munkatársai³⁹ összeállításában a leggyakrabban használt reakciók kritikai értékelését találhatjuk. Az általuk tárgyalt egyik referenciaanyag a ferrocianid-ion, a lejátszódó reakció a

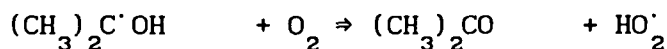


egyenlettel írható le, amely egyszerű egyelektron-transzfer folyamat. A termék, a ferricianid-ion, stabil és karakterisztikus abszorpciós spektrummal rendelkezik.

Két, vizes közegben gyakran használt standard anyag a timin és a *N,N*-dimetil-*para*-nitrozo-anilin (PANDA)^{39,40}, HO-gyökkel való reakciója során "bleaching", azaz a kromofor eltűnése figyelhető meg. Ezek az anyagok olyan körülmények között használhatók, amikor (optikai meghatározást feltételezve) más reakciók a referencia követésének hullámhosszán vagy nem nyelnek el, vagy kvantitatív módon meghatározhatók.

Asmus és munkatársai⁴¹ vizes közegű, impulzus radiolízissel vizsgálták az *i*-propanol-HO[·] reakciót. Megállapították a különböző pozíciókból történő H-leszakítások arányát: (CH₃)₂C[·]OH- 85,5%, (CH₃)₂CHO[·]- 1,2%, CH₂CHOHCH₃[·]- 13,3% . Az alábbi reakciók alapján a várható főtermék az acetone.



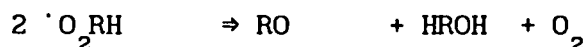


Hughes és Makada⁴² vizes oldatok radiolízisében használták referenciaként az i-propanolt, a timin-standarddal jól egyező eredményeket kapva. Számított adataik jó összhangban voltak a kis iPA koncentrációknál (≈ 20 mM) mért kísérleti értékekkel. Ezek az eredmények az acetont egyedüli terméknek tételezik fel.

Rendszerünk kipróbálására olyan vegyületeket választottunk, nevezetesen az etil-benzolt és az 1-fenil-etanolt, melyek oxidációs mechanizmusa – részben az osztályunkon folyó munkák révén – kellő mélységben ismert. Az aromás gyűrűt tartalmazó vegyületek esetében az addíciós út vizes közegben domináns a H-absztrakcióval szemben^{45,46}, etil-benzolról például a H-leszakítás mintegy 15%-os arányban megy végbe⁴⁷. Nemvizes közegben az etil-benzol és 1-fenil-etanol HO-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi állandói Vidóczy⁴³ lézer flash-fotolízis kísérletekből nyert adataiból ismertek. Nem kizárható, hogy ezek az állandók több egymással versengő elemi lépés állandóinak összegét jelentik. Az e módszerrel kapott sebességi együtthatók megközelítőleg két nagyságrenddel való eltérése a vizes közegben mértekhez képest vagy erős oldószerhatással, vagy a mechanizmus H-leszakítás irányába történő eltolódásával magyarázható. A kérdés eldöntésének egyik lehetséges módja a H-leszakítási termékek mérésén alapuló folyamatos üzemű kompetitív kinetikai kísérletek végzése. Etil-benzol esetében a reakció a szekunder szénatomról történő H-leszakítással kezdődik²,

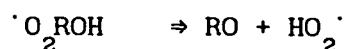
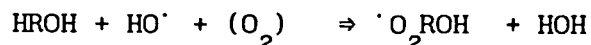


melyet oxigén jelenlétében gyorsan követ a peroxid-gyök keletkezése. Kis szubsztrátum koncentrációnál, szobahőmérsékleten láncfolytatási lépésben történő részvétele alárendelt jelentőségű, a letörési reakcióban acetofenont és 1-fenil-etanolt ad.



Mérve az acetofenon koncentrációt, egyértelműen meghatározható a H-leszakítás részaránya. A gyűrűre történő addíció termékeinek az o,m,p-etil- fenolok várhatók.

A HO-gyök 1-fenil-etanollal történő reakciójában a főtermék túlnyomórészt szintén acetofenon³⁸, melynek képződése az etil-benzolétól eltérő úton történik⁴⁴:



Az 1-fenil-etanolból képződő peroxid-gyök H-leszakítási reakciója ugyancsak acetofenont szolgáltat:



3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1 Felhasznált anyagok

Antrakinin: Fluka gyártmányú, 99%-os tisztaságú, felhasználás előtt kétszer alkoholból átkristályosítotva sárga, tűs kristályokat kaptunk.

Metanol: Reanal gyártmány, A.R. tisztaságú, további tisztítás nélkül használtuk.

Formaldehid: "Polskie Odczynniki Chemiczne", Gliwice készítmény, 36%-os vizes oldat. Felhasználása további tisztítás nélkül történt.

Acetonitril: Oldószerként a Chemolab spektroszkópai célokra alkalmas vegyszerét használtuk. A nagytisztaságú anyag adatai a következők - fp.: $81,6^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,344$, fs.: $0,786$.

Hangysav: Az összehasonlító vizsgálatokat Merck-féle analitikai tisztaságú vegszerrel végeztük, melynek hangyasavtartalma min. 98% .

Parafukszin hidroklorid: A formaldehid analízisében használt reagens Fluka gyártmányú, nem volt szükség további tisztítására.

Etil-benzol: A kereskedelmi terméket koncentrált kénsavas, lúgos és biszulfitos tisztítás után desztilláltuk. Amikor állás során hidroperoxid képződött, oszlopkromatográfiásan (Al_2O_3 Brockmann II, Reanal) tisztítottuk meg a nemkívánt szennyezőtől.

1-Fenil-etanol: FLUKA gyártmány, változatlan formában használtuk. Törésmutatója $n_D^{20}=1,527$.

2-Propanol: A Finomvegyszer Szövetkezet terméke. Bár kis mennyiségben tartalmaz acetont, kísérleteinket ez nem zavarta, tiszt-

títás nélkül használtuk fel.

Aceton: REANAL gyártmányú, analitikai tisztaságú.

Hidrogén-peroxid: Kereskedelmi forgalmazású kb. 33%-os oldatból vákuum-desztillációval állítottunk elő kb. 95%-os koncentrált peroxidot. Mélyhűtőben bomlás nélkül hónapokig eltartható.

3.2. Kísérleti körülmények, berendezések

A mérési elrendezés az 1. ábrán látható. Az 1 jelű fényforrás egy 125 W-os Tungsram gyártmányú középnyomású Hg-izzót jelöl, mely zárt lámpaházban helyezkedett el, ventilátor hűtéssel. A kijövő fény hőszűrő üvegen (2) keresztül jutott az 5 cm átmérőjű üveglencsére (3), majd a második lencsén áthaladva közel párhuzamos nyaláb ért a reakcióedényhez. A fénysugarak e két elemen való átjutás után már nem tartalmazták a 350 nm hullámhossz alatti komponenseket, elkerülendő a termékek esetleges nemkívánatos gerjesztését. Az egyes elemek (lámpa, lencsék, reakcióedény) közös optikai sínen helyezkedtek el. A reaktor kettősfalú, henger alakú, 25 cm térfogatú üvegedény volt 2 cm átmérőjű kvarcablakkal az egyik végén, a szemben lévön szeptummal. Az utóbbin fecskendőtü szűrtünk át, így téve lehetővé az oxigén folyamatos, lassú átbuborékoltatását az oldaton. Az edény tetején lévő csiszolatos foglalatba visszafolyós hűtőt helyeztünk az esetleges párolgás megakadályozására. Ugyanitt történt a mintavétel is a hűtő levétele után. A egyes kivett minták okozta térfogatcsökkenést (mintegy 1-1,5 % mintánként) ugyanannyi oldószerrel pótoltuk. Maximum négy mintavétel történt egy kísérlet során. A reaktor termosztálását

keringtető szivattyú látta el $\pm 0,5$ °C pontossággal.

Az H_2O_2 bontásos kísérletek berendezése és elrendezése is hasonló volt, ezért csak a különbségeket jelöljük meg. A fényforrás 250 W-os teljesítményű volt, a reakcióedény teflonból készült, 5 cm³-es térfogattal. Optikai szűrőt nem alkalmaztunk. Az oldatok oxigénnel való telítését reakció előtti 5-10 perces átbuborékolatással végeztük.

A kompetitív méréseket a következő módon végeztük. Állandóan tartva a szubsztrát (S) koncentrációját, változtattuk az *i*-propanolét (*i*PA). Egy adott szubsztrát esetében mindig azonos ideig vezetve a reakciót, mértük az acetont (AC) és az acetofenont (AF) koncentrációját. Az $1/W_{\text{rel}}([AC], [AF])$ hányadost (bővebben lásd 4.2.2) az $[S]/[iPA]$ függvényében ábrázolva az iránytangens reciproka szolgáltatja a kívánt relatív sebességi állandót.

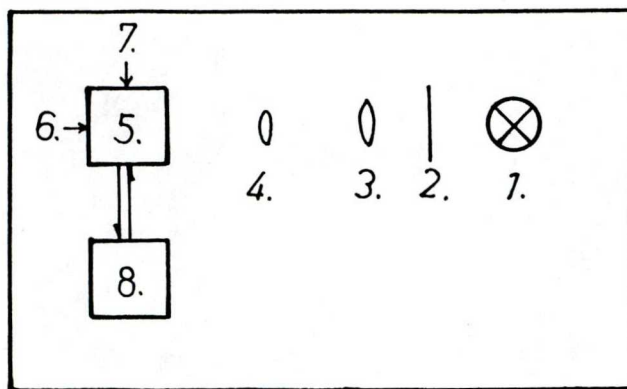
3.3. Analitikai eljárások

A reakció leállítását egyrészt a minták fényútból történő eltávolítása, másrészt (a "sötét" reakciók megelőzése érdekében) hígítása és esetenként lehűtése biztosította.

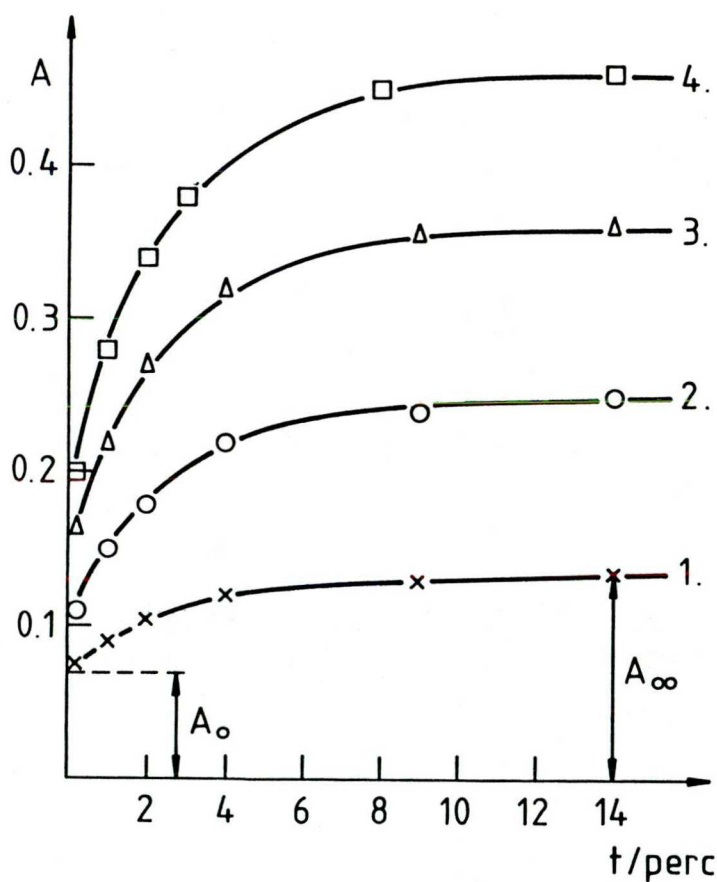
A formaldehid meghatározására kromatográfiát és kolorimetriás eljárásokat próbáltunk ki. Az előbbi, valószínűleg az irodalomban leírt speciális oszlop hiányában igen gyenge reprodukciójú méréseket eredményezett. A színeképzésen alapuló módszerek közül a Magyar Szabványban szereplő kromotropsavas eljárást egy másik munka keretében eredményesen használtuk már ugyan, de a jelen vizsgálá-

tok szempontjából nem tűnt megfelelőnek a hosszú időn át tartó 60 °C-on, töményhez közeli koncentrációjú kénsavban történő melegítés. Végül a Miksch és munkatársai által módosított pararozanilin-módszer⁶⁴ bizonyult megfelelőnek. A reagens a felhasznált anyagok között parafukszin néven szerepel, amely keverék fő komponense a pararozanilin. A belőle készített sósavas oldat hónapokig változatlan minőségben eltartható. Mindig frissen készítendő reagens a Na-szulfid oldat. A mintához megfelelő sorrendben adagolt reagensek lila színű vegyületet adnak formaldehiddel, melynek 570 nm-nél mért abszorpciójából kalibráció alapján számítható a formaldehidet tartalmazó minta koncentrációja. A módszer specifikus, jól reprodukálható, meglehetősen érzékeny, méréseink szerint 1 mg/ml formaldehid okoz 0,56-os abszorbancia változást, ez valamivel jobbnak bizonyult, mint az irodalmi érték (0,53).

A H_2O_2 és hidroximetil-peroxid analízisére szintén kolorimetriás módszert választottunk. Régen ismert és gyakran használt eljárás a H_2O_2 -koncentráció meghatározására a $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ -tal képzett sárga színű komplex fényelnyelésének mérése. Ezt a módszert Marklund módosította³², amely így alkalmas HMP és BHMP mérésére is. E módosítás lényegi elemének tűnik a TiOSO_4 használata ill. az ebből való törzsoldat készítésének procedúrája. Bár a módszer korlátozott érzékenységgű, alkalmasan választott kísérleti körülmények között megfelelő koncentrációban képezhetők a peroxidok. A módszer nagy előnye, hogy segítségével gyorsan, egy mérésen belül meghatározható mind a H_2O_2 -, mind a HMP-koncentráció. A két peroxid Ti(IV) -gyel különböző sebességgel reagál, míg a H_2O_2 pillanatszerűen, a HMP lassan, mintegy 15 percnyi idő kell a reakció maradéktalan végbemeneteléhez. Egy H_2O_2 -HMP tartalmú elegy analí-



1. ábra: Kísérleti elrendezés a metanol szenzibilizált oxidációjának vizsgálatára. 1: 125 W-os Hg-lámpa 2: hőszűrő 3-4: lencsék 5: reakcióedény 6: O_2 -bevezetés 7: hűtő, mintavétel 8: termosztát



2. ábra: H_2O_2 és HMHP meghatározás $TiOSO_4$ -tal történő színreakciójukban.

zisét a következőképpen hajtottuk végre. A megfelelő mennyiségű vizet és Ti(IV) -törzsoldatot tartalmazó oldatot 1 cm-es küvettába öntöttük, az acetonitriles mintát fecskendőből nem túl gyorsan (elkerülendő az apró buborékok képződését) beleengedtük, majd a küvetta gyors, egy-kétszeri megfordításával összekevertük, és ugyanacsak gyorsan a spektrofotométer küvettatartójába helyeztük. Az időben változó abszorbancia értékeket addig jegyeztük fel, míg ez a változás meg nem szűnt, ez kb. 12-15 perc múlva volt megfigyelhető (2. ábra). A $t=0$ -ra extrapolált értékből (A_0) számolható volt a H_2O_2 koncentráció, míg a telítési értékből A_0 -t kivonva a HMP-é. Külön mérésben győződünk meg arról, hogy a reakcióban e módszerrel kimutatható mennyiségű BHMP nem keletkezik. Az acetonitril zavaró hatását vizsgálva megállapítottuk, az átlagos kísérletben használt mennyisége (3 ml vízhez kb. 0,2 ml) nem okoz problémát. A fotometrálásokat SPECORD és VARIAN típusú spektrofotométereken végeztük.

A hangyasav koncentrációjának meghatározására kézenfekvően a térfogatoss analízis tűnt a legegyszerűbbnek, azonban az igen híg oldatok használata miatt alkalmazott konduktometriás végpontjelzést a jelenlévő formaldehid csekély mennyisége is lehetlenné tette. Több eljárást kipróbáltunk, melyek az indikátorok sav hatására történő színváltozásán, s az azt követő fotometriás mérésén alapultak, ám nagy hibájuk és rossz reprodukálhatóságuk miatt nem bizonyultak megfelelőnek⁴⁸. Végül a hangyasav ketocsoportjának infravörösben ($\approx 1735 \text{ cm}^{-1}$) található sávja alapján történt a meghatározás az egyéb jelenlévő komponensek zavarásának előzetes ellenőrzése után. A csúcsmagasság mérésével a kalibráció a 10^{-4} - 2×10^{-3} M tartományban egyenest adott. A méréseket SHIMADZU IR-435

és NICOLETT- típusú infravörös-spektrofotométereken végeztük.

Az *i*-propanolból képződő acetonelemzését CHROM-5 gyártmányú gázkromatográfal végeztük. A 30% PEG 2000-el nedvesített 160-250 mm szemcseméretű Gas-Chrom-R töltetet 2,5 mm belső átmérőjű, 2 m hosszú üvegkolonnába töltöttük. Az adagolt minta térfogata 1 μ l volt. A elemzést következő paraméterek mellett végeztük: vivőgáz - N_2 : $1,4 \times 10^5$ Pa, O_2 : 300, H_2 : 27,5 cm³/perc, termosztát: 94 °C, mintaadagoló: 100 °C, detektor: 140 °C. Az acetonele eldeje 40, az *i*-propanolé 60 mp, az oldószer kb. 80 mp-nél jött le az oszlopról. A szubsztátumot és a belőle képződött termékeket az analízis végén 120 °C-os felfűtéssel távolítottuk el. Miután meggyőződünk a kalibráció $0,3-2 \times 10^{-3}$ M-os tartományban való linearitásáról, egy standard oldat többszöri beadásával nyert értékből számoltunk a minták koncentrációját.

Az acetofenon koncentrációt RP8-as oszlopon, UV-detektorral, 20 ml-es adagoló hurokkal ellátott, KNAUER-típusú folyadékkromatográfal mértük. A detektálás hullámhosszát 240 nm-re állítva, 25-75% acetonitril-víz eluenssel, 1,90 cm³/perc (190 bar) áramlási sebesség mellett néhány tíz μ M acetofenon mérése is lehetséges. A kalibrációs görbe 300 mM-ig egyenest ad.

3.4. Kísérleti módszer

A HO_2 -gyökök generálásának módja a bevezetésben említett okok miatt alapvetően adva volt. Az oxidáció kezdő lépésére, az iniciálásra két lehetőség jöhetett szóba, az egyik a termikus, a másik a fotokémiai út. A termékek analízisének kidolgozása közben azonban nyilvánvalóvá vált a kezdeti próbálkozások alkalmával használt AIBN-nek a meghatározásokban okozott jelentős zavaró hatása. Ezért választásunk az antrakinonra esett, melynek fény hatására történő szenzibilizációs hatása jól ismert, alaposan vizsgált folyamat. Folyamatos besugárzást alkalmazva a szenzibilizáció hatására indul meg a metanol oxidációja. Meghatározva a keletkező termékek minőségét, mérve koncentrációjukat a reakció előrehaladtával ill. a hőmérséklet változtatásával, a nyert adatok lehetőséget nyújtanak a célkitűzésben vázoltak megállapítására. A saját valamint irodalmi tapasztalatok alapján feltételezett mechanizmus a kísérleti eredmények számítógépes szimulációjával további információkat szolgáltat a rendszerről.

A HO-gyökök generálására a H_2O_2 fény hatására történő bontását választottuk, amit folyamatos rendszerben acetonitril oldószerben végeztünk. A vizsgált és a referencia anyag, és a belőlük képződött termékek koncentráció- ill. képződési sebességek arányainak grafikus kiértékelésével kaptuk a megfelelő relatív sebességi állandót.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

4.1. Metanol-antrakinon rendszer

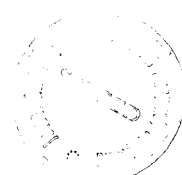
4.1.1. A metanol oxidáció termékei

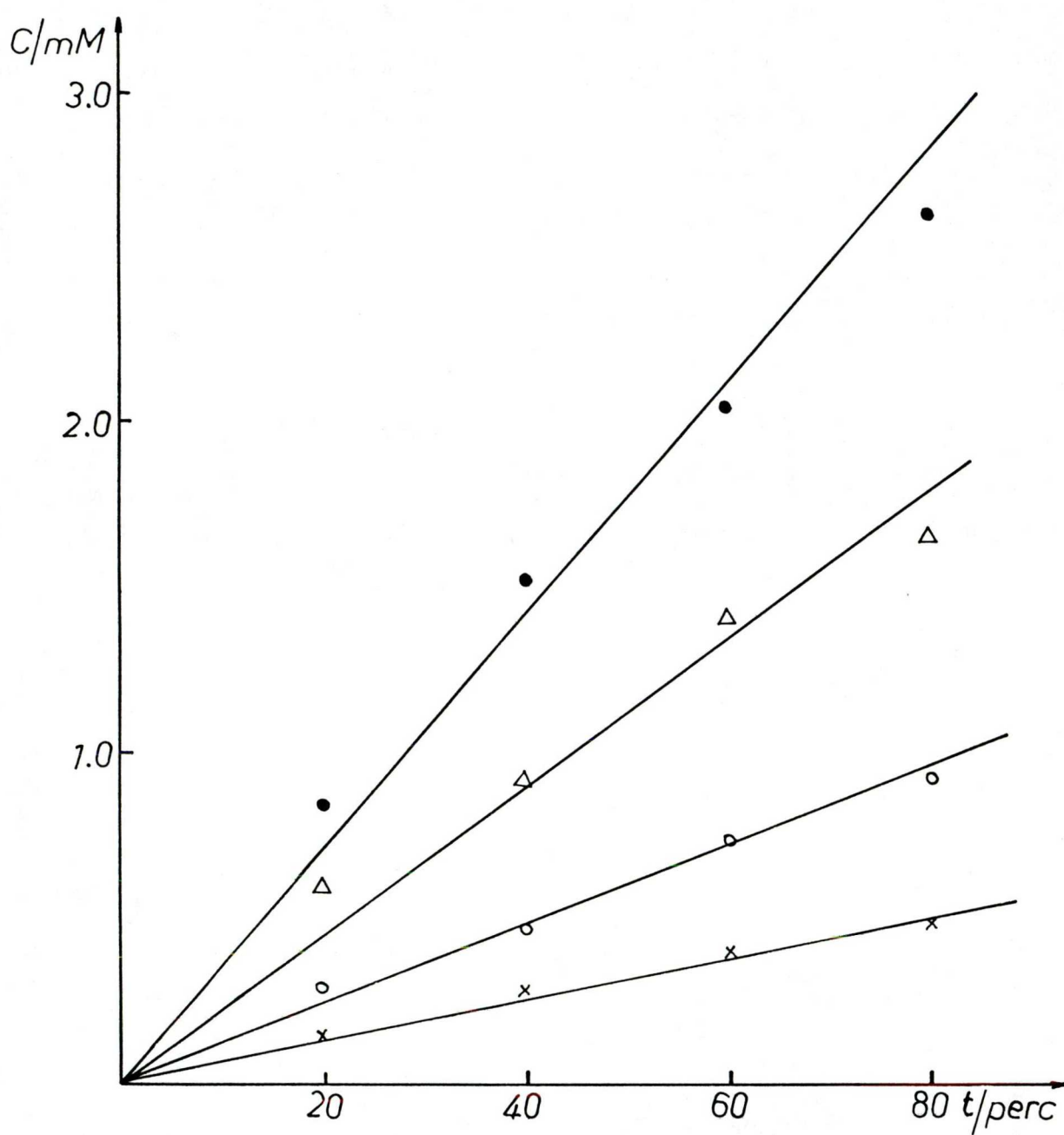
Amint irodalmi tapasztalatok alapján is várható volt, a metanol oxidációs termékei között formaldehidet találtunk. Az 3. ábrán tipikus formaldehid felhalmozódási görbék láthatók. Növelve a hőmérsékletet 30-60 °C tartományban a felhalmozódás sebessége nő. Kevésbé egyértelműen, de ugyancsak primer oxidációs származéknak lehetett várni a hangyasavat is, melynek felhalmozódási sebessége a formaldehidhez hasonlóan növekszik a hőmérséklettel.

Tapasztalatainkat Habersbergerova²⁷ valamint Marklund³² munkájával egybevetve a reakcióban keletkezett peroxidok, a hidrogén-peroxid és a hidroximetil-peroxid. A formaldehidhez és hangyasavhoz hasonlóan a H_2O_2 felhalmozódása is növekszik növekvő hőmérséklettel, míg a HMP esetében ellentétes tendencia tapasztalható (4. ábra).

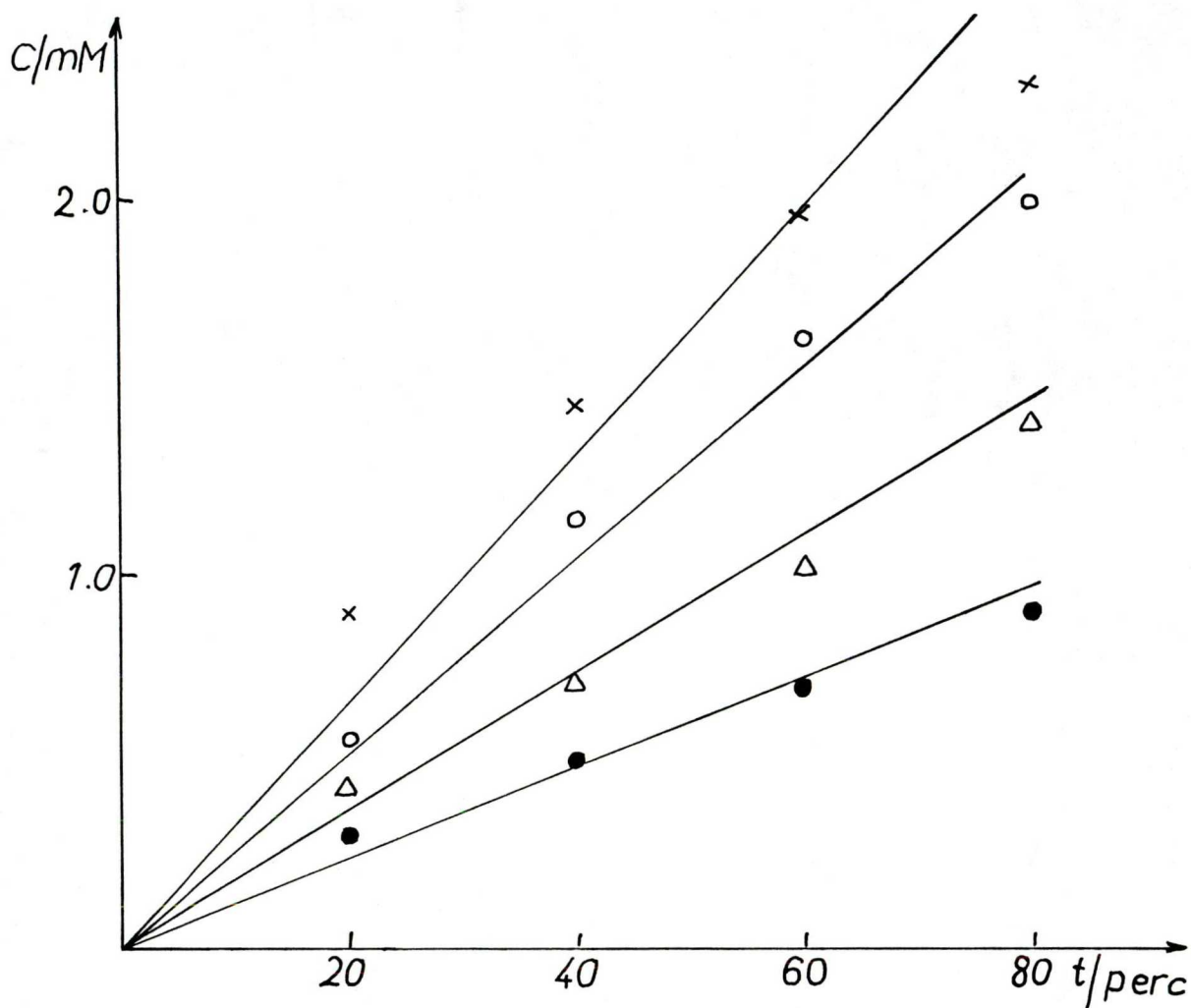
4.1.2. A hangyasav

A perhangyasav ill. metilésztere képződésére vonatkozó elképzelést²⁶ kísérleteink nem támasztották alá. Gázfázisú vizsgálatok alapján a peroxid-kötés jelenléte az oxo-csoport sávjának rövidebb hullámszámok felé történő eltolódását eredményezi⁴⁹. Hangyasav-





3. ábra: Formaldehid felhalmozódás 30- $\times$, 40- $\circ$, 50- Δ , 60- $\bullet$ °C-on.
 $[CH_3OH] = 1.0$ M, $[Q] = 10^{-4}$ M, acetonitril.



4. ábra: HMHP felhalmozódás 30-**x**, 40-**o**, 50-**Δ**, 60-**●** °C-on.

$[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.0 \text{ M}$, $[\text{Q}] = 10^{-4} \text{ M}$, acetonitril.

standard acetonitriles oldatának infravörös-spektrumából az 1735 cm^{-1} körüli karbonil sávot hasonlítottuk össze a reakcióelegy spektrumának megfelelő részével. Független kísérletben meggyőződünk arról, hogy a jelenlévő egyéb komponensek nem zavarják e tartományban. Eltekintve egy kb. $8\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ -el kisebb hullámszámmú, minimális intenzitású sávtól, a reakcióelegy spektrumában ugyanazt a sávot találtuk (5. ábra).

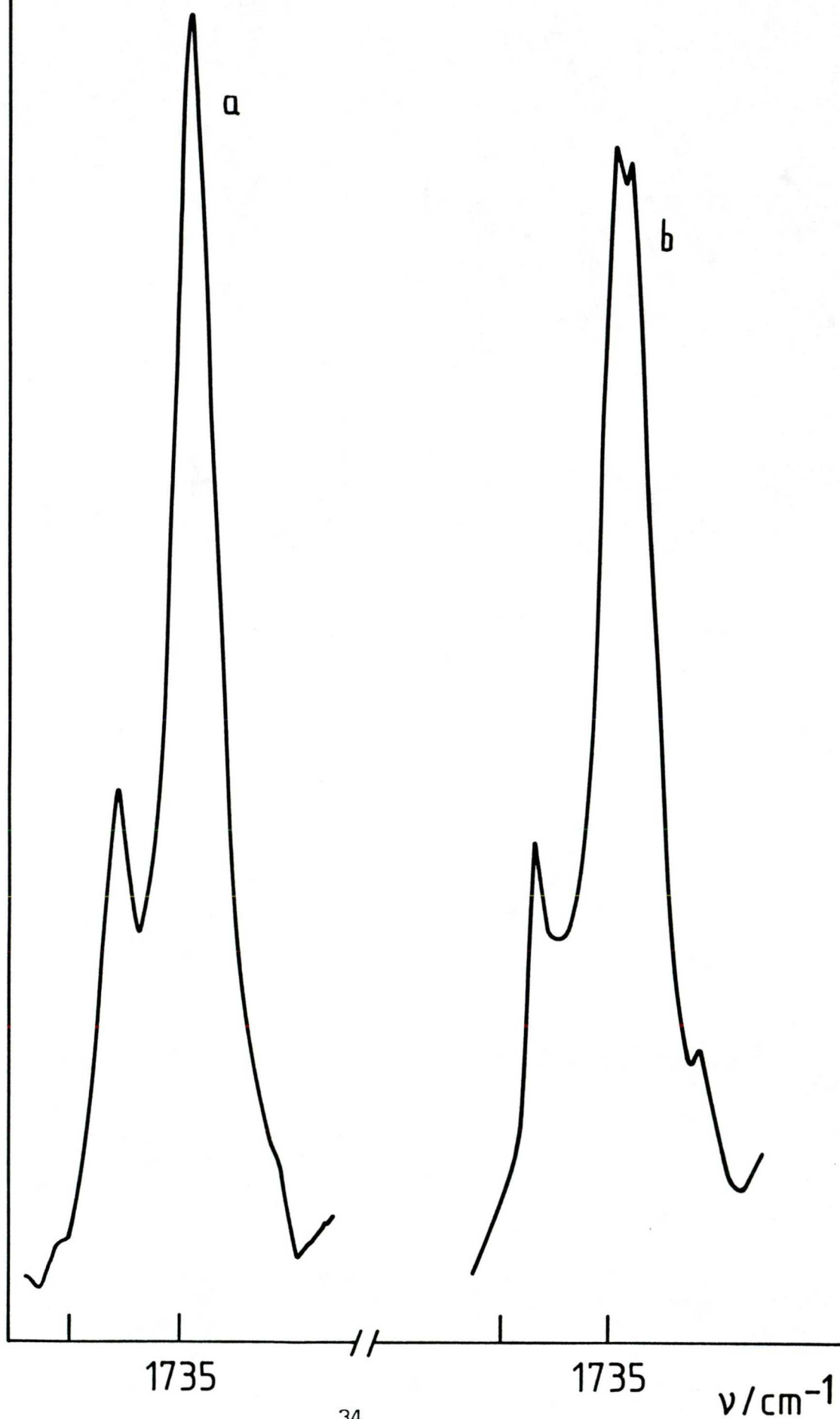
4.1.3. A formaldehid továbboxidációjának vizsgálata

Bár a kis konverzió ill. a formaldehid és hangyasav felhalmozódási görbék alakja miatt nem tűnt valószínűnek a hangyasavnak formaldehid prekursorból való képződésének, erről külön kísérletekben is meggyőződünk. A továbboxidáció lehetőségét háromféle módon vizsgáltuk. Az elsőben az antrakinon mellé csak formaldehidet tettünk olyan mennyiségben, amely egy átlagos kísérletben a reakció végén mérhető (kb. 1 mM), majd besugároztuk az oldatot 40°C -on kb. 1 órán keresztül. Formaldehidfogyás nem volt tapasztalható, ami azt jelzi, hogy a molekuláris oxigénnel valamint a triplett kinonnal való reakciója elhanyagolhatóan lassú ezen a hőfokon.

Mivel e kísérlet nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy a metanol oxidációja közben keletkező gyökök reakcióba léphetnek a formaldehid molekulákkal, antrakinont, formaldehidet és metanolt tartalmazó oldatot sugároztunk be a fenti körülmények között, követve a CH_2O felhalmozódást az időben. A kapott görbe, figyelembevétel a kísérlet kb. 15% hibáját additívnak tűnik, vagyis a formaldehid

A

5. ábra: A hangyasav-standard (a) és a minta (b) IR-spektruma.



felhalmozódása olyan, mintha a csak metanolt tartalmazó rendszerben keletkezett mennyiség plusz a hozzáadott összege lenne. Ezt a tapasztalatot más oldalról is megerősítettük. Az előzőekhez hasonló feltételek mellett mértük a hangyasav képződését, avval a különbséggel, hogy a továbboxidáció jobb kimutathatósága érdekében a várthoz képest kb. 5-szörös mennyiségű formaldehidet tettünk az oldatba. A formaldehidet is tartalmazó oldatban a sav képződése mindössze 15%-kal haladja meg a csak metanolt tartalmazóét, jelezve, hogy a hangyasav keletkezése nem magyarázható a formaldehid direkt oxidációjával.

4.1.4. A hidroximetilhidroperoxid

Az irodalmi tapasztalatok alapján a HMP-képződés egyik lehetséges útja a peroxid-gyök H-leszakítási reakciója metanolról, vagy HO_2 -gyökről. A másik a ketonok és aldehidek H_2O_2 -dal történő addíciós reakciója, mely a megfelelő hidroxiperoxidok képződését eredményezi. Vizes közegű vizsgálatok alapján e folyamat egyensúlyra vezet, sőt a képződött HMP újabb molekula formaldehiddel bisz(hidroximetilperoxidot) ad, hasonlóképpen egyensúlyi lépésben. E reakciók lehetőségének tanulmányozására formaldehid és hidrogénperoxid alkalmasan választott koncentrációjú acetonnitriles oldatait kevertük össze követve a H_2O_2 , a HMP valamint az aldehid koncentrációjának változását. Az általunk megismételt vizes közegű kísérletek az irodalmival egyező eredményt adtak. Acetonitriles közegben nem volt mérhető a HMP képződés sebessége, ami

alátámasztja azt a feltételezést, mely szerint a H_2O_2 formaldehidre történő addíciójának lejátszódásához az aldehid molekulák hidratált formája szükséges³². Bár az általunk feltételezett mechanizmusban szerepel olyan lépés, melyben ez a forma megjelenik, a hidroperoxid képződési folyamat várhatóan nem képes a dehidratációval versenyezni.

A HMP stabilitásáról nem alakult ki egyöntetű kép az irodalomban. Általában felteszik, hogy már kevés víz hatására elhidrolizál, megnehezítve ezzel kimutatását. Származékképzésen alapuló, HPLC-s analízisére 0°C körüli hőmérsékletet ajánlanak a hőbomlás megelőzésére⁵⁰. Mindezekből egy nem túl stabil molekula képe bontakozik ki, melynek ellenőrzése indokolt. Egy átlagos kísérletben -40°C -on, kb. 1 órás besugárzás alatt – keletkezett HMP koncentrációjának változását követtük, mostmár "sötétben", 60°C -on. Evvel párhuzamosan hangyasav-méréseket is végeztünk. Mintegy másfél órás időtartam alatt a HMP várt bomlása, ill. a hangyasav keletkezése a kísérletek hibáin belül nem volt megfigyelhető, így a HMP meglehetősen stabilnak bizonyult acetonitriles közegben. A reakció során képződő víz, valamint a légtérből származó pára nem elegendő bomlásához, és legalább 60°C hőmérsékletig stabilis a molekula ilyen körülmények között.

4.1.5. Szimulációs vizsgálatok

Az irodalmi tapasztalatok, valamint kísérleteink alapján a metanol szenzibilizált oxidációjára feltételezett mechanizmust az I.

táblázatban mutatjuk be az egyes lépések 60°C-ra vonatkozó sebességi együtthatóival együtt. A II. táblázatban a kísérleteink alapján kizárt reakciókat tüntettük fel.

A görbéket az ACUCHEM⁵¹ és PEST⁵² programok segítségével számítógépes eljárással, IBM AT-kompatibilis gépen kíséreltük meg leírni. Az ACUCHEM integráló programot szubrutinként használva a paraméterbecslő program segítségével illesztettük a kiválasztott sebességi együtthatók értékét (k_6 , k_{10} , k_{12} , k_{13}). A két program kommunikációját egy Turbo Pascal nyelven általunk írt eljárás biztosította.

A kísérleti adatokkal végzett becslés előtt ugyanazon mechanizmuson, mesterséges modellen ellenőriztük a becslési eljárást. Előbb hiba nélküli, majd $\pm 25\%$ -os, véletelen eloszlású hibával terhelt adatokat generáltunk. Mivel a négy paraméter egyidejű becslése gyengén meghatározott feladatot jelentett, 2-2 paraméterrel felváltva végeztük az eljárást. Az első (hiba nélküli) esetben a sebességi együtthatók korrekt értékét kaptuk vissza kis bizonytalansággal, a másodikban szintén elfogadható értékeket, de jóval tágabb konfidenciatartománnyal. Az egyes hőmérsékleteken nyert kísérleti adatokkal (ld. III. táblázat) elvégezve a fenti eljárást Arrhenius-diagrammokat vettünk fel, melyekből az Arrhenius-együtthatókat nyertük. Az ezekből számolt sebességi együtthatók segítségével szimulált és 60 °C-on mért adatok egyezése az 6. ábrán látható. Hasonló eredményt kaptunk a többi hőmérsékletnél nyert adatokkal is.

I. TÁBLÁZAT

A feltételezett mechanizmus reakciólépései és a szimulációban használt sebességi együttható értékek a metanol szenzibilizált oxidációjában (60°C)

No.	reakció	$k_{60^\circ C} / M^{-1} s^{-1}$
1.	$Q + h\nu \Rightarrow Q^T$	0,035 *
2.	$Q^T + O_2 \Rightarrow Q + O_2$	$1,5 \cdot 10^9$
3.	$Q^T + CH_3OH \Rightarrow \cdot QH + \cdot CH_2OH$	$5,6 \cdot 10^7$
4.	$\cdot QH + O_2 \Rightarrow Q + HO_2\cdot$	$5,0 \cdot 10^7$
5.	$O_2 + \cdot CH_2OH \Rightarrow \cdot O_2CH_2OH$	$4,2 \cdot 10^9$
6.	$\cdot O_2CH_2OH \Rightarrow HO_2\cdot + H_2CO$	23,2 ** †
7.	$CH_3OH + \cdot O_2CH_2OH \Rightarrow \cdot CH_2OH + HO_2CH_2OH$	0,2
8.	$CH_3OH + HO_2\cdot \Rightarrow \cdot CH_2OH + H_2O_2$	0,2
9.	$2HO_2\cdot \Rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2,2 \cdot 10^7$
10.	$2 \cdot O_2CH_2OH \Rightarrow H_2O_2 + 2HCOOH$	$3,1 \cdot 10^8$ †
11.	$2 \cdot O_2CH_2OH \Rightarrow CH_2O + HCOOH + H_2O + O_2$	$1,8 \cdot 10^8$
12.	$HO_2\cdot + \cdot O_2CH_2OH \Rightarrow O_2 + HO_2CH_2OH$	$5,4 \cdot 10^7$ †
13.	$HO_2\cdot + \cdot O_2CH_2OH \Rightarrow HCOOH + H_2O + O_2$	$5,5 \cdot 10^7$ †

* - $k \cdot [fényint]$

** - $[s^{-1}]$

$[Q]_0 = 10^{-4} M$, $[CH_3OH]_0 = 1 M$, $[O_2]_{60^\circ C} = 5,5 \cdot 10^{-3} M$

† - becsült paraméter

II. TÁBLÁZAT

Kísérletileg kizárható reakciólépések

a metanol szenzibilizált oxidációjában

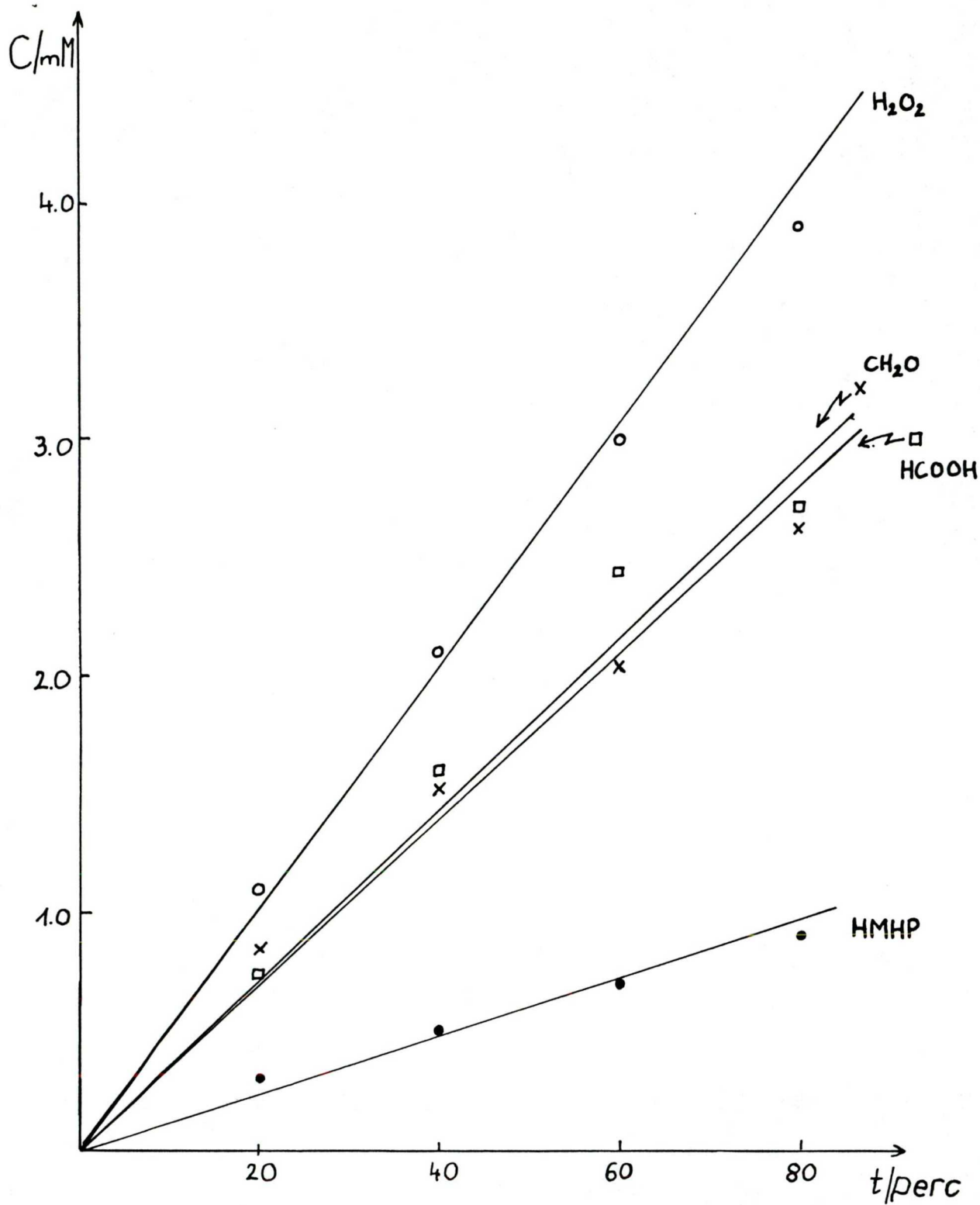
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\Rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$
$2 \cdot \text{O}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\Rightarrow \text{HC(=O)OOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

III. TÁBLÁZAT

A becslési eljárás során nyert

sebességi együtthatók

	40	50	60 / °C
k_6/s^{-1}	$6,9 \pm 3,8$	$15,1 \pm 5,4$	$23,4 \pm 4,3$
$k_{10}/10^8 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,3 \pm 1,1$	$2,8 \pm 1,4$	$2,6 \pm 1,3$
$k_{12}/10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$9,9 \pm 2,2$	$9,3 \pm 1,6$	$5,1 \pm 0,6$
$k_{13}/10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$4,5 \pm 2,4$	$2,8 \pm 2,0$	$6,3 \pm 2,4$



6. ábra: A 60° C-on mért adatok szimulációja

A vázolt eljárást az tette szükségessé, hogy az összes adatra egyidejűleg történő illesztéskor a négy sebességi együttható helyébe lépő négy pár, azaz nyolc illesztendő Arrhenius paraméter irreálissá teszi a becslést. A szűk hőmérséklet-intervallum miatt a fenti módon kapott Arrhenius-együtthatók egy része legfeljebb nagyságrendjét tekintve megbízható.

A továbbiakban említett reakciók sorszámai az I. táblázatbeli számozást jelentik. Az iniciálási folyamat részletei az irodalomból ismertek. Az antrakinnomolekula fény hatására, sorozatos lépések során triplett gerjesztett állapotba jut^{4,6} (1). A triplett, hasonlóan *i*-propanollal való reakciójához, α -hidrogént szakíthat le a metilalkohol molekuláról (3), vagy a jelenlévő oxigénmolekulák fizikailag kiolthatják⁶ (2).

A triplett által metanolról történő H-leszakítása sebességi állandójára nem találtunk kísérleti adatot. Formosinho elméleti számításai alapján az *i*-propanolra kapott $k = 2,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ érték igen jól egyezik a kísérletileg mért $2,1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -el, így az általa metanolra számolt $5,6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket fogadtuk el⁸.

Bár k_4 -re nem találtunk adatot, e reakció nem sebességmeghatározó⁵³, így olyan értéket választottunk, melynek legalább két nagyságrenddel való változtatása sem volt hatással a számításokra.

Az (5) reakcióig aktiválási energia nélkülinek vettük a lépéseket.

A (6) reakció sebességi együtthatóját első lépésben az Ilianék által meghatározott 500-as értéken¹⁷ rögzítettük, ez azonban gyökeresen eltérő termékarányokhoz vezetett (a HMP-gyök majdnem teljes bomlása), így a továbbiakban becslendő paraméternek vettük. A k_9 -re található, egymástól több nagyságrenddel különböző

adatok közül a Cofré és Sawyer által acetonitriles közegben mért $1.0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket³⁴ vettük alapul, mivel az állandó értéke jelentősen függ az oldószer minőségétől. Végül ennél 20%-kal kisebb bizonyult megfelelőnek a helyes termékarányok eléréséhez. A különböző hőmérsékletekre $E_a = 29 \text{ kJ/mol}$ ¹⁹ segítségével számoltuk ki a sebességi együtthatókat. A (10-11) lépések összegére a vizes közegben mért érték alsó határát vettük indulásként. k_{11} -re a $6,5 \cdot 10^{11} \exp(-22700 \text{ J/RT})$ kifejezésből számoltunk adott hőmérsékletre értéket. Az egyenletet gázfázisú kísérletek eredményéből ill. szekunder peroxid- és $\text{HO}_2^{\cdot}$ -gyökökre vonatkozó adatokból nyertük⁵⁴⁻⁵⁶. A keresztletörési reakciók sebességi együtthatóinak összegére a $k_{12} + k_{13} = \sqrt{k_9 \cdot (k_{10} + k_{11})}$ mértani középéből számoltunk induló értéket, az elágazási arányt pedig 1:1 -nek vettük. A becslésből nyert $k_{12} + k_{13}$ érték kb. kétszerese a mértani közép alapján számoltnak. Hasonló eltérést tapasztaltak más peroxid-gyökök esetében is^{56,57}. A $\text{HMP}^{\cdot}$ láncfolytatásának sebességi együtthatóját valamint a lépés aktiválási energiáját a $\text{HO}_2^{\cdot}$ -ével azonosnak vettük⁵⁸. A láncfolytatási lépések a termékek koncentrációinak leírásában nem haladják meg a 10%-ot még 60°C -on sem, ami nem láncmechanizmus szerint lezajló oxidációra utal. Megjegyezzük, hogy az első kilenc lépéstől eltérően a letörési egyenletek nem tekinthetők elemi reakciókat reprezentálóknak, sokkal inkább egymást követő elemi történések sorozatának. Az irodalmi részben említett egyéb letörési lépések (lsd. 13.o. 14., 15. reakció) a termékarányok leírásának jóságát jelentősen rontották, ez indokolja a feltételezett mechanizmusból történő elhagyásukat.

A rendszer érzékenynek bizonyult a k_6 , k_{10} , k_{12} paraméterekre. A

k_6 és k_{12} paraméterek bizonyultak legjobban becsülhetőnek, az előbbi a különböző hőmérsékleteken átlagosan ± 30 , az utóbbi ± 15 %-os bizonytalansággal. k_6 becsült értéke lényegesen, mintegy két nagyságrenddel kisebb az Ilianék által vizes közegben mérthez képest¹⁷, jól egyezik viszont a Bothe és munkatársai által hasonló körülmények között mérthez¹⁸ ill. a gázfázisban megállapítottakhoz^{15,16,49,59}, (IV. táblázat).

A vizsgált metanol-antrakinon rendszerben HO_2 -gyökökön keresztül történő oxidációt feltételezve túlnyomó részt formaldehidet és hidrogén-peroxidot várhatunk termékként, nagyobb láncosszak esetén kb. egyforma arányban. Az előző fejezetekből kiderült, hogy az esetleges láncfolytatási lépésben megjelenő termékek letörésben is képződhetnek. A termékek és termékarányok vizsgálatából kiderült, hogy a metanol antrakinon szenzibilizálta oxidációjában a láncfolytatási lépések alárendelt jelentőségűek, a kinetikai képet a letörési lépések határozzák meg. Mivel a hangyasav képződése nem a formaldehid molekulák további oxidációjával történik, valamint a HMP molekuláris úton való keletkezése kizárható, e termékek jelenléte arra utal, hogy a hidroximetil-peroxid-gyök letörési reakciói versengésben vannak monomolekulás bomlásával. A 30 és 60° C-on mért adatokból látható (V. táblázat), hogy a H_2O_2 -HCOOH arány növekszik a hőmérséklettel, ami a (6) reakció növekvő, a HMP-gyök csökkenő szerepére utal. Azonban a hangyasav továbbra is jelentős aránya jelzi, hogy ez a szerep még ezen a hőmérsékleten is számottevő. Így a HO_2 -é mellett a HMP' -gyök részvétele továbbra is jelentős marad. A metanol jelen körülmények között történő oxidációja tehát nem kínál kényelmes gyökforrást a HO_2 folyadékfázisú

IV. TÁBLÁZAT

Összehasonlítás k_6 irodalmi
értékeire

$k_6^{25^\circ \text{C}} / \text{s}^{-1}$	közeg	Irodalom
1,5	gázf.	49
30	gázf.	59
20^{+20}_{-10}	gázf.	15
126	gázf.	16
≈ 3	acetonitril	e munka
≈ 500	vizes	17
< 10	vizes	18

V. TÁBLÁZAT

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ és $[\text{HCOOH}]$ valamint arányuk
változása a hőmérséklettel
($t=80$ perc)

c/mM	30°C	60°C
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	1,65	3,90
$[\text{HCOOH}]$	1,72	2,72
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{HCOOH}]$	0,96	1,43

reakcióinak tanulmányozására. Az a tény, hogy a H_2O_2 -t jelentős mennyiségben találjuk meg alacsonyabb hőmérsékleten is, következik abból, hogy az iniciálási lépésben, a *szemiantrakinon*-oxigén reakcióban képződnek HO_2 -gyökök. E lépés jelentős HO_2 forrás (6) mellett még 60 °C-on is.

A szimuláció megmutatta, hogy a gyakran egyeduralkodónak tekintett Russel-típusú termékeket eredményező lépés egymagában nem alkalmas az oxidáció kinetikájának leírására.

4.2. A HO-gyök reaktivitásának vizsgálata

4.2.1. Referenciaanyag választás

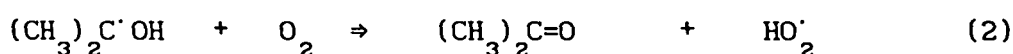
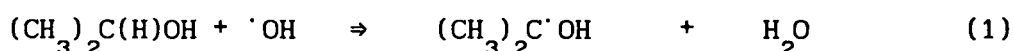
Az HO-gyökök generálására szinte egyedüli lehetőségként kínálkozott a H_2O_2 UV-fénnyel történő hasítása. Bizonyos típusú szerves peroxidok bontása szintén szolgáltathatja ugyan a kívánt gyököt, ez az út azonban még meglehetősen járatlan, a kitűzött cél gyors elérését nem segítette volna.

A megfelelő referenciaanyag kiválasztása okozta a fő problémát. A vizes oldatokban kompetitív mérésekre alkalmas anyagok közül az *N,N*-di-metil-para-nitrozo-anilin látszik alkalmasnak nemvizes közegű adaptációra, amely mindezidáig az egyedüli ismert referenciaanyag, melyet mind impulzus⁴³, mind steady-state^{60,61} kísérletekben alkalmaztak. Vidóczy acetonnitriles közegben végzett, impulzus rendszerű mérése kimutatta, hogy a PANDA abszorpciójának kezdeti, gyors csökkenés utáni növekedése komplex kinetikai viselkedést jelez⁴³. Ennek mélyebb ismerete nélkül nem látszott célszerűnek e vegyület alkalmazása.

A vizes közegben használt referenciareakciók vagy magához a közeghez kötődnek (pl. ferrocianid $\Rightarrow$ ionizált forma), vagy az anyag elnyelése nemkívánatos tartományba esik (pl. timin $\Rightarrow \approx 260$ nm).

Számos vegyületet, melyek jó $\cdot OH$ -gyökfogó tulajdonságukról ismertek, próbáltunk referenciaanyagként használni úgymint 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenolt (Ionol), 2,2,5,5-tetrametil-4-fenil-3-oxidot (Volodarszkij-gyök), Banfield-gyököt valamint 2-propanolt. Ez utóbbi kivételével a vegyületek fényérzékenynek bizonyultak,

így körülményeink között nem voltak használhatók. A 2-propanol alifás lévén gyakorlatilag nem nyel el UV-fényt 200 nm fölött. Vizes oldatban, oxigén jelenlétében referenciaanyagként történő alkalmazására találhatunk példát⁴². A HO-gyökök túlnyomó részt aceton képződését eredményezve támadják meg az iPA molekulákat, melyekből H-leszakítás révén 2-hidroxi-propil gyökökön keresztül képződik a végtermék⁴¹. Kis iPA koncentrációknál (≈ 20 mM) a következő reakcióséma érvényes⁶²:



4.2.2. Relatív sebességi együtthatók meghatározása

A kísérleti rendszer összeállítása előtt néhány kérdés megvizsgálására volt szükség.

A (3) reakció lejátszódása nem kívánatos esetünkben,



ezért a H_2O_2 koncentrációt úgy kell megválasztani, hogy az említett reakció elhanyagolható mértékű legyen. Bár a reakció sebességi együtthatójára nemvizes közegben mért adatot nem találtunk feltételeztük, hogy $k_{\text{subst}+\cdot\text{OH}}$ -hoz való viszonya lényegében nem függ az oldószer természetétől. Mivel $20 \cdot k_3 \approx k_{\text{subst}+\cdot\text{OH}}$ (szubsztátum: etil-benzol - RH_2 , 1-fenil-etanol - HROH) vizes közeg-

ben^{35,47,63}, [szubsztrátum]≥[H₂O₂] feltétnek kell teljesülnie ahhoz, hogy a (3) reakció részesedése 5% alatt maradjon. Másrészt a szubsztrátumok fényelnyelése miatt koncentrációjukat állandóan kell tartani az iniciálás sebességének változatlanul tartása érdekében.

A reakciótermékek fényelnyelése okozta másodlagos reakciók kizárását elkerülendő a lehetséges legkisebb konverzióig szabad végezni a kísérleteket. Ismert, hogy a triplett ketonok energiájukat igen gyorsan veszti el ($k > 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) O₂ molekulákkal történő ütközéskor, H-leszakítási reakciójuk sebességi együtthatója is nagy, de kb. egy-két nagyságrenddel kisebb ($k \approx 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Az acetónitrilben, szobahőmérsékleten szokásos 10^{-2} - 10^{-3} M O₂ koncentrációt figyelembe véve, a termékek koncentrációit e szint alatt tartva elhanyagolható a gerjesztésük eredményezte másodlagos reakciók hatása.

A H-leszakítást véve kizárólag figyelembe az 1-fenil-etanol HO-gyök iniciálta oxidációjának mechanizmusa⁴⁴:

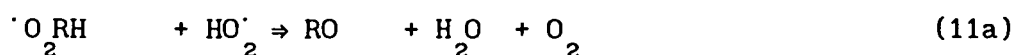
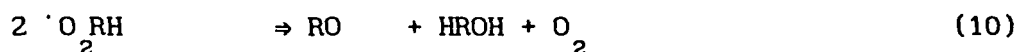
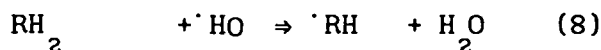


ahol RO = acetofenon. Az oxidáció relatív sebessége:

$$W_{\text{rel}} = \frac{k_4 \cdot [\text{HROH}] [\cdot\text{HO}]}{k_1 \cdot [\text{iPA}] [\cdot\text{HO}]} = \frac{W_{\text{AF}}}{W_{\text{AC}}} \quad (I)$$

$$\text{ahol } W_{AF} = \frac{\Delta[RO]}{\Delta t} \text{ és } W_{AC} = \frac{\Delta[AC]}{\Delta t} \text{ a termékfelhalmozódások}$$

mért sebességei. $k_{rel} = k_4/k_1$ értéke így direkt módon kapható I-ből. Etil-benzol esetén azonban nem ilyen egyszerű a helyzet, itt az oxidáció mechanizmusa a következő^{1,53}:



A gyökök koncentrációinak változási sebességére a Bodenstein elvet alkalmazva a következő kifejezés adódik:

$$W_{rel} = \frac{k_4 \cdot [RH_2] [\cdot HO]}{k_1 \cdot [IPA] [\cdot HO]} = \frac{(1-2\alpha) \cdot W_{AF} + 2W_{AF} - 2(1-2\alpha) \cdot k_7 \cdot [HO_2 \cdot]}{W_{AC}} \quad (11)$$

$$\text{ahol } \alpha = k_{11a}/(k_{11a} + k_{11b}) \text{ és } [HO_2 \cdot] = \frac{-b + (b^2 - 4ac)^{1/2}}{2a}, \text{ valamint}$$

$$a = 2 \cdot \alpha \cdot k_7 \cdot k_{11}^2 - 4k_{10} \cdot k_7^2,$$

$$b = (W_{AF} - \alpha \cdot W_{AC}) \cdot k_{11}^2 + 4 \cdot k_{10} \cdot k_7 \cdot W_{AC},$$

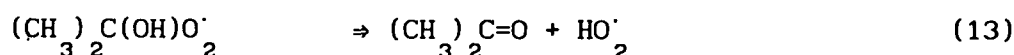
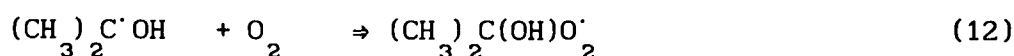
$$c = -k_{10} \cdot W_{AC}^2$$

$$k_{11} = k_{11a} + k_{11b}$$

A $HO_2 \cdot$ -gyökök a (2) reakcióban képződnek. Mindkét szubsztrátum

esetében az adott kísérleti körülmények mellett a peroxidgyökök láncfolytatási reakciói elhanyagolhatóak. α , k_7 és k_{10} az irodalomból ismertek, k_{11} értékét k_7 és k_{10} geometriai középértékből számoltuk. A különböző $[iPA]$ -nál mért W_{AF} és W_{AC} értékeket (II) jobb oldalába behelyettesítve kaptuk W_{rel} -t, melynek reciprok értékét ábrázoltuk $[iPA]/[RH_2]$ függvényében. Egy tipikus kísérleti görbe a 7. ábrán látható. A meredekségből etilbenzolra $k_{rel} = 1,4$ -et, 1-fenil-etanolra $k_{rel} = 2,9$ adódott. A három tag (II) relatív nagysága kissé változott az $[iPA]$ -val, azonban így is ugyanabban a nagyságrendben maradt. Figyelembe véve az analízis, valamint az irodalmi értékek hibáját a relatív sebességi állandók bizonytalansága ± 25 %-nak adódott.

(II) reciprok ábrázolásának az az oka, hogy így plusz információt nyerhetünk. Kis $[iPA]$ -nál az összefüggés egy nulla-pontból kiinduló egyenest ad, amint azt várni lehet, nagyobb koncentrációnál azonban az abszcissa irányába történő elhajlás figyelhető meg. Mivel (2) a következő reakciólépésekre bontható tovább¹⁷:



az egyenestől való eltérést valószínűleg a 2-hidroxi-propil-peroxid gyökök egymásközti vagy $HO_2^{\bullet}$ -vel történő reakciója okozza. Ezek a kölcsönhatások (13)-tól eltérő sztöchiometriához vezetnek, ami az aceton képződését illeti. Az etil-benzollal való analógia alapján (11b) a 2-hidroxi-propil-peroxid gyökök a megfelelő α -hidroxi-hidroperoxidot adják és így a vártnál kevesebb aceton képződik. Körülményeink között e hidroperoxid meglepően stabil

lehet, a hidroxil-metil-hidroperoxidhoz hasonlóan, nem bomlik tovább a megfelelő oxovegyületre és H_2O_2 -re³².

Nem találtunk nemvizes közegben nyert abszolút adatot sem az $\cdot\text{OH} + \text{iPA}$, sem erre vonatkoztatott relatív értéket az $\text{RH}_2 + \cdot\text{OH}$ ill. $\text{HROH} + \cdot\text{OH}$ reakciókra. Ezért a következő utat választottuk adataink mások eredményeivel történő egybevetésre. A IV. táblázatban a $k_{\text{HROH} + \cdot\text{OH}} / k_{\text{RH}_2 + \cdot\text{OH}}$ különböző forrásokból vett értékeit mutatjuk be $k_{\text{substr} + \cdot\text{OH}} / k_{\text{iPA} + \cdot\text{OH}}$ helyett. Mint látható, az acetonitrilben mért értékek hasonlóak, ugyanaz nem mondható el a vizes közegű esetében, ahol is jelentős az eltérés. Mivel adataink kizárólag a HO-gyök H-leszakítási reakciójára érvényesek, a lézer-flash kísérletek eredményeivel akkor hozhatók összhangba, ha azok H-leszakítási mechanizmust reprezentálnak inkább, mintsem aromás gyűrűre történő addíciót.

A HO-gyök reakcióinak tanulmányozására általunk kiválasztott referencia anyag, az *i*-propanol használata vizes közegű vizsgálatokban nem újdonság, nemvizes oldatokban való alkalmazására azonban a gondos irodalmi keresés ellenére sem sikerült példát találni. Merve a szubsztrátumból képződő termékek felhalmozódását, az általunk kipróbált módszer lehetővé teszi az impulzus technikával mért adatokból a feltételezett versengő elemi lépések arányainak felderítését. Amint független mérésből ismert lesz a referencia reakció sebessége, az abszolút állandók is számíthatók. A módszer alkalmazását nehezíti több tényező:

Főként aromás vegyületek esetén a szubsztrátumnak fény hatására történő kisebb mértékű bomlása bizonytalanná, szélső esetben lehetetlenné teheti a mérést.

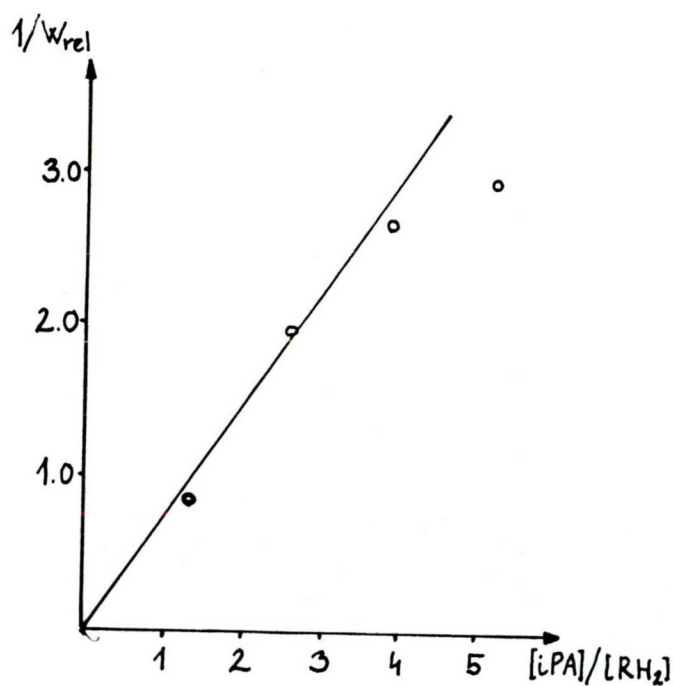
VI. TÁBLÁZAT

$$k_{\text{rel}} = k_{\text{HROH}^+ \cdot \text{OH}} / k_{\text{RH}_2^+ \cdot \text{OH}} \text{ különböző}$$

forrásból származó értékei.

k_{rel}	oldószer	irodalom
3,4 †	víz	35, 38
1,8	acetonitrile	43
2,1	acetonitrile	e munka

† - független meghatározásokból
számolt adat



7. ábra: $1/W_{\text{rel}}$ vs $[iPA]/[RH_2]$.

Míg a megfelelő koncentrációarányok "bejátszása" munkaigényes, a koncentrált peroxid készítése meglehetősen veszélyes feladat.

Korrekt következtetések levonásához a vizsgált reakció mechanizmusának alapos ismerete szükséges.

A limitáló tényezők ellenére a módszer sok esetben alkalmas lehet a nemvizes közegű vizsgálatokban szinte teljesen hiányzó információk megszerzésére.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A jelentős mennyiségű vizes közegű vizsgálatok mellett igen kevés nemvizes közegben mért adat található a HO_2^- és a HO-gyököknek különböző szerves molekulákkal történő reakcióiról. Feladatul olyan módszerek tanulmányozását választottuk, melyektől az említett gyökök keltését és reakcióik vizsgálhatóságát reméltük.

5.1. HO_2^- -gyökök a metanol-antrakinon rendszerben

A HO_2^- -gyök reakcióinak tanulmányozásához a metanolnak fény hatására történő antrakinonnal szenzibilizált oxidációs reakcióját választottuk. Vizsgálatunk célja elsősorban annak eldöntése volt, hogy alkalmazható-e ez a rendszer HO_2^- -gyökforrásként. Ehhez az oxidáció mechanizmusának legalábbis nagy vonalakban történő tisztázására volt szükség.

Különböző hőmérsékleteken folyamatos besugárzást alkalmaztunk, a termékeket (formaldehid, H_2O_2 , HMP, hangyasav) analizáltuk, és a kapott kísérleti összefüggéseket számítógépes szimulációval vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az általunk alkalmazott körülmények között (acetonitriles közeg, $30-60^\circ\text{C}$ hőmérséklet) a metanol oxidációjában a vártnál jóval kisebb szerep jut a HO_2^- -gyököknek.

Az iniciálási lépés során keletkező hidroximetil-peroxid-gyök ($\text{HMP}^\cdot$) további sorsától függ a rendszer HO_2^- -gyökforrásként való alkalmazhatósága. A hőmérséklet emelése növekvő jelentőségűvé teszi az egyébként meglehetősen stabilnak mutakozó HMP-gyök bomlását. Kimutattuk, hogy hangyasav a HMP-gyökök letörési lépé-

sében keletkezik, a formaldehid nem oxidálódik számottevően körülményeink között. A hidroximetilhidroperoxid gyökös úton keletkezik, egyensúlyi bomlása vagy képződése kizárható. A kapott adatok számítógépes szimulációja alapján az irodalmi és saját tapasztalataink által föllállított mechanizmus ellentmondás mentesen írja le a kísérleti eredményeket.

5.2. HO-gyökök vizsgálata

E munkában célunk a HO-gyök különböző szubsztrátumokkal nemvizes közegben végbemenő reakcióinak mérésére alkalmas kompetitív kinetikai módszer adaptálása vagy kidolgozása, majd használhatóságának ellenőrzése volt.

Hidrogén-peroxid oldatot megfelelő hullámhosszúságú fénnel besugározva homolitikus hasítás útján nyertünk HO-gyököket. Az etilbenzollal és 1-fenil-etanolal való H-leszakítási reakciójukban keletkező termékek felhalmozódási sebességét mértük. Referencia anyagnak az *i*-propanolt választottuk, alkalmazása a HO-gyökkel való egyértelmű reakciója, a besugárzás hullámhosszán tapasztalható kis elnyelése, s ennek következtében fénystabilitása miatt előnyös. A keletkező termék, az acetón, kielégítő érzékenységgel gázkromatográfiásan elemezhető.

Az etilbenzollal és 1-fenil-etanolal a HO-gyök által történő H-leszakítási reakció *i*-propanolra vonatkozó relatív sebességét 1,4 és 2,9-nak találtuk.

6. IRODALOM

1. *N.M. Emanuel, E.T. Gyenyiszov, Z.K. Maizusz: Láncreakciók a szénhidrogének folyadék fázisú oxidációjában (orosz), (Nauka, Moszkva, 1965)*
2. *N.M. Emanuel, D. Gál: Modelling of Oxidation Processes, Akadémiai Kiadó, 1986*
3. *E.T. Gyenyiszov: in Comprehensive Chemical Kinetics, szerk. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1980, vol. 16, 128*
4. *F. Wilkinson: J. Phys. Chem., 66, 2569, 1962*
5. *K. Tickle, F. Wilkinson: Trans. Far. Soc., 61, 1981, 1965*
6. *B.E. Hulme, E.J. Land, G.O. Phillips: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 68, 2003, 1972*
7. *N. Nakashima, K. Yoshihara: Chem. Phys. Lett., 95, 60, 1983*
8. *S.J. Formosinho: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72, 1333, 1976*
9. *C.F. Wells: Nature, 483, 1956*
10. *J.L. Bolland, H.R. Cooper: Nature, 172, 413, 1953*
11. *K.A. McLauchlan, R.C. Sealy: J. Chem. Soc. Chem. Comm., 115, 1976*
12. *J. Rabani, D. Klug-Roth, A. Henglein: J. Phys. Chem., 78, 2089, 1974*
13. *J.A. Howard, S. Korcek: Canad. J. Chem., 48, 2165, 1970*
14. *Á. Keszler, et al.: Magy. Kém. F., 94, 480, 1988*
15. *I. Barnes, K.H. Becker, E.H. Fink, A. Reimer, F. Zabel, H. Niki: Chem. Phys. Lett., 115, 1, 1985*

16. B. Veyret, R. Lesclaux, M-T. Rayez, J-C. Rayez, R.A. Cox,
G.K. Moortgat: J. Phys. Chem., **93**, 2368, 1989
17. Y. Ilan, J. Rabani, A. Henglein: J. Phys. Chem., **80**, 1558,
1976
18. E. Bothe, G. Behrens, D. Schulte-Frohlinde: Z. Naturforsch.
32B, 886, 1977
19. L.V. Shibajeva, D.I. Metelica, E.T. Gyenissov: Zsurn. Fiz.
Him., **35**, 444, 1961
20. Gy. Irinyi, K. Héberger, Á. Keszler, S. Holujszkaja, D. Gál:
Magy. Kém. Foly., **96**, 89, 1990
21. M.T. Downes, H.C. Sutton: Trans. Faraday Soc., **69**, 263, 1973
22. J.A. Kerr: Chem. Rev., **66**, 465, 1966
23. E.T. Gyenyiszov: Dokl. Acad. Nauk. SSSR, **141**, 131, 1961
24. E.T. Gyenyiszov, V.V. Harimonov: Zsurn. Him. Fiz., **35**, 444,
1961
25. S.U. Choi, N.N. Lichtin: J. Am. Chem. Soc., **86**, 3948, 1964
26. B.Ja. Ladigin, V.V. Szarajeva: Kinet. Katal., **6**, 967, 1967
27. A. Habersbergerová, I. Janovsky, J. Teply: Collect. Czech.
Chem. Comm., **32**, 1861, 1967
28. S.M. Jeremenko, M.S. Askinazi, B. Ja. Dain: Ukr. Him. Zsurn.,
34, 694, 1966
29. V.J. Karnojitzky: Revue de l'Inst. Francais du Petrole, **34**,
753, 1979
30. B. Ja. Ladigin: Zsurn. Anal. Khim., **19**, 508, 1964
31. G.A. Russell: J. Am. Chem. Soc., **79**, 3871, 1957
32. S. Marklund: Acta Chem. Scand., **25**, 3517, 1971
33. J.A. Howard, K.U. Ingold: Can. J. Chem., **45**, 786, 1967
34. P. Cofré, D.T. Sawyer: Inorg. Chem., **25**, 2089, 1986

35. G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross: J. Phys. Chem. Ref. Data, **17**, 513, 1988
36. I.Saito, M.Takayama, T.Matsura: J. Am. Chem. Soc., **112**, 883, 1990
37. J. Vágó: magánközlés
38. M.E. Snook, G.A. Hamilton: J. Am. Chem. Soc., **96**, 860, 1974
39. R.L. Willson, C.L. Greenstock, G.E. Adams, R. Wageman, L.M. Dorfman: Int. J. Radiat. Phys. Chem., **3**, 211, 1971
40. L.L. Wilson et al.: Int. J. Rad. Phys. Chem., **3**, 211, 1971
41. K-D. Asmus, H. Möckel, A. Henglein: J. Phys. Chem., **77**, 1218, 1973
42. G. Hughes, H.A. Makada: Trans. Faraday Soc., **64**, 3276, 1968
43. T. Vidóczy, N.N. Blinov, Gy. Irinyi, D. Gál: J. Chem. Soc., Faraday Trans., **84**, 1075, 1988
44. T. Vidóczy, É. Danóczy, D. Gál: J. Phys. Chem., **78**, 828 1974
45. L.M. Dorfman, I.A. Taub, D.A. Harter: J. Chem. Phys., **41**, 2954, 1964
46. G.V. Putirskaja, I. Matus, E. Kroó: Z.F.N.-Mitt., **43**, 383, 1981
47. K. Sehested, J. Holcman: Nukleonika, **24**, 941, 1979
48. G.L. Jelizarova, L.G. Matvijenko: Izv. Szib. Otd. AN SSSR Ser. Him., **11**, 118, 1966
49. F. Su, J.G. Calvert, J.H. Shaw: J. Phys. Chem., **83**, 3185, 1979
50. E. Hellpointer, S. Gab: Nature, **337**, 632, 1989
51. W. Braun, J.T. Herron, D. Kahaner: (National Bureau of Standards - Gaithersburg), ACUCHEM, 1986

52. J.G. Nagy, P. Valkó, G. Veress: (Budapest), PEST V2. 0, 1990
53. L.A. Tavadjan: Him. Fiz., 5, 63, 1986
54. J.P. Burrows, G.K. Moortgat, G.S. Tynadall, R.A. Cox, M.E. Jenkin, G.D. Hayman, B. Veyret: J. Phys. Chem., 93, 2375, 1989
55. E.T. Gyenyiszov: Homogén folyadék fázisú reakciók sebességi együtthatói (orosz), Nauka, Moszkva, 1971
56. J.A. Howard: Adv. Free-Radical Chem., szerk. G.H. Williams, Logos Press, London, 1972, vol.4, 49
57. J.E. Bennett: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 3247, 1990
58. É. Danóczy, I. Nemes, T. Vidóczy, D. Gál: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 71, 841, 1975
59. B. Veyret, J-C. Rayez, R. Lesclaux: J. Phys. Chem., 86, 3424, 1982
60. M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta: J. Phys. Chem., 70, 2660, 1966
61. R. Frank, G. Kaufmann, W. Klöpffer: Xth IUPAC Symposium On Photochemistry, Interlaken, (Presses Polyt. Romandes, Switzerland, 1984) 403
62. G. Hughes, H.A. Makada: Advances in Chemistry, 75, 102, 1968
63. H. Christensen, K. Sehested, H. Corfitzen: J. Phys. Chem., 86, 1588 1982
64. R.R. Miksch, D.W. Anthon, L.Z. Fanning, C.D. Hollowell, K. Revzan, J. Glanville: Anal. Chem., 53, 2118, 1981

7. RÖVIDÍTÉSEK

AIBN	- azo- <i>bisz</i> (izo-butironitril)
BHMP	- <i>bisz</i> (hidroxi-metil-peroxid)
HMP [•]	- hidroxi-metil-peroxid-gyök
HMHP	- hidroxi-metil-hidroperoxid
PANDA	- N,N-dimetil- <i>para</i> -nitrozo-anilin
Q	- 9,10-antrakinon
Q ^T	- triplett antrakinon
[•] QH	- <i>szemiantrakinon</i> -gyök

Tisztelettel megköszönöm Prof. Gál Dezsőnek hasznos útmutatásait, munkámhoz nyújtott támogatását, köszönöm, hogy lehetővé tette az Oxidációs Folyamatok Osztályán dolgozatom elkészítését.

Hálásan köszönöm Vidóczy Tamásnak és Hajdu Péternek értékes tanácsaikat, mindig segítőkész odafigyelésüket.

Megköszönöm Tassi Tamásnének a kísérleti munkákban nyújtott segítségét, Vinkler Péternének a dolgozat gépelésében való részvételét.

Szeretném hálámat kifejezni mindazoknak, akiket nem lehet itt név szerint felsorolni, akik mindennapi munkám során sok apró, de annál fontosabb tettel segítettek.