B 2759

AZ ACETON GŐZFÁZISU FOTOLIZISÉNEK VIZSGÁLATA

ADALÉKOK JELENLÉTÉBEN

Egyetemi doktori értekezés

Lendvay György

Budapest 1985.

B-2759

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS 1

2. AZ ACETON FOTOFIZIKAI ÉS FOTOKÉMIAI FOLYAMATAI GÁZFÁZISBAN 3

2.1. Az aceton gerjesztett állapotainak energetikája és lumineszcenciájának kinetikája 4

2.2. Az aceton fotolizisének primer folyamatai 6

2.3. A vibrációsan erősen gerjesztett /forró/ triplett állapot szerepe az aceton fotokémiai bomlásában 10

2.4. A foszforeszcencia nyomásfüggésének vizsgálata 20

2.5. Szekunder reakciók 26

3. KISÉRLETI ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK 33

4. A FOSZFORESZCENCIA-ÉLETTARTAM-MÉRÉSEK EREDMÉNYEI ÉS ÉRTÉKELÉSÜK 36

4.1. Az aceton primer fotofizikai és fotokémiai folyamatainak vizsgálata foszforeszcencia-élettartam-mérések segitségével 37

4.2. A foszforeszcencia kioltásának vizsgálata kéntartalmu adalékokkal 41

4.3. A foszforeszcencia kioltásának vizsgálata dietilhidroxilamin adalékkal 46

5. A METILGYÖK HIDROGÉNABSZTRAKCIÓS REAKCIÓI SEBESSÉGI EGYÜTTHATÓINAK MÉRÉSE 49

5.1. A $CH_3 + H_2S \rightarrow CH_4 + HS$ reakció sebességi együtthatója szobahőmérsékleten.....50

5.2. A $CH_3 + C_2H_5SH \rightarrow CH_4 + [C_2H_5S]$ reakció sebességi együtthatója.....51

5.3. A $CH_3 + (C_2H_5)_2NOH \rightarrow CH_4 + [C_4H_{10}NO]$ reakció sebességi együtthatója.....55

6. A METÁN- ÉS ETÁNKÉPZŐDÉS KVANTUMHATÁSFOKA AZ ACETON ADALÉKOK JELENLÉTÉBEN TÖRTÉNŐ FOTOLIZISEKOR.....61

6.1. A metán- és etánképződés kvantumhatásfoka H_2S jelenlétében.....66

6.2. A metán- és etánképződés kvantumhatásfoka C_2H_5SH jelenlétében 28-85°C-on.....68

6.3. A metán- és etánképződés kvantumhatásfoka $(C_2H_5)_2NOH$ jelenlétében 25-157°C-on 72

7. A VIZSGÁLT ADALÉKOK ÖSSZEHASONLITÁSA TRIPLETT KIOLTÓ ÉS GYÖKCSAPDÁZÓ TULAJDONSÁGAIK SZERINT.....81

8. ÖSSZEFOGLALÁS.....84

IRODALOM 86

KÖSZÖNETNYILVÁNITÁS

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, Dr. Bérces Tibornak, aki munkámat lehetővé tette és irányitotta. Köszönettel tartozom munkatársaimnak, elsősorban Förgeteg Sándornak, László Barnának és Szilágyi Istvánnak, akiktől sok segitséget és tanácsot kaptam. Köszönöm Béres Mariannak a technikai segitséget és Bánó Ilonának a gépelés hosszadalmas munkájának elvégzését.

BEVEZETÉS

Napjainkban a fotokémiának egyre jelentősebb szerep jut mind a kutatásban, mind pedig az iparban. A technika fejlődése nagy lökést és uj lehetőségeket adott a kutatásnak, amelynek eredményei /pl. ipari szintézisek, fényérzékeny anyagok, a légkör kémiája/ lassan a mindennapi életben is hasznosulnak.

A fotokémia fejlődésében alapvető szerepe volt az oxovegyületeknek. Az oxovegyületek és az aromás vegyületek voltak azok, amelyeknek vizsgálata során feltárták a szerves vegyületek fotofizikai és fotokémiai folyamatainak alapvető törvényszerüségeit. Az oxovegyületek közül az alifás ketonoknak a kémiai kinetikában is nagy szerep jutott, mivel belőlük fény hatására szabad gyökök keletkeznek. E folyamat révén az alifás ketonokat gyökforrásként alkalmazzák a kutatásban és az iparban. Ujabban a szennyezett légkör gyökös folyamataiban való részvétel miatt terelődött a figyelem a karbonilvegyületek fotokémiájára.

Bár az alifás ketonok fotokémiai vizsgálata már igen rég megkezdődött, még a vegyületcsoport legegyszerübb képviselőjének, az acetonnak a fotokémiai átalakulása sem ismeretes teljes részletességgel. Ennek a kérdéskörnek, az aceton fotokémiája részlépéseinek felderitéséhez kivántunk hozzájárulni. Egyik célunk az egyes gerjesztett állapotok szerepének felderitése volt, másik pedig a gyökökre történő bomlás kvan-

tumhatásfokának meghatározása. Az előbbi célt fotofizikai vizsgálatokkal kivántuk elérni. A gyökképződés kvantumhatásfokának ismeretére szükség van légkörkémiai modellek felállításához, és fontos adat ez a keton fotokémiai folyamatainak jellemzéséhez is. Meghatározásához gyökcsapdázó adalékot alkalmaztunk, mely a fotolizálandó elegyhez adva a keletkező metilgyököket kvantitative metánná, stabil, mérhető termékké alakitja, anélkül, hogy beleavatkozna abba a fotofizikai folyamatba, amelynek során az elbomló gerjesztett állapot, a termikus vibrációs energiaeloszlásu triplett aceton képződik. Az adalék tehát nem rendelkezhet jelentős triplett kioltó hatékonysággal. Megvizsgáltuk ebből a szempontból a H_2S, C_2H_5SH, $(C_2H_5)_2NOH$ és $(C_4H_9)_3SnH$ adalékokat, továbbá azt, hogy milyen hatékonyan alkalmazhatók ezek egyéb ketonok gyökös bomlási kvantumhatásfokának mérésére.

2. AZ ACETON FOTOFIZIKAI ÉS FOTOKÉMIAI FOLYAMATAI GŐZFÁZISBAN

Az aceton, mint az alifás ketonok prototipusa és egyik jellemző képviselője, a közeli UV- tartománytól a távoli UV-ig nyel el.

Fotokémiai szempontból a közeli UV-tartományban elhelyezkedő széles, kb. 230-tól 330 nm-ig terjedő [1] elnyelési sáv a legfontosabb. E sávnak még 1 cm^{-1} felbontásban sem mutatkozik meg finomszerkezete [2]. Maximuma gázfázisban 276 nm-nél van, ahol a moláris abszorpciós koefficiens kb. 13.5 mol^{-1} dm^3 cm^{-1} [1]. Oldatban a sáv helyzete változik, poláros oldószerekben oldószer okozta kék eltolódás észlelhető [3], a maximum rövidebb hullámhosszak felé tolódik. Ez a jelenség a $\pi^* \leftarrow n$ átmenetek jellemző tulajdonsága és kimutatásuk egyik bizonyitéka [4]. A sáv hozzárendelését kvantumkémiai számitások is egyértelmüen bizonyitják [5]. A sáv gyenge volta is megfelel a várakozásnak: a szimmetriatiltott $\pi^* \leftarrow n$ átmenet oszcillátor - erőssége az átfedési faktor [6] kicsinysége miatt kicsi. Valószinü, hogy a sáv meglétét is csak annak köszönheti, hogy ez a tiltás a szobahőmérsékleten is aktiv kis energiáju rezgések miatt [7] feloldódik. Ez az oka annak is, hogy az elnyelés mértéke a hőmérséklettel növekszik [8,9 és a 3. pontban ismertetésre kerülő saját tapasztalataink]: magasabb hőmérsékleten nagyobb az alapállapotu molekulák kis energiáju rezgéseinek gerjesztettsége, ezáltal a forró átmenetek valószinüsége nő.

2.1. Az aceton gerjesztett állapotainak energetikája és lumineszcenciájának kinetikája

A kiválasztási szabályok biztositják, hogy a $\pi^* \leftarrow n$ elnyelési sávban történő gerjesztés szingulett állapotu gerjesztett molekulát eredményez. Ez a gerjesztett állapot, valamint a belőle keletkező legalacsonyabb energiáju triplett állapot azok, melyek az aceton fotolizisében kulcsszerepet játszanak.

Az alapállapot és a gerjesztett energiaállapotok energiakülönbsége a legutóbbi időkig vitatott volt. A szingulett állapot energiájára általánosan elfogadott érték 351 kJ mol^{-1} (= 84 $kcalmol^{-1}$ ≙ 341 nm) [10] és 364 kJ mol^{-1} (= 87 $kcalmol^{-1}$ ≙ 329 nm) [11] között volt. A pontos értéket nemrég Baba és Hanazaki [12] határozta meg. Beágyazott molekulasugár technikával felvett lézerindukált fluoreszcenciaspektrum vibrációs elemzése alapján szerintük a 0 - 0 átmenet energiája 364.1 $kJmol^{-1}$ (=87.02 kcal mol^{-1} ≙ 328.6 nm).

Az aceton gőzfázisu fluoreszcenciája az elnyelési spektrumhoz hasonlóan meglehetősen szerkezet nélküli, 382, 413 és 444 nm maximumu sávok összeolvadásából képződik [1].

A $^3\pi \leftarrow n$ triplett gerjesztett állapot energiája még nem ismeretes pontosan, a becsült érték kb. 303 kJ mol^{-1} (= 72.4 $kcalmol^{-1}$ ≙ 366 nm) [2]. Az aceton foszforeszcenciaspektrumának maximuma 450 - 455 nm körül van [13], és egy kb. 120 cm^{-1} energiakülönbségü sávsorozat látható rajta.

Az aceton lumineszcenciájának vizsgálata során talált gyors lecsengésü fénykibocsájtást(τ = 2,1 ns) [14] fluoreszcenciának, a lassubb lecsengésüt (τ=200 μs) [15] foszforeszcenciának tartották. Legujabban Greenblatt, Ruhman és Haas [2] 4 különböző időskálán lecsengő lumineszcencia-komponenst észlelt időfelbontásos technikával a nyomást néhányszor 10Pa-ról (néhány tized torr) néhány száz Pa (néhány torr)-ig növelve. Ezen eredmények szerint az aceton a sugárzásmentes átmenetek szempontjából az un. közbenső esetek [16] (intermediate case radiationless decay) képviselője. Hasonló viselkedésü molekula elég kevés van. A jelenség értelmezésére jól használható elméletet dolgoztak ki [16,17], melynek ismertetésére nem térünk ki, hanem az irodalomra utalunk [16,17,18,20].

Az acetonnál tapasztalható 4 különféle lecsengési idejü lumineszcencia forrrásai az elmélet szerint a következők (növekvő élettartam szerint):

τ_1 : az első szingulett gerjesztett állapot fluoreszcenciája

τ_2 : egy különleges kevert szingulett-triplett állapot fénykibocsátása

τ_3 : a vibrációsan erősen gerjesztett triplett állapot foszforeszcenciája

τ_4 : a vibrációsan relaxált triplett állapot foszforeszcenciája

Figyelembe véve, hogy a korábbi vizsgálatok [14, 15, 19] nagyobb nyomáson ($p > 1.5$ kPa $\approx$ 10 torr) történtek, megállapitható, hogy a lassu lumineszcencia hozzárendelése helyes volt, a 200 μs körüli lecsengési idejü fénykibocsájtás a vibrációsan relaxált triplett foszforeszcenciája. A rövid élettartamu lumineszcencia azonban nemcsak a fluoreszcenciát, hanem a vibrációsan erősen gerjesztett triplett és a kevert állapot fénykibocsátását is tartalmazza, bár valószinü, hogy az utóbbi kettő intenzitása az ütközések által történő kioltás miatt jelentősen kisebb, mint a fluoreszcenciáé.

2.2. Az aceton fotolizisének primer folyamatai

Az aceton gőzfázisu fotokémiai vizsgálataiban a nyomás általában meglehetősen nagy (10 - 20 kPa), amikor az ütközésekre érzékeny rövid élettartamu specieszek jelentősége lecsökken, és legfontosabbak a vibrációsan relaxált triplett molekula reakciói.

Az aceton gőzfázisu fotofizikai és fotokémiai vizsgálatának eddigi eredményeit O'Neal és Larson [21] modellje irja le legátfogóbban. Megjegyzendő azonban, hogy ez a modell sem képes minden ismeret ellentmondásmentes értelmezésére. A modell legfontosabb jellemzői, hogy

1. rögziti, hogy a fotodisszociációs lépés nemcsak egy, hanem több állapotból történik, (a termalizálódott triplett, s mint majd bemutatjuk, a forró triplett)

2. Megállapitja, hogy a termikus triplett molekulák bomlása nyomásfüggő unimolekulás folyamat.

Az O'Neal és Larson által javasolt szkémát az ujabb kisérleti eredmények és az irodalomban eddig közölt adatok széleskörü elemzése alapján módositottuk, és az I. szkémában foglaltuk össze.

I. szkéma

Az aceton primer fotofizikai és fotokémiai folyamatai gőzfázisban (A = aceton, Q = kioltó adalék)

a./	$A + h\nu \rightarrow {}^1A$		fényelnyelés
b./	${}^1A \rightarrow A + h\nu'$		fluoreszcencia
c./	${}^1A \rightarrow A$		belső konverzió
d./	${}^1A \rightarrow {}^3A^v$		ISC
e./	${}^3A^v \rightarrow A + h\nu''$		foszforeszcencia
f./	${}^3A^v \rightarrow$ termékek		bomlás
g./	${}^3A^v + M \rightarrow {}^3A^{th}$		vibrációs relaxáció
h./	${}^3A^{th} \rightarrow A + h\nu'''$		foszforeszcencia
i./	${}^3A^{th} \rightarrow CH_3 + CH_3CO$		bomlás
j./	${}^3A^{th} \rightarrow A$		ISC
k./	${}^3A^{th} + M \rightarrow {}^3A^{th'} + M$		ütközéses energia transzfer
l./	${}^3A^{th} + Q \rightarrow A + ...$		a relaxált triplett kioltása

Az acetonmolekulák közeli ultraibolya fény elnyelésekor első gerjesztett szingulett állapotba kerülnek. Ebből az állapotból a molekulák nagy része sugárzásmentes átmenetben vibrációsan erősen gerjesztett triplett állapotba jut,

kis hányaduk (kb. 0.2%) fénykibocsájtással (fluoreszcencia) alapállapotuvá dezaktiválódik. A gerjesztett szingulett állapot belső konverziója nem nagyon jelentős [22].

A vibrációsan erősen gerjesztett (a továbbiakban forró) triplett állapotu molekulák tulnyomó többsége ütközésekben relaxál termikus vibrációs energiaelaoszlásu (a továbbiakban: relaxált) triplett állapotuvá. E mellett a forró triplett molekulák kis, nyomástól függő hányada elbomlik, más részük foszforeszkál. Az alapállapotba történő átmenet (ISC) valószinüsége csekély.

A relaxált triplett állapotu aceton fogyási lépései közül legfontosabb a bomlás. Ez a folyamat egy, a fotokémiai mérések körülményei közt a nyomásfüggő tartományban levő unimolekulás reakció: a fragmentációs lépés a molekula vibrációs energiatranszfer folyamataival kompeticióban történik ($^3A^{th}$ és $^3A^{th'}$ különböző vibrációs energiáju triplett acetont jelöl). A relaxált triplett állapotból nem elhanyagolható mértékü a foszforeszcencia és a multiplicitásváltással járó átmenet (ISC) az alapállapotba. A szkéma segitségével igen széles jelenségkört sikerült értelmezni.

A reakciószkéma két alapvető megállapitásának alapjául a következő kisérleti tények szolgálnak:

1./ a relaxált triplett állapot részvételét bizonyitja, hogy triplett kioltók jelenlétében a bomlás visszaszorul [21, 25, 26], ugyanezekből a mérésekből azonban az is kitünik, hogy a triplett kioltók nem képesek a bomlás teljes kioltására, vagyis a relaxált tripletten kivül egyéb speciesz is elbomlik. Azt, hogy a másik bomló speciesz

O'Neal és Larson javaslatának [21] megfelelően a forró triplett, a 2.3. pontban bizonyitjuk.

2./ A relaxált triplett állapotu aceton bomlásának nyomásfüggő voltát legszebben Kaskan és Duncan [15] foszforeszcencia-élettartam méréseiből lehet belátni (ld. később). Összhangban állnak a feltevéssel a fotokémiai vizsgálatok eredményei is [9, 13, 23], és a foszforeszcencie-kvantumhatásfok nyomásfüggése [24] értelmezése is lehetővé válik (bár itt már ellentmondások lépnek fel, ld. később).

A relaxált triplett állapot unimolekulás bomlásának nyomásfüggő tartománya meglepően nagy (1.3-13 kPa, 10-100 torr) nyomásoknál van. Ilyen nagyságu molekulák alapállapotu bomlása általában egy nagyságrenddel kisebb, 0.3 - 1.3 kPa nyomásoknál szokott a nagynyomásu tartományba kerülni (pl. [30]). A triplett állapotu molekulák unimolekulás bomlásáról kevés adat áll rendelkezésre. Az irodalomban a biacetil bomlásáról közölték [31], hogy a nyomásfüggő tartomány szintén 1.3 - 13 kPa (10 - 100 torr) környékén van. Ez a tény alátámasztani látszik a nyomásfüggő tartomány kitüzött értékét.

A relaxált triplett állapotu aceton bomlásának nyomásfüggő voltát Abuin és Lissi [29] kérdőjelezte meg, azon az alapon, hogy a nagynyomásu Arrhenius-paraméterek a vártnál alacsonyabbak, érvelésük azonban nem eléggé kielégitő és a felsorolt eredmények sem meggyőzőek.

A továbbiakban az I. szkéma helyességét vizsgáljuk. A 2.3. pontban a relaxált triplett képződése kvantumhatásfoka nyomásfüggéséről közölt ujabb adatokat dolgozzuk fel, a 2.4. pontban pedig a foszforeszcencia sebességi együtthatójának meghatározását kiséreljük meg.

2.3. A vibrációsan erősen gerjesztett (forró) triplett állapot szerepe az aceton fotokémiai bomlásában

Az I. szkéma szerint az aceton bomlásának primer fotokémiai lépése a forró ill. a relaxált triplett állapot részvételével történik, a $\pi^* \leftarrow n$ elnyelési sávban a hullámhossztól a kétféle triplett állapot részvételi aránya függ. Ez az állitás erősebb, mint az irodalomban elfogadott nézet [11, 27, 32, 33], miszerint alacsony hőmérsékleten, nagy gerjesztő hullámhosszaknál a bomlásért gyakorlatilag csak a relaxált triplett állapot felelős, mig a hőmérséklet növelésével illetve a hullámhossz csökkentésével a szingulett állapot és a forró triplett állapot szerepe növekszik.

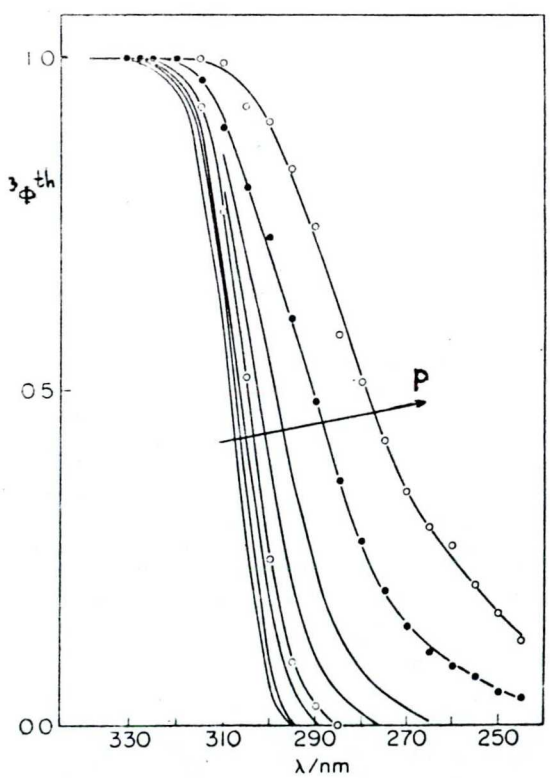
Azt az állitást, hogy a relaxált triplett állapoton kivül csak a forró triplett állapot bomlik [21], a szingulett nem, Gandini és Hackett [28] mérési eredményeinek felhasználásával bizonyitjuk. E kutatók a triplettképződés kvantumhatásfokát mérték biacetil szenzibilizációs technikával [34]. A szingulett és relaxált triplett aceton élettartamát [14,15] és e specieszek biacetilre történő energiaátvitelének se-

bességi együtthatóját [34, 35] figyelembe véve megállapitható, hogy a Gandini és Hackett által alkalmazott biacetilkoncentráció esetén a triplettképződés kvantumhatásfoka kb.1 kPa össznyomás fölött mérhető megbizhatóan, az alatt nem. Emiatt Gandini és Hackett kis nyomásokra közölt triplettképződési kvantumhatásfokai nem megbizhatók.

Ezt az észrevételt figyelembe véve végeztük el alább Gandini és Hackett adatainak ujraértékelését.

2.1. ábra:

A relaxált triplett képződési kvantumhatásfoka a hullámhossz függvényében különböző nyomásokon(Gandini, Hackett [28])



A 2.1. ábrán bemutatjuk a relaxált triplett aceton képződési kvantumhatásfokát ($^3\phi^{th}$) Gandini és Hackett munkájából [28]. Az ábrán a $^3\phi^{th}$ értékei láthatók különböző nyomásokon a gerjesztő hullámhossz függvényében. Az ábráról két ujdonság olvasható le:

a./ a $^3\phi^{th}$ igen meredeken csökken a hullámhossz növelésével rögzitett nyomáson

b./ a $^3\phi^{th}$ erősen nő a nyomással rögzitett hullámhossznál.

A nyomás hatásának vizsgálatához szükségünk volt a $^3\phi^{th}$—p függés meghatározására. Ehhez a 2.1. ábráról leolvastuk a $^3\phi^{th}$ értékeket. A nyomásfüggés számolásakor a gázkeverék effektiv nyomására volt szükségünk, amit az aceton p_{Ac}, a biacetil P_{Bi} és a CO_2 adalék P_{CO_2} nyomása ismeretében

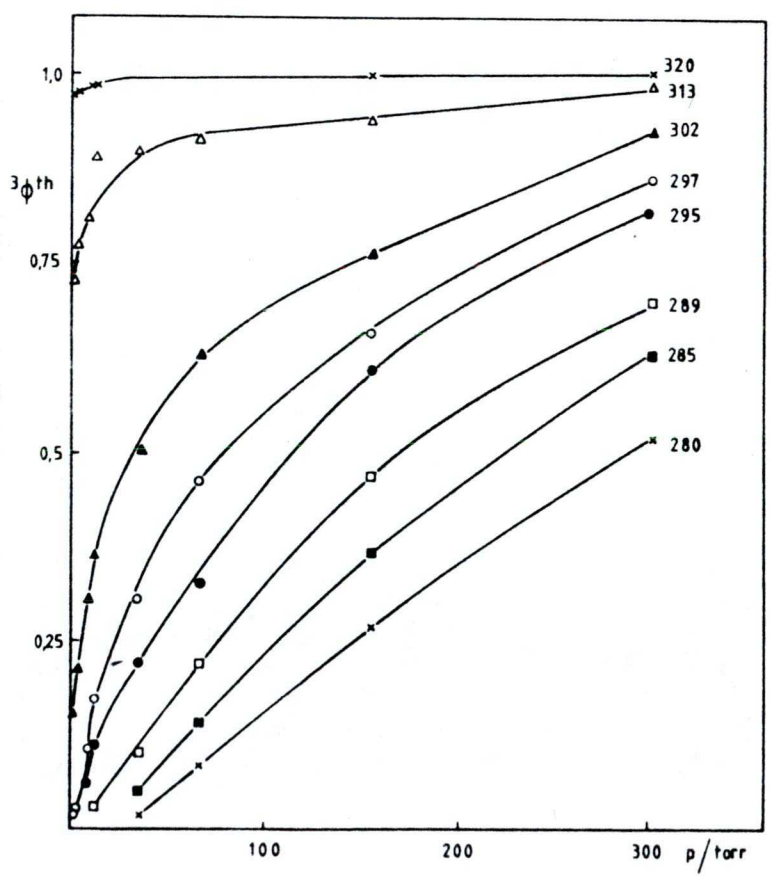
$$P_{eff} = P_{Ac} + P_{Bi} + P_{CO_2}$$

összefüggés segitségével számitottunk. A széndioxid kisebb ütközési hatékonyságának figyelembe vételére azért éppen az $\frac{1}{3}$ faktort használtuk, mert Gandini és Hackett foszforeszcencia-élettartam-mérései az igy számitott nyomással kerülnek fedésbe Kaskan és Duncan [15] nyomásfüggő foszforeszcenciaélettartam-görbéivel.

A relaxált triplett állapot képződési kvantumhatásfoka nyomásfüggését a 2.2. ábra szemlélteti különböző gerjesztő hullámhosszak esetén. Megállapitható, hogy 313 nm-es gerjesztő fény alkalmazásakor nagyobb (25 kPa feletti) nyomásokon

kapott 0.96-0.98 körüli $^3\phi^{th}$ jól egyezik Cundall és Davies [33] más módszerrel kapott 0.98-as eredményével. Cundall és Davies szerint továbbá a $^3\phi^{th}$ csökken a hőmérséklet növekedtével. Ez a tapasztalat összhangban van avval, hogy a gerjesztő hullámhossz csökkentése csökkenti a $^3\phi^{th}$ értékét. Mind a gerjesztő hullámhossz csökkentése, mind a hőmérséklet növelése ugyanis a képződő gerjesztett molekulák átlagos vibrációs energiájának növekedését okozza. (Sőt, az aceton termodinamikai tulajdonságainak [37] ismeretében megadható az az ekvivalens hőmérséklet, amely egy adott hullámhossz-növelésnek megfelel.)

2.2. ábra: A relaxált triplett állapotu aceton képződésének kvantumhatásfoka ($^3\phi^{th}$) Gandini és Hackett szerint [28] különböző gerjesztő hullámhosszakon 22 ^oC-on



Gandini és Hackett [28] valamint Cundall és Davies [33] adatainak összevetéséből megállapitható, hogy a hőmérséklet növelésével észlelt ${}^{3}\phi^{th}$ - csökkenés nagyobb, mint az effektiv hullámhossz csökkenése alapján várható.

A relaxált triplett aceton képződési kvantumhatásfoka jellegzetes nyomásfüggése sok információt rejt a fotofizikai és fotokémiai folyamatok részleteiről. Az adatokat Gandini és Hackett is feldolgozta. Az általuk használt összefüggés azonban nem helyes, mint azt a következőkben megmutatjuk.

Az I. szkémától a relaxált triplett képződése szempontjából gyakorlatilag nem eltérő szkéma alapján Gandini és Hackett a

$$ {}^{3}\phi^{th} = {}^{3}\phi^{th,O} + Z[M]\,(1 - {}^{3}\phi^{th,O})\,(\kappa_1 + Z[M]) \qquad (2.1.) $$

egyenlet segitségével kivánta megkapni a κ_1 sebességi együtthatót, mely az I.e és I.f. reakciók sebességi együtthatóinak összege. A (2.1) egyenletben ${}^{3}\phi^{th,O}$ és ${}^{3}\phi^{th}$ a relaxált triplett képződési kvantumhatásfoka O nyomáson, illetve a vizsgálat nyomásán. Gandini és Hackett a κ_1 értékét az

$$ \frac{1-{}^{3}\phi^{th,O}}{{}^{3}\phi^{th} - {}^{3}\phi^{th,O}} = \frac{\kappa_1}{Z}\,\frac{1}{[M]} + 1 \qquad (2.1.a) $$

linearizált alak segitségével nyerte. Mind a (2.1), mind a (2.1.a) összefüggés használata helytelen, ugyanis fizikai

jelentése az, hogy a relaxált triplett képződés kvantumhatásfoka egy adott nyomáson megkapható ugy, hogy a 0 nyomáson keletkező hányadhoz hozzáadjuk az ütközések következtében keletkező további hányadot. Az I. szkéma szerint viszont 0 nyomáson a relaxált triplett képződési kvantumhatásfoka 0. Ezt alátámasztják Greenblatt és mtsai [5] eredményei is. Ennek ellenére Gandini és Hackett ábráikból 0 nyomásra extrapoláltak 0-tól eltérő értékeket, amit lehetővé tett a kis nyomáson mért adatok hibás volta . Igy a [28] munkában származtatott eredmények helyessége erősen kétségessé válik.

Ezen megállapitás alapján indokoltnak tünik a 2.1. ábrán szereplő adatok ujraértékelése, amihez az I. szkémát használjuk. A szkéma alapján a relaxált triplett képződési kvantumhatásfoka

$$ {}^{3}\phi^{th} = {}^{3}\phi^{V} \frac{Z[M]}{\kappa_1 + Z[M]} \qquad (2.2) $$

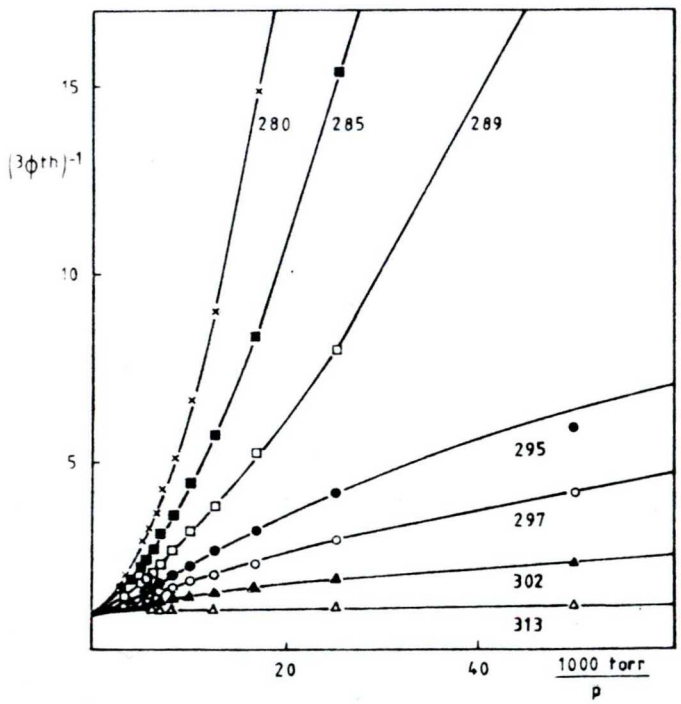
ahol ${}^{3}\phi^{V}$ a forró triplett képződési kvantumhatásfoka, Z a gázkinetikai ütközési szám és [M] a nyomás. Az összefüggés az erős ütközések feltételezésével érvényes, mely Greenblatt és mtsai [2] munkája alapján jó közelitéssel érvényesnek mondható.

A 2.2 összefüggés linearizált alakja

$$({}^3\phi^{th})^{-1} = ({}^3\phi^{V})^{-1} + \frac{\kappa_1}{Z} ({}^3\phi^{V})^{-1} [M]^{-1} \qquad (2.3)$$

szerint a nyomásfüggő ${}^3\phi^{th}$ reciproka a reciprok nyomás függvényében ábrázolva egyenest kell, hogy adjon.

2.3. ábra: A relaxált triplettképződési kvantumhatásfok nyomásfüggése ${}^3\phi^{th^{-1}} - \frac{1}{p}$ ábrázolásban (a 2.2 ábráról interpolált adatok)



A 2.2 ábráról interpolált ${}^3\phi^{th}$ értékeket $({}^3\phi^{th})^{-1} - [M]^{-1}$ ábrázolásban a 2.3. ábra mutatja .

A várt lineáris összefüggés elmarad, a ${}^3\phi^{th^{-1}} - [M]^{-1}$ görbék kb, 290 nm-es gerjesztő hullámhossznál nagyobb energiáju fény esetén konvexek, az alatt konkávak. Ez az effektus

azzal magyarázható, hogy az I. szkéma és a (2.2) összefüggés tulegyszerüsitett. Ha figyelembe vennénk, hogy a forró triplett molekulák energiájukat gyenge ütközésekben, több lépésben veszitik el, a kisérletileg kapotthoz hasonló görbealakot kapnánk. A számitás kivitelezése azonban tulzottan sok egyéb feltevést is megkövetel, és a kapható eredmény megbizhatósága kétes lenne.

Fontos következtetések vonhatók le a relaxált triplett képződése kvantumhatásfokának nagy nyomásokon mutatott viselkedéséből. Ezt a viselkedést a $^3\phi^{th}{}^{-1}$ — $[M]^{-1}$ ábrázolás különösen kiemelten mutatja.

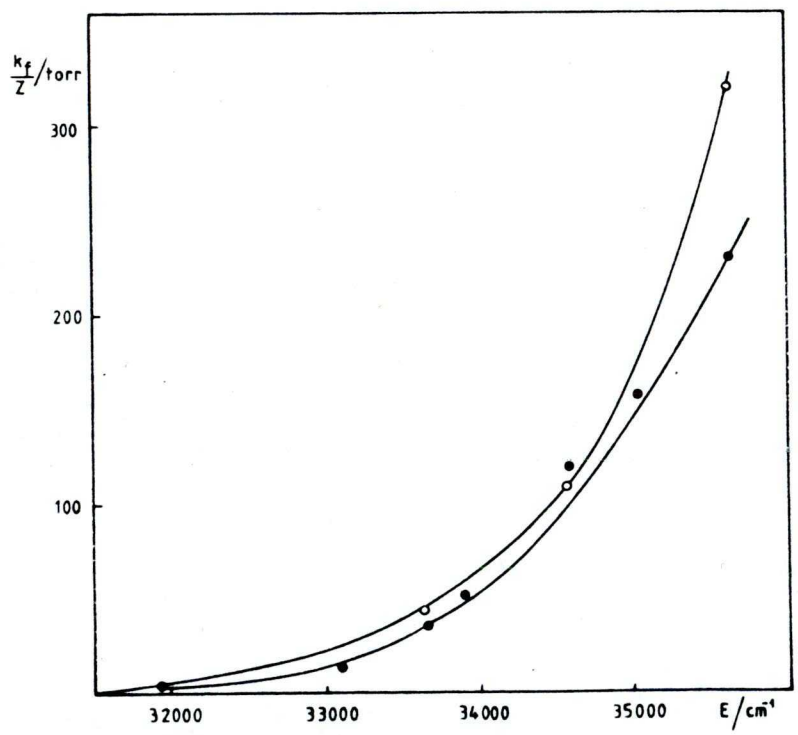
A 2.3. ábrán látható, hogy a görbék <u>minden hullámhosszon</u> gyakorlatilag a $^3\phi^{th} = 1$ pontból indulnak ki. Ettől jelentős eltérés aligha várható még nagyobb nyomások alkalmazása esetén sem. A 2.2 összefüggés szerint - és belátható, hogy kifinomultabb szkémák esetén is - a $(^3\phi^{th})^{-1}$ - $[M]^{-1}$ábrázolás határértéke $[M]^{-1} \rightarrow 0$ esetén a $^3\phi^V$ értéke, azaz a forró triplett képződés kvantumhatásfoka. A 2.3. ábra görbéi szerint tehát $^3\phi^V \approx 1$ minden hullámhosszon, ami azt jelenti, hogy az irodalomban elfogadott feltevés, miszerint a hullámhossz csökkentésével az aceton fotokémiájában a szingulett és a forró triplett jelentősége nő[11,32], finomitható. A kisérleti tények alapján azt állitjuk, hogy az aceton 280-313 nm hullámhossztartományba eső fénnyel történő gerjesztésekor a keletkező szingulett

állapotból nem történik bomlás, hanem forró triplett képződik belőle gyakorlatilag 100%-os hatékonysággal. A fotokémiai bomlásban tehát a relaxált tripletten kivül (melynek szerepe jól ismert) a forró triplett vesz részt.

A forró triplett elsőrendü bomlásának sebességi együtthatójáról szintén a 2.3. ábra nagynyomásu tartománya szolgáltat információt. A (2.2) összefüggésben κ_1- gyel jelölt bruttó sebességi együttható ugyanis a $(^3\phi^{th})^{-1}$ - $[M]^{-1}$ egyenes meredeksége volna. Meglehetősen bonyolult megfontolásokkal — melyeket itt nem részletezünk — belátható, hogy ha a $(^3\phi^{th})^{-1}$ - $[M]^{-1}$ ábra nem egyenes, akkor a kis $[M^{-1}]$-eknél érvényes meredekség szolgáltat a κ_1-gyel gyakorlatilag megegyező sebességi együtthatót. A κ_1 definiciója szerint a forró triplett nem relaxálásra vezető reakciói (I. e-f) sebességi együtthatóinek összege. Mivel a forró triplett foszforeszcenciája elhanyagolható, κ_1 gyakorlatilag a forró triplett aceton fragmentációjának k_f sebességi együtthatójával egyezik. A 2.3. ábrán látható görbék kezdeti meredekségeit a gerjesztő hullámhossz függvényében a 2.4. ábrán mutatjuk be. Összehasonlitásul felvettük az O'Neal és Larson [21] által fotokémiai adatokból származtatott k_f értékeket is. Az egyezés meglehetősen jó, pedig az egyik adatsor a relaxált triplett képződése kvantumhatásfokából, a másik pedig egészen más jellegü adatokból, bomlási kvantumhatásfokból származik.

A biztató egyezés ellenére részletesebb elemzés nem lehetséges az adatok hiányos volta miatt.

2.4. ábra: A forró triplett aceton elsőrendü fogyási sebességi együtthatójának energiafüggése saját számitásaink (●) valamint a [21] munka (o)szerint

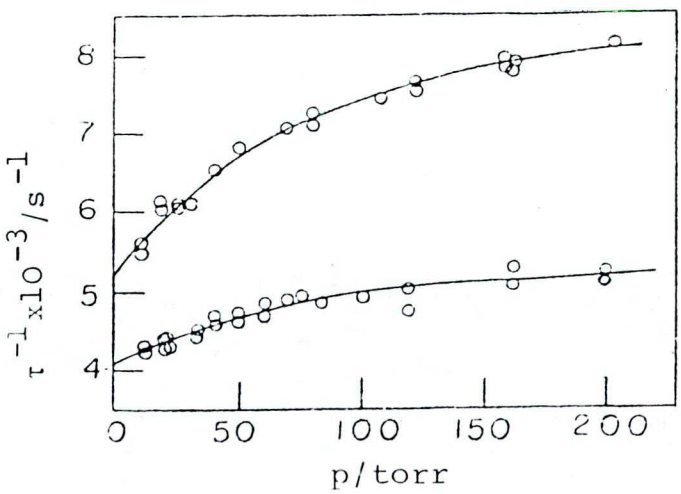


2.4. A foszforeszcencia nyomásfüggésének vizsgálata

Az acetongőz foszforeszcenciájának élettartama is, kvantumhatásfoka is jellegzetes nvomásfüggést mutat. A két tulajdonság nyomástól való függése segitségével információ nyerhető a foszforeszcencia sebességi együtthatójáról és ez egyben alkalmat nyujt a modellünk konzisztenciájának vizsgálatára.

Az acetongőz foszforeszcencia-élettartama nyomásfüggését Kaskan és Duncan mérte ki [15] . Saját, később bemutatandó vizsgálataink (ld. a 4.1.)pontot ezzel összhangban levő eredményeket szolgáltattak. A 2.5. ábrán Kaskan és Duncan reciprok élettartam - nyomás görbéit mutatjuk be.

2.5. ábra: Az acetongőz foszforeszcencia-élettartama a nyomás függvényében a./ 25°C-on, b./ 50°C-on [15]



A görbék az unimolekulás reakciók pszeudoelsőrendü sebességi együtthatójának nyomásfüggéséhez hasonló lefutásuak. A jelenség az I. szkéma segitségével jól értelmezhető: a relaxált triplett reciprok élettartama, azaz (pszeudo)elsőrendü sebességi együtthatóinak összege a

$$\tau^{-1} = k_h + k_j + k_d^{uni} \qquad (2.4)$$

összefüggéssel adható meg, ahol k_h a foszforeszcencia, k_j a multiplicitásváltozással járó átmenet (ISC)sebességi együtthatója, k_d^{uni} pedig a fragmentációt és energiatranszfert együttesen leiró pszeudoelsőrendü sebességi együttható.Bár k_d^{uni} meghatározására az RRKM elmélet [38]preciz összefüggést szolgáltat, a rendelkezésre álló adatok hiányos volta miatt az egyszerü Lindemann-szkéma [38] alapján a

$$k_d^{uni} = \frac{k_\alpha \, k_\delta [M]}{k_\delta + Z \, [M]} \qquad (2.5)$$

összefüggéssel közelitjük a k_d^{uni} nyomásfüggését. Itt k_α az aktiválás sebességi együtthatója, k_δ pedig az energiától függetlennek tekintett bomlási sebességi együttható. (2.5) segitségével a reciprok élettartam nyomásfüggése a

$$\tau^{-1} = k_h + k_j + \frac{k_\alpha \, k_\delta [M]}{k_\delta + Z[M]} \qquad (2.6)$$

egyenlettel irható le. Ez az egyenlet jól egyezik Kaskan és Duncan [15]

$$\tau^{-1} = \frac{a_1 + a_2 [Ac]}{1 + a_3 [Ac]} \qquad (2.7)$$

alaku empirikus összefüggésével. A (2.6) és (2.7) összehasonlításából az unimolekulás folyamat sebességi együtthatói

$$k_\alpha = a_2 - a_1 a_3$$

és

$$k_\delta = \frac{Z}{a_3} .$$

Kaskan és Duncan 25 és 50°C-on határozta meg a_1, a_2 és a_3 értékét. A két hőmérsékleten mért adatokból O'Neal és Larson számolt Arrhenius paramétereket, mely szerint a relaxált triplett aceton bomlásának aktiválási energiája kb. 42kJ mol^{-1} mely a két pontra történő egyenesillesztés miatt jókora hibát rejthet. A helyzet javitására tett kisérleteinkről a 4.1. pontban számolunk be.

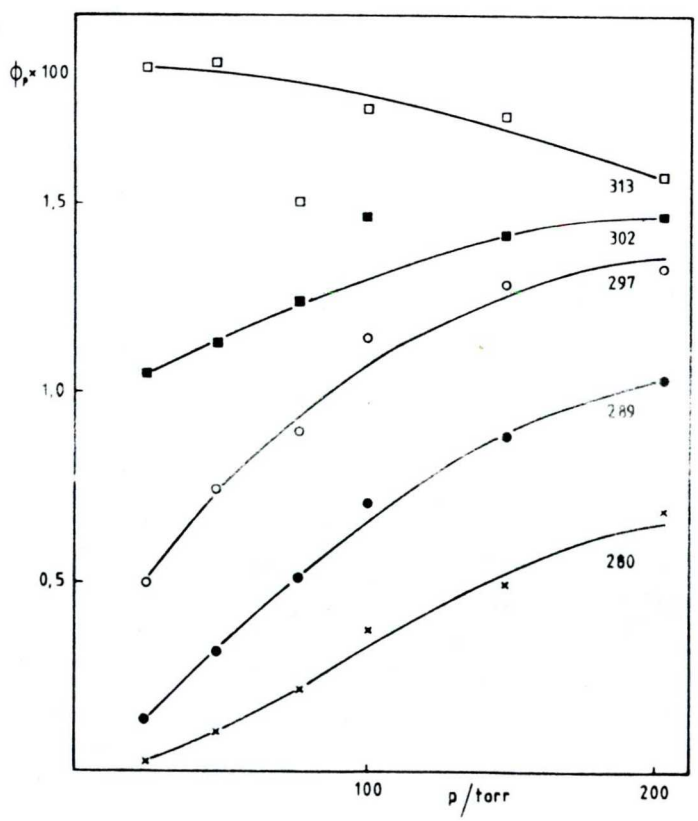
A triplett élettartam nyomásfüggése mellett a foszforeszcencia kvantumhatásfoka is értékes információkat hordoz. A foszforeszcencia kvantumhatásfokát (ϕ_p)a nyomás függvényében Heicklen [24] mérte ki különböző hullámhosszuságu gerjesztő fény alkalmazásával. Eredményeit ϕ_p - p ábrázolásban mutatjuk be (2.6. ábra). Nagyobb gerjesztési energiáknál

(λ<300 nm) a foszforeszcencia kvantumhatásfoka monoton nő a nyomással, mig kisebb gerjesztési energiáknál (λ= 313 nm) a nyomásnövelés csökkenti a foszforeszcencia kvantumhatásfokát. A jelenség két ellentétes irányu hatás eredőjeként adódik. A foszforeszcencia kvantumhatásfokát leiró

$$\phi_p = {}^3\phi^{th} k_h \tau \qquad (2.8)$$

összefüggésben u.i. ${}^3\phi^{th}$ növekszik (2.1.)ábra , mig a τ triplett élettartam csökken (2.5 ábra) a nyomás növekedésével.

2.6. ábra: A foszforeszcencia kvantumhatásfoka a nyomás függvényében különböző gerjesztő hullámhosszakon Heicklen [24] szerint



Kisebb hullámhosszaknál az első, nagyobbaknál a második hatás dominál.

A foszforeszcencia k_h sebességi együtthatóját a (2.8) egyenlet linearizált alakja,

$$\phi_p \, ({}^3\phi^{th})^{-1} = k_h \tau \qquad (2.9)$$

segitségével határozhatjuk meg. A ϕ_p foszforeszcencia-kvantumhatásfokokat Heicklen [24] görbéinek grafikus simitásával nyertük, a relaxált triplett képződési kvantumhatásfokát (${}^3\phi^{th}$) Gandini és Hackett adataiból interpoláltuk, a τ értékeket Kaskan és Duncan [15] empiri - kus egyenletével számitottuk. A $\phi_p \, ({}^3\phi^{th})^{-1}$ —— τ ábrázolások várt lineáris összefüggése nem teljesül, amint azt a 2.7. ábra illusztrálja (egyéb hullámhosszakon a görbék hasonló jellegüek.) Az egyes $\phi_p({}^3\phi^{th})^{-1}$ -τ pontpárokból számitható k_h érték elég kis zónába (50-120 s^{-1}) esik.

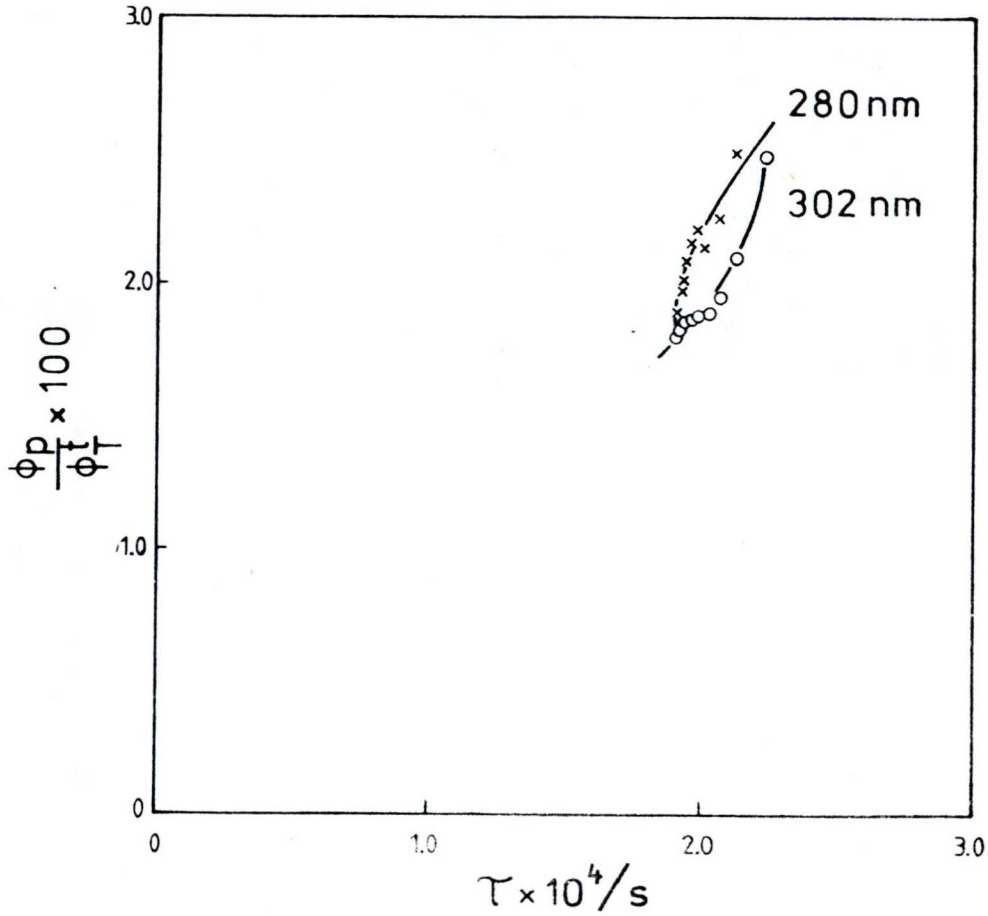
A görbülést "maszkirozni " lehet ugy, ahogy O'Neal és Larson [21] járt el: a (2.8) összefüggést felbontva a

$$\phi_p^{-1} \; {}^3\phi^{th} = \frac{k_h + k_j}{k_h} + \frac{\tau^{-1} - (k_h + k_j)}{k_h} = \frac{\tau_z^{-1}}{k_h} + \frac{\tau^{-1} - \tau_z^{-1}}{k_h} \qquad (2.10)$$

egyenlet vezethető le, melyben $\tau_z^{-1} = k_h + k_j$ a 0 nyomásra extrapolált élettartam, ami a Kaskan-Duncan összefüggésből számit-

ható.

2.7.ábra: A $\phi_p({}^3\phi^{th})^{-1}$ -τ ábrázolás 280 és 302 nm-en



A (2.10) szerinti ábrázolásban ugyanazon adatsor egészen más képet mutat, mint a (2.9) szerintiben, a pontok sokkal inkább egyenesre fekszenek . Az ellentmondás azonban nem oldódik fel, ui. a tengelymetszetből és a meredekségből számitható k_h érték jelentősen eltér (50-150 s^{-1}). Erről az ellentmondásról O'Neal és Larson nem tesz említést.

További sulyos ellentmondás fedezhető fel a forró és a relaxált triplett állapot bomlására adódó sebességi együtthatók összehasonlitásával. A 2.3. pontban kiszámitottuk

a forró triplett bomlási sebességi együtthatóját (k_f) Gandini és Hackett nyomásfüggő triplettképződési kvantumhatásfok adataiból, és O'Neal és Larson más uton származtatott bomlási sebességi együtthatójához közeli értéket kaptunk. 313 nm-es gerjesztésnél $k_f = 2.16 \times 10^{-4} Z$ moldm^{-3}. Ugyanakkor a Kaskan-Duncan-féle empirikus egyenletből 313 nm-es gerjesztésnél a relaxált triplett bomlási sebességi együtthatójára $k_\delta = 3 \times 10^{-3}$ Z moldm^{-3} adódik. Ezen adatok szerint tehát a relaxált triplett kb. 10-szer gyorsabban bomlik, mint a forró, ami még azzal sem magyarázható, hogy a $^3k_d^h$ és ^3k_d értékek valójában átlagos mennyiségek.

Az imént feltárt ellentmondások arra utalnak, hogy az O'Neal-Larson féle szkéma nem teljesen konzisztens, és további mérések szükségesek a mélyebb részletek felderitéséhez. Legtöbbet a foszforencia-élettartam vizsgálatai igérnek: a foszforencia-élettartam nyomásfüggése különböző hőmérsékleten ill. különböző gerjesztő hullámhosszaknál. Ezen vizsgálatok közül az előzőeket, a foszforencia-élettartam hőmérséklet-függése felderitését kezdtük meg. Eredményeinkből a 4.1. pontban számolunk be.

2.5. Szekunder reakciók

A primer folyamatok tárgyalása után áttérünk a szekunder kémiai folyamatok vázlatos áttekintésére.

Régóta ismeretes [39], hogy az aceton fotokémiai bomlásának fő termékei a CO, CH_4 és C_2H_6. Emellett a körülmé -

nyektől függő mennyiségben keletkezik $CH_3COCOCH_3$, $CH_3COCH_2CH_3$, CH_2CO, CH_3CHO és CH_3COCH_2 CH_2COCH_3 is.

A 313 nm közelében érvényes bomlási szkéma legtömörebb változatát Noyes és Dorfman [27] szolgáltatta. A legfontosabb reakciókat a II. szkéma tartalmazza.

II.szkéma

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3 + CH_3CO$$

$$CH_3CO \longrightarrow CH_3 + CO$$

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

$$CH_3 + CH_3CO \rightarrow CH_3COCH_3$$

$$CH_3CO + CH_3CO \rightarrow CH_3COCOCH_3$$

$$CH_3 + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2COCH_3$$

A primer bomlási lépésben metil- és acetilgyökök keletkeznek. Az acetilgyökök további unimolekulás bomlásra képesek. A rendszerben igen jelentős a metil-metil kombináció, kevésbé gyors a metil- és acetilgyökök "keresztkombinációja" és az acetilgyökök kombinációja. A fotoliziskor képződő metán a metilgyök acetonról történő hidrogénabsztrakciójából származik. Az ekkor keletkező acetilgyökökből képződhet a kis mennyiségben előálló metil-etilketon és biacetonil.

Az acetonfotolizis irodalmának majdnem teljes áttekintése alapján Nicholson [41] nemrég egy ujabb, részletes mechanizmust javasolt. A mechanizmus segitségével vizsgálta a különböző laboratóriumokból származó eredmények konzisztenciáját ill. a stacionaritás feltételeit a fotoliziskor. Nicholson az általa összeállitott reakciószkéma alapján felállitott differenciálegyenlet-rendszer numerikus

integrálása utján számitotta a CH_4, C_2H_6 és CO termékek képződési kvantumhatásfokát különböző körülmények között. Eredményei szerint a különböző laboratóriumokból származó mérési adatok nehezen egyeztethetők össze egyazon szkémával. A számitások sok esetben jól reprodukálták a kisérleti adatsorokat.

Az aceton fotolizisérő́l összegyült információk sok szempontból tisztázzák az egyes elemi reakciók jelentőségét, több esetben előfordul azonban, hogy még mindig vitatott egyes lépések szerepe. Ez utóbbi problémák elsősorban az acetilgyök reakciói köré csoportosulnak.

A továbbiakban röviden áttekintjük a metán és az etán képződésével kapcsolatos ismereteket.

Az aceton bomlásából metilgyök elvileg maximálisan 2.0 kvantumhatásfokkal képződhet a

$$(CH_3)_2CO = 2CH_3 + CO \qquad (2.11)$$

sztöchiometriai egyenlet szerint. A II. szkéma alapján is látható, hogy ennél kisebb értékek is előfordulhatnak, mivel a bomlás általában több lépésen keresztül történik. Egyes szerzők [27, 28] szerint a (2.11) egyenlet szerinti direkt bomlás is jelentős lehet, azonban a bizonyitékok nem meggyőzőek. A metilgyökképződés kvantumhatásfokát elsősorban a primer bomlási lépésben,

$$(CH_3)_2CO \rightarrow CH_3 + CH_3CO, \qquad (2.12)$$

keletkező acetilgyökök elbomlásának relativ sebessége határoz-

za meg. A

$$CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO \qquad (2.13)$$

bomlás sebességének az acetilgyök egyéb reakciói sebességéhez való viszonya határozza ugyanis meg az acetilgyökök metilre bomló hányadát. Meglehetősen jól felderitették már a (2.13) bomlás kinetikáját [40, 42]. Eszerint az acetilgyök unimolekulás bomlási reakciója nyomásfüggő tartománya a 130 Pa - 130 kPa (1-1000 torr) nyomások közé esik, a nagynyomásu elsőrendü sebességi együttható ($k_\infty = 2.5 \times 10^3 \exp(-72 kJmol^{-1}/RT) s^{-1}$) fele kb. 60 kPa-nál mérhető. A reakció sebessége erősen függ a hőmérséklettől: szobahőmérsékleten a bomlás alig megy végbe, mig 120°C fölött a bomlás válik az acetilgyökök tulnyomó részét elfogyasztó csatornává. Ez a hőmérsékletfüggés megnyilvánul abban, hogy a metilgyökképződés kvantumhatásfoka alacsony hőmérsékleten megegyezik az aceton bomlása kvantumhatásfokával, mig a magas hőmérsékletü határértéknél annak kétszerese.

Magának az acetonnak a fotokémiai hasadása látszólag jól ismert folyamat. Kiváló kézikönyvek (pl. [3]) javasolják az aceton fotolizisének alkalmazását kémiai aktinometriás célokra: 135 °C fölött, 13 kPa körüli nyomáson a bomlás kvantumhatásfoka 1. Meglepő azonban, hogy szinte minden munka, mely ezt az állitást elfogadja, közös forrásra, Herr és Noyes egy korai munkájára [43] hivatkozik. Ugy tünik azonban, hogy ez a munka egy kicsit tulzott hitelt élvez. Mint Nicholson [41] is hangsulyozza, a szerzők eredetileg nagy szórásunak minősitették eredményeiket, mely azonban az irodalomban való

terjedés során lekopott. Emellett megállapitható a mérési eredmények részletes vizsgálatával, hogy azok - elsősorban magasabb hőmérsékleten - módszeres hibát is tartalmaznak. A jelenlegi ismeretek fényében ugyanis jelentős mennyiségben keletkezik metán ilyen körülmények között, melynek menynyisége az akkori mérési technikával nem volt meghatározható. Megvizsgáltuk annak a lehetőségét, hogy a metil + metil és a metil + aceton reakciók sebességi együtthatói ismeretében a közölt etánképződési kvantumhatásfokok segitségével számitjuk a metánképződés kvantumhatásfokát, ekkor azonban az elvi maximális 1 fölötti acetonbomlási kvantumhatásfokok adódtak. Célszerünek tünik tehát a [43] munka adatainak fokozott óvatossággal történő kezelése.

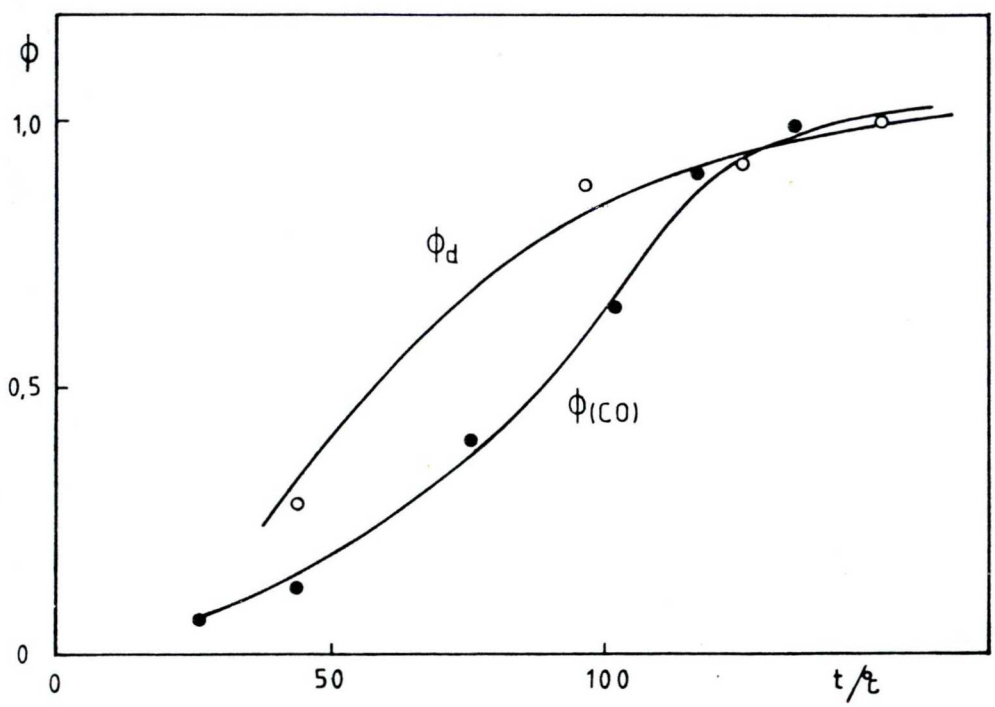
Az aceton bomlási kvantumhatásfoka hőmérsékletfüggéséről legmegbizhatóbbnak Larson és O'Neal [9] mérései látszanak. Ezek a szerzők mérték a reakcióban keletkező metán, etán, szénmonoxid és metil-etilketon képződési kvantumhatásfokát, melyekből az aceton bomlási kvantumhatásfokát a

$$\phi_d = \phi(CH_4) + 2\phi(C_2H_6) + \phi\ (MEK) - \phi(CO)$$

összefüggéssel nyerték. A mérési eredményeik alapján számitott ϕ_d - hőmérséklet görbét a 2.8. ábrán mutatjuk be. Összehasonlitásul felvettük a Cundall és Davies [33] által közölt szénmonoxid-képződési kvantumhatásfokokat is. Látható, hogy a várakozásnak megfelelően a szénmonoxid-képződés kvantumhatásfoka alacsony hőmérsékleten jóval alacsonyabb a bomlásénál

de 120 °C tájékán a két görbe egybeesik, ami azt mutatja, hogy ezen a hőmérsékleten az acetilgyökök teljes mértékben elbomlanak.

2.8. ábra: Az aceton bomlási kvantumhatásfoka (ϕ_d) Larson és O'Neal [21], valamint a szénmonoxidképződés kvantumhatásfoka Cundall és Davies [33] szerint



Vizsgálataink szempontjából fontos a metilgyökök acetonról történő H-atom absztrakciója. A reakció sebességi együtthatóját igen sokan megmérték. (ld. pl.[44]). Az aktiválási energia-adatok elég jó egyezéssel 40 kJ mol^{-1} körül vannak, a preexponenciális tényezők a metilgyök H-atomtranszfer reakcióira jellemző $10^{8.0\pm0.5}$ $mol^{-1}dm^3$ s^{-1} tartományba esnek. Méréseink kiértékeléséhez Endrényi és Le Roy [45]

adatát, a

$$k = 10^{8.4 \pm 0.04} \exp\left(-\frac{39.33 \pm 0.9}{RT} \text{ kJmol}^{-1}\right) \text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$$

értéket használtuk, a metilgyökök rekombinációjának

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

sebességi együtthatójára pedig Shepp [46] $2.9 \times 10^{10} \text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$-es értékét fogadtuk el.

Összefoglalásként megállapitható, hogy az aceton fotolizise elemi reakcióinak relativ fontossága, valamint a termékképződés kvantumhatásfoka egyelőre nem ismeretes kellő pontossággal. Ugy látszik, hogy a különböző laboratóriumokból származó adatok nincsenek összhangban. A megoldást valószinüleg egy komplex, összehangolt vizsgálatsorozat jelentené.

3. KISÉRLETI ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK

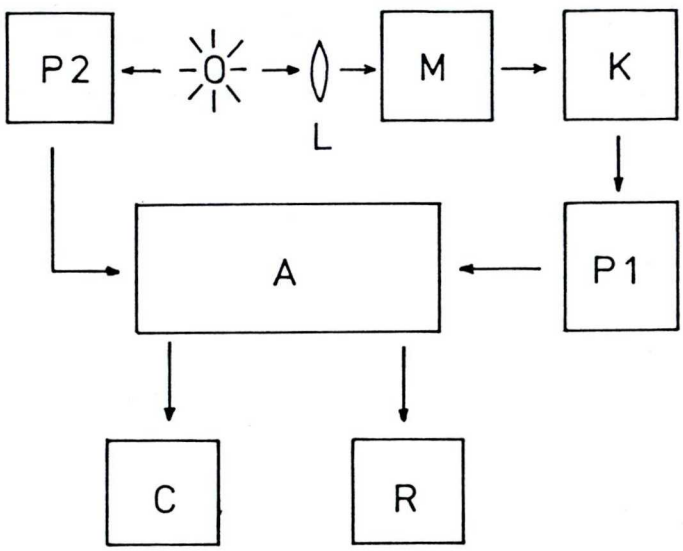
A kisérleti munka során két alapvető méréstipust használtunk: lumineszcencia élettartam-méréseket végeztünk és stacionárius fotoliziseket hajtottunk végre gázfázisban.

A két eljárásban közös a minták előkészitése, amit hagyományos, higany - és zsirmentes gázkinetikai vákuumkészülékben végeztünk. A gázalaku reakcióelegyek összemérése nyomásmérés utján történt, kis mennyiségü adalékokat expanziós technikával mértünk be. A mintákat vizsgálat előtt gondosan levegőmentesitettük 3-5 befagyasztás-leszivás-felengedés ciklusban.

A lumineszcenciaélettartam-méréseket 5x5x5 cm-es, kifagyasztóujjal ellátott kvarcküvettában végeztük, a 3.1. ábrán vázolt berendezésben. A készülék müködésének elve a következő: a hélium-nitrogén (1:4) töltésü impulzuslámpa fénye lencsén (L) és monokromátoron (M) át jut a küvettaházba (K). A besugárzásra merőleges irányból a foszforeszcencia intenzitását fotoelektronsokszorozó (P_1) észleli, és a jel egy sokcsatornás analizátorba (A, ICA - 70 tip.) kerül. Az analizátor multiszkéler üzemmódban müködik, ugy, hogy benne a lámpavillanással egyidejüleg a P_2 fotoelektronsokszorozó jelének hatására egy óra indul, és a készülék a foszforeszcencia-intenzitás időfüggését rögziti. A lámpa fényintenzitása igen kicsi, és egy villanásból csak kedvezőtlen jel/zaj

viszonyu görbe adódik, ezért a jól értékelhető intenzitás-idő görbéket sok mérés átlagolásával lehet megkapni.

3.1. ábra: A foszforeszcencia-élettartam mérése



Az igy összegyült adatokat számitógéppel (C) dolgoztuk fel, és grafikusan is rögzitettük (R). A mérésekben az impulzus-lámpát 100 Hz-es frekvenciával müködtettük és kb. 100 000 villanásból gyüjtöttük össze a jól értékelhető görbéket. A besugárzásra 316 nm-es fényt használtunk.

A stacionárius fotolizisek kivitelezése 5 cm hosszu, 4 cm átmérőjü hengeres kvarcküvettában történt. A küvettát töltés után termosztáló folyadékkal fütött köpenybe helyeztük, amely a hagyományos felépitésü besugárzóvonal fényutjában volt. Nem szobahőmérsékletü méréskor a mintát 30'-ig temperálódni hagytuk besugárzás előtt. A besugárzást 200 W-os OSRAM nagynyomásu higanylámpa párhuzamositott fényének 313 nm-es komponensével végeztük, az egyéb komponenseket szürőkombinációval szürtük ki. A Hg-lámpa intenzitásának stabilitását a tápegység negativ visszacsatolásával biztositottuk.

A besugárzó fény intenzitását kémiai aktinometriával kalibrált fotocellával mértük.

A besugárzott minták metán - és etántartalmát gázkromatográfiásan határoztuk meg, propán ill. perfluor-ciklobután belső standard alkalmazásával. Az elválasztásra Al_2O_3 töltetü, 2 m hosszu oszlopot használtunk 60^oC-on. A retenciós idők: metán: 3.2', etán: 5.4', propán: 14', perfluor-ciklobután 28', 20 ml/perces vivőgázsebesség mellett.

A hőmérséklet változtatásával tapasztalataink szerint számottevő mértékben változik az aceton fényelnyelése. A jelenség okáról már említést tettünk a 2. pontban, az ε - t összefüggést nagy pontossággal leirja az

$$\varepsilon/mol^{-1}dm^3cm^{-1} = 1.83 + 7.9 \times 10^{-3}\ t/^oC$$

egyenlet.

4. A FOSZFORESZCENCIA-ÉLETTARTAM- MÉRÉSEK EREDMÉNYEI ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Foszforeszcencia-élettartam-méréseink célja volt

a./ az aceton primer fotofizikai és fotokémiai folyamatainak vizsgálata;

b./ a H_2S, C_2H_5SH és $(C_2H_5)_2$ NOH adalékok és az aceton triplett állapota közti kölcsönhatás felderitése.

a./ Az aceton primer fotofizikai és fotokémiai folyamatainak vizsgálata során megkiséreltük a triplett élettartam nyomásfüggésének meghatározását különböző hőmérsékleteken, ami a relaxált triplett elsőrendü reakciói sebességéről adott felvilágositást.

b./ Az adalékok és a triplett aceton kölcsönhatása során az aceton triplett gerjesztettsége megszünik, kioltódik. A továbbiakban ezt a folyamatot:

$$^3A + QH \rightarrow \begin{cases} A + QH^* & (a) \\ (CH_3)_2COH + Q & (b) \end{cases} \qquad (4.1)$$

kioltásnak fogjuk nevezni, függetlenül attól, hogy a QH adalék fotofizikai (4.1.a) vagy fotokémiai (4.1.b) uton hat. A kioltási reakció sebességi együtthatójának meghatározása ugy lehetséges, hogy megmérjük az aceton triplett élettartamát különböző adalékkoncentrációk mellett. A τ-[QH] értékpárok kiértékelése a

$$\tau^{-1} = \tau_o^{-1} + k_Q[QH] \qquad (4.2)$$

Stern-Volmer tipusu összefüggés segitségével lehetséges. (τ_o az adalék nélkül mérhető triplett élettartam). A kioltási reakció (I.1)k_Q sebességi együtthatóját lineáris sulyozott legkisebb négyzetes egyenesillesztéssel számitottuk.

Vizsgálataink során meghatároztuk a kioltási reakció sebességi együtthatóját a H_2S, C_2H_5SH és $(C_2H_5)_2NOH$ adalékok esetén, valamint összegyüjtöttük a kioltás mechanizmusára vonatkozó információkat.

4.1. Az aceton primer fotofizikai és fotokémiai folyamatainak vizsgálata foszforeszcenciaélettartam-mérések segitségével

A 2.4. pontban részletesen vizsgáltuk az acetongőz foszforeszcencia-élettartamát befolyásoló tényezőket, a relaxált triplett állapotot fogyasztó reakciókat. A (2.6) összefüggés szerint a reciprok élettartamot a

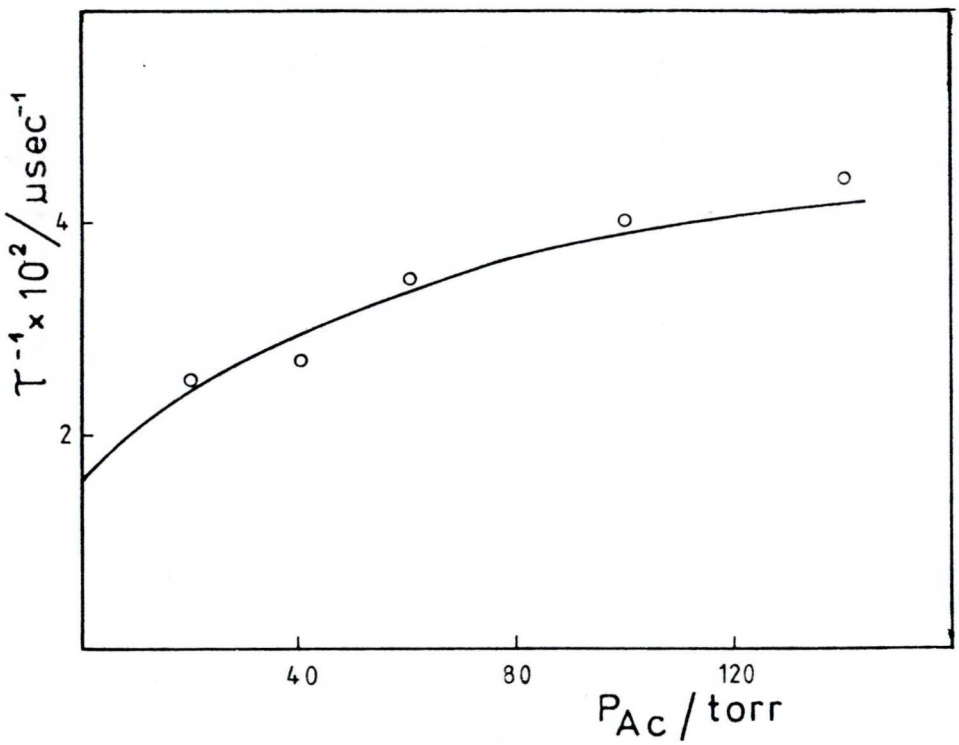
$$\tau^{-1} = k_h + k_j + \frac{k_\alpha k_\delta [M]}{k_\delta + Z[M]} \qquad (2.6)$$

egyenlet irja le (a jelölések értelmét a 2.4. pontban adtuk meg.) Az egyenlet szerint a nyomás növelésével lassuló ütemben növekvő reciprok élettartam várható.

A $\tau^{-1}(p)$ görbét 25 és 85°C-on mértük ki. A 25°C-on kapott görbe gyakorlatilag megegyezik Kaskan és Duncan [15] régebbi méréseinek eredményével. 85°C-on a 4.1. ábrán látható görbét kaptuk. Az adatokat a (2.7)empirikus egyenlet szerint

értékeltük ki. Az egyenlet paramétereinek értékét és a belőlük származtatható sebességi együtthatókat a 4.1. táblázatban foglaltuk össze.

4.1. ábra: Az acetongőz reciprok triplett élettartama 85°C-on (1 torr = 133 Pa)



A k_o sebességi együttható a relaxált triplett állapotu aceton unimolekulás bomlási segességi együtthatójának kisnyomásu, k_∞ pedig a nagynyomásu határértéke. A táblázat tartalmazza a 3 - 3 pontra illesztett egyenesekből származtatott Arrhenius paramétereket is.

4.1. táblázat. A (2.7) egyenlet paraméterei és a relaxált triplett állapotu aceton kisnyomásu bomlási (k_o), nagynyomásu bomlási (k_∞) és egyéb (k_h+k_j) sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggése

$t/^oC$	25*	50*	85	lg A $/s^{-1}$ $/M^{-1}s^{-1}$	$E_A/kJmol^{-1}$
$10^3/T/$	3.36	3.10	2.79		
$a_1 x10^{-3}/s^{-1}$	4.1	5.25	16.0		
$a_2 x10^{-6}/M^{-1}s^{-1}$	1.86	2.22	16.70		
a_3/M^{-1}	3.35	2.22	313		
$\ln(k_h+k_j)/s^{-1}$	8.32	8.57	9.68	7.1 ± 1.0	20.2 ± 3.6
$\ln(k_o/M^{-1}s^{-1})$	13.08	13.78	16.10	13.4 ± 1.8	44.6 ± 6.6
$\ln(k_\infty/s^{-1})$	7.28	8.46	10.53	11.5 ± 0.8	46.7 ± 2.9

* Kaskan és Duncan [15] szerint

Kémiai szempontból a legjelentősebb adat a k_∞ nagynyomásu unimolekulás bomlási sebességi együttható, melynek hőmérséklet-függését a

$$k_\infty = 10^{11.5\pm0.8} \exp\left(-\frac{46.7\pm2.9}{RT} kJmol^{-1}\right) s^{-1}$$

összefüggés irja le. Erre a sebességi együtthatóra O'Neal és Larson [21] két adatpárt is közölt:

$$k'_\infty = 10^{9.81} \exp\left(-\frac{37.9}{RT} kJmol^{-1}\right) s^{-1}$$

és

$$k''_{\infty} = 10^{10.46} \exp(-\frac{42.4}{RT} \text{ kJmol}^{-1})\text{s}^{-1}$$

A kettő közül az irodalomban az utóbbit szokták mérvadónak tekinteni [32, 57]. Az általunk kapott Arrhenius-paraméterek mindegyike megegyezik O'Neal és Larson második értékével a kisérleti hibahatárokon belül.

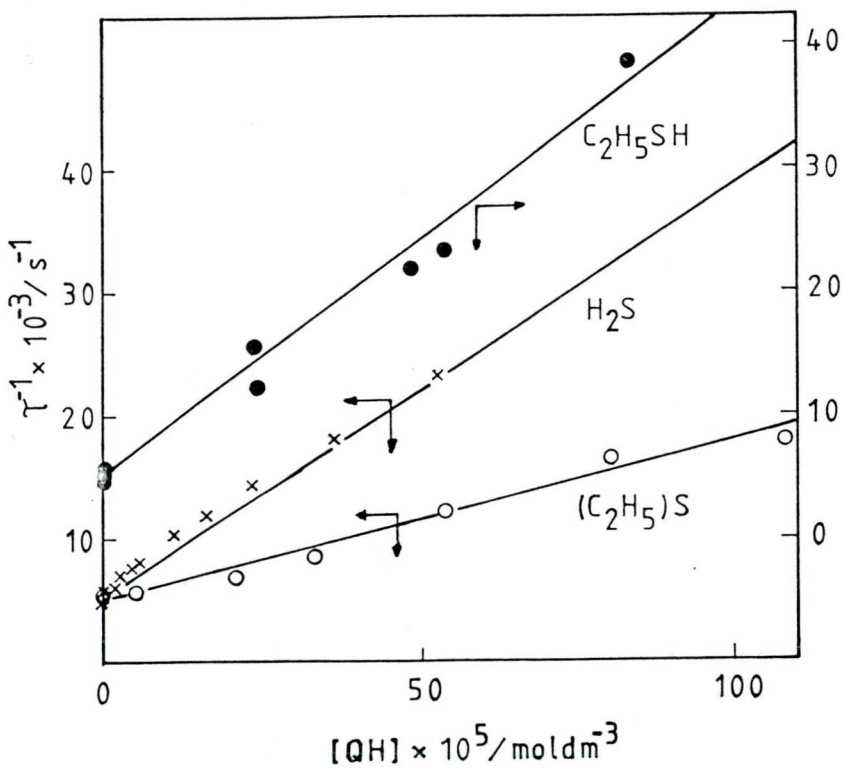
A relaxált triplett aceton foszforeszcenciájának és multiplicitásváltással járó sugárzásmentes átmenetének együttes látszólagos aktiválási energiája 20.2 ± 3.6 kJmol^{-1}, a várt-nál nagyobb. Az ilyen tipusu fotofizikai folyamatok ugyanis általában aktiválási energia nélkül folynak. Az acetongőz esetén szó lehet az abszorpciós spektrum hőmérsékletfüggését is okozó átmenetekről is a nagy aktiválási energia magyarázatául, de nem kizárható kisérleti hiba sem.

Az a tény, hogy az acetongőzben a bomlási folyamat aktiválási energiája sokkal nagyobb az egyéb fogyási folyamatok (foszforeszcencia és ISC) aktiválási energiájánál (47 ± 3 kJmol^{-1} ill. 20 ± 4 kJ mol^{-1}) arra utal, hogy a bomlási folyamat jelentősége a relaxált triplettet fogyasztó reakciók közt növekszik a hőmérséklet növelésével. Ennek következtében nagyobb hőmérsékleten a foszforeszcencia kvantumhatásfoka csökken. Kisérleteinkben ezzel megegyező kvalitativ tapasztalatokat nyertünk.

4.2. A foszforeszcencia kioltásának vizsgálata kéntartalmu adalékokkal

A kéntartalmu adalékok közül a tiolok és a szulfidok az irodalmi adatok szerint [48,49, 50] várhatóan közepesen hatékony triplett-kioltók.

4.2. ábra: Az acetongőz reciprok triplett élettartama H_2S, C_2H_5SH és $(C_2H_5)_2S$ adalék jelenlétében szobahőmérsékleten



Az etilmerkaptán és kénhidrogén adalékokkal végzett élettartam-méréseink eredményeit a 4.2. ábrán adjuk meg. A méréseket 13.3 kPa(100 torr) acetongőznyomásnál készitettük

szobahőmérsékleten, 2 - 10×10^{-4} $moldm^{-3}$ adalék-koncentrációtartományban. A τ^{-1} [QH]ábrázolásnak megfelelő egynesillesztéssel $k_Q=(3.81 \pm 0.39) \times 10^7$ mol^{-1} dm^3 s^{-1} nagyságu sebességi együtthatót kaptunk az etilmerkaptán általi triplett kioltási reakcióra, és $k_Q=(3.31 \pm 0.09) \times 10^7$ $mol^{-1} dm^{+3}$ s^{-1} értéküt a kénhidrogén általi kioltásra.

A szulfidtipusu adalékok és a triplett aceton kölcsönhatása mechanizmusának felderitése végett meghatároztuk a H_2S, C_2H_5SH párt sorozattá kiegészitő $(C_2H_5)_2S$ általi kioltás sebességi együtthatóját. A mérést a C_2H_5SH-val azonos körülmények közt végeztük, eredményét a 4.2. ábra mutatja.

A kapott kioltási sebességi együttható $k_Q= (1.25 \pm 0.55) \times 10^7$ $mol^{-1} dm^3$ s^{-1}.

A három vizsgált szulfid-tipusu adalék kioltási sebességi együtthatója nem tér el egymástól lényegesen , és hasonló az irodalomban egyéb ketonok- és szulfid-tipusu adalékokról közölt triplett kioltási reakció sebességi együtthatójához. (4.2. táblázat).

A kioltás mechanizmusára elképzelhető lehetőségek közül 3 alternativa kinálkozik ésszerüen elfogadhatónak: a kioltás történhet

a./ fotoredukció

b./ energiatranszfer

c./ a kettő kombinációja utján.

4.2. táblázat:A triplett ketonok és szulfidtipusu adalékok közti kioltási reakció sebességi együtthatója

Kicltó adalék	Kioltott triplett	Oldószer	$k_Q/M^{-1}s^{-1}$	Irod. hivatk.
$n\text{-}C_3H_7SH$	$(C_6H_5)_2CO^*$	C_6H_6	1.3×10^7	[59]
$n\text{-}C_4H_9SH^*$	$C_6H_5COCH_3^*$	C_6H_6	1.4×10^7	[57]
$n\text{-}C_5K_{11}SH$	$(C_6H_5)_2CO$	C_6H_6	8.8×10^6	[61]
$(n\text{-}C_4H_9)_2S$	$(C_6H_5)_2CO^*$	C_6H_6	8.3×10^8	[59]
$(terc\text{-}C_4H_9)_2S$	$(C_6H_5)_2CO^*$	C_6H_6	5.0×10^7	[59]
$(i\text{-}C_3H_7)_2S$	$(C_6H_5)_2CO^*$	C_6H_6	1.9×10^8	[61]
"	"	C_6H_{12}	9×10^7	[61]
$(n\text{-}C_4H_9)_2S$	$(C_6H_5)_2CO^*$	C_6H_6	6.6×10^8	[58]
H_2S	$(CH_3)_2CO^*$	gázfázis	3.3×10^7	jelen munka
C_2H_5SH	"	"	3.8×10^7	"
$(C_2H_5)_2S$	"	"	1.25×10^7	"
CS_2	"	"	5.5×10^9	"

Direkt fotoredukció esetén várható, hogy az S-H kötést tartalmazó adalékokból a kénhez kötött H-atom lép át a gerjesztett keton O-atomjára:

$$^3(CH_3)_2CO + RSH \longrightarrow (CH_3)_2COH + RS \qquad (4.3)$$

Ezt a várakozást indokolja, hogy a S-H kötés energiája mintegy 40 $kJmol^{-1}$-lal kisebb a molekulában levő C-H kötés

energiájánál [51].

Direkt fotoredukció esetén várható volna, hogy ha a gyengén kötött S-H hidrogéneket kihagyjuk a molekulából, a kioltási hatékonyság erősen leesik. Ennek ellenére a C_2H_5SH — $C_2H_5SC_2H_5$ párban a kioltási sebességi együttható 3.8×10^7 $mol^{-1}dm^{+3}s^{-1}$-ról $1.25 \times 10^7 moldm^{-3}$-ra csökken, azaz csupán 1/3 részére. A H_2S és a C_2H_5SH kioltási sebességi együtthatója gyakorlatilag azonos $(3.8 \pm 0.39) \times 10^7$ ill. $(3.31 \pm 0.09) \times 10^7$ $mol^{-1}dm^3\ s^{-1}$).

Wagner és munkatársai [48] vizsgálták a tiolok kioltási hatékonyságának változását a kénatomhoz kötött H-atom D-ra cserélésekor, a kioltási sebességi együttható azonban csak 6%-kal változott, ami szintén arra utal, hogy nem direkt fotoredukció történik.

Direkt fotoredukció esetén az elsődlegesen keletkező ketilgyökök (2-hidroxi-izopropil) további reakciójában jelentős mennyiségü izopropanol képződése várható. C_2H_5SH adalék alkalmazásakor gázkromatográfiás uton nem sikerült izopropanolt kimutatni a reakciótermékek között. Nagy mennyiségü H_2S jelenlétében végzett itt nem részletezendő vizsgálatainkban viszont gyökképződés volt tapasztalható, feltehetően SH gyökök képződnek.

Az energiatranszfer utján történő kioltás várhatóan nem triviális emisszió-abszorpció [6] vagy Förster-féle mechanizmussal [6] történik, mert a donor és az akceptor közti spektrális átfedés kicsi. Cohen és mtsai [49, 52 -54] részle-

ges töltésátviteli komplex-képződést javasolnak. E szerint a szkéma szerint a triplett keton és a kioltó szulfidtipusu adalék töltésátviteli komplexet képez, mely két uton fogyhat: alapállapotu alkotóira disszociál vagy H-atomtranszfer (fotoredukció) történik a két alkotó közt.

A töltésátviteli komplex képződésének valószinüsége növekszik a kioltó adalék ionizációs potenciálja csökkenésével: minél könnyebb elektront leszakitani a kioltóról, annál könnyebben képződhet a komplex. Vizsgált adalékaink k_Q-IP összefüggését a 4.3. táblázat mutatja.

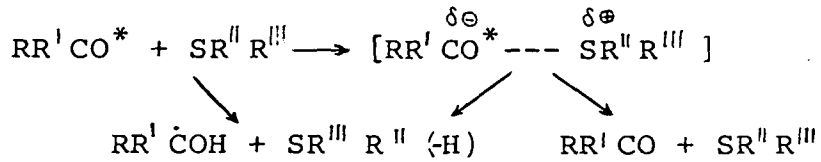
4.3. táblázat: A R_2S adalék ionizációs potenciálja [55] és a triplett aceton adalék általi kioltása sebességi együtthatójának kapcsolata

adalék	H_2S	C_2H_5SH	$(C_2H_5)_2S$
IP / eV	10.48	9.29	8.43
$k_Q x10^7/M^{-1}s^{-1}$	3.31±0.09	3.8±0.39	1.25±0.55

A kioltási sebességi együttható és az ionizációs potenciál közt nem találtunk egyértelmü korrelációt; az ionizációs potenciál növekedtével ($(C_2H_5)_2S \longrightarrow H_2S$ irányban) inkább növekvő trend látszik a kioltási sebességi együtthatókban, ellentétben a töltésátviteli komplex képződése alapján várhatótól.

Bár a rendelkezésre álló adatok biztos állitásra nem elegendők, a következő kombinált mechanizmus tünik legelfo-

gadhatóbbnak:



Eszerint a H-atomtranszfer kétféleképpen történik a gerjesztett aceton és a kioltó adalék közt: a két molekula direkt kölcsönhatásában, illetve a Cohen és munkatársai által javasolt töltésátviteli komplexen keresztül. A két ut aránya változhat a különböző szulfid-tipusu adalékok esetén. Ezzel magyarázható a kioltási sebességi együtthatók várttól eltérő változása az ionizációs potenciálok függvényében: a $H_2S \rightarrow (C_2H_5)_2S$ irányban csökkenhet a direkt fotoredukció jelentősége, ugyanakkor a töltésátviteli komplex képződésének lehetősége növekszik, a nagy ionizációs potenciálu H_2S és C_2H_5SH esetén ugyanis a töltésátviteli komplex stabilizációjának jelentősége csökkenhet. [56].

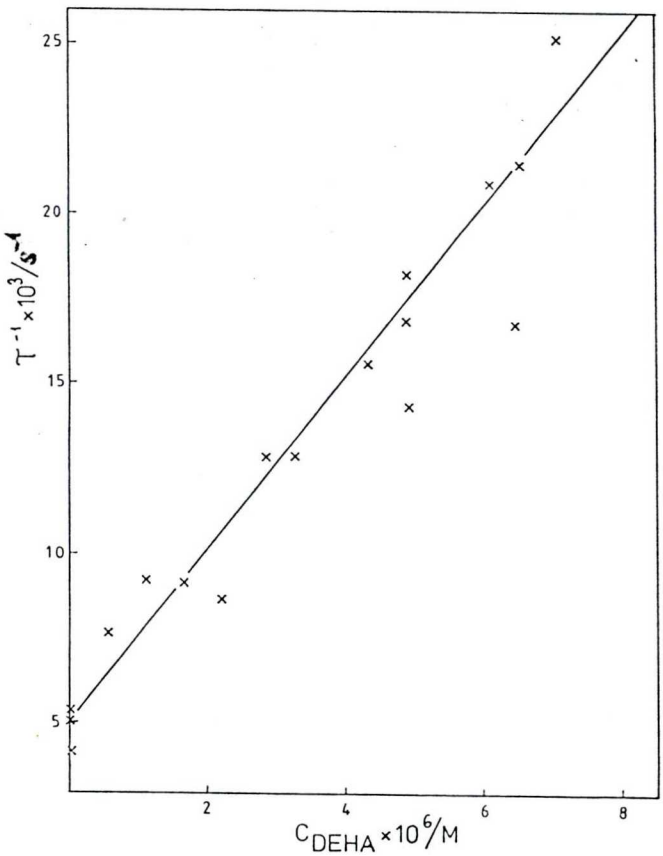
4.3. A foszforeszcencia kioltásának vizsgálata dietilhidroxilamin adalékkal

A dietilhidroxilamin a kéntartalmu adalékokmál jóval hatékonyabb triplett kioltónak bizonyult.

Az aceton gőzfázisu kioltását szobahőmérsékleten 13.3 kPa és 18.6 kPa (100 torr ill. 140 torr) acetonnyomásnál vizsgáltuk, a $0-1x10^{-5}$ $moldm^{-3}$ dietilhidroxilamin koncentrációtartományban. A 13.3 kPa nyomásnál kapott τ^{-1} - [QH] görbét

a 4.3. ábrán mutatjuk be.

4.3. ábra: Az acetongőz reciprok triplett élettartama szobahőmérsékletek 13.3 kPa nyomásnál $(C_2H_5)_2NOH$ jelenlétében

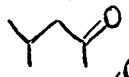


A kioltási sebességi együttható a $^3(CH_3)_2CO$ + $+(C_2H_5)_2NOH$ rendszerben $2.5 \pm 0.13 \times 10^9$ $mol^{-1}dm^{-3}$ s^{-1} 13.3 kPa és $2.63 \pm 0.53 \times 10^9$ $mol^{-1}dm^3s^{-1}$ 18.6 kPa nyomáson. Gyakorlatilag tehát nem tapasztaltunk myomásfüggést.

Eredményeink jól egyeznek egyéb triplett ketonok és dietilhidroxilamin reakciójára Encina és mtsai [50, 57] által mért adatokkal. Ezeket a sebességi együtthatókat a 4.4 táblá-

zatban foglaltuk össze.

4.4. táblázat: A dietilhidroxilamin és triplett ketonok közti kioltási reakció sebességi együtthatója

Kioltott keton	Oldószer	$k_Q/M^{-1}s^{-1}$	Irod. hivatk.
	?	1.9×10^9	[50]
	?	2.4×10^9	[50]
$\phi_2(CO)$	n-dodekán	1.6×10^9	[57]
$(CH_3)_2CO$	gáz	2.5×10^9	jelen munka

A triplett aceton + dietilhidroxilamin kioltási reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggését a metán és etánképződési kvantumhatásfokok mérése utján vizsgáltuk. Ezekre az eredményekre a 6. pontban térünk vissza.

A dietilhidroxilamin kioltási mechanizmusát nem vizsgáltuk, irodalmi adatok szerint [50] fotoredukáló ágens, ugyanis a jelenlétében végezve az aceton fotolizise izo - propanolt eredményez. Megjegyzendő még, hogy a triplett kioltó sebességi együtthatóval megegyező nagyságrendü a szingulett keton dietilhidroxilamin általi kioltása sebességi együtthatója [50].

5. A METILGYÖK HIDROGÉNABSZTRAKCIÓS REAKCIÓI SEBESSÉGI EGYÜTTHATÓINAK MÉRÉSE

Az aceton fotolizálandó elegyébe juttatott adalék a fotofizikai primer folyamatokon kivül a szekunder gyökreakciókba is beavatkozik. Az acetonbomlás kvantumhatásfokának mérése szempontjából legfontosabb az adalékok és metilgyök közti

$$CH_3 + QH \xrightarrow{k_2} CH_4 + Q \qquad [5.1]$$

H-absztrakciós reakció. E reakció sebességi együtthatóját kompetitiv kinetikai módszerrel, stacionárius fotolizisekben határoztuk meg C_2H_5SH és $(C_2H_5)_2NOH$ adalék esetén. A módszer tesztelése végett meghatároztuk a $H_2S + CH_3$ reakció sebességi együtthatóját. A kisérletekben mértük a metán és etán képződési sebességét ($r(CH_4)$ ill. $r(C_2H_6)$)különböző adalékkoncentrációk mellett. A k_2 sebességi együtthatót a stacionárius körülmények közt érvényes

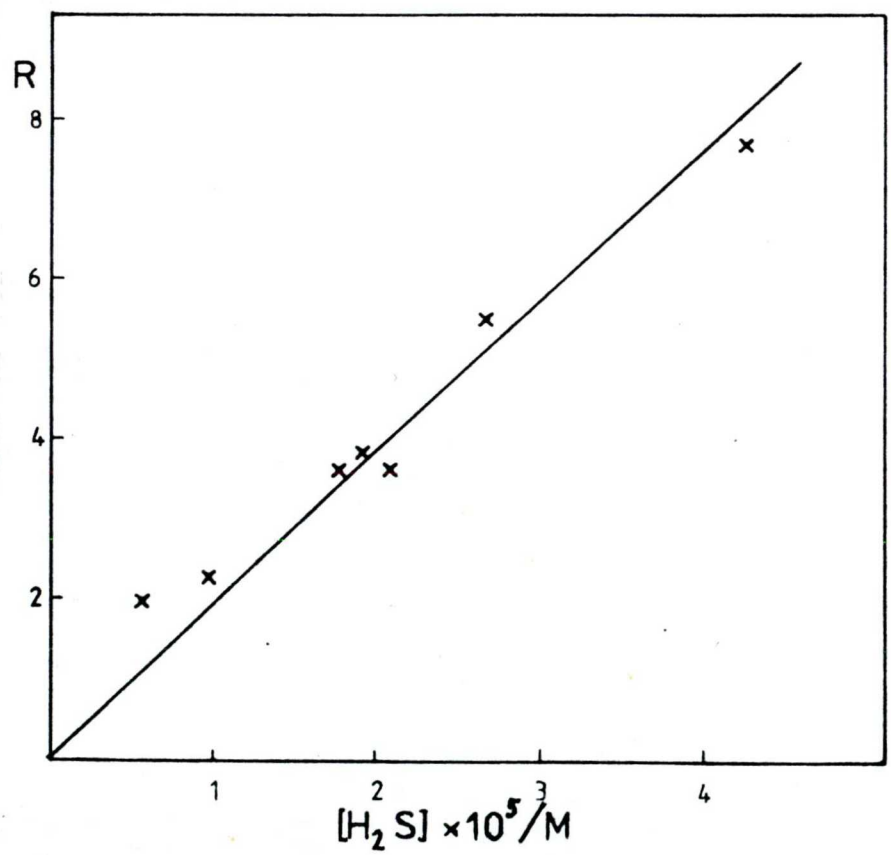
$$R = \frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}} - \frac{k_3}{\sqrt{k_1}}\,[(CH_3)_2CO] = \frac{k_2}{\sqrt{k_1}}\,[QH] \qquad (5.2)$$

összefüggés alapján legkisebb négyzetes egyenesillesztéssel nyertük (k_1 a $CH_3 + CH_3$, k_3 pedig a $CH_3 + (CH_3)_2CO$ reakció sebességi együtthatója, melynek értékét az irodalomból [45, 46] vettük és a 2.5 pontban megadtuk.)

5.1. A $CH_3 + H_2S \rightarrow CH_4 + HS$ reakció sebességi együtthatója szobahőmérsékleten

A metilgyök és H_2S közti H-atomtranszfer sebességét 25^oC-on vizsgáltuk. 18.6 kPa aceton 313 nm-en történő besugárzásával állitottuk elő a metilgyököket különböző (0--5x10^{-5} mol dm^{-3}) H_2S koncentráció mellett. A reakcióidőt ugy választottuk meg, hogy az adalék fogyása ne haladja meg az 5%-ot, tipikusan 2% körül volt . Az adalékfogyást utólag figyelembe vettük.

5.1. ábra: A $CH_3 + H_2S$ reakció sebességi együtthatójának meghatározása szobahőmérsékleten (5.2) szerint



A mérési eredményeink az (5.2) egyenlet szerinti ábrázolásban az 5.1. ábrán láthatók. A sebességi együtthatóra

az illesztésből

$$k_2 = (2.85 \pm 0.27) \times 10^6 \ mol^{-1} \ dm^3 \ s^{-1}$$

érték adódott.

Az irodalomban a reakció vizsgálatáról 2 közlemény számol be. Imai és Toyama [58] 3 hőmérsékleten megadott adataiból a

$$k_2' = 10^{8.33 \pm 0.22} \exp\left(-\frac{10.54 \pm 0.04 \ kJmol^{-1}}{RT}\right) mol^{-1} dm^3 s^{-1}$$

Arrhenius összefüggést származtattuk.

Gray és munkatársai [59] mérései szerint a

$$k_2 = 10^{7.7 \pm 0.4} \exp\left(-\frac{12.1 \pm 2.9 \ kJmol^{-1}}{RT}\right) mol^{-1} dm^3 s^{-1}$$

Arrhenius összefüggés irja le a sebességi együttható hőmérsékletfüggését.

Imai és Toyama adataiból 25°C-on a $k_2 = (3.04 \pm 0.19) \times 10^6$ $mol^{-1} dm^3 s^{-1}$, Gray és mtsai adataiból $k_2 = (2.11 \pm 1.45) \times 10^6$ $mol^{-1} dm^3 s^{-1}$ adódik (a hibahatárokat un. worst-case becslés alapján állapitottuk meg a statisztikai paraméterek ismerete hiján). Az általunk mért $k_2 = (2.85 \pm 0.27) \times 10^6 mol^{-1} dm^3 s^{-1}$ sebességi együttható kielégitően megegyezik az irodalmi eredményekkel, igy módszerünket alkalmasnak tekinthetjük jó eredmények előállitására.

5.2. A $CH_3 + C_2H_5SH \rightarrow CH_4 + [C_2H_5S]$ reakció sebességi együtthatója

A metilgyök és etilmerkaptán közti H-absztrakciós reakció vizsgálata során eljárásunk csak a bruttó reakció sebességi együtthatója meghatározására alkalmas, ugyanis nem tudjuk meg-

mondani, hogy az adalék melyik H-atomját vonta el a metilgyök.

A bruttó reakció sebességi együtthatóját a 28-85°C-os hőmérséklettartományan vizsgáltuk 18.6 kPa-nyi acetongőz 313 nm-es fotolizisében 0-5x10^{-5} mol dm^{-3} adalékkoncentráció alkalmazásával. Mérési adatainkat az 5.1 táblázat mutatja.

5.1. táblázat: A CH_3 + C_2H_5SH reakció sebességi együtthatója számitásához szükséges mérési adatok különböző hőmérsékleteken

a./ 28°C

k_3 = 30 mol^{-1}dm^{3}s^{-1}

$[C_2H_3SH]$x10^6/mol^{-1}dm^3	0	2.75	5.45	8.15	11.20	11.17
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}}$x10^{4}mol$^{1/2}dm^{-3/2}s^{-1/2}$	0.04	0.89	1.76	2.32	1.95	3.79

b./ 45 ^{o}C

k_3 = 83 mol^{-1}dm^{3}s^{-1}

$[C_2H_5SH]$x10^6/moldm^{-3}	0.0	0.16	0.21	0.36	0.52	1.0	2.2
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}}$x10^{4}mol$^{1/2}dm^{-3/2}s^{1/2}$	0.08	1.53	1.23	2.27	2.36	4.52	7.78

c./ 64°C

k_3 = 200 mol^{-1}dm^{3}s^{-1}

$[C_2H_5SH]$x10^6/moldm^{-3}	0.0	0.24	0.57	0.80	1.00
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}}$x10^{4}mol$^{1/2}dm^{-3/2}s^{-1/2}$	0.17	1.98	3.44	4.04	6.05

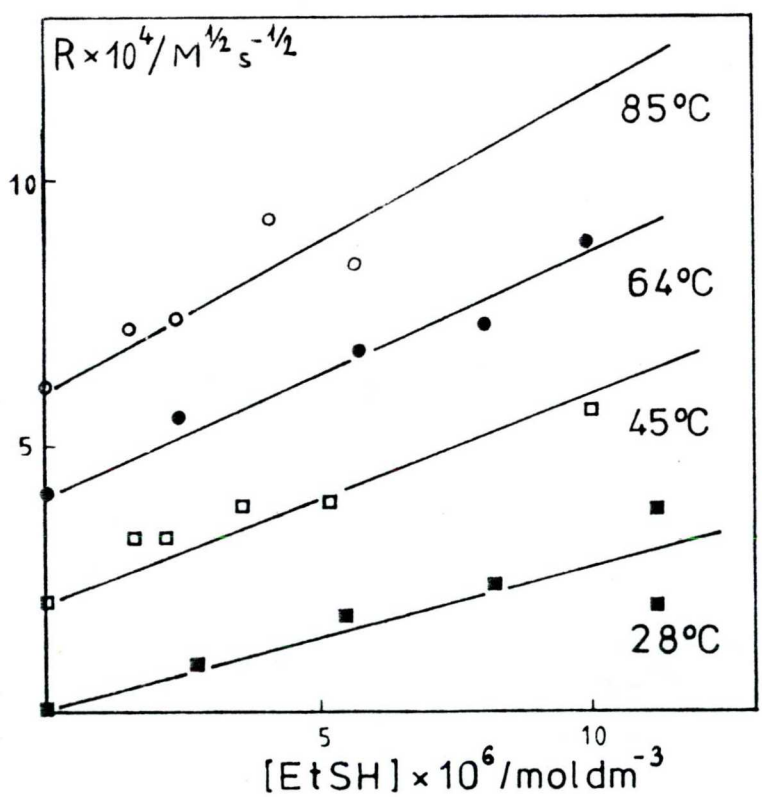
d./ 85°C

$k_3 = 440\ mol^{-1}dm^3s^{-1}$

$[C_2H_5SH]x10^6/moldm^{-3}$	0.0	0.0	1.4	2.1	4.1	5.6
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}} x10^4/mol^{1/2}dm^{-3/2}s^{-1/2}$	0.21	0.32	1.30	1.44	3.41	2.51

Az(5.5)egyenlet szerinti ábrázolás az 5.2. ábrán látható.

5.2. ábra.: A $CH_3 + C_2H_5SH \longrightarrow CH_4 + [C_2H_5S]$ reakció sebességi együtthatója különböző hőmérsékleteken (az (5.2) szerint ábrázolva). Az egyes görbék $2x10^{-4}\ mol^{1/2}dm^{1/2}s^{-1/2}$ egységgel el vannak tolva.



A mérésekből származtatott sebességi együtthatókat az 5.2. táblázatban, Arrhenius-ábrázolásban az 5.3. ábrán mutatjuk be.

5.2. táblázat : A $CH_3 + C_2H_5SH \longrightarrow CH_4 + [C_2H_5S]$ reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése

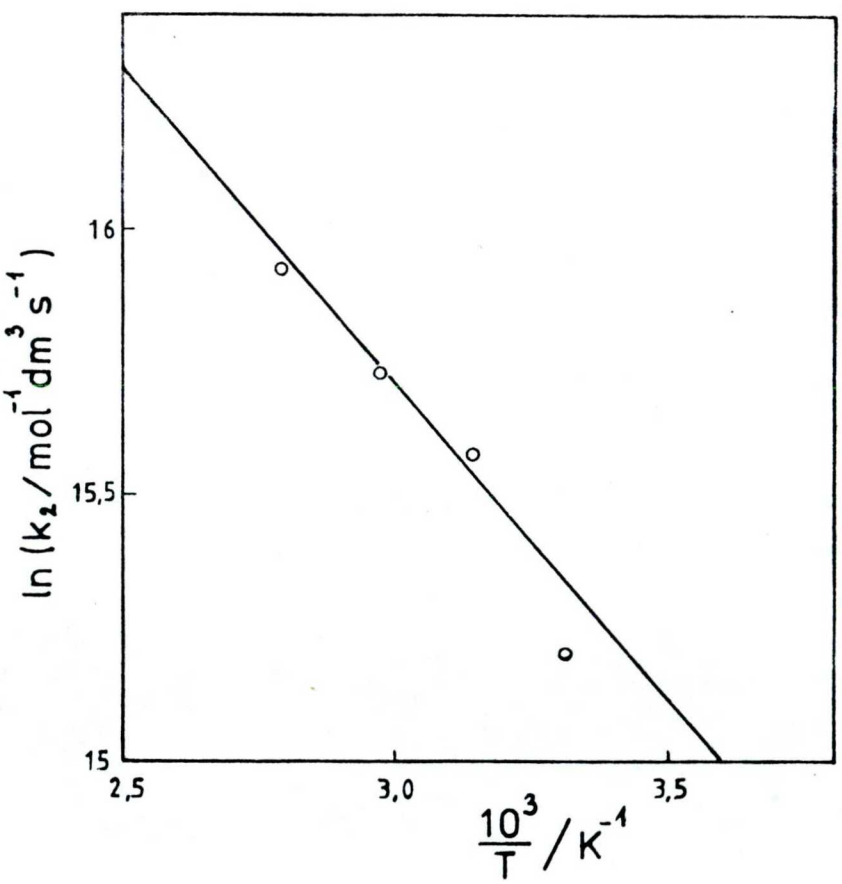
$t/^oC$	85	64	45	28
$\frac{10^3}{T}$ $/K^{-1}$	2.79	2.97	3.15	3.32
$K/M^{-1}s^{-1}$	8.35×10^6	6.8×10^6	5.8×10^6	4.0×10^6
$\sigma_k/M^{-1}s^{-1}$	1.6×10^6	0.4×10^6	0.20×10^6	0.5×10^6

Az illesztésből az

$$k_2 = 10^{8.35 \pm 0.38} \exp\left(-\frac{9.73 \pm 2.35}{RT} kJmol^{-1}\right) mol^{-1} dm^3 s^{-1}$$

Arrhenius összefüggést kaptuk.

5.3. ábra: A $CH_3 + C_2H_5SH \longrightarrow CH_4 + [C_2H_5S]$ reakció sbessségi együtthatójának hőmérsékletfüggése



A preexponenciális tényező az ilyen tipusu reakciók-nál szokásos tartományba esik [60], az aktiválási energia meglehetősen alacsony, hasonló a $CH_3 + H_2S$ reakcióra közölt 11 $kJmol^{-1}$ körüli értékhez [58,59].

A metilgyök és etilmerkaptán közti H-absztrakciós reakció sebességi együtthatójáról az irodalomban egy közlemény számol be. Kerr és Trotman-Dickenson [61] 30^oC-on a miénkhez hasonló eljárással

$$k_2 = 3.5 \times 10^4 \ mol^{-1}dm^3 \ s^{-1}$$

értéket kapott, ami a mi méréseinkből származó

$$k_2 = (1.17 \pm 1.07) \times 10^7 \ mol^{-1}dm^3 \ s^{-1}$$

értéknél jelentősen kisebb. Ez a különbség okozza azt is, hogy a [61] munkában becsült 21 $kJmol^{-1}$ körüli aktiválási energia jelentősen nagyobb az általunk mért 10kJ mol^{-1} körülinél.

Megkiséreltük irodalmi adatok alapján [60,62] Evans-Polányi tipusu összefüggés alkalmazását az aktiválási energia értékek helyességének becslésére, de a rendelkezésre álló igen kevés adatból ésszerü információt nem sikerült kinyerni.

5.3. A $CH_3 + (C_2H_5)_2NOH \rightarrow CH_4 + [C_4H_{10}NO]$ reakció sebességi együtthatója

A metilgyök és dietilhidroxilamin közti hidrogénabsztrakció esetén ismét csak a bruttó reakció sebességi együtthatóját

mértük meg, függetlenül az absztrahált H-atom származási helyétől.

A reakciót 18.6 kPa aceton fotolizisében előállitott metilgyökök segitségével vizsgáltuk a 25-157°C-os hőmérséklet-intervallumban. Az adalék koncentrációját a 0-1.5x10^{-6} moldm^{-3} tartományban változtattuk. Mérési adatainkat az 5.3. táblázatban foglaltuk össze, az(5.2) egyenlet szerinti ábrázolás az 5.4. ábrán látható

5.3. táblázat: A CH_3 + $(C_2H_5)_2NOH$ reakció sebességi együtthatója számitásához szükséges mérési adatok különböző hőmérsékleteken

a./ 25°C k_3= 30 mol^{-1}dm^{3}s^{-1}

$[(C_2H_5)_2NOH] \times 10^6$/M	1.72	2.75	3.28	4.01	4.24	4.33	4.87	5.37
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}} \times 10^5$/M$^{1/2}s^{-1/2}$	2.52	3.50	0.65	2.31	2.53	2.60	4.40	4.19

$[(C_2H_5)_2NOH] \times 10^6$/M	5.41	5.43	6.63	8.07	8.72	9.19	11.95
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}} \times 10^5$/M$^{1/2}$s^{-1}	2.16	5.70	3.88	5.50	4.96	5.43	4.51

b./ 52°C k_3= 126 mol^{-1}dm^{3}s^{-1}

$[(C_2H_5)_2NOH] \times 10^6$/M	0.0	0.0	1.69	2.18	3.25	4.29	5.37	6.43	7.44	8.61	13.0
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}} \times 10^5$/M$^{1/2}$s^{-1}	0.79	1.03	3.06	3.27	3.30	4.47	4.20	5.58	5.02	6.48	12.36

c./ 72°C k_3 = 292 $mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$

$[(C_2H_5)_2NOH]x10^6/M$	0	0	1.08	1.77	2.15	3.22	3.35	4.40	5.30	6.66	7.60
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}}\ x10^5/M^{1/2}s^{-1/2}$	2.06	1.79	2.19	2.21	3.45	4.22	5.28	5.23	5.14	5.74	7.14

d./ 91°C k_3 = 597 $mol^{-1}dm^3\ s^{-1}$

$[(C_2H_5)_2NOH]x10^6/M$	0.0	1.60	3.21	5.35	7.54	8.67
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}}\ x10^5/M^{1/2}s^{-1/2}$	3.25	4.51	5.68	7.00	10.13	9.04

e./ 127°C k_3= 1920 $mol^{-1}dm^3\ s^{-1}$

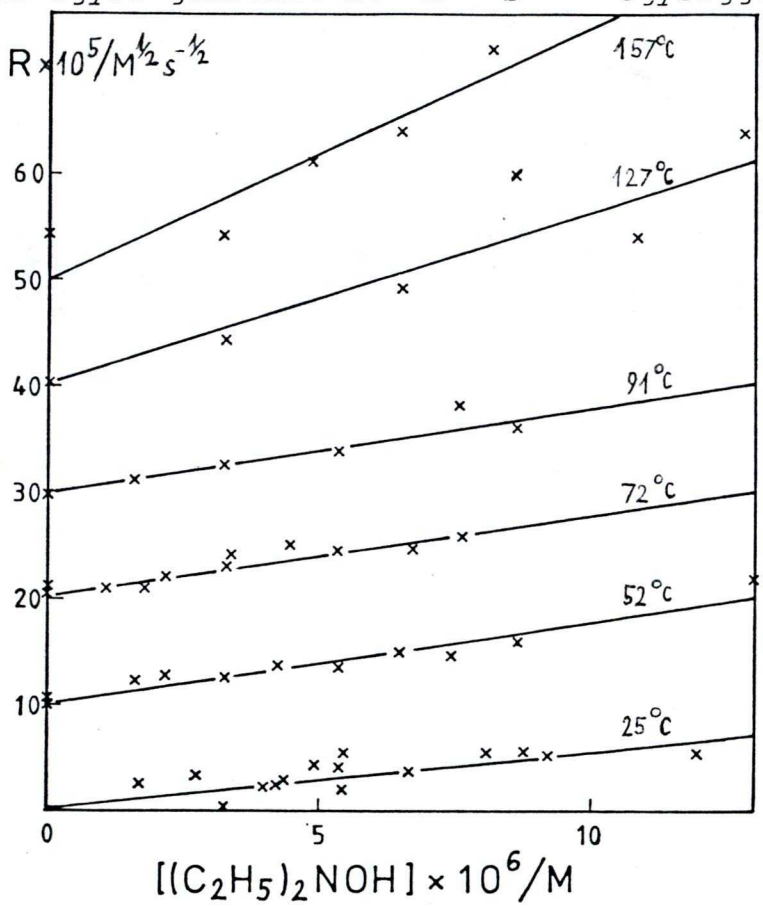
$[(C_2H_5)_2NOH]x10^6/M$	0.0	3.23	6.42	8.64	10.80	12.88
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}}\ x10^5/M^{1/2}s^{-1/2}$	9.55	13.90	18.69	29.48	23.68	32.92

f./ 157°C k_3 = 4390 $mol^{-1}dm^3\ s^{-1}$

$[(C_2H_5)_2NOH]x10^6/M$	0	3.21	4.83	6.45	8.10
$\frac{r(CH_4)}{\sqrt{r(C_2H_6)}}\ x10^5/M^{1/2}s^{-1/2}$	26.71	26.60	33.45	36.37	44.09

5.4. ábra: A $CH_3 + (C_2H_5)_2NOH \rightarrow CH_4 + [C_4H_{10}NO]$ reakció sebességi együtthatója különböző hőmérsékleteken az(5.2) egyenlet szerint ábrázolva

Az egyes görbéket $10^{-4} M^{1/2} s^{-1/2}$ egységgel eltoltuk



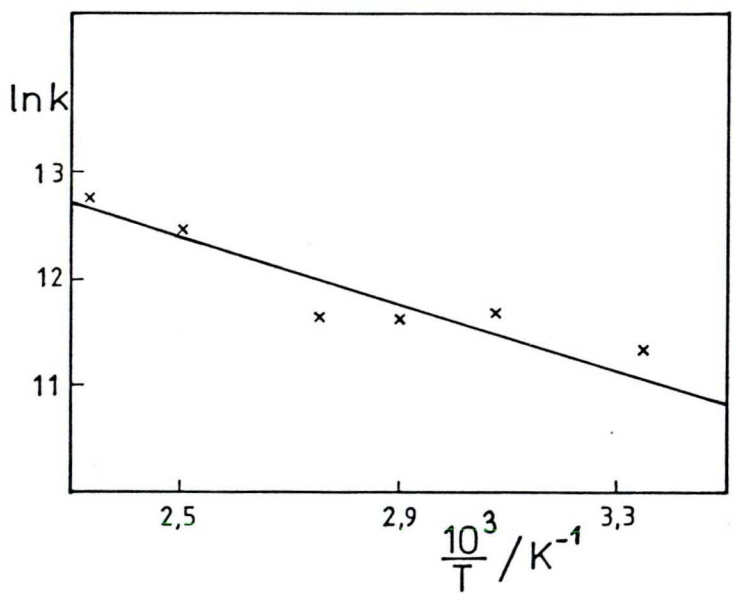
Az egyes hőmérsékleteken kapott sebességi együtthatókat az 5.4. táblázat, Arrhenius-ábrázolásukat az 5.5 ábra mutatja. A kapott Arrhenius-összefüggés

$$k_2 = 10^{8.03 \pm 0.37} \exp\left(-\frac{12.7 \pm 2.6}{RT} \text{ kJmol}^{-1}\right) \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$$

5.4.táblázat: A $CH_3+(C_2H_5)_2NOH$ reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése

$t/^oC$	157	127	91	72	52	25
$10^3/T/K^{-1}$	2.33	2.50	2.75	2.90	3.08	3.35
$k_2 \times 10^{-5}/M^{-1}s^{-1}$	35.47	25.0	11.67	11.1	11.5	8.23
$\sigma_k \times 10^{-5}/M^{-1}s^{-1}$	2.52	1.77	0.89	0.74	0.89	1.04

5.5.ábra: A $CH_3+(C_2H_5)_2NOH$ reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése



A preexponenciális tényező ismét a várakozásnak megfelelő tartományba esik, az aktiválási energia pedig kicsi, ami magyarázható avval, hogy a dietilhidroxilamin O-H kötése igen

gyenge és a H-atom leszakitása innen könnyü.

Érdemes megjegyezni, hogy a legmagasabb alkalmazott hőmérsékleten, 430 K-en (157°C) kevés etilén és bután képződését tapasztaltuk, ami valószinüleg a H-atomabsztrakcióban keletkező $(C_2H_5)_2NO$ gyök bomlásakor előálló C_2H_5 gyök diszproporcionálódásából illetve rekombinációjából származik. E termékek mennyisége azonban alig haladdta meg a kimutatási határt, igy kvantitativ információ nem volt származtatható. A jelenség egyben meggátolta magasabb hőmérsékletre tervezett méréseinket.

A $(C_2H_5)_2NO$ gyök bomlására utaló jelek megkérdőjelezik Abu in és mtsai [63] javaslatát, miszerint ez a bomlás jelentéktelen a 60-160°C-os hőmérséklettartományban.

Az irodalomban a metilgyök + $(C_2H_5)_2NOH$ reakcióról szóló vizsgálat nem található. A rokon reakciók közül a

$$C_2H_5 + (C_2H_5)_2NOH \longrightarrow C_2H_6 + [C_4H_{10}NO]$$

reakció sebességi együtthatóját mérték Abuin és mtsai [63] és 25°C-on

$$k = 3 \pm 0.7 \times 10^6 \ mol^{-1} dm^3 \ s^{-1}$$

értéket kaptak, ami valamivel nagyobb az általunk hasonló hőmérsékleten CH_3 gyökkel kapott 8×10^5 mol^{-1} $dm^3 s^{-1}$-os sebességi együtthatónál.

6. A METÁN - ÉS ETÁNKÉPZŐDÉS KVANTUMHATÁSFOKA AZ ACETON ADALÉKOK JELENLÉTÉBEN TÖRTÉNŐ FOTOLIZISEKOR

Vizsgálataink során nagyszámu kisérletet végeztünk, melyek során stacionárius besugárzás mellett mértük az acetonból keletkező metán és etán képződési kvantumhatásfokát adalékok jelenlétében. Ezekből az adatokból fontos ismeretekre tehetünk szert részben az aceton fotokémiai bomlásáról, részben a kioltási folyamatról. Mint azt a 7. pontban részletesen bemutatjuk, a kéntartalmu adalékaink a perturbálatlan triplett acetonbomlás vizsgálatára alkalmasak. A dietilhidroxilamin esetén a kioltás hatása igen jelentős, ennél az adaléknál a kioltási folyamatról szereztünk információkat a $\phi(CH_4)$ és $\phi(C_2H_6)$ vizsgálatával.

Az aceton bomlási kvantumhatásfokának változását triplett kioltók hatására a Stern-Volmer összefüggés irja le (mely a (4.2) egyenlet egyszerü átalakitásával kapható):

$$\phi_d^{-1}=(\phi_d^o)^{-1} + k_Q\tau_o(\phi_d^o)^{-1}[QH] , \qquad (6.1)$$

ahol ϕ_d és ϕ_d^o a relaxált triplett aceton bomlási kvantumhatásfoka adalék jelenlétében illetve távollétében; k_Q a kioltási sebességi együttható és τ_o a relaxált triplett aceton élettartama adalék távollétében. Ezt az összefüggést

a dietilhidroxilaminnal végzett mérések eredményeinek kiértékelésénél fogjuk felhasználni.

Vizsgálataink célja részben a ϕ_d bomlási, részben a $\phi(CH_3)$ metilgyökképződési kvantumhatásfok meghatározása. E mennyiségeknek a mért $\phi(CH_4)$ és $\phi(C_2H_6)$ kvantumhatásfokokkal való kapcsolatát az adalék jelenlétében történő szekunder kémiai folyamatok ismeretében állapithatjuk meg. A legfontosabb szekunder reakciókat a III. szkéma tartalmazza.

III.szkéma

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{I_a\phi_d} CH_3 + CH_3CO$$

$$CH_3CO \xrightarrow{k_b} CH_3 + CO$$

$$CH_3CO + CH_3 \xrightarrow{k_a} CH_3\ COCH_3$$

$$2CH_3CO \xrightarrow{k_r} (CH_3\ CO)_2$$

$$2CH_3 \xrightarrow{k_1} C_2H_6$$

$$CH_3 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{k_3} CH_4 + CH_2COCH_3$$

$$CH_3 + QH \xrightarrow{k_2} CH_4 + Q$$

$$CH_3CO + QH \xrightarrow{k_4} CH_3CHO + Q$$

$$CH_3 + Q \xrightarrow{k_5} CH_3Q$$

$$CH_3CO + Q \xrightarrow{k_6} CH_3COQ(?)$$

$$CH_3 + CH_2COCH_3 \xrightarrow{k_7} CH_3COC_2H_5$$

$$Q + Q \xrightarrow{k_8}$$

$$Q \xrightarrow{fal}$$

Adalék távollétében a metilgyökképződés kvantumhatásfoka

$$\phi^{o}(CH_3) = \phi_d^o + \phi_d^o \frac{k_b}{k_b + k_a[CH_3]_o + k_r[CH_3CO]_o}, \quad (6.2)$$

ahol ϕ_d^o a relaxált triplett bomlási kvantumhatásfoka, $[CH_3]_o$ és $[CH_3CO]_o$ a stacionárius gyökkoncentrációk, mindhárom adalék távollétében, a sebességi együtthatók pedig a III.szkémáról láthatók.

Adalék jelenlétében a metilgyökképződés kvantumhatásfokára

$$\phi(CH_3) = \phi_d + \phi_d \frac{k_b}{k_b + k_a[CH_3] + k_r[CH_3CO] + k_4[QH]} \quad (6.3)$$

adódik. Ennek az egyenletnek a nagy adalékkoncentrációknál érvényes határértéke sok információt szolgáltathat. Nagy adalékkoncentrációknál a stacionárius gyökkoncentrációk kicsik, és közelitőleg érvényes, hogy

$$\phi(CH_3) = \phi_d + \phi_d \frac{k_b}{k_b + k_4[QH]} \quad (6.4)$$

Ha az adalék és az acetilgyök közti reakció relative nagyon gyors, akkor előállhat, hogy

$$\frac{k_b}{k_b + k_4[QH]} << 1,$$

azaz

$$\phi(CH_3) = \phi_d \qquad (6.5)$$

Ha viszont az acetilgyök bomlása válik igen gyorssá, akkor

$$\frac{k_b}{k_b + k_4 [QH]} \approx 1 \quad ,$$

és ilyenkor

$$\phi(CH_3) = 2\ \phi_d. \qquad (6.6)$$

A (6.5) határeset elsősorban alacsony hőmérsékleten érvényesül, amikor az acetilgyök bomlása lassu [40], magasabb hőmérsékleten ($\gtrsim 120^oC$) a (6.6) teljesül.

A metilgyökképződés kvantumhatásfokát a stabil termékek képződési kvantumhatásfokából lehet meghatározni. A sztöchiometriai egyenletek alapján

$$\phi(CH_3) = \phi(CH_4) + 2\ \phi(C_2H_6) + \phi(CH_3COCH_3) + \phi(CH_3Q) + \phi(C_2H_5COCH_3) \qquad (6.7)$$

ahol $\phi(X)$ az X termék képződési kvantumhatásfoka. Nagy adalékkoncentráció esetén $\phi(CH_3COCH_3)$ és $\phi(C_2H_5COCH_3)$ elhanyagolható, és

$$\phi(CH_3) = \phi(CH_4) + 2\phi(C_2H_6) + \phi(CH_3Q) \qquad (6.8)$$

Kéntartalmu adalékaink alakalmazásakor CH_3Q képződése is elhanyagolhatónak mondható. Ezekben az esetekben ugyanis a Q gyök fogyása valószinüleg egyéb uton, főleg fali reakciókban tör-

ténik, amit a fotolizáló küvetta falára kivált kénlerakódás bizonyit. A méréseink során maghatározott metán és etánképződési kvantumhatásfokokból tehát megkapjuk a metilgyökképződés kvantumhasznositási tényezőjét a

$$\phi(CH_3) = \phi(CH_4) + 2\phi(C_2H_6) \qquad (6.9)$$

egyenletből.

A dietilhidroxilamin adalék esetén a CH_3Q termék képződése ismét nem nagyon valószinü. A Q gyök ebben az esetben a $(C_2H_5)_2NO$ dietil-nitroxid. E gyöknek a metilgyökkel történő addiciója a spincsapdázásra jól bevált di-terc-butil nitroxid és metil közti 4.7×10^5 $mol^{-1}dm^3$ s^{-1}-hez hasonló sebességi együtthatóval kell, hogy történjen. A dietil-nitroxid koncentrációja tul kicsi ahhoz, hogy a nagy mennyiségben jelenlevő dietilhidroxilaminnal versenyezni tudjon, az ugyanis hasonló (8×10^5 $mol^{-1}dm^3$ s^{-1}-es) sebességi együtthatóval reagál a metilgyökökkel. Ilyen feltételek mellett a dietilhidroxilamin adalék alkalmazása esetén is jó közelités a (6.9) egyenlet.

A (6.1.) összefüggés alkalmazásához szükségünk van a ϕ_d és a $\phi(CH_3)$kapcsolatára változó adalékkoncentráció mellett. Mivel konkrét számadatok nem állnak rendelkezésre, a következő közelités tünik elfogadhatónak:

a (6.3) egyenlet jobb oldalán a nevezőben az adalék koncentrációjának növelésével nő a $k_4[QH]$ tag. Ezzel egyidejüleg a $[CH_3]$ és $[CH_3CO]$ stacionárius gyökkoncentrációk csökkennek, igy a nevező közelitőleg állandó marad. Igy egy-egy hőmérsékleten jó közelitéssel érvényes, hogy

$$\phi(CH_4) + 2\phi(C_2H_6) = \phi_d \qquad (6.10)$$

igy a

(6.1) Stern-Volmer összefüggés változatlanul érvényes ϕ_d helyett $\phi(CH_3)$ alkalmazásával.

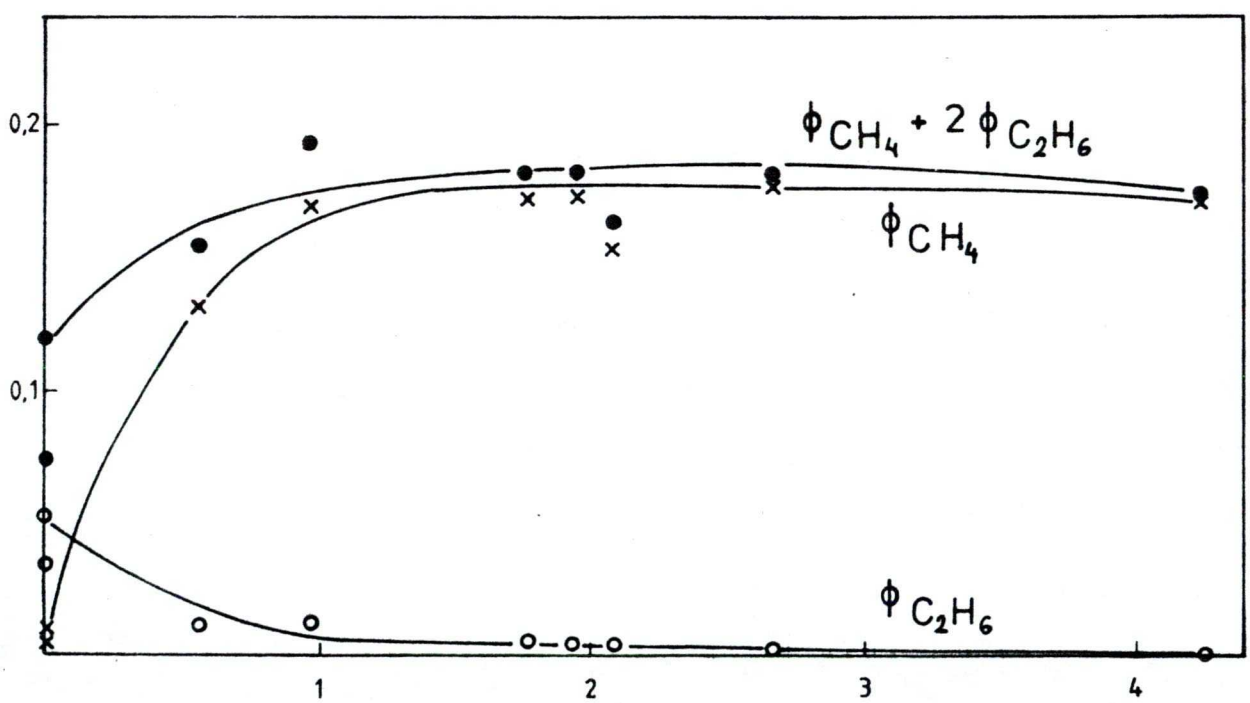
6.1. A metán-és etánképződés kvantumhatásfoka H_2S jelenlétében szobahőfokon

Az aceton kénhidrogén jelenlétében történő fotolizisét 25°C-on, 18.6 kPa acetongőznyomásnál vizsgáltuk, a $0\text{-}5\times10^{-5}$ moldm^{-3} adalékkoncentráció tartományban. Mérési eredményeinket a 6.1. táblázat tartalmazza. A $\phi(CH_4)$ és $\phi(C_2H_6)$, valamint a $\phi(CH_3)$ értékeit (a (6.9) egyenletből számitva) a 6.1. ábrán vettük fel az adalékkoncentráció függvényében. Látható, hogy az adalékkoncentráció növelésével az etánképződés jelentősége gyorsan csökken, a metánképződésé nő. Kb. $(1.5\text{-}2)\times10^{-5}$ moldm^{-3} kénhidrogénkoncentrációnál a $\phi(CH_4)$ és a $\phi(C_2H_6)$ határértéket ér el. Az ennél nagyobb koncentrációknál már nincsen lényeges változás.

6.1.táblázat: A metán- és etánképződés kvantumhatásfoka H_2S jelenlétében 25^oC-on

$[H_2S]x10^5/M$	0.0	0.0	0.55	0.96	1.75	1.93	2.08	2.64	4.22
$\phi(CH_4)x10^2$	3.5	5.4	1.2	1.3	0.6	0.4	0.4	0.2	0.05
$\phi(C_2H_6)x10^2$	0.4	0.8	13.2	16.9	17.1	17.3	15.4	17.6	17.0

6.1. ábra: A metán - (x), etán - (O) és metilgyökképződési (●) kvantumhatásfokok aceton fotolizisében H_2S jelenlétében szobahőfokon



Meglepő, hogy a kioltás hatása alig látszik, pedig $2x10^{-5}$ $moldm^{-3}$-os $[H_2S]$ esetén 10%-os, $5x10^{-5}$ mol dm^{-3}-osnál 25%-os kvantumhatásfok csökkenés volna várható az élettartammérések adatai szerint. A $\phi(CH_3)$ nagy koncentrációknál vett határértéke kb. 0.18 -nak adódik.

6.2. A metán - és etánképződés kvantumhatásfoka C_2H_5SH jelenlétében 28-85°C-on

Az etilmerkaptánnak az aceton fotolizisekor keletkező termékek kvantumhatásfokára gyakorolt hatását 28-85°C között vizsgáltuk. Az adalékkoncentrációt $0-5x10^{-5}$ $moldm^{-3}$ tartományban változtattuk. Az aceton gőznyomása 18.6 kPa volt. A különböző [QH] mellett kapott képződési kvantumhatásfokokat a 6.2 táblázat és a 6.2. ábra mutatja.

6.2.táblázat : A metán - és etánképződés kvantumhatásfoka 18.6 kPa aceton fotolizisében C_2H_5SH jelenlétében

a./ t=28°C

$[C_2H_5SH]x10^5/moldm^{-3}$	0	0.275	0.545	0.815	1.12
$\phi(CH_4)$	0.01	0.16	0.20	0.25	0.34
$\phi(C_2H_6)$	0.12	0.03	0.01	0.009	0.015
$\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_5)$	0.25	0.22	0.22	0.27	0.37

b./ t = 45°C

$[C_2H_5SH]x10^6/moldm^{-3}$	0	0.16	0.21	0.36	0.59	1.10	2.22	4.62
$\phi(CH_4)$	0.05	0.615	0.61	0.555	0.555	0.72	0.73	0.74
$\phi(C_2H_6)$	0.32	0.15	0.155	0.06	0.05	0.02	0.008	0.003
$\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6)$	0.69	0.915	0.92	0.675	0.655	0.76	0.75	0.745

c./ t = 64°C

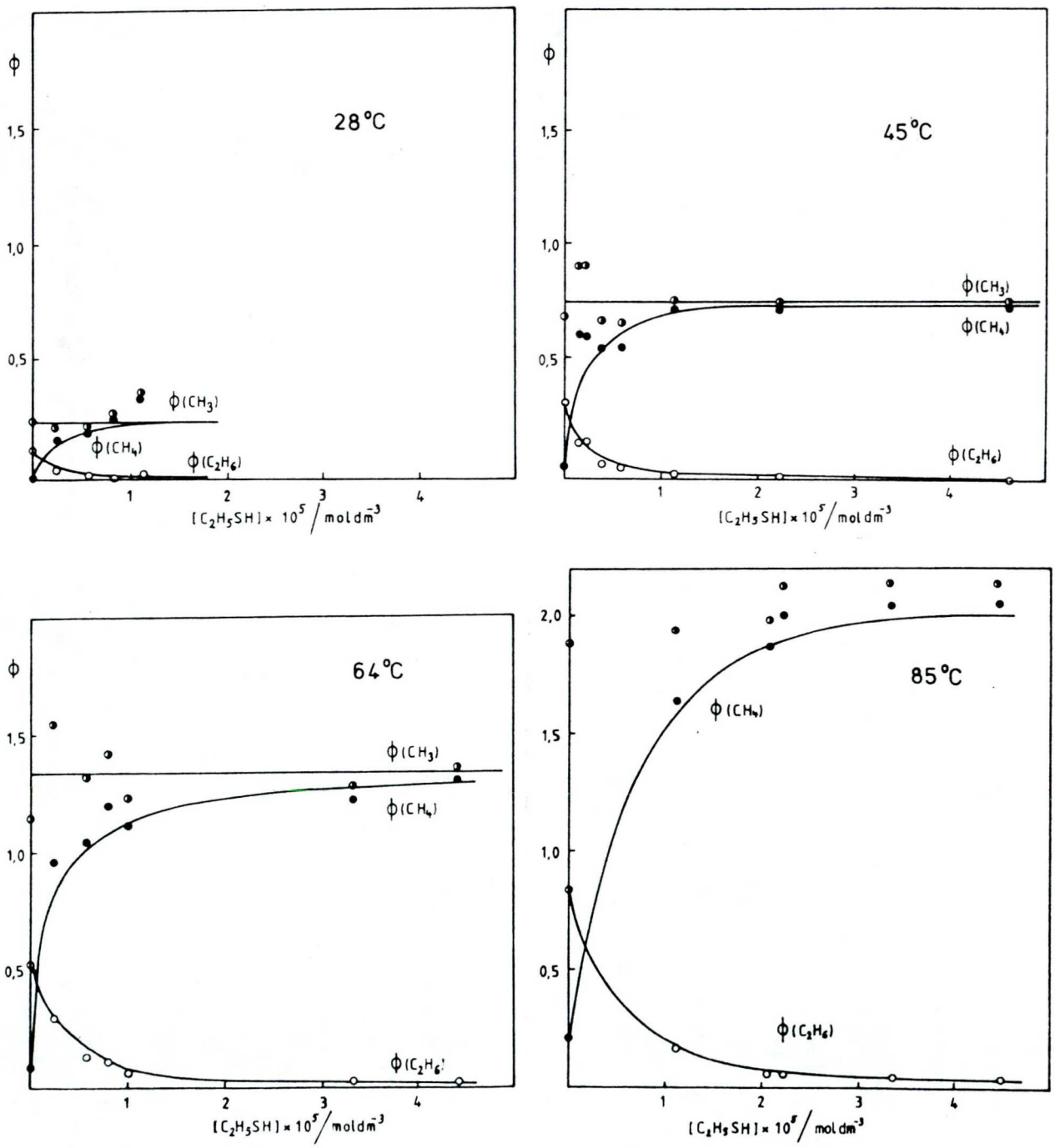
$[C_2H_5SH]x10^5/moldm^{-3}$	0	0.24	0.57	0.80	1.00	3.30	4.43
$\phi(CH_4)$	0.09	0.96	1.05	1.20	1.11	1.22	1.30
$\phi(C_2H_6)$	0.53	0.295	0.13	0.11	0.06	0.03	0.03
$\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6)$	1.15	1.55	1.31	1.42	1.23	1.28	1.36

d./ t = 85°C

$[C_2H_5SH]x10^5/moldm^{-3}$	0	1.11	2.07	2.23	3.34	4.46
$\phi(CH_4)$	0.21	1.64	1.87	2.01	2.04	2.06
$\phi(C_2H_6)$	0.24	0.15	0.06	0.06	0.05	0.04
$\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6)$	1.89	1.94	1.99	2.13	2.14	2.14

Az eredmények megfelelnek a várakozásnak: az etánképződés kvantumhatásfoka gyorsan csökken, a metánképződésé gyorsan nő a $[C_2H_5SH]$ növelésével, majd mindkettő eléri a határértékét.

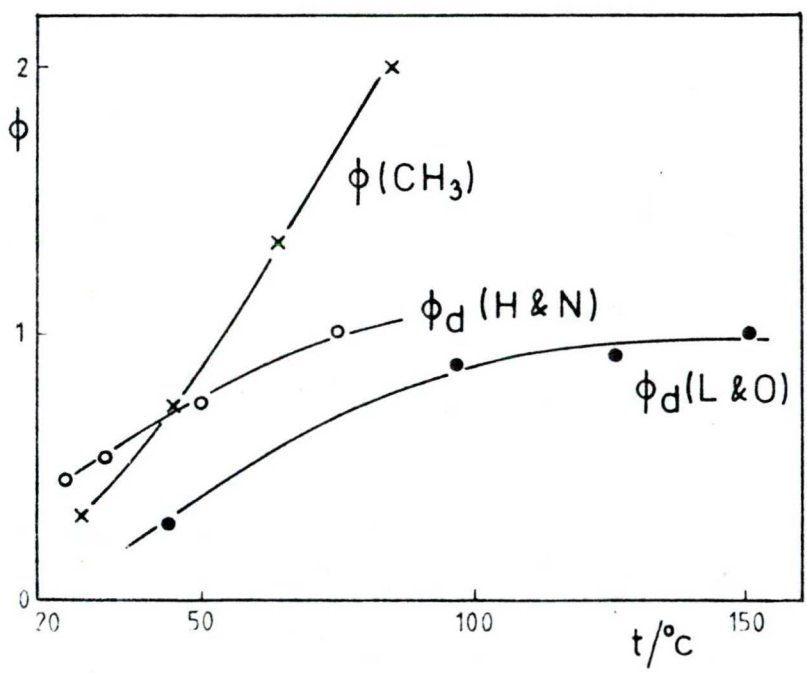
6.2. ábra: A metán-, etán-és metilgyökképződés kvantumhatásfoka C_2H_5SH jelenlétében különböző hőmérsékleteken



Az az adalékkoncentráció, amelynél a határértékek beállnak, nem nagyon változik a hőmérséklettel, 1.5×10^{-5} mol dm^{-3} körül van. Ennek oka az lehet, hogy hőmérséklettel ugyan nő a csapdázási reakció sebességi együtthatója (ld. az 5.2. pontban bemutatott eredményeket,) de ezzel párhuzamosan a metilgyökképződés sebessége (a ϕ_d változásán keresztül) szintén nő, ami az emlitett kompenzációhoz vezet.

A nagy adalékkoncentrációknál mérhető $\phi(CH_3)$ értékek: 28°C-on 0.24, 45°C-on 0.75, 64°C-on 1.32 és 85°C-on 2.0.

6.3.ábra: A metilgyökképződés (x,jelen munka) , és az aceton bomlás kvantumhatásfoka Heicklen és Noyes (o [25]) valamint Larson és O'Neal (o[9]) szerint különböző hőmérsékleteken



A hőmérséklet függvényében ábrázolva ezeket az értékeket a 6.3. ábrán látható pontsort kaptuk. Összehasonlitás végett az ábrán bemutatjuk a Larson és O'Neal [9], valamint Heicklen és Noyes [25] által közölt ϕ_d-t görbéket is. A $\phi(CH_3)/\phi_d$ értékekből következtetni lehetne az acetilgyök bomlási sebességére a (6.4) egyenlet segitségével. Sajnos azonban a $\phi(CH_3)/\phi_d$ hányados, melynek értéke a (6.3.) egyenlet szerint 1.0 és 2.0 közt lehet, az irodalmi adatok szórása miatt nem értékelhető. (Larson és O'Neal adataival a hányados 2.0-nál nagyobb, Heicklen és Noyes ϕ_d értékeivel számolva 1.0 alá csökken). Módszerünk ennek ellenére használhatónak bizonyul a gyökképződés kvantumhasznositási tényezője meghatározására: mérhetővé válik az a metilgyök -hányad is, mely egyéb mérésekben"eltünik", mert acetonná kombinálódik acetilgyökökkel.

6.3. A metán- és etánképződés kvantumhatásfoka $(C_2H_5)_2NOH$ jelenlétében

A dietilhidroxilamin jelenlétében mért $\phi(CH_4)$és $\phi(C_2H_6)$ adatokat a kioltási folyamat vizsgálatára lehet felhasználni, de tartalmaznak információt az acetonbomlásról is. A (6.1) és (6.10) egyenletek szerint

$$\phi\ (MT)^{-1} = \phi^{o}(MT)^{-1} + k_{Q}\tau_{o}\phi^{o}(MT)^{-1}[QH]\ . \qquad (6.11)$$

$\phi(MT) = \phi(CH_4) + 2\phi(C_2H_6)$ a "metil-termékek" képződési kvantumhatásfoka, ld. alább). A Stern-Volmer-egyenesek meredekségéből a $k_Q\tau_0$ szorzat tengelymetszetéből a metilgyökökből adalék távollétében előálló stabil végtermékek (a "metil-termékek")képződési kvantumhatásfoka nyerhető.

Méréseinket 25-157°C között végeztük. 18.6 kPa acetongőznyomásnál, 0-1.5x10^{-5} moldm^{-3} adalékkoncentrációnál 313nm-es gerjesztő fénnyel fotolizáltuk az acetont. Eredményeinket a 6.4. táblázatban foglaljuk össze.

6.4. táblázat. A metán- és etánképződés kvantumhatásfoka 18.6kPa aceton fotolizisében $(C_2H_5)_2NOH$ jelenlétében

a./ t = 25°C

$[(C_2H_5)_2NOH]$x10^6/moldm^{-3}	0	1.72	2.75	3.28	4.01	4.24	4.33	4.87	5.37
$\phi(CH_4)$x10^3	5.2	17.9	9.9	19	1.4	17	16	10.7	9.8
$\phi(C_2H_6)$x10^3	35	19	2.08	65	5.0	12	9.4	1.5	0.9
$(\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6))$x10^2	7.5	5.59	1.40	15.0	1.14	4.06	3.52	1.37	1.17

$[(C_2H_5)_2NOH]$x10^6/moldm^{-3}	5.41	5.43	6.63	8.07	8.72	9.19
$\phi(CH_4)$x10^3	9.8	10.3	8.1	8.4	10.5	6.7
$\phi(C_2H_6)$x10^3	49	0.8	1.2	0.6	1.2	0.4
$(\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6))$x10^2	1.97	1.16	1.05	0.96	1.30	0.74

b./ $t = 52^{o}$

$[(C_2H_5)_2NOH] x10^6/M^{-1}$	0	0	1.69	2.18	3.25	4.29	5.37	6.43	7.44	8.61
$\phi(CH_4) x10^3$	0.025	0.03	0.07	0.066	0.075	0.10	0.094	0.07	0.086	0.080
$\phi(C_2H_6) x10^3$	0.21	0.21	0.12	0.094	0.115	0.096	0.095	0.034	0.068	0.033
$\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6)$	0.44	0.43	0.31	0.254	0.30	0.293	0.284	0.137	0.222	0.146

c./ $t = 72^{o}C$

$[(C_2H_5)_2NOH] x10^6/M^{-1}$	0	0	2.15	3.22	3.35	4.40	5.30	6.666	9.12	10.19
$\phi(CH_4)$	0.11	0.09	0.15	0.16	0.19	0.19	0.21	0.19	0.21	0.23
$\phi(C_2H_6)$	0.60	0.59	0.44	0.34	0.33	0.32	0.38	0.27	0.24	0.21
$\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6)$	1.31	1.27	1.03	0.84	0.85	0.83	0.87	0.73	0.69	0.65

d./ $t = 91^{o}C$

$[(C_2H_5)_2NOH] x10^6/M^{-1}$	0	0	2.15	3.22	3.35	4.40	5.30	6.66	9.12	10.19
$\phi(CH_4)$	0.11	0.09	0.15	0.16	0.19	0.19	0.21	0.19	0.21	0.23
$\phi(C_2H_6)$	0.60	0.59	0.44	0.34	0.33	0.32	0.38	0.27	0.24	0.21
$\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6)$	1.31	1.27	1.03	0.84	0.85	0.83	0.87	0.73	0.69	0.65

e./ $t = 127^{o}C$

$[(C_2H_5)_2NOH] x10^6/M^{-1}$	0	3.23	6.42	8.64	10.80
$\phi(CH_4)$	0.50	0.61	0.79	1.00	0.80
$\phi(C_2H_6)$	0.64	0.54	0.425	0.25	0.29
$\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6)$	1.78	1.69	1.60	1.50	1.38

f./ $t = 157^{o}C$

$[(C_2H_5)_2NOH]x10^6M^{-1}$	0	3.21	26.6	53.3	106.5
$\phi(CH_4)$	1.04	0.96	1.11	1.24	0.79
$\phi(C_2H_6)$	0.48	0.365	0.40	0.09	0.05
$\phi(CH_4)+2\phi(C_2H_6)$	2.01	1.69	1.91	1.42	0.91

A $\phi(CH_3)^{-1}$ - [QH] ábrázolások a 6.4. ábrán láthatók.A Stern-Volmer egyenesek numerikus illesztéssel kapott paramétereit a 6.5. táblázat tartalmazza.

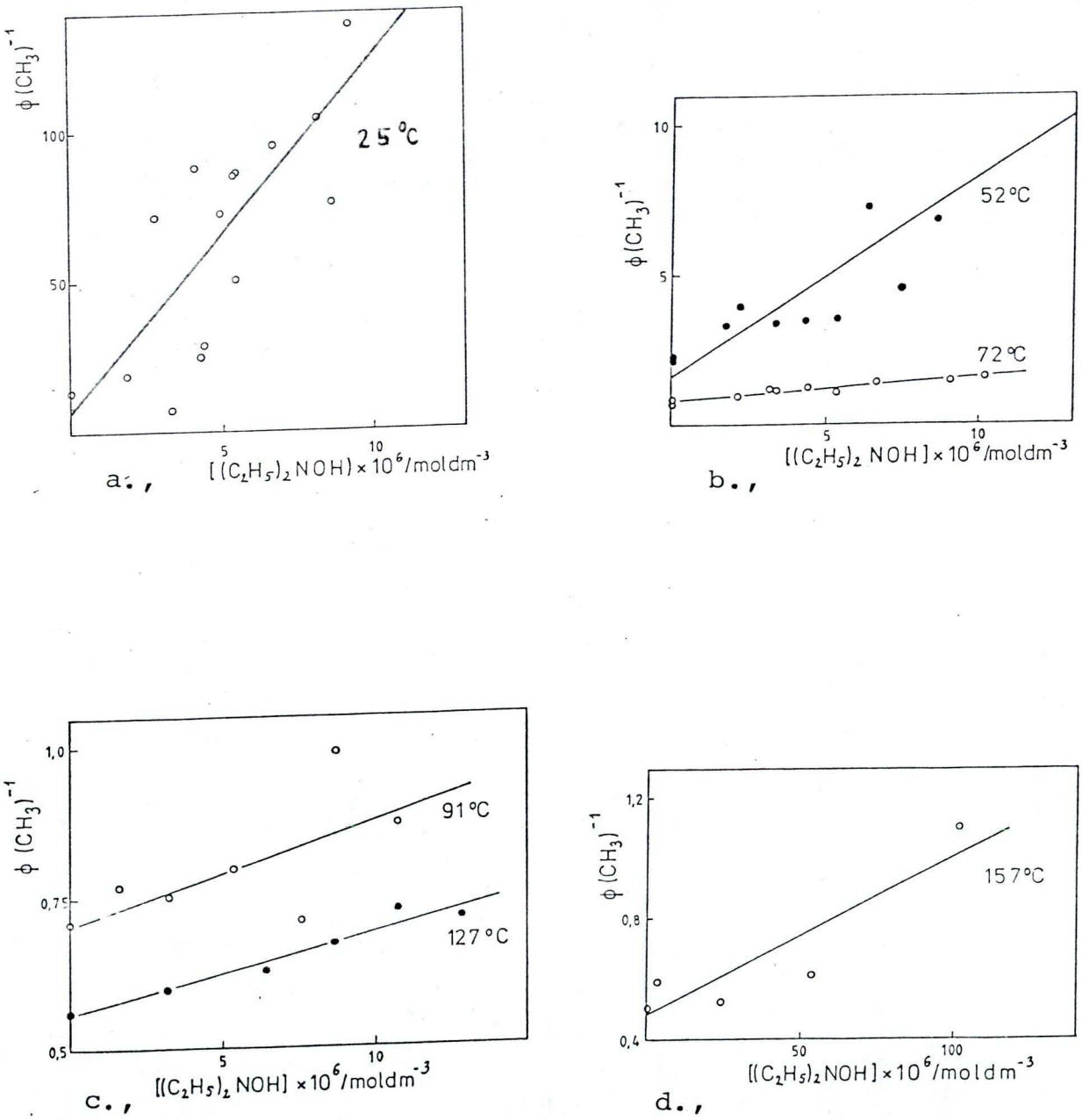
6.5. táblázat: A 6.4. ábra Stern-Volmer egyeneseinek paramé-terei

$t/^{o}C$	25	52	72	91	127	157
$k_Q\tau_o x10^{-4}/M^{-1}$	190 ± 450	40.1 ± 16.6	8.49 ± 2.00	2.32 ± 0.73	2.34 ± 0.35	4.35 ± 0.79
$\phi^{o}(CH_3)$	0.12 ± 0.05	0.62 ± 0.22	1.20 ± 0.13	1.41 ± 0.32	1.80 ± 0.16	2.03 ± 0.09

A $k_Q\tau_o$ szorzatokból a k_Q hőmérsékletfüggését a τ_o tényező hőmérsékletfüggésének ismeretében lehet kinyerni. A triplett aceton τ_o élettartama azonban csak három hőmérsékleten ismeretes. Ezért a k_Q hőmérsékletfüggésének megállapitására azt az eljárást választottuk, hogy mind a $k_Q\tau_o$ szorzatot, mind a τ_o tényezőt Arrhenius összefüggéssel közelitjük, mintegy interpolá-

ciós formulaként alkalmazva azt.

6.4. ábra: A metilgyökképződés kvantumhatásfoka /C_2H_5/$_2$NOH adalék jelenlétében Stern-Volmer ábrázolásban



A $k_Q\tau_o$ szorzatra a

$$k_Q\tau_o = 10^{2.4\pm1.4} \exp\left(-\frac{-17.2\pm10.1\ \mathrm{kJmol^{-1}}}{RT}\right)\mathrm{mol^{-1}dm^3}$$

összefüggést kaptuk. A τ_o értékeket 18.6 kPa acetonnyomásra a 4.1. pont adataiból számitottuk (6.6.táblázat), a pontokra a

$$\tau_o^{-1} = 10^{9.0\pm1.3}\exp - \frac{30.6\pm4.8\ \mathrm{kJmol^{-1}}}{RT}\ )\ \mathrm{s^{-1}}$$

összefüggést illesztettük. Ezek ismeretében a

$$k_Q = (k_Q\tau_o)\tau_o^{-1}$$

azonosság felhasználásával a

$$k_Q = 10^{11.4\pm2.7}\exp\left(-\frac{13.8\pm14.9\ \mathrm{kJmol^{-1}}}{RT}\right)\mathrm{mol^{-1}dm^3s^{-1}}$$

Arrhenius összefüggés adódik a triplett aceton és dietilhidroxilamin közti kioltási reakció sebességi együtthatójára.

6.6. táblázat: A relaxált triplett aceton reciprok élettartama(τ_o^{-1}) 18.6 kPa nyomáson különböző hőmérsékleten

$t/^oC$	25	50	85
τ^{-1}/s^{-1}	5140	8130	40900

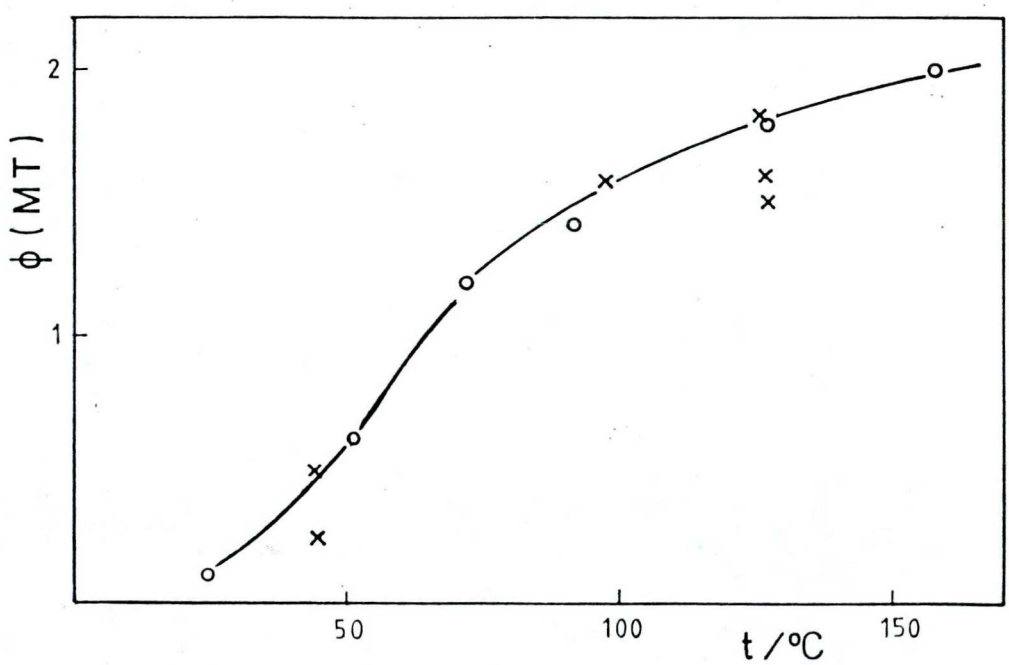
Lissi és mtsai [57] a triplett benzil és a dietilhidroxilamin közti kioltási reakció sebességi együtthatójára a

$$k_Q = 10^{11.2}\exp\left(-\frac{11.3\ \mathrm{kJmol^{-1}}}{RT}\right)\mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$$

Arrhenius-összefüggést kapta n-dodekán oldószerben. Az Arrhenius-paraméterek hasonlóak, mint az általunk számitott értékek, ami a reakciók hasonlóságából várható is. Feltételezhető, hogy a kioltás mindkét esetben fotoredukcióval történik [50].

A 6.5. táblázatban összefoglaltuk a "metil-termékek" képződési kvantumhatásfokának 0 adalékkoncentrációra vett értékét is.

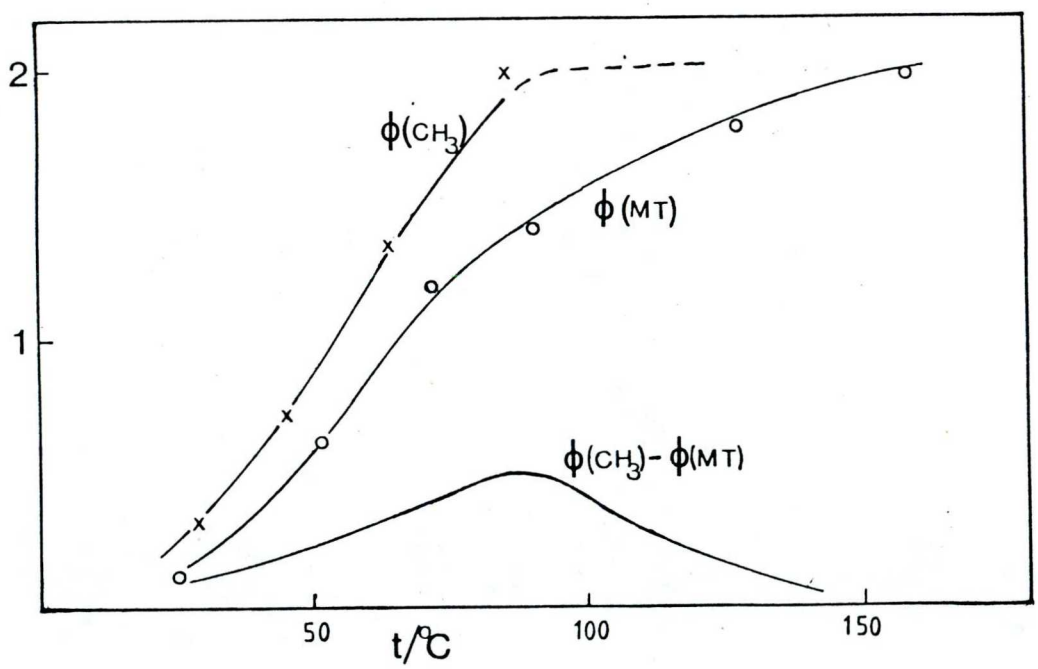
6.5. ábra: A "metil-termékek" képződési kvantumhatásfoka aceton fotolizisében a hőmérséklet függvényében (O: jelen munka, x: [21]).



Ezeket az adatokat a 6.5. ábrán is bemutatjuk. A hőmérséklet növelésével a $\phi(MT)$ kvantumhatásfok nő. Összehasonlításul szerepel az ábrán a Larson és O'Neal[9]adataiból számitható $\phi(MT)$-t görbe is. Az egyezés jónak mondható.

Ezzel az eljárással a metilgyököknek csak azt a hányadát mérjük, mely nem alakul vissza acetonná acetilgyökkel kombinálódva. Ha tehát összehasonlitjuk a $\phi(MT)$-nak a dietilhidroxilaminos eljárással kapott értékeit az etilmerkaptán alkalmazásával nyert metilgyökképződési kvantumhatásfokokkal, utalást kapunk a CH_3+ CH_3CO rekombinációban "eltünő" metilgyökhányadról. A 6.6. ábrán látható az összehasonlitás.

6.6. ábra: A metilgyökképződés $(\phi(CH_3))$ és a "metil-termékek" $(\phi(MT))$ képződési kvantumhatásfoka a hőmérséklet függvényében.



Az ábrán felvettük a metilgyök $\phi(CH_3)$ és a "metil-termékek" $\phi(MT)$ képződési kvantumhatásfokának különbségét $\phi(CH_3)-\phi(MT)$ is, ami a metilgyökök aceton-ná alakuló hányadát jelenti. Látható, hogy a hőmérséklet növekedtével a különbség növekszik, 80-90°C körül a legnagyobb, attól kezdve pedig csökken. A jelenség oka az lehet, hogy az aceton fotolizisében a metil- és acetilgyökkoncentrációt a gyökképződés és - fogyás egyensulya szabja meg, A hőmérséklet növelésével a képződés sebessége (a ϕ_d révén) gyorsabban nő, mint a fogyasztó reakciók (melyek közül leglényegesebb az acetilgyök bomlása). Igy kialakulhat, hogy a hőmérséklet növekedtével a CH_3+CH_3CO jelentősége egy darabig nő. A maximum hőmérséklete elég jó összhangban van Cundall és Davies [33] $\phi(CO)$ méréseivel. A 2.5. pontban már bemutattuk ezt a $\phi(CO)$ görbét (2.8. ábra,) melynek legmeredekebb szakasza 80°C tájékán kezdődik, mutatván az acetilgyök bomlásának hirtelen gyorsulását.

7. A VIZSGÁLT ADALÉKOK ÖSSZEHASONLITÁSA TRIPLETT KIOLTÓ ÉS GYÖKCSAPDÁZÓ TULAJDONSÁGAIK SZERINT.

A vizsgálataink során meghatároztuk a kénhidrogén az etilmerkaptán és a dietilhidroxilamin és a triplett aceton közti kioltási reakció, valamint az adalékok és metilgyök közti gyökfogási reakció sebességi együtthatóját. Ezek ismerete lehetővé teszi, hogy összehasonlitsuk az adalékokat triplett kioltó illetve gyökfogó hatásuk szempontjából, ha e tulajdonságok mérésére megfelelő mutatót találunk.

A triplett kioltó hatást jól méri a triplett élettartam relativ csökkenése:

$$\eta_Q = \frac{\tau_o - \tau}{\tau_o} , \qquad (7.1)$$

melyet a kioltási sebességi együttható ismeretében tetszőleges adalékkoncentrációra számitani lehet.

A metilgyökcsapdázó hatás mértékül a metilgyökök metánná alakuló hányadát választottuk, melyet az

$$\eta_H = \frac{r(CH_4)}{r(CH_4) + 2r(C_2H_6)} \qquad (7.2)$$

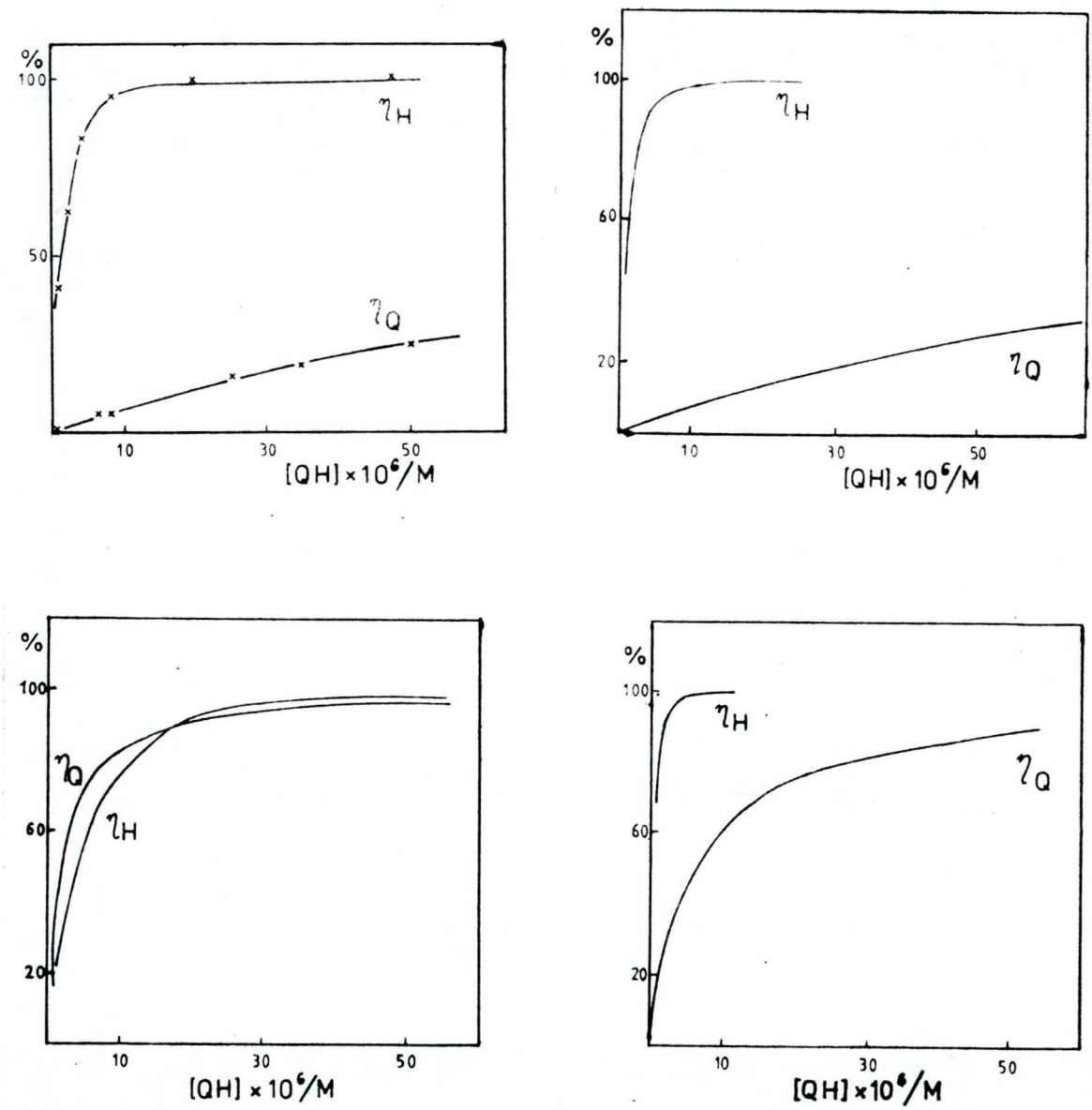
összefüggéssel közelitettünk (r(x) az x termék képződési sebessége.) η_H-t a gyökcsapdázási reakció sebességi együtt-

hatójának ismeretében, a stacionárius metilgyökkoncentráció kiszámitása utján lehet megkapni. Ezeknek a mutatóknak az alkalmazásával összehasonlitjuk a H_2S, C_2H_5SH, $(C_2H_5)_2NOH$ és irodalmi adatok [64,65] alapján a $(C_4H_9)_3SnH$ adalékokat. Az η_Q és η_H értékeket különböző adalékkoncentrációknál $5x\ 10^{-9}$ $moldm^{-3}$ s^{-1} fényelnyelési sebesség esetén számitottuk ki, és a 7.1. ábrán mutatjuk be.

Látható, hogy a H_2S és a C_2H_5SH már alacsony, $5-8\ x10^{-6}$ $moldm^{-3}$ koncentrációban 95% körüli hatékonysággal csapdázza a metilgyököket, ugyanekkor 5% körüli, elhanyagolható mértékü a triplett kioltó hatása. Egyéb ketonoknál ez a hatás még jelentéktelenebb, mert azok triplett élettartama nagyságrendekkel kisebb, mint az acetoné. Ezért a H_2S és C_2H_5SH adalék jól használható gyökképződési kvantumhatásfokok mérésére egyéb ketonoknál is ugy, hogy a bomlásban keletkező alkilgyököket mérhető alkánokká konvertáljuk.

A dietilhidroxilamin és a tributilsztannán triplett kioltás szempontjából hatékonyabb, mint gyökfogóként, ezért a fenti módon gyökcsapdázási célokra nem felelnek meg.

7.1. ábra: Az η_H gyökcsapdázási és η_Q triplett kioltási hatékonyságok aceton fotolizisében a./ H_2S, b./ C_2H_5SH, c./ $(C_2H_5)_2NOH$ d./ $(C_4H_9)_3SnH$ adalék jelenlétében



8. ÖSSZEFOGLALÁS

Vizsgálataink összegzéseként vázoljuk főbb eredményeinket.

Irodalmi információk alapján megállapitottuk, hogy az aceton gőzfázisu fotolizisében a forró triplett képződési kvantumhatásfoka 1-hez közeli, igy a bomlásban a szingulett állapot szerepe nem nagyon jelentős. Kimutattuk továbbá, hogy a fotolizist legkonzekvensebben leiró O'Neal--Larson féle szkéma azt az ellentmondást rejti magában, hogy a forró triplett látszólag lassabban bomlik, mint a relaxált triplett állapotu acetonmolekula.

Kisérleti uton meghatároztuk a metilgyökképződés kvantumhatásfokát valamint a metilgyökből előálló stabil végtermékek (a "metil-termékek") képződési kvantumhatásfokát. A két érték különbségéből kitünt, hogy a hőmérséklet növelésével az acetonná visszaalakuló metilgyökhányad kis és nagy hőmérsékleteken nem jelentős, 80°C körül viszont $\phi(CH_3COCH_3)\approx 0.5$.

Meghatároztuk a metilgyök H_2S, C_2H_5SH és $(C_2H_5)_2NOH$ -ról történő H-absztrakciós reakciójának sebességi együtthatóit, az utóbbi kettőt Arrhenius paraméterekkel együtt.

Megvizsgáltuk a H_2S, C_2H_5SH és $(C_2H_5)_2S$ és triplett aceton közti kioltási reakció sebességi együtthatóját

és javaslatot tettünk a folyamat mechanizmusára.

Meghatároztuk a triplett aceton dietilhidroxilamin általi kioltási sebességi együtthatóját a hőmérséklet függvényében.

Vizsgálataink során megállapitottuk, hogy a H_2S és a C_2H_5SH alkalmasak arra, hogy ketonok fotolizisében a gyökképződés kvantumhatásfokát mérjük. Ezek az adalékok ugyanis elegendően gyenge triplett kioltók ahhoz, hogy a reakcióelegybe adva a triplett állapotot gyakorlatilag ne befolyásolják olyan koncentrációkban, amikor a keletkezett gyököket gyakorlatilag teljesen stabil, mérhető alkánná konvertálják. Ilyen körülmények közt tehát az alkánképződés kvantumhatásfokának meghatározásával a gyökképződés kvantumhatásfoka egyszerüen megkapható.

IRODALOM

[1] Hansen D.A., Lee E.K.C., J.Chem. Phys. 62, 183-189 (1975)

[2] Greenblatt G.D., Ruhman S., Haas Y., Chem.Phys.Lett. 112, 200-206 (1984)

[3] Calvert J.G., Pitts J.N.Jr., Photochemistry, John Wiley&Sons, New York 1966

[4] Goodman L., Hollas J.M., Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Ch.J., Physical Chemistry Vol. III. Henderson D. Ed. Academic Press, New York 1969

[5] Hess B., Bruna P.J., Buenker R.J., Peyrimhoff S.D. Chem. Phys. 18, 267-280 (1976)

[6] Turro N.J., Moder Molecular Photochemistry, Benjamin/ /Cummings, Menlo Park 1978.

[7] Grigorjev Ja.M., Szverdlova O.V., SPSTL 977 Khp-D81 (1981)

[8] Caldwell J., Hoare D.E., J.Am.Chem.Soc. 84, 3987- -3990 (1962)

[9] Larson C.W., O'Neal H.E., J.Phys.Chem.70, 2475- -2486 (1966)

[10] Turro N.J., Dalton J.C., Dawes K., Farrington F., Hautala H., Morton D., Niemczyk M.,Schore N., Acc. Chem. Res. 5, 92-101 (1972)

[11] Lee E.K.C., Lewis R.S., Adv.Photochem. 12, 1-96 (1980)

[12] Baba M., Hanazaki I., Chem.Phys Lett., 103, 93-97 (1983)

[13] Luckey G.W., Noyes W.A., Jr. J.Chem. Phys. 19, 227-31 (1951)

[14] Breuer G.M., Lee E.K.C., J.Phys. Chem. 75, 989-990 (1971)

[15] Kaskan W.E., Duncan A.B.F., J.Chem.Phys. 18, 427-431 (1950)

[16] Yardley J.T., Introduction to Molecular Energy Transfer, Academic Press, New York (1980)

[17] Van der Werf R., Kommandeur J., Chem. Phys. 16, 125-150 (1976)

[18] Bitto H., Stafast H., Russegger P., Huber R.J., Chem. Phys. 84, 249-256 (1984)

[19] Halpern A.M., Ware W.R., J.Chem. Phys. 54, 1271-1277 (1971)

[20] Noble M., Lee E.K.C., J.Phys.Chem. 87 , 4360-4361 (1983)

[21] O'Neal H.E., Larson C.W., J.Phys.Chem. 73, 1011-1022 (1969)

[22] Gillispie G.D., Lim E.C., Chem.Phys.Lett 34, 513-518 (1975)

[23] Groh H.J., Luckey G.W., Noyes W.A., Jr., J.Chem.Phys. 21, 115- (1953)

[24] Heicklen J., J.Am.Chem.Soc. 81, 3863-3866 (1959)

[25] Heicklen J., Noyes W.A., Jr.,J.Am.Chem. Soc. 81,3858-3863 (1959)

[26] Gardner E.P., Wijayaratne R.D., Calvert J.G., J.Phys. Chem. 88, 5069-5075 (1984)

[27] Noyes W.A., Jr., Dorfman L.M., J.Chem. Phys. 16, 788-797 (1948)

[28] Gandini A., Hackett P.A., J.Am.Chem.Soc. 99, 6195-6205 (1977)

[29] Abuin E., Lissi E.A., J.Photochem. 5, 65-68 (1975)

[30] Pritchard H.O., The Quantum Theory of Unimolecular Reactions, Cambridge Univ. Press, (1984)

[31] Cocheanainn C.O., Sidebottom H.W., J.Photochem. 13, 55-66 (1980)

[32] Bérces T., Photochemistry of aldehydes and ketones, Bamford C.H., Tipper C.F.H. Eds. Comprehensive Chemical Kinetics Vol.5., Elsevier Amsterdam 1972

[33] Cundall R.B., Davies A.S., Proc.Roy.Soc. A290, 563-582 (1966)

[34] Sandros K., Acta.Chem.Scand.23, 2815-2819 (1969)

[35] Yekta A., Turro N.J., Chem.Phys.Lett. 17, 31 (1972)

[36] Turro N.J., Achare N.E., Steinmetzer H.C., Yekta A., J.Am. Chem. Soc., 96, 1936 (1974)

[37] Pennington R.E., Kobe K.A., J.Am. Chem.Soc. 79, 300-305 (1957)

[38] Robinson P.J., Holbrook K.A., Unimolecular Reactions, John Wiley, London(1972)

[39] Noyes W.A., Jr.,Porter G.B. Jolley J.E.,Chem.Rev.56, 49 (1956)

[40] Watkins K.W., Ward W.W., Int.J.Chem.Kin. 6, 855-873 (1974)

[41] Nicholson A.J.C., Can.J.Chem.61, 1831-1837 (1983)

[42] Parkes D.A., Chem.Phys.Lett. 77, 527-532 (1981)

[43] Herr D.S., Noyes W.A., Jr.,J.Am.Chem.Soc. 62, 2052-2058 (1940)

[44] Kondratyev V.N., Konsztantü szkorosztyi gazofaznüh reakcij, Nauke Moszkva (1970)

[45] Endrenyi L., LeRoy D.J., J.Phys.Chem. 71, 1334 (1967)

[46] Shepp A., J.Chem.Phys. 24, 939 (1956)

[47] Porter G., Dogra S.K., Loufty R.O., Sugamori S.E. Yip R.W., J.Chem.Soc Faraday Trans I., 69, 1462-1473 (1973)

[48] Zepp R.G., Wagner P.J., J.Chem.Soc.Chem. Commun. 167-178 (1972)

[49] Gutenplan J.B., Cohen S.G., J.Chem.Soc.Chem.Commun. 247-248 (1969)

[50] Encina M.V., Lissi E.A., Soto H., J.Photochem. 16, 43-49 (1981)

[51] Patai S. (Ed.) The chemistry of the thiol group Wiley-Interscience,

[52] Gutenplan J.B., Cohen S.G., J.Org.Chem. 38,2001-2007 (1973)

[53] Cohen S.G., Rose A.W., Stone P.G. Tetrahedron Lett. 3101-3104 (1976)

[54] Inbar S., Linshitz H., Cohen S.G., J.Am. Chem. Soc. 104, 1679-82 (1982)

[55] Bachiri M.,G.Mourier, P.Carlier, J.E.Dubois J.Chim.Phys. 77, 899-905 (1980)

[56] Davidson R.S., Adv.Phys.Org.Chem. 19, 1-130 (1980)

[57] Cáceres T., Encinas M.V., Lissi E.A., J.Photochem. 27, 109-114 (1984)

[58] Imai N., Toyama O., Bull.Chem.Soc. Japan 33, 652-655 (1960)

[59] Gray P., Herod.A.A., Leyshon L.J.m Can.J.Chem. 47, 689-690 (1969)

[60] Gray P. Herod.A.A., Jones A., Chem.Rev. 71, 247-294 (1971)

[61] Kerr J.A., Trotman-Dickenson A.F., J.CHem. Soc. 3322 (1957)

[62] Greig G., Thynne J.C.J., Trans.Farad.Soc. 62, 379-387 (1966)

[63] Abuin E., Encina M.V., Diaz S., Lissi E.A., Int.J. Chem.Kinet 10, 677-686 (1978)

[64] Wagner P.J., J.Am.Chem.Soc. 89, 2503-2505 (1967)

[65] Chatgilialoglu C., Ingold K.U., Scaiano J.C., J.Am. Chem.Soc. 102, 7739-7742 (1981)