

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,  
Fizikai Kémia Tanszék*

**Ph.D. értekezés tézisei**

**AZ ACETON ÉS AZ ACETONILGYÖK  
NÉHÁNY LÉGKÖRKÉMIAILAG FONTOS  
ELEMI REAKCIÓJÁNAK KINETIKAI VIZSGÁLATA**

Készítette  
**Farkas Edit**

Témavezető  
**Prof. Dóbé Sándor**

*MTA Kémiai Kutatóközpont Szerkezeti Kémiai Intézet,  
Reakciókinetikai Osztály*

**Budapest, 2005.**

## BEVEZETÉS

Az elemi reakciók, a legegyszerűbb kémiai reakciók, amelyek az összetett folyamatok építőkövei. Az elemi reakciók tanulmányozásával egyre mélyebb ismereteket szerezhetünk olyan összetett rendszerekről, mint pl. a Föld légköre, ipari folyamatok, égések stb..

Az elemi reakciók tanulmányozása a reakciókinetika tárgykörébe tartozik. Manapság a reakciókinetika a reakciók sebességi együtthatóinak meghatározása mellett foglalkozik például az elemi reakciók sebességének és mechanizmusának molekuláris szintű tanulmányozásával, amelyet a kísérleti és elméleti módszerek nagyfokú fejlődése tett lehetővé. A korszerű kísérleti módszerek közül elsősorban a lézerek alkalmazása emelhető ki. A reakciókinetika másik fontos területe a kinetikai adatok gyakorlati alkalmazása, ami az összetett rendszerek számítógépes modellezését jelenti.

Kutatásaim célja reakciókinetikai szempontból különösen érdekes és gyakorlati szempontból is fontos elemi reakciók tanulmányozása volt.

Kísérleti munkám során a következő – *szabadgyök + molekula* illetve *szabadgyök + szabadgyök* típusú – gázfázisú elemi reakciók kinetikai vizsgálatát végeztem el:





## KÍSÉRLETI MÓDSZER

A méréseket a direkt reakciókinetikai kísérleti technikák sorába tartozó termikus gyorsáramlásos (GYS) módszerrel végeztem. A reakciókban szereplő szabadgyököket (OH-gyök, acetonilgyök, metoxilgyök) különféle gázfázisú titrálási reakciókkal állítottam elő. A kísérletek döntő többségében a reakciókban fogyó illetve keletkező szabadgyökök koncentráció-változását követtem nyomon a reakcióidő függvényében. A szabadgyökök megfigyelésére kétféle optikai detektálási módszert – a rezonancia-fluoreszcenciát (RF) és a lézerindukált-fluoreszcenciát (LIF) – alkalmaztam. Gerjesztő fényforrásként „rezonancia lámpát”, XeF excimer lézert ( $\lambda = 351 \text{ nm}$ ) és Nd:YAG lézer által pumpált festéklézert használtam.

A sebességi együtthatók meghatározásakor a kísérletek kivitelezése az ún. „on-off” technikával történt. Ez egy olyan mérés technikai fogás, amely lehetővé teszi, hogy a GYS kísérletek során korrigáljunk a falifogyásra, és így a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót közvetlenül határozzuk meg.

Az elágazási arány meghatározását célzó kísérletekben alkalmaztam az összehasonlító (vagy más néven komparatív) módszert, ami a termékképződési elágazási arányok összehasonlításán alapul és lehetővé teszi, hogy a meghatározáshoz relatív gyökkoncentrációk mérésén keresztül jussunk el.

A kísérleteket minden esetben pszeudo-elsőrendű körülmények között, a reaktáns nagy feleslegében,  $[\text{reaktáns}] \gg [\text{szabadgyök}]_0$ , végeztem.



## ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

### Az OH + aceton reakció kinetikájának és mechanizmusának vizsgálata

1. A gyorsáramlásos kísérleti technika alkalmazásával meghatároztam az OH + aceton bruttó reakció (1) sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggését a  $T = (243 - 353)$  K hőmérséklettartományban 2,6 mbar nyomáson, hélium vivőgázban. Megállapítottam, hogy a reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése nem írható le az Arrhenius összefüggéssel: szobahőmérséklet alatt a sebességi együttható alig változik a hőmérséklet csökkenésével. Ezideig az (1) reakció nem-Arrhenius típusú viselkedését csak fotolitikus kísérletekben állapították meg.
2. A GYS-LIF mérőrendszerben tanulmányoztam az (1a) reakcióban az acetonylgyök-képződés elágazási arányának ( $\Gamma_{1a} = k_{1a} / k_1$ ) hőmérsékletfüggését. A vizsgált  $T = (253 - 343)$  K hőmérséklettartományban – két gyökforrást alkalmazva ( $F + H_2O$  és  $H + NO_2$ ) –  $\Gamma_{1a} = (0,91 \pm 0,06(2\sigma))$  és  $\Gamma_{1a} = (0,83 \pm 0,06(2\sigma))$  értéket határoztam meg és megállapítottam, hogy az elágazási arány nem függ a hőmérséklettől. A reakció tehát gyakorlatilag csak az (1a) reakcióúton megy végbe, szemben néhány korábbi irodalmi állítással.
3. Egy irodalmi közlemény nyomán tanulmányoztam a víz hatását az OH + aceton reakció kinetikájára: GYS-LIF kísérleteket végeztem nagy vízkoncentráció mellett. Három kísérletsorozat eredményeiből azt a következtetést vontam le, hogy szobahőmérsékleten (és annak közvetlen közelében) a víznek nincs kimutatható hatása a bruttó reakció kinetikájára és az acetonylgyök-képződés elágazási arányára sem.

4. A GYS-RF technikával meghatároztam az OH + *d*<sub>6</sub>-aceton (2) reakció sebességi együtthatóját 300 K hőmérsékleten és 2,66 mbar nyomáson:  $k_2(300\text{ K}) = (3,24 \pm 0,23(2\sigma)) 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Előző mérési eredményeim felhasználásával kiszámoltam a kinetikai izotóphatás értékét:  $KIE = (k_{OH+aceton} / k_{OH+d_6-aceton}) = (5,4 \pm 0,5(2\sigma)) \quad (T = 300\text{ K})$ .

*Az acetonilgyök néhány elemi reakciójának kinetikai vizsgálata*

5. Az acetonilgyök oxigén molekulával végbemenő reakciója (3) a kombinálódási-elbomlási típusú elemi reakciók csoportjába tartozik. Szobahőmérsékleten direkt kinetikai mérésekkel igazoltam a reakció sebességi együtthatójának nyomásfüggését a kis nyomástartományban ( $p = (1,3 - 10,6)$  mbar (He)). A mérési adatsor – bimolekulás sebességi együtthatók az inert gáz nyomásának függvényében – illesztésével meghatároztam a sebességi együttható kisnyomású határértékét:  $k_{3,0}(298\text{ K}) = (4,14 \pm 0,55 (2\sigma)) 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molekula}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Eredményeim alapján  $k_{3,0}(298\text{ K})$  értéke nagyobb megbízhatósággal volt megadható az irodalomban közölt értéknél.
6. Szobahőmérsékleten és 2,84 mbar nyomáson megvizsgáltam, hogy az acetonilgyök + O<sub>2</sub> reakcióban (3a) keletkezik-e termékként hidroxilgyök. Megállapítottam, hogy az OH-gyök keletkezésének mértéke a reakcióban elhanyagolható,  $\Gamma_{3a} \leq 0,04$ .
7. Az acetonilgyök nitrogén-monoxiddal (4) és nitrogén-dioxiddal (5) végbemenő reakciójának kinetikáját GYS-LIF mérőrendszerben vizsgáltam. A reakciók sebességi együtthatóját 298 K-en és 2,85 mbar nyomáson

határoztam meg, amelyek,  $\text{cm}^3 \text{molekula}^{-1} \text{s}^{-1}$  egységben kifejezve:  
 $k_4(298 \text{ K}) = (1,04 \pm 0,19(2\sigma)) 10^{-11}$  és  $k_5(298 \text{ K}) = (3,25 \pm 0,65(2\sigma)) 10^{-11}$ .

8. Szobahőmérsékleten és 2,85 mbar nyomáson tanulmányoztam az acetonylgyök és hidrogénatom (6) gyök-gyök típusú reakciójának kinetikáját. Ez az elemi reakció rendkívül gyors, sebességi együtthatójára csak alsó határértéket tudtam megadni:  $k_6(298 \text{ K}) \geq 3 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molekula}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
9. Saját eredményeim és irodalmi adatok feldolgozásával tanulmányoztam az acetonylgyök szerkezete és reaktivitása közötti kapcsolatot. Az általam vizsgált elemi reakciók esetében azt a következtetést vontam le, hogy az acetonylgyök delokalizált elektronrendszere nem vezet egyértelműen csökkent reaktivásra. Megállapítottam továbbá, hogy az acetonylgyök és az allylgyök nagyon hasonló reaktivitást mutat annak ellenére, hogy az allylgyökben sokkal nagyobb mértékű az elektron delokalizáció.
10. GYS-LIF mérésekkel meghatároztam az acetonylgyök HBr molekulával végbemenő reakciójának (7) sebességi együtthatóját szobahőmérsékleten ( $p = 2,66 \text{ mbar}$ ):  $k_7(298 \text{ K}) = (3,04 \pm 0,20(2\sigma)) 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{molekula}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
11. A (7) reakcióra meghatározott sebességi együtthatót felhasználtam az acetonylgyök képződési entalpiájának becslésére. A „fordított irányú” reakcióra az irodalomban található sebességi együtthatók felhasználásával:  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2) = (-24,3 \pm 5,8(1\sigma)) \text{ kJ mol}^{-1}$  és  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2) = (-28,1 \pm 3,1(1\sigma)) \text{ kJ mol}^{-1}$  értékeket származtattam.

12. Meghatároztam a metoxilgyök + HBr reakció (8) sebességi együtthatóját szobahőmérsékleten ( $p = 2,3$  mbar)  $k_8(298 K) = (1,40 \pm 0,27(2\sigma)) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Ez a reakció a metoxilgyök hidrogén absztrakciós reakciói közül szobahőmérsékleten messze a leggyorsabb reakció, amit az átmeneti állapot poláros szerkezetével magyaráztam.

## LEHETSÉGES ALKALMAZÁS

A meghatározott kinetikai adatok, valamint az acetonylgyök képződési entalpiája kiindulási adatokként szolgálhatnak a légkör kémiai folyamatait leíró számítógépes modellekben. Ilyen modelleket alkalmaznak például fontos környezetvédelmi intézkedések tudományos megalapozására.

A vizsgált reakciók közül a legjelentősebb légkörkémiai vonatkozása az OH + aceton reakciónak és az acetonylgyök oxigén molekulával végbemenő reakciójának van.

Az aceton különösen a felső troposzférában játszik fontos szerepet, ahol jelentős OH-gyökforrás lehet. Az aceton légköri szerepének leírásához elengedhetetlen az OH + aceton reakció kinetikájának és mechanizmusának ismerete.

Az acetonylgyök képződési entalpiájának ismeretében megbecsülhető, hogy az acetonylgyök elbomlási reakciójának sebessége sok nagyságrenddel kisebb, mint az oxigén molekulával végbemenő reakciójának sebessége a légkörben. Régebben az acetonylgyök + O<sub>2</sub> reakciót a légköri modellekben nyomásfüggetlen reakcióként vették figyelembe, kinetikai eredményeim szerint azonban ez a feltételezés nem állja meg a helyét.



## KÖZLEMÉNYEK

### Az értekezés alapjául szolgáló publikációk:

1. Vasvári G., Szilágyi I., Bencsura Á., Imrik K., Farkas E., Dóbé S., Bérces T., E. Henon, S. Canneaux, F. Bohr: **Reakció és komplexképződés OH-gyök és aceton között**, *XXIII. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia*, 2000. október 19-21. Szerkesztő: Marek Nándor és Szabó Klára, Pécs, 72-76. oldal, (2001).
2. E. Farkas, I. Szilágyi, S. Dóbé, T. Bérces, F. Márta: **Kinetic Isotope Effect in the Reaction of OH Radical with Acetone- $d_6$** , *React. Kinet. Catal. Letters*, 80, 351, (2003).
3. E. Farkas, K. Imrik, I. Szilágyi, Gg. Kovács, S. Dóbé, F. Márta: **Polar effect in the reaction of  $CH_3O$  with HBr**, *React. Kinet. Catal. Letters*, 83, 315, (2004).
4. K. Imrik, E. Farkas, G. Vasvári, S. Dóbé, I. Szilágyi, D. Sarzinsky, T. Bérces, F. Márta: **Laser spectrometry and kinetics of selected elementary reactions of the acetyl radical**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 3958, (2004).
5. E. Farkas, Gg. Kovács, I. Szilágyi, S. Dóbé, T. Bérces, F. Márta: **Rate constant for the reaction of  $CH_3C(O)CH_2$  radical with HBr and its thermochemical implication**, *Int. J. Chem. Kinetics*, közlésre elfogadva, 2005. május 26.

**Egyéb közlemény:**

6. S. Dóbé, K. Imrik, I. Szilágyi, Á. Bencsura, E. Farkas, T. Bérces: **Heats of Formation for Free Radicals of Combustion Importance Determined by Reaction Kinetics Measurements**, *Proc. of the 4<sup>th</sup> Japan – Central Europe Joint Workshop on Energy and Information in Non-Linear Systems*, Brno (CR), November 10-12, (A. Gottvald, Ed.), p. 246, (2001).

**A disszertáció témakörében tartott előadások és nemzetközi konferencián bemutatott poszterek:**

1. Farkas E.: **Az OH-gyök reakciója acetonnal**, V. Doktori Kémiai Iskola, Királyrét, 2002. május 21-22. (előadás)

2. Farkas E.: **Az OH-gyök reakciója acetonnal**, MTA-KK Tudományos Napok, Budapest, 2002. május 27-28. (előadás)

3. K. Imrik, G. Vasvári, E. Farkas, I. Szilágyi, D. Sarzynski, S. Dóbé, T. Bérces and F. Márta: **Kinetic and Laser Spectrometric Study of the Acetonyl Radical**, *17<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics*, August 24-29, 2002, Essen, Germany. (poszter)

4. E. Farkas, Gg. Kovács, K. Imrik, G. Vasvári, I. Szilágyi, I. Fejes, Á. Bencsura, S. Dóbé, T. Bérces, F. Márta: **Kinetics and photochemical study on the atmospheric fate of acetone**, *Faraday Discussion 130 – Atmospheric Chemistry*, P41, April 11-13, 2005, Leeds, United Kingdom. (poszter)