

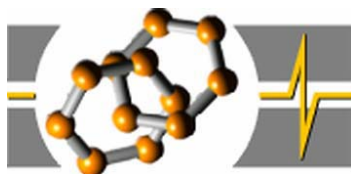


BME Vegyészmérnöki Kar

Néhány fluor- és karbonilvegyület légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata

Doktori értekezés tézisei

Kovács Gergely



MTA KK, Szerkezeti Kémiai Intézet, Reakciókinetikai Osztály

Budapest, 2006

Témavezető: Dóbé Sándor tudományos osztályvezető, a kémiai
tudomány doktora

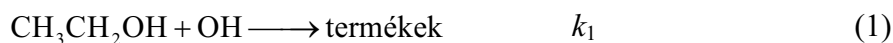
BEVEZETÉS

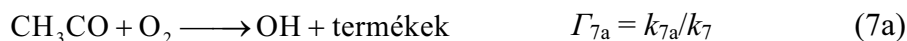
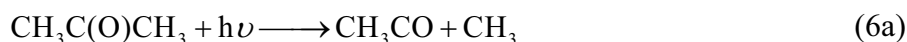
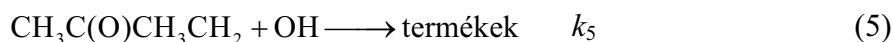
Az emberiséget legjobban veszélyeztető környezeti problémák sorába tartozik a Földet védő ózonréteg elvékonyodása és a globális felmelegedés, amely hatások a légkör megváltozott összetételére vezethetők vissza. A légkörben, az égésekben, a vegyipari szintézisek során lezajló kémiai változások összetett folyamatok, melyek elemi reakciókból épülnek fel. Az összetett kémiai folyamatok megértéséhez és kellő mélységű feltáráshoz ismerni kell a reakciómechanizmusban szereplő elemi kémiai és fotokémiai reakciók sebességi együtthatóit és kvantumhasznosítási tényezőit, ezek hőmérséklet- és nyomásfüggését.

A légkör összetett folyamatainak leírására kiterjedten alkalmaznak fizikai-kémiai számítógépes modelleket. Ezek megbízhatóságát, a betáplált mechanizmuson túl, a bemenő paraméterként szereplő elemi kémiai reakciók és fotokémiai folyamatok kísérleti kinetikai adatainak pontossága határozza meg.

A reakciókinetika különböző elméletei a kémiai reakciók molekuláris szinten lezajló történéseinek leírásával, értelmezésével és az elemi reakciók kinetikai paramétereinek számítások útján történő meghatározásával foglalkoznak. A modern reakciókinetika tudománya jelentős részben az elemi reakciók korszerű, úgynevezett direkt módszerekkel végzett kísérletein alapszik. A kísérletileg meghatározott, megbízható kinetikai adatok megteremtik a lehetőségét az egyes elméletek ellenőrzésének és továbbfejlesztésének.

Doktori munkám során néhány, a reakciókinetikai és fotokémiai kutatások előterében álló és gyakorlati szempontból is fontos gázfázisú elemi kémiai reakció és fotokémiai folyamat kísérleti vizsgálatát végeztem el. A következő reakciókat tanulmányoztam:





A tanulmányozott reakciókat két csoportba soroltam. Az első csoportba a légkörkémiailag is fontos molekulák hidroxilgyökkel végbemenő reakciói (1-5) tartoznak. A második csoportot az acetón fotolízise (6) és a fotolíziskor keletkező acetylgyök, CH_3CO , légkörkémiailag, reakciókinetikai és termokémiai szempontból fontos elemi reakciói (7-8) alkotják.

KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

Munkám során többféle kísérleti eljárást alkalmaztam, az adott reakció vizsgálatára mindig a célnak legmegfelelőbb módszert választottam. Néhány kísérleti eljárás kidolgozását, ill. továbbfejlesztését magam végeztem el.

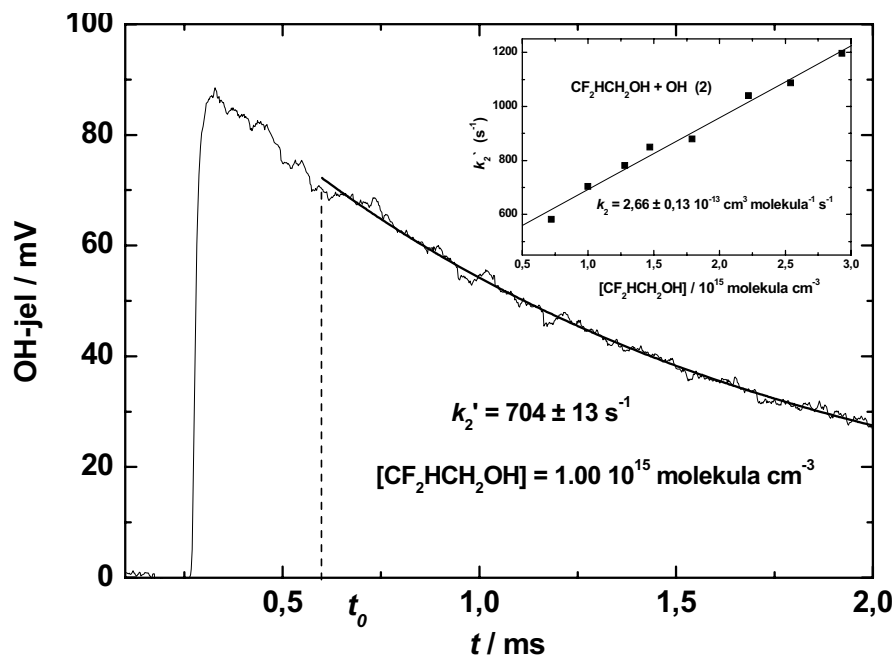
A reakciók többségének vizsgálatát a reakciókinetika direkt módszereinek alkalmazásával végeztem. A direkt eljárásokban az a közös, hogy a reakcióban elreagáló vagy keletkező atomok, ill. szabadgyökök közvetlen megfigyelésén alapulnak és az észlelés az

elemi reakciólépés által meghatározott, „valós” időskálán történik. A reakciókinetikai kísérleteket mindig pszeudo-elsőrendű körülmények között, a reaktáns nagy feleslegében végeztem. Ilyenkor a szabadgyök elsőrendű kinetika szerint reagál el, koncentrációja a reakcióidő függvényében exponenciálisan csökken.

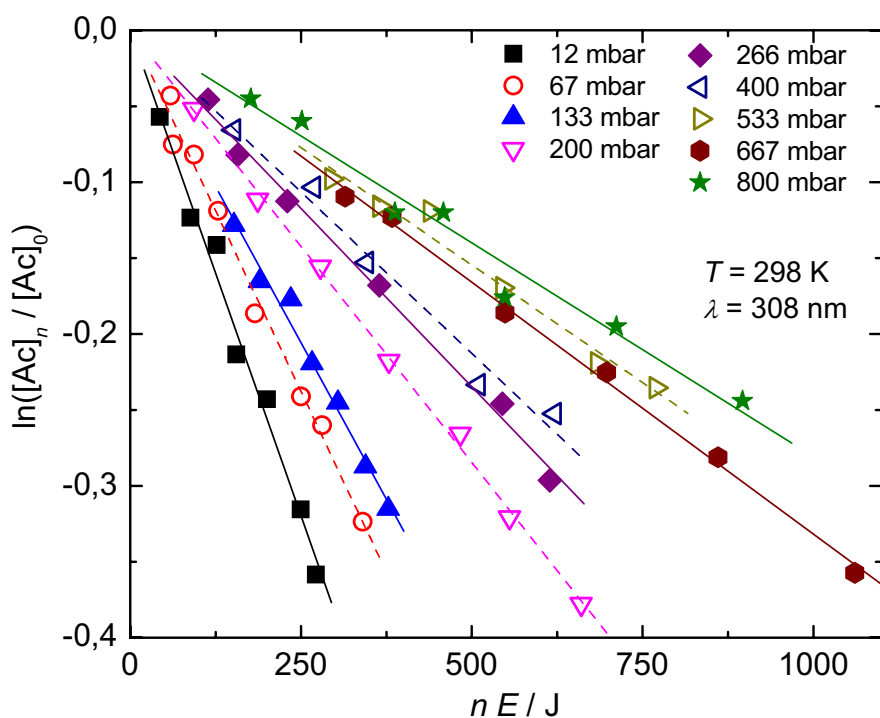
Az (1-3) és (8) reakciókat fotolitikus (LF) rendszerben vizsgáltam, ezekben a szabadgyököt (OH ill. CH_3CO) lézer villanófénnyel állítottam elő egy alkalmas gyökforrás molekula (legtöbbször HNO_3 ill. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) fotolízisével. A gyökkoncentráció időbeli változását az OH-gyök esetén rezonancia-fluoreszcencia (RF), míg az acetilgyöknél tranziens abszorpció (TA) optikai spektroszkópiai módszerrel detektáltam.

A (4-5) és (7) reakciókat gyorsáramlásos (DF) módszerrel tanulmányoztam, ekkor a szabadgyököt gyors termikus reakciókkal egy áramlási cső belsejében állítottam elő. A DF-rendszerben a reakcióidőt a keveredési- és a detektálási pont közti távolság valamint a gázsebesség határozza meg. A mérések időfelbontását az adja, hogy a keveredési pont és a detektorblokk távolsága változtatható. A gyorsáramlásos kísérletekben szintén RF illetve a (7) reakcióban a nagyobb érzékenységgű lézerindukált-fluoreszcencia (LIF) detektálást alkalmaztam.

Az acetone fogyasztási kvantumhatásfokának meghatározására (Φ_6) gázkromatográfiás analízissel összekapcsolt impulzslézer-fotolízis (LF/GC) kísérleti eljárást dolgoztam ki. A kísérletek kivitelezése során az acetone koncentrációjának csökkenését mértem, ismert impulzusszámmal és energiával ($n E$) végzett besugárzás után. A besugárzásra kerülő minták minden esetben tartalmaztak O_2 -t, az acetone fotolízisekor keletkező szabadgyökök csapdázása céljából. Külön kísérletsorozatokkal vizsgáltam a rendszeres hibák fellépését és a kísérleti paramétereket ezek ismeretében optimalizáltam.



1. ábra. Egy LF/RF kísérletben mért jellemző hidroxilgyök koncentrációprofil. A beékelten szereplő egyenes meredeksége adja meg a bimolekulás reakció sebességi együtthatóját.



2. ábra. Az aceton fogyási kvantumhatásfokának meghatározása különböző nyomásokon, szintetikus levegőben. A féllogaritmikus ábrázolás egyeneseseinek meredeksége arányos Φ_6 értékével.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

A hidroxilgyök elemi reakcióinak kinetikai vizsgálata

1. Impulzslézer-fotolízist alkalmazó reakciókinetikai eljárást dolgoztam ki, amellyel tanulmányoztam a fluorszubsztitúció reaktivitásra gyakorolt hatását az OH-gyök fluoralkoholokkal végbemenő reakciójában. A következő sebességi együtthatókat határoztam meg: k_1 (300 K) = $(3,38 \pm 0,30) 10^{-12}$, k_2 (300 K) = $(2,52 \pm 0,22) 10^{-13}$ és k_3 (300 K) = $(1,06 \pm 0,15) 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A $\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH} + \text{OH}$ (2) reakcióra elsőként adtam meg sebességi együttható értéket direkt reakciókinetikai mérésekkel.
2. A $\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH} + \text{OH}$ (2) és a $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$ (3) reakcióra meghatározott sebességi együtthatókat felhasználva meghatároztam a vizsgált fluoretanolok légköri élettartamát, amelyek viszonylag rövidek és értékük a következő: $\tau(\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}) = 58$ nap és $\tau(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 95$ nap.
3. Gyorsáramlásos mérőrendszerben tanulmányoztam az acetyl-fluorid + OH (4) reakció kinetikáját. A reakció sebességi együtthatójára k_4 (300 K) = $(7,40 \pm 0,48) 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket adtam meg, amely az első kinetikai adat a vizsgált reakcióra. A (4) reakció sebességi együtthatója alapján az $F(\text{C}(\text{O})\text{F}) = 0,054$ SAR csoportreaktivitási értéket javasoltam, amely eddig nem volt ismert a szakirodalomban.

4. Az metil-etil-keton hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójának tanulmányozását reakciókinetikai és légkörkémiái szempontok egyaránt indokolták. Gyorsáramlásos módszer (DF/RF) alkalmazásával k_5 (297 K) = $(1,09 \pm 0,09) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható értéket határoztam meg a reakcióra. Ezideig az $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}$ (5) reakció sebességi együtthatóját csak fotolitikus rendszerben határozták meg.
5. A vizsgált hidroxilgyök-reakciók (1-5) mindegyike H-lehasítással megy végbe. A reakciók sebességi együtthatója csökken a C–H kötésdisszociációs energia növekedtével, de a reaktivitást erősen befolyásolja a szubsztituensek induktív hatása, összhangban az OH-gyök elektrofil sajátosságával. Így például az etanol mintegy 14-szer gyorsabban reagál OH-gyökkel, mint az etán, ami a szekunder CH-kötés és az elektronküldő OH-csoport hatásának együttes következménye. Hasonlóképpen az metil-etil-ketonban az acetonhoz képest szekunder CH-kötés szerepel, amihez még elektronküldő metilcsoport is kapcsolódik. Ez magyarázza, hogy az metil-etil-keton OH-gyökkel végbemenő reakciója, az aceton reakcióval összehasonlítva kb. 6-szor gyorsabb. A fluorozott származékok kisebb reaktivitását az elektronszívó F-atomok hatása okozza, melyek csökkentik az elektronsűrűséget az absztrahálendő H-atomokon és így csökkentik az elektrofil OH-reakció sebességét. A hatás jelentős, amint az a következő sebességi együttható viszonyokból megállapítható: $k(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}) / k(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}) \approx 32$ és $k(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{OH}) / k(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F} + \text{OH}) \approx 23$ ($T = 298 \text{ K}$).

Az aceton fotokémiája légköri körülmények között

6. Az összes szerves molekula közül az aceton fotokémiáját vizsgálták a legkiterjedtebben, teljesen új szempontok kerültek azonban előtérbe a légköri körülmények közt végbemenő fotolízisével kapcsolatban. Gázkromatográfiás analízissel összekapcsolt, impulzuslézer fotolízis módszert dolgoztam ki, amellyel meghatároztam az aceton fogyási kvantumhatásfokát. Módszerem ellenőrzéseként igazoltam, hogy 248 nm fotolizáló hullámhosszon Φ_6 értéke egységnyi, függetlenül a kioltógáz nyomásától.
7. Megállapítottam, hogy 308 nm-en az aceton fogyási kvantumhatásfoka erőteljesen csökken a hőmérséklet csökkenésével (ld. 1. táblázat). Ezek az eredmények ellentmondanak a korábbi adatoknak, és az IUPAC ajánlásának. Megerősítik viszont egy angol kutatócsoport¹ eltérő kísérleti módszerrel kapott eredményeit.

T K	$\Phi_6(33 \text{ mbar})$	$\Phi_6(133 \text{ mbar})$
348	$0,65 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,04$
298	$0,53 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$
273	$0,41 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,01$
253	$0,35 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,02$
233	$0,31 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$

1. táblázat. Az aceton fogyási kvantumhatásfoka különböző hőmérsékleteken, szintetikus levegőben.

¹ [Blitz 2004] Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Pilling, M. J.; Arnold, S. R.; Chipperfield, M. P., *Gheophys. Res. Lett.*, **2004**, *31*, L06111.

8. 308 nm fotolízis hullámhosszon részletesen kimértem az aceton fotolízis kvantumhatásfokának nyomásfüggését szobahőmérsékleten, szintetikus levegőben. Jelentős nyomásfüggést állapítottam meg, így például a legkisebb és legnagyobb nyomáson $\Phi_6(13 \text{ mbar}) = 0,581 \pm 0,032$ és $\Phi_6(1000 \text{ mbar}) = 0,112 \pm 0,004$ értékeket határoztam meg ($T = 298 \text{ K}$). Megállapítottam, hogy a kísérleti pontok Stern-Volmer ábrázolásban ($p - \Phi_6^{-1}$) két, eltérő meredekségű szakaszt határoznak meg. A javasolt kvantumhatásfok értékek nagyon jól egyeznek a hivatkozott¹ angol kutatók eredményeivel.
9. Szobahőmérsékleten tanulmányoztam az aceton kvantumhatásfokának függését a puffergáz anyagi minőségétől, a levegőn kívül He-, Xe- és O₂-ben végeztem méréseket ($\lambda = 308 \text{ nm}$). Megállapítottam, hogy a kvantumhatásfok a különböző gázokban jelentősen eltér egymástól, pl. $\Phi_6(400 \text{ mbar O}_2) = 0,181 \pm 0,010$, $\Phi_6(400 \text{ mbar levegő}) = 0,193 \pm 0,017$, $\Phi_6(400 \text{ mbar Xe}) = 0,226 \pm 0,009$ és $\Phi_6(400 \text{ mbar He}) = 0,278 \pm 0,005$ ($T = 298\text{K}$). A nyomásfüggés jellegét Stern-Volmer ábrázolásban vizsgáltam, amelyek mindegyik puffergáz esetében nem lineáris függést mutattak.
10. Eredményeim alapján, felhasználva irodalmi utalásokat, új mechanizmust javasoltam az aceton fotolízisére. Ebben a mechanizmusban fotodisszociáció gerjesztett szingulett és triplett állapotból egyaránt végbemegy. A javasolt mechanizmus magyarázza a tapasztalt nyomásfüggést és összhangban van a vizsgált gázok eltérő kioltási hatékonyságával.

11. Egy irodalmi közleményben arról számoltak be a szerzők², hogy az aceton fogyási kvantumhatásfoka vízgőz hatására jelentősen lecsökken. Kísérleteimmel cáfoltam ezt az állítást. Megállapítottam, hogy 248- és 308 nm-en az aceton fogyási kvantumhatásfoka vízgőz jelenlétében és távollétében hibahatáron belül megegyezik.
12. Termikus (gyorsáramlásos) rendszerben végzett vizsgálataimmal igazoltam, hogy az acetylgyök reakciója O₂-vel nem egyszerű asszociációs reakció, hanem olyan „kémiai aktivációs” mechanizmus szerint megy végbe, amelyben hidroxilgyök is keletkezik. A hidroxilgyökképző reakciócsatorna elágazási arányára ($\Gamma_{7a} = k_{7a} / k_7$) a következő alsó becslést tettem: $p \leq 3,6$ mbar nyomáson $\Gamma_{7a} > 0,32$. A (7a) reakció elágazási arányára ez az első kvantitatív eredmény a szakirodalomban.
13. Lézerfotolízis technikával (LF/TA) meghatároztam az acetylgyök HBr molekulával lejátszódó reakciójának sebességi együtthatóját: k_8 (298 K) = $(3,59 \pm 0,23) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Felhasználva a meghatározott k_8 sebességi együtthatót és a visszairányú reakcióra az irodalomból átvett k_{-8} értéket, az ún. „III. főtétel analízissel” új acetylgyök standard moláris képződési entalpiaértéket adtam meg: $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{CO}) = -10,04 \pm 0,55 \text{ kJ mol}^{-1}$. Az acetylgyök képződési entalpiája alapján megadtam az aceton fotolízisének (6a) határhullámhosszát, amelynek értéke: $\lambda_{\text{hat}} = 338 \text{ nm}$.

² [Aloisio 2000] Aloisio, S.; Francisco, J. S., *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 329, 179.

ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEK

A fluorozott alkoholok az utóbbi időben freonhelyettesítőként kerültek előtérbe. A légkörbe emittált fluoralkoholok főként hidroxilgyök által iniciált fotooxidációs folyamatban bomlanak le a troposzférában, így légköri élettartamukat elsősorban az OH-gyökkel végbemenő reakciójuk sebességi együtthatója határozza meg. Ilyen esetben a reakciókinetikai mérések eredményeiből közvetlen következtetéseket vonhatunk le a vizsgált vegyület légköri szerepét illetően. A meghatározott k_2 és k_3 sebességi együtthatókat felhasználva megállapítottam, hogy a vizsgált fluoretanolok viszonylag rövid légköri élettartammal jellemezhetőek, szemben például a freonokkal, amelyek 2-3 nagyságrenddel hosszabb ideig maradnak az atmoszférában. Arra a következtetésre jutottam, hogy a 2,2-difluoretanol és a 2,2,2-trifluoretanol gyakorlati felhasználása nagy valószínűséggel nem jár káros környezatkémiai következményekkel.

Az aceton az egyik legnagyobb koncentrációban előforduló szerves anyag a légkörben. Az aceton fotolízise már a troposzférát érő viszonylag hosszabb hullámhosszakon is végbemegy, majd a fotooxidációs lebomlási folyamatban reaktív szabadgyökök keletkeznek. Ezen okok miatt az aceton a felső troposzféra kémiájának meghatározó szereplője. A globális felmelegedés egyértelművé válását követően felgyorsultak az olyan kutatások, amelyek az éghajlat és a légkörkémiá bonyolult kölcsönhatásait vizsgálják. Az Európai Unió jelenleg futó legnagyobb légkörkémiái projektje a SCOUT-O3³ a komplex légkörkémiá-éghajlat rendszer vizsgálatával foglalkozik, mely kutatásokba osztályunk is bekapcsolódott. A projekt keretében laboratóriumi kísérleteket, helyszíni légköri méréseket és számítógépes modellezést végeznek. Laboratóriumi mérésekkel igazoltam, hogy az aceton kvantumhatásfoka a hőmérséklet csökkenésével csökken, ami mára bekerült a légköri modellekbe. A

³ http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/scout_o3/

modellszámítások eredményei azt mutatják, hogy az aceton élettartama a felső troposzférában mintegy háromszor nagyobb a korábbi, hőmérsékletfüggetlen kvantumhatásfokkal számolt értékhez képest és a kisebb fotólízisebesség miatt az aceton hozzájárulása az OH- és HO₂-gyökképződéshez felére-negyedére csökken a korábban feltételezethez képest.

KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

A PhD-értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó közlemények:

Kovács, Gg., **Kinetics and photochemical study on the atmospheric fate of fluoro alcohols and acetone**, *Periodica Polytechnica, Ser. Chem. Eng.*, **2005**, 49, 59.

Imrik, K.; Kovács, Gg; Fejes, I.; Szilágyi, I.; Kovács, G.; Dóbé, S.; Bérces, T.; Márta, F.; **Kinetic studies of Br atom reactions. Determination of enthalpies of formation for free radicals of combustion importance**, *Proceedings of the European Combustion Meeting*, **2005**, 58.

Kovács, Gg.; Dóbé, S.; Farkas, E.; külföldi társszerzők, **General discussion**, *Faraday Discuss.*, **2005**, 130, 125.

Kovács, Gg.; Bencsura, Á.; Dóbé, S.; Bérces, T.; Márta, F., **Rate constant for the reaction $\text{CH}_3\text{CO} + \text{HBr}$ and the enthalpy of formation of the CH_3CO radical**, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2005**, 86, 355.

Kovács, Gg.; Szász-Vadász, T.; Papadimitriou, V. C.; Dóbé, S.; Bérces, T.; Márta, F., **Absolute rate constants for the reaction of OH with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}$ and $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$** , *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2006**, 87, 129.

A PhD-értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó előadások és poszterek:

Kovács Gergely, **2,2-difluor-etanol hidroxilgyökkel végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálata**, *Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése*, Gyöngyöstarján, 2002. október 30-31, (előadás).

Kovács Gergely, **Az OH-gyök fluor-alkoholokkal végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálata**, *Kutatóközponti Tudományos Napok*, MTA KK, Budapest, 2003. május 28-29, (előadás).

Kovács Gergely, **Fluor-alkoholok és acetone légkörkémiaiailag fontos reakcióinak és fotokémiájának vizsgálata**, 2. Doktoráns Konferencia, BME Vegyészmérnöki Kar, Doktori Iskola, BME, Budapest, 2004. november 24, (előadás).

Kovács Gergely, **Az acetone légköri fotokémiájáról**, *Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése*, Balatonalmádi, 2005. április 28-29, (előadás).

Kovács Gergely, **Az acetone légköri fotokémiája**, *Kutatóközponti Tudományos Napok*, MTA KK, Budapest, 2005. június 1-2, (előadás).

Krisztina Imrik, Gergely Kovács, István Fejes, István Szilágyi, Gábor Kovács, Sándor Dóbbé, Tibor Bérces and Ferenc Márta, **Kinetic Studies of Br Atom Reactions. Determination of Enthalpies of Formation for Free Radicals of Combustion Importance**, *European Combustion Meeting*, Louvain-la-Neuve, Belgium, April 3-6, 2005, (poster).

Edit Farkas, Gergely Kovács, Krisztina Imrik, Gábor Vasvári, István Szilágyi, István Fejes, Ákos Bencsura, Sándor Dóbbé, Tibor Bérces and Ferenc Márta, **Kinetics and Photocemical Study on the Atmospheric Fate of Acetone**, *Faraday Discussion 130: Atmospheric Chemistry*, University of Leeds, UK, April 11-13, 2005, (poster).

Egyéb közlemények:

Farkas, E.; Imrik, K.; Szilágyi, I.; Kovács, Gg.; Dóbbé, S.; Márta, F., **Polar effect in the reaction of CH₃O with HBr**, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2004**, 83, 315.

Farkas, E.; Kovács, Gg.; Szilágyi, I.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F., **Rate constant for the reaction of CH₃C(O)CH₂ radical with HBr and its thermochemical implication**, *Int. J. Chem. Kinetics*, **2006**, 38, 32.

Imrik, K.; Kovács, Gg.; Szilágyi, I.; Fejes, I.; Sarzinsky, D.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F.; Espinosa-García, J., **Absolute and relative-rate experiments and direct dynamics computations for the reaction of Br atoms with CH₂ClBr**, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, közlésre elfogadva.