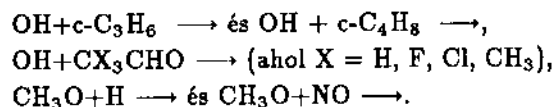


### Oxigén-tartalmú szabad gyökök reakcióinak kinetikai vizsgálata

DOBÉ SÁNDOR\*\*  
BÉRCES TIBOR\*\*  
SZILÁGYI ISTVÁN\*\*  
TURÁNYI TAMÁS\*\*  
MÁRTA FERENC\*\*

A hidroxil-, alkoxi- és alkil-peroxid-, valamint más oxigén-tartalmú szabad gyökök fontos szerepet játszanak a légköri és égési folyamatokban. Ez a magyarázata többek között annak a változatlan érdeklődésnek, amely e reakciók kinetikájának és mechanizmusának tanulmányozása iránt megnyilvánul.

Az előadásban azokat az eredményeinket ismertetjük, amelyeket a hidroxil- és metoxi-gyökök alábbi reakcióinak közvetlen kísérleti technikával való tanulmányozása során nyertünk:



A hidroxilgyök által történő hidrogénatom absztrakciós reakciók tanulmányozásának célját többek között a szerkezet és reakcióképesség közötti kapcsolat megállapítása képezte. Az utolsó két reakcióban a metoxigyök reagál egy másik gyökkel vagy gyök-jellegű részecskével. Ezekben az esetekben a bruttó folyamat kinetikájának és mechanizmusának, valamint a különböző termékképződési utak megoszlási arányának tanulmányozása volt a cél. Ezen belül különösen fontosnak ítéltük annak felderítését, hogy ezek a reakciók direkt folyamatként játszódnak le vagy pedig a reakciópartnerek egyesülésével képződő komplexen keresztül, annak reakciótermékké történő átalakulása útján.

#### Hidroxilgyökök reakciója ciklopropánnal és ciklobutánnal

A hidroxilgyökök ciklopropánnal és ciklobutánnal lejátszódó hidrogénatom-leszakítással járó reakciója kinetikáját lézer villanófény-fotólízis, rezonancia fluoreszcencia módszerrel [1] vizsgáltuk. A hidroxilgyökök rezonancia-fluoreszcenciájának csökkenését (lecsengését) mérve cikloalkán-felesleg jelenlétében „pseudo-

\* A IUPAC 33. Kongresszusán, Budapesten 1991. aug. 18-án elhangzott előadás

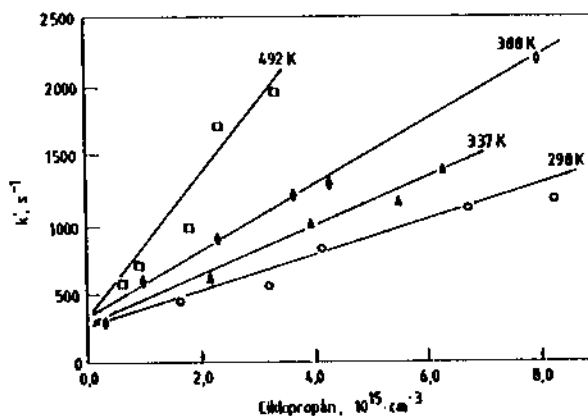
\*\* MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

elsőrendű<sup>p</sup> sebességi együtthatókat ( $k' = k$  (cikloalkán)) határoztunk meg különböző hőmérsékleten. Ezeket a sebességi együtthatókat a cikloalkán koncentrációjával szemben ábrázolva jó egyeneseket kaptunk, amint ezt illusztrációként az 1. ábra mutatja.

A hidrogénatom absztrakciós reakcióinak másodrendű sebességi együtthatóit a fentiekhez hasonló ábrázolások meredekségéből határoztuk meg. Az Arrhenius diagramot a 2. ábrán mutatjuk be. Jóllehet, a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése viszonylag jól leírható az Arrhenius egyenlettel (szaggatott vonallal jelzett), bizonyos mértékű görbület azonban kétségtelenül megállapítható a  $\log k - 1/T$  ábrázolásban. Ezért a hőmérsékletfüggés leírására a két paraméteres

$$k = BT^{3/2} \exp(-H/RT)$$






sebességi egyenlet (folyamatos vonallal jelzett) alkalmaztuk, ahol  $B$  a hőmérséklet-független preexponenciális tényező és  $H$  egy energetikai paraméter.

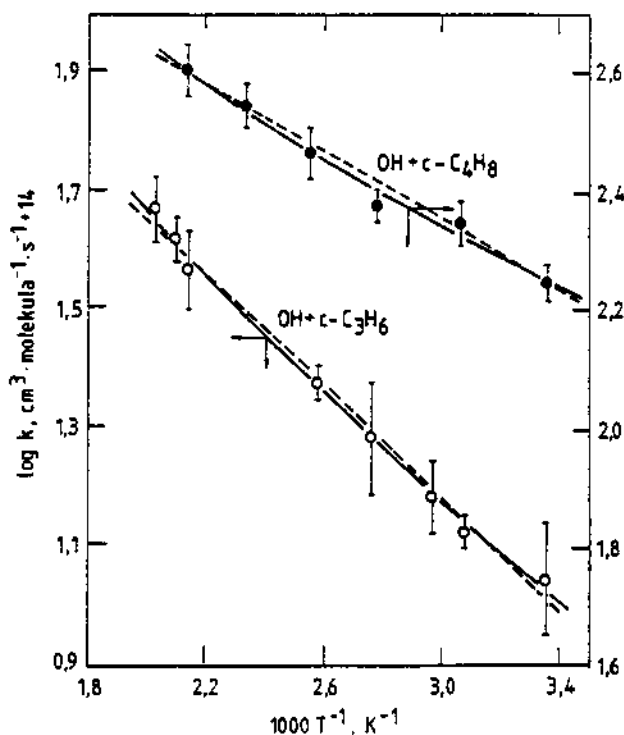


1. ábra. Az  $\text{OH} + \text{c-C}_3\text{H}_6$  reakció pseudo-elsőrendű sebességi együtthatójának ábrázolása a ciklopropán-koncentráció függvényében

Ilyen típusú egyenletet talált összhangban állónak Droege és Tully [2] a  $\text{OH} +$  ciklopentán és a  $\text{OH} +$  ciklohexán reakciókra kapott kísérleti eredményeivel. A  $B$  és  $H$  paraméterek illesztése a kísérleti eredményekhez a nem-lineáris legkisebb négyzetek módszere szerint az 1. táblázatban foglalt kinetikai adatokat

## Az OH + cikloalkán reakciók kinetikai paramétereit

Reakció	Irodalom	$k_i$ (298 K)/ $10^{-10}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$B_i/10^{13}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$H_i$ , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
OH + 	jelen munka	$6,7 \pm 1,4$	$7,0 \pm 0,9$	$4\,340 \pm 360$
OH + 	jelen munka	$105,0 \pm 7,2$	$30,4 \pm 3,4$	$950 \pm 330$
OH + 	<i>Droege-Tylly</i> [2]	$301 \pm 13$	$43,2 \pm 1,5$	$-860 \pm 110$
OH + 	<i>Droege-Tylly</i> [2]	$428 \pm 19$	$53,8 \pm 0,5$	$-1\,140 \pm 30$
OH + 	<i>Behnke et al.</i> [6]	$708 \pm 120$	-	-

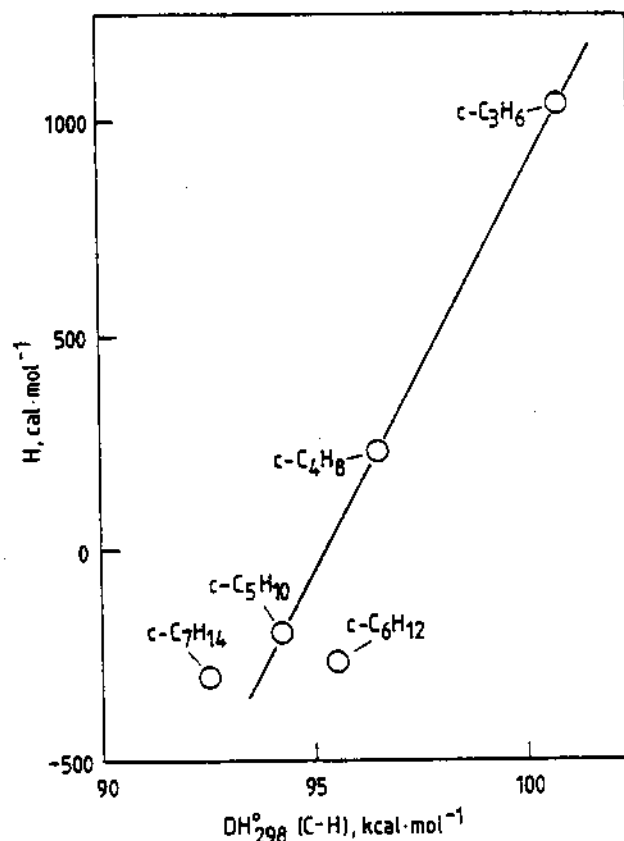


2. ábra. Az OH + cikloalkán reakciók sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggése

szolgáltatta. Az általunk szobahőmérsékleten kapott sebességi együtthatók mintegy 30%-kal nagyobbak, mint a OH + ciklopropán [3,4] és OH + ciklobután [5] reakciók irodalmi adatai. A sebességi együtthatók hőmérsékletfüggésére vonatkozóan nyert adataink az első eredmények erre a két reakcióra az irodalomban.

Saját eredményeink és a nagyobb cikloalkán molekulák hidroxilgyökkel lejátszódó reakcióira vonatkozó irodalmi adatok alapján bizonyos megfontolások tehetőek a szerkezet és a reakcióképesség közötti kapcsolatot illetően. Az eredményekből az a következtetés adódik, hogy a reakciókészség mintegy két nagyságrenddel nő a gyűrűméret növekedésével. Ha az egyes  $\text{CH}_2$ -csoportokra vonatkozó fajlagos reaktivitás-értékeket vesszük figyelembe, az állapítható meg, hogy egy  $\text{CH}_2$  csoport reakciókészsége az OH-gyökkel szemben a feszített gyűrűs ciklopropánban és ciklobutánban lényegesen kisebb, mint a nagyobb cikloalkánokban és a nyíltláncú alkánokban. A reakciókészségben a ciklopropántól a ciklohexánig tapasztalt növekedés részben a  $B$  állandó növekedésének, de főleg a  $H$  értékében mutatkozó változásnak tulajdonítható.

A  $H$  paraméternek a gyűrű feszülési energiákkal szembeni ábrázolása nem mutat ezen paraméterek között fennálló egyszerű korrelációra, ugyanakkor jó lineáris összefüggés adódik a  $H$  értékek és a megfelelő C-H kötődisszociációs energiák között, amint ez a 3. ábrából megállapítható. A ciklohexán és a cikloheptán esetében mutatkozó eltérés tulajdonképpen a kísérleti hiba nagyságrendjén belül van. A ciklohexán esetében ez feltehetően a disszociációs energia hibájától, míg a cikloheptánnál a  $H$  értékből adódik. (Utóbbit szobahőmérsékleten meghatározott sebességi együtthatókból [6] becsült  $B$  paraméter révén kaptunk.)

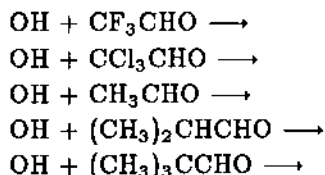


3. ábra. A  $H$  paraméterek és a C-H kötődisszociációs energiák kapcsolata

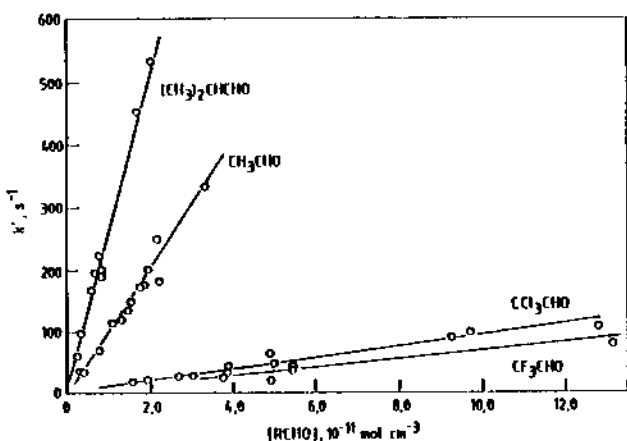
Mindenesetre a fentiek alapján az állapítható meg, hogy ezekben a reakciókban a reakcióképességet a C-H kötés erőssége szabja meg és a gyűrű feszülési energiáknak csak a disszociációs energiákra kifejtett hatásuk révén lehet szerepük a sebesség megváltoztatásában.

## A hidroxilgyökök reakciói szubsztituált acetaldehidekkel

Az acetaldehid, valamint alkil- és halogén-szubsztituált származékaikból történő formil hidrogénatom absztrakció kinetikájának vizsgálatára „gyors áramlásos — rezonancia fluoreszcenciás módszer”-t használtunk. Az acetaldehid szubsztituenseit úgy választottuk meg, hogy ezzel jelentősen módosítsuk a formil C-H kötés erősségét és az acetaldehid-molekula elektronszerkezetét. Ennek megfelelően a következő reakciók képezték a vizsgálatok tárgyát:

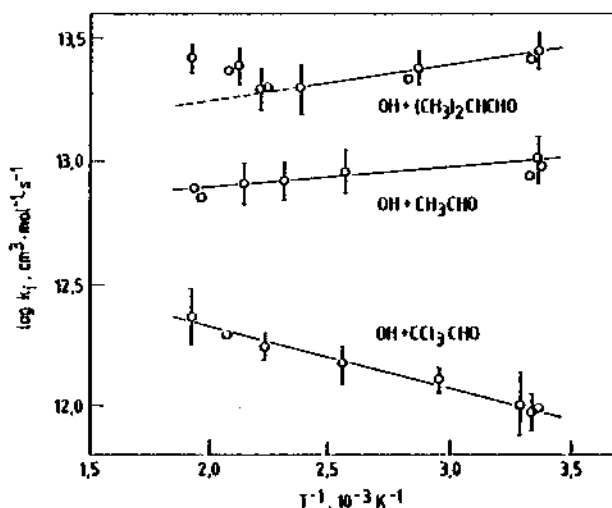


A kísérletekben alkalmazott gyors áramlásos módszer szerkezeti felépítését tekintve hasonló volt a metoxygyökök reakcióinak vizsgálatánál alkalmazotthoz, ismertetésére ezért ott kerül sor. Az OH gyökök előállítása vagy a  $\text{H} + \text{NO}_2$  vagy a  $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$  reakciókkal történt. A hidroxilgyökök koncentrációjának csökkenését mérve aldehid felesleg jelenlétében pszeudo-elsőrendű sebességi koefficienseket határoztunk meg, amelyeknek az aldehid-koncentráció függvényében való ábrázolását mutatja a 4. ábra. (A trimetilacetaldehid + OH reakció sebességi együtthatói — az izobutiraldehidé felett helyezkednek el — nincsenek feltüntetve az ábrán. Az ábrából látható, hogy a halogén-szubsztituált aldehidek sokkal lassabban reagálnak OH-gyökkel, mint az acetaldehid és az  $\alpha$ -metil szubsztitúcióval nő a reakciósebesség.



4. ábra. Az OH + aldehid reakciók pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatóinak ábrázolása az aldehid-koncentráció függvényében

A reakciókészségben tapasztalt nagy különbség okának felderítése érdekében a reakció-hőmérséklettől való függését vizsgáltuk, amelynek eredményét Arrhenius ábrázolásban az 5. ábra mutatja. Az egyenesek mentén elhelyezkedő — a kísérleti adatokat jelölő — pontok a formil-hidrogénatom absztrakciónak felelnek meg. Mint látható, az izobutiraldehid esetében a mechanizmus változik, alacsonyabb hőmérsék-



5. ábra. Az OH + aldehid reakciók Arrhenius ábrázolása

lettartományban a formilhidrogén absztrakciója a domináló, míg kb. 450 K felett az alkil-csoportból történő absztrakció egyre jelentősebbé válik.

A szobahőmérsékleten meghatározott sebességi együtthatókat és az Arrhenius paramétereket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az OH +  $\text{CH}_3\text{CHO}$  reakcióra kapott kinetikai adataink igen jól egyeznek Atkinson és munkatársai [7] által publikált eredménnyel és az alkil szubsztituált aldehidek reakcióira vonatkozóan nyert eredményeink is jó egyezést mutatnak Semmes és munkatársai [8] adataival. Utóbbi szerzők és mi is azt találtuk, hogy a reakcióképességnek az  $\alpha$ -metil szubsztitúcióval történő növekedése az egyre negatívabb aktiválási energiáknak tulajdonítható. Ami a hidroxilgyököknek a halogén szubsztituált aldehidekkel történő reakcióit illeti, az eredményeinktől eltekintve mindössze egyetlen szobahőmérsékletre vonatkozó sebességi együttható található az irodalomban [9], amely nagyon jól egyezik az általunk kapott értékkel.

A hidroxilgyökök acetaldehiddel és  $\alpha$ -metil szubsztituált acetaldehidekkel lejátszódó reakciói nagyon exoterm folyamatok ( $\Delta H_{298}^0 = -138 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), amelyeknél ennek következtében várható, hogy a hidrogén-absztrakció direkt folyamatként megy végbe. Ha ez az eset áll fenn, akkor az aktiválási energiák negatív értékeiből arra lehet következtetni, hogy egyrészt ezek a folyamatok elhanyagolható aktiválási gáttal rendelkeznek, és másrészt az átmeneti állapotok és a reakciópartnerek rezgési állapotösszegeinek hányadosa hőmérséklettől független. Ennek figyelembevételével — az átmeneti állapotok elmélete alapján — az aktiválási energiára egy  $-5 \text{ kJ mol}^{-1}$  körüli alsó határérték származtatható. Mivel ez az érték nagyon közel áll a kísérletileg meghatározotkéhoz, nem zárható ki sem a direkt metatézis reakció végbemenetele, sem pedig az addíciós-eliminációs mechanizmus érvényesülése.

Kézenfekvő feltételezni, hogy e reakciónál kapcsolat áll fenn az aktiválási energiákban tapasztalt változás és a formil C-H kötés erősségének változása között. A formil C-H kötés disszociációs energiája

Az OH + aldehid reakciók kinetikai paramétereit

Reakció	$k_i$ (298 K)/ $10^{11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$A/10^{12}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E,$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
OH + CF <sub>3</sub> CHO	6,7±4,0	7	5,9
OH + CCl <sub>3</sub> CHO	9,4±2,0	7,1±1,5	5,0±0,8
OH + CH <sub>3</sub> CHO	102±21	5,2±1,1	-1,7±0,7
OH + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHO	269±84	9,5±3,0	-2,6±1,2
OH + (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCHO	311±140	8 ±4	-3,4±1,7

az acetaldehid molekulában 360 kJ mol<sup>-1</sup> és a metil szubsztituált származékoké is ehhez hasonló érték. A C-H kötés disszociációs energiája a CF<sub>3</sub>CHO molekulában mintegy 21 kJ mol<sup>-1</sup> értékkel nagyobb, mint az acetaldehidben, ami magyarázatul szolgálhat a CF<sub>3</sub>CHO esetében tapasztalt kisebb reakciókészségre.

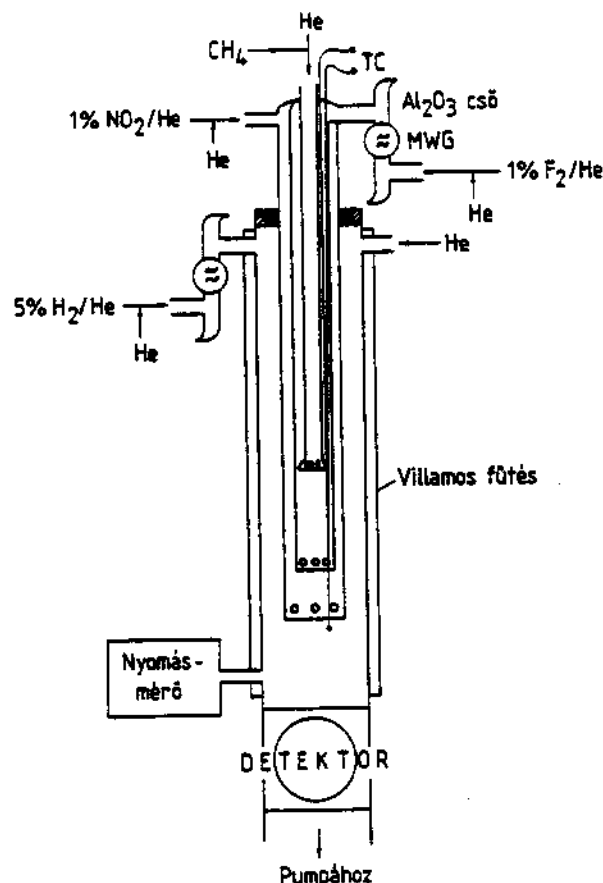
A helyzet azonban nem egyértelmű a CCl<sub>3</sub>CHO esetében. E molekula C-H kötésének disszociációs energiájára vonatkozóan nincs adat az irodalomban. Ha figyelembe vesszük, hogy az irodalomban [10] a C-H kötés disszociációs energiájára az 1,1,1-triklóretánban és az etánban hasonló érték található, ezen az alapon hasonló reaktivitást várhatnánk a CCl<sub>3</sub>CHO és a CH<sub>3</sub>CHO esetében. A mért sebességi együtthatók viszont több mint egy nagyságrenddel különböznek. Ezért vagy a CCl<sub>3</sub>CHO-ra becsült disszociációs energia értéke hibás, vagy a reakciósebességet a kötéserősségen kívül más tényezők is befolyásolják.

A reakciókészség változásában tapasztalt tendencia értelmezhető oly módon is, hogy figyelembe vesszük az átmeneti állapot poláris jellegét és a hidroxilgyök elektrofil tulajdonságát. Az alkil szubsztituensek indukciós hatása fokozza az átmeneti állapot polaritását és így módon növeli a reakció sebességét, míg a halogén szubsztitúció gátolja az elektron-delokalizációt és így csökkenti az átmeneti állapotok stabilitását. Jóllehet, nehéz egyértelmű álláspontot jutni, véleményünk szerint a reaktivitás változásában tapasztalt tendenciát főleg a termokémia határozza meg, azaz a felszakadó kötés erőssége, de ugyanakkor az induktív hatás szerepe sem zárható ki.

### Metoxigyök és hidrogénatom reakciójának kinetikája

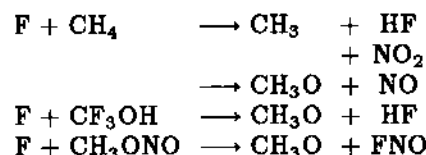
Az isomer metoxi- és hidroximetil-gyökök a metanol és más szerves vegyületek oxidációjának köztitermékei, ezért egyéb köztitermékkel vagy stabil részecskével történő reakciójuk kinetikája különleges fontosságú.

A CH<sub>3</sub>O + H reakció kinetikáját isotherm áramlásos reaktorban tanulmányoztuk. A berendezést vázlatosan a 6. ábra mutatja. A mikrohullámú kisüléssel előállított hidrogénatomok hélium vivőgázárammal egy vezetéken át jutottak be a reaktor felső részébe, a



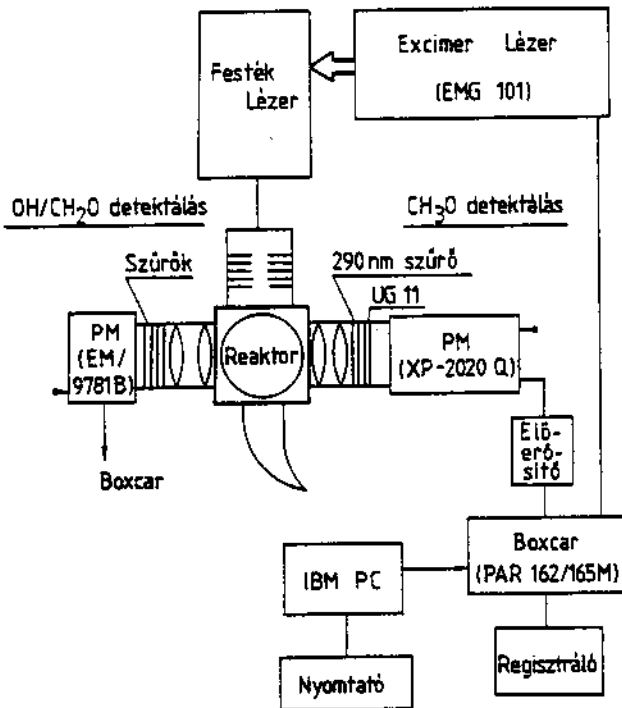
6. ábra. Gyors áramlásos technika

metoxigyökök előállítása pedig mozgatható, koncentrikus elhelyezésű kettős injektáló csőben történt. A kísérletek egy részében a metoxigyököt a CH<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> reakcióban állítottuk elő. A mikrohullámú kisüléssel előállított fluoratomok a reaktor középső csőjében reagáltak metánnal és a keletkezett metoxigyökök nitrogéndioxiddal lejátszódó oxidációja szolgáltatja a metoxigyököket. A metoxigyök előállítására háromféle gyökforrást használtunk:



A CH<sub>3</sub>O + H reakció kinetikáját a metoxigyökök koncentrációjának hidrogénatom-felesleg jelenlétében

végbemenő csökkenésének mérésével vizsgáltuk lézer-indukált fluoreszcencia (LIF) módszer alkalmazásával. (A gerjesztési hullámhossz: 29,26 nm.) A metoxigyökök, valamint az OH és a CH<sub>2</sub>O reakciótermékek detektálására alkalmazott berendezés vázlatos rajzát a 7. ábra mutatja.

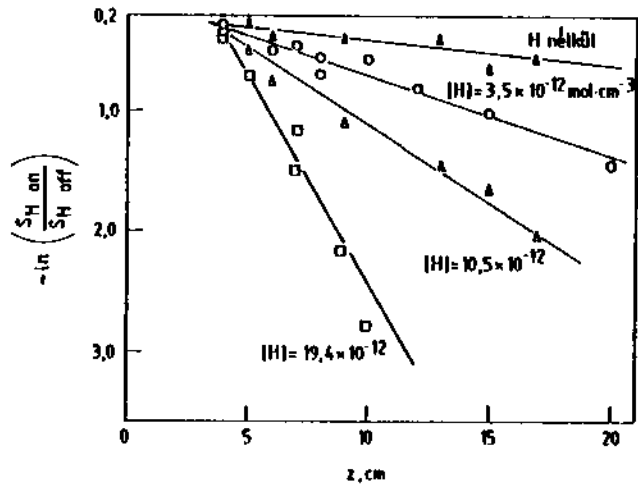


7. ábra. Detektáló rendszer

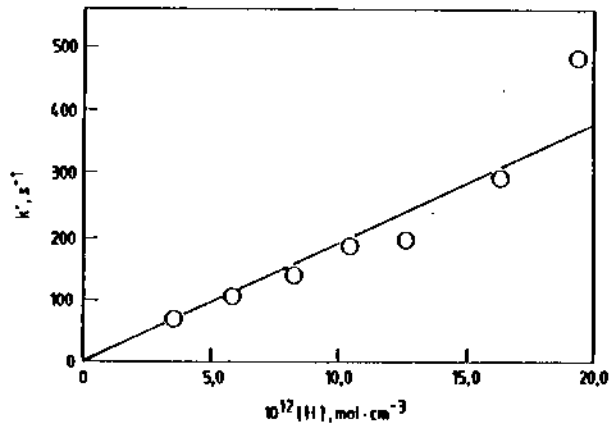
A metoxigyökök hidrogénatomokkal lejátszódó reakcióját pseudo-elsőrendű feltételek mellett vizsgáltuk. A metoxigyök koncentrációja  $8 \times 10^{-13}$  mol  $\text{cm}^{-3}$  körüli érték volt és legalább kilencszer nagyobb hidrogénatom-koncentrációt alkalmaztunk. Ilyen feltételek mellett mérve a metoxigyök koncentrációjának változását szobahőmérsékleten és különböző hidrogénatom-koncentrációknál (hidrogénatom távollétében is) a 8. ábrán látható egyenesek meredekségéből a pseudo-elsőrendű sebességi együtthatókat lehetett meghatározni.

A CH<sub>3</sub>O + H reakció másodrendű sebességi együtthatóinak meghatározása a pseudo-elsőrendű sebességi együtthatóknak a hidrogénatom-koncentrációval szembeni ábrázolása révén kapott egyenes meredekségéből adódott (9. ábra). Az így nyert sebességi együttható,  $k = (2,0 \pm 0,6) \times 10^{13} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , kitűnő egyezést mutat az irodalomban található egyetlen adattal, amelyet Hoyerman és munkatársai [11] kaptak gyors áramlásos módszerrel, amelyet tömegspektrometriás analízissel kombináltak.

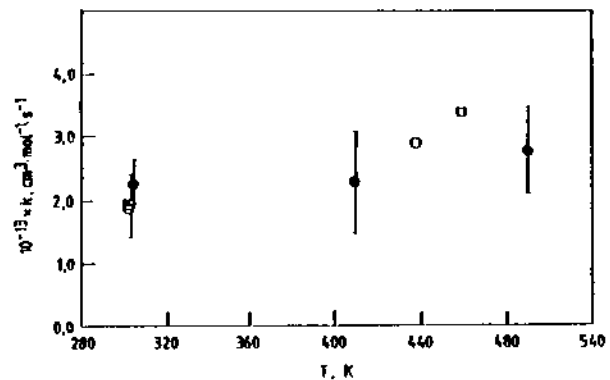
A 298–490 K hőmérséklet-tartományban meghatározott sebességi együtthatók értékei láthatók a 10. ábrán. A körök, négyzetek és háromszögek a különböző metoxi gyökforrással (F + CF<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub> + NO és F + CH<sub>3</sub>ONO) végzett kísérletek eredményeit jelzik, míg az üres és telt jelek a különböző átmérőjű reaktorokban végzett kísérletekét. Az eredmények alapján egyértelmű, hogy a sebességi paraméterek függet-



8. ábra. Metoxigyökök pseudo-elsőrendű lecsengése ( $z$  detektorhossz;  $S$  CH<sub>3</sub>O LIF jel)



9. ábra. A CH<sub>3</sub>O + H reakció pseudo-elsőrendű sebességi együtthatóinak ábrázolása a hidrogénatom koncentrációval szemben



10. ábra. A CH<sub>3</sub>O + H reakció másodrendű sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggése. (A jelölések magyarázatát lásd a szövegben.)

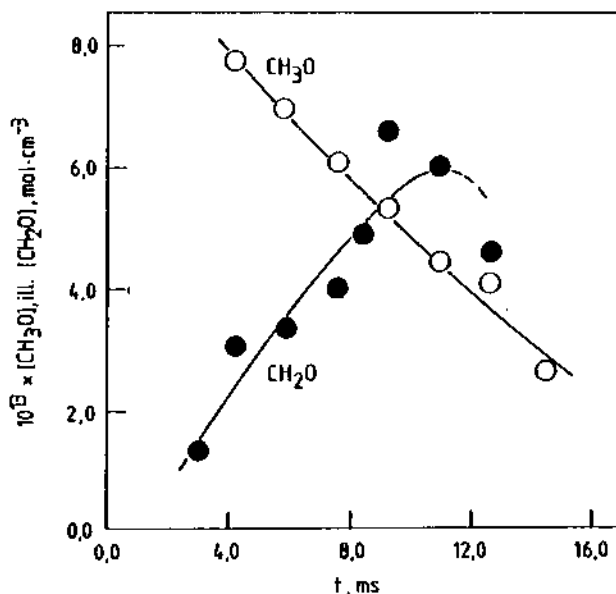
lenek a kísérleti feltételektől. Jóllehet, tapasztalható a kísérleti adatokban bizonyos mértékű szórás, a sebességi együtthatók kismértékű növekedése a hőmérséklettel egyértelműen megfigyelhető, ami  $T^{0,7}$  függésnek, vagy  $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  aktiválási energiának felel meg.

A reakciótermékek azonosítása és a termékképződési utak megoszlási arányát részben a feltételezhetően képződő termék által kibocsátott LIF jelek mé-

résével, részben egyéb módszerek segítségével határoztuk meg.

A formaldehid-képződés vizsgálata céljából végzett kísérletekben metoxigyök forrásként a  $F + CH_3ONO$  és  $CH_3 + NO_2$  reakciók szolgáltak. A 353,2 nm hullámhossznál történt gerjesztés ( $\geq 2$  mJ/flash) esetén megfigyelt LID-jel az indukált formaldehid fluoreszcenciájának volt tulajdonítható. Ez igazolta, hogy a 350–359 nm tartományban általunk kapott LIF gerjesztési spektrum összhangban volt a formaldehidre megadott irodalmi spektrummal. Ennek alapján eléggé nyilvánvaló volt arra következtetni, hogy az egyik reakcióút a  $CH_2O + H_2$  képződéséhez vezet.

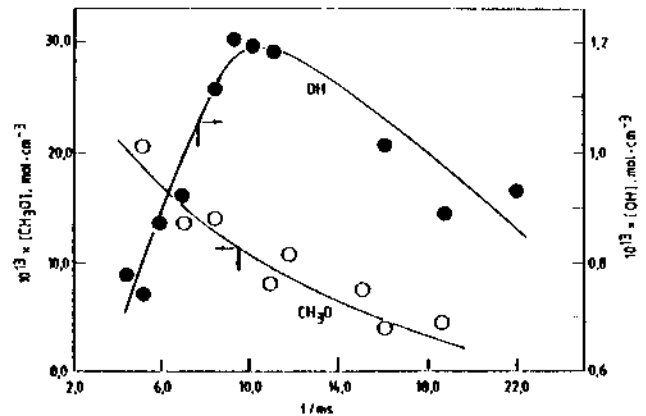
A LIF alkalmazásával meghatároztuk a metoxi koncentrációjának csökkenését és formaldehid-koncentráció növekedését, amelyet a 11. ábrán mutatunk be. Amint erről az ábráról is megállapítható, a formaldehid koncentrációja csökken egy bizonyos idő után. A görbék első részének felhasználásával azonban a kezdeti sebességek értékei meghatározhatók. A formaldehid-képződés és a metoxi-fogyás kezdeti sebességeinek hányadosából a  $CH_2O + H_2$  termékképződési út elágazási arányára  $81 \pm 12\%$  érték adódott.



11. ábra. Koncentráció-idő profilok,  $CH_3O + H$  reakció o:  $CH_3O$  lecsengés; •:  $CH_2O$  képződés

Hasonló kísérletekben végeztük az OH-gyök — mint reakciótermék — képződésének és koncentrációváltozásának meghatározását. A 308,2 nm lézerténnyel történő gerjesztésnél észlelt LIF-jel az OH indukált fluoreszcenciájával volt azonosítható, amit a 307,5–308,5 nm tartományban felvett LIF gerjesztési spektrum is alátámasztott. Ennek alapján kézenfekvő volt a  $CH_3 + OH$  képződéséhez vezető reakcióút feltételezése. A  $CH_2O + H_2$  reakcióút meghatározása esetében követett eljáráshoz hasonlóan, a 12. ábra adataiból meghatároztuk a metoxigyök fogyásának és az OH képződésének kezdeti sebességét, amelyből  $7 \pm 3\%$  értéket kaptunk a  $CH_3 + OH$  termékképződési út elágazási arányára.

A metoxigyök és hidrogénatom kombinációjával képződő metanol koncentrációját gázkromatográfias mérésekkel határoztuk meg és ennek alapján  $4 \pm 3\%$  értéket kaptunk a  $CH_3O + H \rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_3OH$  reakcióút elágazási arányára, ami jó egyezést mutat Hoyerman és munkatársai [11] által publikált adattal.



12. ábra. Koncentráció-idő profilok,  $CH_3O + H$  reakció o:  $CH_3O$  lecsengés; •: OH képződés

A lehetséges reakcióutakat a reakció-entalpiákkal és a megoszlási arányokkal ( $\rho$ ) együtt a 3. táblázatban foglaltuk össze. Az eddig tárgyalt három fontosabb reakcióúton kívül további termékek képződéséhez vezető reakcióutak lehetségesek, amelyekre vonatkozóan kísérleti adat nem áll rendelkezésünkre és amelyek a bruttó reakciónak kevesebb mint 10%-át tesszik ki. Ezek között szerepel két reakció, amelyben hidrogénatomok visszaképződése megy végbe. Felhasználva a  $^1O + CH_4$  reakcióban — amely szintén  $CH_3OH$  komplexen keresztül játszódik le — Lee és munkatársai [13] által a hidrogénatom-hozamra kapott értéket, a táblázatban feltüntetett értékek adódtak e reakciók elágazási arányára. A szingulettmetilén ( $^1CH_2$ ) képződésével járó reakció elágazási arányát anyagmérleg megfontolások alapján állapítottuk meg.

3. táblázat

**A  $CH_3O + H$  reakció különféle reakcióútjai, reakció-entalpiái és elágazási arányai**

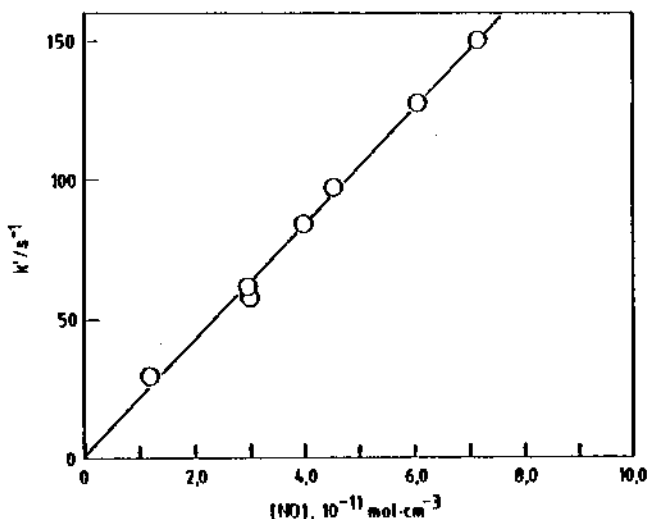
Reakció	$\Delta H_{298}^0$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\rho$
$CH_3O + H \rightarrow$		
$\rightarrow CH_2O + H_2$	-344	$0,81 \pm 0,12$
$\rightarrow CH_3OH^* \xrightarrow{M} CH_3OH$	-437	$0,04 \pm 0,03$
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_3 + OH$	-51	$0,07 \pm 0,03$
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_2OH + H$	-44	0,02
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_3O + H$	0	0,01
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow ^1CH_2 + H_2O$	-47	0,05
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_2O + H_2$	-244	0,01

A 3. táblázat adatai alapján kétségtelen, hogy a domináló reakcióút a  $CH_3O + H$  rendszerben a formaldehid és hidrogén képződése, amely kétféle mechanizmus szerint történhet: vagy a reakciópartnerek közvetlen diszproporcionálódása révén, vagy egy ener-

giadús metanolon keresztül. Több bizonyíték szól a diszproporcionálódási út mellett: (1) A  $H_4CO$  potenciálfelületének elméleti ab initio tanulmányozása azt mutatta [12], hogy a molekuláris hidrogén képződése a komplexből jelentős aktiválási energiát igényelt; (2) a már említett  $^1O + CH_4$  reakció vizsgálatának eredményei [13] azt igazolták, hogy a molekuláris hidrogén képződése a  $CH_3OH^*$  komplexből lényegesen kisebb jelentőségű, mint a hidrogénatomé; (3) végül, a  $CH_3O + H$  bruttó reakcióra általunk meghatározott aktiválási energia kis pozitív értéke ( $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sokkal inkább összhangban áll a diszproporcionálódással, mint a komplexen keresztül történő átalakulással. Mindezek alapján tehát elég egyértelmű, hogy a  $CH_2O + H_2$  termékek a reagáló partnerek diszproporcionálódása révén képződnek és az energiadús metanolon keresztül történő keletkezésük elhanyagolható mértékű.

Az energiadús metanolon keresztül lejátszódó reakciók esetében nyomástól való függés lenne várható. Jóllehet, az általunk alkalmazott alacsony nyomások ( $1,7\text{--}4,0 \text{ mbar}$ ) semmiféle nyomásfüggést nem észleltünk, ez nem mond ellent a kisebb szerepet játszó reakciók nyomásfüggő jellegének, mivel az ütközéses stabilizálódási folyamat az általunk alkalmazott kísérleti feltételek mellett kis jelentőségű volt. Az egyes reakcióutak elágazási arányának nyomásfüggése további vizsgálatok tárgyát képezheti.

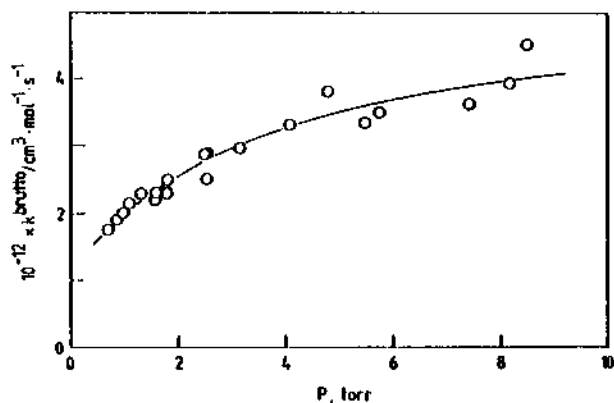
#### A metoxigyök és a nitrogén-monoxid reakciója



13. ábra. A  $CH_3O + NO$  reakció pseudo-elsőrendű sebességi együtthatójának ábrázolása a nitrogén-monoxid koncentráció függvényében

A metoxigyök nitrogén-monoxiddal lejátszódó reakciója kinetikáját a  $CH_3O + H$  reakció esetében alkalmazott kísérleti módszerrel vizsgáltuk. A pseudo-elsőrendű sebességi együtthatónak a nitrogén-monoxid koncentrációtól való függését mutatja a 13. ábra. Az egyenes meredekségéből meghatározott másodrendű sebességi együtthatók esetében azt tapasztaltuk, hogy ezek nyomásfüggők, amint ez a 14. ábrán látható. A

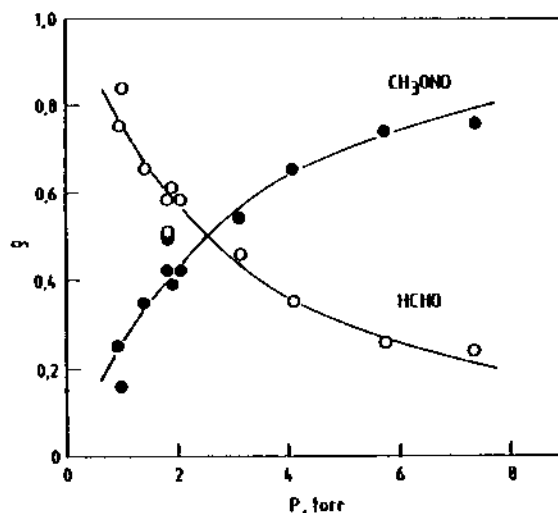
bruttó reakció sebességi együtthatójának szignifikáns nyomásfüggése arra utal, hogy a  $CH_3O$  és  $NO$  közötti reakcióban legalább egy olyan termékképződési csatorna létezik, amely nyomásfüggő.



14. ábra. A  $CH_3 + NO$  reakció másodrendű sebességi együtthatójának ábrázolása az össznyomás függvényében

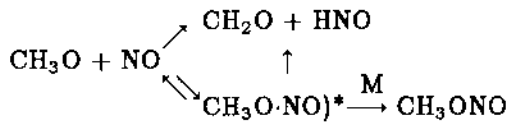
Minden korábbi vizsgálat megegyezett abban, hogy két fontos termékképződési utat lehet megállapítani a  $CH_3O + NO$  kölcsönhatás vizsgálata során. Ezek egyike a  $CH_3ONO$  kombinációs termék képződéséhez és a másik a  $CH_2O + HNO$  diszproporcionálódási termékekhez vezető csatorna. Nincs azonban egyetértés az elágazási arányokat illetően és eltérők a vélemények a reakciómechanizmusról is.

Zellner [14] a formaldehid-képződés határfokát vizsgálta LIF technikával a  $CH_3ONO$  fotolízisében  $NO$  jelenlétében. Az eredményeket értelmezve arra a következtetésre jutott, hogy a  $CH_2O$  képződés határfoka a  $CH_3O + NO$  reakcióban  $\leq 0,04$ . Ezzel szemben McCaulley és munkatársai [15] a  $CH_3ONO$  képződés határfokának tömegspektrometriás mérésével kimutatták, hogy kis össznyomásoknál a  $CH_2O + HNO$  képződés a fő termékcsatorna. Vizsgálataink megkezdésekor nyilvánvaló volt, hogy a reakciómechanizmus nem tisztázható anélkül, hogy részletesen tanulmányoznánk a formaldehid-képződés elágazási arányát az össznyomás függvényében.



15. ábra. A  $CH_3O + NO$  reakciótermék elágazási arányai az össznyomás függvényében

A formaldehid-képződés  $\rho_{\text{CH}_2\text{O}}$  hatásfokát ( $\rho_{\text{CH}_2\text{O}}$  = a  $\text{CH}_2\text{O}$  képződés sebesség/a  $\text{CH}_3\text{O}$  lecsengés sebessége) a 353,2 nm lézer hullámhossznál indukált formaldehid LIF jel mérésével határoztuk meg. A  $\rho_{\text{CH}_2\text{O}}$  és  $\rho_{\text{CH}_3\text{ONO}}$  hatásfokokat (ahol  $\rho_{\text{CH}_3\text{ONO}} = 1 - \rho_{\text{CH}_2\text{O}}$ ) a 15. ábrán mutatjuk be az össznyomás függvényében. A formaldehid-képződés hatásfoka a  $\rho_{\text{CH}_2\text{O}} = 1$  kisnyomású értéktől jelentősen csökken a nyomás növekedésével. Azonban az extrapolált nagynyomású határérték feltétlenül nagyobb 0-nál és kb.  $\rho_{\text{CH}_2\text{O}} = 0,13$ -nak becsülhető. Az ábra alapján arra lehet következtetni, hogy a formaldehid — ellentétben a korábbi megállapításokkal [15, 16] — kétféle úton képződhet: kis nyomásoknál a  $\text{CH}_2\text{O}$  főként a  $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$  kombinálódásával képződött  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{NO})^*$  komplex átrendeződésével jön létre, a nyomás növekedésével a komplex egyre inkább stabilizálódik (ütközések útján) és igen nagy nyomásoknál a  $\text{CH}_2\text{O}$  képződés kizárólagos útja a reaktánsok közvetlen diszproporcionálódása. A javasolt reakciómechanizmus:



A mechanizmus igazolására további kutatások folyamatban vannak.

A kézirat beérkezett: 1991.okt.31.

- [1] Dobó S. — Turányi T. — Bérces T. — Márta F.: Proc. Indian Acad. Sic. Chem. Sic. 109, 253 (1991).
- [2] Droge, A.T. — Tully, F.P.: J. Phys. Chem. 91, 1222 (1987).
- [3] Jolly, G.S. — Paraskevopoulos, G. — Singleton, D.L.: Int. J. Chem. Kinet. 17, 1 (1985).
- [4] Zetzsch, C. (idézte Atkinson, R., monográfiájában): J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1 (1989).
- [5] Gorse, R.A. — Volman, D.H.: J. Photochem. 3, 115 (1974).
- [6] Behnke, W. — Nolting, F. — Zetzsch, C.: Book of Abstracts, Tenth International Symposium on Gas Kinetics, Swansea, U.K. (1988).
- [7] Atkinson, R. — Pitts, J.N.Jr.: J. Chem. Phys. 68, 3581 (1978).
- [8] Semmes, D.H. — Ravishankara, A.R. — Gump-Perkins, C.A. — Wine, P.H.: Int. J. Chem. Kinet. 17, 303 (1985).
- [9] Nelson, L. — Treacy, J.J. — Sidebottom, H.W.: Proceedings 3rd European Symposium on the Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants, P. 258. D. Reidel Publ. Col. Dordrecht (1984).
- [10] McMullen, D.F. — Golden, D.M.: Ann. Rev. Phys. Chem. 33, 493 (1982).
- [11] Hoyerman, K. — Loftfield, N.S. — Sievert, R. — Wagner, H.Gy.: Eighteen Symposium (International) on Combustion, p. 831, Ann Arbor (1981).
- [12] Harding, L.B. — Schlegel, H.B. — Krishnan, R. — Pople, J.A.: J. Phys. Chem. 84, 3394 (1980).
- [13] Casavecchia, P. — Buss, R.J. — Sibener, S.J. — Lee, Y.T.: J. Chem. Phys. 73, 6351 (1980).
- [14] Zellner, R.: J. Chim. Phys. 84, 403 (1987).
- [15] McColley, J.A. — Moyle, A.M. — Gide, M.F. — Anderson, S.M. — Kaufman, F.: J.C.S. Faraday Trans. 86, 4001 (1990).
- [16] Frost, M.J. — Smith, I.W.M.: J.C.S. Faraday Trans. 86, 1757 (1990).

## Szemle ... Szemle ... Szemle ...

### Petrolkémiai ellentmondások

A jelentős petrolkémiai tömegtermékek ciklikus gazdaságosságát az 1972/73 évi első kőolajár-robbanás és az ezt követő gazdasági pangás óta többször érzékelték az iparág és nem egy vezetője ebben bűnösnek találta ágazatában az újabb óriásüzemek létrehozásának folyamatát világszerte, minek következtében, ha azok beindulásáig nem esett a kőolajár, és ennek következtében új gazdasági fellendülés a vezető világrégiókban nem érvényesült: tovább csökkentek a petrolkémiai tömegtermékek árai és jellemzővé vált világszerte a termelési költségeket oly mértékben alulmúló petrolkémiai árbevétel, hogy ez nem biztosította az új üzemek beruházásának megtérülését.

A petrolkémiai ipar egy része (túlnyomórészt a kellő tőkével rendelkezők) változatlanul ragaszkodott az anticiklikus fejlesztések keynesi gyakorla-

tához, mások leállították fölösnek bizonyult kapacitásaik egy részét (rendszerint nem a legkorszerűbbeket, amik újak és nagykapacitásúak voltak), ill. profilszerék révén új globális vállalatokat hoztak létre (pl. polietilén, PVC) és sokan igyekeztek termépalettájuk súlypontját a nagyobb értékű vegytermék irányába módosítani (pl. ICI).

A meggondoltabb új petrolkémiai beruházási politikának hirdetői egyes vezető európai világcégek voltak (pl. British Petroleum, Shell), de túlnyomórészt süket fülekre találtak. Így állt elő az a helyzet, hogy manapság a lineáris típusú, elsősorban csomagolóanyagként felhasznált kiasfűrésű polietilén, amelynek a beruházás amortizációját is fedező ára 5.000 francia frank (= 900 USD) lenne tonnánként, 1992 végén csupán 2000–3000 FF (= 360–540 USD) árszintet ért el. Ennek ellenére tartja fenn az Exxon Chemicals francia leányvállalata bizodal-

mat az újonnan megindult ilyen óriásüzemekben, de általánosabban a tömegtermék műanyagokban és azok petrolkémiai alapanyagaiban.

A mostani petrolkémiai pangásban, az épülő új polipropilénüzemek által előidézhető felső világkapacitások és az ezt követő árcsökkenések fenyegetésének dacára: a holland DSM tanulmányt készített egy 500 km hosszú propilén magisztrális vezetékre, ami a holland Rotterdamból kiindulva, a belga Kempenen keresztül Németországba vezetne. Ezúton a tengeri import révén tankhajón beérkező propilén is eljutna a vezeték mentén fekvő továbbfeldolgozó üzemekbe (BASF, Bayer, BP, Erdöchemie, Veba, Hülla), amik összehangolhatnák termelő tevékenységüket.

[Forrás: Infochimie No. 344, p 44, 65; (1992. december/1993. január)]

S.Gy.