


A 2-PENTANON PRIMER FOTOKÉMIAI ÁTALAKULÁSAINAK  
VIZSGÁLATA



Doktori dolgozat

Írta:

Biczók László

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet

Budapest

1982.





TARTALOMJEGYZÉK

	oldal
I. BEVEZETÉS	1
II. IRODALOM	3
II.1. Az alifás ketonok spektroszkópiai és fotofizikai tulajdonságai	3
II.1.1. Spektroszkópiai sajátosságok	3
II.1.2. A gerjesztett állapotok sajátosságai	4
II.1.3. Az $n\pi^*$ szingulett $\rightarrow$ triplett átalakulás	6
II.1.4. Intermolekulás energiatranszfer folyamatok	6
II.2. Az alifás ketonok fotokémiai primer reakciói	10
II.2.1. Norrish II. típusu bomlás	10
II.2.2. Norrish I. típusu átalakulás	13
II.2.3. Intermolekulás hidrogénlehasítás	13
III. CÉLKITÜZÉS	15
IV. KISÉRLETI RÉSZ	17
IV.1. Anyagok	18
IV.2. Mintaelőkészítés	18
IV.3. A 2-pentanon triplettképződés kvantumhatásfokának meghatározása	18
IV.3.1. A mérés menete	19
IV.3.2. A biacetyl foszforeszcencia intenzitás mérése	21
IV.3.3. A biacetyl triplett élettartamának meghatározása	22



	oldal
IV.4. Fotokémiai folyamatok kvantumhasznosítási tényezőinek meghatározása	24
IV.4.1. A minták besugárzása	25
IV.4.2. Az elnyelt fotonok számának meghatározása	28
IV.4.3. Termékanalízis	31
V. EREDMÉNYEK	32
V.1. A gerjesztett 2-pentanon reakcióinak vizsgálata hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban	32
V.1.1. Norrish II. típusu bomlás	32
V.1.2. Norrish I. típusu hasadás	34
V.1.3. Triplet gerjesztett 2-pentanon képződés	36
V.1.4. A triplet gerjesztett 2-pentanon élettartama	39
V.2. A 2-pentanon primer fotokémiai reakcióinak vizsgálata hidrogéndonor jelenlétében	40
V.2.1. A 2-pentanon Norrish II. típusu bomlása	41
V.2.2. A 2-pentanon Norrish I. típusu hasadása	43
V.2.3. A 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának vizsgálata	43
V.2.4. A butiraldehidből származó termékek képződésének kvantumhatásfoka	47
VI. DISZKUSSZIÓ	50
VI.1. A 2-pentanon primer fotokémiai és fotofizikai átalakulásai hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban	50
VI.1.1. Reakciószkéma	50
VI.1.2. Kinetikai paraméterek származtatása a kvantumhasznosítási tényezők koncentrációfüggéséből	52



	oldal
VI.2. Primer fotokémiai és fotofizikai átalakulások hidrogéndonort tartalmazó 2-pentanon oldatban	58
VI.2.1. Reakciószkéma	58
VI.2.2. Triplet gerjesztett 2-pentanon és hidrogéndonor molekula közötti bimolekulás reakciók sebességi együttműködésének meghatározása	60
VI.2.3. Gerjesztett 2-pentanon unimolekulás átalakulásai sebességi együttműködésének meghatározása kompetitív kinetikai módszerrel	68
VII. ÖSSZEFOGLALÁS	74
VIII. IRODALOMJEGYZÉK	76

## I. BEVEZETÉS

Az elmúlt évtizedben a fotokémia ugrásszerű fejlődésnek indult. Új, nagyteljesítményű kísérleti eszközök és módszerek váltak széleskörben alkalmazottá. Nőtt az igény a fotokémiai eredmények gyakorlati alkalmazására. Több vegyipari intermedier és gyógyszeralapanyag gyártására jól működő fotokémiai eljárást fejlesztettek ki [1]. Sikerült megoldani számos bonyolult szerves vegyület laboratóriumi és ipari fotokémiai szintézisét is [2]. Sokszor fotokémiai uton közvetlenül előállíthatók olyan anyagok melyek egyéb uton csak több reakciólépésben nyerhetők. A fotokémiai reakciók előnye, hogy alacsony hőfokon is nagy a sebességük és gyakran igen szelektívek. Így sokszor jobb kitermeléssel valósíthatók meg és kevesebb melléktermék képződik, mint a termikus folyamatokban.

Nagy gyakorlati jelentőségű a különböző természetes és mesterséges polimerek fotostabilitásának vizsgálata is. Kimutatták, hogy az ultraibolya fény károsítja a nukleinsavakat és a sejtmembránt különböző fotoaddíciós és fotoredox folyamatok előidézése útján [3]. Hasonló reakciók okozzák egyes élelmiszerek gyorsabb romlását fény hatására. Mesterséges polimerek előállíthatók fotopolimerizációval. A műanyagok fotostabilitását különböző adalékokkal befolyásolni lehet [4].

Széleskörű vizsgálatok folynak a természetben napfény hatására végbemenő folyamatok mechanizmusának felderítése érdekében is. Az atmoszférakémia az elmúlt évtizedben különösen

az érdeklődés középpontjába került a légkör gyorsütemű elszennyeződése miatt. Napfény hatására a légkörben sokszáz elemi lépésből álló láncreakciók mennek végbe [5]. Fontos probléma az emberi tevékenység nyomán levegőbe kerülő anyagok átalakulásának és hatásának tisztázása. Az élő szervezetekben is végbemennek fotokémiai folyamatok pl. a fotoszintézis és a látás során [6]. A napenergia kémiai vagy elektromos energiává alakítása a fotoizomerizációs és fotoredox folyamatok révén lehetséges, bár ezen a területen még nem született gazdaságos, ipari méretekben is jól alkalmazható eljárás.

E rövid felsorolásból is láthatjuk a fotokémiai reakciók nagy gyakorlati jelentőségét. A továbblépés érdekében igen fontos a fotokémiai reakciókban szerepet játszó gerjesztett molekulák tulajdonságainak és átalakulásainak mélyebb megértése. A világszerte folyó kutatómunka egyik fő iránya az oxovegyületek fotokémiai vizsgálata. Az aromás ketonok fotokémiájáról sok ismeret áll rendelkezésre a szakirodalomban, az alifás ketonokkal sokkal kevesebbet foglalkoztak, elsősorban kísérleti metodikai nehézségek miatt. A továbbiakban röviden összefoglaljuk az alifás ketonok főbb fotokémiai, fotofizikai tulajdonságait, különös tekintettel a 2-pentanonra.



## II. IRODALOM

### II.1. Az alifás ketonok spektroszkópiai és fotofizikai tulajdonságai

#### II.1.1. Spektroszkópiai vizsgálatok

Az alifás ketonok abszorpciós spektrumának közeli ultraibolya tartományában van egy gyenge, széles elnyelési sáv, mely az  $n \rightarrow \pi^*$  szingulett-szingulett átmenetnek felel meg [7]. A karbonilcsoport oxigénjének egyik nemkötő elektronja fényvel való gerjesztés hatására  $\pi^*$  lazító pályára lép és szingulett  $n\pi^*$  gerjesztett molekula jön létre. Nagyintenzitású lézer gerjesztést alkalmazva 400 nm-nél még egy igen gyenge abszorpciós sáv is kimutatható, mely az alapállapot  $\rightarrow n\pi^*$  triplett állapot átmenetnek felel meg. A fényabszorpciós koeficiens ebben az esetben igen kicsi, így az általánosan használt fényforrásokkal triplett keton közvetlen gerjesztéssel nem hozható létre.

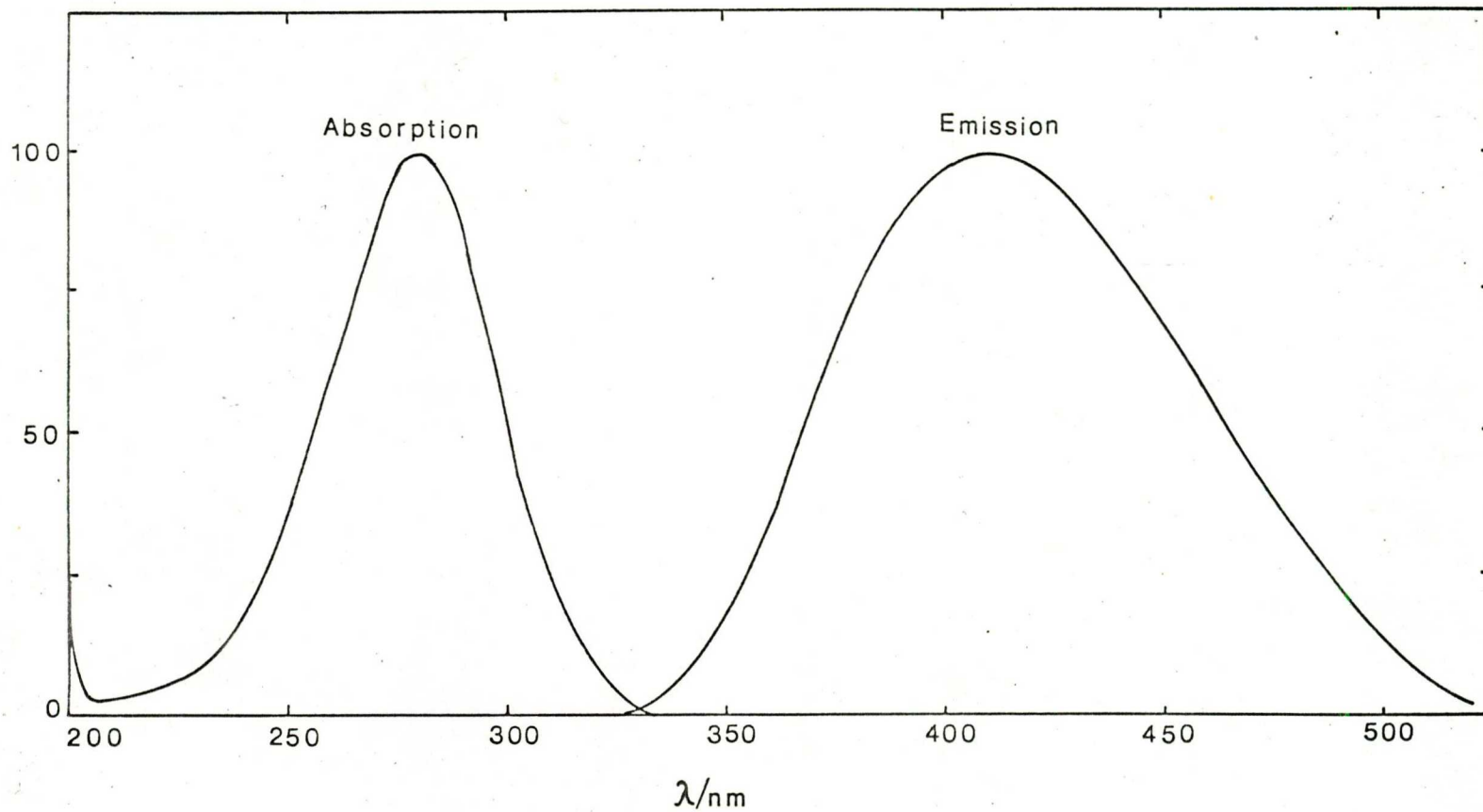
A legtöbb alifás keton fénykibocsátásra is képes. Az emisszió széles, rezgési szerkezet nélküli sávként jelenik meg. A nagyobb szénatomszámú alifás ketonok foszforeszcenciáját szobahőmérsékleten nem észlelték; a fluoreszcenciájuk kvantumhasznosítási tényezője is kicsi, néhányszor  $10^{-3}$ . A nagyobb szénatomszámú alkanonok foszforeszcenciája EPA mátrixban 77 K-en észlelhető 350-610 nm hullámhossztartományban [10]. A fluoreszcenciasáv 350-500 nm hullámhossztartományban jelenik meg, a maximum helyét az alkanon szerkezete csekély mértékben befolyásolja [8], [11].

A 2-pentanon spektroszkópiai sajátságai alig térnek el a többi alifás ketonétól. Hexán oldószerben szobahőmérsékleten felvett abszorpciós és emissziós spektrumát az 1. ábrán mutatom be. A 2-pentanon abszorpciós maximuma a közeli ultraibolya tartományban 280 nm-nél van, fényabszorpciós koefficiensének értéke ennél a hullámhossznál  $14 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Fluoreszcencia-maximuma 410 nm-nél jelenik meg. A 2-pentanon fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője gázfázisban  $2,6 \cdot 10^{-3}$  [11].

#### II.1.2. A gerjesztett állapotok sajátságai

Az alifás ketonok fotokémiai szempontból legfontosabb gerjesztett állapota a szingulett  $n\pi^*$  és a triplett  $n\pi^*$  állapot. Oldat fázisban a rezgési relaxáció oly gyors, hogy kémiai átalakulások csak rezgésileg relaxált  $n\pi^*$  állapotokból mehetnek végbe. 2-pentanon esetén a rezgésileg relaxált szingulett és triplett  $n\pi^*$  állapot energiája az alapállapothoz viszonyítva  $350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  illetve  $325 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A szingulett gerjesztett állapot sugárzás nélküli átmenettel alakulhat át triplett gerjesztett állapottá. Mind a szingulett, mind a triplett gerjesztett állapotú keton molekulák dezaktiválódhatnak, vagy kémiai átalakulásokban vehetnek részt.

Egy gerjesztett állapot élettartama, - definíció szerint - az adott állapotból végbemenő unimolekulás fotokémiai és fotofizikai folyamatok sebességi együtthatói összegének



1. ábra: A 2-pentanon abszorpciós és emissziós spektruma n-hexán oldatban, szobahőmérsékleten



a reciproka. A szingulett gerjesztett 2-pentanon élettartama kb. 2 ns [42,43], a triplett gerjesztett 2-pentanoné 250 ns [46].

### II.1.3. Az $n\pi^*$ szingulett $\rightarrow$ triplett átalakulás

A fényelnyelés hatására keletkezett  $n\pi^*$  szingulett gerjesztett molekulák sugárzás nélküli átmenettel alakulnak  $n\pi^*$  triplett gerjesztett molekulává. A szingulett-triplett átmenet valószínűsége függ a spin-pálya csatolás mértékétől, a két állapot energiakülönbségétől és környezeti hatásoktól [29]. Nehézatomok jelenléte jelentősen növeli a triplettképződés kvantumhatásfokát. Ha a szingulett és triplett szintek között nagy az energiakülönbség, akkor kicsi az átmenet valószínűsége. Kis energiakülönbség esetén pedig dinamikus egyensúly alakulhat ki a két állapot között.

### II.1.4. Intermolekulás energiatranszfer folyamatok

Egy gerjesztett és egy alapállapotú molekula között ütközés során energiatranszfer folyamat mehet végbe. Az energiatranszfer sebessége függ a rezgésileg relaxált donor és akceptor elektronenergia-szintjeinek különbségétől. Ha ez az energiakülönbség elég nagy (nagyobb  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  [37]) akkor az energiatranszfer diffúziókontrollált sebességű. A konjugált diének, biacetil, naftalin- és antracénszármazékok pl. diffúziókontrollált sebességgel lépnek energiatranszfer reakcióba a triplett gerjesztett oxovegyületekkel.

Energiaátadás lehetséges triplett gerjesztett benzofenon és alifás oxovegyületek [27], valamint triplett gerjesztett acetone és butiraldehid között is [28]. Az energiaátadást ezekben az esetekben az akceptor molekula bomlása követheti.

A gerjesztett ketonok közül elsősorban a triplett ketonok reagálhatnak energiátranzsfer folyamatban. A szingulett gerjesztett ketonok élettartama általában oly rövid (ns nagyságrendű), hogy a bimolekulás energiátranzsfer folyamatban történő átalakulásuk csak nagy akceptor koncentrációknál válik jelentőssé. Jól megválasztott akceptorkoncentráció jelenlétében elérhető, hogy gyakorlatilag az összes triplett gerjesztett ketonmolekula energiátranzsfer folyamatban reagáljon. Ilyen körülmények között külön vizsgálhatók a szingulett gerjesztett állapot fotokémiai reakciói [26]. Ha valamilyen módon meg tudjuk határozni az energiátranzsfer során keletkező gerjesztett akceptormolekulák számát, akkor az energiadonor szingulett  $\rightarrow$  triplett átmenetnek kvantumhatásfoka (a triplettképződés kvantumhatásfoka) megkapható.

Lamola és Hammond [30] *cisz*-1,3-pentadiént használt akceptorként, és az energiátranzsfer eredményeként előálló *cisz*-*transz* izomerizáció mértékéből következtetett a triplett molekulák számára.

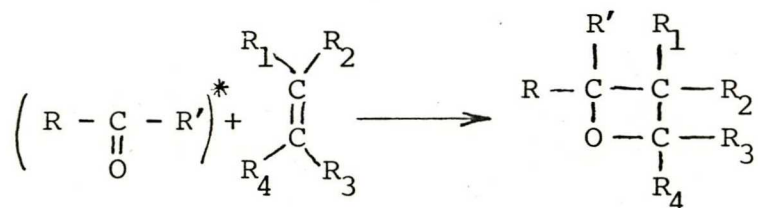
Sandros [33] biacetilt alkalmazott akceptorként, és az energiátranzsfer során keletkező triplett biacetil foszforeszcencia intenzitásából következtetett a triplett molekulák számára.

E két triplettképződési kvantumhasznosítási tényező meghatározási módszert a következőkben részletesen jellemzem. A Lamola és Hammond által bevezetett metodika pontosságát a következő tényezők befolyásolják:

1/ Visszaizomerizálódás miatt a valódi értéknél kisebb kvantumhatásfokot mérhetünk. Ezért ismerni kell az 1,3-pentadién izomerizációjának fotostacionárius cisz:transz arányát.

2/ Az 1,3-pentadién kémiai reakcióban fogy a mérés során. Ennek három oka lehet:

a/ A triplett gerjesztett ketonok cikloaddiciós reakcióba lépnek az 1,3-pentadiénnel. Termékként oxetánszármazék keletkezik [53]:



b/ A rendszerben jelenlévő gyökök addicionálódhatnak a kettőskötésre.

c/ A gerjesztett 1,3-pentadién dimerizációra képes [32].

A másodlagos folyamatok elkerülése érdekében célszerű lenne minél kisebb konverzióknál végezni a mérést, ekkor azonban analitikai nehézségek okoznak hibát.

A Sandros által kidolgozott triplettképződés kvantumhatásfok meghatározási módszer [33] kevesebb rendszeres hibalehetőséget tartalmaz.





A legfontosabb rendszeres hibalehetőségek a következők:

- 1./ Gondosan ügyelni kell arra, hogy a foszforeszcencia detektálás geometriája a mérés során ne változzon.
- 2./ A biacetil triplett élettartama hosszú (milliszekundum nagyságrendű), így a kismennyiségű kioltóanyag is jelentősen befolyásolja a foszforeszcencia intenzitást. E zavaró hatás kiküszöbölése érdekében a foszforeszcencia intenzitás és a biacetil triplett-élettartam hányadosát kell meghatározni.
- 3./ A biacetil a levegő oxigénje, vagy látható fény hatására kémiai átalakulásokban vehet részt. A mintát ezért nem célszerű hosszú ideig tárolni.
- 4./ A triplettképződés kvantumhatásfokát relativ mérésekben szokás meghatározni. Pontosan ismerni kell a vonatkoztatási alapul szolgáló anyag triplettképződés kvantumhatásfokát.

Megállapítható, hogy a Sandros-féle módszer pontossága nagyobb mint a Lamola és Hammond-féle módszeré, a mérés kivitelezése egyszerűbb, kevesebb időt igényel. A szakirodalomban mégis az 1,3-pentadién izomerizáción alapuló triplettképződés kvantumhatásfok meghatározások az elterjedtek, mert csak az utóbbi évtizedben fejlesztettek ki olyan műszereket, mellyel a biacetil triplett élettartama gyorsan és nagy pontossággal mérhető.

A 2-pentanon triplettképződés kvantumhatásfokát eddig csak Lamola és Hammond módszerével határozták meg. A különböző szerzők által közölt értékek meglehetősen eltérőek. A szakirodalomban rendelkezésre álló adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat: A 2-pentanon triplettképződés kvantumhatásfokának irodalomban közölt értékei

$\phi$	[2-pentanon] mol dm <sup>-3</sup>	oldószer	irodalom
0,25	0,87	benzol	[52]
0,63	1,0	n-hexán	[42]
0,55		gázfázis	[46]
0,81	0,15	benzol	[54]
0,84		n-hexán	[49]

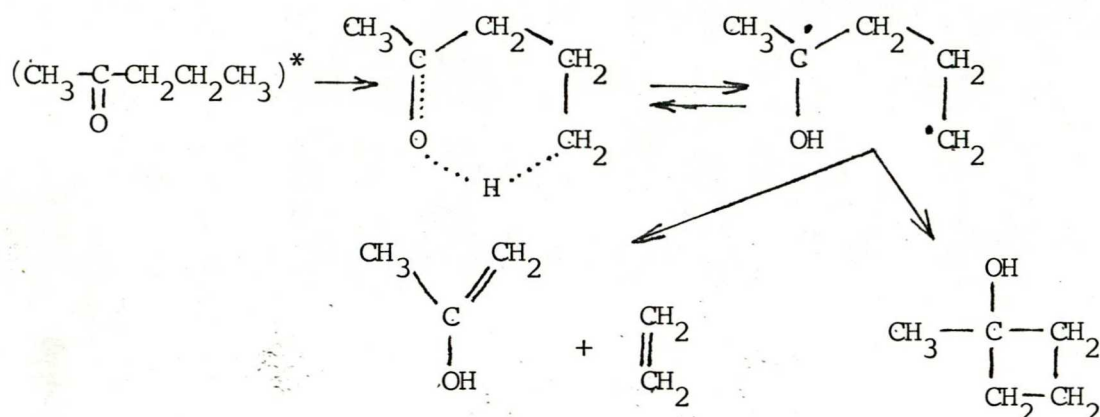
## II.2. Alifás ketonok fotokémiai primer reakciói

Az alifás ketonok legfontosabb, disszertációm szempontjából lényeges kémiai átalakulásait a 2-pentanon példáján mutatom be. A 2-pentanon a legegyszerűbb  $\gamma$ -helyzetben hidrogént tartalmazó keton. Fotokémiai sajátságait számos szerző vizsgálta oldat és gázfázisban egyaránt. Az irodalomban rendelkezésre álló adatok azonban meglehetősen ellentmondásosak.

### II.2.1. Norrish II típusu bomlás

A 2-pentanon legfontosabb fotokémiai reakciója szobahőfokon, 313 nm hullámhosszu gerjesztő fényt alkalmazva, az etilénre és acetoneira történő bomlás, amit Norrish II. típusu átalakulásnak neveznek a szakirodalomban. Wagner és Hammond megállapították, hogy az acetoneképződés kvantum-

hatásfoka triplétt gerjesztett 2-pentanonból kb. 10-szer nagyobb, mint szingulett gerjesztett 2-pentanonból [12]. A Norrish II. típusu bomlás mechanizmusa a következő [13,14]:



A reakcióséma alapján érthető, miért csak a  $\gamma$ -helyzetben hidrogént tartalmazó oxovegyületek képesek Norrish II. típusu átalakulásra. Első lépésben intramolekulás  $\gamma$ -hidrogén lehasítás történik. A gerjesztett ketonból hattagu gyűrűs átmeneti állapoton keresztül 1,4-biradikális keletkezik, mely három módon stabilizálódhat. Visszaalakulhat eredeti alapállapotú ketonná, gyűrűzáródással 1-metil-ciklobutanol képződhet belőle, vagy a szénlánc hasadásával etilénre és enol formájú acetona bomolhat, mely közönséges körülmények között gyorsan átizomerizálódik. McMillan és munkatársai spektroszkópai módszerekkel bizonyították az enol formájú aceton képződését [15]. Encina és Lissi becsülték a biradikális különböző utakon történő átalakulásának valószínűségét [16]. Megállapították, hogy a szingulett gerjesztett 2-pentanonból



képződött biradikális legnagyobb valószínűséggel visszaalakul ketonná. A triplétt gerjesztett 2-pentanonból keletkezett biradikális esetén a visszaalakulás és szénlánc hasadás valószínűsége kb. azonos. A gyűrűzáródás valószínűsége mind a szingulett mind a triplétt biradikális esetén kicsi. Ezt Ausloos és Rebbert 1-metil-ciklobutanol képződés kvantumhatásfok mérései is igazolják [14].

Több szerző vizsgálta a 2-pentanon Norrish II. típusu bomlásának kvantumhatásfokát folyadékfázisban. A szakirodalomban rendelkezésre álló adatokat a 2. táblázatban foglaltuk össze. Alkoholokban és benzolban mért értékeket nem tüntettük fel, mert ezek az oldószerek nem tekinthetők inertnek a folyamat szempontjából. Látható, hogy a különböző szerzőktől származó adatok meglehetősen eltérőek.

2. táblázat: A 2-pentanon Norrish II. típusu átalakulásának irodalomban közölt kvantumhatásfok értékei

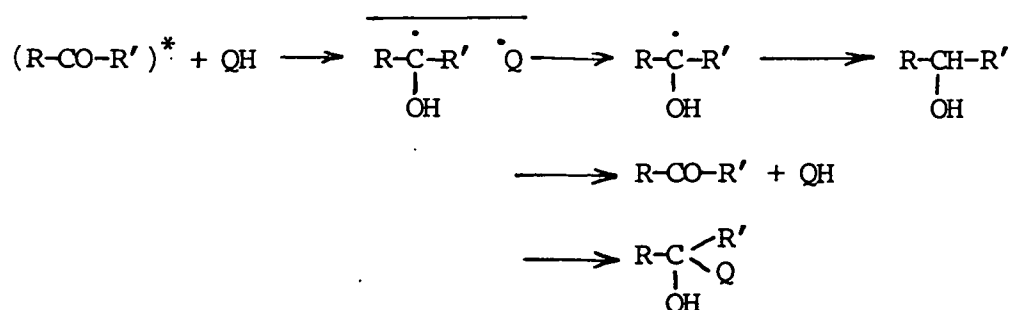
$\phi_{II}$	$^1\phi_{II}$	$\frac{^1\phi_{II}}{\phi_{II}}$	[2-pentanon] (mol dm <sup>-3</sup> )	Oldószer	Irodalom
0,23	0,023	0,10	0,115	n-hexán	[46], [49]
0,30	0,04	0,13	0,2	n-hexán	[12]
0,18	0,02	0,11	0,2	n-hexán	[50]
0,226			0,1	izooktán	[51]
0,36	0,025	0,07	1,0	n-hexán	[42]
0,123			9,4	-	[52]
0,25			9,4	-	[51]

### II.2.2. Norrish I. típusu átalakulás

A gerjesztett alifás karbonilvegyületek nagy energiával rendelkeznek, ezért homolitikusan hasadhatnak egy alkil- és egy acilgyökre. Ezt a folyamatot nevezik a szakirodalomban Norrish I. típusu bomlásnak. A Norrish I. típusu bomlás jelentősége  $\gamma$ -helyzetben hidrogént nem tartalmazó alkanonok esetén nagy, kvantumhatásfoka nő, ha az  $\alpha$ -helyzetű hidrogénatomokat alkilcsoportok helyettesítik [16]. A 2-pentanon Norrish I. típusu átalakulásának kvantumhatásfoka kicsi, a szakirodalomban gyakran elhanyagolhatónak tekintik a mérési eredmények kinetikai kiértékelése során. Ez csak szobahőfokon, 313 nm hullámhosszu gerjesztő fény alkalmazásakor tekinthető kielégítő közelítésnek, mert a homolitikus hasadás valószínűsége a hőmérséklet növelésével, vagy a gerjesztő fény hullámhosszának csökkentésével jelentősen növekszik.

### II.2.3. Intermolekulás hidrogénlehasítás

A gerjesztett oxovegyületek oxigénatomja elektrofil gyökszerű viselkedést mutat: alkalmas hidrogén-donorról hidrogénatomot hasít le. E folyamatban köztitermék-ként egy gyökpár keletkezik [17, 18 ]:



A gyökpár kalitkareakcióban rekombinálódhat, visszaalakulhat az alapállapotú kiindulási molekulákká vagy a kalitkát elhagyva eltávolodhat egymástól. A kalitkából kijutott ketilgyök más gyökökkel kölcsönhatásba léphet vagy hidrogénlehasítással alkohollá alakulhat. Végeredményben a gerjesztett ketonmolekula intermolekulás hidrogénlehasítás után alkohollá alakul, ezért e folyamatot fotoredukciónak is nevezik. A kalitkában végbemenő rekombináció a többi szekunder folyamattól elkülönítve is tanulmányozható kámforkinon jelenlétében [19, 20]. A kámforkinon ugyanis a kalitkán kívüli gyököket csapdázza, de a kalitkán belüli folyamatot nem befolyásolja.

Aromás ketonok és aceton fotoredukcióját többféle típusú hidrogéndonorral tanulmányozták [21, 23], de más alifás oxovegyületek intermolekulás hidrogénlehasítási reakcióiról igen kevés adat áll rendelkezésre a szakirodalomban. Ismertek néhány módszer az ilyen folyamatok sebességi együtthatójának elméleti meghatározására [22].

Kutatócsoportunkban a butiraldehid részletes kinetikai vizsgálatát végezték gőz- és folyadékfázisban egyaránt [24, 47]. Kimutatták, hogy a triplétt gerjesztett butiraldehid alapállapotú butiraldehiddel is képes fotoredukciós reakcióba lépni. A jelenleg befejeződött vizsgálatok eredményeképp pedig lézer flash fotolízis technikával sikerült meghatározni a 2-pentanon fotoredukciója során keletkező ketilgyök abszorpciós spektrumát [25].

### III. CÉLKITÜZÉS

A fentiekben áttekintettük az alifás ketonok főbb fotofizikai és fotokémiai sajátosságait, különös tekintettel a 2-pentanonra. Megállapítható, hogy a ketonok fotokémiájának kutatása meglehetősen intenzíven művelt terület. A 2-pentanon fotokémiai tulajdonságainak vizsgálata során a különböző szerzők által meghatározott kvantumhasznosítási tényezők sokszor ellentmondóak, amint azt az 1. és 2. táblázatban feltüntetett adatok mutatták. Ezért célul tűztük ki a 2-pentanon főbb primer fotokémiai és fotofizikai átalakulásainak részletes, szisztematikus újra-vizsgálását.

Modellvegyületként azért a 2-pentanont választottuk, mert ez a legegyszerűbb alifás keton, mely  $\gamma$ -helyzetben hidrogént tartalmaz, és ezért Norrish II. típusu átalakulásban is résztvehet. Mind az intramolekulás, mind az intermolekulás hidrogénlehasítási reakciók tanulmányozására alkalmas modellvegyület a 2-pentanon.

A hidrogénlehasítási reakciók vizsgálata elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos. Szabad gyökök hidrogénlehasítási folyamatait részletesen tanulmányozták, azonban kevés adat áll rendelkezésre a gerjesztett molekulák hidrogénlehasítási reakcióiról. Pedig a gerjesztett molekulák hidrogénlehasítási folyamatainak preparatív jelentősége lehet, végbemennek ilyen reakciók élő szervezetekben, valamint karbonilcsoportot tartalmazó polimerek fotodegradációs átalakulásai során.

A fentiek alapján célul tűztük ki:

- 1./ A 2-pentanon fő fotofizikai és fotokémiai átalakulásainak vizsgálatát izooktán oldószerben, szobahőmérsékleten, 313 nm hullámhosszu gerjesztő fényt használva, hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban és hidrogéndonor jelenlétében egyaránt.
- 2./ Hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban a 2-pentanon Norrish I. és II. típusu átalakulása kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározását széles koncentráció tartományban.
- 3./ A 2-pentanon triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének mérését több koncentrációnál, illetve az esetleges koncentrációfüggés részletes vizsgálatát.
- 4./ A triplett gerjesztett 2-pentanon élettartamának meghatározását különböző 2-pentanon koncentrációju oldatban.
- 5./ A 2-pentanon és hidrogéndonor között végbemenő folyamatok vizsgálatát butiraldehid és tributilsztannán hidrogéndonorok esetén.
- 6./ A kísérleti eredmények alapján reakcióséma felállítását és a főbb primer fotofizikai és fotokémiai folyamatok sebességi együtthatóinak meghatározását.



#### IV. KISÉRLETI RÉSZ

##### IV.1. Anyagok

Kísérleteinket FLUKA gyártmányú purum minőségű vegyszerekkel végeztük. Felhasználás előtt mindegyik anyagot tisztítottuk.

Az izooktán oldószert először nátriumról ledesztilláltuk, majd tömény kénsavval és kálium-permanganáttal kezeltük, vízzel mostuk, kalcium-szulfáton szárítottuk, végül kb. 10-es elméleti tányérszámu oszlopon desztilláltuk [34].

A 2-pentanont preparatív gázkromatográfiával tisztítottuk CARBOWAX 20M oszlopon, 369 K hőmérsékleten.

A butiraldehidet nátrium-hidrogén-szulfittal lecsaptuk. A csapadékot leszűrtük és mostuk, majd az aldehidet híg nátrium-karbonát oldattal szabadítottuk fel, szárítottuk és vákuumdesztilláltuk. Fénytől védve, vákuumban tároltuk [35].

A tributilsztannánt tributil-ón-klorid litium-aluminium-hidrides redukciójával készítettük, majd vákuumdesztilláltuk [36].

A biacetilt vákuumdesztilláltuk, fénytől védve tároltuk.

A kromatográfiás standardként használt acetonitrilt és ciklohexanont kb. 10-es elméleti tányérszámu kolonnán desztilláltuk.

#### IV.2. Mintaelőkészítés

A ketonok triplett gerjesztett állapotát az oxigén kioltja, ezért levegőmentesített oldatokkal kellett dolgozunk. Az egyes mintákat általában levegőben mértük össze. Kivétel volt a butiraldehid bemérés. A butiraldehid könnyen oxidálódik, ezért a kívánt mennyiséget vákuumban fagyasztottuk rá az egyéb komponenseket már tartalmazó és gondosan levegőmentesített oldatra.

Az oldatok levegőmentesítését vákuumkészüléken végeztük. A cseppfolyós nitrogénnel befagyasztott mintáról a levegőt elszivattuk. A szivatas megszüntetése után az oldatot hagytuk megolvadni. Eközben a benne oldott levegő felszabadult. A rendszert újra befagyasztva a légtérből ismét elszivattuk a levegőt. E műveleteket addig ismételtük, míg a maradék levegő nyomása kisebb lett  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Pa-nál. Az oldatokat fénytől óvtuk.

#### IV.3. A 2-pentanon triplettképződés kvantumhatásfokának meghatározása

A 2-pentanon triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjét a szenzibilizált biacetyl foszforeszcencia intenzitás mérésen alapuló Sandros-féle eljárással határoztuk meg [33]. A módszer elvét és előnyeit az irodalmi részben már ismertettük.

#### IV.3.1. A mérés menete

A vizsgálandó energiadonor molekula (esetünkben a triplett gerjesztett keton) és az alapállapotú biacetil molekula között energiáttranszfer folyamat megy végbe és triplett gerjesztett biacetil képződik, amely foszforeszkál. Kimutatható, hogy állandó szenzibilizátor koncentráció esetén a biacetil triplett élettartam ( ${}^3\tau(\text{Bi})$ ) és a foszforeszcencia intenzitás ( $I(\text{Bi})$ ) hányadosa lineáris függvénye a biacetil koncentráció reciprokának, ha a biacetil koncentrációt úgy választjuk meg, hogy a szingulett gerjesztett keton és biacetil közti energiáttranszfer elhanyagolható sebességű legyen [33]:

$$\frac{{}^3\tau(\text{Bi})}{I(\text{Bi})} = \frac{1}{\kappa \cdot {}^3\phi(\text{K})} \cdot \left( 1 + \frac{1}{k_{\text{tr}} \cdot {}^3\tau_0(\text{K})} \cdot \frac{1}{[\text{Bi}]} \right) \quad (1)$$

Az (1) egyenlet szerinti ábrázolás tengelymetszetéből a készülékparaméter ( $\kappa$ ) és a szenzibilizátor triplettképződési kvantumhatásfokának ( ${}^3\phi(\text{K})$ ) szorzata adódik. A tengelymetszet és iránytangens hányadosából pedig az energiáttranszfer folyamat sebességi együtthatójának ( $k_{\text{tr}}$ ) és a szenzibilizátor triplett élettartamának ( ${}^3\tau_0(\text{K})$ ) szorzatát kapjuk.

Kétféle méréstípust végeztünk. Először meghatároztuk az (1) egyenletben szereplő  $\kappa$  készülékparaméter értékét ismert triplettképződési kvantumhatásfoku kalibráló anyagokkal, majd mértük a triplettképződés kvantumhatásfokát különböző koncentrációju 2-pentanon oldatokban.



Kimutatható, hogy a  $\kappa$  készülékparaméter függ a vizsgált minta fényelnyelésének mértékétől  $(1-T)$  [33]. Először ezt a függést határoztuk meg. Energiadonorként acetofenont, benzofenont és acetont használtunk a kísérletekben, mert ezeknek az anyagoknak triplettképződési kvantumhatásfoka egybehangzó irodalmi adatok [37] szerint 1.

E kalibráló anyagok koncentrációját úgy választottuk meg, hogy a minták fényelnyelése 10 és 90 % között változzon. A kalibráló anyagok koncentrációját változtattuk, a biacetil koncentráció minden mintában  $2 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> volt. Ilyen biacetil koncentráció jelenlétében a kalibráló anyagként használt ketonok szingulett kioltása elhanyagolható sebességű, és gyakorlatilag az összes triplett gerjesztett keton molekula átadja energiáját a biacetilnek. Az alkalmazott kalibráló anyagok és biacetil koncentráció esetén:

$$\frac{1}{k_{tr} \cdot \tau_0(K)} \cdot \frac{1}{[Bi]} \ll 1$$

Igy a (1) egyenletből:

$$\frac{\tau_0(Bi)}{I(Bi)} = \frac{1}{\kappa \cdot \phi(K)} \quad (2)$$

Mivel a kalibráló anyagaink triplettképződési kvantumhatásfoka 1, mint említettük, ezért a triplett gerjesztett biacetil élettartamának és foszforeszcencia intenzitásának mérésével közvetlenül megkaptuk a készülékparamétert ( $\kappa$ ) a különböző fényelnyelés hányadu mintákban.

A továbbiakban a 2-pentanon triplettképződési kvantumhatásfokát és triplettélettartamát határoztuk meg. Olyan mintasorozatot készítettünk, melyben a 2-pentanon koncentráció állandó volt, a biacetil koncentráció pedig  $8 \cdot 10^{-5}$  -  $2 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> tartományban változott. Minden esetben mértük a triplett gerjesztett biacetil élettartamát, foszforeszcencia intenzitását, valamint az oldat fényelnyelés-hányadát (1-T). Eredményeinket az (1) egyenlet szerint ábrázoltuk. A tengelymetszetként adódó  $\kappa \cdot \phi^3(K)$  szorzatból a megfelelő fényelnyelésekhez tartozó készülékparaméter felhasználásával számítottuk a 2-pentanon triplettképződési kvantumhatásfokát. A mérést különböző 2-pentanon koncentrációk esetén elvégeztük.

#### IV.3.2. A biacetil foszforeszcencia intenzitás mérése

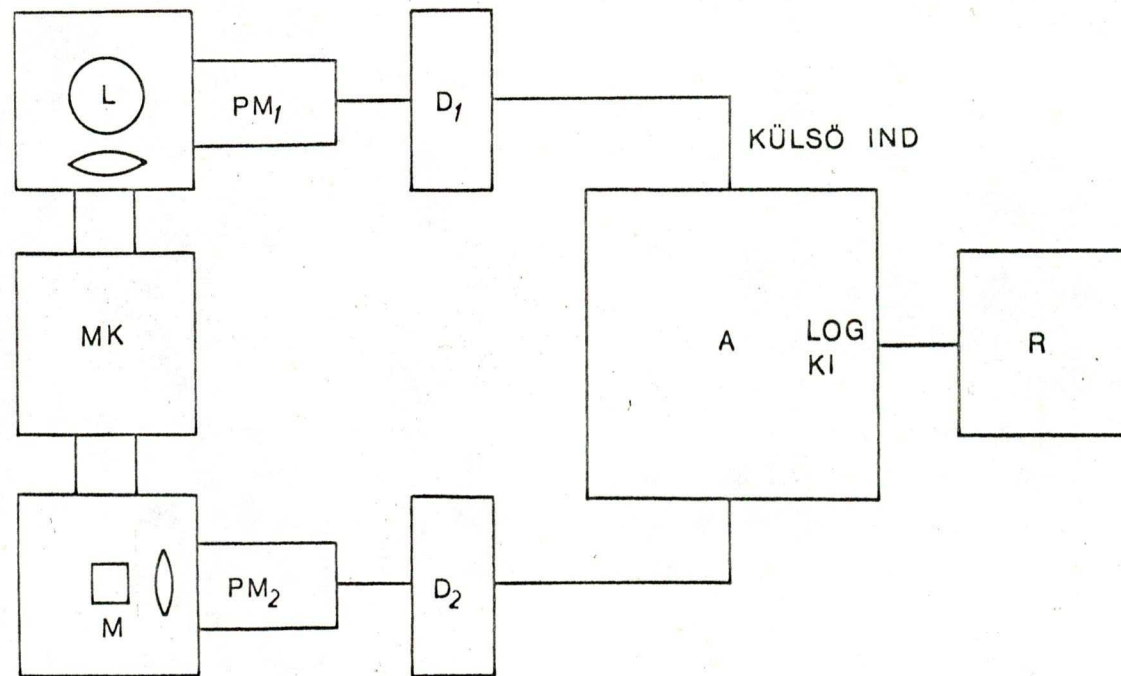
A gondosan levegőmentesített 1x1 cm-es kvarc-küvetében levő oldatoknak felvettük az emissziós spektrumát FARRAND MK-1 spektrofluoriméteren. A gerjesztő hullámhossz  $313 \pm 5$  nm volt. A biacetil foszforeszcencia intenzitása 530 nm-nél a legnagyobb. A számítások során a maximumban mért intenzitásokat használtuk. Ugyanezen a spektrofluoriméteren határoztuk meg a minták fényelnyelés-hányadát is.

#### IV.3.3. A biacetil triplett élettartamának meghatározása

Mint említettük, a biacetil foszforeszcencia intenzitást igen kis mennyiségű kioltóanyag (oxigén, oldószer vagy 2-pentanon szennyezés) is jelentősen csökkenti. A biacetil triplettélettartam és a foszforeszcencia intenzitás hányadosát a kioltóanyag nem befolyásolja. Az oldatokban esetleg jelenlevő kioltóanyag zavaró hatásának kiküszöbölése érdekében minden mintában mértük a triplett gerjesztett biacetil élettartamát. A berendezés elvi vázlatát a 2. ábrán mutatjuk be.

Fényforrásként (L) Applied Photophysics kapuzott flash-lámpát használtunk, melyet 5:1 arányú hélium-nitrogén gázkeverékkel töltöttünk és 80 Hz frekvenciával működtettünk. A nitrogén 316 nm-es intenzív vonalát használtuk gerjesztésre. A flash-lámpa fénye rácsos monokromátoron (MK) keresztül haladva esett a mintára (M). A szenzibilizált biacetil foszforeszcencia lecsengési görbéjét fotonszámláló módszerrel vettük fel. Meghatároztuk a gerjesztést követően emittált foszforeszcencia fotonok időbeni eloszlását. Ehhez sokcsatornás analizátort alkalmaztunk multiszkelerező üzemmódban működtetve. A sokcsatornás analizátor indítására a lámpavillanást érzékelő  $PM_1$  fotoelektronsokszorozó jelét használtuk. A foszforeszcenciát  $PM_2$  fotoelektronsokszorozóval érzékeltük. Mindkét fotoelektronsokszorozó jelét diszkriminátoron keresztül ( $D_1$  ;  $D_2$ ) vittük a sokcsatornás analizátorba.





2. ábra: Biacetil triplett élettartam mérésére használt berendezés blokk-sémája.

L, flash-lámpa és működtető egysége; MK, rácsos monokromátor; PM<sub>1</sub>, PM<sub>2</sub>, fotoelektronsokszorozók; D<sub>1</sub>; D<sub>2</sub>, diszkriminátorok; A, sokcsatornás analízátor; M, mintatartó; R, írszerkezet

A sokcsatornás analizátor egy beállitható hosszúságu (esetünkben  $5 \mu\text{s}$ ) időintervallumban egy csatornába gyűjti a  $\text{PM}_2$  fotoelektronsokszorozóból származó jeleket. Az indítójel utáni egyes időintervallumokban beérkező foszforeszcencia fotonok számával arányos jel jelenik meg a megfelelő csatornában. A sokcsatornás analizátor korlátozott számlálási sebessége miatt a mintából érkező jelimpulzusok számát a  $\text{PM}_2$  fotoelektronsokszorozó elé tett neutrális szűrőkkel  $2000 \text{ beütés} \cdot \text{s}^{-1}$  alá kellett csökkentenünk. A jel:zaj viszony így is igen kedvező maradt, mert a sötétbeütések frekvenciája átlagosan kb.  $50 \text{ Hz}$  volt. Mintegy  $10^4$  villanásból származó jeleket átlagoltunk. Mivel a flash-lámpa villanásideje (kb.  $3 \text{ ns}$ ) igen rövid a mérendő foszforeszcencia lecsengési időhöz képest, a logaritmikus alakban kiíratott lecsengési jel irántangenséből közvetlenül meghatározhattuk a triplett gerjesztett biacetil élettartamát.

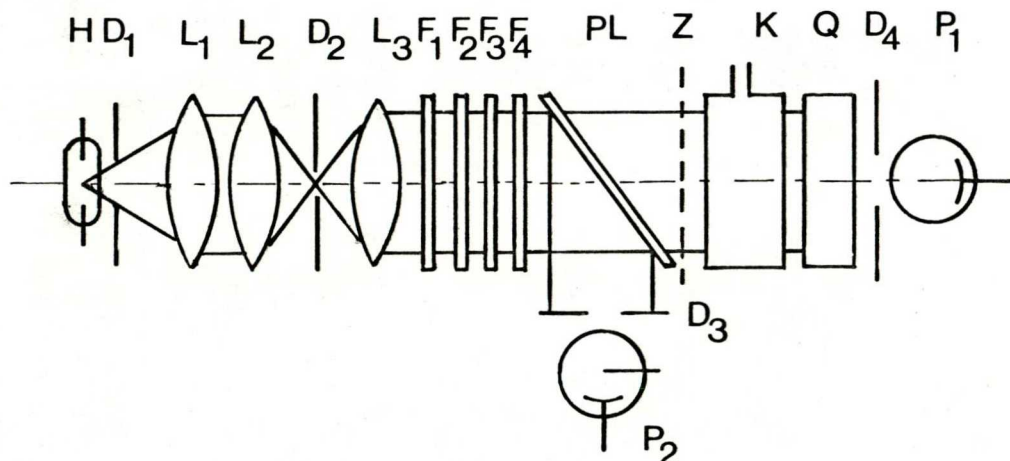
#### IV.4. Primer fotokémiai folyamatok kvantumhasznosítási tényezőinek meghatározása

A kvantumhasznosítási tényező a termékképződés sebességének és a fényelnyelés sebességének a hányadosa, mely megmutatja, hogy a rendszer által elnyelt foton hatására milyen valószínűséggel keletkezik az illető termék. Egy kémiai folyamat kvantumhasznosítási tényezőjét meghatározhatjuk, ha mérjük a besugárzási idő alatt a reakcióedényben keletkezett termékmolekulák számát és az elnyelt fénykvantumok szá-

mát. A kvantumhasznosítási tényező értéke függhet a besugárzó fény hullámhosszától, ezért monokromatikus fényvel kell a mintát megvilágítani.

#### IV.4.1. A minták besugárzása

A korábban leírt módon levegőmentesített, kvarc küvettában levő mintáink besugárzására használt készülék vázlatát a 3. ábrán látható.



3. ábra: A besugárzóvonal vázlatát

A fényforrás (H) OSRAM HBO 200 W-os nagynyomású higanylámpa volt.  $L_1$ ;  $L_2$ ;  $L_3$  ULTRASIL kvarclencsékkel és  $D_1$ ,  $D_2$  diafragmákkal párhuzamos fénynyalábot állítottunk elő. A besugárzást indítani vagy megállítani Z zár segítségével lehetett. A 313 nm hullámhosszú fényt négy szűrő kombinációjával állítottuk elő.

Szűrő jele	Optikai uthossz /mm/	Szűrő leírása
F <sub>1</sub>	25	64 g NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O + 10 g CoSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O + 100 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O
F <sub>2</sub>	25	5·10 <sup>-4</sup> mol dm <sup>-3</sup> K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
F <sub>3</sub>	10	0.0245 mol dm <sup>-3</sup> KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
F <sub>4</sub>	4	UG 11 (Schott, Jena)

Minden besugárzáskor firssen készített kálium-hidrogén-ftalát (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) oldatot használtunk, mert ez az anyag UV fény hatására bomlik. A szűrőkombináción áthaladt fény intenzitás-hullámhossz görbéjének félértékszélessége 3 nm volt.

A fotokémiai vizsgálatok során a fény intenzitását állandó értéken célszerű tartani, ezért a higanylámpa áramát egy visszacsatoló rendszerrel szabályoztuk, melynek érzékelője a P<sub>2</sub> fotocella. A fényintenzitást P<sub>1</sub> fotocellával mértük. A fotocellát kálium-vas(III)-oxalátos aktinometriával kalibráltuk [39]. A fotocella kimérése érdekében a ráeső fény intenzitását a fluoreszkáló Parker-féle kvantumszámláló oldattal csökkentettük [38]. A fényintenzitás változása 8 óra alatt kisebb volt ±2 %-nál, a gyors ingadozása pedig nem haladta meg az intenzitásmérés hibáját (±0,2 %).

Kétféle méréstípust végeztünk. Hidrogéndonort nem tartalmazó 2-pentanon oldat fotolizisekor a termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezőit párhuzamos, sík alakokkal ellátott, 20 mm belső átmérőjű, hengeres kvarcküvettában mértük. Az optikai uthosszat (oldat rétegvastagságot) úgy választottuk meg, hogy fényelnyelés 20-80 % között legyen.

A másik méréstípusban relatív kvantumhasznosítási tényezőket határoztunk meg egy mintasorozatban. A mintasorozat egyes tagjaiban a 2-pentanon koncentráció állandó volt, a hidrogéndonor koncentráció változott. A hidrogéndonor jelenlétében képződött termékmolekulák számának és hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban képződött termékmolekulák számának aránya adta meg a relatív kvantumhasznosítási tényezők értékét. Az első méréstípusban meghatározott abszolút kvantumhasznosítási tényezők felhasználásával ezekből a relatív adatokból kiszámíthatók a termékek keletkezésének abszolút kvantumhasznosítási tényezői.

Az 5 mm belső átmérőjű hengeres kvarccső fiolákban levő oldatsorozatot forgó küvettatartó dobben helyeztük el, így egyidejűleg 12 mintát sugározhattunk be azonos fénymenyiséggel. A megvilágítási időt minden esetben úgy választottuk meg, hogy kb. 2 % konverziót érjünk el. A nagyobb konverziónál végzett mérések eredményeit jelentősen meghamisítják a nemkívánatos mellékreakciók.

#### IV.4.2. Az elnyelt fotonok számának meghatározása

A kvantumhasznosítási tényezők meghatározásához mérnünk kellett a mintában elnyelt fotonok számát. Mivel a besugárzó fény intenzitását sikerült állandó értéken tartani, az összes elnyelt fénymennyiséget a küvettában időegység alatt elnyelődött fénymennyiség és a besugárzási idő szorzatával számíthattuk. Párhuzamos, sík ablakokkal ellátott küvettában végezve a besugárzást az elnyelt fotonok száma egyszerűen mérhető. A 3. ábrán látható elrendezésben  $P_1$  fotocellával meghatároztuk az oldat felületére beeső fény intenzitását ( $I_0$ ), majd a besugárzandó oldatot a fényutba helyezve leolvastuk a küvettán áthaladt fény intenzitását ( $I$ ). E két adatból a transzmittancia ( $T$ ) számítható. A síkablakokkal ellátott küvettában a besugárzási idő alatt elnyelt fotonok számát a következő összefüggés adja meg:

$$I_{\text{abs}} = [I_0(1-T) + I_0(1-T)T \cdot 0,04] \cdot t \quad (3)$$

A szögletes zárójelben levő második tag az optikai felületek reflexióját figyelembe vevő korrekciós tag.

Ha két fényelnyelő anyag van a rendszerben (A illetve B) és az A anyag fotokémiai reakcióinak kvantumhatásfokát akarjuk meghatározni, akkor az A anyag által elnyelt fotonok számát kell kiszámítanunk ( $I_{\text{abs}}^A$ ). Ezt a következő összefüggés adja meg:



$$I_{\text{abs}}^A = I_{\text{abs}} \cdot I_A \quad (4)$$

$I_A$  egy arány, mely kifejezi, hogy az összes elnyelt fotonoknak hányad részét nyelte el az A anyag. Ez az arány az A és B anyag moláris fényabszorpciós koefficiensének ( $\epsilon_A$  illetve  $\epsilon_B$ ) és koncentrációjának ismeretében a következő összefüggés alapján számítható [40]:

$$I_A = \frac{\epsilon_A \cdot [A]}{\epsilon_A \cdot [A] + \epsilon_B \cdot [B]} \quad (5)$$

A (4) és (5) egyenletek alapján tehát párhuzamos síkablakkal ellátott küvettában két fényelnyelő anyag esetében is meghatározható az egyik anyag által elnyelt fotonok száma. Az (5) egyenletben szereplő moláris fényabszorpciós koefficiensok a csak A illetve csak B anyagokat tartalmazó oldatok transzmittanciájának mérése alapján határozhatók meg.

Mivel a besugárzó fényünk nem volt szigorúan monokromatikus / (313 ± 1,5) nm hullámhosszu/, a moláris fényabszorpciós koefficiensok függtek az elnyelő anyag koncentrációjától és a rétegvastagságtól. E függést a besugárzó fény spektrális eloszlása befolyásolja, így meghatározásukat ugyanolyan körülmények között végeztük, mint a minták besugárzását. Mérési eredményeinket az alábbi empirikus formulák írják le 2-pentanon (P) és butiraldehid (BA) fényelnyelő anyagok esetén [58]:

$$\frac{\epsilon_P}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 3,76 - 3,14 \cdot [P] \cdot \ell \quad (6)$$

$$\frac{\epsilon_{BA}}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = \frac{0,1909}{0,01794 + [BA] \cdot \ell} + 9,752 \quad (7)$$

Amikor a mintákat  $r$  sugaru hengeres kvarccső fiolákban sugároztuk be gondot okozott, hogy az optikai uthossz ( $\ell$ ),  $0 \leq \ell \leq 2r$  tartományban változott a fiola átmérője mentén. Az optikai uthossz a hengeres fiola közepétől  $x$  távolságra a beeső sugárnyalábra merőleges irányban a következő:

$$\ell = 2(r^2 - x^2)^{1/2} \quad (8)$$

A hengeres cső alakú fiolában két abszorbeáló anyag jelenlétében az A anyag által időegység alatt elnyelt fotonok számát a következő integrál adja meg [58]:

$$I_{\text{abs}}^A = I_0 \cdot 2 \cdot \int_0^r \{ 1 - 10^{-(\epsilon_A \cdot [A] + \epsilon_B \cdot [B]) \cdot \ell} \} \frac{\epsilon_A \cdot [A]}{\epsilon_A \cdot [A] + \epsilon_B \cdot [B]} dx \quad (9)$$

ahol  $I_0$  jelenti a mintára időegység alatt beeső fotonok számát. A numerikus integrálást 18 pontos Gauss kvadratura módszerrel végeztük.

#### IV.4.3. Termékanalízis

A fotolízis során keletkezett termékeket HEWLETT-PACKARD 5840A típusu gázkromatográfval mértük 20 ml/perc áramlási sebességű nitrogén vivőgázt és lángionizációs detektort alkalmazva. Célszerű volt kétféle kolonnát használni. Az alacsony forráspontu anyagokat 3 m hosszú PORAPAK QS oszlopon 447 K-en, a nagyobb forráspontu anyagokat 2 m hosszú CARBOWAX 20 M oszlopon 390 K hőmérsékleten mértük. Kromatográfiás belső standardként PORAPAK QS oszlopon acetonitrilt, CARBOWAX 20 M oszlopon pedig ciklohexanont használtunk. A ciklohexanont csak besugárzás után adhattuk a rendszerhez, mert a 313 nm hullámhosszu fény fotolizálja.

## V. EREDMÉNYEK

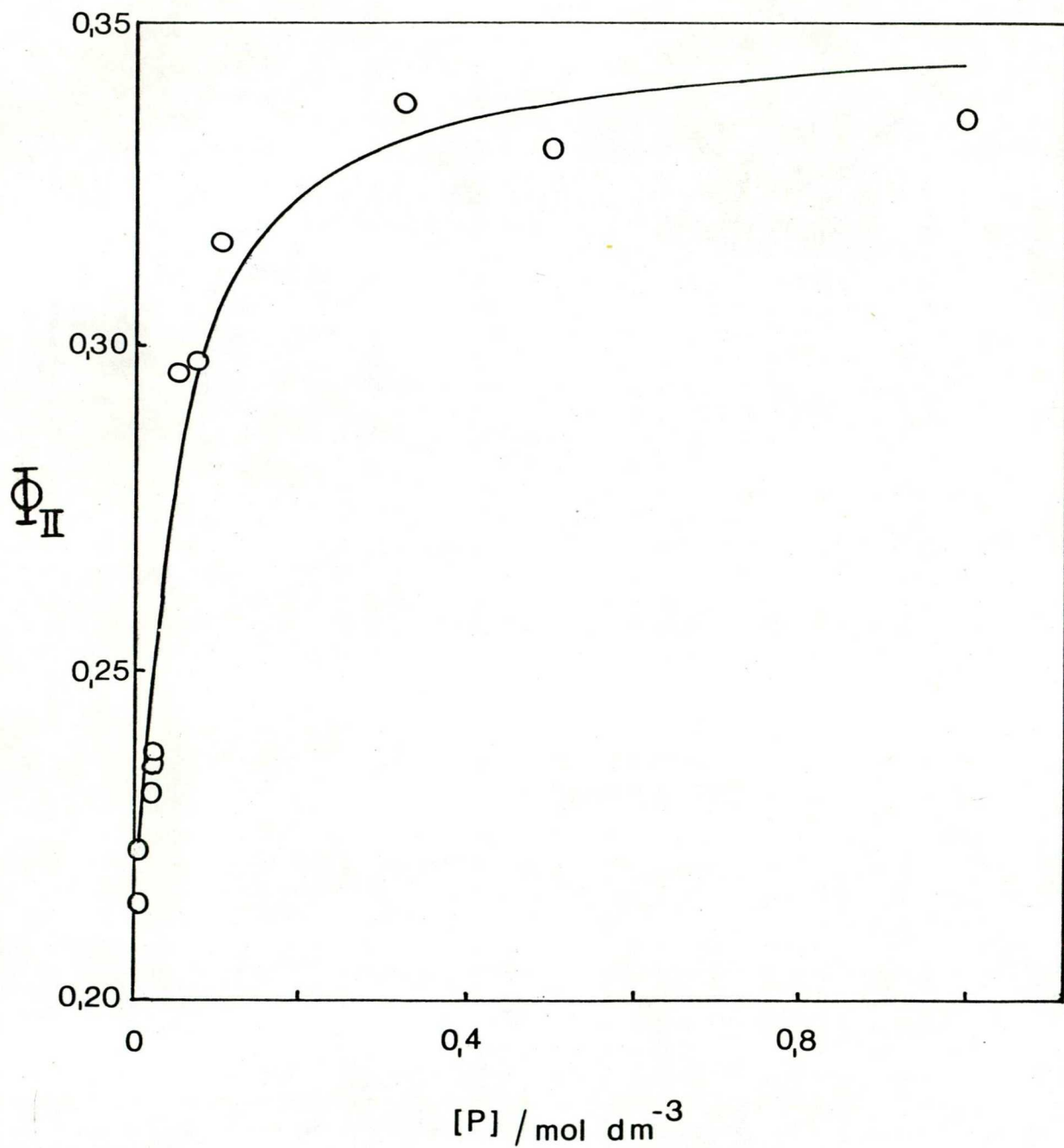
Kísérleteink során meghatároztuk a 2-pentanon primer fotokémiai folyamatainak és triplettképződés kvantumhatásfokának függését a 2-pentanon koncentrációtól izooktános oldatban  $0,01-1 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentráció tartományban. Ezenkívül alkalmasan megválasztott 2-pentanon koncentrációnál vizsgáltuk, hogyan változik a 2-pentanon fotokémiai folyamatainak kvantumhatásfoka egy hidrogéndonor anyag koncentrációjának függvényében. Hidrogéndonorként tributil-sztanánt és butiraldehidet alkalmaztunk.

### V.1. A gerjesztett 2-pentanon reakcióinak vizsgálata hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban

#### V.1.1. Norrish II. típusu bomlás

Adalékanyagok távollétében az etilénre és acetone történő bomlás (Norrish II típusu folyamat) a 2-pentanon legjelentősebb primer fotokémiai átalakulása. Szisztematikusan változtattuk a 2-pentanon koncentrációt és mértük e két termék képződésének kvantumhatásfokát. Egy-egy 2-pentanon koncentrációnál az etilén és az acetone képződés kvantumhatásfoka a kísérleti hibák határain belül megegyezőnek adódott. Ez várható is volt, mert mindkét termék ugyanabban a primer fotokémiai folyamatban keletkezik. A 4. ábrán az etilén és acetone képződés kvantumhasznosítási





4. ábra: A Norrish II típusu bomlás kvantumhatásfokának függése a 2-pentanon koncentrációjától

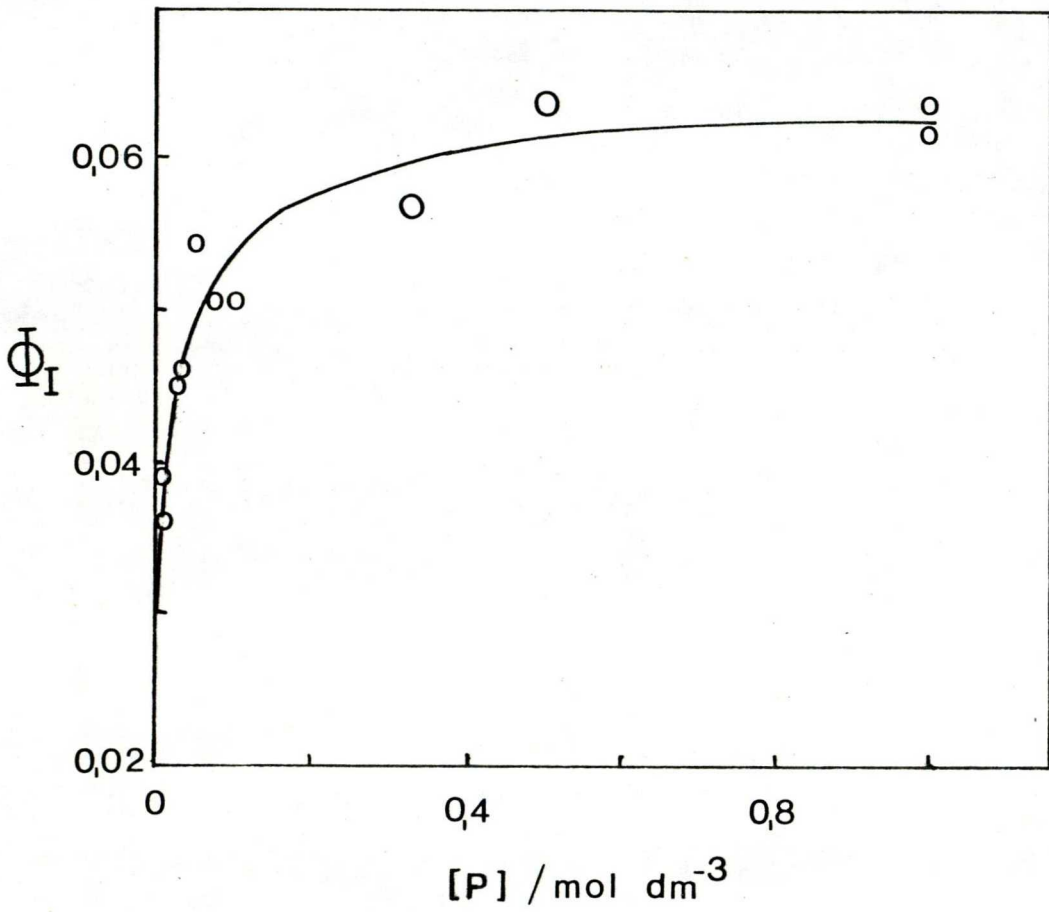
tényezőjének átlagát tüntettük fel a 2-pentanon koncentráció függvényében. Látható, hogy a Norrish II. típusu folyamat kvantumhatásfoka függ a 2-pentanon koncentrációtól: 0,1 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációig erős növekedés figyelhető meg, majd nagyobb koncentrációknál határértéket ér el.

#### V.1.2. Norrish I. típusu hasadás

Oldatfázisban 313 nm hullámhosszu fénnel történő gerjesztéskor a 2-pentanon kisebb jelentőségű primer fotokémiai folyamata a Norrish I. típusu bomlás, amely során egy propil- és egy acetilgyök keletkezik. A propilgyök fő reakciója, hogy az izooktánról hidrogént hasít le és propánná alakul. 0,1 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációju 2-pentanon oldat fotolizisekor a propilgyökök rekombinációs terméke, a n-hexán  $3 \times 10^{-3}$  kvantumhatásfokkal rendelkezik. A propánképződés kvantumhatásfoka ennél több mint egy nagyságrenddel nagyobb. A propánképződés kvantumhatásfokát különböző koncentrációju 2-pentanon oldatokban is meghatároztuk. Kísérleti eredményeinket az 5. ábrán mutatjuk be.

A propánképződés kvantumhatásfoka hasonló módon változik a 2-pentanon koncentrációval, mint a Norrish II. típusu folyamaté. A kezdeti gyors növekedés után nagyobb koncentrációknál itt is határérték figyelhető meg.





5. ábra: A Norrish I. típusu bomlás kvantumhatásfokának függése a 2-pentanon koncentrációtól

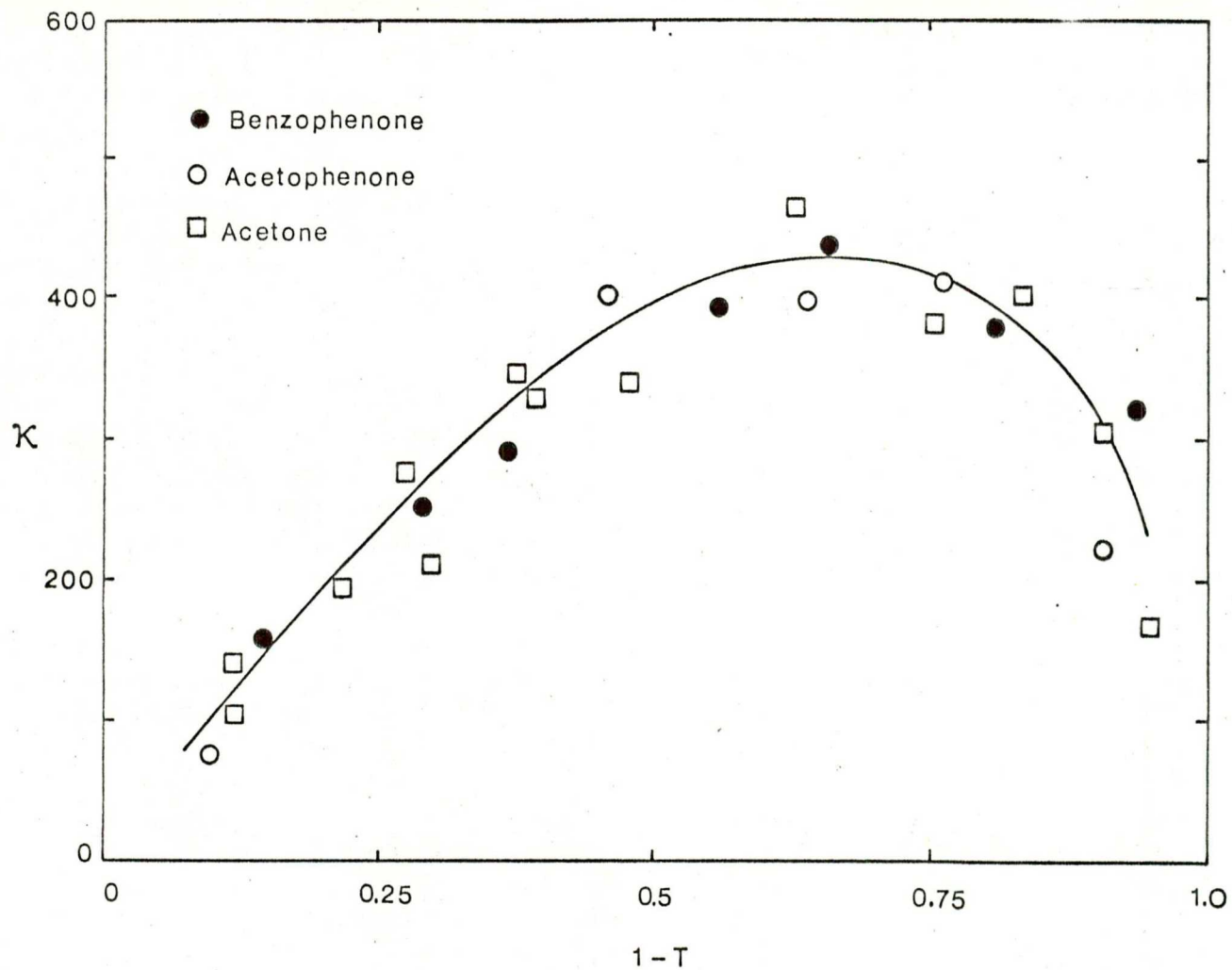
### V.1.3. Triplett gerjesztett 2-pentanon képződés

A Sandros módszerével meghatározott triplett képződési kvantumhatásfok megbízhatósága alapvetően függ az (1) egyenletben szereplő  $\kappa$  készülékparaméter pontosságától. A készülékparaméter értéke függ a biacetil foszforeszcencia intenzitás mérésénél alkalmazott geometriától, a mérőberendezés érzékenységétől, a foszforeszcencia kibocsátás sebességi együtthatójától és a vizsgált minta fényelnyelésének mértékétől. Három megbízhatóan ismert triplettképződési kvantumhatásfoku anyaggal is meghatároztuk a készülékparaméter függését a minta fényelnyelésétől. Eredményeinket a 6. ábrán tüntettük fel.

A különböző kalibráló anyagokkal kapott  $\kappa$ -értékek egyezése igen jó. A függvény görbültsége és nagy fényelnyelés hányadoknál tapasztalt erőteljes visszahajlása a foszforeszcencia-detektálási geometria változásának következménye.

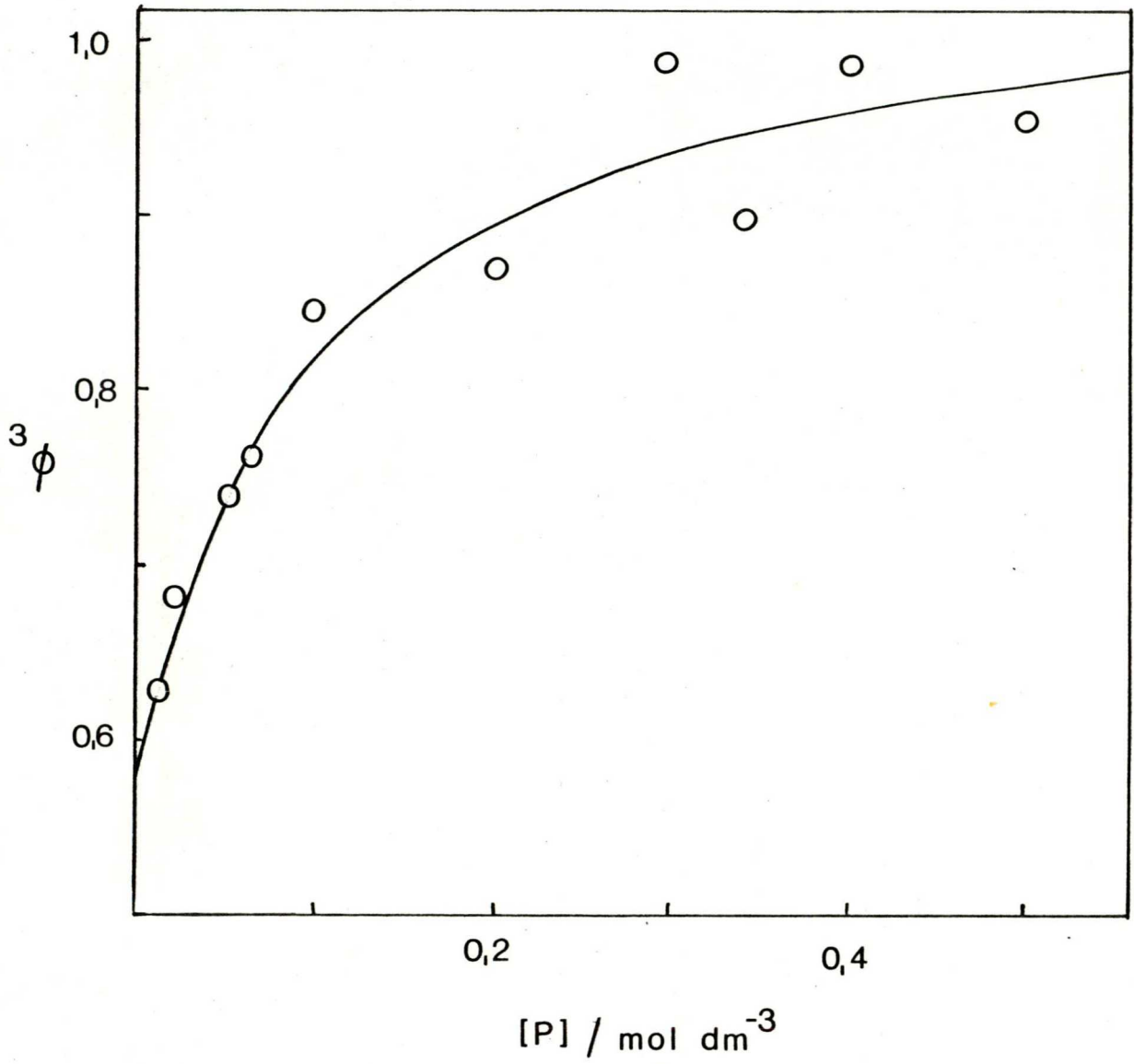
A triplettképződés kvantumhatásfokát  $10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$  mol dm<sup>-3</sup> tartományban változó 2-pentanon oldatokban határoztuk meg, mert ennek a koncentráció tartománynak megfelelő fényelnyeléshányadoknál a  $\kappa$  készülékparaméter megbízhatóan ismert.

Kísérleti eredményeinket az (1) egyenlet szerint ábrázolva egyenest kaptunk. Az egyenesek iránytangenséből a IV.3.1. fejezetben leírt módon számítottuk a triplettképződés kvantumhatásfokát. Eredményeinket a 7. ábrán mutatjuk be.



6. ábra: A  $\kappa$  készülék-paraméter az  $1-T$  fényelnyelés hányad függvényében.

●, benzofenon donor; ○, acetofenon donor; □, aceton donor



7. ábra: A 2-pentanon tripllett képződés kvantumhatásfokának koncentráció függése

Látható, hogy a triplett 2-pentanon képződés kvantumhatásfoka hasonló módon változik a ketonkoncentrációval, mint a Norrish I. és II. típusu bomlás kvantumhasznosítási tényezője. Nagy 2-pentanon koncentrációknál a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezője egyhez közeli határértékhez tart.

#### V.1.4. A triplett gerjesztett 2-pentanon élettartama

Egy gerjesztett állapot élettartama definíció szerint az illető gerjesztett állapotból történő összes unimolekulás átalakulás sebességi együttható összegének reciprok értéke. A triplett gerjesztett 2-pentanon élettartamának vizsgálata értékes információkat nyújthat arra vonatkozóan, hogy a triplett gerjesztett 2-pentanon alapállapotu 2-pentanon molekulával kölcsönhatásba lép-e. Ha ilyen kölcsönhatás létezik, akkor a triplett élettartam koncentrációfüggőnek adódna.

Ha mérési eredményeinket az (1) egyenlet szerint ábrázoljuk, akkor a kapott egyenes tengelymetszetének és iránytangensének hányadosaként a triplett 2-pentanon és biacetil közötti energiatranszfer folyamat sebességi együtthatójának ( $k_{tr}$ ) és a triplett 2-pentanon élettartamának  ${}^3\tau_0(P)$  szorzatát kapjuk. Az energiatranszfer folyamatról feltételezhető, hogy diffúziókontrollált sebességű, így sebességi együtthatója a Debye-egyenlettel számítható [41]. Izooktánban 298 K-en  $k_{tr} = 1,2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  adódik.

E sebességi együttható felhasználásával  $k_{tr} \cdot {}^3\tau_O(P)$  szorzat felbontható. A különböző koncentrációju 2-pentanon oldatokban mért triplett élettartamot a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat: A triplett gerjesztett 2-pentanon élettartama a koncentráció függvényében

[P]/mol dm <sup>-3</sup>	0,01	0,02	0,05	0,065	0,10	0,20	0,30	0,34	0,40	0,50
<sup>3</sup> $\tau_O$ / $\mu$ s	0,23	0,24	0,27	0,21	0,22	0,20	0,17	0,15	0,17	0,25

Az adatok határozott menetet nem mutatnak, az ingadozások a kísérleti hibáknak tulajdoníthatók. Megállapíthatjuk, hogy a triplett gerjesztett 2-pentanon élettartama független a koncentrációtól, értéke pedig  $0,21 \pm 0,04 \mu$ s. Az általunk mért érték jól egyezik a szakirodalomban közölt  $0,25 \mu$ s triplett 2-pentanon élettartammal [46].

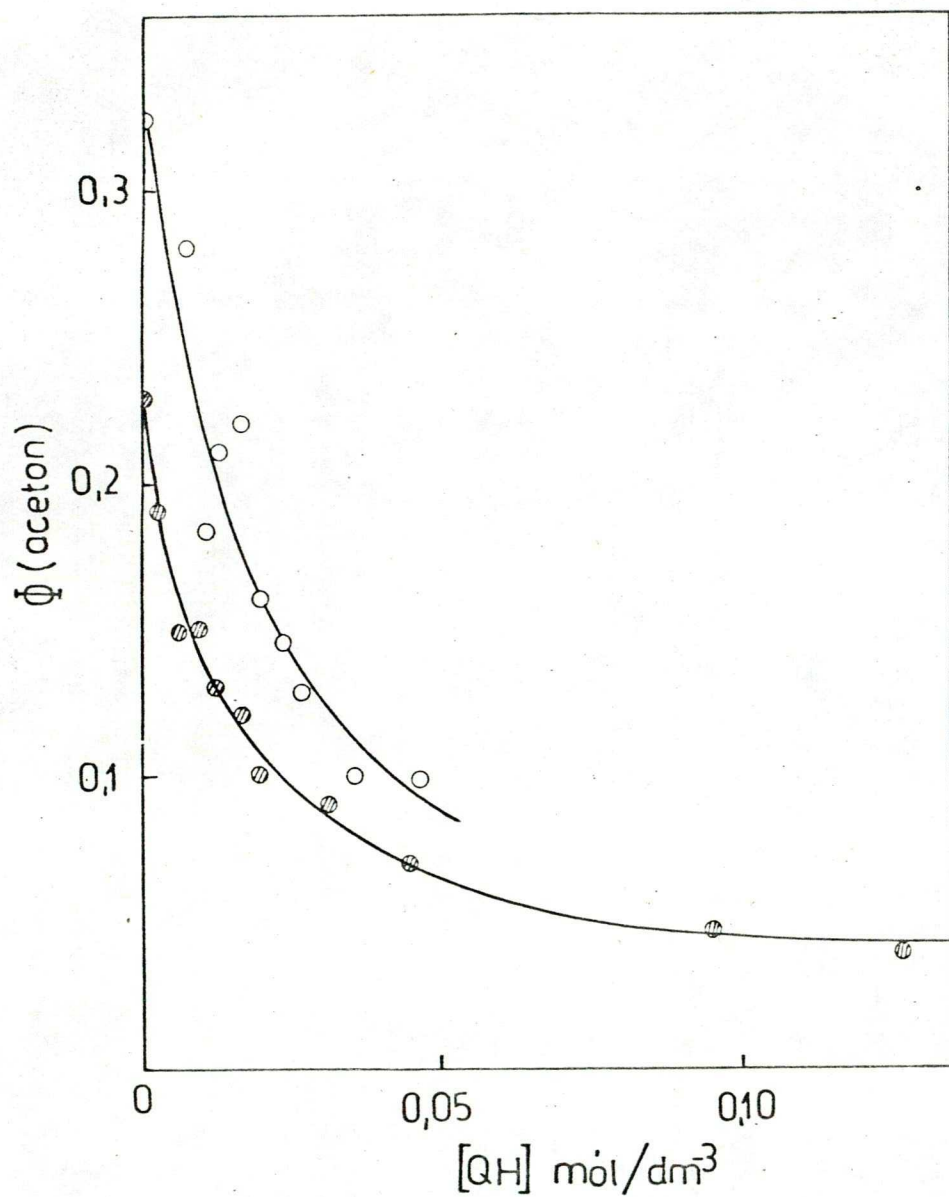
#### V.2. A 2-pentanon primer fotokémiai reakcióinak vizsgálata hidrogéndonor jelenlétében

A triplett gerjesztett oxovegyületek reakcióját számos anyaggal vizsgálták már, de kevés ismerettel rendelkezünk a hidrogéndonor jelenlétében végbemenő folyamatokról. Kísérleteink során a gerjesztett 2-pentanon és butiraldehid valamint a gerjesztett 2-pentanon és tributil-sztannán között

lejátszódó bimolekulás reakciókat kívántuk tanulmányozni kompetitív kinetikai módszerrel. A butiraldehid extinkciós koefficiense 313 nm-nél összemérhető a 2-pentanonéval. Hogy a butiraldehid fényelnyelése minél kisebb mértékű legyen, 0,5 mol dm<sup>-3</sup> 2-pentanon koncentráció mellett 0 - 0,05 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációju 2-pentanon oldat is vizsgálható 0 - 0,12 mol dm<sup>-3</sup> tartományban változó tributil-sztannán koncentráció jelenlétében.

#### V.2.1. A 2-pentanon Norrish II. típusu bomlása

A 2-pentanon Norrish II. típusu átalakulásának terméke az aceton és etilén. A 8. ábrán az acetonképződés kvantumhatásfokát tüntettük fel a hidrogéndonor koncentráció függvényében. Növekvő hidrogéndonor koncentrációval az acetonképződés kvantumhatásfoka csökken, majd határértéket ér el. Butiraldehid hidrogéndonor esetén a határértéket nem tudtuk elérni az aldehid nagymértékű fotolizálódása miatt. Mindkét adalék esetében nagy hidrogéndonor koncentrációknál is tapasztaltunk acetonképződést, tehát a Norrish II. típusu folyamat csak részben oltható ki az alkalmazott hidrogéndonorokkal. A butiraldehid és a tributil-sztannán adalék hasonló hatékonysággal befolyásolta az acetonképződés kvantumhatásfokát.



8. ábra: Az acetonképződés kvantumhatásfokának változása a hidrogéndonor koncentráció függvényében  
⊗  $[2\text{-pentanon}] = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ . Hidrogéndonor: tributil-sztannán; ○  $[2\text{-pentanon}] = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Hidrogéndonor: butiraldehid.



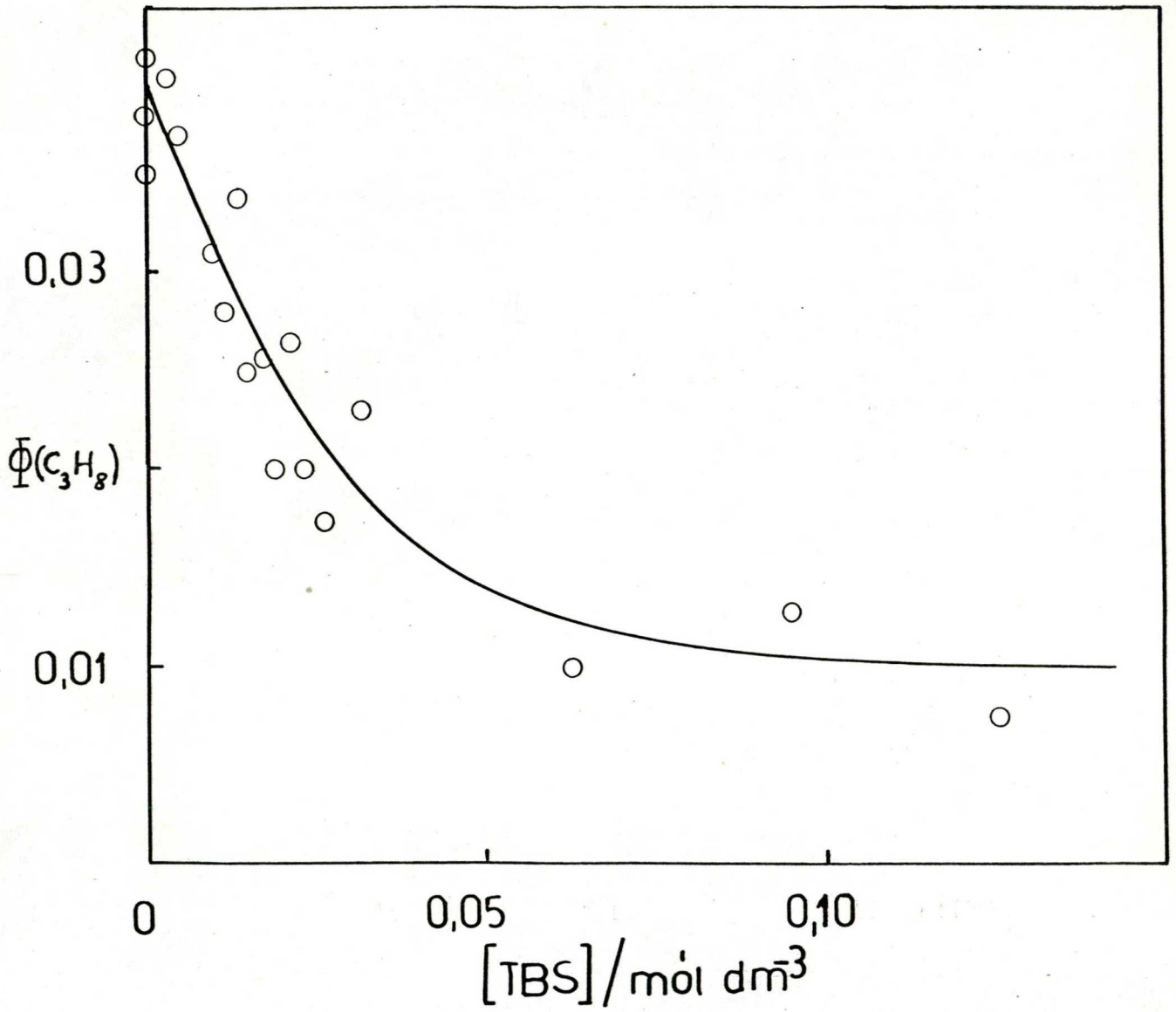
### V.2.2. A 2-pentanon Norrish I. típusu hasadása

A 2-pentanon Norrish I. típusu hasadásakor keletkező propilgyök az alkalmazott kísérleti körülmények között főleg propánná alakul. A 2-pentanon-tributil-sztanán rendszerben meghatároztuk a propánképződés kvantumhatásfokát a hidrogéndonor koncentráció függvényében. Eredményeinket a 9. ábrán tüntettük fel.

Látható, hogy a propánképződés kvantumhatásfoka csökken, ha növeljük a hidrogéndonor mennyiségét a rendszerben, majd  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -nél nagyobb hidrogéndonor koncentrációknál már nem változik. A propánképződést a tributil-sztanán csak részben oltotta ki. A propánképződés kvantumhatásfokának változását butiraldehid jelenlétében az ábrán nem tüntettük fel, mert ebben az esetben a butiraldehidből is keletkezik propán, így a 2-pentanon Norrish I. típusu átalakulásáról közvetlen információ ekkor nem nyerhető.

### V.2.3. A 2-pentanol-képződés kvantumhatásfokának vizsgálata

Az irodalmi részben említettük, hogy a gerjesztett oxovegyületek oxigén atomja elektrofil gyökszerű viselkedést mutat: alkalmas hidrogéndonorról hidrogén atomot hasíthat le. Ekkor egy ketilgyök keletkezik, amely alkohollá alakul. A gerjesztett oxovegyületek intermolekulás hidrogénlehasítási reakcióját fotoredukciónak is nevezik a szakirodalomban.



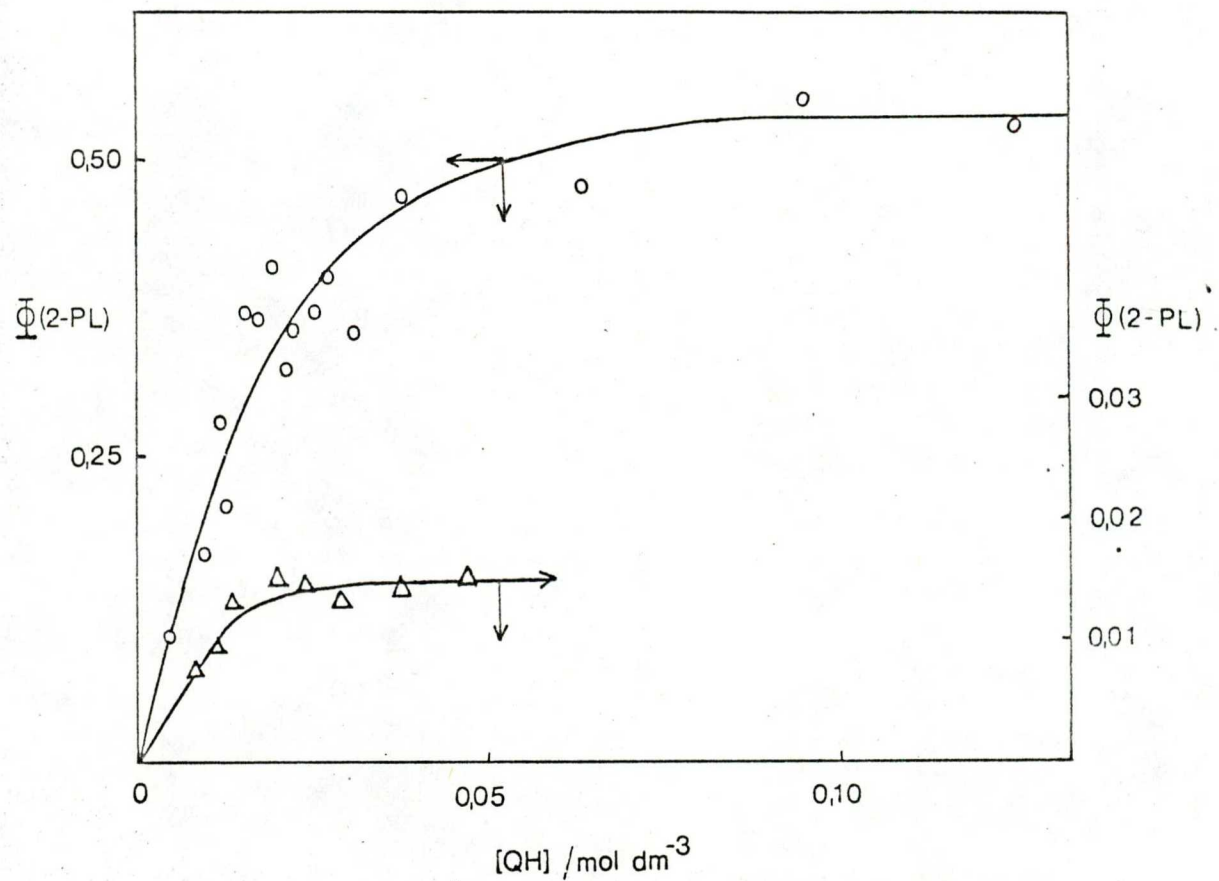
9. ábra: A propánképződés kvantumhatásfokának változása a tributil-sztannán koncentráció függvényében [2-pentanon] = 0,02 mol dm<sup>-3</sup>



Hidrogéndonort nem tartalmazó 2-pentanon oldat fotolizisekor 2-pentanol képződést nem tapasztaltunk, így megállapítható, hogy a gerjesztett 2-pentanon izooktánnal vagy alapállapotú 2-pentanon molekulával nem lép fotoredukciós reakcióba. Mind tributil-sztannán, mind butiraldehid jelenlétében keletkezett 2-pentanol. A 10. ábrán tüntettük fel a 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának változását a hidrogéndonor koncentráció függvényében.

Látható, hogy a görbék menete mindkét esetben ugyanaz: a 2-pentanol képződés kvantumhatásfoka nő, majd határértéket ér el. A határérték nagysága azonban jelentősen különbözik a két hidrogéndonor esetén. Butiraldehid jelenlétében a 2-pentanol képződés kvantumhatásfoka kicsi, nem haladja meg a 0,02-ot, míg 0,1 mol dm<sup>-3</sup>-nél nagyobb tributil-sztannán koncentráció jelenlétében ez a kvantumhatásfok 0,53. Ez megközelíti a 2-pentanon triplettképződési kvantumhasznosítási tényezőjének ugyanilyen 2-pentanon koncentrációju, de hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban mért 0,65 értékét.

Láttuk, hogy a tributil-sztannán és butiraldehid hasonló hatékonysággal csökkentik az acetoneképződés kvantumhatásfokát. A fotoredukciós folyamat kvantumhasznosítási tényezői mégis több mint egy nagyságrenddel különböznek. Ez a látszólagos ellentmondás azt sugallja, hogy a gerjesztett 2-pentanon és butiraldehid között a fotoredukción kívül más, nagyobb sebességű folyamatok is végbemennek.



10. ábra: A 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának változása a hidrogéndonor koncentráció függvényében.

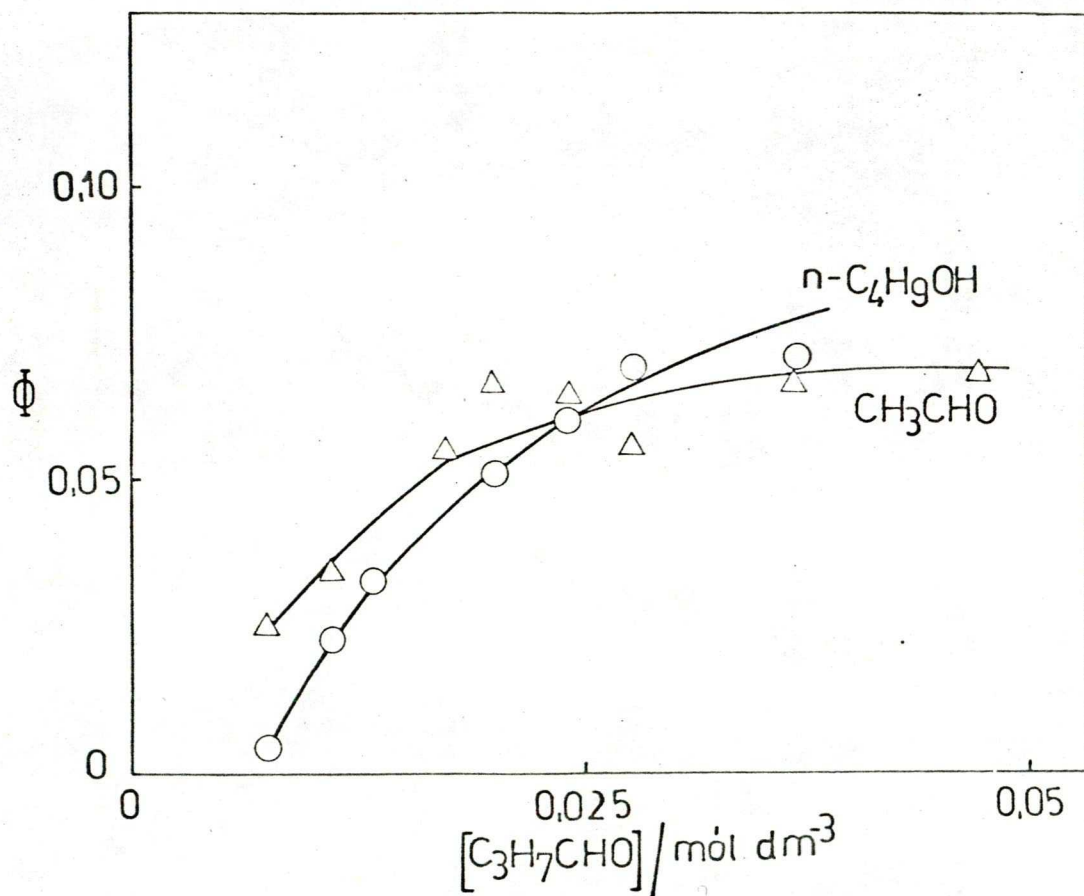
○ [2-pentanon] = 0,02 mol dm<sup>-3</sup>, hidrogéndonor: tributil-sztannán

△ [2-pentanon] = 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, hidrogéndonor: butiraldehid

V.2.4. A butiraldehidből származó termékek képződésének kvantumhatásfoka

A 2-pentanon és butiraldehid közti bimolekulás reakciók alaposabb megismerése érdekében meghatároztuk a butiraldehidből származtatható jellemző termékek képződésének kvantumhatásfokát is a butiraldehid koncentráció függvényében. Az egyes mintákban a butiraldehid fényelnyelése nem elhanyagolható, bár minden esetben kisebb, mint az összes elnyelt fény 30 %-a. Ezért a butiraldehid a gerjesztő fény hatására közvetlenül is fotolizálódhat. A butiraldehid fő fotolizistermékei [24], [47] a szénmonoxid, propán, etilén, acetaldehid és n-butanol. Ezek közül kísérleteinkben csak a butiraldehid Norrish II. típusu bomlásának és fotoredukciójának jellemző termékét, az acetaldehidet és a n-butanolt mértük. A 11. ábrán feltüntettük a 2-pentanon-butiraldehid fotokémiai rendszerben ezen termékek képződésének kvantumhatásfokát a butiraldehid koncentráció függvényében. Mind az acetaldehid, mint a n-butanol képződés kvantumhatásfoka növekszik az általunk vizsgált butiraldehid koncentráció tartományban.

Hasonlítsuk össze a 11. ábrán látható kvantumhasznosítási tényező értékeket a 2-pentanon-butiraldehid rendszerben mért 2-pentanol képződés kvantumhatásfokával (10. ábra). Feltűnő, hogy az acetaldehid és n-butanol képződés kvantumhatásfoka 2-4-szerese a 2-pentanol képződés kvantumhatásfo-



11. ábra: A 2-pentanon-butiraldehid fotokémiai rendszerben a n-butanol- és acetaldehidképződés kvantumhatásfokának változása a butiraldehid koncentráció függvényében

kának, pedig a 2-pentanon : butiraldehid arány 5-10 között változott. E megfigyelés azt jelenti, hogy a butiraldehid bomlását a 2-pentanon szenzibilizálja, így nemcsak direkt fényelnyelés hatására keletkezik gerjesztett butiraldehid molekula.

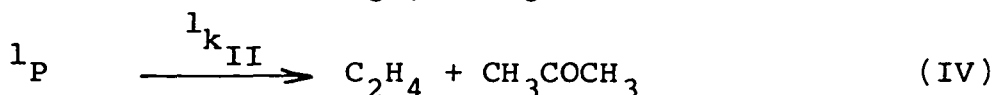
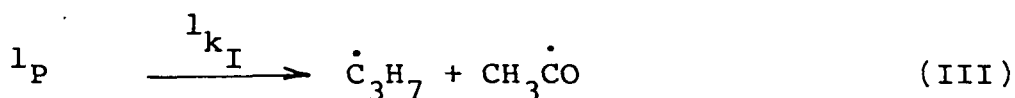
## VI. DISZKUSSZIÓ

### VI.1. A 2-pentanon primer fotokémiai és fotofizikai átalakulásai hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban

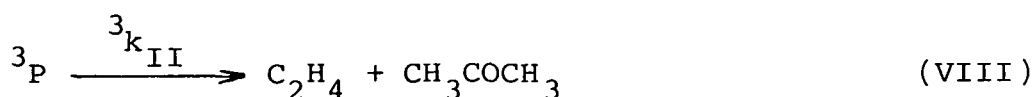
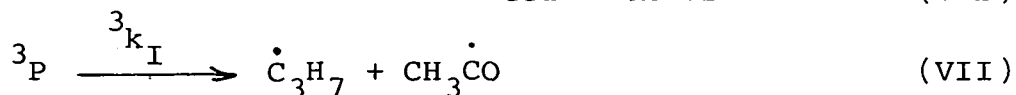
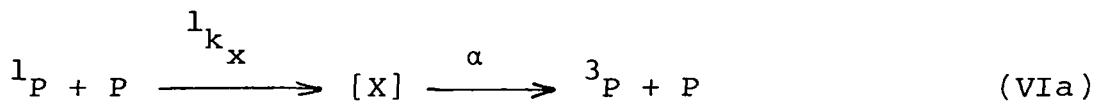
#### VI.1.1. Reakciószkéma

A 2-pentanon Norrish I. és II. típusu bomlásának és triplettképződésének kvantumhasznosítási tényezői, mint az V.1.1 - V.1.4. fejezetekben láttuk, függenek a 2-pentanon koncentrációtól, míg a triplett 2-pentanon élettartama koncentrációfüggetlennek adódott. E kísérleti eredményeket csak úgy tudtuk értelmezni, ha a szakirodalomban általánosan elfogadott primer folyamatokon kívül feltételeztünk még egy primer folyamatot, mégpedig egy intermolekulás lépést, amely során egy szingulett gerjesztett 2-pentanon egy alapállapotú 2-pentanon molekulával kölcsönhatásba lép. A kölcsönhatás eredményeként multiplicitás változással járó átmenet, szingulett  $\rightarrow$  triplett átalakulás történik.

Eredményeink szerint a 2-pentanon (P) izooktános oldatában fény hatására a következő primer folyamatok mennek végbe:







Fényelnyelés hatására szingulett gerjesztett 2-pentanon ( ${}^1P$ ) keletkezik, amely unimolekulás és bimolekulás folyamatban, sugárzás nélküli átmenettel triplett gerjesztett 2-pentanonná alakul (V. és VIa. reakció). Mind szingulett, mind a triplett gerjesztett 2-pentanon Norrish I. és II. típusu bomlásban vehet részt, valamint dezaktiválódhat.

A szingulett keton molekula(VI) intermolekulás kölcsönhatásának felírásakor feltételeztük, hogy ez a primer lépés egy X tranziensen keresztül megy végbe. Az X-szel jelölt speciesz lehet ütközési komplex vagy excimer. A két alternatíva között a jelenleg rendelkezésre álló adatok alapján dönteni nem tudunk. Az alábbi diszkusszióinkban az X speciesznek nemcsak triplett és alapállapotú 2-pentanonra történő bomlását kell megengednünk (VIa), hanem dezaktiválódását és termékekre bomlását is (VIb). Annak vizsgálata, hogy az X

speciesz visszalakul-e szingulett gerjesztett és alapállapotu 2-pentanonná, csak impulzus módszerekkel lehetséges. Jelenleg nincsenek olyan kísérleti tapasztalatok, melyek értelmezése szükségessé tenné X visszaalakulásának feltételezését.

VI.1.2. Kinetikai paraméterek származtatása a kvantumhasznosítási tényezők koncentrációfüggéséből

A reakciószkéma alapján a kvázi-stacionaritási feltevést alkalmazva a következő összefüggések vezethetők le a triplettképződés valamint a Norrish II. és I. típusu bomlás kvantumhasznosítási tényezőjére.

$$\phi^3 = \frac{\frac{k_{isc}^1}{k_x^1} + \alpha \cdot [P]}{\frac{1}{k_x^1 \cdot \tau_0} + [P]} \quad (10)$$

$$\phi_{II} = \frac{\frac{k_{II}^1 + k_{II}^3 \cdot \tau_0 \cdot k_{isc}^1}{k_x^1} + k_{II}^3 \cdot \tau_0 \cdot [P]}{\frac{1}{k_x^1 \cdot \tau_0} + [P]} \quad (11)$$

$$\phi_I = \frac{\frac{k_I^1 + k_I^3 \cdot \tau_0 \cdot k_{isc}^1}{k_x^1} + k_I^3 \cdot \tau_0 \cdot [P]}{\frac{1}{k_x^1 \cdot \tau_0} + [P]} \quad (12)$$

$$\text{ahol } {}^1\tau_0 = ({}^1k_I + {}^1k_{II} + {}^1k_d + {}^1k_{isc})^{-1} \quad \text{és}$$

$${}^3\tau_0 = ({}^3k_I + {}^3k_{II} + {}^3k_d)^{-1} .$$

Látható, hogy mindhárom összefüggés ugyanolyan típusu, és a nevezőben szereplő paraméter jelentése is mindhárom kifejezésben ugyanaz.

A kísérleti pontjainkra

$$\phi = \frac{a + b \cdot [P]}{c + [P]} \quad (13)$$

alaku függvényt illesztettünk számítógéppel a legkisebb négyzetek módszerével, így meghatároztuk a paraméterek számértékét. Mivel három paramétert kerestünk, a kapott paraméterértékek bizonytalansága elég nagy volt. A függvény határértéke  $[P] \rightarrow 0$  és  $[P] \rightarrow \infty$  esetben azonban elég pontosan meghatározható:

$$\lim_{[P] \rightarrow 0} \frac{a + b \cdot [P]}{c + [P]} = \frac{a}{c} \quad (14)$$

$$\lim_{[P] \rightarrow \infty} \frac{a + b \cdot [P]}{c + [P]} = b \quad (15)$$

A propánképződés kvantumhasznosítási tényezőjének koncentrációfüggése alapján nyert paraméterek kvantitatív kiértékelésre nem alkalmasak, mert a propán szekunder reakcióban keletkezik a Norrish I. típusu bomlás során képződő



propilgyökből. A propilgyök nemcsak propán végtermékké alakulhat. Az egyéb reakcióinak sebessége ismeretlen módon függ a 2-pentanon koncentrációtól.

A Norrish II. bomlás és a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőinek koncentrációfüggése alapján számítógéppel meghatározott paraméterértékeket a 4. táblázatban foglaltam össze. Hibahatárként mindenütt kétszeres standard deviációkat adtam meg, mert ez jobban tükrözi a paraméterek bizonytalanságát, mint az egyszeres standard deviáció. A táblázatban egymás alatt szerepel a paraméter kinetikai jelentése, a számítógépes illesztés során kapott paraméterérték, majd a származtatható kinetikai mennyiség és annak értéke.

4. táblázat: A Norrish II. típusu bomlás és a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének koncentrációfüggése alapján meghatározott paraméterek

	$\frac{a}{c}$	b	c
	$l_{k_{II}} \cdot l_{\tau_0} + 3_{k_{II}} \cdot l_{\tau_0} \cdot l_{k_{isc}} \cdot l_{\tau_0}$	$3_{k_{II}} \cdot \tau_0$	$\frac{1}{l_{k_x} \cdot l_{\tau_0}}$
	$0,17 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,02$	$0,027 \pm 0,018$
$\phi_{II}$	$l_{k_{isc}}/s^{-1}$	$3_{k_{II}}/s^{-1}$	$l_{\tau_0}/ns$
	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^8$	$(1,7 \pm 0,9) \cdot 10^6$	$3 \pm 2$
	$l_{k_{isc}} \cdot l_{\tau_0}$	$\alpha$	$\frac{1}{l_{k_x} \cdot l_{\tau_0}}$
$3_\phi$	$0,59 \pm 0,06$	$1,05 \pm 0,1$	$(9,7 \pm 9,2) \cdot 10^{-2}$
	$l_{k_{isc}}/s^{-1}$		$l_{\tau_0}/ns$
	$(2,0 \pm 1,5) \cdot 10^8$		$0,9 \pm 0,8$

Mind a Norrish II. típusu bomlás, mind a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének koncentrációfüggéséből kapott  $c$  paraméter felhasználható a szingulett gerjesztett 2-pentanon élettartamának ( ${}^1\tau_0$ ) meghatározására. Feltételezve, hogy a szingulett gerjesztett és alapállapotú 2-pentanon kölcsönhatása diffúziókontrollált sebességgel történik ( ${}^1k_x = 1,2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), a  ${}^1\tau_0 = (3 \pm 2) \text{ ns}$  illetve  $(0,9 \pm 0,4) \text{ ns}$  szingulett élettartam adódott a kétféle uton. A hibahatárokon belül a két független uton nyert érték egyezik. A szakirodalomban több szerző is közölt "szingulett gerjesztett 2-pentanon" élettartamot. Az általam felállított reakciószkéma alapján az irodalomban található "szingulett élettartamok" ( ${}^1\tau$ ) és a valódi szingulett élettartam ( ${}^1\tau_0$ ) a következő kapcsolatban áll egymással:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + {}^1k_x [P] \quad (16)$$

Wettack és munkatársai  ${}^1\tau = 1,8 \text{ ns}$  értéket mértek *n*-hexánban 1,3-pentadiénnel történő kioltásos technikával [43]. Loutfy és Sommersall  $\text{CCl}_4$ -dal történő fluoreszcencia kioltás alapján szintén  ${}^1\tau = 1,8 \text{ ns}$  "szingulett élettartamot" közölt [44]. Sajnos a mérések során alkalmazott 2-pentanon koncentrációt egyik esetben sem adták meg a szerzők. Az általam meghatározott szingulett gerjesztett 2-pentanon élettartamok nincsenek ellentmondásban ezekkel az irodalmi adatokkal.

A 2-pentanon Norrish II. típusu bomlása kvantumhasznosítási tényezőjének nagy koncentrációknál tapasztalt határértékéből ( $b$  paraméter) a V.1.4. fejezetben meghatározott tripllett 2-pentanon élettartam  ${}^3\tau_0 = (0,21 \pm 0,04)$   $\mu\text{s}$ / felhasználásával megkapjuk a tripllett 2-pentanon Norrish II. típusu átalakulásának sebességi együtthatóját ( ${}^3k_{\text{II}}$ ). Az ilymódon nyert  ${}^3k_{\text{II}} = (1,7 \pm 0,9) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  érték jól egyezik Encina és Lissi mérési eredményeivel [45].

A 2-pentanon tripllettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének határértéke, amint azt a 7. ábráról is láthatjuk, 1 körüli érték. A paraméterbecslés során  $b = 1,05 \pm 0,1$  érték adódott. Így megállapítható, hogy a reakciósémában feltüntetett X speciesz termékképződési és dezaktiválódási reakciói kis jelentőségűek, az X speciesz 95 %-nál nagyobb valószínűséggel tripllett és alapállapotu 2-pentanonra bomlik.

Mind a tripllettképződés, mind a Norrish II. típusu bomlás kvantumhasznosítási tényezőjének nulla 2-pentanon koncentrációra extrapolált értékéből származtatható a 2-pentanon unimolekulás szingulett  $\rightarrow$  tripllett átalakulásának sebességi együtthatója ( ${}^1k_{\text{isc}}$ ). A korábban meghatározott kinetikai paraméterek, valamint a 2-pentanon tributil-sztannán rendszerben végzett vizsgálataim során kapott  ${}^1k_{\text{II}} = 1,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  sebességi együttható (ld.: VI.2.3. fejezet) felhasználásával  ${}^1k_{\text{isc}} = (1,1 \pm 0,5) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  illetve  ${}^1k_{\text{isc}} =$

$= (2,0 \pm 1,5) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  értékeket kaptunk. A két független módon meghatározott  $^1k_{isc}$  érték jó egyezést mutat.

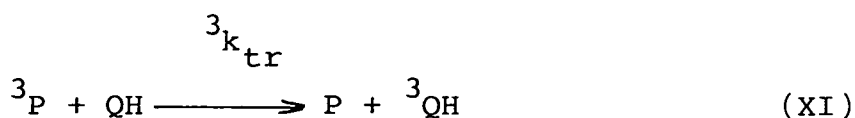
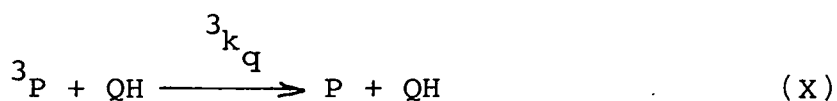
Adalék anyagot nem tartalmazó 2-pentanon oldat vizsgálata során sikerült meghatározni a szingulett és triplett gerjesztett 2-pentanon élettartamát, a triplett 2-pentanon Norrish II. típusu bomlásának sebességi együtthatóját, valamint az unimolekulás szingulett  $\rightarrow$  triplett átalakulás sebességi együtthatóját. A 2-pentanon egyéb unimolekulás reakcióinak sebességi együtthatóit kompetitív kinetikai módszerrel határoztam meg.

## VI.2. Primer fotofizikai és fotokémiai átalakulások hidrogéndonor tartalmazó 2-pentanon oldatban

Mint már a II.2.3. fejezetben említettem, a gerjesztett 2-pentanon intermolekulás hidrogénlehasításra is képes. E folyamat végterméke a 2-pentanol, ezért az intermolekulás hidrogénlehasítási reakciót fotoredukciónak is nevezik. A fotoredukció a gerjesztett 2-pentanon unimolekulás átalakulásaival kompetitíven játszódik le, így az unimolekulás reakciók sebességi együtthatója meghatározható a megfelelő termékképződési sebességekből, ha ismerjük a fotoredukció sebességi együtthatóját. A 2-pentanon-hidrogéndonor rendszerben végbemenő primer folyamatokat a következőkben foglaljuk össze.

### VI.2.1. Reakciószkéma

Hidrogéndonor jelenlétében is végbemennek a gerjesztett 2-pentanon VI.1.1. fejezetben leirt átalakulásai. E folyamatokkal párhuzamosan a gerjesztett 2-pentanon és a hidrogéndonor között a következő reakciók játszódhatnak le:



A triplett gerjesztett 2-pentanon ( ${}^3P$ ) hidrogéndonorral (QH) ütközve alapállapotú 2-pentanonná alakulhat (X) bimolekulás dezaktiválás során vagy a (XI) energiatranszfer folyamatban. A triplett 2-pentanon és hidrogéndonor között intermolekulás hidrogénlehasítás is lejátszódhat, melynek végterméke a 2-pentanol (XII. folyamat). A szingulett gerjesztett 2-pentanon élettartama igen rövid néhány ns, így a részecskék és a hidrogéndonor közötti bimolekulás reakció elhanyagolható jelentőségű.

A 8-11. ábrákon bemutatott kísérleti eredményeink jól értelmezhetők a javasolt reakció-szkémával. Állandó 2-pentanon koncentrációju oldatban a hidrogéndonor koncentráció növelésekor nő a X., XI. és XII. reakciók sebessége.



A triplett gerjesztett 2-pentanon molekulák mind nagyobb része reagál ezekben a folyamatokban. Így a hidrogéndonor koncentráció növelésével szükségszerűen csökken a Norrish I. és II. típusú folyamatok kvantumhatásfoka, a 2-pentanol képződés kvantumhatásfoka pedig nő. Nagy hidrogéndonor koncentráció jelenlétében a X., XI. és XII. reakciók sebessége sokkal nagyobb lehet, mint a triplett 2-pentanon unimolekulás átalakulásának sebessége. Ekkor gyakorlatilag az összes triplett gerjesztett 2-pentanon molekula bimolekulás reakcióban reagál. A hidrogéndonor koncentráció további növelése sem a 2-pentanol képződés, sem a Norrish I. és II. folyamat kvantumhatásfokát nem befolyásolja. Megállapíthatjuk, hogy az aceton és propán képződés kvantumhatásfokának hidrogéndonor koncentráció függését leíró görbék (7. és 8. ábra) határértéke a szingulett gerjesztett állapot Norrish II. és I. átalakulásainak kvantumhatásfokát adja meg. A szingulett és triplett gerjesztett állapot hozzájárulását a 2-pentanon unimolekulás fotokémiai reakcióiban az 5. táblázatban tüntettem fel.

A 2-pentanol képződés kvantumhatásfoka  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -nél nagyobb tributilsztannán koncentrációknál  $\phi^{\infty}(2\text{-PL}) = 0,53$  határértéket ér el. Ez az érték megközelíti a 2-pentanon triplettképződés kvantumhatásfokát ( ${}^3\phi = 0,65$ ) a  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú 2-pentanon oldatban (ld. 7. ábra), így a triplett 2-pentanon és tributilsztannán közötti reakciók közül a fotoredukció sebessége a legnagyobb.

5. táblázat: A szingulett és triplett állapot hozzájárulása a Norrish I. és II. típusu bomlási folyamatokban.  $[2\text{-pentanon}] = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{TBS}] = 0 \text{ mol dm}^{-3}$

	$3_{\phi}$	$1_{\phi}$	$\frac{1_{\phi}}{1_{\phi} + 3_{\phi}}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	0,20	0,043	0,14
$\text{C}_3\text{H}_8$	0,028	0,010	0,26

Ha butiraldehidet alkalmazunk hidrogéndonorként, akkor a 2-pentanol képződés kvantumhatásfoka sokkal kisebb, mint a butiraldehid jellemző bomlástermékei (n-butanol, acetaldehid) képződésének kvantumhatásfoka (ld. 10., 11. ábra). Ebből következik, hogy a triplett 2-pentanon és butiraldehid között az energiatranszfer folyamat a legnagyobb sebességű. Növekvő butiraldehid koncentrációval nő az energiatranszfer sebessége, mind több triplett gerjesztett butiraldehid keletkezik, így nő a n-butanol és acetaldehid képződés kvantumhatásfoka.

V.2.2. A triplett gerjesztett 2-pentanon és hidrogéndonor molekula közötti bimolekulás reakciók sebességi együtthatóinak meghatározása

A (X), (XI) és (XII) reakciók sebességi együtthatóit kívántuk meghatározni a kísérleti eredményeink alapján.

A reakcióséma ismeretében, a kvázi-stacionaritási feltevést alkalmazva, a következő összefüggések vezethetők le:

$$\frac{\phi_{II}^O - {}^1\phi_{II}}{\phi_{II}/I_P - {}^1\phi_{II}} = 1 + ({}^3k_q + {}^3k_{tr} + {}^3k_r) \cdot {}^3\tau_o(P)[QH] \quad (17)$$

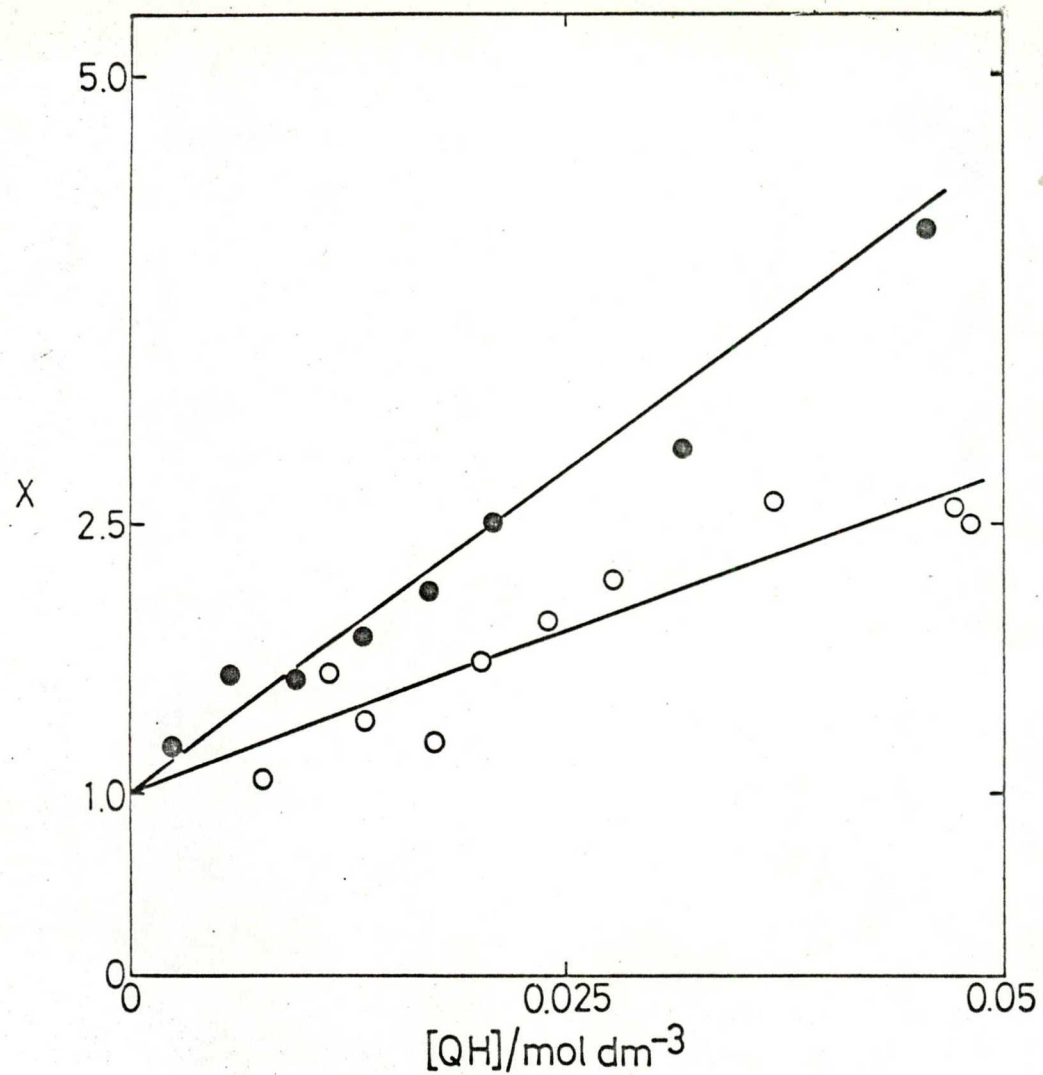
$$\frac{I_P}{\phi(2-PL)} = \frac{{}^3k_q + {}^3k_{tr} + {}^3k_r}{{}^3k_r \cdot {}^3\phi(P)} + \frac{1}{{}^3k_r \cdot {}^3\phi(P) \cdot {}^3\tau_o(P)} \cdot \frac{1}{[QH]} \quad (18)$$

$$\frac{\phi(BL) - I_{BA} \cdot \phi^O(BL)}{\phi(2-PL)} = \frac{{}^3k_{tr}}{{}^3k_r} \cdot \frac{\phi^O(BL)}{{}^3\phi(BA)} \quad (19)$$

${}^1\phi_{II}^O$  és  $\phi_{II}^O$  az acetone képződés kvantumhatásfoka hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban szingulett gerjesztett 2-pentanonból illetve szingulett és triplett állapotból együttesen.  $\phi_{II}$ ,  $\phi(2-PL)$  és  $\phi(BL)$  az acetone, 2-pentanol és butanol képződés kvantumhatásfoka a megfelelő [QH] hidrogéndonor koncentráció jelenlétében.  $\phi^O(BL)$  a butanol képződés kvantumhatásfoka 2-pentanont nem tartalmazó butiraldehid oldatban,  ${}^3\phi(P)$  és  ${}^3\phi(BA)$  a 2-pentanone és a butiraldehid triplettképződési kvantumhatásfoka,  ${}^3\tau_o(P)$  a triplett 2-pentanone élettartama hidrogéndonort nem tartalmazó oldatban.  $I_P$  és  $I_{BA}$  a IV. fejezetben közölt (5), (6), és (7) formulák alapján számított fényelnyelés hányadok.

Az acetoneképződés kvantumhatásfokát a (17) Stern-Volmer típusu egyenlet szerint a hidrogéndonor koncentráció függvényében ábrázolva egyenest kapunk (12. ábra), melynek tengelymetszete 1. Az iránytangens értéke  $(^3k_q + ^3k_{tr} + ^3k_r) \cdot ^3\tau_o(P) = 63 \pm 7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  illetve  $35 \pm 9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , ha tributilsztannán illetve butiraldehid a hidrogéndonor. Az V.1.4. fejezetben leírt módon meghatározott  $0,21 \mu\text{s}$  2-pentanon tripllett-élettartamot felhasználva megkapjuk a tripllett gerjesztett 2-pentanon és tributil-sztannán, valamint a tripllett gerjesztett 2-pentanon és butiraldehid között végbemenő bimolekulás reakciók sebességi együttműködésének összegét (ld. 6. táblázat).

A fotoredukció sebességi együttműködésjele külön is meghatározható, ha kísérleti eredményeinket a (18) egyenlet szerint ábrázoljuk (13. ábra). A kapott egyenes iránytangenséből az V.1.3. és V.1.4. fejezetben közölt 2-pentanon triplletteképződés kvantumhatásfokának és tripllett-élettartamának felhasználásával közvetlenül adódik  $^3k_r$ . A tengelymetszetből a  $^3k_r \cdot (^3k_q + ^3k_{tr} + ^3k_r)^{-1}$  sebességi együttműködés arányt kapjuk. Ez az arány megadja, hogy az adott hidrogéndonorral történő tripllett 2-pentanon kioltás hányad része kémiai jellegű. A kapott adatok szerint a tributil-sztannán által okozott tripllettekioltás 92 %-a származik a fotoredukciótól, míg butiraldehid esetén csak 4 %. A kioltás bruttó sebességi együttműködésjele felhasználásával ez az arány felbontható így a (18) egyenlet szerinti ábrázolás tengelymetszetéből is kiszámítható a fotoredukció sebességi együttműködésjele.



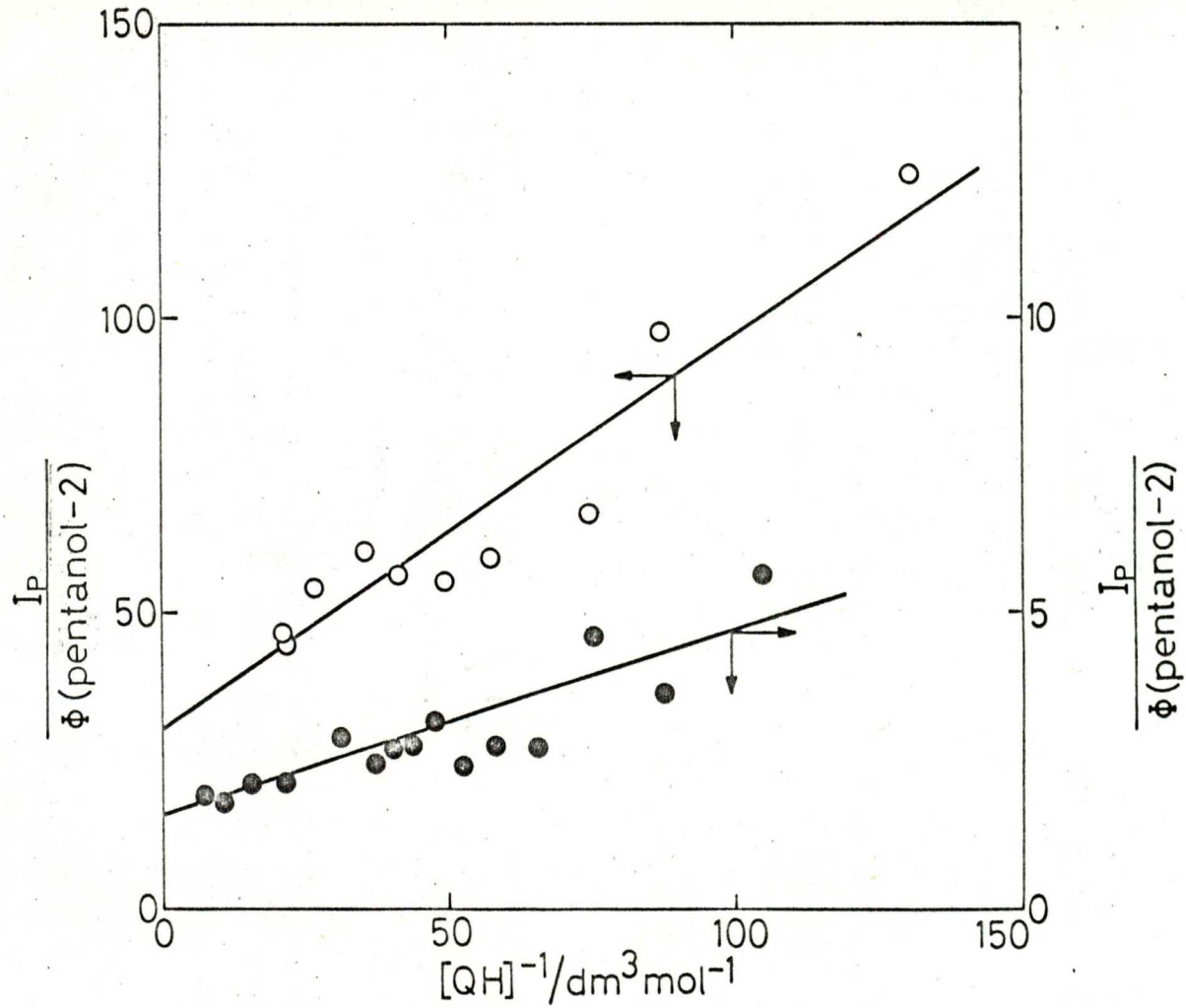
12. ábra: Az acetoneképződés kvantumhatásfokának Stern-Volmer típusu ábrázolása  
● [2-pentanon] = 0,02 mol dm<sup>-3</sup> , hidrogéndonor: tributil-sztannán  
○ [2-pentanon] = 0,5 mol dm<sup>-3</sup> , hidrogéndonor: butiraldehid

6. táblázat: Tripletts gerjesztett oxovegyület és hidrogéndonor között végbemenő reakciók sebességi együtthatói

Tripletts gerjesztett molekula	Hidrogéndonor	Sebességi együttható	Értéke /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> /
2-pentanon	tributil-sztannán	$^3k_r$	$(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^8$
		$^3k_q + ^3k_{tr} + ^3k_r$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^8$
2-pentanon	butiraldehid	$^3k_r$	$(9 \pm 2) \cdot 10^6$
		$^3k_{tr}$	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^8$
		$^3k_q + ^3k_{tr} + ^3k_r$	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^8$
butiraldehid	butiraldehid	$^3k_r$	$7 \cdot 10^7$ [47]
		$^3k_q$	$6 \cdot 10^7$ [47]
aceton	butiraldehid	$^3k_q + ^3k_{tr} + ^3k_r$	$1,4 \cdot 10^8$ [28]
	tributil-sztannán	$^3k_q + ^3k_{tr} + ^3k_r$	$2 \cdot 10^8$ [56, 57]

Tributil-sztannánt használva hidrogéndonorként  $^3k_r = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^8$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, míg butiraldehid jelenlétében  $^3k_r = (9 \pm 2) \cdot 10^6$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> adódik. A (18) egyenlet szerinti ábrázolás iránytangenséből és tengelymetszetéből számított  $^3k_r$  értékek a megadott hibahatárokon belül megegyeznek.





13. ábra: A 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának (18) egyenlet szerinti ábrázolása

- $[2\text{-pentanon}] = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ , hidrogéndonor: tributil-sztannán
- $[2\text{-pentanon}] = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , hidrogéndonor: butiraldehid

A 2-pentanon-butiraldehid fotokémiai rendszerben végbemenő triplettenergia-transzfer folyamat sebességi együtthatóját a (19) egyenlet alapján tudtuk meghatározni. A szakirodalomban ismert a butanol képződés és a triplett képződés kvantumhatásfoka butiraldehid izooktános oldatában [47, 55]. A butiraldehid triplettképződési kvantumhatásfokát sajnos csak  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációju oldatban határozták meg, a butanolképződés kvantumhatásfoka széles butiraldehid koncentráció tartományban ismert. A 2-pentanon-butiraldehid rendszerben mért és csak butiraldehidet tartalmazó oldatban meghatározott, irodalomból vett kvantumhatásfok értékeket a (19) egyenletbe behelyettesítve számítottuk a  $^3k_{tr}/^3k_r$  sebességi együttható arányt. Több butiraldehid koncentrációnál meghatározott kvantumhatásfokokkal elvégeztük ezt a számítást. Minden esetben a megadott hibahatáron belül állandó értéket kaptunk  $^3k_{tr}/^3k_r = 23 \pm 4$ . A fotoredukció sebességi együtthatójának ismeretében ez az arány felbontható (lásd a 6. táblázatot).

A 6. táblázatban összefoglaltuk a triplett gerjesztett 2-pentanon tributil-sztannánnal és butiraldehiddel végbemenő reakcióinak sebességi együtthatóit. Összehasonlításként feltüntettük néhány hasonló reakcióra a szakirodalomban talált adatot. A triplett gerjesztett acetone és tributil-sztannán közötti bimolekulás reakciók sebességi állandó összegére található irodalmi adat [56, 57] közelítőleg egyezik a 2-pentanon-tributil-sztannán rendszerben ál-



talunk mért megfelelő értékkel. Jó egyezést kaptunk az aceton-butiraldehid és a 2-pentanon-butiraldehid rendszerben meghatározott sebességi együttható összeg között is. Ezek alapján úgy tűnik, hogy a triplett gerjesztett alifás ketonok hidrogéndonorral történő kioltásának bruttó sebességi együtthatóját a hidrogéndonor sajátosságai határozzák meg, az alifás keton szénatomszáma csekély mértékben befolyásolja.

A triplett 2-pentanon és butiraldehid közötti reakciók közül az energiatranszfer folyamat a leggyorsabb, a fotoredukció sebessége kb. huszadrésze az energiatranszfer folyamaténak. Ha tributil-sztannánt alkalmazunk hidrogéndonorként, akkor a fotoredukció a fő folyamat, és emellett mind a bimolekulás dezaktiválás, mind az energiatranszfer elhanyagolható jelentőségű.

Triplett gerjesztett butiraldehid és alapállapotú butiraldehid között összemérhető nagyságu a fotoredukció és a bimolekulás dezaktiválás sebességi együtthatója. Számértéke azonban nagyobb mint a 2-pentanon-butiraldehid rendszerben általunk meghatározott megfelelő sebességi együtthatóé. E tapasztalat az aldehidek nagyobb reakciókészségével magyarázható. A bimolekulás dezaktiválódás valószínűleg úgy megy végbe, hogy a triplett gerjesztett oxovegyület a hidrogéndonorról hidrogénatomot hasít le, így egy gyökpár keletkezik, amely részben visszaalakulhat alapállapotú kiindulási mole-

kulákká. A triplett gerjesztett oxovegyület intermolekulás hidrogénlehasítási készségének növekedésekor tehát mind a fotoredukció, mint a dezaktiválódás sebessége növekszik.

VI.2.3. Gerjesztett 2-pentanon unimolekulás átalakulásai sebességi együtthatójának meghatározása kompetitív kinetikai módszerrel

A 2-pentanon-tributil-sztannán fotokémiai rendszerben végzett kvantumhatásfok méréseinkből a fotoredukció sebességi együtthatóján kívül meghatározhatók a gerjesztett 2-pentanon unimolekulás átalakulásainak sebességi együtthatói is. A fotoredukció és a triplett 2-pentanon Norrish I. és II. típusu átalakulása kompetitív reakciók. A reakciósebességek aránya megegyezik a termékképződés kvantumhasznosítási tényezőinek arányával. A VI.2.1. fejezetben leírtak alapján a triplett 2-pentanon Norrish II. típusu bomlásának kvantumhatásfoka az adott, illetve az igen nagy tributil-sztannán koncentrációknál mért acetoneképződési kvantumhatásfokok,  $\phi(\text{aceton})$  és  $\phi^\infty(\text{aceton})$  különbségként számítható. A triplett 2-pentanonból történő propánképződés kvantumhatásfoka pedig az adott, illetve az igen nagy tributil-sztannán koncentrációknál mért propánképződési kvantumhatásfokok,  $\phi(\text{C}_3\text{H}_8)$  és  $\phi^\infty(\text{C}_3\text{H}_8)$  különbségként számítható. A megfelelő reakciósebesség-hányadosok a következő kifejezésekkel adhatók meg:

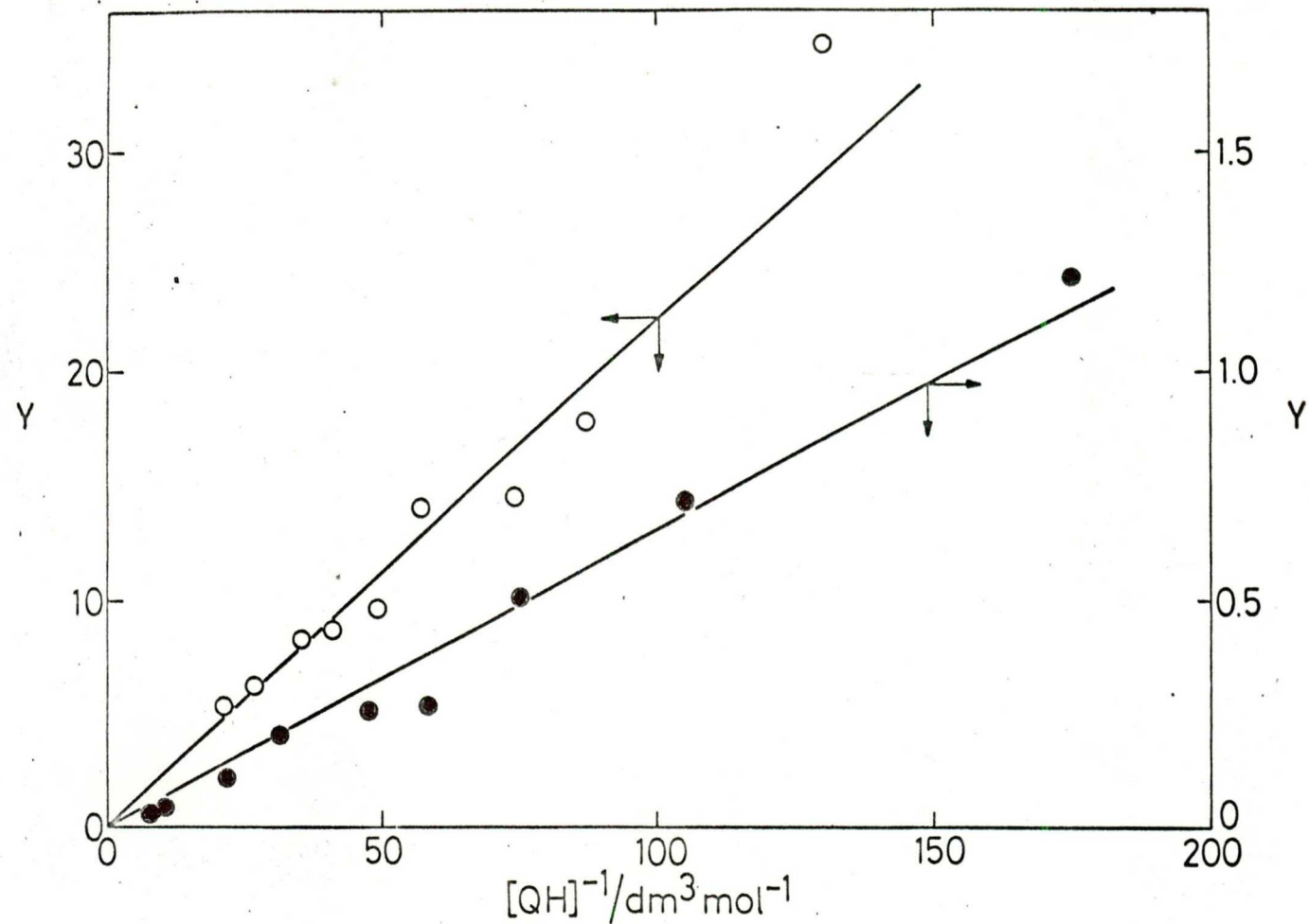
$$\frac{\phi(\text{C}_3\text{H}_8) - \phi^\infty(\text{C}_3\text{H}_8)}{\phi(2\text{-PL})} = \frac{{}^3k_{\text{I}}}{{}^3k_{\text{r}}} \cdot \frac{1}{[\text{QH}]} \quad (20)$$

$$\frac{\phi(\text{aceton}) - \phi^\infty(\text{aceton})}{\phi(2\text{-PL})} = \frac{{}^3k_{\text{II}}}{{}^3k_{\text{r}}} \cdot \frac{1}{[\text{QH}]} \quad (21)$$

Az egyenletek baloldalán szereplő kvantumhatásfok arányt a tributil-sztannán koncentráció reciprokának függvényében ábrázolva origóból kiinduló egyenest kaptunk (14., 15. ábra). Az egyenesek iránytangenséből a fotoredukció VI.2.2. fejezetben közölt sebességi együtthatójának ( ${}^3k_{\text{r}}$ ) felhasználásával megkapjuk  ${}^3k_{\text{I}}$  és  ${}^3k_{\text{II}}$  értékét.

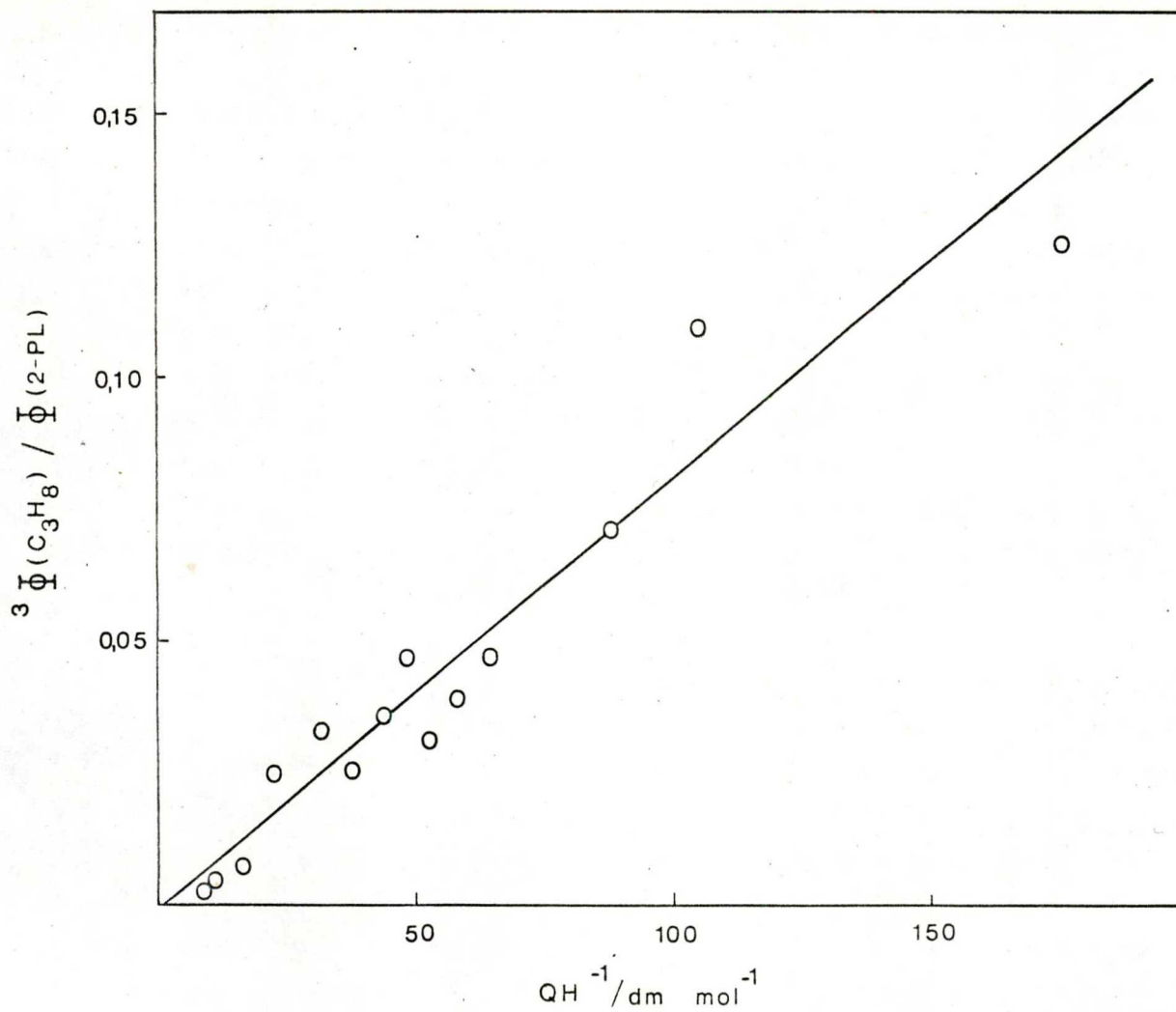
A (21) egyenlet szerinti ábrázolás, mind a 2-pentanon - tributil-sztannán mind a 2-pentanon - butiraldehid rendszerben mért adatokkal elvégezhető. A kapott  ${}^3k_{\text{II}} = 1,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ , illetve  ${}^3k_{\text{II}} = 2,0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  sebességi együtthatók a kísérleti hibahatárokon belül jól egyeznek. A (20) szerinti ábrázolás csak a 2-pentanon-tributilsztannán rendszerben mért kvantumhatásfokokkal végezhető el, mert a 2-pentanon-butiraldehid rendszerben a propán nemcsak a 2-pentanon Norrish I. típusu bomlásában keletkezik.

A tripllett 2-pentanon unimolekulás dezaktiválódásának (belső konverzió) sebessége a V.1.4. fejezetben leírt módon meghatározott tripllett 2-pentanon-élettartamnak, valamint a Norrish I. és II. típusu átalakulás sebességi együtthatójának felhasználásával a tripllett-élettartam



14. ábra: Az aceton és 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának (21) egyenlet szerinti ábrázolása

- $[2-pentanon] = 0,02 mol dm^{-3}$  , hidrogéndonor: tributil-sztannán
- $[2-pentanon] = 0,5 mol dm^{-3}$  , hidrogéndonor: butiraldehid



15.ábra: A propán és 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának (20) egyenlet szerinti ábrázolása a tributil-sztannán koncentráció reciprokának függvényében

definícióegyenletéből számítható.

$$^3k_d + ^3k_I + ^3k_{II} = \frac{1}{^3\tau_O(P)} \quad (22)$$

A szingulett gerjesztett 2-pentanon primer fotokémiai reakcióinak sebességi együtthatóját a következő egyenletek (definíciók) alapján számítottuk:

$$\phi^\infty(C_3H_8) = ^1k_I \cdot ^1\tau_O(P) \quad (23)$$

$$\phi^\infty(C_3H_8) = ^1k_{II} \cdot ^1\tau_O(P) \quad (24)$$

$$^1k_d + ^1k_I + ^1k_{isc} + ^1k_{II} = \frac{1}{^1\tau_O(P)}$$

A kapott sebességi együtthatókat a 7. táblázatban foglaltuk össze.

7. táblázat: A szingulett és triplett gerjesztett 2-pentanon unimolekulás átalakulásainak kompetitív kinetikai módszerrel nyert sebességi együtthatói

$^1k_I/s^{-1}$	$^1k_{II}/s^{-1}$	$^1k_d/s^{-1}$	$^3k_I/s^{-1}$	$^3k_{II}/s^{-1}$	$^3k_d/s^{-1}$
$4,0 \times 10^6$	$1,6 \times 10^7$	$2,0 \times 10^8$	$2,1 \times 10^5$	$1,8 \times 10^6$	$2,8 \times 10^6$

Yang és munkatársai szingulett gerjesztett 2-pentanonból történő acetonképződés sebességi együtthatóját  $k_{II} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ -nek találták [42]. Ez jól egyezik az általunk meghatározott értékkel.

Mint ismeretes, a Norrish II. típusu átalakulás köz-titermékeként biradikális keletkezik. Encina és Lissi a szingulett és triplett gerjesztett 2-pentanonból történő biradikális képződés sebességi együtthatóját  $5,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  illetve  $3,9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ -nek találta n-hexán oldószerben [45]. Az acetonképződés és a biradikális képződés sebességi együtthatójának aránya megadja a biradikális acetona és etilénre bomlásának valószínűségét. Mérési eredményeinkből Encina és Lissi által közölt biradikális képződés sebességi együtthatójának felhasználásával a szingulett biradikális esetén 0,30, triplett biradikális esetén 0,46 lesz az acetona és etilénre bomlás valószínűsége. Mindkét érték kissé nagyobb az Encina és Lissi által közölt valószínűségeknél [45, 48].

A triplett 2-pentanon Norrish II. típusu bomlásának 4. és 7. táblázatban feltüntetett sebességi együttható értékét összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a két független módszerrel meghatározott adatok igen jó egyezést mutatnak, ami alátámasztja feltételezett reakciószkémánk helyességét.



## VII. ÖSSZEFOGLALÁS

A legegyszerűbb  $\gamma$ -helyzetben hidrogént tartalmazó alifás keton, a 2-pentanon primer fotokémiai és fotofizikai átalakulásait tanulmányoztam izooktán oldószerben, szobahőmérsékleten, 313 nm hullámhosszu gerjesztő fényt használva.

Megállapítottam, hogy a Norrish I. és II. típusu bomlás, valamint a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezője függ a 2-pentanon koncentrációtól, a triplett 2-pentanon élettartama azonban koncentrációfüggetlennek adódott.

Kísérleti eredményeim értelmezésére feltételeztem, hogy a triplett 2-pentanon nemcsak unimolekulás átalakulásban képződik, hanem egy szingulett és egy alapállapotú 2-pentanon kölcsönhatása során bimolekulás reakcióban is.

Vizsgáltam a triplett gerjesztett 2-pentanon és a rendszerhez hozzáadott hidrogéndonor között végbemenő bimolekulás reakciókat is. Megállapítottam, hogy ha tributilsztannán a hidrogéndonor, akkor a fotoredukció, ha butiraldehid a hidrogéndonor, akkor az energiatranszfer a domináló bimolekulás folyamat.

Meghatároztam a 2-pentanon fő fotofizikai és fotokémiai primer átalakulásainak sebességi együtthatóit. A független módszerekkel kapott sebességi együtthatók jól egyeztek egymással, illetve az irodalomban rendelkezésre álló adatokkal.



A kvantumhasznosítási tényezők munkámban felismert koncentrációfüggése a 2-pentanon fotokémiájának részleges újraértékelését teszi szükségessé.

VIII. IRODALOM

- [1] M. Fischer: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, (1978)16
- [2] H.A.J. Carless: *Chem. in Brit.* (1980)456; M. Pape: *Pure Appl. Chem.* 41, (1975)535
- [3] S.Y. Wang: *Photochemistry and photobiology of nucleic acid*: Academic Press, 1976.
- [4] B. Ranby, J.F. Rabek: *Photodegradation, photo-oxydation and photostabilisation of polymers*; Wiley and Sons, 1975
- [5] W.P.L. Carter et al.: *Int. J. Chem. Kin.* 9, (1979)45
- [6] L.O. Björn: *Light and life*: Holder and Stoughton, 1976; A.C. Giese: *Living with our sun's ultraviolet rays*; Plenum Press, 1976
- [7] J.G. Calvert, J.N. Pitts: *Photochemistry*; Wiley and Sons, 1967
- [8] M.O'Sullivan, A.C. Testa: *J. Am. Chem. Soc.*, 92, (1970)5842
- [9] M. O'Sullivan, A.C. Testa: *ibid* 90, (1968)6245
- [10] M. O'Sullivan, A.C. Testa: *ibid* 92, (1970)258
- [11] F.S. Wettack: *J. Phys. Chem.* 73, (1969)1167
- [12] P.J. Wagner, G.S. Hammond: *J. Am. Chem. Soc.* 87, (1965)4009
- [13] H.E. O'Neal, R.G. Miller, E. Gunderson: *ibid* 96, (1974)3351
- [14] P. Ausloos, R.E. Rebbert: *ibid* 83, (1961)4897
- [15] G.R. McMillan, J.G. Calvert, J.N. Pitts: *ibid* 86, (1964)3602

- [16] M.V. Encina, E.A. Lissi: J. Photochem. 8, (1978)131
- [17] Weiner: J. Am. Chem. Soc. 93. (1971)425
- [18] G.P. Laroff, H. Fischer: Helv. Chim. Acta 56,  
(1973)2011
- [19] Monroe et al.: J. Am. Chem. Soc. 90, (1978)1913
- [20] Schuster, Karp: J. Photochem. 12 (1980)333
- [21] J.C. Scaiano: *ibid* 2, (1973/74)81; S.G. Cohen,  
A. Parola, G.H. Parson: Chem. Rev. 73, (1973)141  
G.D. Abbot, D. Phillips: Mol. Photochem. 8, (1977)459
- [22] S.J. Formosinho: Mol. Photochem. 8, (1977)459;  
S.J. Formosinho: J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 74,  
(1978)1978; *ibid* 72, (1976)1313; C.M. Previtali,  
J.C. Scaiano: J. Chem. Soc. Perkin II. (1972)1667 ,  
*ibid* (1975)934
- [23] G. Porter et al.: J. Chem. Soc. Farad. Trans. I.  
(1973)1462
- [24] Förgeteg S., Bérces T., Dóbé S.: Int. J. Chem. Kin.  
11, (1979)219; Tölgyesi M., Nacsa Á., Bérces T.: J.  
Photochem. 11, (1979)333
- [25] László B., Förgeteg S., Bérces T.: nem publikált  
eredmény
- [26] N.C. Yang, S.P. Eliot: J. Am. Chem. Soc. 91,  
(1969)7550; *ibid* 90, (1968)4194; R.E. Rebbert, P.  
Ausloos: *ibid* 87, (1965)1847; 5569
- [27] P. Borrell: J. Am. Chem. Soc. 86, (1964)3156
- [28] R.E. Rebbert, P. Ausloos: J. Am. Chem. Soc. 86,  
(1964) 4803
- [29] Adv. in Photochemistry, Vol. 5. Wiley and Sond, 1968.
- [30] A.A. Lamola, G.S. Hammond: J. Chem. Phys. 43, (1965)  
2129

- [31] C.H. Bibart, M.G. Rockly, F.S. Wettack: J. Am. Chem. Soc. 91, (1969)2802
- [32] G.S. Hammond, R.S.H. Liu: J. Am. Chem. Soc. 85, (1963)477
- [33] K. Sandros: Acta Chim. Scand. 23, (1969)2815
- [34] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin: Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press 1980.
- [35] Förgeteg S., Bérces T., Dóbé S.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 96, (1978)321
- [36] G.J.M. Van der Kerk, J.G. Noltes, J.G. Luijten: J. Appl. Chem. 7, (1957)366
- [37] S.L. Murov: Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc. 1973
- [38] C.A. Parker: Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publ. 1968., 204. old.
- [39] C.A. Parker: Proc. Roy. Soc. London A220, (1953)104; C.G. Hatchard, C.A. Parker: ibid A235, (1956)518
- [40] Von O. Kling, E. Nikolaiski, H.L. Schläfer: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, (1963)883; I. Plotnikow: Allgemeine Photochemie, W. de Gruyter, Berlin-Leipzig, 1936. 341. old.; Förgeteg S., Bérces T., Biczók L.: React. Kinet. Catal. Lett. közlésre elfogadva
- [41] P. Debye: Trans. Elektrochem. Soc. 82, (1942)265
- [42] N.C. Yang, S.P. Eliot, B. Kim: J. Am. Chem. Soc., 91, (1969)7551
- [43] F.S. Wettack et al.: J. Am. Chem. Soc. 92, (1970)1793
- [44] Loutfy, Somersall: Can. J. Chem. 54, (1976)760
- [45] M.V. Encina, E.A. Lissi: J. Photochem. 8, (1978)131

- [46] E.B. Abuin, M.V. Encina, E.A. Lissi: J. Photochem. 3, (1974)143
- [47] Förgeteg S., Bérces T.: Int. J. Chem. Kinet. 11, (1979)239
- [48] M.V. Encina, E.A. Lissi: J. Photochem. 6, (1976/77) 173
- [49] M.V. Encina, E.A. Lissi: J. Photochem. 5, (1976)287
- [50] N.C. Yang, Freit: J. Am. Chem. Soc. 90, (1968)504
- [51] P. Borrell, J.D. Holmes: J. Photochem. 2, (1973/74) 315
- [52] P. Borrell, Sedlar : J. Chem. Soc. (B) 1970; 1536
- [53] J.C. Dalton, N.J. Turro: Am. Rev. Phys. Chem., 21, (1970)499
- [54] P.J. Wagner: Acc. Chem. Res. 4, (1971)168
- [55] Tölgyesi M., Nacsa Á., Bérces T.: React. Kinet. Catal. Lett. 7, (1977)45
- [56] P.J. Wagner: J. Am. Chem. Soc. 89, (1967)2503
- [57] C.M. Previtali, S.C. Scaiano: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. (1972)1672
- [58] Förgeteg S., Bérces T., Biczók L.: React. Kinet. Katal. Lett. közlésre elfogadva



Ezúton mondok köszönetet Bérces Tibornak, a kémiai tudományok doktorának, a Központi Kémiai Kutató Intézet Homogén Reakciókinetikai Osztálya vezetőjének és Förgeteg Sándor tudományos főmunkatársnak, hogy figyelmemet e kutatási területre irányították, a kísérleti munka előrehaladását és az eredmények értékelését hasznos tanácsaikkal elősegítették.