

Bérces Tibor
a MTA rendes tagja

A gyökreakciók sokszínű világa: a reakciók kinetikája és termokémiája

Elhangzott 1998. november 17-én

1. Bevezetés

Az 1970-es évek energiaválsága és a felső légköri ózonréteg vékonyodásának felismerése, de különösen az ózonlyuk felfedezése az Antarktisz fölött 1985-ben [1], előre nem látott, igen jelentős következményekkel járt a kémiai kinetika fejlődése szempontjából. Ugyanis az említett események sürgetően felvetették egyrészt a gazdaságos energiatermelési technológiák, az energia-takarékos benzinmotorok és az alternatív üzemanyagok kifejlesztésének szükségességét, másrészt reflekkörfénybe helyezték a légkörkémiailag folyamatok részletes feltárásának fontosságát. Gyorsan világossá és általánosan elfogadottá vált, hogy az égésekben lejátszódó termikus oxidációs folyamatok és a légkörkémiailag fotooxidációs folyamatok megismerése és befolyásolása a folyamatok bonyolultsága következtében csak számítógépes kémiai modellek felhasználásával lehetséges. E modellek létrehozása és alkalmazása természetesen feltételezte az oxidációs folyamatok részletes mechanizmusának és a mechanizmust alkotó elemi reakciók kinetikai paramétereinek ismeretét. Mindez a kinetikai kutatás, különösen a szabadgyök-reakciók kinetikai kutatása terén az 1980-as évek elejétől kezdve drámaian gyors fejlődést eredményezett. Ennek következtében ezen a területen az utolsó másfél évtizedben

sokkal több új ismeretanyag halmozódott föl, mint az azt megelőző száz év alatt, a kinetika kezdeteit jelentő Arrhenius-egyenlet felismerése óta.

Az 1930-as években is észlelhető volt egy jelentős fellendülés a gázkinetikai kutatásokban. Ezt a korszakot gyakran „a kinetika aranykorának” szokták nevezni. A fellendülésben meghatározó szerepet játszott egy nagy felfedezés, mégpedig az átmeneti állapot elmélet megfogalmazása [2], ami századunk két valószínűleg legnagyobb fizikokémikusa, Henry Eyring és Polányi Mihály nevéhez fűződik.

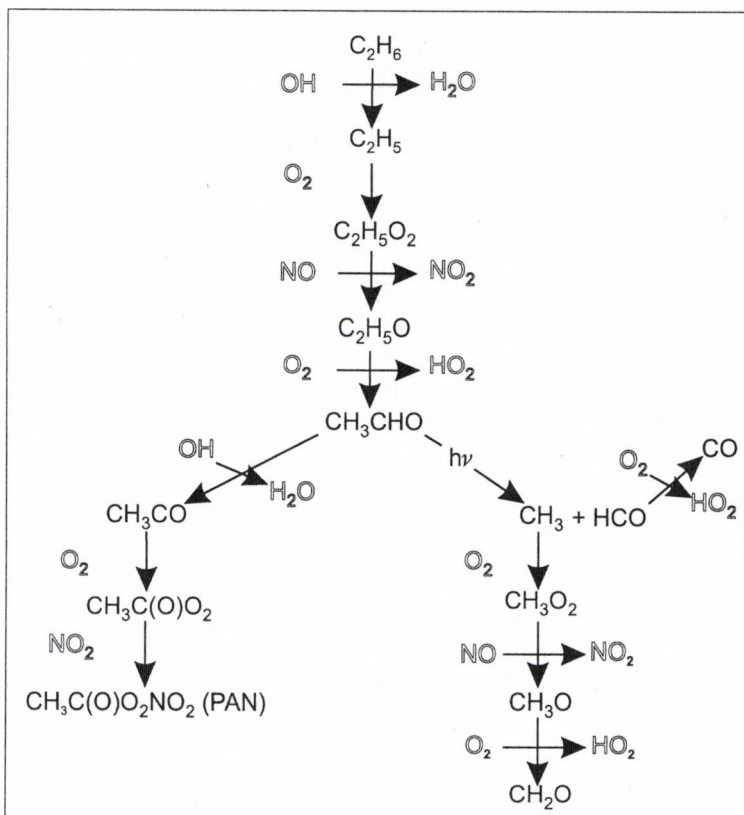
Hasonlóképpen az 1930-as évekhez, a gázkinetikai kutatásoknak az 1980-as években tapasztalt és mindmáig tartó gyors fejlődésében a gyakorlati kérdések mellett szerepet játszottak más tényezők is. Itt elsősorban az elemi gyökreakciók tanulmányozására alkalmas új kísérleti módszerek, az úgynevezett közvetlen módszerek kifejlesztését kell megemlíteni. E módszerek két kiemelkedően fontos képviselője a lézervillanófény-fotolízis és a gyorsáramlásos módszer. Ezek a módszerek lézereket alkalmaznak szabad gyökök előállítására, illetve detektálására, és így használatuk csak a lézerek széles körű elterjedésével válhatott általánossá. Erre történik utalás akkor, amikor a gázkinetikának ezt a második fellendülését „a kinetika lézeres korszakának” nevezik.

2. A gyökreakciók típusai

A gyökreakciók sokféleségének szemléltetésére az 1. *szkémában* bemutatom az etán légköri oxidációjának reakcióútjait. Az etán fotooxidációja is tanúsítja, hogy a légkör kémiaiában meghatározó szerepet játszanak a szabadgyökreakciók. Már ennek az egyszerű, két szénatomos molekulának a légköri oxidációjában ezen egyszerűsített szkéma szerint is összesen 11 szabad gyök vesz részt, mégpedig 5 különféle típusú reakcióban.

Az 1. *táblázatban* bemutatom a szabadgyökreakciók egyfajta csoportosítását, először a reakciók molekularitása szerint megkülönböztetve az unimolekulás és bimolekulás gyökreakciókat, majd a második oszlopban megjelölve az egyes reakciótypusokat. Végül az utolsó oszlopban példákat mutatok be a különféle reakciótypusokra, amelyeket a saját laboratóriumunkban tanulmányozott reakciók köréből választottam.

A 2-pentoxilgyök a szennyezett légkörben lejátszódó szénhidrogén-fotooxidációs folyamatok fontos köztiterméke, amely háromféle, egymással versengő átalakulásban vesz részt. Ezek a gyök elbomlása, izomerizációja és oxidációja (2. *szkéma*). A háromféle átalakulás más-más reakcióútakat indít el a légköri fotooxidációban, és más reakciótermékekhez vezet. Ezért fontos volt

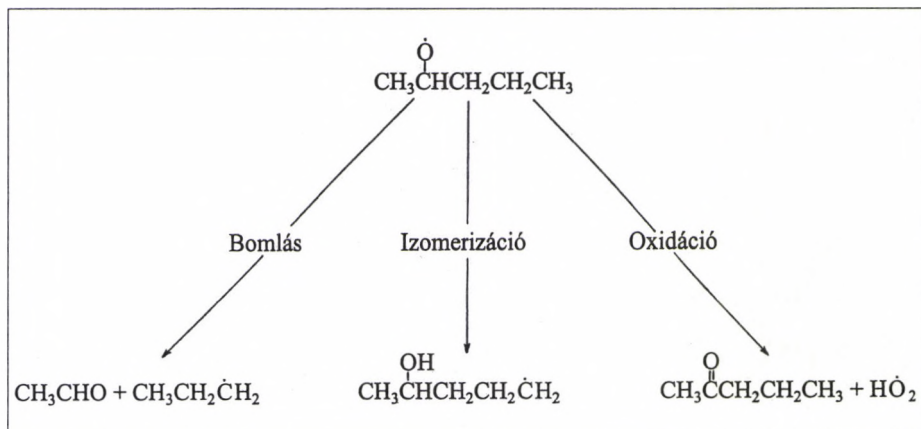


1. szkéma

1. táblázat

Szabadgyök-reakciók típusai

Unimolekulás reakciók	Bomlás	$\text{CH}_3\text{CH}(\dot{\text{O}})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ [3]
	Izomerizáció	$\text{CH}_3\text{CH}(\dot{\text{O}})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ [3]
Bimolekulás reakciók	Metatézis	$\text{OH} + \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2)_n \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H} \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2)_n \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$ [4]
		$\text{OH} + \text{RCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$ [5] [6]
		$\text{Br} + \text{RCHO} \rightarrow \text{HBr} + \text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$ [7]
		$\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HBr} + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ [8]
	Addíció	$\dot{\text{C}}\text{F}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{M} \text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ [9]
	Kombinálódás	$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H} \xrightarrow{M} \text{CH}_3\text{OH}$ [10]
		$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 \xrightarrow{M} \text{CH}_3\text{CH}_3$ [10]
Diszproporcionálódás	$\text{H} + \text{CH}_3\dot{\text{O}} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ [11]	
	$\text{H} + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ [12]	



2. szkéma

meghatározni a három folyamat relatív jelentőségét, az ún. elágazási arányokat és különösen az izomerizációs folyamat kinetikai paramétereit, amelyekre megbízható adat, vizsgálatainkat megelőzően, nem állt rendelkezésre a szakirodalomban.

A metatézis vagy más néven atomlehasítási reakciók igen jelentős csoportját több reakció is képviseli. Az első három sorban homológ reakciósorok találhatók, mégpedig a hidroxilgyök reakciói cikloalkánokkal, azután a hidroxilgyök, illetve a brómatom reakciói alifás aldehidekkel. Egyes reakciók légkörkémiailag jelentősége mellett ezeket a vizsgálatokat elsősorban az indokolta, hogy ismereteket szerezzünk a hidrogénatom-lehasítási reakciók sebességét meghatározó tényezőkről, a reakciókészség és szerkezet kapcsolatáról.

Az utolsóként felsorolt hidrogénatom-lehasítási reakció a brómatom reakciója metanollal és a fordított irányú reakció a hidroximetilgyök és hidrogén-bromid között. Ezeknek a reakcióknak a tárgyalásával egy példát szeretnék bemutatni a reakciókinetika és termokémia kapcsolatára, mégpedig arra, hogy kinetikai kutatások eredményei miként vezethetnek szabad gyökök termokémiai, illetve termodinamikai sajátságainak meghatározásához.

A bimolekulás reakciók következő típusa egy gyök addíciója kettős kötésre, amely a gyökbomlási reakció fordított irányú folyamata. Ilyen típusú reakciók vesznek részt például láncnövekedési folyamatokban, amelyek a korom képződéséért felelősek égésekben és lángokban.

Végül a táblázat utolsó két rovatában a gyök-gyök reakciók találhatók, mégpedig a gyökök kombinálódási és diszproporcionálódási reakciói. A gyök-gyök reakciók igen fontos szerepet játszanak olyan nagy gyakorlati

jelentőséggel rendelkező folyamatokban, mint a szénhidrogének pirolízise, szerves anyagok égése vagy a környezetre káros nitrogén-oxidok keletkezése belső égésű motorokban és hőerőművek kazánjaiban.

3. A gyökreakciók kutatásának közvetlen kinetikai módszerei

A bemutatásra kerülő kísérleti eredményeket két, ún. közvetlen kísérleti eljárással, a lézervillanófény-fotolízis és a gyorsáramlásos módszerrel nyertük. Ezek a gázfázisú kinetikai kutatás legkorszerűbb kísérleti technikái közé tartoznak, amelyeket azért nevezünk közvetlen módszereknek, mert a reagáló rövid élettartamú tranziensek (atomok és szabad gyökök) közvetlen észlelésén, azok koncentrációidő-profiljainak közvetlen mérésén alapulnak.

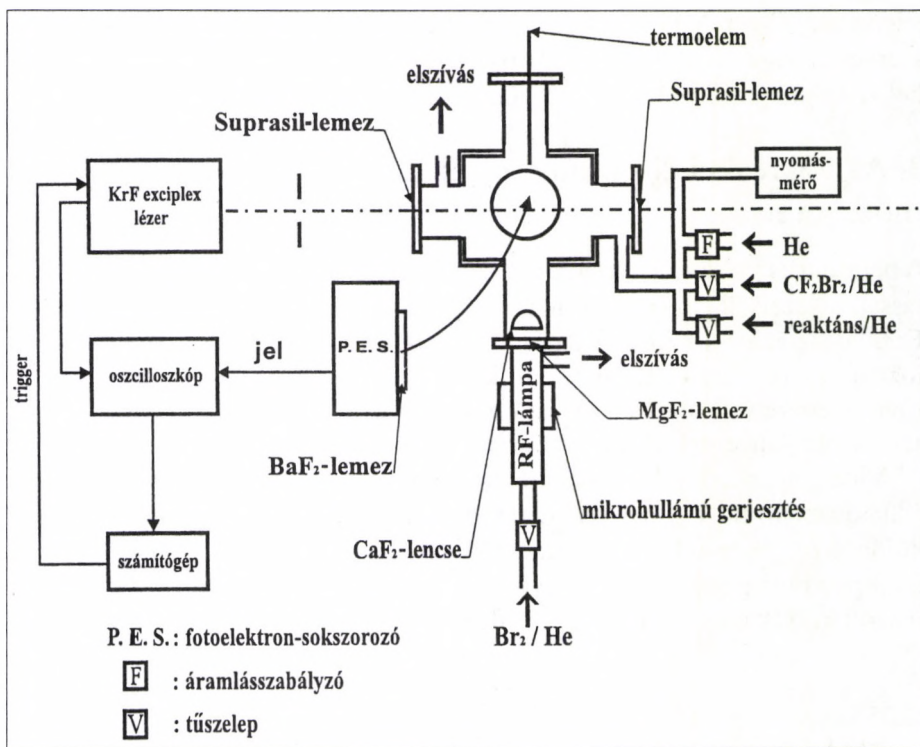
A lézervillanófény-fotolízis és a gyorsáramlásos módszer mind a gyök előállításában, mind a kinetikai mérés megvalósításának módjában alapvetően különbözik, és mindkét eljárásnak többféle változata lehetséges, attól függően, hogy miképpen történik a gyökök mérése, követése. A gyakrabban alkalmazott módszerekről áttekintést ad a 2. táblázat:

2. táblázat

Gázfázisú reakciók közvetlen kinetikai módszerei

Módszer	Gyorsáramlásos módszer			
Detektálás	Rezonancia-fluoreszcencia	Lézerindukált fluoreszcencia	Tömeg-spektrométer	Lézermágneses rezonancia
Módszer	Lézervillanófény-fotolízis módszer			
Detektálás	Abszorpciós spektroszkópia	Rezonancia-fluoreszcencia	Lézerindukált fluoreszcencia	

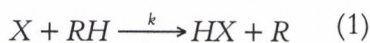
A lézervillanófény-fotolízis elve nagyon egyszerű. Az atom vagy szabad gyök prekursorából, a másik reaktánsból és egy nemesgázból álló gázeleggyel feltöltik a reaktort, majd egy lézerimpulzus segítségével fotolitikus úton előállítják a kívánt atomot vagy szabad gyököt. A szabad gyök reagál a másik reaktánsal, és az ennek következtében bekövetkező tranziens koncentrációcsökkenést időfelbontott detektálási technika alkalmazásával nyomon követik. Az 1. ábrán a brómatom és szerves vegyületek részvételével lejátszódó metatézisreakciók vizsgálatánál használt lézerfotolízis-berendezés főbb alkotóelemeit tüntettem fel. Ebben a műszeregyüttesben a brómatomok koncentrációprofilját időben felbontott brómatom-rezonanciafluoreszcenciás detektálással határoztuk meg.



1. ábra. Brómatom + szerves vegyületek reakcióinak vizsgálatában használt lézerfotolízis-berendezés vázlata

A gyorsáramlásos módszer lényegét a metoxilgyök és hidrogénatom között lejátszódó reakció vizsgálatánál használt reaktoralkonstrúció segítségével a 2. ábrán szemléltetem. Az egyik reaktáns, esetünkben a hidrogénatom, a reaktorcső felső végén lép be, közvetlenül azután, hogy a megfelelő kétatomos molekulából mikrohullámú kislülésben előállítottuk. A másik reaktáns (az adott esetben a metoxilgyök) a reaktorcső középvonalában mozgatható injektorcső végén lép be a reaktorba. A két reaktáns e helyen keveredik, és a reakciózóna hossza az injektor végétől a detektorig tart. A módszer lényege abban áll, hogy az injektor mozgatásával a reakciózóna hosszát és ezzel a reakcióidőt változtathatjuk, ugyanis a reaktort állandó térfogatú gázsebességnél és dugószerű áramlási viszonyok mellett üzemeltetjük. Így tehát különféle reakcióidőknél megmérhetjük az egyik, általában a rövid élettartamú reaktáns koncentrációját.

A kinetikai méréseket mind a lézerfotólízissel, mind a gyorsáramlásos módszerrel általában ún. pszeudo-elsőrendű kísérleti körülmények mellett végeztük. Ez egy



típusú atomlehasítási reakció esetében azt jelentette hogy az egyik, pl. a RH reaktáns koncentrációját nagy fölöslegben alkalmaztuk a másik, X reaktánshoz képest, úgyhogy a feleslegben alkalmazott RH -molekula koncentrációját a reakció alatt állandónak lehetett tekinteni. Ilyen körülmények mellett a mért X reaktáns amely általában a reakcióban részt vevő, rövid élettartamú komponens elsőrendű kinetika szerint cseng le, azaz koncentrációjának a logaritmusát a reakcióidő függvényében ábrázolva egyenest kapunk:

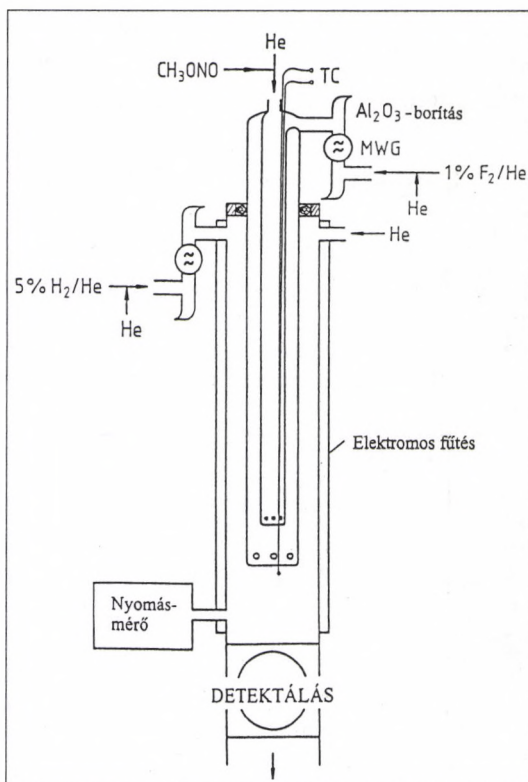
$$-\ln [X] = k't + \text{konstans.} \quad (2)$$

A k' pszeudo-elsőrendű lecsengési paraméter értéke arányos a feleslegben alkalmazott reaktáns koncentrációjával,

$$k' = k[RH], \quad (3)$$

így tehát különféle RH -koncentrációknál meghatározott pszeudo-elsőrendű lecsengési paramétereknek a (3) egyenlet szerinti ábrázolásából meghatározható a vizsgált reakció keresett k sebességi együtthatója.

Elemi gyökreakciók kinetikai paramétereinek a pszeudo-elsőrendű kinetikán alapuló meghatározása egyszerűsége mellett azért is előnyös, mert a



2. ábra. A $CH_3O + H$ reakció vizsgálatában használt gyorsáramlásos reaktor vázlat

pszeudo-elsőrendű kísérleti feltételek biztosításával általában elérhető, hogy a vizsgált reakciót gyakorlatilag teljes izoláltságban, egyéb reakciók zavaró hatásától mentes körülmények között tanulmányozzuk.

4. A szabadgyök-reakciók néhány jellemző sajátossága

4.1. A reakciókészség és szerkezet kapcsolata a hidrogénatom-lehasítási reakciók körében: a reakciósebességet meghatározó tényezők

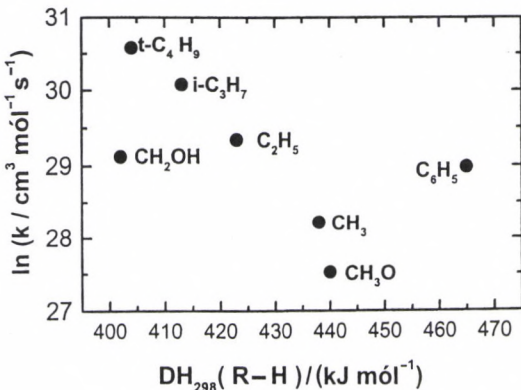
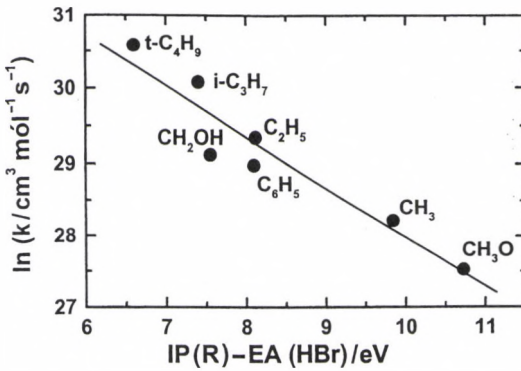
Már hosszabb ideje ismeretes [13], hogy az atomtranszfer-reakciók körében a kémiai reakció sebességét két tényező jelentősen befolyásolja. Ezek a reakciót kísérő entalpiaváltozás és az átmeneti állapot polaritása vagy egyszerűbben: az ún. poláris hatás.

A hidrogénatom-lehasítási reakciók jelentős csoportjában a poláris hatás elhanyagolható. Az ilyen reakciók homológ sorában, ahol a támadó X reaktáns állandó, és a másik reaktáns (RH) változik, gyakran közvetlen kapcsolat állapítható meg a reakció aktiválási energiája és a felhasadó kötés erőssége között:

$$E_A = \alpha[D(R-H)] + \beta. \quad (4)$$

Ez az egyenlet, amely közvetlen kapcsolatot állapít meg egy kinetikai és egy termokémiai mennyiség között, az ún. Evans–Polányi-egyenlet [14].

A metatézisreakciók egy másik csoportját, például a halogénatom-lehasítási reakciókat, poláros átmeneti állapot jellemzi, és így ezen reakciók sebességét a poláris effek-



3. ábra. A $\ln k$ ábrázolása (a) az $IP(\dot{R})-EA(HBr)$, illetve (b) a $DH_{298}^{\circ}(R-H)$ -val szemben a $\dot{R} + HBr \rightarrow RH + Br$ reakciósorban, ahol \dot{R} = alkil, fenil vagy alkoxil szabad gyök

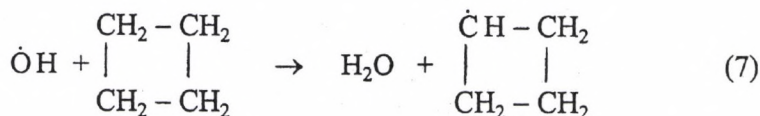
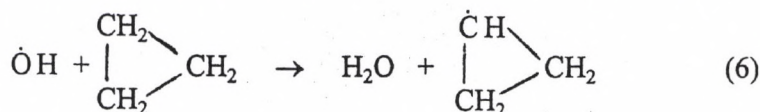
tus határozza meg. Gyakran korreláció állapítható meg egyrészt a reakciósebességet meghatározó aktiválási energia (illetve sebességi együttható logaritmus), másrészt az elektrondonor reaktáns ionizációs potenciáljának (*IP*) és az elektronakceptor reaktáns elektronaffinitásának (*EA*) különbsége között [22]:

$$\ln k = a[\text{IP}(\text{donor}) - \text{EA}(\text{akceptor})] + b, \quad (5)$$

ahol *a* és *b* egy reakciósorban állandók. A poláris effektus érvényesülésére jó példát szolgáltatnak a szabad gyökök reakciói hidrogén-bromiddal, ahol a $\ln k$ sokkal inkább az (*IP* – *EA*) különbséggel, mint a képződő C – H kötés disszociációs energiájával mutat korrelációt (3. ábra).

4.1.1 A hidroxilgyök reakciója cikloalkánokkal

A reakcióenergetika által kontrollált elemi folyamatok köréből bemutatom a hidroxilgyök cikloalkánokkal, pontosabban ciklopropánnal és ciklobutánnal lejátszódó hidrogénatom-lehasítási reakcióinak kinetikai vizsgálatát [4].



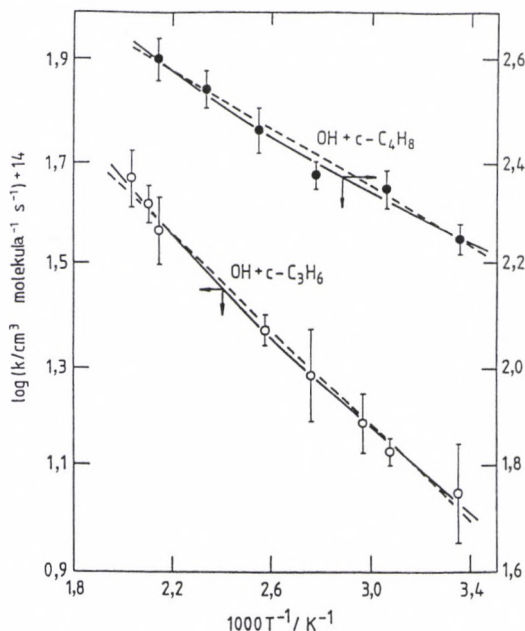
A méréseket lézervillanófény-fotolízis módszerrel végeztük, az OH gyökök koncentrációjának követésére rezonanciafluoreszcencia-detektálást alkalmaztunk. A kinetikai vizsgálatok legfontosabb eredményeit az Arrhenius-ábrán (4. ábra) összegeztem. Az ábrára tekintve látható, hogy a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése egyik reakciónál sem követi a jól ismert Arrhenius-egyenletet:

$$k = A \exp(-E_A / RT). \quad (8)$$

A hőmérsékletfüggést a két-paraméteres Arrhenius-egyenlet helyett egy

$$k = BT^n \exp(-H / RT) \quad (9)$$

alakú, három-paraméteres függvénnyel írjuk le. A nemlineáris illesztéssel meghatározott paraméterek felhasználásával számított hőmérsékletfüggést az Arrhenius-ábrán folytonos vonalak jelölik.



4. ábra. A (6) reakció (O) és (7) reakció (●) Arrhenius-ábrái

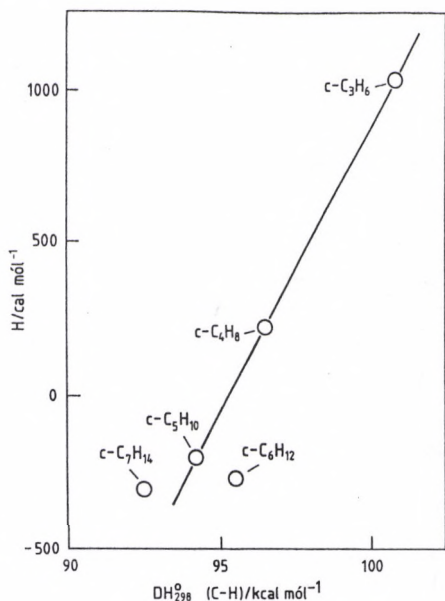
--- : az Arrhenius-egyenlet; — : a (9) egyenlet.
A hibahatárok 2σ hibát képviselnek

Saját vizsgálataink eredményeit kiegészítve irodalmi adatokkal, kimutattuk, hogy az OH + cikloalkán reakciók sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggését leíró (9) egyenlet H paramétere és a cikloalkánok felhasadó C–H kötésének disszociációs energiája között szoros korreláció állapítható meg, amint ez az 5. ábrán jól látható. Ez azt jelenti, hogy az OH + cikloalkánok reakció-sorban a felhasadó C–H kötés erőssége határozza meg a reakciósebességet. A gyűrűfeszülési energia hatása a hidrogénatom-lehasítási reakciók sebességére csak annyiban érvényesül, amennyiben az a C–H kötés disszociációs energiáját befolyásolja.

4.1.2. A hidroxilgyök és a brómatom reakciója alifás aldehidekkel

A hidroxilgyök [5] és brómatom [7] reakcióit vizsgáltuk acetaldehiddel és szubsztituált acetaldehidekkel. A szubsztitúens-hatás felderítése céljából a metilcsoport hidrogénjeit egyrészt szisztematikusan kicseréltük elektrondonor-sajátságú metilcsoportokkal, másrészt elektonegatív halogénatomokkal (klóratomokkal, illetve fluoratomokkal) helyettesítettük.

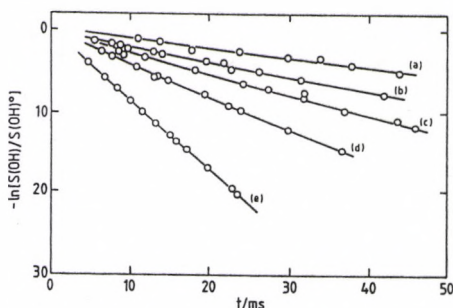
A hidroxilgyökök és brómatomok reakcióit aldehidekkel a lézervillanófény-fotólízis módszerrel és a gyorsáramlásos technikával egyaránt tanulmányoztuk; a brómatomok, illetve az OH szabad gyökök koncentrációjának követésére rezonancia-fluoreszcenciás detektálást alkalmaztunk. A vizsgálatokat pseudo-elsőrendű kísérleti feltételek mellett végeztük, nagy feleslegben alkalmazva az aldehideket a másik reakciópartnerhez, a hidroxilgyökhöz, illetve a brómatomhoz képest.



5. ábra. A (9) egyenlet által definiált H paraméter és a felhasadó $C-H$ kötés-disszociációs energia kapcsolata az $OH +$ cikloalkán reakciókban

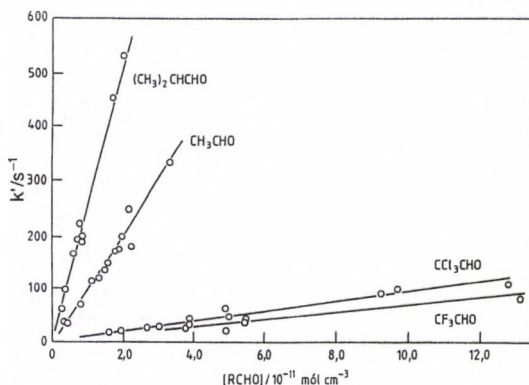
nikával. A legfelső vonal az aldehid távollétében, míg a továbbiak lefelé haladva az egyre nagyobb aldehid-koncentrációknál mért lecsengéseket ábrázolják.

Az OH rezonancia-fluoreszcencia jel az idő függvényben ebben a féllogaritmikus ábrázolásban jó egyeneseket ad, amelyek meredeksége megadja a pseudo-elsőrendű sebességi együtthatókat. Ezeknek az együtthatóknak az ábrázolása az aldehidkoncentrációkkal szemben, ismét szobahőmérsékleten, látható a 7. ábrán. Az ábrából szembetűnő a különböző aldehidek nagyon eltérő reakciókészsége: az acetaldehid és a metil-szubsztituált

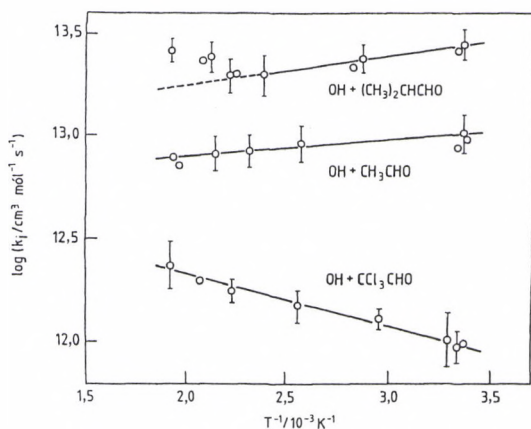


6. ábra. Pseudo-elsőrendű OH -koncentráció-lecsengés az $OH + CCl_3CHO \rightarrow H_2O + CCl_3\dot{C}O$ reakciókban. A CCl_3CHO -koncentráció (10^{-11} mol cm^{-3} egységekben): 0 (a); 1,56 (b); 3,01 (c); 5,02 (d); 9,25 (e)

A 6. ábrán hidroxilgyökökoncentráció-lecsengési görbéket mutatok be, amelyeket a $OH + CCl_3CHO$ reakció vizsgálatánál mértünk szobahőmérsékleten, pseudo-elsőrendű körülmények közt, gyorsáramlásos tech-



7. ábra. Az $OH +$ aldehid reakciók pseudo-elsőrendű sebességi együtthatóinak ábrázolása az aldehidkoncentráció függvényében



8. ábra. Az OH + aldehid reakciók Arrhenius-ábrázolása

típust lehet felismerni. Ha eltekintünk az izobutiraldehidnél magasabb hőmérsékleten észlelhető anomáliáktól (ami mechanizmusváltástól ered), akkor azt látjuk, hogy a két nagyobb reaktivitású aldehid (az acetaldehid és izobutiraldehid) sebességi együtthatója a szokásostól eltérő negatív hőmérsékletfüggést mutat, míg a kisebb reaktivitású triklór-acetaldehid és hidroxilgyök reakciójának sebessége a hőmérséklettel nő, ahogy az pozitív aktiválási energiák esetén várható. Egyébként az ábrán bemutatott három reakció aktiválási energiája az izobutiraldehid, acetaldehid és triklór-acetaldehid sorban $-0,65$, $-0,4$ és $+1,2$ kcal mol^{-1} .

A reakciókészség és szerkezet közötti kapcsolat jól szemléltethető a szoba-hőmérsékletű sebességi együtthatók bemutatásával. A 3. táblázatban összegeztem azokat a kinetikai eredményeket, amelyeket acetaldehid és szubsztituált származékainak hidroxilgyökökkel [5], illetve brómatomokkal [7] 298 K-en lejátszódó reakcióinak kinetikai vizsgálata során nyertünk. A táblázatba foglalt adatokat vizsgálva, hangsúlyozottan kiemelendő az, hogy mind a hidroxilgyök-reakciók, mind a brómatom-reakciók körében rendkívül nagy mértékű változás észlelhető a reaktivitásban az aldehid szerkezetének megváltozásával. Az effektus nagyobb a brómatom reakcióinak körében, ahol a sebességi együtthatók változása több mint négy nagyságrendnyi. Fokozatosan helyettesítve az acetaldehid metilcsoportjának hidrogénatomjait metilcsoporokkal, az aldehid reaktivitása folyamatosan nő. Ezzel ellentétben a metilcsoport hidrogénjeinek helyettesítése halogénatomokkal a reaktivitás több nagyságrendnyi csökkenését eredményezi.

acetaldehid nagy sebességgel reagál az OH gyökkel (az egyenesek meredeksége, vagyis a bimolekulás sebességi együtthatók értéke nagy), míg a halogénszubsztituált aldehidok reaktivitása OH gyökkel szemben közel két nagyságrenddel kisebb (amit az egyenesek kis meredeksége, azaz a kis bimolekulás sebességi együttható jelez).

A 8. ábrán bemutatom három OH-reakció Arrhenius-ábráját. Az ábrán ismét két teljesen eltérő viselkedés-

Acetaldehidnek és származékainak reakciói hidroxilgyökkel [5] és brómatommal [7], 298 K

OH-gyök-reakciók		Br-atom-reakciók	
Reakció	$k_{OH}/\text{cm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reakció	$k_B/\text{cm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO}$	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{13}$	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{CHO}$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{12}$
$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^{13*}$	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$(4,3 \pm 0,4) \times 10^{12}$
$\dot{\text{O}}\text{H} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	$(2,7 \pm 0,8) \times 10^{13}$	$\text{Br} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	$(6,3 \pm 1,4) \times 10^{12}$
$\dot{\text{O}}\text{H} + (\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	$(3,1 \pm 1,4) \times 10^{13}$	$\text{Br} + (\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	$(8,5 \pm 0,8) \times 10^{12}$
$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CF}_3\text{CHO}$	$(6,7 \pm 4,0) \times 10^{11}$	$\text{Br} + \text{CF}_3\text{CHO}$	$(4,1 \pm 0,8) \times 10^{7**}$
$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CCl}_3\text{CHO}$	$(9,4 \pm 2,0) \times 10^{11}$	$\text{Br} + \text{CCl}_3\text{CHO}$	$\leq 1 \times 10^9$

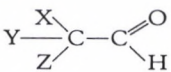
* Kinetikai adatok kritikai elemzése [5]

** Klasszikus fotobrómozás [16]

A bemutatott eredmények értelmezésére kétféle tényezőt kell figyelembe venni: egyrészt a reakciók termokémiáját, másrészt a poláris hatást.

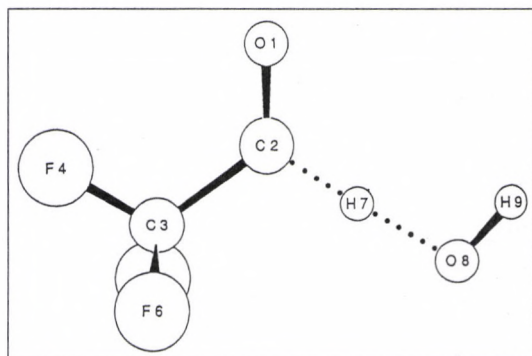
A 4. táblázat 2. oszlopában bemutatom a tanulmányozott reakcióban felhasznált formil C–H kötések disszociációs energiáját. A 3. oszlopban pedig az acetaldehid metilcsoportja X, Y és Z szubsztituensei elektronegativitásainak összegét $E(\text{EN})$ tüntettem fel. A $E(\text{EN})$ összeget a szubsztituált metilcsoport elektronszívó vagy elektronszállító jellegének közelítő mértékének lehet tekinteni.

A formil C–H kötés disszociációs energiája és a metilcsoport szubsztituenseinek elektronegativitása

	$D(\text{RC}(\text{O})\text{--H})^*$ kcal mól^{-1}	$E(\text{EN})_i^{**}$ $i = \text{X, Y, Z}$
CH_3CHO	88,3	6,6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	87,9	6,22
$(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$	87,7	5,84
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	87,5	5,46
CCl_3CHO	91,4	9,48
CF_3CHO	92,7	11,94

* Saját publikálatlan eredmények [17]

** Az elektronegativitásokat – F (3,98), Cl (3,16), H (2,20) – Paulingtól vettük [18], [19], a $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ -ra vonatkozó adat (1,82) Seetulától és Gutmantól származik [20]



9. ábra. Az OH + acetaldehid reakció átmeneti állapotának szerkezete

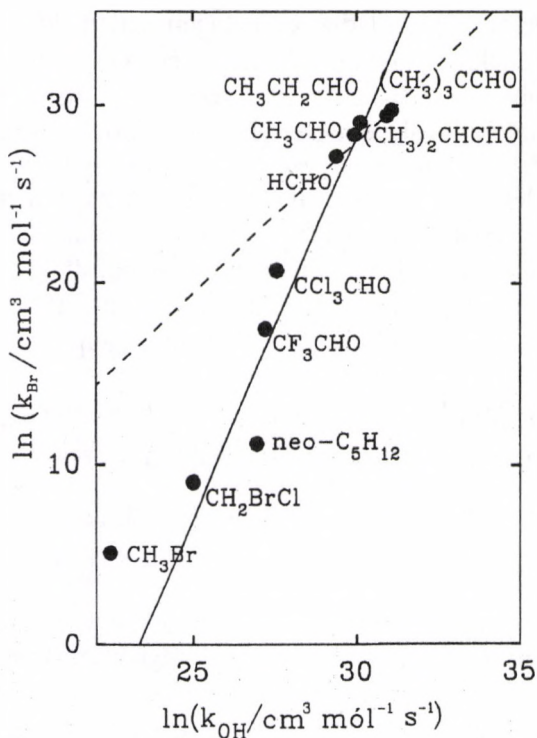
A C–H kötés-disszociációs energiák a vizsgált aldehidek körében nem sokat változnak. Az acetaldehid és metilszubsztituált származékainak kötés-disszociációs energiája gyakorlatilag egyenlő, míg a halogénszubsztituált származékok is csak néhány kcal/móllal nagyobbak. Így az acetaldehid-származékok és brómatomok, illetve hidroxilgyökök között lejátszódó reakciókban észlelt több nagyságrendnyi

reaktivitás-különbség energetikai okokkal nem értelmezhető. A reaktivitások nagymértékű megváltozása inkább poláris hatás következményének tűnik. Szemiempirikus számításokkal [21] ugyanis kimutattuk, hogy a hidroxilgyök reakciója acetaldehiddel és szubsztituált származékaival poláros átmeneti állapoton keresztül megy végbe. Amikor az elektrofil OH gyök vagy Br-atom közelít az aldehid felé, egy parciális pozitív töltéssel rendelkező hidrogénatommal találkozik (9. ábra). Minél kisebb a pozitív töltés a formil-hidrogénatomon, annál könnyebben tudja azt az elektrofil reaktáns megközelíteni, és annál könnyebben fog a reakció lejátszódni. Az acetaldehid metil-hidrogéneinek helyettesítése az elektronküldő metilcsoportokkal csökkenti a pozitív töltést a lehasítandó hidrogénatomon, stabilizálja a poláros átmeneti állapotot, és ezzel növeli a reakciósebességet. Ezzel szemben a metil-hidrogének helyettesítése az elektronegatív halogénatomokkal növeli a pozitív töltést a formil-hidrogénatomon, destabilizálja a poláros átmeneti állapotot, és így csökkenti a reakció sebességét.

Az 3. táblázatban közölt adatokból jól látható, hogy a hidroxilgyök és aldehidek, valamint a brómatom és aldehidek reakcióiban a szubsztituens-hatás kvalitatív szinten hasonló, ami a reakciómechanizmusok hasonlóságára utal. Emellett azonban kvantitatív különbségek is megfigyelhetők, nevezetesen a brómatomok reakcióiban a sebességi együtthatók kisebbek, míg a szubsztituens-hatás nagyobb, mint a hidroxilgyök-reakciók körében. A brómatomok kisebb reakciókészsége nyilvánvalóan e reakciók kismértékű endotermicitásának és ebből következően a nagyobb reakciógátaknak a következménye. A szubsztituens-hatás nagyságában mutatkozó eltérésnek értelmezéséhez figyelembe kell venni azt, hogy a brómatom elektronaffinitása (3,365 eV)

lényegesen nagyobb, mint a hidroxilgyöké (1,82767 eV), és így a brómatom reakcióiban polárosabb átmeneti állapot kialakulása és ennek következtében nagyobb szubsztitúciós hatás megnyilvánulása várható, összhangban a kísérleti tapasztalatokkal [5], [7] és az elméleti számítások eredményeivel [6].

Mindeddig a hidroxilgyök és brómatom reakcióit aldehidekkel egyszerű metatézis-reakcióknak tekintettük. Mivel azonban a hidroxilgyök és egyszerű alifás aldehidek reakciói esetében kis negatív aktiválási energiákat találtunk, felvetődik az a gondolat, hogy itt nem is egyszerű hidrogénatom-lehasítási reakciókról van szó, hanem komplex képződésével járó, ún. addíciós-eliminációs mechanizmus érvényesül. A kérdés eldönté-



10. ábra. A $\ln k(\text{Br} + \text{aldehid})$ ábrázolása $\ln k(\text{OH} + \text{aldehid})$ -del szemben.

— : absztrakció, --- : addíció

sére megvizsgáltuk egy ún. lineáris szabadenergia-összefüggés érvényességét. A 10. ábrán a brómatom és aldehidek reakcióinak sebességi együtthatóit ábrázoltuk a hidroxilgyök ugyanezen aldehidekkel lejátszódó reakciói sebességi együtthatóival szemben, logaritmus skálán. Hasonló lineáris szabadenergia-ábrázolásokon mutatták be Bierbach és munkatársai [23] a sebességi együtthatók kapcsolatát egyrészt a brómatomok telített és telítetlen szénhidrogénnel lejátszódó reakciói, másrészt a OH, NO₃, Cl és O(³P) gyököknek ugyanezen szénhidrogénnel végbemenő reakciói között. Azt találták, hogy a kísérleti eredmények ebben a logaritmus ábrázolásban két egyenessel írhatók le, amelyeket a gyökreakciók absztrakciós és addíciós reakciócsatornáival hoztak kapcsolatba. A Bierbach és munkatársai által meghatározott regressziós egyeneseket feltüntettem a 10. ábrán, mégpedig az absztrakciós mechanizmust folytonos, az addíciót pedig szaggatott vonallal

jelölve. Mint látható, a halogénezetlen aldehidek az egyenesek kereszteződésének tartományába esnek, és így egyikfajta mechanizmussal sincsenek ellentmondásban. Ezzel szemben a trifluór-acetaldehid és a triklór-acetaldehid reakciói egyértelműen absztrakciós reakcióknak tűnnek. Ezek alapján feltételezhető, hogy a brómatomok és hidroxilgyökök reakciói alifás aldehidekkel egy lépéses hidrogénatom-lehasítási reakciók. Ez a következtetésünk további alátámasztást nyer mind kísérleti vizsgálatokból, amelyekben a brómatom-reakciókat aldehidekkel nyomásfüggetlennek találtuk [7], mind pedig elméleti munkánkból [21], amely szerint az addíciós-eliminációs út kevésbé valószínű, mint a közvetlen hidrogénatom-lehasítási csatorna.

4.2. A kinetika és termokémia kapcsolata: gyökeképződéshők meghatározása kinetikai módszerekkel

A reakciókinetika és a termodinamika kapcsolatát kifejező

$$K = k_1 / k_{-1} \quad (10)$$

egyenlet összefüggést állapít meg egy reakció K egyensúlyi állandója, valamint a reakció oda és vissza irányú részfolyamatai k_1 és k_{-1} sebességi együtthatói között. A (10) egyenlet képezi az alapját a képződéshők kinetikai módszerekkel történő meghatározásának, az ún. „kinetikus egyensúlyi vizsgálatoknak” is, amelyre példaként a hidroximetilgyök képződéshőjének meghatározása szolgálhat. A hidroximetil ($\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$) és az izomer metoxilgyök ($\text{CH}_3\dot{\text{O}}$) jelentős köztitermék a metanol és más szerves anyag oxidációjában, és ezért termodinamikai sajátságaik pontos ismerete különösen fontos.

4.2.1. A $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HBr} + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ reakció kinetikai vizsgálata

A brómatom reakcióját metanollal

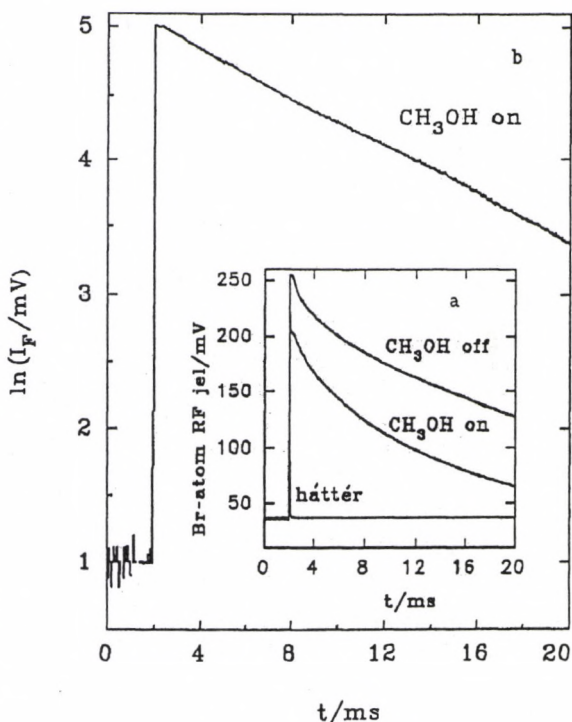


lézervillanófény-fotolízis módszerrel vizsgáltuk, a reakció követésére időben felbontott brómatom-rezonanciafluoreszcenciás módszert alkalmaztunk [8]. A brómatom előállítása CF_2Br_2 fotolízisével történt 248 nm hullámhossznál. A kinetikai méréseket pszeudo-elsőrendű körülményeknél végeztük, a metanolt nagy fölöslegben alkalmazva a brómatomhoz képest. Példaként egy brómatomkoncentráció-lecsengési görbét mutatok be a 11. ábrán. Az elsőrendű lecsengési kinetika következményeként ebben a fél-logarimikus ábrán

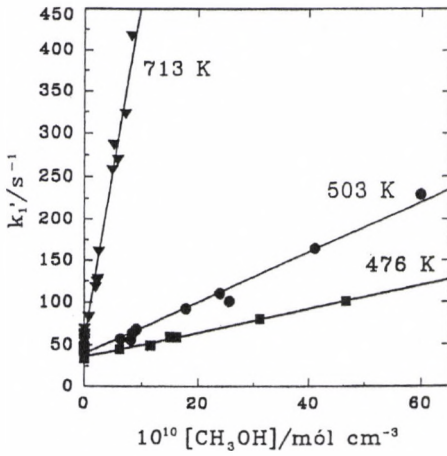
zolásban a mérési eredmények, amint látható, jó egyenest adnak. Ilyen egyenesek meredekségéből nyert pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók ábrázolása a metanolkoncentrációval szemben látható a 12. ábrán. Ezeknek az egyeneseknek a meredekségéből származtatható a $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ reakció kéréselt bimolekulás sebességi együtthatója. A 439–713 K hőmérséklet-tartományban nyert eredmények összefoglalásaként a 13. ábrán bemutatom az Arrhenius-ábrát. Az eredmények gondos vizsgálatából kitűnik, hogy az ábrázolás kismértékű, de határozott eltérést mutat az egyenestől. A sebességi együttható hőmérsékletfüggése a 439–713 K hőmérséklet-tartományban legjobban egy három-paraméteres egyenlettel írható le:

$$k_{11} = (3,41 \pm 0,89) \times 10^9 T^{1,5} \times \exp[-(7,15 \pm 0,35) \text{ kcal mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (12)$$

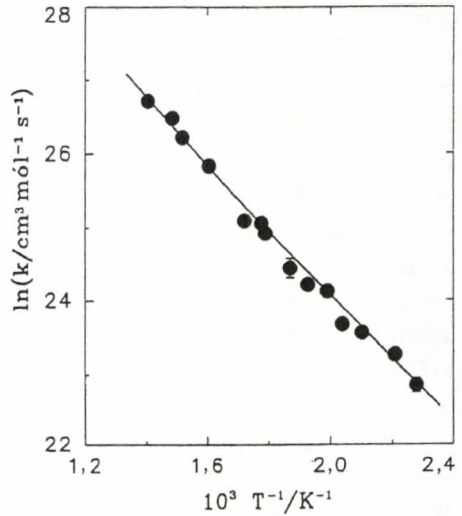
A fordított irányú reakciót, a hidroximetilgyök reakcióját hidrogén-bromiddal gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk; a reakciókövetést a hidroximetilgyök koncentrációjának lézer-mágneses-rezonancia módszerrel történő mérésével végeztük [8]. A kísérleti eredmények összefoglalásaként ismét az Arrhenius-ábrát mutatom be (14. ábra). A saját eredmények mellett az ábra alján feltüntettem még Gutman és munkatársainak néhány évvel korábban közölt eredményeit [24] is. A két laboratóriumból származó sebességi együtthatók közel 2-es faktorial különböznek. A számszerű eltéréstől függetlenül figyelmet érdemel az a körülmény, hogy mindkét kutatócsoport negatív hőmérsékletfüggést és ennek megfelelően negatív aktiválási energiát



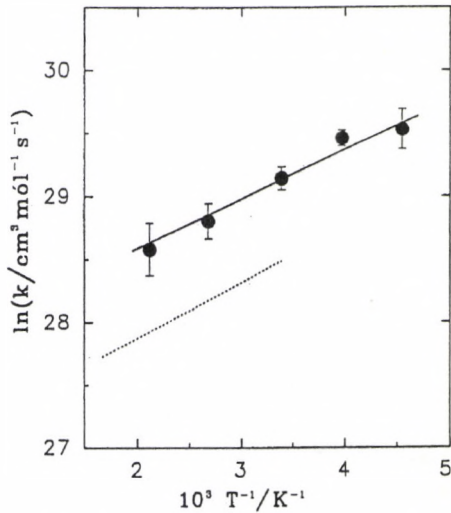
11. ábra. Háttérkorrigált brómatomrezonancia-fluoreszcencia lecsengése a $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ reakcióban, 503 K-nél



12. ábra. A pszeudo-elsőrendű sebességi együttható ábrázolása a metanolkoncentráció függvényében 476, 503 és 713 K-en



13. ábra. A $Br + CH_3OH \rightarrow HBr + \dot{C}H_2OH$ reakció Arrhenius-ábrája —: a három-paraméteres (12) egyenlettel számolva



14. ábra. A $\dot{C}H_2OH + HBr \rightarrow Br + CH_3OH$ reakció Arrhenius-ábrája: a [24] irodalomból

talált. Vizsgálataink alapján a $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH} + \text{HBr}$ reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése 220–473 K hőmérséklet-tartományban a következő egyenlettel írható le:

$$k_{-11} = (1,20 \pm 0,25) \times 10^{12} \times \exp[(0,77 \pm 0,11) \text{ kcal mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (13)$$

4.2.2. A $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ és $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ gyök képződéshője

Miután meghatároztuk a $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ reakció mindkét irányú elemi folyamatnak kinetikai paramétereit, lehetőség nyílt a reakciót kísérő entalpia-változás, következésképpen a hidroximetilgyök képződéshőjének a meghatározására. Ezt a feladatot kétféleképpen oldottuk meg [8], mégpedig az ún. második főtételel és a harmadik főtételel alapuló, származtatás néven ismert eljárások alkalmazásával.

A termodinamika második főtételel alapuló eljárás szerint a reakció-entalpiát az oldairányú és visszairányú elemi reakciók aktiválási energiái különbségként nyerjük:

$$\Delta_r H_{11}^\circ = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_{11}}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_{-11}}{\partial T} \right). \quad (14)$$

Míg a harmadik főtételel alapuló eljárásban a reakciót kísérő szabadentalpia-változást az egyensúlyi állandóból származtatjuk,

$$\Delta_r G_{11}^\circ = -RT \ln (k_{11} / k_{-11}), \quad (15)$$

majd a reakcióentropia irodalomból vett értékével kapjuk a reakcióentalpiát:

$$\Delta_r H_{11}^\circ = \Delta_r G_{11}^\circ + T\Delta_r S_{11}^\circ. \quad (16)$$

Végül a Br , HBr és CH_3OH ismert termodinamikai mennyiségeinek felhasználásával számítjuk a hidroximetilgyök képződéshőjét:

$$\Delta_f H^\circ(\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}) = \Delta_r H_{11}^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta_f H^\circ(\text{Br}) - \Delta_f H^\circ(\text{HBr}). \quad (17)$$

A kinetikus egyensúlyi vizsgálatainak végeredményeit a 5. táblázatban összegeztem. Mint látható, a második és harmadik főtételel alapuló származtatás eredményei jól egyeznek, és egy $-3,97 \pm 0,31 \text{ kcal mol}^{-1}$ javasolt hidroxilmetilgyök-képződéshőt eredményeznek szobahőmérsékleten. Ez az érték megegyezik a legjobb fotoionizációs tömegspektrometriás meghatározással [25], és jó összhangban van a legújabb magas szintű ab initio számítások eredményeivel [26], [27] (lásd a 6. táblázatot). Mindezen vizsgálatok eredményei alapján várható, hogy véget ér az a vita, amely a szakirodalomban a hidroxilmetilgyök képződéshője körül kibontakozott.

5. táblázat

A $\dot{C}H_2OH$ gyök képződéshője (kcal mól⁻¹)

A második főtétele alapján	A harmadik főtétele alapján	Javasolt érték
-3,71 ± 0,37	-4,50 ± 0,51	-3,97 ± 0,31

6. táblázat

A $\dot{C}H_2OH$ -képződéshők (kcal mól⁻¹) különféle forrásokból

Kinetikus egyensúlyi	Fotoionizációs tömegspektrométer	Elméleti
-3,97 ± 0,31	-3,97 ± 0,22	-3,73 ± 0,36

Újabb fotodisszociációs dinamikai vizsgálatok eredményei pontos értéket szolgáltatnak az izomer metoxilgyök képződéshőjére [28]. Ezáltal pontosan ismertté váltak a metanolmolekula kötése energiái. A 7. táblázatban közölt adatok azt mutatják, hogy a metanolmolekulában az O–H kötés közel 10 kcal mól⁻¹-al erősebb, mint a C–H kötés.

7. táblázat

Kötés-disszociációs energiák (kcal mól⁻¹) metanolban

DH_{298}^O (H–CH ₂ OH)	DH_{298}^O (CH ₃ O–H)
96,2 ± 0,3	105,2 ± 0,3

4.2.3. Karbonilgyökök képződéshője

A kinetikus egyensúlyi módszer alkalmazása gyökképződéshők meghatározására akadályokba ütközhet, amennyiben az egyensúly valamelyik részfolyamata a rendelkezésre álló módszerekkel nehezen vagy egyáltalán nem tanulmányozható, például a reakcióban részt vevő szabad gyökök termikus instabilitása miatt. Ilyenkor közelítésekhez vagy feltételezésekhez folyamodhatunk. Erre szolgáljon példaként a R $\dot{C}O$ általános képlettel jellemzett karbonilgyökök képződéshőinek becslése.

A karbonilgyökök képződéshőinek általunk alkalmazott becslése a



reakció energetikai viszonyainak tanulmányozásán alapul, és a következő részlépésekből áll:

1. A $\text{Br} + \text{RCHO}$ reakciók sebességi együtthatóinak ismert, a (4.1.2 fejezetben bemutatott) szobahőmérsékletű értékeit felhasználva, egy feltételezett A faktor (a $\text{Br} + \text{CH}_3\text{CHO}$ reakció $A = 7,8 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pre-exponenciális tényezője [15]) segítségével nyerjük az odairányú reakciók aktiválási energiáit: $E_f = RT \ln(A_f/k_f)$.

2. Kísérleti tapasztalatok alapján becsljük a visszairányú reakciók aktiválási energiáit: $E_b = 0 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ halogénezetlen karbonilgyökök esetén, és $E_b = 2 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ per-halogénezett karbonilgyökök reakciói esetén.

3. Végül a gyökképződéshőket a második főtétel alapján származtatás alapján nyerjük.

8. táblázat

Karbonilgyökök képződéshői és a formil C–H kötés disszociációs energiái aldehidekben.

Egység: kcal mol^{-1}

RCHO	Kísérlet		Elmélet		Irodalom	
	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{RCHO})$	$DH_{298}^\circ(\text{RC(O)-H})$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{RCHO})$	$DH_{298}^\circ(\text{RC(O)-H})$	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{RCHO})$	$DH_{298}^\circ(\text{RC(O)-H})$
CH_3CHO	-3,5	88,3	-3,0	88,8	-2,4	89,4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	-9,7	87,9	-8,6	89,0	-10,2	87,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	-16,7	87,7	-14,7	89,7		
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	-27,1	87,5	-23,1	91,5		
CCl_3CHO	-7,0	91,4	-15,0	83,4		
CF_3CHO	-144,5	92,7	-151,3	85,9		91,1

A kísérleti kinetikai adatokon alapuló becslés eredményei a 8. táblázat 2. és 3. oszlopában találhatóak, „Kísérlet” fejléc alatt. Mint látható, a kötésdisszociációs energiák egyezése az irodalmi adatokkal ott, ahol ilyenek egyáltalán léteznek, igen jó. Az eredmények további alátámasztása céljából magas szintű ab initio számításokat végeztünk [17] a gyökképződéshők meghatározására, Complete Basis Set 4 (CBS 4) és Gaussian-2 (G2(MP2, SVP)) módszerek segítségével. A számítások eredményeit a 8. táblázat 4. és 5. oszlopában mutatom be „Elmélet” fejléc alatt. Az elméleti eredmények valóban megerősítik a kísérleti adatokon alapuló értékeket. Számottevő eltérés tulajdonképpen csak

a két halogéntartalmú karbonilgyöknel tapasztalható, ami nem is meglepő ezeknél a sokelektronos, éppen ezért elméletileg nehezen kezelhető részecskéknél.

4.3. A sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése: az Arrhenius-egyenlet

Az eddigiekben tárgyalt metatézisreakciók nagy részénél a sebességi együttható hőmérsékletfüggését az első megfogalmazásának 110. évfordulóját jövőre ünneplő Arrhenius-egyenlettel [29],

$$k = A \exp(-E_A / RT), \quad (18)$$

írtuk le. Esetenként, mégpedig az általunk vizsgált reakciók közül a hidroxilgyökök és cikloalkánok reakcióinál, valamint a brómatom és metanol reakciójánál az Arrhenius-egyenlettől eltéréseket, az Arrhenius-ábrázolás görbületségét észleltük. Az ilyen kis eltéréseket a kémiai kinetika alapvető elméletei, az átmenetiállapot-elmélet és az ütközési elmélet értelmezni tudják, az előbbi a megoszlási függvények, míg az utóbbi a reakció-keresztmetszetek hőmérsékletfüggésével. (Az alagút-effektus jelentőségéről és a nem-Arrhenius viselkedés egyéb okairól lásd a szakirodalmat [30], [31]).

4.3.1. Negatív aktiválási energiák a metatézisreakciók körében

Az Arrhenius aktiválási energia, amelynek definiáló egyenlete

$$E_A = -R \frac{d \ln k(T)}{d(1/T)}, \quad (19)$$

általában pozitív mennyiség, ami megfelel annak, hogy a sebességi együttható nő a hőmérséklet növekedésével. Azonban az utolsó évtizedben több laboratóriumból is negatív aktiválási energiák meghatározásáról számoltak be atomtranszfer-reakciók vizsgálata során, mégpedig a korszerű és megbízható közvetlen kísérleti módszerek alkalmazásával. Az ilyen reakciókat két csoportba célszerű sorolni, mégpedig attól függően, hogy milyen okokra vezethető vissza az észlelt negatív hőmérsékletfüggés:

1. A negatív hőmérsékletfüggés az egy lépésben lejátszódó, úgynevezett direkt elemi reakciók valódi hőmérsékletfüggése.

2. A negatív hőmérsékletfüggés egy összetettebb mechanizmus következménye, amelyben egy rövid élettartamú komplex képződése játszik főszerepet.

Az első csoportba sorolhatók például a hidroxilgyök reakciói egyszerű alifás aldehidekkel, amelyeket az előzőekben részletesen bemutatam. Ezek az erősen exoterm reakciók kis aktiválási gáttal rendelkeznek. Ennek, valamint a pre-exponenciális faktor határozott hőmérsékletfüggésének következménye a kis negatív aktiválási energia. A kérdést az átmenetiállapot-elmélet alapján megvizsgálva, szélső esetben $E = -3/2 RT = -0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ aktiválási energiákat lehet értelmezni, amennyiben az átmeneti állapot és a reaktánsok megoszlási függvényeinek a hányadosa független a hőmérséklettől.

A második csoportba sorolható reakciók körébe tartozik például az általunk tanulmányozott $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH} + \text{HBr}$ reakció, valamint általában a szénatom-centrál szabad gyökök reakciója HBr és HI molekulákkal. Továbbá idesorolandó még a OH és CO reakciója (bizonyos kísérleti körülményeknél), amely az égésekben és a légkörkémiában is kiemelkedően fontos szerepet játszik. (A témakör részletesebb ismertetését lásd Berkowitz és munkatársainak újabb összefoglaló közleményében [32].)

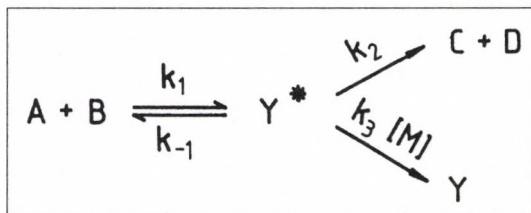
A szénatomon-centrál szabad gyökök és hidrogénhaloidok közötti reakciók negatív aktiválási energiáival és azok értelmezésével már eddig is több közlemény foglalkozott, amelyek közül itt csak néhány fontosabbra hivatkozom [33], [34], [35].

Valamennyi értelmezés egy egyszerű kémiai aktivációs reakciószkémából (3. skéma) indul ki, amely egy komplex képződését, annak elbomlását az eredeti reaktánsokra, illetve a reakciótermékekre, valamint a komplex ütközéses stabilizálódását tartalmazza.

A kémiaailag aktivált Y^* komplexre a kvázistacionaritási feltevést alkalmazva, a kísérletileg meghatározott bruttó sebességi együttható a következő összetett kifejezéssel adható meg [34]:

$$k_{\text{kisér.}} \equiv \frac{-1}{[A][B]} \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1(k_2 + k_3[M])}{k_{-1} + k_2 + k_3[M]} \equiv k_1 \varepsilon(T, M), \quad (20)$$

amelynek jobb oldalán a komplexképződés k_1 sebességi együtthatója mellett található függvényt $\varepsilon(T, M)$ -el jelöljük, és hatékonysági tényezőnek nevezzük (utalva arra, hogy ez a termékképződés hatékonyságának kifejezője).



3. skéma

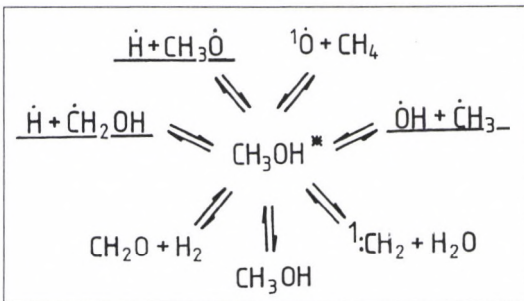
A további tárgyalás egyszerűsítése érdekében tételezzük fel, hogy kis nyomásonál dolgozunk, ahol a stabilizációs termékképződés elhanyagolható, azaz $k_3[M] \ll k_2$. Ekkor két határesetet kell megkülönböztetnünk, mégpedig

1. ha $k_{-1} \gg k_2$, akkor $k_{\text{kísér.}} = K_1 k_2$ és $\varepsilon(T) = k_2/k_{-1} \ll 1$
2. ha $k_{-1} \ll k_2$, akkor $k_{\text{kísér.}} = k_1$ és $\varepsilon(T) = 1$.

A 2. pontban leírt határesetben a sebességmeghatározó részfolyamat a komplex képződése a k_1 -gyel jellemzett részfolyamat, és formálisan egy direkt folyamattal állunk szemben, mintha a komplex ott sem lenne. A kísérleti sebességi együttható hőmérsékletfüggése pozitív, és a hatékonysági tényező értéke 1. Ezzel szemben az 1. pontban leírt határesetben az $\varepsilon(T)$ hatékonysági tényező hőmérsékletfüggő. Mivel a k_2 és k_{-1} értékét a megfelelő aktiválási entrópiák és reakciógát-magasságok együttesen határozzák meg, a $k_{-1} \gg k_2$ egyenlőtlenség megvalósulhat úgy is, hogy $\varepsilon(T)$ nő, vagy úgy is, hogy csökken a hőmérséklettel. Az $\varepsilon(T)$ akkor csökken a hőmérséklettel, ha az Y^* komplex képződéséhez vezető első átmeneti állapot egy ún. „laza”, míg a komplex termékre bomlásának megfelelő második átmeneti állapot egy ún. „szoros” aktivált komplex. Ekkor a $k_{-1} > k_2$ feltétel teljesülhet, annak ellenére, hogy $E_{-1} > E_2$. Ez esetben $\varepsilon(T)$ csökkenni fog a hőmérséklet növekedésével, és a kísérleti bruttó sebességi együttható hőmérsékletfüggésének előjele a komplexképződési részlépés potenciálgátjának nagyságától függ. Ha ez a gát nagy, a bruttó folyamat aktiválási energiája pozitív, míg ha a gát kicsi, az aktiválási energia negatív. Ez utóbbi teljesül a szénen-centrált szabad gyökök és hidrogénhaloidok reakciói esetében.

4.4. Gyök-gyök reakciók kinetikája

Két szabad gyök vagy egy gyök és egy atom reakciója, az ún. gyök-gyök reakció megkülönböztetett érdeklődést vált ki, és nagy kihívást jelent mind a



4. szkéma

kísérletező, mind pedig az elméleti kutatással foglalkozó kinetikusok körében. Ennek elsődleges oka az a jelentős szerep, amit a gyök-gyök reakciók égésekben és lángokban betöltenek. A gyök-gyök reakciók kutatása különösen nehéz feladat, mivel általában többszoros folyamatokról van szó, amelyek között gyak-

ran direkt reakciók és komplex részvételével végbemenő folyamatok versengenek egymással.

Ez irányú kutatásaink az ún. metanol-problémakörrel foglalkoztak, olyan reakciókkal, amelyek rezgésileg gerjesztett metanolmolekula részvételével játszódnak le. Ezekről a reakciókról nyújt áttekintést a 4. skéma. A feltüntetett reakciók közül vizsgálataink hárommal, a $\text{H} + \text{CH}_3\dot{\text{O}}$, $\text{H} + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ és $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ reakcióval foglalkoztak.

4.4.1. A hidrogénatom reakciója metoxilgyökkel

A hidrogénatom és metoxilgyök reakcióját gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk [11]. A hidrogénatomokat mikrohullámú kisüléssel, a metoxilgyököket fluoratom és metilnitrit reakciójával állítottuk elő. A reakciót, pszeudo-elsőrendű körülmények között, a metoxilgyök lézerindukált fluoreszcenciás mérésével követtük. A vizsgált reakció gyök-gyök jellege, valamint a gyökképződési csatornák jelentőségét kifejező elágazási arányok meghatározása is szükségessé tette, hogy meghatározzuk a szabad gyökök abszolút koncentrációját. Ez gáztitrálással történt [11], [12].

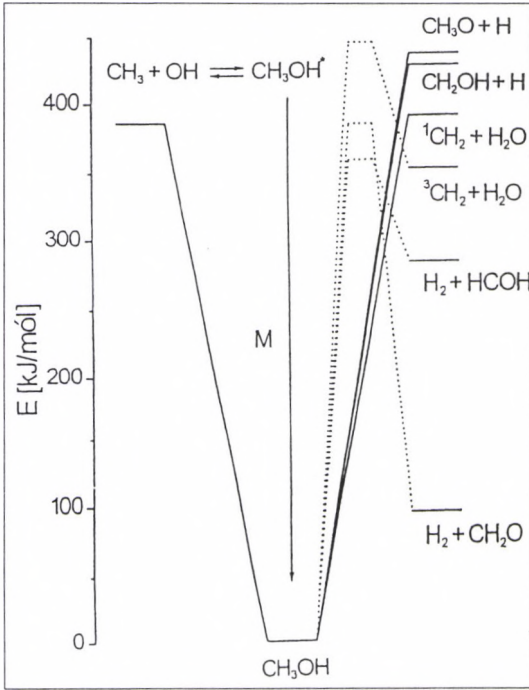
Azt találtuk, hogy a reakció bruttó sebességi együtthatója nem függött a reakció hőmérsékletétől. A hőmérséklet-független bruttó sebességi együttható vizsgálataink szerint:

$$k(\text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{H}) = (2,0 \pm 0,6) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mól}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (21)$$

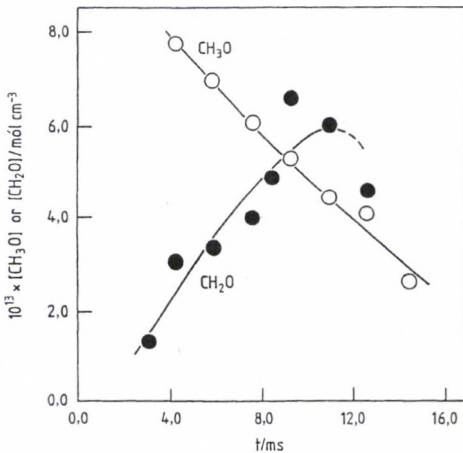
Az energetikai viszonyokat bemutató diagramból (15. ábra) látható, hogy a $\text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{H}$ reakcióban valamennyi részreakció exoterm, azaz energetikai szempontból valamennyi lehetséges csatorna nyitva áll. Alapvető jelentőségű tehát a hozzájárulások mértékének, az ún. elágazási arányoknak a meghatározása, amelyek definíciója:

$$\rho_i = \frac{k_i}{\sum_{j=1}^n k_j}. \quad (22)$$

A 16. ábrán bemutatom, hogyan határoztuk meg a reakció egyik terméke, a formaldehid képződésének elágazási arányát. Az ábrán a formaldehid termék felépülésének és az egyik reaktáns, a metoxilgyök lecsengésének időbeli menete látható, amelyek méréséhez lézerindukált fluoreszcenciás módszert alkalmaztunk. A formaldehid-képződési csatorna elágazási arányát a felépülési és lecsengési görbék kezdeti meredekségének hányadosaként nyertük.



15. ábra. A CH_3OH^* komplexen keresztül végbemenő reakciók energiadiagramja



16. ábra. A $[\text{CH}_2\text{O}]$ felépülési és a $[\text{CH}_3\text{O}]$ lecsengési profilja a $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ reakció sorban

A 9. táblázatban mutatom be a $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ reakció termékcsatornáit, feltüntetve az egyes reakciókhoz rendelhető reakcióentalpiákat és az elágazási arányokat. A javasolt mechanizmus szerint két meghatározó folyamat megy végbe: a reaktánsok közvetlen diszproporcionálódása, amely CH_2O és H_2 termékekhez vezet, valamint a reaktánsok kombinálódása egy rezgésileg erősen gerjesztett metanol-molekulát képezve. Az utóbbi ütközéses energiavesztés révén stabilizálódik vagy elbomlik.

A reakció főterméke formaldehid és molekuláris hidrogén, amelyek elvben közvetlen úton és az egyik addíciós-eliminációs csatorna útján is képződhetnek. Mind elméleti megfontolások, mind kísérleti észlelések arra mutatnak, hogy a formaldehid-képződés a diszproporcionálódási csatornában történik [11]. A rezgésileg gerjesztett metanol képződésén keresztül végbemenő reakciók közül kis nyomásoknál a C–O kötéshasadás és ennek során a $\text{CH}_3 + \text{OH}$ -képződés a legjelentősebb. A stabilizációs termék képződése nyomásfüggő reakció, amely nagyobb nyomásoknál jelentős lehet.

$A\dot{C}H_3\dot{O} + H$ reakció termékcsatornái a reakcióentalpiákkal és elágazási arányokkal

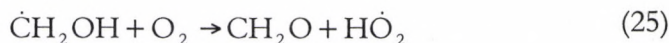
Reakció	$\Delta H_{298}^\circ / \text{kcal mol}^{-1}$	ρ
$CH_3\dot{O} + H \rightarrow CH_2O + H_2$	- 82,2	$0,81 \pm 0,12$
$\rightarrow CH_3OH^* \xrightarrow{+M} CH_3OH$	- 105,2	$0,04 \pm 0,03$
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H$	- 12,2	$0,07 \pm 0,03$
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow \dot{C}H_2OH + H$	- 9,0	ca. 0,02
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_3\dot{O} + H$	0,0	ca. 0,01
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow ^1:CH_2 + H_2O$	- 11,2	$\leq 0,05$
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_2O + H_2$	- 82,2	$< 0,01$

4.4.2. A hidrogénatom reakciója hidroximetilgyökkel

A hidrogénatom és hidroximetilgyök reakcióját (ugyanúgy, mint a metoxilgyök-reakciót) gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk [12]. A hidrogénatomokat mikrohullámú kisüléssel, a $\dot{C}H_2OH$ gyököket pedig a konszekutív



reakcióssal állítottuk elő. A reakciókövetés, pszeudo-elsőrendű kísérleti körülmények mellett, a $\dot{C}H_2OH$ mérésével történt. Ez utóbbit H_2 -alakban mértük, felhasználva a gyors és kvantitatív



konverziós reakciót. Analitikai módszerként lézer-mágneses-rezonancia módszert alkalmaztunk. A gyökök abszolút koncentrációjának megállapítását itt is gáztitrálásos módszerekkel végeztük.

A termék-elágazási aránymeghatározások szemléltetéseként a 17. ábrán bemutatok egy hidroxilgyök-felépülési és hidroximetilgyök-lecsengési görbét. Az OH-képződés elágazási arányát ez esetben a koncentrációprofilok számítógépes modellezésével határoztuk meg. A számított koncentrációprofilokat folytonos vonallal tüntettem fel az ábrán.

A $H + \dot{C}H_2OH$ reakció mechanizmusát és a termékcsatornákat a 10. táblázatban mutatom be. A $H + \dot{C}H_2OH$ reakció esetében is két meghatározó folyamatot kell megkülönböztetni, mégpedig a közvetlen diszproporcionálódást, amely $CH_2O + H_2$ termékekhez vezet, és a kombinálódást, amely energiadús CH_3OH^* komplex képződését eredményezi. A diszproporcionál-

lódás elágazási arányát a $H + \dot{C}H_2OH$ reakcióban kísérletileg nem határoztuk meg, de irodalmi adatok alapján egy 0,7-es érték becsülhető. Az addíciós-eliminációs csatornák ρ' -vel jelölt relatív elágazási arányai (1-nek véve az addíciós csatorna határfokát) a 10. táblázat utolsó oszlopában található.

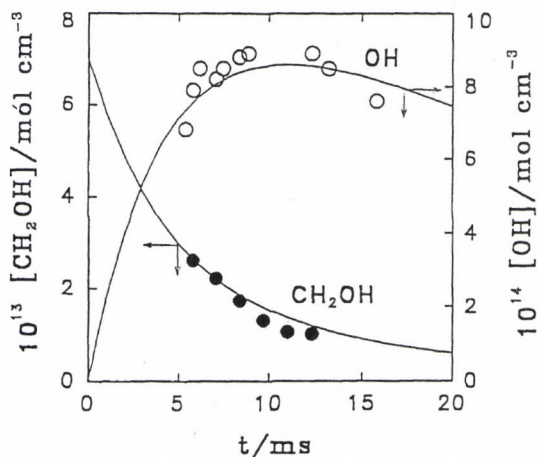
10. táblázat

$AH + \dot{C}H_2OH$ reakció termékcsatornái

Reakció	ρ'
$H + \dot{C}H_2OH \rightarrow CH_2O + H_2$	
$\rightarrow CH_3OH^* \xrightarrow{+M} CH_3OH$	0,01
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow H + \dot{C}H_2OH$	0,01
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow \dot{C}H_3\dot{O}H$	0,94
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow H + CH_3\dot{O}$	< 0,0001
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow CH_2O + H_2$	0,0002
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow \cdot CHOH + H_2$	0,02
$\rightarrow CH_3OH^* \rightarrow^1 :CH_2 + H_2O$	0,001–0,002

A kutatásaink eredményei lehetővé teszik, hogy a $CH_3\dot{O} + H$ és $H + \dot{C}H_2OH$ rendszerek főbb kinetikai sajátosságait összehasonlítsuk:

1. mindkét rendszer esetében két meghatározó folyamat megy végbe, a



17. ábra. A $[OH]$ felépülési és a $[CH_2OH]$ lecsengési profilja a $H + \dot{C}H_2OH$ reakcióban

reaktánsok diszproporcionálódása, amely stabil végtermékekhez vezet, és a kombinálódás, amely rezgésileg gerjesztett metanolmolekulát eredményez;

2. a diszproporcionálódás/kombinálódás arány nagyobb 1-nél (5, illetve 3 a $H + CH_3\dot{O}$, illetve a $H + \dot{C}H_2OH$ reakciónál), teljes összhangban azzal a tapasztalattal, amely szerint ez az arány oxigéntartalmú gyökök reakciójánál lényegesen nagyobb, mint alkilgyökök

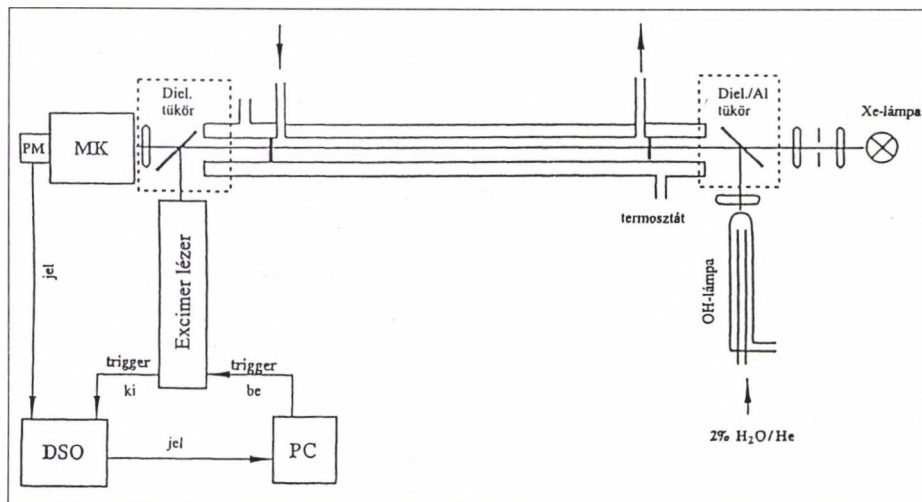
reakcióinál. Ez a különbség értelmezhető az oxigéntartalmú gyökök poláros jellegével, ami kedvez a diszproporcionálódásnak;

3. az addíciós-eliminációs reakciók közül mindkét rendszernél a $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ termékekhez vezető C–O kötéshasadás dominál.

4.4.3. A metilgyök reakciója hidroxilgyökkel

A metilgyök reakciója hidroxilgyökkel igen fontos szerepet játszik szénhidrogének égésében, mivel e reakció meghatározza a képződött metilgyök további oxidációjának útját és ezáltal az égés során bekövetkező hőfelszabadulás sebességét. A reakció nagy gyakorlati jelentősége ellenére csak újabban sikerült Pilling és munkatársainak [36] a reakció kinetikáját zavaró mellékreakcióktól mentes körülmények között vizsgálni. Ezek a vizsgálatok a sebességi együttható nyomásfüggetlen tartománya közelében (tehát viszonylag nagy nyomáson) történtek, ahol elsősorban a stabilizációs termék, a metanol képződött. Így a kinetika és a termékeloszlás kis nyomásoknál továbbra is felderítetlen maradt.

Munkánkban a reakciót széles nyomástartományban (0,7–1500 mbar tartományban) vizsgáltuk, héliumot alkalmazva inert adalékgázként [10]. Nagy nyomásoknál (45–1500 mbar) a kísérletekben lézervillanófény-fotolízist

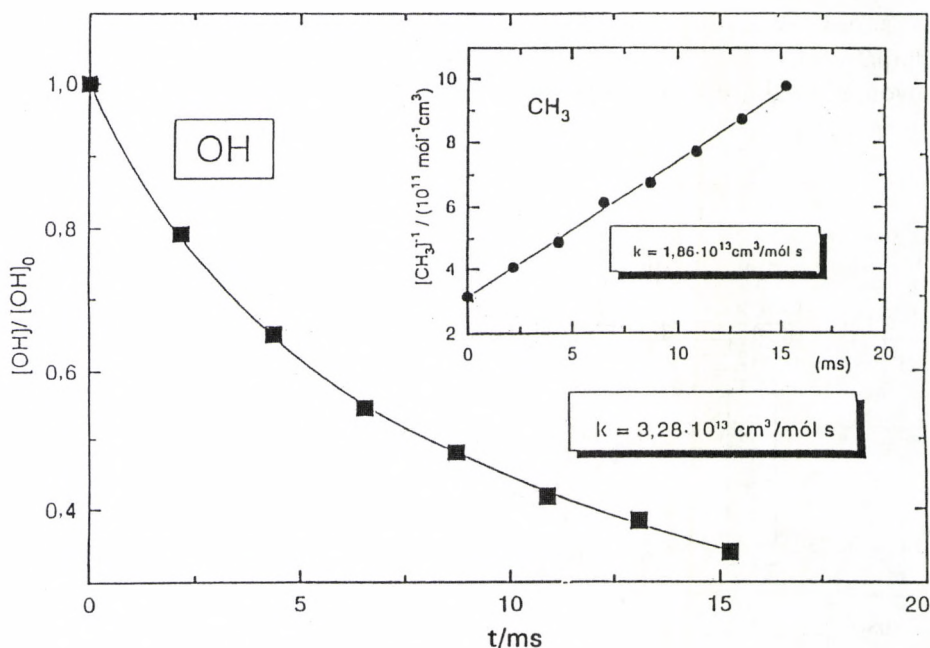


18. ábra. A $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ reakció vizsgálatára nagy nyomásoknál használt lézervillanófény-fotolízis/transziens-abszorpciós berendezés vázlatja

használtunk a gyökök előállítására. A reakcióelegy aceton, dinitrogén-oxid és vízgőz elegyéből állt. A metilgyök az aceton elbomlásával keletkezett, míg a hidroxilgyök-forrás a N_2O fotolízisével képződött szingulett oxigénatom és a víz reakciója volt.

A reaktánsok koncentrációjának lecsengését tranziens abszorpciós módszerrel követtük. A kialakított kísérleti technika lehetővé tette két rövid élet-tartamú szabad gyök koncentrációjának egyidejű időfelbontott mérését (18. ábra). Kis nyomásoknál (0,7–4,0 mbar), a bruttó reakció kinetikáját és az elágazási arányokat gyorsáramlásos módszerrel tanulmányoztuk; a $\dot{C}H_3$ és $\dot{O}H$ reaktánsok lecsengését és a CH_2 biradikális termék felhalmozódását lézer-mágneses-rezonancia módszerrel vizsgáltuk.

A bruttó reakció sebességi együtthatójának a meghatározását kis $\dot{O}H$ -koncentrációknál és jelentős $\dot{C}H_3$ -felesleg jelenlétében végeztük. Ilyen körülményeknél a metilgyök-koncentráció lecsengése másodrendű kinetika szerint történik, a hidroxilgyök lecsengési kinetikája pedig egy egyszerű analitikai



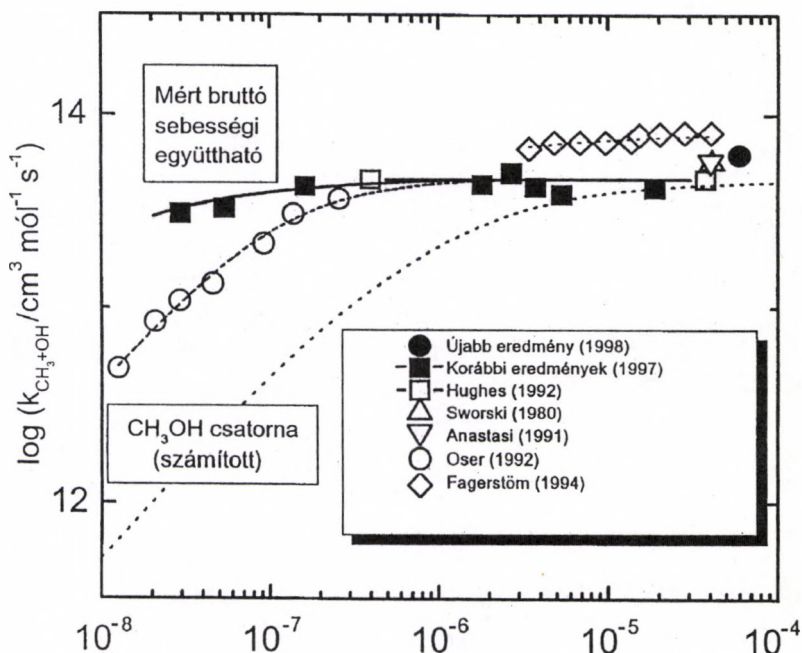
19. ábra. Jellemző $\dot{O}H$ koncentrációprofil és $\dot{C}H_3 + \dot{O}H \rightarrow CH_3OH$ keresztkombinálódási sebességi együttható. (A kis ábrán a másodrendű $\dot{C}H_3$ - lecsengés és a $\dot{C}H_3$ -önkombinálódás sebességi együtthatója látható)

kifejezéssel adható meg, amely az alábbi háromlépéses reakciószémából származtatható [10]:



Jellemző $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ és $\dot{\text{O}}\text{H}$ koncentrációprofilokat mutatok be a 19. ábrán, ahol a metil-önkombinálódás sebességi együtthatóját és az analitikai egyenlet szerinti illesztésből nyert $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ keresztkombinálódási reakció sebességi együtthatóját is feltüntettem.

A 20. ábrán bemutatom a $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ reakció bruttó sebességi együtthatója logaritmusának ábrázolását a nagy feleslegben alkalmazott He adalékgáz nyomásának (koncentrációjának) függvényében. Az ábrán feltüntettem saját újabb és korábbi mérési eredményeinket, valamint az irodalomban hozzáférhető adatokat is. Az eredmények alapján a (26) keresztkombináló-



20. ábra. A $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ reakció bruttó sebességi együtthatójának nyomásfüggése

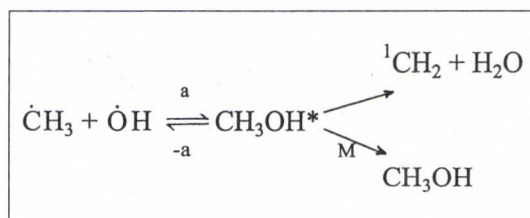
dási reakció sebességi együtthatójának nagynyomású határértéke 298 K-nél [10], [36]:

$$k_{26} = (6,2 \pm 1,4) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (29)$$

A $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ reakció kinetikájának kutatásában a legizgalmasabb és egyben legnehezebb feladatot a termékkepződés vizsgálata és az elágazási arányok meghatározása jelentette. Különbféle megfontolások arra vezettek, hogy a $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ reakcióban a közvetlen diszproporcionálódás számottevő szerepet nem játszhat, és minden termékkepződési folyamat a CH_3OH^* gerjesztett metanolmolekula részvételével megy végbe. Ez utóbbi ütközések révén stabilizálódik, vagy termékekre bomlik. Az addíciós-eliminációs termékek azonosítása és elágazási arányaik megállapítása a legújabb időkig váratott magára. Különösen nagy gondot jelentett a szingulett metilén ($^1\text{CH}_2$) + víz termékcsatorna vizsgálata, mivel az elágazási arány meghatározása egy igen reaktív gyök, a szingulett metilénygök képződésének mérését igényelte. Valószínűleg az említett technikai problémának tulajdonítható, hogy a szingulett metilén elágazási arányára vonatkozó irodalmi adatok ellentmondásosak.

A $^1\text{CH}_2$ -képződés elágazási arányának felderítése céljából közvetlen méréseket végeztünk a $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ és $\dot{\text{O}}\text{H}$ reaktánsok lecsengési és a $^1\text{CH}_2$ felépülési profiljainak meghatározására. (Megjegyzem, hogy az $^1\text{CH}_2$ -mérés tulajdonképpen $^3\text{CH}_2$ alakjában történt, mivel a képződött $^1\text{CH}_2$ -t a gyors $^1\text{CH}_2 + \text{He} \rightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{He}$ reakció alapállapotú $^3\text{CH}_2$ -vé alakította.) Jellemző koncentrációprofilokat mutatok be a 21. ábrán. A kísérleti eredmények értékelése számítógépes modellezéssel történt. Három kinetikai paramétert illesztettünk, ezek a metil-önkombinálódás, a $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ keresztreakció és a $^1\text{CH}_2$ -képződés elágazási aránya voltak. Az értékelés eredményeként kapott két sebességi együttható igen jól egyezett a közvetlen mérésekben meghatározott értékekkel. A szingulett metilén-képződés elágazási arányára pedig 1,33 mbar nyomásnál és 298 K hőmérsékleten

$$\rho(\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H} \rightarrow ^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 0,89 \pm 0,09 \quad (30)$$



5. szkéma

értéket határoztunk meg [10], [36]. Az elágazási arányra kapott igen magas érték tulajdonképpen azt jelenti, hogy a $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ reakció kinetikája szobahőmérsékleten igen egyszerű mechanizmussal írható le (5. szkéma).

Magasabb hőmérsékleten várhatóan a CH_3OH^* komplex egyéb elbomlási csatornáit is megnyílnak. Az egyszerű szobahőmérsékletű szkémából kiindulva és alkalmazva a CH_3OH^* komplexre a kvázistacionaritási feltevést, a bruttó sebességi együttható alábbi kifejezését kapjuk:

$$k_{\text{kísér.}} = \frac{k_a(k_b + k_c[M])}{(k_{-a} + k_b + k_c[M])} \quad (31)$$

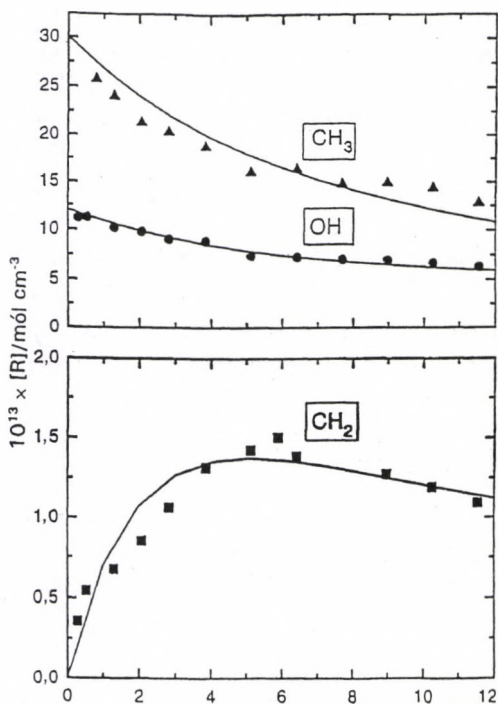
A képletből közvetlenül látható, hogy a bruttó sebességi együttható nyomásfüggő, amelyeknek kis- és nagynyomású határértékei

$$k^0 = \frac{k_a k_b}{k_{-a} + k_b} \quad \text{és} \quad k^\infty = k_a \quad (32)$$

Ez összhangban van azzal, amit kísérletileg tapasztaltunk, és amit a bruttó sebességi együttható nyomásfüggését szemléltető ábrán (20. ábra) az előbbieken bemutattam.

Utószó

Előadásomat egy Fred Kaufmantól, az általam és munkatársaim által művelt szakterület egyik kiemelkedő képviselőjétől származó idézettel, tudományos hitvallásával szeretném befejezni, amelyet az átmenetiállapot-elmélet születésének ötvenedik évfordulóját ünneplő konferencián megtartott előadásából [37] vettem: „Nem ismerek semmit, ami érdekesebb lenne és nagyobb kihívást jelentene, mint elméleti és kísérleti módszerekkel felfedni azokat a tényezőket, amelyek meghatározzák az atomok, szabad gyökök és molekulák elemi reakcióinak sebességét.”



21. ábra. A $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ és $\dot{\text{O}}\text{H}$ reaktánsok lecsengése és a $^1\text{C}\text{H}_2$ termék felépülése a $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ reakcióban; $p = 1,33 \text{ mb}$ nyomáson és $T = 298 \text{ K}$ hőmérsékleten. $[\dot{\text{C}}\text{H}_3]_0 > [\dot{\text{O}}\text{H}]_0$

Köszönetnyilvánítás

Tudományos pályámat meghatározó jelentőségű volt számomra az az idő, amit a Szegedi Tudományegyetemen a Szabó Zoltán akadémikus által vezetett Reakciókinetikai Kutatócsoportban töltöttem. Köszönöm Márta Ferenc akadémikus támogatását, amely sok éven át igazgatóként részéről irántam és munkatársaim iránt megnyilvánult, valamint köszönöm tanácsait és közvetlen részvételét kutatásainkban.

Köszönetet mondok munkatársaimnak, akik az előadásomban áttekintett kutatásokból és a jelenleg folyó gázkinetikai vizsgálatokból rész vállaltak. Mindenekelőtt Dóbé Sándor meghatározó szerepét, továbbá Bencsura Ákos, Imrik Krisztina, László Barna, Lendvay György, Szilágyi István, Turányi Tamás és Viskolcz Béla munkáját köszönöm meg.

Köszönet illeti még azokat a munkatársaimat, akikkel más területen működtem együtt, így Biczók László, Demeter Attila, Förgeteg Sándor, Nemes Péter és Zalotai Lajos kollégákat és Imrik Zsuzsanna titkárnőmet.

Köszönettel tartozom számos külföldi együttműködő partnernek, mindegyiknek a H. Gg. Wagner és F. Temps professzorok által vezetett göttingeni csoportnak.

Az anyagi és erkölcsi támogatásért köszönet illeti a Magyar Tudományos Akadémiát, az Európa-közösség 4. Keretprogram „Környezet és Éghajlat” programját, az OMFB és OTKA pályázati programokat.

Végezetül, de nem utolsósorban őszinte köszönetemet fejezem ki az MTA Kémiai Tudományok Osztálya tagjainak megtisztelő bizalmukért, valamint feleségemnek megértéséért és támogatásáért.

Irodalom

1. Farman, J. C., Gardiner, B. L., Shanklin, J. D.: *Nature*, 1985, 315, 207–210.
2. Eyring, H., Polanyi, M.: *Z. Phys. Chem.*, 1931, B12, 279–311.
3. Dóbé, S., Bérces, T., Márta, F.: *Int. J. Chem. Kinet.*, 1986, 18, 329–344.
4. Dóbé, S., Turányi, T., Iogansen, A. A., Bérces, T.: *Int. J. Chem. Kinet.*, 1992, 24, 191–198.
5. Dóbé, S., Khachatryan, L. A., Bérces, T.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1989, 93, 847–852.
6. Rayez, M.-T., Rayez, J.-C., Bérces, T., Lendvay, G.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 5570–5576.
7. Szilágyi, I., Imrik, K., Dóbé S., Bérces, T.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, 102, 79–84.
8. Dóbé, S., Bérces, T., Turányi, T., Márta, F., Grussdorf, J., Temps, F., Wagner, H. Gg.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19864–19873.
9. Dóbé, S., Bérces, T., Márta, F.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1982, 111, 43–58.
10. Deters, R., Otting, M., Wagner, H. Gg., Temps, F., László, B., Dóbé S., Bérces, T.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, 102, 58–72.

11. Dóbbé, S., Bérces, T., Szilágyi, I.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 2331–2336.
12. Dóbbé, S., Bérces, T., Temps, F., Wagner, H. Gg., Ziemer, H.: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 9792–9800.
13. Tedder, J. M.: *Tetrahedron*, 1982, 38, 313–329.
14. Evans, M. G., Polanyi, M.: *Trans. Faraday Soc.*, 1938, 34, 11–29.
15. Atkinson, R., Bauch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Jr., Kerr, J. A. Troe, J.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992, 21, 1125–1568.
16. Amphlett, J. C., Whittle, E.: *Trans. Faraday Soc.*, 1970, 66, 2016–2021.
17. Viskolcz, B., Bérces, T.: „Ab initio Study of the Heat of Formation of Selected Carbonyl Free Radicals”. *Poster presented at the 15th International Symposium on Gas Kinetics*, September 6–10, 1998, Bilbao, Spain.
18. Huheey, J. E.: *Inorganic Chemistry*. Harper and Row, New York, 1972, 4, 60.
19. Pauling, L.: *The Nature of the Chemical Bond.*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
20. Timonen, R. S., Seetula, J. A., Niiranen, J., Gutman, D.: *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 4009–4014.
21. Rayez, M.-T., Rayez, J.-C., Bérces, T., Lendvay, G.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 5570–5576.
22. Paltenghi, R., Ogryzlo, E. A., Bayes, K. D.: *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 2595–2599.
23. Bierbach, A., Barnes, I., Becker, K. H.: *Int. J. Chem. Kinet.*, 1996, 28, 565–577.
24. Seetula, J. A., Gutman, D.: *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5401–5405.
- 25a. Ruscic, B., Berkowitz, J.: *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, 4033–4039.; b) Ruscic, B., Berkowitz, J.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 11451–11455.
26. Espinosa-Garcia, J., Olivares del Valle, F. J.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 3377–3378.
27. Johnson III., R. D., Hudgens, J. W.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19874–19890.
28. Osborn, D. L., Leahy, D. J., Ross, E. M., Neumark, D. M.: *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 235, 484–489.
29. Arrhenius, S.: *Z. Physik. Chem.*, 1989, 4, 226–242.
30. Zellner, R.: *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 18–23.
31. Furue, H., Pacey, P. D.: *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 397–400.
32. Berkovitz, J., Ellison, G. B., Gutman, D.: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 2744–2765.
33. Golden, D. M.: *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 108–113.; McEwen, A. B., Golden, D. M.: *J. Mol. Structure*, 1990, 224, 357–362.
34. Mozurkewich, M., Benson, S. W.: *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 6429–6435.
35. Chen, Y., Rauk, A., Tschuikow-Roux, E.: *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9900–9908.; Chen, Y., Tschuikow-Roux, E., Rauk, A.: *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9832–9836.; Chen, Y., Tschuikow-Roux, E.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 3742–3749.
36. Bencsura, Á., Bérces, T., Deters, R., Dóbbé, S., Temps, F., Wagner, H. Gg.: Overall Rate and Product Formation Studies of the Reaction $\text{CH}_3 + \text{OH}$ at 298, 377 and 473 K. *Poster presented at the Twenty-Seventh International Symposium on Combustion*, Boulder, U. S. A., August 2–7, 1998.
37. Kaufman, F.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1982, 86, 362–367.