

ZÁRÓJELENTÉS

Az OTKA téma címe: *Szabadgyök–molekula és molekula–molekula komplexek keletkezése és szerepük gázfázisú elemi reakciók kinetikájában és dinamikájában*

OTKA nyilvántartási szám: **T037690**

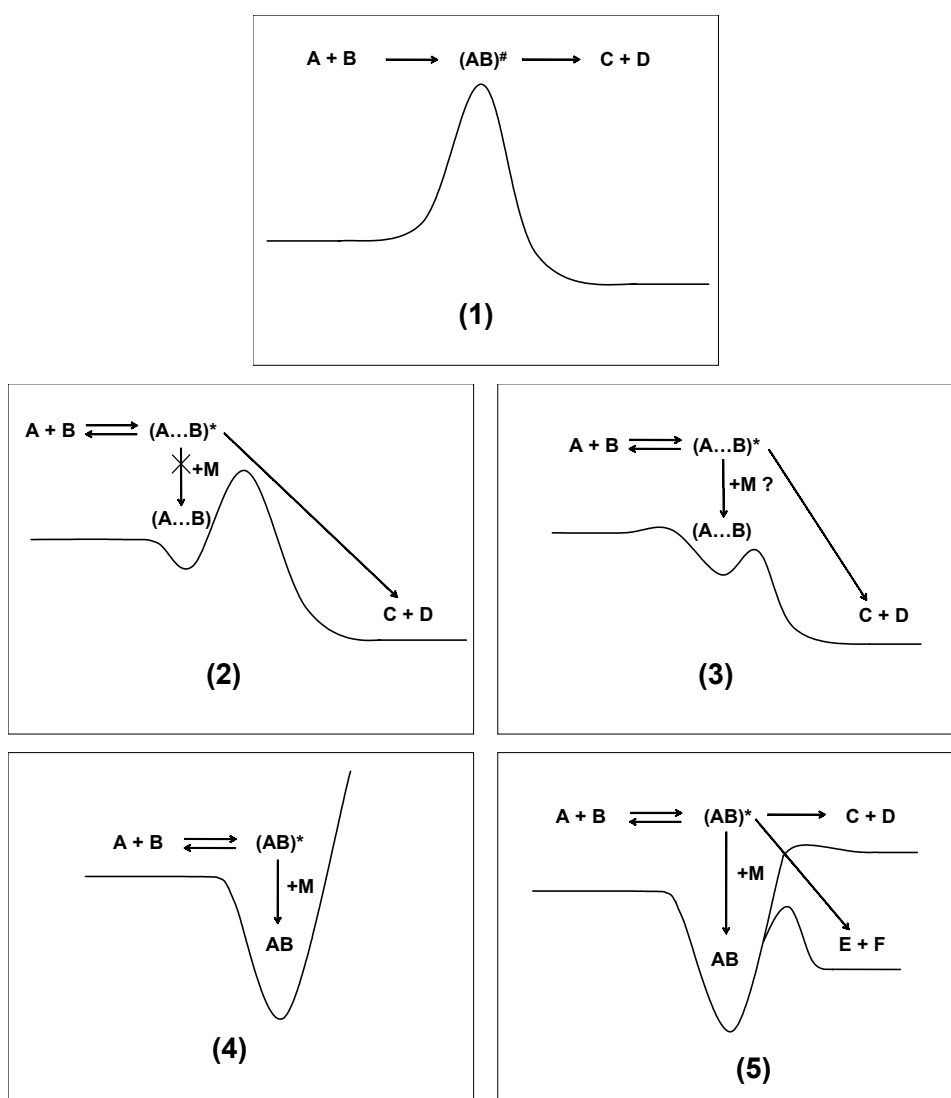
1. Bevezetés: „komplex-elemi reakciók”

A szokásos tankönyvi példa szerint az elemi reakció a molekuláris szinten egy lépésben lezajló kémiai változás, amely egyetlen átmeneti állapoton keresztül valósul meg (1. ábra, **(1)**). Ezen szűkebb értelemben vett *direkt elemi reakció*kon kívül léteznek az ún. indirekt, komplex mechanizmus szerint lezajló, vagy röviden, *komplex-elemi reakciók*, amelyek közös vonása, hogy a molekuláris szinten reakció köztiterméken keresztül valósulnak meg. Ezek a reakció-köztitermékek, komplexek, adduktumok, minimumként jelentkeznek a reagáló rendszerek potenciális energia felületén (PES). Képződésük pillanatában, tartalmazzák a kötések létrejöttkor felszabaduló energiát és attól függően, hogy mekkora ez a gerjesztettség és milyenek a PES egyéb jellemzői, különböző reakciótípusok alakulnak ki (1. ábra, **(2)–(5)**).

A kémiai kinetikában az utóbbi néhány évben született egyik fontos felismerés, hogy számos, korábban direkt elemi reakciónak tartott hidrogénlehasítási reakció valójában laza hidrogénhíd-kötéssel létrejövő "reakció-előtti" komplexen keresztül megy végbe [1], [2], **[3]*** (1. ábra, **(2)–(3)**). Ezen komplexek stabilizációs energiája (képződésük reakcióhője) mindössze $\Delta \approx 20 - 30 \text{ kJ mol}^{-1}$, azonban így is jelentős hatást fejtenek ki, szerepük gyakran szokatlan kinetikai és dinamikai sajátosságokat eredményez. Kutatásainkban elsősorban az ilyen, H-hidas komplex mechanizmusú elemi reakciókkal foglalkoztunk. Tanulmányoztunk továbbá kovalens kötéssel létrejövő, rezgésileg erősen gerjesztett komplexeken keresztül végbemenő asszociációs (1. ábra, **(4)**) és sokcsatornás gyök-gyök reakciókat is (1. ábra, **(5)**).

Eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze, közülük néhány fontosabb megállapítást az alábbiakban részletesebben is bemutatunk.

* A jelen OTKA kutatási témához közvetlenül kapcsolódó közleményeket félkövér számozással jelöltük.



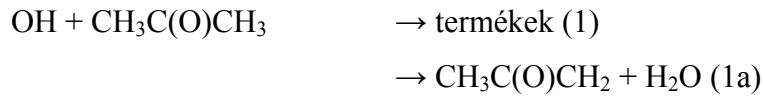
1. ábra. Az elemi reakciók vizsgált típusai.

2. A kutatások metodikája

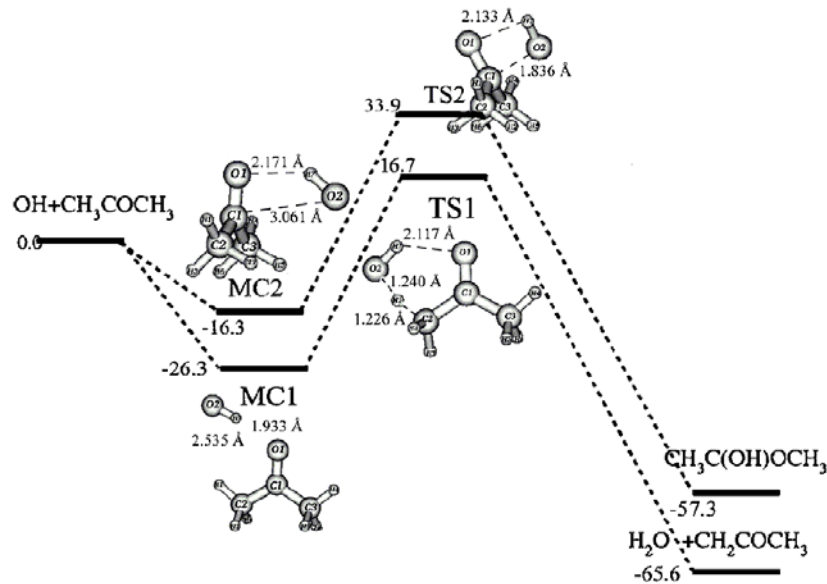
Vizsgálataink döntő többségében a gyorsáramlásos (DF) és impulzus-lézer fotolízis (LF) direkt reakciókinetikai módszereket alkalmaztuk, amelyek hatékonyan kiegészítik egymást. A reagáló atomokat és szabadgyököket nagy érzékenységű és szelektivitású optikai módszerekkel detektáltuk (LIF, LMR, RF és TA). Sokéves fejlesztési munka eredményeként az egyik DF berendezésünket alkalmassá tettük két szabadgyök egyidejű megfigyelésére, ami egyedülálló a világon. Sebességi együtthatókat, $k(p, T)$, és termékképződési arányokat, $\Gamma(p, T)$, határoztunk meg, új abszorpciós és lézergyjlesztési spektrumokat adtunk meg. Néhány reakció esetében kvantumkémiai és elméleti reakciókinetikai számításokat is végeztünk.

3. Hidrogén-hidas komplexen keresztül végbemenő elemi reakciók

3.1. Az OH-gyök reakciója acetonnal



Az aceton reakciója hidroxilgyökkel erős nem-Arrhenius típusú hőmérsékletfüggést mutat: a bruttó reakció sebességi együtthatója magasabb hőmérsékleteken nő a hőmérséklet növelésével, szobahőmérséklet alatt azonban közel állandó, $k_1 \approx 9 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ezt a szokatlan kinetikai viselkedést egy német [4] és egy amerikai [5] kutatócsoporttal gyakorlatilag egyidőben állapítottuk meg [6], [7], a reakció molekuláris mechanizmusára vonatkozóan pedig elsőként tettünk javaslatot a szakirodalomban [6], [3] (2. ábra).



2.ábra. Az OH + aceton (1) reakció molekuláris mechanizmusa [7], [3].

A reakció egy hattagú-gyűrűs hidrogénhíd-kötéssel létrejövő komplexen keresztül valósul meg (2. ábra, MC1). A H-lehasítás gátmagassága lényegesen kisebb, mint a CO-csoportra történő addícióé, így gyakorlatilag csak a hidrogénlehasítási reakció megy végbe. Újabb keletű kísérleti eredményeink alátámasztják ezt a megállapítást: az acetonylgyök-képződés elágazási arányára $\Gamma_{1a} = k_{1a}/k_1 = 0.91 \pm 0.06$ értéket határoztunk meg a $T = 253 - 343 \text{ K}$ hőmérséklettartományban [8] (korábban az elágazási arány vitatott volt [7], [3], [9]).

Az aceton OH-gyökkel végbemenő reakciójának, elméleti érdekességén kívül, nagy a légkörkémi jelentősége is. Az aceton az egyik legnagyobb koncentrációban jelenlévő

oxigéntartalmú szerves anyag a légkörben, amelynek lebomlása alapvetően meghatározza a légkör oxidációs kapacitását [10]. A kapott kinetikai eredmény, az alacsony hőmérsékleteken is nagy reakciósebesség, azt jelenti, hogy az OH + aceton reakció szerepe a felső troposzférában lényegesen nagyobb a korábban feltételezetténél [11].

2.2. Brómozási egyensúlyi reakciók

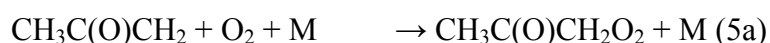


Az egyik leggyakrabban alkalmazott eljárás a poliatomos szabadgyökök képződési entalpiájának, $\Delta_f H^\circ_{298}$, meghatározására az ún. "brómozási egyensúlyi reakciók" vizsgálatával, az oda- és visszairányú reakciók kinetikai paramétereinek meghatározásával történik [12]. A hidroximetilgyök és acetylgyök (és számos más szabadgyök) ilyen módszerrel meghatározott $\Delta_f H^\circ_{298}$ értékének megbízhatósága visszavezethető annak a kérdésnek a megválaszolására, hogy a HBr-al végbemenő reakciójuk sebességi együtthatója valóban csökken-e a hőmérséklet növelésekor [12].

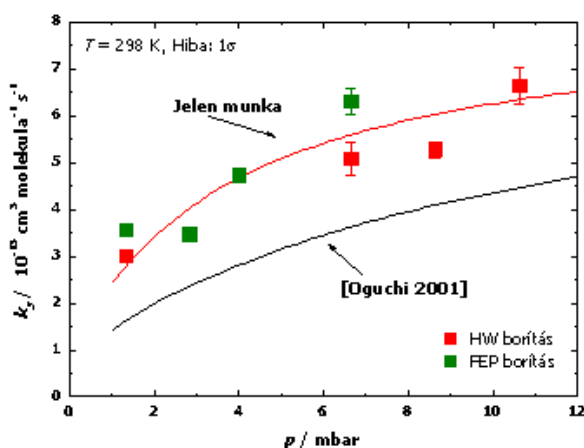
Kísérleti és elméleti vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a (-2) reakció hőmérsékletfüggése negatív [13], [14], [15]. A negatív hőmérsékletfüggést a $\text{CH}_2\text{OH}\dots\text{HBr}$ komplex okozza, ami az 1. ábra (3) PES vázolata szerint alakul át a termékekké [14], [15]. A (2) és (-2) reakciók kinetikai vizsgálata alapján megadtuk a CH_2OH -gyök képződési entalpiáját [13], [15], amit a IUPAC kritikai termokémiai gyűjteménye a legjobb érték megadásához átvett, $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_2\text{OH}) = -17.0 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ [16]. (A (4, -4) reakcióval kapcsolatos eredményeinket ld. [15]-, [17]- és [18]-ban.)

3. Kovalens kötésű komplexen keresztül végbemenő elemi reakciók

Amint azt az előzőekben megállapítottuk, az aceton OH-gyökkel végbemenő reakciójában gyakorlatilag csak acetonylgyök keletkezik, ami a légkörben kizárólag az O_2 molekulával reagál tovább.

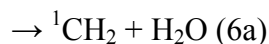


A $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{O}_2$ reakció az asszociációs gyök-gyök reakciók sajátosságait mutatja (1. ábra, (4)), az (5b) reakció gyakorlatilag nem megy végbe [19], [8]. A reakció a DF nyomástartományban nyomásfüggő, a meghatározott "fall-off" görbét a 3. ábrán mutatjuk be [8]. A nyomásfüggés leírására megadtuk k_{5a} kisnyomású határértékét és az egy ütközésben átlagosan leadott energia nagyságát, ami $|\langle \Delta E \rangle| = 70 \text{ cm}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$, He puffer gáz) [8].



3. ábra. A $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{O}_2$ reakció nyomásfüggése [8].

A hidroxilgyök metilgyökkel végbemenő reakciója az egyik legfontosabb elemi reakció az összes szerves anyag égésében. A reakció első pillanatában rezgésileg erősen gerjesztett $(\text{CH}_3\text{OH})^*$ komplex keletkezik, ami nem egyszerűen csak stabilizálódik, hanem kis nyomásokon elsősorban szingulett metilénygyökké alakul tovább, $\Gamma_{6a} = k_{6a}/k_6 = 0.7$ ($T = 473$ K, $P = 1.16$ mbar) [20] (ld. az 1. ábra (5) PES vázlatát is).



Kinetikai eredményünk azt jelenti, hogy a $\text{CH}_3 + \text{OH}$ reakció az égésekben, szemben a korábbi vélekedéssel, nem lánc-letörési, hanem lánc-folytatási lépés [21], [20].

4. A komplex-elemi reakciók molekuláris mechanizmusa

Kutatásaink alapján leszűrhető néhány általános megállapítás, amit az alábbiakban foglalunk össze:

1. A hidrogénhidás "reakció-előtti" komplexek szerkezete a vizsgált esetekben nagyon hasonló a reakciók átmeneti állapotának szerkezetéhez, ami elősegíti a reakciók végbemenetelét.

2. A komplexek keletkezése csökkenti a reakciók energiagátját és jelentős mértékben megnöveli a kvantumkémiai alagúthatást, ami főleg alacsony hőmérsékleteken jelentkezik és nem-Arrhenius típusú hőmérsékletfüggést eredményez.

3. Az OH-gyök poláros molekulákról történő H-lehasítási reakcióiban valószínűleg általános érvényű és nem kivétel, hogy ezek a reakciók hidrogénhidás komplexen keresztül

valósulnak meg. Ez azzal a gyakorlati következménnyel jár, hogy sok légkörkémiailag fontos elemi reakció kinetikáját újra kell vizsgálni, különösen alacsony hőmérsékleteken.

4. Ezideig nem állnak rendelkezésre kielégítő elméleti reakciókinetikai módszerek a H-hidas komplexek szerepének figyelembevételére az elemi reakciók kinetikájában.

5. A rezonancia-stabilizált szabadgyökök (R = allil, acetonil) O₂-vel végbemenő asszociációs reakciója széles nyomástartományban nyomásfüggő, ami az (RO₂)* komplex viszonylag kis stabilizációs energiájával magyarázható.

1.táblázat. Az eredmények összefoglalása.

Reakció	PES típus	Δ kJ mol^{-1}	Legfontosabb megállapítások
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (1)	(2)	26.3 [3]	(i) Nem Arrhenius-típusú hőmérsékletfüggés [6Imrik00], [8]. (ii) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ (+ H_2O) a fő reakciótermék [8]. (iii) Az (1) reakció fontos a felső troposzférában [7], [3], [8].
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1v)	(2)	57.9 [26]	Szemben az elméleti következtetéssel [26], nincs mérhető vízhatás [8].
$\text{OH} + \text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ (2)	(2)	>26.3 [8]	Nagy kinetikai izotópeffektus, összhangban a komplex mechanizmussal [23], [8].
$\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ (3)	(2)	28.5 [14]	(i) A (-3) reakció hőmérsékletfüggése negatív [13], [14], [15].
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$ (-3)	(3)	20.9 [14]	(ii) A meghatározott CH_2OH képződési entalpiát [13], [15] a IUPAC legjobb értéként javasolja [16].
$\text{Br} + \text{CH}_3\text{CHO}$ (4)	(2)	~17 [14]	A (4, -4) reakció termokémiája alátámasztja (-4) negatív hőmérsékletfüggését [17], [16].
$\text{CH}_3\text{CO} + \text{HBr}$ (-4)	(3)	~17 [32]	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{O}_2$ (5)	(4)	129 [19]	k_5 nyomásfüggésének leírása „fall-off” paraméterekkel [19], [8].
$\text{CH}_3 + \text{OH}$ (6)	(5)	385.3	(i) $^1\text{CH}_2$ (+ H_2O) a fő termék. (ii) A $\text{CH}_3 + \text{OH}$ reakció láncvívó az égésekben [20], [24].
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (7)	(2)?	?	Az első k_7 érték DF technikával meghatározva [18].
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (8)	(2)	~30 [33]	(i) OH-szubsztitúció növeli, F-szubsztitúció csökkenti a reaktivitást. (ii) k_9 és k_{11} az első direkt kinetikai adat a szakirodalomban [18], [31].
$\text{OH} + \text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (9)	(1)?	0?	
$\text{OH} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (10)	(1)	0 [33]	
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CFO}$ (11)	(1)?	0?	
$\text{Br} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (12)	?	?	Az irodalmi $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2)$ valószínűleg hibás [8], [28].
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{HBr}$ (-12)			
$\text{CH}_3\text{O} + \text{HBr}$ (13)	(2)	20.1 [14]	Nagy k_3 érték induktív hatás miatt [8], [25].
$\text{CH}_3\text{O} + \text{Br}$ (14)	(1)	0	Direkt reakció energiagát nélkül [22].
$\text{Br} + \text{CH}_2\text{ClBr}$ (15)	(1)	0	(i) Arrhenius viselkedés tág hőmérséklettartományban (ii) $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_2\text{ClBr})$ első kísérleti meghatározása [30].
$\text{CHClBr} + \text{HBr}$ (-15)	(1)	0	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{NO}$ (16)	(4)	151 [19]	A $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ -gyök reaktivitása hasonló a rezonancia stabilizált alliléhoz; k_{17} az első irodalmi adat [19], [8].
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{NO}_2$ (17)	(5)	238 [19]	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{H}$ (18)	(4)	402 [19]	
$(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}) + h\nu$ (19)		24.2 [26]	Vízhatás kísérletileg nem állapítható meg [18][34].

Irodalomjegyzék*

- [1] Smith, IWM; Ravishankara, AR; J Phys Chem A 106: 4798, 2002
- [2] Masgrau, L; Gonzáles-Lafont, Á; Lluch, JM; J Phys Chem A 106: 11760, 2002
- [3] Henon E; Canneaux S; Bohr F; Dóbé S., Phys Chem Chem Phys 5: 333-341, 2003
- [4] Wollenhaupt, M.; Carl, S.A.; Horowitz, A.; Crowley, J.N., J Phys Chem A 104: 2695 2000.
- [5] Gierczak, T; Gilles, MK; Bauerle, S; Ravishankara AR, J Phys Chem A, 107: 5014, 2003
- [6] Imrik K; Vasvári G; Farkas E; Szilágyi I; Sarzynski D; Dóbé S; Bérces T; Márta F., 17th International Symposium on Gas Kinetics, Essen, 2000, (poszter)
- [7] Vasvári G; Szilágyi I; Bencsura Á; Dóbé S; Bérces T; Henon E; Canneaux S; Bohr, F., Phys Chem Chem Phys 3: 551, 2001
- [8] Farkas E.: Az aceton- és az acetonylgyök néhány légkörkémiailag fontos elemi reakciójának kinetikai vizsgálata (PhD értekezés), BME/MTA KK, 2005
- [9] Talukdar RK; Gierczak T; McCabe DC; Ravishankara, AR., J Phys Chem A 107: 5021, 2003
- [10] Singh, HB; Kanakidou, M; Crutzen PJ; Jacob DJ., Nature 378: 50, 1995.
- [11] Blitz, MA; Heard DE; Pilling MJ., Geophys Res Lett 31: Art. No. L06111 2004
- [12] Berkowitz J; Ellison GB; Gutman D., J Phys Chem 98: 2744 1994
- [13] Dóbé, S; Bérces T; Turányi T; Márta, F; Grussdorf, J; Temps, F; Wagner, HGG., J Phys Chem 100: 19864, 1996
- [14] Jodkowski JT; Rayez MT; Rayez JC; Bérces T; Dóbé S., J Phys Chem A 102: 9230, 1998
- [15] Imrik K; Kovács Gg; Fejes I; Szilágyi I; Kovács G; Dóbé S; Bérces T; Márta F., Proceedings of the European Combustion Meeting ECM 2005, Paper 011, pp. 58-63, 2005
- [16] Ruscic B; Boggs JE; Burcat A; Császár AG; Demaison J; Janoschek R; Martin JML; Morton ML; Rossi MJ; Stanton JF; Szalay PG; Westmoreland PR; Zabel F; Bérces T., J Phys Chem Ref Data 34: 573-656, 2005.
- [17] Kovács Gg; Bencsura Á; Dóbé S.; Bérces T; Márta F., React Kinet Catal Letters 86: 355–361, 2005
- [18] Kovács GG.: Néhány fluor- és karbonilvegyület légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata, PhD értekezés, BME/MTA KK, 2006
- [19] Imrik K; Farkas E.; Vasvári G; Dóbé S; Szilágyi I; Sarzinsky D; Bérces T; Márta F., Phys Chem Chem Phys 6: 3958-3968, 2004
- [20] Deters R; Wagner HGG; Bencsura Á; Imrik K; Dóbé S; Bérces T; Márta F; Temps F; Turányi T; Zsély IGY., In: Proceedings of the European Combustion Meeting (ECM 2003) pp. 1-6, 2003
- [21] Deters R; Otting M; Wagner HGG; Temps F; László B; Dóbé S; Bérces T., Ber Bunsenges Phys Chem 102: 58-72, 1998
- [22] Szilágyi I; Imrik K; Sarzinsky D; Dóbé S; Bérces T., React Kinet Catal Lett 77: 341-345, 2002
- [23] Farkas E; Szilágyi I; Dóbé S; Bérces T; Márta F., React Kinet Catal Lett 80: 351-358, 2003
- [24] Imrik K; Sarzinsky D; Dóbé S; Bérces T; Márta F., React Kinet Catal Lett 78: 309-314, 2003
- [25] Farkas E; Imrik K; Szilágyi I; Kovács GG; Dóbé S; Márta F., React Kinet Catal Lett 83: 315-320, 2004
- [26] Canneaux S.; Sokolowski-Gomez N; Henon E; Bohr F; Dóbé S., Phys. Chem. Chem. Phys 6: 5172-5177, 2004

* A jelen OTKA kutatási témához közvetlenül kapcsolódó közleményeket félkövér számozással jelöltük.

- [27] Kovács Gg., *Periodica Polytechnica Ser Chem Eng* 49: 59, 2005
- [28] Farkas E; Kovács Gg; Szilágyi I; Dóbé S; Bérces T; Márta F., *Int J Chem Kinetics* 38: 32–37, 2006
- [29] Kovács Gg; Szász-Vadász T; Papadimitriou VC; Dóbé S; Bérces T; Márta F., *React Kinet Catal Letters*: 87, 129–138, 2006
- [30] Imrik K; Kovács GG; Szilágyi I; Fejes I; Sarzyński D; Dóbé S., Bérces T; Márta F; Espinosa-García J.: *J Phys Chem A*, közlésre elfogadva, 2006. február 26.
- [31] Kovács GG.: Néhány fluor- és karbonilvegyület légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata, PhD értekezés, BME/MTA KK, 2006
- [32] Szilágyi I; Dóbé S; Bérces T; Márta F; Viskolc B., *Z Phys Chem* 218: 469-478, 2004
- [33] Espinosa-García J., nem publikált ab initio eredmények.
- [34] A SCOUT-O3 EU program keretében végzett kutatás, <http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk>