

Aromás szénhidrogének fotolízisének vizsgálata alacsony hőmérsékletű inert és reaktív mátrixokban

Koncz Benedek, III. évf. vegyész

ELTE TTK Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék

Témavezetők: **Dr. Tarczay György** egyetemi docens
ELTE Szervetlen Kémiai Tanszék

Manapság egyre nagyobb mennyiségben kerülnek a légkörbe aromás szénhidrogének antropogén forrásokból. Ezért ezek légkörkémiái reakciói, valamint a légkörből való kiürülési mechanizmusaik komoly figyelmet érdemelnek, és kaptak már a múltban is. Mindezek ellenére a benzol, és egyszerű metil és dimetil származékainak fotokémiáját még részletében derítették fel és értették meg. Így a benzol, a toluol és a xilolok fotokémiájának vizsgálatát tűztem ki célul.

A magas légköri körülmények szimulálására két lehetőség kínálkozik. Az egyik az alacsonynyomású gázfázisú vagy molekulásugars kétlézeres pumpa-próba kísérletek (pump-and-probe), amelyben az első lézernyalábbal fotolizálunk a másodikkal pedig gerjesztünk. A másik lehetőség a mátrixizolációs technika laklamazása, mivel az inert Ar-mátrixok sok tekintetben jól modellezik a ritka gázfázist. Az egyszerűbb technikai megvalósítás miatt az utóbbi módszert alkalmaztam, és inert (Ar és N₂) és reaktív, oxigéntartalmú mátrixokban vizsgáltam a célvegyületek első gerjesztett elektronállapotához kötődő fotokémiáját.

A fotolizáló hullámhosszok meghatározása érdekében különböző mátrixokban felvettem a kérdéses vegyületek UV-spektrumát. A korábbi kísérleti eredményeknek megfelelően a mért hullámhosszokon végzett fotolízis izomerizációt és bomlást eredményezett. A fotolízisek során általában egyazon mátrixon belül végeztem el a besugárzásokat. A benzol fotolízise során az azonosítható termékek a fenil-gyök, az *o*-benzin, a *m*-benzin, a fulvén és a benzvalén voltak. Megállapítottam a fotokémiái termékek arányát, ami alapján elmondható, hogy a termékképződésben hullámhosszfüggés tapasztalható. A benzvalén képződésének aránya a fotonenergiával együtt nő. A fenil-gyök képződése 259 nm-en a leghatékonyabb, arányában pedig ebből keletkezik a legtöbb a többi termékhez képest. A toluol és a xilolok esetében csak disszociációs termékek képződése volt megfigyelhető, azaz rendre a benzil-, az *orto*-, a *meta*-, és a *para*-metilbenzil-gyök. Az *orto*- és *para*-xilol esetében egy további hidrogén leszakadásával xililén-gyökök keletkeztek, amelyek legintenzívebb sávjai megfigyelhetőek voltak a IR-spektrumokban. A két mátrixot összehasonlítva a nitrogénben minden esetben kisebb a termékhozam az argonhoz viszonyítva, és minden esetben a legnagyobb hullámhossz párosítható a bomlás legnagyobb hozamával.

A gyökképződésnek és a foszforesszencia intenzitásának ugyanabban a mátrixban és ugyanolyan hullámhosszon mért összevetése azt mutatta, hogy a két mennyiség korrelál egymással. Ezek a kísérleti eredményeim egyértelműen igazolják azt a korábbi feltételezést, hogy a gyökök képződése egy disszociatív triplet állapoton keresztül valósul meg. Szintén ezt a mechanizmust igazolja az is, hogy a kioltó (kvencselő) oxigénmolekulákat tartalmazó reaktív mátrixokban nem hatékony az elsődleges termékképződés, és így az aromás peroxi-gyökök előállítása sem.

Megmutattam, hogy nagyobb hatékonysággal lehet a gyököket generálni, ha az oxigént tartalmazó Ar-t egy külön réteg formájában választjuk le a mintát tartalmazó Ar-mátrixra. Így, a fotolízist követő hőkezeléssel sikerült kis mennyiségben előállítani az igen reaktív fenil-peroxi-gyököt.