

# Gyűrűs éterek és észterek környezeti kémiaja: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások

*Doktori értekezés tézisei*

**Illés Ádám**

Témavezető: Dóbé Sándor, az MTA doktora, egyetemi magántanár

**ELTE TTK Környezettudományi Doktori Iskola**

Vezető: Jánosi Imre, az MTA doktora, egyetemi tanár

**Környezetkémia Program**

Vezető: Turányi Tamás, az MTA doktora, egyetemi tanár

**MTA TTK, Anyag- és Környezetkémiai Intézet**

**Zöldkémia Kutatócsoport**

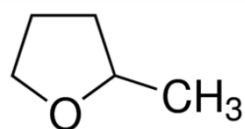


**Budapest, 2019**

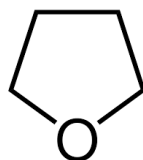
## 1. BEVEZETÉS

Az energiatermelésben, a szerves vegyiparban és a közlekedésben használt fosszilis anyagokat csökkenő mennyiségük és növekvő árak mellett a klímaváltozásra gyakorolt hatásuk miatt is egyre fontosabb kiváltani alternatív, megújuló nyersanyagokkal. A megújuló nyersanyagok körében az emberi fogyasztásra alkalmatlan növényi részekből előállítható, ún. második generációs (2G) bioüzemanyagok, ill. vegyipari alapanyagok egyre inkább előtérbe kerülnek. Az egyik legfontosabb, nagy mennyiségben gyártott 2G bioanyag a levulinsav (LA), amely 5-hidroximetil-furfuralon (5HMF) keresztül előállítható biomasszából, valamint továbbalakítható értékes molekulákká, mint pl. a  $\gamma$ -valerolakton (GVL), levulinsav-etilészter (ELA), vagy 1,4-pentándiol. Utóbbi dehidratációjával nyerhetjük a 2-metil-tetrahidrofuránt (2MTHF).

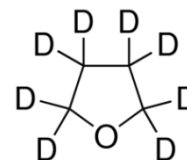
A 2MTHF kiváló oldószer és potenciális bioüzemanyag, tág hőmérséklet tartományban folyadék halmazállapotú, emiatt a tetrahidrofurán (THF) helyettesítőjeként is használják. A tetrahidrofurán (THF) az egyik legfontosabb szerves oldószer, amelynek megújuló nyersanyagból történő előállítása ismét előtérbe került. A  $\gamma$ -valerolakton (GVL) egy, a természetben is előforduló gyűrűs észter, amelynek szénhidrátokból történő előállítására egy nagy hatékonyságú eljárást magyar kutatók dolgoztak ki, elsőként a szakirodalomban. Az 5-hidroximetil-furfural (5HMF) egy szintén a természetben is megtalálható gyűrűs molekula, mely különféle, sokoldalúan hasznosítható vegyületté alakítható tovább.



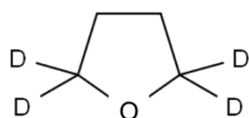
2-metil-tetrahidrofurán  
(2MTHF)



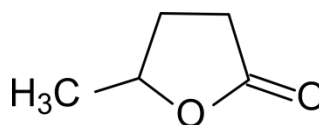
tetrahidrofurán  
(THF)



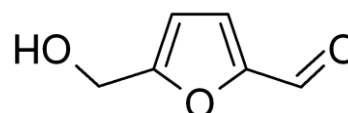
perdeutero-tetrahidrofurán  
(THF-d8)



2,2,5,5-tetradeutero-tetrahidrofurán  
(THF-d4)



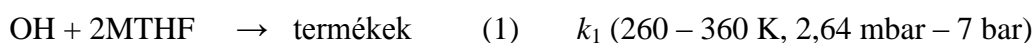
$\gamma$ -valerolakton  
(GVL)



5-hidroximetil-furfural  
(5HMF)

A jövőben ipari méretekben előállított, és oldószerként, üzemanyagként várhatóan széles körűen felhasznált bioanyagok óhatatlanul kikerülnek a környezetbe, ahol kémiai és fotokémiai folyamataikon keresztül befolyásolják a környezet kémiáját, az élő- és élettelen környezet állapotát. A légkörben és az égésekben lezajló komplex kémiai folyamatokat számítógépes modellekkel vizsgálják. Az eredmények pontossága nagymértékben függ a modellek jóságától, és a bemenő paraméterek pontosságától. Ilyen paraméterek például az elemi reakciók sebességi együtthatói, abszorpciós koefficiensek, és fotobomlási kvantumhatásfokok, amelyek meghatározásával foglalkozik doktori értekezésem.

Dolgozatom modell molekulái a gyűrűs éterek és észterek, amelyek (1)-(6) reakcióinak reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálatát végeztem el:



Kísérleteimben elemi OH-gyök reakciók sebességi együtthatóit ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  és  $k_4$ ) határoztam meg, vizsgáltam nyomás- és hőmérsékletfüggésüket. A kinetikai eredmények alapján következtetéseket vontam le a molekulaszervezet- és reaktivitás kapcsolatáról, illetve megbecsültem a molekulák troposzférikus élettartamát ( $\tau_{\text{OH}}(2\text{MTHF})$ ,  $\tau_{\text{OH}}(\text{THF})$ ,  $\tau_{\text{OH}}(\text{THF-d8})$  és  $\tau_{\text{OH}}(\text{THF-d4})$ ), és fotokémiai ózonképző hatékonyságukat ( $\varepsilon^{\text{POCP}}_{2\text{MTHF}}$ ,  $\varepsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF}}$ ,  $\varepsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF-d8}}$  és  $\varepsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF-d4}}$ ). Meghatároztam két oldószerben a GVL és 5HMF abszorpciós spektrumát, ( $\sigma_{\text{GVL}}(\lambda)$  és  $\sigma_{5\text{HMF}}(\lambda)$ ), illetve a GVL fotobomlási kvantumhatásfokát,  $\Phi_5(248 \text{ nm})$ , és az 5HMF fotobomlási kvantumhatásfokát,  $\Phi_6(308 \text{ nm})$ , két exciplex-lézer hullámhosszon.

Az OH-reakciók a légköri lebomlás és az égések szempontjából kiemelt jelentőségűek, ezért ezeket az elemi reakciókat vizsgálták leggyakrabban, a kinetikai paramétereket számos

kritikai adatgyűjtemény tárgyalja. Az OH + THF (2) reakcióról ugyan jelent meg néhány közlemény, de deuterált származékainak OH-reakciójáról tudomásom szerint nincs irodalmi adat, az OH + 2MTHF (1) reakcióval pedig, saját munkánkon kívül, csak egyetlen közlemény foglalkozik.

Kutatócsoportunkban korábban vizsgálták a GVL fotokémiáját. A 248 nm fotolízis hullámhosszon kapott eredmények azonban valószínűleg rendszeres hibával terheltek, ezért az abszorpciós spektrumokat újramértem, a fotobomlási kvantumhatásfokot újraszámoltam, valamint meghatároztam a kvantumhasznosítási tényezőt desztillált víz oldószerben is.

Jelenleg is folyik az 5HMF fotofizikájának és fotoredukciós kinetikájának kutatása, kísérleti úton és elméleti számításokkal egyaránt. Ebbe a munkába kapcsolódtam be az értekezésemben bemutatásra kerülő abszorpciós spektrumok és fotobomlási kvantumhatásfokok meghatározásával.

## **2. KÍSÉRLETI ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK**

A gyűrűs éterek és észterek reakciókinetikai és fotokémiai kutatását többféle berendezés és kísérleti módszer alkalmazásával végeztem. Ezek egy része rendelkezésemre állt, de többségük összeállításában és optimalálásában magam is részt vettem.

A gázfázisú elemi reakciók tanulmányozására használtam ún. „direkt”, vagy „abszolút”, és „relatív” reakciókinetikai módszereket is. Az abszolút módszerek esetén a reagáló vagy keletkező reaktív részecskéket közvetlenül, spektroszkópiai módszerrel detektáltam, míg a relatív mérés technikai módszer használatakor a vizsgált reakciót egy irodalomból ismert reakció sebességéhez viszonyítottam.

Az OH-reakciókat a direkt gyorsáramlásos (DF) technikával, és egy németországi tanulmányút keretében a direkt lézerfotolízis (PLP) módszerrel vizsgáltam, szobahőmérsékleten. A DF kísérletekben az OH-gyököt rezonancia-fluoreszcenciával (RF), míg a PLP kísérletekben lézerindukált fluoreszcenciával (LIF) detektáltam. A reakciókat pszeudo-elsőrendű kinetikai körülmények között hajtottam végre. Az OH-reakciók hőmérsékletfüggését a relatív sebességek módszerével vizsgáltam (RR), amelynél a reaktánsok fogyását gázkromatográfiás analízissel (GC) határoztam meg, referencia reaktánsnak dietil-étert, valamint ciklohexánt használtam.

A DF módszer alkalmazásakor az OH + 2MTHF (1) reakciót egy csőreaktorban áramló, nagy sebességű hélium gázáramban hajtottam végre. A csőreaktorba egy mozgatható injektor nyúlt be, melynek belsejében állítottam elő az OH-gyököt, NO<sub>2</sub>-molekulát és

mikrohullámú kisüléssel létrehozott H-atomot reagáltatva egymással. Az injektor végén elhelyezkedő keveredési ponthoz bevezetett reaktáns azonnal reagálni kezdett az OH-gyökökkel, és dugószerű áramlással a detektorblokk felé haladt. A reakcióidőt az injektor és a detektorblokk távolsága határozta meg. Az OH-gyököket rezonancia-fluoreszcenciával detektáltam (RF), a vizsgálatokat alacsony nyomáson végeztem ( $p = 2,64$  mbar).

A PLP kísérletekben az OH-gyököt villanó lézertűvel állítottam elő, salétromsavgőz, illetve terc-butil-hidroperoxid fotólízisével. A lézervillanást követően az OH-gyök reakcióba lép a reaktánsal, koncentrációja csökken, amit lézerindukált-fluoreszcencia (LIF) módszerrel detektáltam. A reaktor és gázvezetékek rozsdamentes acélból készültek, így az (1)-(3) reakciókat légköri, és magasabb nyomásokon ( $p = 1 - 7$  bar) is tudtam vizsgálni.

Az RR-vizsgálatokat légköri nyomáson végeztem, egy kvarcküvetében, amibe betöltöttem az OH-gyökforrás metil-nitritet, a reaktáns, referencia reaktáns, és 2,2,2-trifluoro-etanol GC belső standardet, szintetikus levegő puffer gázban. A gázelegyet besugároztam egy módosított mozivetítőt alkalmazva, aminek hatására lejátszódott a metil-nitrit fotooxidációja, és OH-gyök keletkezett. Különböző időközönként gázkromatográfiás mintát vettem, és meganalizáltam a gázelegy mennyiségi összetételét. A reaktáns fogyása a referencia reaktáns fogyásának függvényében egyenest adott, ami arányos a sebességi együtthatók arányával. Ebből egyszerűen számítható volt a bruttó reakció sebességi együtthatója a referencia reakció sebességi együtthatója ismeretében. Az (1)-(4) reakciót  $T = 260 - 360$  K hőmérséklettartományban, hét különböző hőmérsékleten vizsgáltam.

A fotokémiai kísérleteket impulzuslézertűvel végeztem, és kromatográfiásan mértem a vizsgált molekulák fogyását. A GVL fotokémiai vizsgálatokor egy KrF-töltetű exciplex lézert alkalmaztam ( $\lambda = 248$  nm), és gázkromatográfiával mértem a GVL lézertű hatására bekövetkező fogyását ismert számú és energiájú lézerimpulzus után. Az 5HMF fotobomlását egy XeCl-töltetű exciplex lézertűvel vizsgáltam ( $\lambda = 308$  nm), nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával (HPLC) követve az 5HMF fogyását.

### 3. GYAKORLATI ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEK

Értekezésem döntő része alapkutatás, azonban fontos gyakorlati vonatkozásai is vannak. Légkörkémiailag fontos paramétereket határoztam meg, amelyek a légköri modellszámítások bemenő adatai lehetnek. Ilyen paraméterek például az OH-reakciók sebességi együtthatói, abszorpciós keresztmetszetek és fotobomlási kvantumhatásfokok. A szerves molekulák légköri lebomlásának legfontosabb láncindító lépése az OH-gyökkel

végbemenő reakció, vagy a molekula fotolízise. Ezek általában a sebességmeghatározó lépést jelentik a molekula légköri lebomlásában.

A meghatározott reakciósebességi együtthatók alapján megbecsülhetjük a molekula OH-reakcióra vonatkoztatott légköri élettartamát ( $\tau_{\text{OH}}$ ), ami  $\tau_{\text{OH}}(\text{2MTHF}) \sim 11$  óra,  $\tau_{\text{OH}}(\text{THF}) \sim 18$  óra,  $\tau_{\text{OH}}(\text{THF-d8}) \sim 35$  óra és  $\tau_{\text{OH}}(\text{THF-d4}) \sim 35$  óra élettartamnak adódott. Ezek igen rövid élettartamok, amelyek tükrözik a két gyűrűs molekula nagy reaktivitását OH-gyökkel, vagyis ezeknek a gyűrűs molekuláknak a felszaporodásával nem kell számolni a légkörben.

A légköri lebomlás folyamatában fontos paraméter lehet az ózonképződés mértéke is. A gyors OH-reakciók jellemzően nagy mennyiségű, a környezetre káros, toxikus ózont termelnek a troposzférában. Ezért megbecsültem a vizsgált gyűrűs éterek fotokémiai ózonképző hatékonyságát (POCP), amelyek  $\epsilon^{\text{POCP}}_{\text{2MTHF}} \sim 59$ ,  $\epsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF}} \sim 55$ ,  $\epsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF-d8}} \sim 42$ , valamint  $\epsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF-d4}} \sim 45$  értékeknek adódtak. Ezek az értékek körülbelül megegyeznek az alkánok és alifás éterek ózonképző hatékonyságával, de kisebbek pl. az alkének és diének POCP adatainál.

#### 4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Az OH-gyök és 2-metil-tetrahydrofuran (2MTHF) gázfázisú elemi reakciójának sebességi együtthatóját,  $k_1$ , két direkt kinetikai módszerrel (PLP-LIF és DF-RF), valamint a relatív sebességek módszerével (RR-GC) határoztam meg különböző hőmérsékleteken és nyomásokon. A szobahőmérsékleten és légköri nyomáson, két független módszerrel meghatározott sebességi együtthatók jól egyeznek egymással:  $k_1(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}, \text{PLP-LIF}) = (2,15 \pm 0,11) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  és  $k_1(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}, \text{RR-GC}) = (2,57 \pm 0,61) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , valamint kielégítően egyeznek az egyetlen irodalmi adattal. Megállapítottam, hogy a sebességi együttható légkörinél nagyobb nyomáson független a nyomástól,  $k_1(298 \text{ K}, 1\text{--}7 \text{ bar}, \text{PLP-LIF}) = (2,41 \pm 0,54) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , azonban 2 mbar körüli nyomáson már lényegesen, mintegy 50%-al kisebb,  $k_1(298 \text{ K}, 2,64 \text{ mbar}, \text{DF-RF}) = (1,21 \pm 0,28) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A tapasztalt nyomásfüggés jól értelmezhető egy kémiai aktivációs mechanizmussal, a reakcióban keletkező hidrogén-hidas, reakció előtti komplexek (PRC) kinetikai szerepével.

2. Az OH + 2MTHF (1) reakció hőmérsékletfüggését szintetikus levegőben, légköri nyomáson tanulmányoztam. A sebességi együtthatók a növekvő hőmérséklet függvényében csökkennek, de ez összhangban van az irodalomból ismert egyetlen kísérleti, illetve elméleti munka eredményével. A kísérleti adatokra illesztve az Arrhenius-egyenletet, negatív aktiválási energia adódik. A sebességi együttható hőmérsékletfüggését a következő egyenlet megfelelően írja le:  $k_1(260\text{--}360 \text{ K}, 1 \text{ bar}, \text{RR-GC}) = (3,88 \pm 0,55) \times 10^{-12} \exp [(4,66 \pm 0,36 \text{ kJ mol}^{-1})/RT] \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

3. Az OH-gyök és tetrahydrofuran (THF) elemi reakciójának, OH + THF (2), kinetikáját és mechanizmusát a hőmérséklet- és nyomásfüggés, valamint a primer kinetikai deutérium izotóphatás meghatározásával tanulmányoztam. A direkt- és relatív kinetikai mérésekkel, szobahőmérsékleten és légköri nyomáson meghatározott sebességi együtthatók kiválóan egyeznek egymással:  $k_2(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}, \text{PLP-LIF}) = (1,48 \pm 0,04) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  és  $k_2(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}, \text{RR-GC}) = (1,58 \pm 0,25) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , kielégítően egyeznek továbbá az egyetlen, újabb keletű irodalmi meghatározás eredményével. Az OH-gyök és THF elemi reakciójának sebességi együtthatója légkörinél nagyobb nyomáson független a nyomástól:  $k_2(298 \text{ K}, 1\text{--}7 \text{ bar}, \text{PLP-LIF}) = (1,48 \pm 0,12) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

4. Hasonlóan az OH + 2MTHF (1) reakcióhoz, az OH + THF (2) reakció sebességi együtthatója is kismértékben csökken a hőmérséklet növelésekor. A tapasztalt negatív hőmérsékletfüggés  $\sim -3 \text{ kJ mol}^{-1}$  Arrhenius aktiválási energiával jellemezhető, a sebességi együttható hőmérsékletfüggését a következő egyenlet megfelelően írja le:  **$k_2(260\text{--}360 \text{ K}, 1 \text{ bar}, \text{RR-GC}) = (5,80 \pm 3,69) \times 10^{-12} \exp [(2,68 \pm 1,60 \text{ kJ mol}^{-1})/RT] \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$** .

5. A kinetikai izotóphatást az OH-gyök perdeutero-tetrahidrofuránnal (THF-d8) és 2,2,5,5-tetradeutero-tetrahidrofuránnal (THF-d4) végbemenő reakciójával, OH + THF-d8 (3) és OH + THF-d4 (4), tanulmányoztam. A következő sebességi együttható kifejezéseket határoztam meg:  **$k_3(260\text{--}360 \text{ K}, 1 \text{ bar}, \text{RR-GC}) = (3,46 \pm 2,16) \times 10^{-12} \exp [(2,06 \pm 1,57 \text{ kJ mol}^{-1})/RT] \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$**  és  **$k_4(260\text{--}, 298\text{--} \text{ és } 360 \text{ K}, 1 \text{ bar}, \text{RR-GC}) = (3,88 \pm 3,56) \times 10^{-12} \exp [(2,68 \pm 2,29 \text{ kJ mol}^{-1})/RT] \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$** , amelyekből a  **$k_3 = (0,75 \pm 0,14) \times 10^{-11}$**  és  **$k_4 = (0,80 \pm 0,12) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$**  sebességi együttható adódik 298 K hőmérsékleten. Így, a szobahőmérsékleten meghatározott  $k$ -értékek viszonya alapján  $\sim 2$  primer reakciókinetikai izotóphatás értéket határoztam meg, ami a hidrogénlehasítással végbemenő elemi reakciókra jellemző érték:  $k_2(\text{OH}+\text{THF})/k_3(\text{OH}+\text{THF-d8}) = 2,11 \pm 0,52$  és  $k_2(\text{OH}+\text{THF})/k_4(\text{OH}+\text{THF-d4}) = 1,98 \pm 0,43$ .

6. Direkt reakciókinetikai kísérletekkel megállapítottam, hogy az OH-gyök reakciója THF-d8-al, hasonlóan a 2MTHF- és THF-reakciókhoz, légköri nyomás fölött független a nyomástól és jól egyezik a relatív mérések eredményével:  **$k_3(298 \text{ K}, 1\text{--}7 \text{ bar}, \text{PLP-LIF}) = (0,85 \pm 0,01) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$** .

7. Megállapítottam, hogy a  $\gamma$ -valerolakton (GVL) abszorpciós spektruma egy széles elnyelési sávval rendelkezik, amelynek maximuma 212, ill. 203 nm hullámhossznál található acetonnitril, ill. víz oldószerben. Az abszorpciós keresztmetszetek, 248 nm hullámhosszon, a lézer-fotolízis kísérletek hullámhosszán a következők:  **$\sigma_{\text{GVL}}(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (4,47 \pm 0,37) \times 10^{-21}$**  és  **$\sigma_{\text{GVL}}(\text{H}_2\text{O}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (2,50 \pm 0,13) \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$** . Az 5-hidroxi-metil-furfural (5HMF) abszorpciós spektruma erős elnyelési sávval rendelkezik a közeli UV-tartományban, amelynek maximuma  $\sim 281$ , ill.  $\sim 285$  nm hullámhossznál található 2-propanol, ill. víz oldószerben. Az abszorpciós keresztmetszetek, 308 nm hullámhosszon, a lézer-fotolízis kísérletek hullámhosszán a következők:  **$\sigma_{5\text{HMF}}(2\text{-propanol}, 308 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (0,72 \pm 0,01) \times 10^{-17}$**  és  **$\sigma_{5\text{HMF}}(\text{H}_2\text{O}, 308 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (2,80 \pm 0,02) \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$** .



8. A GVL fotobomlási (fogyási) kvantumhatásfokát acetonitril- és desztillált víz oldószerben határoztam meg, és a következő eredményeket kaptam:  $\Phi_5(\text{H}_2\text{O}, 248 \text{ nm}, 298\text{K}) = 0,05 \pm 0,01$  és  $\Phi_5(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 298\text{K}) = 0,10 \pm 0,03$ . A javasolt fotokémiai mechanizmus szerint a fényelnyelést követően a GVL gyűrűje különböző helyeken nyílik fel, így különböző biradikálisok keletkeznek, amelyekből létrejönnek az azonosított termékek. A biradikálisok visszaalakulhatnak a kiindulási GVL molekulává, ami magyarázza az egynél lényegesen kisebb kvantumhatásfokot. Az 5HMF fogyási kvantumhatásfokát az exciplex lézer 308 nm-es hullámhosszán, 2-propanol- és desztillált víz oldószerben határoztam meg. A kvantumhatásfok 2-propanolban jelentősen csökken a fényintenzitás növelésekor, ami magyarázható a fotoredukciós és a triplett-triplett annihilációs folyamatok versengésével. Eredményeim szerint a kvantumhasznosítási tényezők a következők:  $\Phi_6(\text{H}_2\text{O}, 308 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0,009-0,019$  és  $\Phi_6(2\text{-propanol}, 308 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0,10-0,28$ .

9. Az OH-reakciókra kapott eredmények alapján a következőket állapítottam meg a **molekulaszerkezet és reaktivitás** kapcsolatáról: *i*) a gyűrűs éterek nagy sebességgel reagálnak OH-gyökkel, hasonlóan az alifás éterekhez, ami az éterkötés aktiváló hatását mutatja a gyűrűs molekulaszerkezet esetén is; *ii*) a tanulmányozott reakciók közül leggyorsabb a 2MTHF és OH-gyök reakciója, ami azzal magyarázható, hogy a THF-hez képest egy könnyen leszakítható H-atom is található a 2MTHF molekulában; *iii*) csak kis nyomáson tapasztaltam nyomásfüggést; *iv*) a vizsgált reakciók nagy valószínűséggel komplex-mechanizmus szerinti hidrogénlehasítási mechanizmussal mennek végbe, a reakcióúton reakcióelőtti komplexek jönnek létre, és a reakcióknak nincs energiagátja.

10. **Légkörkémiiai következtetések:** Reakciókinetikai eredményeim alapján a következő, OH-reakcióra vonatkozó troposzférikus élettartamokat javasoltam: 2MTHF: 11 óra, THF: 18 óra, THF-d8: 35 óra és THF-d4: 35 óra, vagyis ezeknek a gyűrűs molekuláknak nem kell számolni a felszaporodásával a légkörben. A vizsgált gyűrűs éterek fotokémiai ózonképző hatékonyságára (POCP) a következő értékeket becsültem:  $\epsilon^{\text{POCP}}_{2\text{MTHF}} \approx 59$ ,  $\epsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF}} \approx 55$ ,  $\epsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF-d8}} \approx 42$ , valamint  $\epsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF-d4}} \approx 45$ , melyek összemérhetőek az alkánok POCP értékeivel, és lényegesen kisebbek az alkének adatainál. A 2-metiltetrahydrofuran (2MTHF) fényelnyelése a vákuum ultraibolya tartományba esik, így fotolízisével nem kell számolni a troposzférában. Az 5HMF molekulának jelentős elnyelése van az aktinikus tartományban ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ), így fotolebomlása számottevő lehet már a troposzférában is.

## 5. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

### *Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények:*

1. Mária Farkas, Emese Szabó, Gábor László Zügner, Dóra Zsibrita, Ádám Illés, Balázs Petri, Sándor Dóbé: *Kinetic Studies of Second Generation Biofuels*, Proceedings of the European Combustion Meeting 2011, Paper No. 310 (2011).
2. Mária Farkas, Ádám Illés, Balázs Petri, Sándor Dóbé: *Direct rate constant for the reaction of OH radicals with the biofuel molecule ethyl levulinate*, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 104, 251-257 (2011). If: 0,610. Hiv: 1.
3. Farkas Mária, Illés Ádám, Zügner Gábor László, Szilágyi István, Décsiné Gombos Erzsébet, Dóbé Sándor: *Második generációs bioüzemanyagok reakciókinetikai és fotokémiai kutatása*, 1. MÉB Égéstudományi Konferencia, Budapest, ELTE, 2014. október 28., Konferencia Kiadvány, ISBN: 978-963-12-1258-7 (2014).
4. Xinli Song, Gábor László Zügner, Mária Farkas, Ádám Illés, Dariusz Sarzyński, Tamás Rozgonyi, Baoshan Wang, Sándor Dóbé: *Experimental and Theoretical Study on the OH-reaction Kinetics and Photochemistry of Acetyl-Fluoride (CH<sub>3</sub>(O)F) an Atmospheric Degradation Intermediate of HFC-161 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F)*, Journal of Physical Chemistry A, 119, 7753–7765 (2015). If: 2,693. Hiv.: 5.
5. Ádám Illés, Mária Farkas, Erzsébet Gombos, Gábor László Zügner, Gyula Novodárszki, Sándor Dóbé: *Kinetics of the Reaction of OH Radical with the biofuel molecule 2-Methyltetrahydrofuran*, Proceedings of the European Combustion Meeting 2015, Paper P1-10 (2015).
6. Farkas Mária, Illés Ádám, Gombos Erzsébet, Zügner Gábor László, Béres Marianna, Demeter Attila, Dóbé Sándor: *Második generációs bioüzemanyagok légkörkémiája: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások*, Magyar Kémiai Folyóirat, 121:(2-3) pp. 102-109 (2015).
7. Ádám Illés, Mária Farkas, Gábor László Zügner, Gyula Novodárszki, Magdolna Mihályi, Sándor Dóbé: *Direct and relative rate coefficients for the gas-phase reaction of OH*

*radicals with 2-methyltetrahydrofuran at room temperature*, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 119, 5–18 (2016). If: 1,265. Hiv: 6.

8. Ádám Illés, Mária Nagy, Gyula Novodárszki, Magdolna R. Mihályi, Sándor Dóbé: *Temperature Dependent Rate Coefficient for the Reaction of OH Radicals with 2-Methyltetrahydrofuran in Gas Phase*, Oxidation Communications, 41, 189–194 (2018). If: 0,489. Hiv: 1.
9. Ádám Illés, Erzsébet Gombos, Mária Nagy, Sándor Dóbé: *Relative-rate and photochemistry study of biomass-derived cyclic oxygenates*. 4. MÉB Égéstudományi Konferencia, Miskolc, ME, 2018. november 10. Magyar Égéstudományi Bizottság, ISBN 978-615-00-4216-9 (2018).

**Az értekezés témájához kapcsolódó, közlésre előkészített publikációk:**

1. Zsófia Borbála Rózsa, Ádám Illés, Mária Nagy, Milán Szőri, Sándor Dóbé: *Experimental and theoretical study of the reactions of hydroxyl radicals with tetrahydrofuran and deuterio tetrahydrofurans*, Chemical Physics Letters, a benyújtás várható ideje: 2019. február. If: 2,693.
2. Attila Demeter, Ádám Illés, Marianna Béres, Szabolcs Góger, Sándor Dóbé, József Valyon, György Lendvay: *Photophysical Properties and Photoreduction Kinetics of 5-(Hydroxymethyl)-furfural*, Journal of Physical Chemistry A., a benyújtás várható ideje: 2019 április. If: 2,836.

**Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények:**

1. Gyula Novodárszki, József Valyon, Ádám Illés, Sándor Dóbé, Magdolna R. Mihályi: *Synthesis and characterization of Al-magadiite and its catalytic behavior in 1,4-pentanediol dehydration*, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 121, 275-292 (2017). If.: 1,264. Hiv: 2.
2. Gyula Novodárszki, József Valyon, Ádám Illés, Sándor Dóbé, Dhanapati Deka, Jenő Hancsók, Magdolna R. Mihályi: *Heterogeneous hydroconversion of levulinic acid over silica-supported Ni catalyst*, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, November 2018, DOI: 10.1007/s 11144-018-1507-9. If.: 1,515. Hiv.: 1.

### **Angol nyelvű előadás:**

1. Ádám Illés: *Discharge flow study of the reaction of 2-methyltetrahydrofuran with OH radical*, Karlsruhe Institute of Technology Group Seminar, Karlsruhe, Germany, March 4, 2016.
2. Ádám Illés, Mária Nagy, Gábor László Zügner, Matthias Olzmann, Sándor Dóbé: *Kinetic study of the biomass-derived renewable biomolecule 2-methyltetrahydrofuran*, Mini-conference on Biomass, Waste and Renewable Energy, Budapest, 2016. június 6.

### **Magyar nyelvű előadások:**

1. Illés Ádám, Zügner Gábor László, Farkas Mária, Décsiné Gombos Erzsébet, Dóbé Sándor: *A hidroxilgyök és a 2-metil-tetrahidrofurán gázfázisú elemi reakciójának kinetikai vizsgálata*, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, Debrecen, 2015. március 26.
2. Illés Ádám, Zügner Gábor László, Nagy Mária, Balla Áron, Dóbé Sándor, Matthias Olzmann: *Gyűrűs éterek légköri élettartama: OH-reakciók kinetikai vizsgálata*, 5. Környezatkémiai Szimpózium, Tihany, 2016. október 6.
3. Illés Ádám, Zügner Gábor László, Nagy Mária, Dóbé Sándor, Matthias Olzmann: *Az OH-gyök gyűrűs éterekkel végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálata abszolút és relatív kísérleti módszerrel*, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, Mátraháza, 2016. november 3.
4. Illés Ádám: *Gyűrűs éterek és észterek környezeti kémiája: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások - PhD értekezés alapjául szolgáló eredmények előzetes bemutatása*, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság, a Koordinációs Kémiai Munkabizottság és a VEAB Kémiai Szakbizottság együttes ülése, MTA Székház, Veszprém, 2018. november 8.

### **Poszterek**

1. Mária Farkas, Emese Szabó, Gábor László Zügner, Dóra Zsibrita, Ádám Illés, Balázs Petri, Sándor Dóbé: *Kinetic studies of second generation biofuels*, 5th European Combustion Meeting ECM 2011 Cardiff, United Kingdom, June 28 - July 1, 2011.

2. Mária Farkas, Ádám Illés, Balázs Petri, Dóra Zsibrita, Gábor László Zügner, Sándor Dóbé: *OH reaction kinetics of the biofuel molecules  $\gamma$ -valerolactone and ethyl levulinate*, 2nd Annual Meeting of CM0901, Zaragoza, Spain, September 7-9, 2011.
3. Mária Farkas, Emese Szabó, Ádám Illés, Balázs Petri, Dóra Zsibrita, Sándor Dóbé: *Reaction kinetics and photochemical study on the atmospheric fate of the biofuel molecules ethyl levulinate and  $\gamma$ -valerolactone*, 34th International Symposium on Combustion, Warsaw, Poland, July 29-August 3, 2012.
4. Ádám Illés, Mária Farkas, Gábor László Zügner, Erszébet Gombos, Sándor Dóbé: *Rate Coefficient for the reaction of OH radical with 2-Methyltetrahydrofuran*, 1<sup>st</sup> General Meeting of the SMARTCATs COST Action, Thessaloniki, Greece, August 26-28, 2015.
5. Gábor László Zügner, Ádám Illés, Jens Hetzler, Matthias Olzmann: *Kinetics of the Reaction of OH Radical with Cyclic Ethers*, 24th International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena, York, United Kingdom, July 18-21, 2016.
6. Gábor László Zügner, Ádám Illés, Jens Hetzler, Sándor Dóbé, Matthias Olzmann: *Rate Coefficients for the Reactions of OH Radicals with Cyclic Ethers*, 2. MÉB Égéstudományi Konferencia, MTA TTK, Budapest, 2016, október 21.
7. Ádám Illés, Erszébet Gombos, Mária Nagy, Sándor Dóbé: *OH-reaction Kinetics and Photochemistry of Biomass-derived Cyclic Ethers*, Workshop on Gas-phase Reaction Kinetics of Biofuels Oxygenated Molecules, Milan, Italy, April 23–24, 2018.