

Gyűrűs éterek és észterek környezeti kémiaja: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások

Doktori értekezés

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

TARTALOM

Rövidítésjegyzék.....	1
1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1 Második generációs bioüzemanyagok és vegyipari alapanyagok.....	6
2.2 A hidroxilgyök és reakciói.....	9
2.2.1 Az OH-gyök szerepe a légkör kémiájában és az égésekben	9
2.2.2 Az OH-gyök reakciója éterekkel és gyűrűs éterekkel	12
2.3. Gyűrűs éterek, észterek és rokon vegyületeik fotokémiája.....	15
2.3.1. Tetrahydrofuran (THF) és 2-metil-tetrahydrofuran (2MTHF).....	15
2.3.2. γ -valerolakton (GVL).....	15
2.3.3. 5-hidroximetil-furfural (5HMF).....	17
3. Kísérleti módszerek.....	20
3.1 OH-reakciók sebességi együtthatójának meghatározása	20
3.1.1 Gyorsáramlásos kísérleti módszer (DF-RF).....	20
3.1.2 Impulzuslézer-fotolízis technika (PLP-LIF)	25
3.1.3 Relatív sebességek módszere (RR-GC)	27
3.2 Fotokémiai kísérleti módszerek	31
3.2.1 Abszorpciós spektrumok meghatározása	31
3.2.2 Fotobomlási kvantumhatásfok meghatározása.....	31
3.3 Felhasznált anyagok.....	36
4. Eredmények bemutatása és értékelése	38
4.1 Gyűrűs éterek hidroxil-gyökkel végbemenő reakciójának kinetikája	38
4.1.1 Az OH + 2MTHF reakció sebességi együtthatójának meghatározása	38
4.1.1.1 Gyorsáramlásos kísérleti módszer (DF-RF)	38
4.1.1.2 Impulzuslézer-fotolízis technika (PLP-LIF).....	43
4.1.1.3 Relatív sebességek módszere (RR-GC)	48
4.1.1.4 Az OH + 2MTHF reakció kinetikai eredményeinek értékelése.....	53
4.1.1.5. A 2MTHF OH-gyökkel iniciált fotooxidációja	58
4.1.2 Az OH + THF, OH + THF-d8 és OH + THF-d4 reakció sebességi együtthatójának meghatározása	60
4.1.2.1 Impulzuslézer-fotolízis (PLP-LIF)	60
4.1.2.2 Relatív sebességek módszere (RR-GC).....	64
4.1.2.3 Az OH + THF, OH + THF-d8 és OH + THF-d4 reakció kinetikai eredményeinek értékelése	67

4.1.3 A kinetikai eredmények összehasonlítása	72
4.2 A γ-valerolakton, 5-hidroximetil-furfural és 2-metil-tetrahidrofurán fotokémiája	75
4.2.1 A γ -valerolakton (GVL) fotokémiai vizsgálata	75
4.2.1.1 A GVL abszorpciós spektruma.....	75
4.2.1.2 A GVL fotobomlási kvantumhatásfoka.....	76
4.2.2 Az 5-hidroximetil-furfural (5HMF) fotokémiai vizsgálata	79
4.2.2.1 Az 5HMF abszorpciós spektruma	79
4.2.2.2 Az 5HMF fotobomlási kvantumhatásfoka (Φ_6).....	81
4.2.3 A 2-metil-tetrahidrofurán (2MTHF) abszorpciós spektruma	84
5. Az eredmények gyakorlati vonatkozásai.....	86
6. Összefoglalás	90
Illés Ádám PhD értekezésének kivonata	95
Abstract of the PhD Thesis by Ádám Illés	96
Irodalomjegyzék	97
Függelék	104
Tudományos közlemények jegyzéke	117
Köszönetnyilvánítás	121
Nyilatkozat	122
Adatlap	123
Tudományos közlemények	124

RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

2G: Second Generation = második generációs

2MTHF: 2-methyltetrahydrofuran = 2-metil-tetrahidrofurán

5HMF: 5-(hydroxymethyl)-furfural = 5-hidroximetil-furfural

BHT: Butylated Hydroxytoluene = butil-hidroxi-toluol

DF: Discharge Flow = gyorsáramlásos módszer

DFT: Density Functional Theory = sűrűségfunkcionál-elmélet

ELA: Ethyl Levulinate = levulinsav-etilészter

FA: Furfural = furfural

GVL: γ -valerolactone = γ -valerolakton

LA: Levulinic Acid = levulinsav

LIF: Laser Induced Fluorescence = lézer indukált fluoreszcencia

POCP: Photochemical Ozone Creating Potential = fotokémiai ózonképzési hatékonyság

PLP: Pulsed Laser Photolysis = impulzuslézer-fotolízis

RF: Resonance Fluorescence = rezonancia-fluoreszcencia

RR: Relative Rate = relatív sebességek módszere

TAS: Transient Absorption Spectroscopy = tranziens-abszorpciós spektroszkópia

TFE: 2,2,2-trifluoroethanol = 2,2,2-trifluoro-etanol

THF: Tetrahydrofuran = Tetrahidrofurán

THF-d4: 2,2,5,5-tetradeutero-tetrahydrofuran = 2,2,5,5-tetradeutero-tetrahidrofurán

THF-d8: Perdeutero-tetrahydrofuran = perdeutero-tetrahidrofurán

1. BEVEZETÉS

A harmadik évezred egyik legfenyegetőbb problémája a légkör megváltozott összetétele, és az ezzel járó világméretű felmelegedés. 2013-ban az Éghajlat-változási Kormányközi Testület (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) nyilvánosságra hozta Ötödik Helyzetértékelő Jelentését (Fifth Assessment Report) (Stocker 2013). A jelentésben többek között arra a megállapításra jutottak, hogy a hőmérséklet évtizedek óta tartó emelkedésének *nagy valószínűséggel* az emberi tevékenység a legfőbb oka. A legjelentősebb emberi behatás a fosszilis energiahordozók és alapanyagok mértéktelen használata, ami nagy mennyiségű üvegházhatású gázt – szén-dioxidot, metánt, dinitrogén-oxidot – juttat a légkörbe (Stocker 2013).

A klímaváltozás következményei közé tartozik például a sarki jégmező visszahúzódása, a tengerszint emelkedése és a sivatagok terjeszkedése (Solomon 2007). A kőolaj- és földgáz-használat csökkentése a környezetre gyakorolt káros hatásuk és egyre növekvő árak mellett azért is szükséges, mert ezek a fosszilis nyersanyagok belátható időn belül kimerülnek. A fosszilis energiaforrások kiválthatók megújuló energiaforrásokkal, mint például a szél-, víz-, napenergia, illetve a biomassza. 2015-ben a világ teljes energiafelhasználásának 19,3%-át megújuló energiaforrások fedezték, míg 2016-ban a villamos áram előállítás 24,5%-a történt megújuló alkalmazásával (Ren21 2017).

Hasonlóan az energiatermeléshez, a nem megújuló szerves vegyipari alapanyagok és oldószerek helyett új, alternatív üzemanyagokat és vegyipari alapanyagokat kell találnunk, melyek lehetőség szerint megújuló, a környezetet nem károsító anyagok. A biomassza hatalmas mennyiségben termelődik, és évről évre megújul. Lignocellulóz tartalma miatt alkalmas oldószerek, valamint vegyi anyagok előállításra, vagy energiatermelésre (Ragauskas 2006), (Kohse-Höinghaus 2010). Biomasszából, az étkezési célra nem alkalmas cellulózból, hemicellulózból és ligninből előállíthatók az ún. *második generációs* (2G) bioanyagok (Brody 2011), (Tuck 2012). Ezek így nem jelentenek konkurenciát az élelmiszeripar számára, szemben pl. az első generációs bioüzemanyagokkal, mint ami a kukoricából előállított bioetanol (Tollefson 2008).

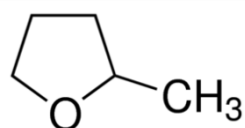
Az egyik legfontosabb, nagy mennyiségben gyártott 2G bioanyag a levulinsav (LA) (Fitzpatrick 1997), (Hayes 2005), amely előállítható biomasszából, *5-hidroximetil-furfuralon* (5HMF) keresztül menő szintézissel (Fábos 2009). A levulinsav továbbalakítható értékes „platform” molekulává, mint pl. a *γ -valerolakton* (GVL), levulinsav-etilészter (ELA), vagy

1,4-pentándiol, amelynek dehidratációjával nyerhetjük a *2-metil-tetrahidrofuránt* (2MTHF) (Hayes 2009), (Sims 2010).

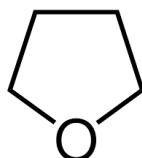
A jövőben ipari méretekben előállított, és oldószerként, üzemanyagként széles körűen felhasznált bioanyagok elkerülhetetlenül kikerülnek a környezetbe – a légkörbe, a levegőbe és a felszíni vizekbe –, ahol kémiai és fotokémiai folyamataikon keresztül befolyásolják a környezet kémiját, az élő- és élettelen 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.

A GVL, ELA és 5HMF bioanyagok reakciókinetikai és fotokémiai kutatása már korábban elkezdődött, illetve jelenleg is folyik Kutatócsoportunkban (Illés 2013), (Farkas 2014a), (Farkas 2015), (Demeter 2019). Doktori munkámban folytattam a GVL és 5HMF fotokémiai vizsgálatát. Új témaként részletesen tanulmányoztam a tetrahidrofurán (THF) és deuterált származékai, valamint a 2-metil-tetrahidrofurán (2MTHF) OH-gyökkel végbemenő reakciójának kinetikáját.

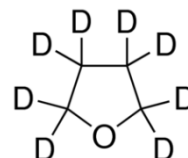
Értekezésem modell molekulái az (1)-(6) gyűrűs éterek és észterek voltak, amelyek (1)-(6) reakcióinak reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálatát végeztem el:



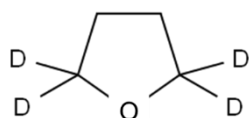
2-metil-tetrahidrofurán,
2MTHF(1)



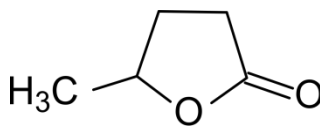
tetrahidrofurán,
THF(2)



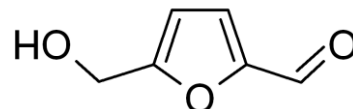
perdeutero-tetrahidrofurán,
THF-d8(3)



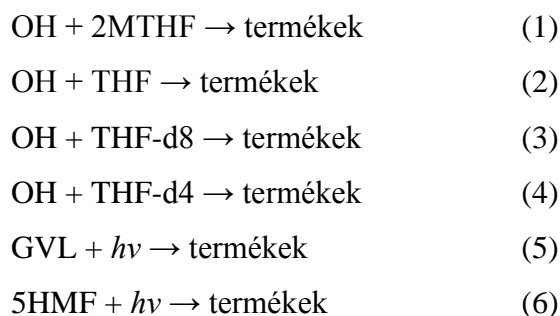
2,2,5,5-tetradeutero-tetrahidrofurán,
THF-d4(4)



γ -valerolakton,
GVL(5)



5-hidroximetil-furfural,
5HMF(6)



A *2-metil-tetrahydrofuran* (2MTHF(**1**)) kiváló oldószer és potenciális bioüzemanyag, tág hőmérséklet tartományban folyadék halmazállapotú, emiatt a tetrahydrofuran (THF) helyettesítőjeként is használják.

A *tetrahydrofuran* (THF(**2**)) az egyik legfontosabb szerves oldószer, amelynek megújuló nyersanyagból történő előállítása ismét előtérbe került (Yan 2014).

A *γ -valerolakton* (GVL(**5**)) szénhidrátokból történő előállítására nagy hatékonyságú eljárást magyar kutatók dolgoztak ki, elsőként a szakirodalomban (Horváth 2008).

Az *5-hidroximetil-furfural*, más néven 5-hidroximetil-2-furánaldehyd (5HMF(**6**)) egy szintén a természetben is megtalálható gyűrűs molekula, mely különféle, sokoldalúan hasznosítható vegyületté alakítható tovább (van Putten 2013), (Zhang 2015).

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 potenciális ózongépző képességüket ($\varepsilon^{\text{POCP}}_{2\text{MTHF}}$, $\varepsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF}}$, $\varepsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF-d8}}$ 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 (Baulch 2005), (Amman 2009), (Sander 2011). 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 (Illés 2016), (Illés 2018), csak egyetlen közlemény foglalkozik (Wallington 1990).

Kinetikai vizsgálataimat közvetlen és közvetett kísérleti módszerek alkalmazásával egyaránt elvégeztem (Farkas 2014b), (Song 2015), (Illés 2016). A reakciók nyomásfüggését a gyorsáramlásos (DF), illetve impulzuslézer-fotolízis alkalmazó (PLP) „direkt” reakciókinetikai módszerekkel vizsgáltam, a DF mérésekben rezonancia-fluoreszcenciával (RF), a PLP kísérletekben lézerindukált fluoreszcenciával (LIF) végeztem a detektálást. A hőmérsékletfüggést a relatív sebességek módszerével (RR), gázkromatográfiás analízissel (GC) tanulmányoztam légköri nyomáson.

Kutatócsoportunkban korábban vizsgálták a GVL fotokémiáját (Illés 2013), (Farkas 2014a), (Farkas 2015). A 248 nm fotolízis hullámhosszon kapott eredmények azonban valószínűleg rendszeres hibával terhelték, 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 (Demeter 2019). Ebbe a munkába kapcsolódtam be az értekezésemben bemutatásra kerülő abszorpciós spektrumok és fotobomlási kvantumhatásfokok meghatározásával.

Értekezésemben az atomok és szabadgyökök képleteiben a kialakult reakciókinetikai gyakorlatnak megfelelően elhagytam a párnélküli elektronok jelölését, kivéve, ha arra a könnyebb érthetőség kedvéért szükség volt. Mérési eredményeim 2σ hibával szerepelnek, ami csak statisztikus bizonytalanságot jelent, nem tartalmazza az esetleges rendszeres hibákat.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Második generációs bioüzemanyagok és vegyipari alapanyagok

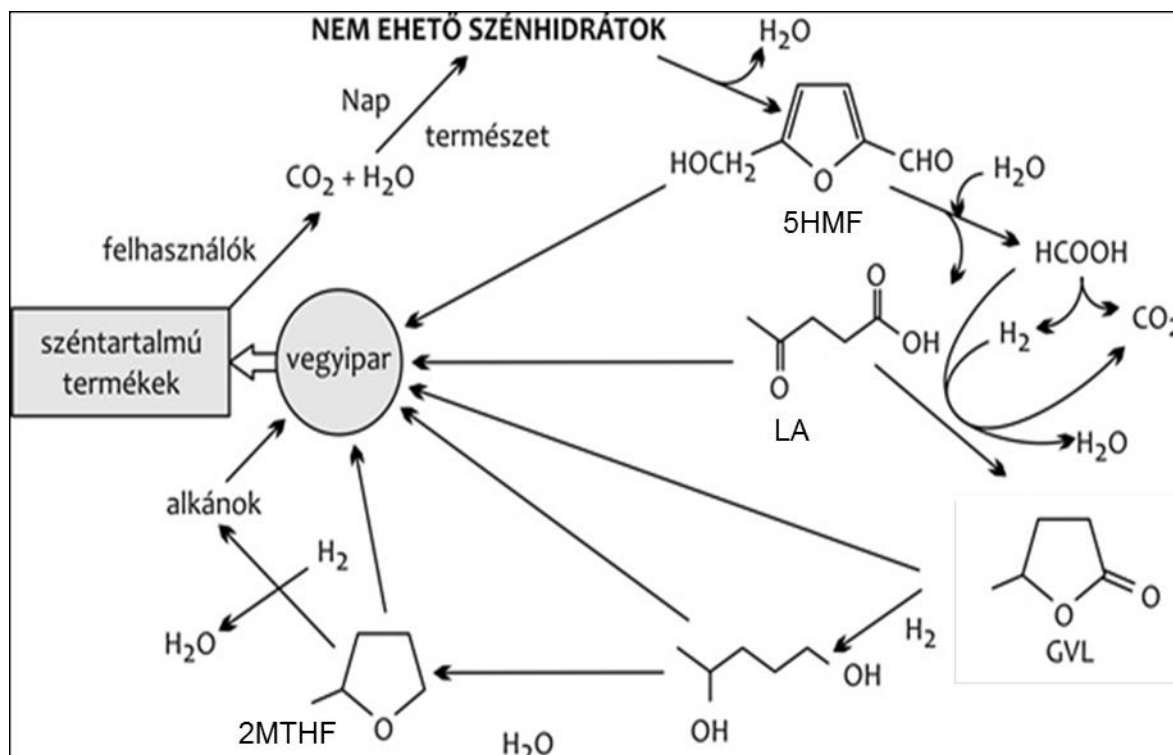
Közismert tény, hogy Földünk kőolaj- és földgáz készletei belátható időn belül kimerülnek, így fontos, hogy fosszilis energiaforrásainkat, üzemanyagainkat, illetve vegyipari alapanyagainkat kiváltsuk alternatív, megújuló, a környezetet lehetőleg nem károsító bioanyagokkal. Ilyen megújuló bioanyagok az ún. *második generációs* (2G) bioüzemanyagok és szerves vegyipari alapanyagok (Tuck 2012), (Leitner 2017). Fontos módon, a 2G anyagok előállíthatók az élelmezési célokra alkalmatlan cellulóz és hemicellulóz tartalmú növényi biomasszából, így az első generációs bioanyagokkal ellentétben nem jelentenek konkurenciát az élelmiszeripar számára (Tilman 2009). Az egyik legfontosabb, ipari léptékben előállított 2G vegyület, „platform molekula” a levulinsav (LA), mely további vegyipari alapanyagokká alakítható, mint amilyen a γ -valerolakton (GVL), vagy az 1,4-pentándiol. A GVL továbbalakításával 2-metil-tetrahidrofuránhoz (2MTHF) juthatunk (2.1. ábra), ennek a reakciónak katalitikus vizsgálatai jelenleg is folynak Kutatócsoportunkban (Novodárszki 2018).

A *2-metil-tetrahidrofurán* (2MTHF) egy színtelen, kellemes illatú folyadék. Vízen csak kismértékben oldódik, emiatt használják fázisszétválasztási eljárásokban a szerves kémiában. A hőmérséklet növelésével csökken az oldhatósága vízben (He 2003), ami egy szokatlan tulajdonság. A gyógyszeriparban a tetrahidrofurán (THF) helyettesítőjeként is használják, mivel széles hőmérséklettartományban folyékony halmazállapotú, és stabilabb a tetrahidrofuránnál. A 2MTHF szerepet kap fémorganikus és organokatalitikus szintézisekben (Aycock 2007), (Pace 2012), illetve benzinhez adalékolt bioüzemanyagként (Westbrook 2013).

A γ -valerolakton (GVL) egy természetben is előforduló gyűrűs észter, az élelmiszeriparban adalék-anyagként alkalmazzák. A 2MTHF-hez hasonlóan tág hőmérséklettartományban (–31 és 207 °C között) folyadék halmazállapotú, ami megkönnyíti szállítását, tárolását. Potenciális bioüzemanyag-adalék, oktánszáma nagyon magas: a 10% etanol / benzin illetve 10% GVL / benzin keverékek motorikus viselkedése nagyon hasonló (Horváth 2008). Ásványi dízelhez adagolva csak kismértékben rontja a hatásfokot, de a koromkibocsátást jelentősen lecsökkenti (Bereczky 2013), (Bereczky 2014). Érdekesség,

hogy a GVL az ún. poliszulfon (PSf) membránok előállításában is ígéretes oldószernek számít (Dong 2018).

Az első nagyhatékonyságú, homogén katalitikus eljárást a GVL előállítására szénhidrátokból Horváth és munkatársai dolgozták ki (Horváth 2008) – 2.1. ábra. A technológia nagy előnye, hogy az utolsó, hidrogénezési lépést nem hidrogéngázzal végzik, hanem a köztermék levulinsav előállításakor keletkező hangyasavból nyerik katalitikus úton a hidrogént. (Mehdi 2008), (Fábos 2009).



2.1. ábra. Biomasszából előállítható néhány szerves vegyipari alapanyag, oldószer és bioüzemanyag, köztük az értekezésemben tárgyalt 2MTHF, GVL és 5HMF (az ábra a (Fábos 2009) közlemény alapján készült).

5-hidroximetil-furfural (5HMF). Kis koncentrációban előfordul a természetben és megtalálható minden olyan szénhidráttartalmú élelmiszerben, amelyek hőkezelésen (sütés, pasztörözés) mentek keresztül; az étkezésekkel naponta bevitt mennyiség 5–150 mg személyenként. Ma már nem tekintik rákkeltő anyagnak, sőt előnyös élettani hatásait is említik (van Putten 2013).

A DOE egyik leggyakrabban hivatkozott közleménye (Bozell 2010) az 5-hidroximetil-furfuralt a 10 legfontosabb „bioalapú” (növényi biomasszából előállítható) vegyület közé sorolja. A 2.1. ábrán bemutatott konverziós séma első lépésében is 5HMF keletkezik

szénhidrátokból savkatalizált dehidratálással, majd további értéknövelt vegyi anyagok keletkeznek, köztük az értekezésemben tanulmányozott gyűrűs éterek és észterek. Az 5HMF potenciálisan helyettesítheti a petrokémiai alapanyagok jelentős részét, egy „bioalapú gazdaság” megteremtését tűzve ki célul, finomvegyszerek, oldószerek, műanyagok és bioüzemanyag-komponensek előállítására (van Putten 2013), (Leitner 2017), (Kong 2018). Különösen fontos, hogy az 5HMF oxidációs reakciókkal viszonylag könnyen átalakítható furán-2,5-dikarbonsavvá, amelyből etilén-glikollal való kopolimerizáció útján „zöld”, megújuló polimer készíthető, amelynek tulajdonságai hasonlóak a PET poliészter tulajdonságaihoz (van Putten 2013), (Sousa 2015).

Az 5HMF-et jelenleg főleg fruktózból, savval katalizált dehidratálással állítják elő (van Putten 2013). Az előállítás ma még költséges, a fő problémát a rossz szelektivitás jelenti, főleg az, hogy sok polimer keletkezik melléktermékként, amelyek rontják a további felhasználás hatékonyságát, és megnehezítik a termék tisztítását. Az 5HMF teljesen tiszta formában fehér, kristályos anyag. Egy próbaüzemi gyártás során a svájci Muttenzben évi 20 tonna termelést értek el (Küesli 2014).

Tetrahidrofurán (THF). A THF az egyik legfontosabb ipari és laboratóriumi szerves oldószer, ami egyebek mellett a PVC ipari oldószere. Legnagyobb mennyiségben azonban elasztikus polimerek, poli-(tetrametilén-éter)-glikol (PTMEG), másnéven politetrametilén-oxid, előállítására használják. A THF-et iparilag hagyományosan fosszilis eredetű alapanyagokból kiindulva, az 1,4-butándiol katalitikus dehidratálásával állítják elő. Egyre inkább előtérbe kerül azonban a megújuló módon történő előállítása a biomassza-eredetű furfuralból (Yan 2014).

A THF felhasználásában problémát okoz, hogy állás közben hevesen robbanó peroxidok keletkeznek belőle, ezért inhibitorral (BHT) stabilizálva kerül forgalomba. A THF évi termelése jelentős, ~200 000 tonna, így kivételt jelent az értekezésemben tárgyalt gyűrűs molekulák sorában, amelyek ipari gyártása még csak kezdeti stádiumban van.

Az alternatív, megújuló bioanyagok ipari mértékű előállítása és felhasználása esetén elkerülhetetlen lesz, hogy kikerüljenek a környezetbe, a légkörbe és a felszíni vizekbe, ezért fontos megbízható ismereteket szereznünk a molekulák környezeti viselkedéséről, légköri és oldatfázisú reakcióik kinetikájáról és fotokémiai tulajdonságaikról.

2.2 A hidroxilgyök és reakciói

A kinetikai szakirodalomban az OH-gyök reakciókat tárgyalják legrészletesebben, ami érthető az OH-gyök nagy gyakorlati – főleg légköri és égéskémiai – jelentősége miatt. Az eredményekkel több összefoglaló munka és kritikai elemzés is foglalkozik (Atkinson 1989), (Atkinson 2003), (Kurylo 2003), (Atkinson 2004), (Baulch 2005), (Amman 2009), (Sander 2011).

Értekezésemben nagyrészt a 2-metil-tetrahidrofurán (2MTHF), illetve a tetrahidrofurán (THF), és deuterált származékainak (perdeutero-tetrahidrofurán (THF-d8), és 2,2,5,5-tetradeutero-tetrahidrofurán (THF-d4)) hidroxilgyökkel végbemenő elemi reakciójának kinetikai vizsgálatát mutatom be. Míg az OH + THF reakciót több tudományos cikk is tárgyalja (Ravishankara 1978), (Wallington 1988), (Moriarty 2003), az OH + 2MTHF reakcióról mindössze egyetlen irodalmi közlés jelent meg (Wallington 1990), a THF-d8 + OH és THF-d4 + OH reakcióról pedig tudomásom szerint egy sem.

A következő irodalmi részben bemutatom az OH-gyök előfordulását és jelentőségét, és tárgyalom az alifás- és gyűrűs éterekkel végbemenő reakcióit.

2.2.1 Az OH-gyök szerepe a légkör kémiájában és az égésekben

A Föld légköre egy körülbelül 800 km vastagságú gázburkolat (felső határa nem egyértelműen meghatározható, mivel éles határ nélkül megy át a bolygóközi térbe). A légköri nyomás a magasság növekedésével exponenciálisan csökken, míg a hőmérsékletváltozás nem monoton. A hőmérséklet változása szerint több részre oszthatjuk a légkört. A legalsó, körülbelül 10-15 km vastag réteg a troposzféra, ahol a levegő melegítését főleg a földfelszín végzi, ezért a magassággal csökken a hőmérséklet, kb. -50–60 °C-ig. A troposzféra felett helyezkedik el a sztratoszféra, amelyben a hőmérséklet újra nőni kezd, ami magyarázható az ózon ún. „réteges” eloszlásával a légkörben. A sztratoszférába bejutó napfény 200–300 nm közötti tartományát az ózon elnyeli, ezzel melegítve a légkört; a sztratoszféra feletti mezoszférában újra csökken a hőmérséklet (Mészáros 1997), (Finnlayson-Pitts 2000).

A troposzférában intenzív keveredési folyamatok játszódnak le a melegebb levegőcellák folyamatos felfelé áramlása miatt. A légköri víztartalom döntő hányada a troposzférában található, itt játszódnak le a meteorológiai folyamatok nagy része.

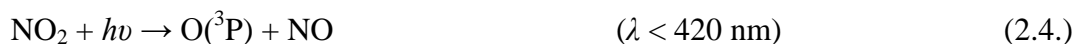
A sztratoszférát és troposzférát elválasztó tropopauzában nincs számottevő hőmérsékletváltozás, ezért a függőleges áramlások gyakorlatilag megszűnnek, az anyagtranszport kizárólag diffúzióval zajlik. A földfelszín felől érkező anyagoknak csak azon része jut el a sztratoszféráig, amiknek elég hosszú a tartózkodási idejük ahhoz, hogy diffúzióval átjussanak a tropopauzában.

A légszennyezők, pl. a biológiai és antropogén eredetű szerves anyagok tartózkodási idejét légköri kiürülésük sebessége határozza meg. Ez történhet hatékony fotooxidációs folyamatok, valamint száraz- vagy nedves kiülepedés útján. A lebomlás legfontosabb iniciálási lépése a gyökképződés, ami történhet fényelnyelés, vagy kémiai reakció hatására. A troposzféra legreaktívabb szabadgyöke a hidroxilgyök, ezért a szennyezők kémiai lebomlásának első lépése általában az OH-gyökkel végbemenő reakciójuk: az OH-gyököt a légkör „mosószerének” (detergent) is nevezik (Finlayson-Pitts 2000).

Nagy szerepéhez képest az OH-gyök átlagos globális koncentrációja mindössze $\sim 10^6$ molekula cm^{-3} (24-órás átlag) (Heard 2003). Ez a koncentráció egy „jól pufferolt”, állandó érték, ami annak köszönhető, hogy az OH-gyök kémiai láncreakciókban újraképződik. Az OH-gyök legfontosabb légköri forrása az ózon fotolíziséből keletkező gerjesztett oxigénatom ($\text{O}(^1\text{D})$) reakciója vízmolekulával:



A troposzférikus ózon az oxigénatom és oxigénmolekula reakciójából keletkezik:

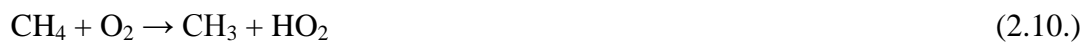


A (2.1.)-(2.2.) reakciósor mellett kisebb jelentőségű primer OH-gyökforrás még salétromossav (HONO) és hidrogén-peroxid (H_2O_2) fotolízise a troposzférában. A fenti reakcióséma lejátszódik szennyezett, és érintetlen troposzférában is, de kb. $2\text{-}3 \times 10^7$ molekula cm^{-3} NO koncentrációnál (pl. a szennyezett városi levegőben) megnő a szekunder gyökforrás folyamatok, így elsősorban az illékony szerves vegyületek (Volatile Organic Compounds, VOCs) lebomlásához köthető kémiai láncreakciók jelentősége:



A légköri szerves molekulából gyakran egy hidrogénlehasítási reakción keresztül, szénen centrált szabadgyök keletkezik, R (pl. szénhidrogén esetén alkil-, formaldehid esetében formilgyök). A szabadgyök pillanatszerűen reagál oxigénmolekulával (2.7. reakció), a keletkező peroxilgyök pedig oxidálja a jelenlévő NO-molekulákat (2.8.). A keletkező NO₂ molekulák a (2.4.)-(2.5.) egyenleteknek megfelelően ózonná alakulnak, amelyből a korábban bemutatott séma alapján OH-gyökök keletkeznek.

Mindennapi életünkben hatalmas jelentősége van az égési folyamatoknak, elég csak a belső égésű motorok, illetve erőművek működésére, vagy akár a főzésre, fűtésre gondolni (Turns 2000). Az égés – a légkör kémiai folyamataihoz hasonlóan – oxidációs láncreakció. A szerves anyagok, vagy pl. a hidrogéngáz égésének láncindító lépésében szabadgyökök keletkeznek:



A H-atom reakciója oxigén molekulával (2.11. egyenlet) az égési folyamatokra legjellemzőbb, legfontosabb láncelágazási lépés:



A keletkező hidroxilgyök az egyik legfontosabb lánckezdő reaktáns a magas hőmérsékletű oxidációkban is, ahol olyan OH-reakciók is fontosak lehetnek, amelyeknek nagy az aktiválási energiája (Gardiner 1984), (Turns 2000). Az OH-gyök és a (2.10.) egyenletben keletkező metilgyök gyök-gyök reakciója egymással minden szerves anyag égésében fontos szerepet játszik, ugyanis a (2.12.) lánctörési kombinálódásuk mellett láncfolytatási reakcióra (2.13.) is képesek, amelyben nagyon reaktív ¹CH₂-gyök keletkezik (Deters 1998), (Jasper 2007):



Az égések láncindító lépésében keletkező R szabadgyök a légköri viselkedéséhez hasonlóan, a nagy hőmérsékletű égésekben is gyorsan reagál oxigénmolekulával ((2.7.) egyenlet). Ez a reakció az egyik legtöbbet tanulmányozott égéskémiai reakció, amelyről két összefoglaló közlemény is megjelent (Rienstra-Kiracofe 2000), (Taatjes 2006). A RO₂-gyökből HO₂-gyök kilépéssel, vagy a szénlánc felhasadásával alkén keletkezhet, de előtérbe kerül egy nagy aktiválási energiát igénylő hidrogénvándorlási lépés, és az azt követő bomlási reakció is (Taatjes 2006):



Az égések hőmérsékletén legtöbbször tanulmányozott reakciók az alifás szénhidrogének elemi reakciói hidroxilgyökkel. A benzinnel jól elegyedő, viszonylag nagy égéshővel rendelkező, „biobenzinnek” („biogasoline” (Zhang 2010)) is nevezett n-butanol OH-reakciójának kinetikája iránt is egyre nagyobb az érdeklődés (Vasu 2010), (Pang 2012). Szemben az n-butanollal, a potenciális bioüzemanyag 2-metil-tetrahidrofuran OH-reakciójáról az égés hőmérsékletén tudomásom szerint egyetlen közlemény sem jelent meg.

2.2.2 Az OH-gyök reakciója éterekkel és gyűrűs éterekkel

Értekezésemben gyűrűs éterek OH-reakcióinak kinetikáját mutatom be, ezért ebben a szakaszban a hidroxilgyök alifás és gyűrűs éterekkel végbemenő reakcióinak kinetikáját tárgyalom.

Az éterek szinte teljes mértékben antropogén forrásokból kerülnek a környezetbe (Arif 1997), (Johnson 2001): ipari oldószerek, égések köztitermékei, üzemanyag-adalékok. Légköri viselkedésük hasonló az alkánokéhoz, lebomlásuk hidrogénlehasítási OH-reakciókon keresztül megy végbe, a keletkező gyök O₂-molekulával reagálva peroxilgyököt képez. A lebomlás végterméke sokszor észter, hasonlóan az aldehidek és ketonok megfelelő reakcióihoz.

A sebesség meghatározó OH-reakció általában gyorsabb, mint az alkánok reakciói, ami magyarázható azzal, hogy a C–O–C kötés csökkenti az oxigénnel szomszédos

szénatomokhoz kapcsolódó hidrogénatomok kötési energiáját, ezzel megkönnyítve lehasításukat (Mellouki 2003).

Alifás éterek. A kismolekulatömegű éterek OH-reakciójáról számos közlemény jelent meg, mind „abszolút” mind relatív módszerek alkalmazásával. A dimetil-éter + OH reakciót széles hőmérséklettartományban vizsgálták (Tully 1987), (Wallington 1988), (Wallington 1989), (Mellouki 1995), (Bonard 2002), (Bänsch 2013). Hőmérsékletfüggése követi az Arrhenius-törvényt, nyomásfüggést nem tapasztaltak.

A dietil-éter OH-reakciója esetén szobahőmérséklet körüli hőmérsékleteken enyhe negatív hőmérsékletfüggést találtak (Tully 1987), (Wallington 1988), (Mellouki 1995). Hasonlóan, a dipropil-éter reakciósebessége is kismértékben csökken a hőmérséklet növelésével (Wallington 1988), (Bennett 1989), (Mellouki 1995).

Megállapítható, hogy a szénlánc hosszának növelésével nő a reakciók sebessége, szobahőmérsékleten a dipropil-éter a dietil-éternél körülbelül másfélszer, a dimetil-éternél nyolcszor gyorsabban reagál. A nem szimmetrikus alifás éterek közül az etil-metil-éter reakciósebessége a dimetil-éter és dietil-éter reakciósebessége közé esik (Starkey 1997), míg a butil-metil-éter reaktivitása összemérhető a dipropil-éterével (Wallington 1988), (Wallington 1989). Ezzel szemben a metil-terc-butil-éter reaktivitása alig nagyobb, mint a dimetil-éteré (Wallington 1988), (Wallington 1989), (Bonard 2002). A hosszabb szénlánc aktiváló hatását valószínűleg egy gyűrűs komplex kialakulása, és az azon keresztül lezajló molekulán belüli H-átadás okozza (Mellouki 2003).

Gyűrűs éterek. Értekezésemben két gyűrűs éter, a 2MTHF(1) és THF(2) OH-reakcióját mutatom be. A THF + OH (2) reakcióról több közlemény is megjelent a szakirodalomban (Ravishankara 1978), (Wallington 1988), (Moriarty 2003). Szobahőmérsékleten, különböző nyomásokon, „direkt” és relatív módszereket alkalmazva, egymással jól egyező eredményeket kaptak. Moriarty és munkatársai a reakció hőmérsékletfüggését is vizsgálták, és enyhe negatív hőmérsékletfüggést állapítottak meg szobahőmérséklethez közel (Moriarty 2003).

A 2MTHF + OH (1) reakcióról azonban mindössze egyetlen kinetikai adat található az irodalomban. Wallington és munkatársai villanófény-fotolízissel és a relatív sebességek módszerével határozták meg a reakció sebességi együtthatóját, és vizsgálták hőmérsékletfüggését. Eredményeik alapján megállapítható, hogy a 2-metiltetrahidrofuran reaktivitása OH-gyökkel lényegesen nagyobb, mint a THF reaktivitása, ami valószínűleg az α -helyzetű C-atomhoz kapcsolódó hidrogénatom kisebb kötődisszociációs energiájával magyarázható. A szerzők enyhe negatív hőmérsékletfüggést tapasztaltak.

A 2,5-dimetil-terahidrofurán reakciósebessége nagyobb, mint a 2-metil-tetrahidrofuráné (Simmie 2012), ami a többszörös metil-szubsztitúcióval magyarázható. A THF és származékai egy ún. „reakció előtti” komplexen keresztül reagálnak OH-gyökkel (Giri 2017), (Simmie 2012), ami lehetőséget teremt szokatlan kinetikai viselkedésekre, mint pl. a nyomásfüggés, vagy negatív hőmérsékletfüggés. Ez egy gyengén kötődő hidrogén-hidas komplex, aminek energiája a kiindulási termékek energiaszintjénél kisebb, a reakcióknak nincs energiagátja.

A gyűrűs éter szénszámának növelésével tetrahidropiránhoz illetve oxepánhoz juthatunk. A tetrahidropirán lassabban reagál OH-gyökkel, mint a tetrahidrofurán (Dagaut 1990), (Moriarty 2003), míg az oxepán reaktivitása közel azonos az OH-gyökkel, mint a tetrahidrofuráné. (Dagaut 1990), (Moriarty 2003).

Kijelenthető, hogy a gyűrűs éterek lassabban reagálnak OH-gyökkel, mint az alifás éterek, ami valószínűleg azzal magyarázható, hogy a gyűrűs komplex kialakulása sztérikusan gátolt a gyűrűs éterek esetén. A sebesség-csökkenés azonban viszonylag kismértékű, ami azt jelzi, hogy a C–O–C kötés aktiváló hatása a gyűrűs szerkezetben is érvényesül. Meghatározó jelentőségű a reaktivásra a lehasításra kerülő H-atom kisebb kötésszociációs energiája az alifás szénhidrogénekhez képest (Mellouki 2003).

2.3. Gyűrűs éterek, észterek és rokon vegyületeik fotokémiája

Az alábbiakban röviden ismertetem azoknak a vegyületeknek és néhány rokon molekulának a fotokémiai irodalmát, amelyek kísérleti kutatásával értekezésemben foglalkoztam.

2.3.1. Tetrahidrofurán (THF) és 2-metil-tetrahidrofurán (2MTHF)

Munkámban két gyűrűs éter, a 2MTHF(1) és THF(2) OH-gyökkel végbemenő gázfázisú elemi reakciójának kutatását végeztem el a legrészletesebben, és meghatároztam a OH-reakciókra vonatkoztatott légköri élettartamukat. Mindkét molekula ~200 nm-től kezd elnyelni és az első abszorpciós sáv maximuma ~185 nm-nél található (Kizilkilic 1980), Doucet 1972), így fotolízisük a troposzféra légrétegeiben nem lehet jelentős. Kevés és ellentmondó adatot találtam azonban a 2MTHF spektrumáról az irodalomban, ezért határoztam meg újra az abszorpciós spektrumot.

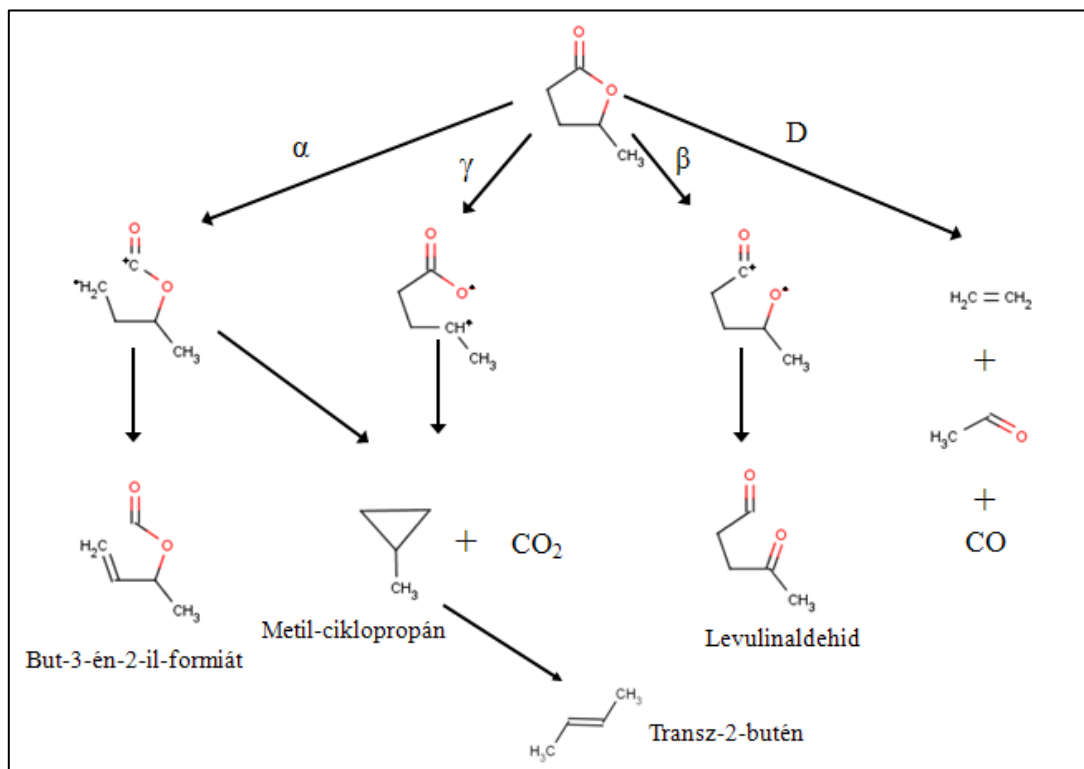
2.3.2. γ -valerolakton (GVL)

Kutatócsoportunkban körülbelül 8 év óta foglalkozunk a megújuló bioanyag γ -valerolakton reakciókinetikai, fotokémiai és fotofizikai kutatásával (Demeter 2013), (Illés 2013), (Farkas 2014a), (Farkas 2015). A gyűrűs észter GVL(5) fényelnyelése, hasonlóan az alifás aldehidekhez és ketonokhoz (Calvert 1967) a molekula $>C=O$ funkciós csoportján történik, $n-\pi^*$ átmenet megy végbe, de a GVL π^* pályájának energiája lényegesen nagyobb, ezért a fényelnyelés rövidebb hullámhosszokon történik – amint az az alifás észterekkel való analógia alapján feltételezhető (Coyle 1978).

Először a GVL abszorpciós spektrumát határoztuk meg (Farkas 2014a), (Farkas 2015), ami korábban nem volt ismert. Megállapítottuk, hogy a GVL molekula fényelnyelése kb. 260 nm alatt kezd jelentőssé válni acetonnitril, illetve desztillált víz oldószerben. Az utóbbi időben felmerült azonban annak a lehetősége, hogy a spektrofotométer kalibrációja hibás volt, ezért az abszorpciós spektrumokat újra felvettem és az új abszorpciós keresztmetszet értékekkel határoztam meg a GVL fogyási kvantumhatásfokát impulzus-lézer fotolízis kísérletekből, amit értekezésemben tárgyalok.

Farkas és munkatársai (Farkas 2014a), (Illés 2013), (Farkas 2015) a GVL fotolízis termékeit az exciplex-lézer 248 nm-es, illetve néhány mérés a 193 nm-es hullámhosszán, acetonitril oldószerben vizsgálták ($T = 298 \text{ K}$). A fotolízis során but-3-én-2-il-formiát, levulinaldehid, etilén, acetaldehid, transz-2-butén, cisz-2-butén, metán, acetilén, etán, propilén, metanol, szénmonoxid és szén-dioxid termékek keletkezését állapították meg. A felsorolt termékek közül a but-3-én-2-il-formiát a fő termék. A meghatározott termékek összhangban vannak egy olyan fotokémiai mechanizmussal, amelyben a fényelnyelést követően a GVL gyűrűje különböző helyeken nyílik fel, így különböző biradikálisok keletkeznek, amelyekből átrendeződéssel, és/vagy bomlási reakcióval jönnek létre az azonosított termékek. A mechanizmus vázlatát a 2.2. ábrán mutatom be, a mechanizmus részletesebb ismertetése és indoklása a (Farkas 2015) közleményben található.

A Kutatócsoportunkban javasolt fotobomlási mechanizmus összhangban van Simonaitis és Pitts hagyományos fotokémiai módszerrel végzett kutatási eredményeivel (Simonaitis 1968), (Simonaitis 1969), (Simonaitis 1971). A hivatkozott szerzők, legrészletesebben a γ -butirolaktont (GBL) vizsgálták, fontos megállapításokra jutottak azonban a γ -valerolaktont (GVL) fotokémiájával kapcsolatban is. A kioltásos és higany-szenzibilizált kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a telítetlen formiát és a 'D' reakcióút termékei triplett állapotból, míg a többi termék gerjesztett szingulett állapotból keletkezik (Simonaitis 1968), (Simonaitis 1969), (Simonaitis 1971).



2.2. ábra. A γ -valerolaktont fotobomlási mechanizmusa (Farkas 2015).

2.3.3. 5-hidroximetil-furfural (5HMF)

A $-\text{CH}(\text{=O})$ és $-\text{CH}_2\text{OH}$ funkciós csoportot tartalmazó gyűrűs éter, az 5HMF(6), fotokémiailag aktív viszonylag hosszabb hullámhosszakon, a földfelszínre eljutó „aktinikus” ($\lambda > 290 \text{ nm}$) sugárzási tartományban is. Az 5HMF előállítható növényi biomasszából, a biomassza értéknövelő átalakításának, a „bioraffinálásnak” egyik kulcsfontosságú platform vegyülete (részletesebben ld. a 2.1 Szakaszban).

Annak ellenére, hogy az 5HMF publikációinak száma az utóbbi években ugrásszerűen megnőtt, több mint 200 cikk jelenik meg a témában évente (van Putten 2013), alig néhány közlemény foglalkozik az 5HMF fotokémiájával és fotofizikájával az 1975-től kezdődően vizsgált időszakban. Ez meglepő, mivel a fotokémiai kutatások nyomán ennek az új bioanyagnak a szintetikus fotokémiai úton történő hasznosítását is megismerhetnénk, és azért is az, mert az 5HMF-nek nagyon erős elnyelése van a közeli UV tartományban, ahol sokféle fényforrás áll rendelkezésre a kísérletek elvégzésére. Az abszorpciós sáv maximuma 284 nm hullámhosszon van, ahol a moláris abszorpciós együttható értéke, desztillált vízben, $16830 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ (White 1979), (Zhang 2017). Ezen a hullámhosszon határozzák meg spektrofotometriás, ill. HPLC–UV-Vis módszerrel, pl. a savval kezelt cellulóz minták, illetve különböző élelmiszerek (pl. méz) 5-hidroximetil-furfural tartalmát (White 1979), (Zhang 2017).

Brustugun és munkatársai egy orvosi problémához kapcsolódóan végezték el az 5HMF fotofizikai és fotokémiai vizsgálatát (Brustugun 2005). Az infúziós terápiában a gyógyszert gyakran glükóz tartalmú oldattal juttatják a szervezetbe, és az oldat sterilizálását hőkezeléssel végzik, amelynek során kis koncentrációban 5HMF is keletkezik. Az 5HMF viszonylag hosszabb hullámhosszakon is foto-aktív, például a műtétek fényviszonyai mellett is az, így felvetődik a kérdés, hogy ennek milyen hatása lehet az infúziós gyógyszerek fotostabilitására. A szerzők megmutatták, hogy az 5HMF fotofizikai úton és gyökreakciókon keresztül destabilizálja az izoprenalin (IP) gyógyszert, gyorsítja a lebomlását (az izoprenalin légzési nehézségek kezelésére szolgáló gyógyszer).

Folytonos besugárzással, impulzus-lézer fotolízissel és impulzus radiolízissel végeztek kísérleteket, HPLC analízisekkel mérték az izoprenalin fogyását, tranziens abszorpcióval követték a gerjesztett triplétt állapotú 5HMF ($^3\text{5HMF}$) és több más tranziens időbeli változását, és folytonos besugárzás mellett, lumineszcenciája alapján észlelték a szingulett oxigén molekulát ($^1\text{O}_2$) a reakcióelegyben.

Egy Xe lámpa teljes spektrumával (310–800 nm) végzett besugárzás alapján megállapították, hogy 3 óra alatt az IP koncentrációja jelentősen, 10–34%-al lecsökkent, azoknál az 5HMF koncentrációknál, amelyek az infúziós oldatokban előfordulnak.

Brustugun és munkatársai (Brustugun 2005) meghatározták a $^3\text{5HMF}$ abszorpciós spektrumát, amelynek maximumát 320- és 430 nm-nél állapították meg, valamint a triplett-képződés kvantumhasznosítási tényezőjét, amire az $1,00 \pm 0,15$ értéket javasolták (gerjesztés: 266 nm). Megállapították, hogy az 5HMF nagyon hatékony forrása az $^1\text{O}_2$ molekulának, a képződési kvantumhatásfok $0,6 \pm 0,1$ (O_2 -vel telített oldat, gerjesztés: 333 nm).

A hidroximetil csoport valószínűleg csak kevésbé befolyásolja az 5HMF fotofizikai és fotokémiai tulajdonságait, az aldehid csoport az 5HMF molekula kromofór csoportja, így a korábbi években, a rokon furfural (FA) molekulával végzett tanulmányok tájékozódásul szolgálhatnak az 5HMF vonatkozásában is. Gandini és munkatársai az 1970-es évek közepén klasszikus és impulzus-lézer kísérletekkel részletesen tanulmányozták a furfural fotofizikai (Gandini 1976a) és fotokémiai (Gandini 1976b) sajátságait gőzfázisban. Az abszorpciós spektrumban rövid hullámhosszakon egy erős, $\pi\text{-}\pi^*$ átmenetnek megfelelő sávot állapítottak meg ~ 255 nm-es maximummal, valamint hosszabb hullámhosszaknál egy sokkal gyengébb, $n\text{-}\pi^*$ átmenetnek megfelelő sávot, amelynek maximuma ~ 330 nm-nél található. A $\pi\text{-}\pi^*$ gerjesztésnél emissziót nem észleltek, jól mérhető foszforeszcenciát tapasztaltak azonban az $n\text{-}\pi^*$ sávban végzett gerjesztéskor. Meghatározták a triplett állapot élettartamát és képződésének kvantumhatásfokát, valamint a spinváltó folyamat (ISC) kvantumhatásfokát, amelyre 1-hez közeli értéket állapítottak meg.

A fotofizikai vizsgálatok mellett a kanadai kutatócsoport meghatározta a furfural fogyását és a termékek képződésének kvantumhasznosítási tényezőjét is (Gandini 1976b). A $\pi\text{-}\pi^*$ sávban, 253,7 nm hullámhosszon végzett besugárzással, a kvantumhatásfokok (Φ) sorrendjében, a következő termékeket állapították meg: CO ($\Phi_{\text{CO}}(253,7 \text{ nm}) = 2,0$ – nulla nyomásra extrapolált érték), metil-acetilén, allén, furán, ciklopropén, CO_2 és acetilén. Az $n\text{-}\pi^*$ sávban, 313- és 366 nm-en végzett fotolízissel gyakorlatilag ugyanezeket a termékeket határozták meg, azonban sokkal kisebb kvantumhatásfokkal, pl. $\Phi_{\text{CO}}(313 \text{ nm}) \approx 0,01$ (Gandini 1976b).

A közelmúltban Kutatócsoportunkban Demeter és munkatársai tanulmányozták az 5HMF fotofizikáját és fotoredukciós kinetikáját 2-propanollal (Demeter 2019). Ezekbe a kutatásokba kapcsolódtam be az értekezésemben bemutatásra kerülő vizsgálatok elvégzésével. A kollégák, egyebek mellett foszforeszcencia spektrumokat, foszforeszcencia kvantumhatásfokot, a gerjesztett állapotok energiáját és a fotoredukciós reakció kinetikai

paramétereit határozták meg spektroszkópai- és impulzus-lézer fotolízis – tranziens-abszorpció (PLP-TAS) kísérletekkel, az eredményeket DFT számításokkal támasztották alá (Demeter 2019). További részletek ismertetésétől eltekintek, mivel a vizsgálatok még nem zárultak le, és nincsenek publikált eredmények.

3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

3.1 OH-reakciók sebességi együtthatójának meghatározása

Kutatásaimban az elemi OH-reakciók kinetikáját közvetlen és közvetett kísérleti módszerek alkalmazásával egyaránt tanulmányoztam. A közvetlen (direkt, vagy abszolút) módszerek használatakor az elemi reakció sebességi együtthatóját a reakcióban részt vevő egyik komponens közvetlen detektálásával határozzuk meg. Legtöbbször az egyik rövid élettartamú (tranziens) reaktánst (atomot, ill. szabadgyököt) detektáljuk szelektív és érzékeny spektroszkópiai módszerrel. A reaktív részecske előállítása történhet nagy sebességű, inert gázáramban, mikrohullámú kisüléssel. Ezt gyorsáramlásos módszernek (DF, Discharge Flow) hívjuk (Howard 1979). A direkt módszerek egy másik csoportjában a tranziens reaktánst fény- vagy egyéb sugárzás rövid impulzusával állítják elő. A villanó lézer-fotolízis (PLP, Pulsed Laser Photolysis) különösen előnyösen használható a direkt reakciókinetikai kísérletekben (Pilling 1995). Az általam alkalmazott direkt kinetikai módszereket a Függelék F.1. táblázatában hasonlítom össze.

A közvetett (vagy relatív) módszerek (RR, Relative Rate) alkalmazásakor a mérendő reakció sebességét egy, az irodalomból jól ismert reakció sebességéhez hasonlítjuk. Ez történhet a stabil reaktánsok fogyásának, vagy a reakciótermékek képződésének mérése útján. A módszer reaktív szennyeződésekre kevésbé érzékeny, és jól alkalmazható viszonylag lassú reakciók vizsgálatára is (Kurylo 2003). A direkt és relatív módszereket a Függelék F.2. táblázatában hasonlítom össze.

A kisnyomású direkt kinetikai kísérleteket DF módszerrel végeztem, amelynél rezonancia-fluoreszcenciával (RF) detektáltam az OH-gyököt, míg a nagyobb nyomású PLP kísérletekben a detektálás lézer-indukált fluoreszcenciával (LIF) történt. Az RR kísérletekben a reaktáns molekula és a referencia molekula fogyását gázkromatográfiás (GC) analízisekkel határoztam meg.

3.1.1 Gyorsáramlásos kísérleti módszer (DF-RF)

A DF-RF módszert az $\text{OH} + 2\text{MTHF}$ (1) reakció sebességi együtthatójának meghatározására használtam kis nyomáson ($p = 2,64$ mbar).

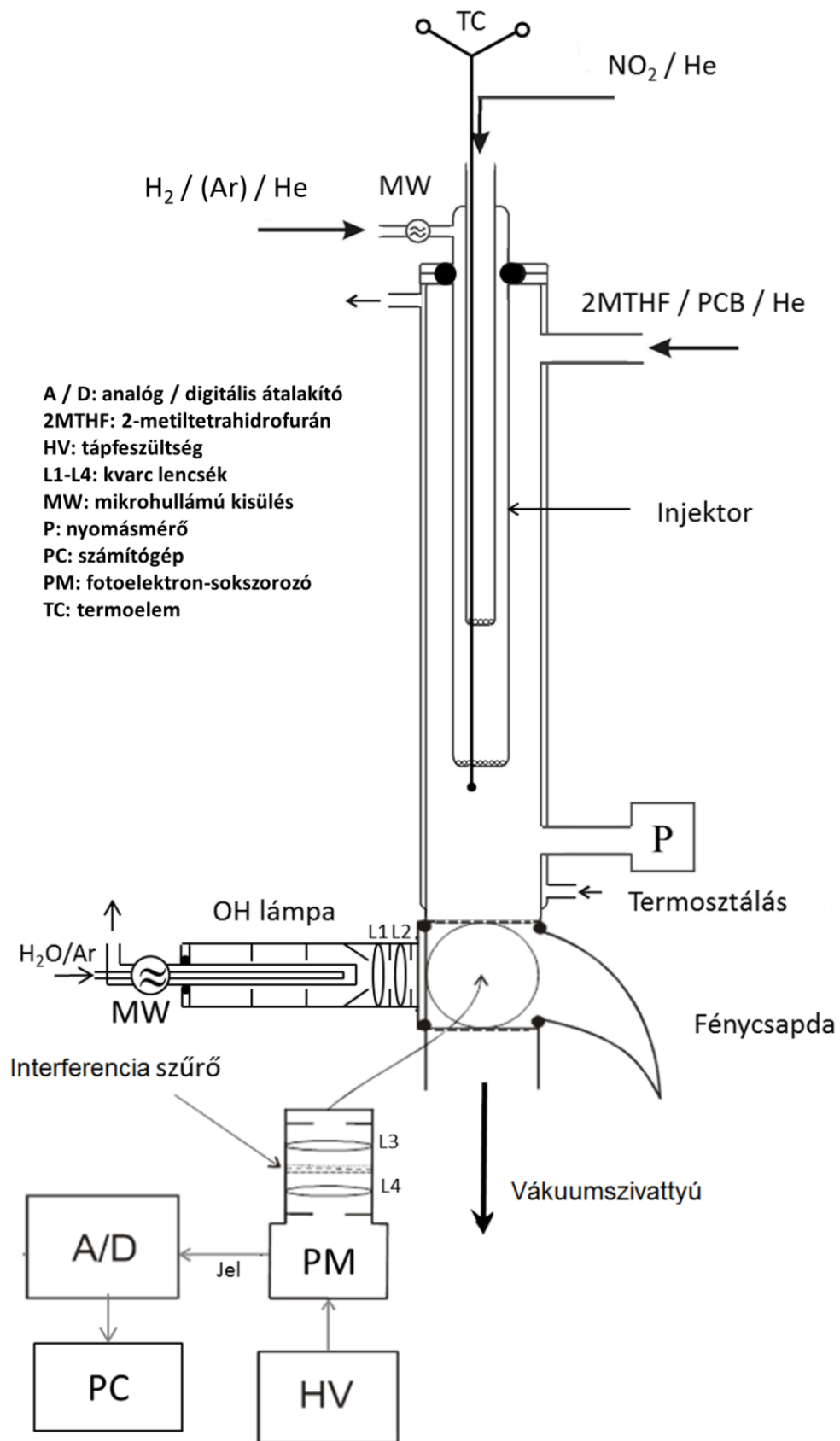
A gyorsáramlásos berendezés jellemzője, hogy a reakciót nagy sebességgel áramló inert gázban (He) hajtjuk végre (méréseimben $v_{lin} \approx 2000 \text{ cm s}^{-1}$ volt a lineáris gázsebesség). A reakcióidőt a reaktánsok kontaktideje határozza meg, és mivel az áramlás dugószerű, a reakcióidőt a detektortól mért távolság és a lineáris gázsebesség hányadosa adja; a DF módszer a milliszekundumos időskálán végbemenő reakciók vizsgálatára a legalkalmasabb. A kísérleteimben használt berendezés vázlatos rajza a 3.1. ábrán látható.

A berendezés főbb részei:

- Mozgatható injektor
- Csőreaktor
- Detektáló egység
- Gázkezelő vákuumrendszer és vákuumszivattyúk

Az *injektor* a reaktor tengelyében helyezkedik el, ebben történik az OH-gyök előállítása és ez szolgál a reakcióidő változtatására. Az injektor egy 16 mm külső átmérőjű kvarc cső, amelynek belsejében egy 6 mm átmérőjű rövidebb kvarc cső található. Az injektor felső részéhez egy kvarc kisülési cső csatlakozik, amelyen híg H_2 / He elegyet ($[\text{H}_2] \approx 6 \times 10^{12} \text{ molekula cm}^{-3}$) vezettem keresztül. A cső egy mikrohullámú generátor (Medical Supplies, Microtron 200) üregében helyezkedik el, amely 2450 MHz-es mikrohullámot állít elő. Ennek hatására a hidrogénmolekulák közel 15%-a hidrogénatomokra disszociált. Az elegy kis mennyiségű argont is tartalmazott, ami megnövelte a disszociáció határfokát. Az így előállított H-atomok a belső csőből kilépő híg NO_2 -árammal ($[\text{NO}_2] \approx 4 \times 10^{12} \text{ molekula cm}^{-3}$) találkoznak, és gyors reakcióban átalakulnak hidroxil-gyökké: $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$.

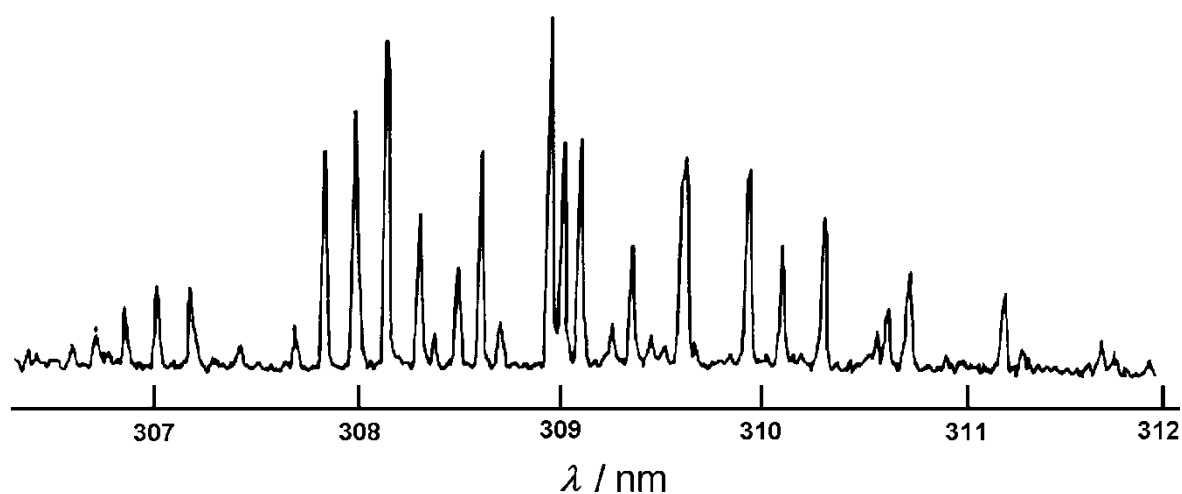
A kísérleti összeállítás lelke a függőlegesen elhelyezett áramlásos *csőreaktor* (Pyrex, 600 mm hosszúságú, 40,1 mm belső átmérőjű), ennek közepében helyezkedik el a mozgatható injektor. A reaktor alján folyamatosan mértem a nyomást (MKS Baratron, 0–10 Torr mérőfej). A reaktor belső felülete inert halogénezett paraffingyantával (Halocarbon Corporation, Series 1200) van bevonva, ami csökkenti a felület aktivitását, így csökkenti a zavaró fali reakciók jelentőségét. A reaktor oldalsó csövén bevezetett reaktáns elegy az injektor aljához érve pillanatszerűen keveredett az OH-gyökökkel, és megkezdődött a reakció. Megjegyzendő, hogy a $\text{H} + \text{NO}_2$ gyors reakció ($k = 1,27 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Sander 2011)) az injektor belsejében teljesen lejátszódott, így a gyökök előállítása a reakciótól térben teljesen elkülönült.



3.1. ábra. Az OH + 2MTHF reakció vizsgálatára használt DF–RF készülék vázlatos rajza (Illés 2016).

Az injektor mozgatásával változtatni lehet a távolságot a detektorblokk és az injektor között, ezzel különböző hosszúságú kontaktidőt biztosítva a reakciópartnereknek. A reaktort egy termosztáló köpeny vette körül, amiben desztillált vizet keringtettem szobahőmérsékleten ($T = 298$ K) egy Julabo F81-MV termosztáttal, így a reaktor vizsgált részén ($\Delta z = 10\text{--}40$ cm) a hőmérséklet ± 1 K-en belül állandó volt. A kísérleteket alacsony nyomáson ($p = 2,64$ mbar) végeztem.

A termosztált zónán kívül csatlakozott a reaktorhoz a *detektáló egység*. A reakciósebességi együttható meghatározásához az OH-gyök koncentrációváltozását követtem, amelyhez egy nagy érzékenységu rezonancia-fluoreszcencia (RF) észlelési módszert alkalmaztam. Az RF detektálás alapja az, hogy a vizsgált atom vagy szabadgyök gerjesztése és emissziója ugyanazon két energiaszint között jön létre, ami kimagaslóan érzékeny és szelektív detektálást tesz lehetővé. A gerjesztő fényforrás egy OH-rezonanciálámpa volt, ami egy mikrohullámú kisülésben elhelyezett, optikai ablakkal felszerelt kvarc kisülési cső (mikrohullám generátor: AF-Analysentechnik, GMW 24-303 DR). Ezen keresztül vízgőzzel telített argont áramoltattam. A kisülés hatására a vízmolekulák disszociáltak, és a keletkezett OH-gyökök gerjesztődtek, majd olyan hullámhosszú RF-fényt emittáltak, amelyet a reaktorban áramló OH-gyökök elnyeltek. A lámpa emissziós spektruma a 3.2. ábrán látható. A kibocsátott fényt Suprasil lencsékkel a detektorblokk közepébe fókuszáltam (3.1. ábra). Az optimális működési körülményeket egy túszeleppel (Hoke, Micromite) állítottam be, és nyomásmérővel ellenőriztem (MKS Baratron, 0 – 10 Torr mérőfej).



3.2. ábra. Az alkalmazott OH rezonancia-lámpa emissziós spektruma (Stuhl 1972).

A detektorban lévő OH-gyökök az RF-fény hatására gerjesztődtek, és a gyökkoncentrációval arányos jelet bocsátottak ki, melyet a gerjesztő fénysugár vonalával egy síkban, arra merőlegesen egy fotoelektron-sokszorozó (PM-Thorn EMI 9781QB) katódjára fókuszáltam Suprasil lencsék segítségével. A fókuszált fénysugárban egy interferencia-szűrő helyezkedett el (Oriel LOT, $\lambda_{\max} = 307$ nm, $T_{\max} = 25\%$, $FWHM = 25$ nm) a rezonáns fénysugarak kiválasztása céljából.

A PM analóg jele digitalizálás után egy erre a célra készült számítógépes adatfeldolgozó rendszerbe került (H-Interorg Rt., 2013). A jel/zaj viszony javítása érdekében egy adott injektor pozíciójánál (reakcióidőnél) több percig végeztem az átlagolást.

A berendezés kiszolgáló egységeként működő *gázkezelő és gázelszívó vákuumrendszer* a gázelegyek elkészítésére és tárolására, valamint a reaktorba ismert áramlási sebességgel történő bejuttatásukra szolgált. Az egyes tárolólombikokban híg 2MTHF / PCB / He, NO₂ / He, H₂ / He és Ar / He elegyek voltak. A perfluor-ciklobután (PCB) egy inert gázkromatográfiás belső standard, melynek segítségével az 2MTHF-elegy összetételét ellenőriztem. Az elegyeket 6-10 dm³-es tárolólombikokban, manometrikus beméréssel, készítettem el, amelyhez kalibrált nyomásmérőket használtam (MKS Baratron, 0 – 100 Torr, 0 – 1000 Torr mérőfej); keveredés céljából az elegyeket elkészítés után egy napig állni hagytam. A 2-metil-tetrahidrofuránt minden esetben levegőmentesítettem új elegy készítése előtt.

Az elegyekhez puffergázként és a reaktorba juttatásukhoz vivőgázként héliumot használtam. A nagy feleslegben használt vivőgáz-áramok szabályozása kalibrált, elektronikus áramlásszabályozókkal (Tylan FC-260 és Aalborg GFC 17), az elegy-gázáramok szabályozása pedig túszelepekkel (Hoke, Micromite) történt. A túszelep, a lombikok nagy térfogata és a gázelegyek túlnyomása (tipikusan $p \approx 1000$ mbar) biztosította a gázáramok állandóságát. A túszelep után elhelyezett, kapacitív nyomásérzékelőkkel (EI Division és Schaewitz) felszerelt, kalibrált térfogatú lombikok alkalmazásával határoztam meg az egyes komponensek parciális áramlási sebességét és ebből koncentrációjukat a reaktorban. Az ismert térfogatba beáramló gáz nyomásnövekedését egy analóg írószerkezettel (rekorder (Radelkis OH-814)) jegyeztem fel; a mért nyomásváltozásokból és az elegyek ismert százalékos összetételéből az említett számítógépes rendszer meghatározta a koncentrációkat.

A gázkezelő rendszer és a mozgatható injektor összekötését flexibilis acélcsövekkel (1 m hosszú, 12 mm belső átmérőjű) oldottam meg. A gázkezelő rendszerben a vákuumot két rotációs vákuumszivattyú (Tungsram BP-8 és Alcatel CIT) szolgáltatta, melyet Pirani vákuummérőkkel (Edwards AGD 101M, MLW PP-Vakuummeter) ellenőriztem. Az

alkalmazott áramlási sebesség nagyobb volt, mint a korábbi kísérletekben (Song 2015), amire a reakció nagyobb sebessége miatt volt szükség. Ezért a reaktorhoz három, nagy szívási teljesítményű rotációs szivattyút csatlakoztattam (Edwards 40-L, Edwards 80-L és Tungfram BPL-25).

A rotációs szivattyúk nagyméretű, folyékony nitrogénnel hűtött csapdákon keresztül csatlakoztak a vákuumszerkezethez. A csapdák kifogták a korrozív anyagokat – védve a pumpákat –, és megakadályozták az olajgőzök visszadiffundálását a reaktorba. A hélium vivógáz aktivált szilikagél tartalmazó, és folyékony nitrogénnel hűtött csapdákon keresztül jutott az injektorba és a reaktorba. A gondos csapdázásnak, főleg a víznyomok eltávolításának, különösen a mikrohullámú kisülésen keresztül vezetett gázáramnál volt jelentősége.

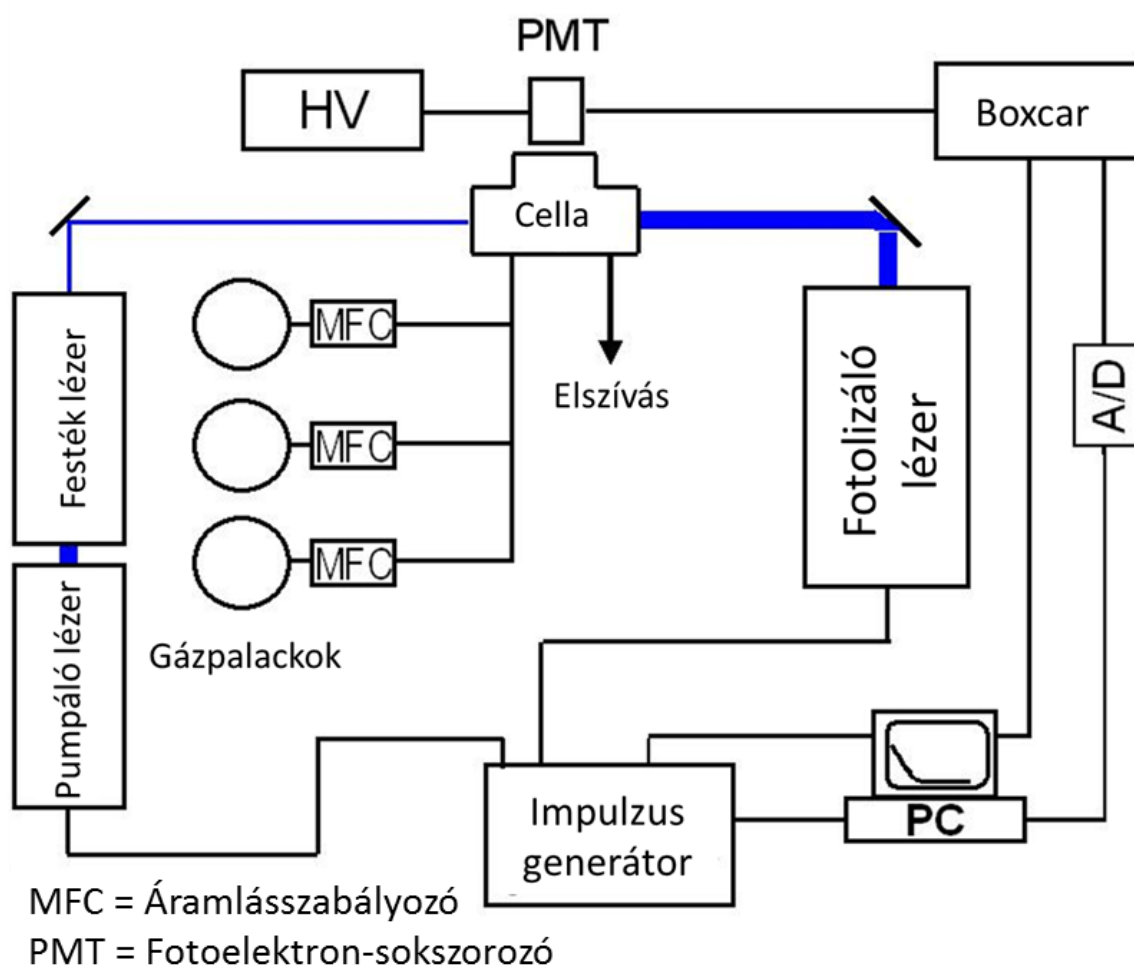
3.1.2 Impulzuslézer-fotolízis technika (PLP-LIF)

Doktori munkám idején alkalmam volt részt venni egy rövid németországi tanulmányúton az Institut für Physikalische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) kutatóhelyen. Itt lehetőségem volt, a DF kísérleti módszer után egy másik direkt kísérleti módszerrel végezni reakciókinetikai méréseket. Ez az elemi reakciók valós (ms – μ s) időskálán történő megfigyelését lehetővé tévő impulzuslézer-fotolízis – lézerindukált fluoreszcencia (PLP-LIF, Pulsed Laser Photolysis – Laser Induced Fluorescence) módszer volt.

A módszer alapja, hogy a reaktív OH-gyököket egy fotolizáló lézer rövid impulzusával állítjuk elő közvetlenül a reaktorban, lassan áramló gázelegyen, majd a gyököket egy analizáló lézer fényével gerjesztve detektáljuk. Ez a technika alkalmas kinetikai vizsgálatok elvégzésére tág hőmérséklet- és nyomástartományban. Kísérleteimet szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten ($T = 293$ K), légköri, és nagyobb nyomásokon ($p = 1, 3, 5$ és 7 bar) végeztem, célom az OH + 2MTHF (1), OH + THF (2) és OH + THF-d8 (3) reakciók sebességi együtthatójának meghatározása volt.

A berendezés vázlatos rajza a 3.3. ábrán látható. Az OH-gyökök előállítására kétféle gyökforrást (prekuzort), salétromsavat és terc-butil-hidroperoxidot (*t*BuOOH) használtam. A *fotolizáló lézer* egy KrF-töltetű exciplex lézer (Lambda Physik, COMPex 102) volt ($\lambda = 248$ nm), melynek villanó fényét a reaktor belsejébe fókuszáltam. A lézerfény hatására a prekuzor fotolizálódott, OH-gyököket hozva létre.

A *reaktor* egy rozsdamentes acélból készült hengeres cella volt, ami három nyomástartó kvarc ablakkal volt felszerelve. A reaktáns- és a *t*BuOOH gyökforrást tartalmazó gázelegyet manometrikus beméréssel acél gázpalackokban készítettem el, héliumot használva puffergázként. A folyadékokat minden elegykészítés előtt levegőmentesítettem, majd az egyes komponensek bemérése után 25 bar nyomásra töltöttem fel a tárolót, és használat előtt 24 órán át keveredni hagytam az elegyet. A gázpalackok után nyomásszabályozókkal (Bronkhorst) stabilizáltam a kilépő gázelegy nyomását, majd áramlásszabályozókkal (MKS, Bronkhorst) állítottam be a kívánt áramlási sebességet. A reaktáns- és a prekursor gázelegy két külön ágon áramlott, majd a reaktor előtt csatlakozott egy hélium vivőgáz áramhoz. A gázelegyek bruttó áramlási sebessége mindig 10,5 vagy 11 liter min⁻¹ volt, amiben a prekursor-elegyek parciális áramlási sebessége 0,5 liter min⁻¹ (*t*BuOOH / He) ill. 1,0 liter min⁻¹ (HNO₃ / He) volt. A reaktáns / He elegy parciális áramlási sebességét a 0,25–5 liter min⁻¹ tartományban változtatva változtattam a reaktáns koncentrációját a reaktorban.



3.3. ábra. Az impulzuslézer-fotolízis – lézerindukált fluoreszcencia berendezés vázlatos rajza.

A salétromsav esetében az elegy létrehozásához egy speciális buborékolató egységet használtam. Ez egy nyomástartó edény, amelyben egy kisebb folyadéktároló található. A folyadéktárolóba *cc.* HNO₃ (68%) és *cc.* H₂SO₄ (98%) elegyét öntöttem (a kénsav a salétromsav víztartalmának megkötésére szolgált). A tartályt egy szelepen keresztül folyamatosan áramló héliummal nagy nyomásra töltöttem fel ($p = 20 - 80$ bar): a hélium átbuborékolta a folyadékelegyen, és salétromsav gőzt vitt magával a reaktor felé. A tartály nyomásának változtatásával tudtam beállítani a salétromsav koncentrációját (minél kisebb volt a nyomás, annál nagyobb volt a kialakult koncentráció: méréseimben tipikusan 33 bart állítottam be). A reaktor előtt és után mértem az áramló gázelegy hőmérsékletét, az eltérés a kettő között sohasem haladta meg a 2 K-t. A mérés hőmérsékletének a két érték átlagát vettem.

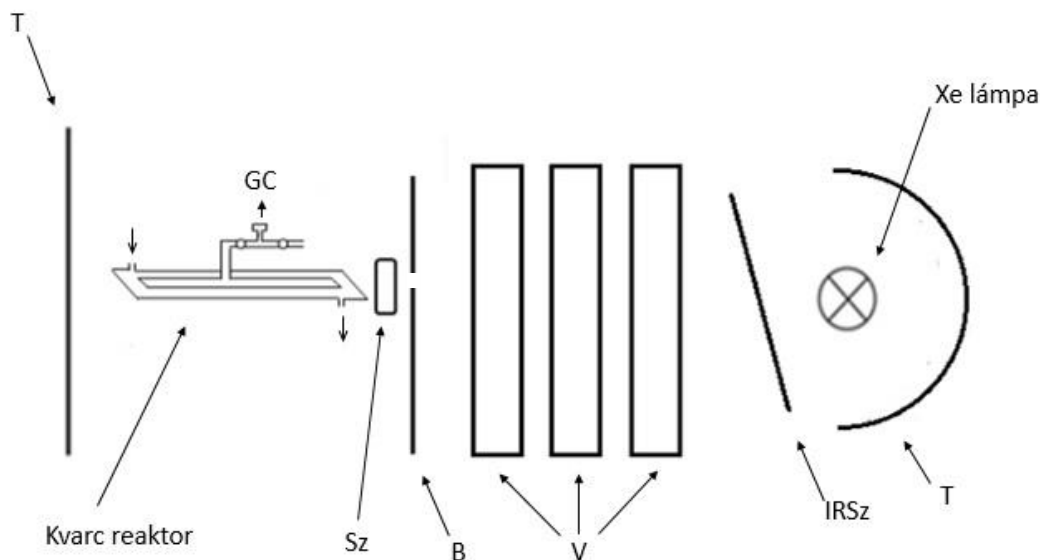
Az *analizáló lézer* egy exciplex lézerhez (Lambda Physik, COMPex 102) csatolt festéklézer (Lambda Physik, SCANMate) volt. A festéklézerben Kumarin 153 festéket használtam, a gerjesztő exciplex lézer hullámhossza 308 nm volt (XeCl töltet). A festéklézer kilépő fényének frekvenciáját egy BBO kristállyal kétszereztem, így értem el az OH-gerjesztő $\lambda = 281,9$ nm hullámhosszú fénynyalábot, melyet a fotolizáló lézer fénysugarával koaxiálisan, vele ellentétes irányból vezettem a reaktorba. A gerjesztett OH-gyökök által kibocsátott 308 ± 1 nm-es fluoreszcens fényt monokromátoron (Zeiss M4-QIII) átvezetve egy fotoelektron-sokszorozóra (Hamamatsu R212) irányítottam. Az analóg jel digitalizálása után a gyökkoncentrációval arányos jelet egy erre a célra készített LabView alapú számítógépes program dolgozta fel.

Mind a fotolizáló, mind az analizáló lézer 10 Hz frekvenciával működött, és a XeCl-lézer impulzusait egy impulzus generátor 0,2 μ s-onként léptette a KrF-lézer impulzusaihoz képest, ezzel különböző időpontokban tudtam detektálni az OH-gyök koncentrációt. Az így kapott koncentráció-idő „lecsengési görbékből” határoztam meg a reakciók sebességi együtthatóját.

3.1.3 Relatív sebességek módszere (RR-GC)

A relatív reakciókinetikai módszer (RR) alkalmazásakor a mérendő OH-reakció sebességét egy másik, az irodalomból jól ismert OH-reakció sebességéhez viszonyítjuk. Az RR módszerrel az OH + 2MTHF (1), az OH + THF (2), az OH + THF-d8 (3) és az OH + THF-d4 (4) reakciók sebességi együtthatóját határoztam meg légköri nyomáson. A

kísérletekben gázkromatográfival mértem a vizsgált reaktáns és a referencia reaktáns (*c*-hexán ill. dietil-éter) fogyasztását. A berendezés vázlatos rajza a 3.4. ábrán látható.



3.4. ábra. Az alkalmazott RR-GC mérőrendszer vázlatos elrendezése: B: blende, GC: szeptumos gáz-kromatográfiai mintavevő, IRSz: infravörös szűrő, Sz: fénygyengítő fémszita, T: tükör, V: vízszűrők.

Kísérleteimben az *OH*-gyökforrás a metil-nitrit fotooxidációja volt. A metil-nitrit bomlékony, kereskedelmi forgalomban nem kapható, ezért szintézis útján magam állítottam elő (ld. a 3.3. fejezetben). A fotooxidációt szintetikus levegőben, légköri nyomáson végeztem, egy módosított mozivetítő segítségével, melyben egy 3 kW-os Xe lámpa volt a fényforrás. A lámpa fényét egy homorú tükör segítségével párhuzamos fénynyalábbá alakítottam, és átvezettem egy infraszűrőn és három 11 cm rétegvastagságú vízszűrőn a hősugarak kiszűrése céljából. A fénysugár középső részét egy 2 cm átmérőjű blendével kivágtam, így homogén sugárnyaláb jutott a reaktor belsejébe. A metil-nitrit UV fény hatására bomlik, majd oxigén molekulával reagálva *OH*-gyök keletkezik az alábbi reakciók szerint:



A reakciókat egy hengeres kvarc *reaktorban* (19,8 cm hosszú és 2,1 cm külső átmérőjű) hajtottam végre. A reaktort termosztáló köpeny vette körül, amiben desztillált vizet, vagy alacsonyabb hőmérsékleteken metanolt keringettem egy ultratermosztáttal (Julabo MV), így a hőmérséklet a reaktorban ± 1 K-en belül állandó volt. A kísérleteket 260 – 360 K között végeztem.

A kísérletek kivitelezésekor különböző időtartamokig (tipikusan 5-180 perc) besugároztam a reakcióelegyet, majd a besugárzás megszakítása után mintát vettem; egy reakcióeleggyel egy, vagy két egymást követő besugárzást végeztem. A reaktor palástjához egy gázkromatográfiás mintavételre alkalmas, a reaktortól függetlenül leszívható szeptumos feltét (zsilip) csatlakozott. Ezt a teret kétszer feltöltöttem a reakcióeleggyel, majd a második feltöltés után egy 250 μ l-es Hamilton gázfecskendővel mintát vettem, és *gázkromatográffal* (Agilent 7890A) meganalizáltam az összetételét. Az analízisek körülményeit a Függelék F.5. táblázatában foglaltam össze.

Az analizáló oszlop egy Restek QS-BOND (30 m \times 0,53 mm \times 20 μ m) kapilláris kvarc kolonna volt. Minden besugárzás előtt és után háromszor analizáltam a mintát, és a mérési eredményeket átlagoltam. A manuális adagolásból származó adagolási bizonytalanságok elkerülése érdekében gázkromatográfiás belső standardet alkalmaztam, ami a teljesen inert perfluoro-ciklobután (PCB), illetve a kísérletek többségében 2,2,2-trifluor-*etanol* (TFE) volt. Az OH + TFE reakció nagyságrendekkel lassabb a vizsgált reakciónál ($k(300\text{K}) = 1,03 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Tokuhashi 1999)), ezért a TFE koncentráció-változása elhanyagolható a vizsgált időtartam alatt.

A gázkromatográf lángionizációs detektorral (FID) volt felszerelve, az analizált minta komponenseit retenciós időik alapján azonosítottam. A kiindulási elegyek metil-nitrit gyökforrást, reaktánst, GC belső standardet és referencia reaktánst tartalmaztak szintetikus levegő puffergázban.

A reakcióelegyeket általában közvetlenül a reaktorban állítottam össze, és besugárzás előtt legalább három órán át keveredni hagytam. Ehhez egy szokványos gázkinetikai vákuumkészüléket használtam, a vákuumot egy kétfokozatú rotációs szivattyúval (Vacuubrand Rz 6) állítottam elő, és a vákuum minőségét egy Pirani vákuummérővel ellenőriztem (MLW PP-vacuummeter). A manometrikus elegykészítéshez két nyomásmérőt használtam (MKS Baratron 0–100 Torr, ill. 0–1000 Torr mérőfej).

A reakcióelegyek elkészítése előtt a folyadékmintákat a kifagyasztás – elszívás – felmelegítés – kifagyasztás ciklus többszöri alkalmazásával levegőmentesítettem. A

reakcióelegy összeállításáig a metil-nitritet sötétben, a hűtőszekrény mélyhűtő részében tároltam.

Az (1) - (4) reakciók sebességi együtthatója mellett meghatároztam az OH + 2MTHF (1) reakcióban keletkező termékeket is. A vizsgálathoz a hengeres reaktor helyett egy 10 L-es gömblombikot használtam a termék mennyiségének növelése céljából. A gázelegy metil-nitrit gyökforrást és 2-metil-tetrahidrofuránt tartalmazott szintetikus levegő puffer gázban. A gömblombikot egy elektromotor lassan forgatta a gázelegy egyenletes besugárzása céljából.

A reakciót atmoszférikus nyomáson hajtottam végre, a reakcióhőmérséklet $T = 310 \pm 3$ K volt, melyet a lombikba benyúló termoelemmel mértem; a reakcióidő másfél óra volt. Besugárzás után a lombikot egy speciális, spirál alakú üvegcsapdán keresztül a vákuumkészülékhez csatlakoztattam, és a gázelegyet lassan elszívattam. Az üvegcsapdát cseppfolyós nitrogénnel hűtöttem, így a gázelegy komponenseit csapdázni tudtam. A kifagyott anyagokat a felmelegítés – kifagyasztás lépések többszöri ismétlésével folyadék halmazállapotban a spirál alján található fiolába kondenzáltattam. A folyadékelegyet a fiola leforrasztása után egy 1 μ l-es Hamilton folyadékfecskendő segítségével a kinetikai mérésekben használt GC-vel, ill. GC-MS-sel (Shimadzu QP2010SE) analizáltam. A GC-MS analizáló oszlopa egy ZB-WAXplus (30 m \times 0,32 mm \times 25 μ m) kapilláris kvarc oszlop volt.

3.2 Fotokémiai kísérleti módszerek

Kutatómunkámban fotokémiai vizsgálatokat végeztem γ -valerolaktonnal (GVL) és 5-hidroximetil-furfurallal (5HMF): meghatároztam a $\text{GVL} + h\nu$ (5) és az $5\text{HMF} + h\nu$ (6) reakció fotobomlási kvantumhatásfokát. Ehhez kapcsolódóan, meghatároztam a különböző oldószerekben oldott GVL, 5HMF és 2-metil-tetrahidrofurán (2MTHF) abszorpciós spektrumát.

3.2.1 Abszorpciós spektrumok meghatározása

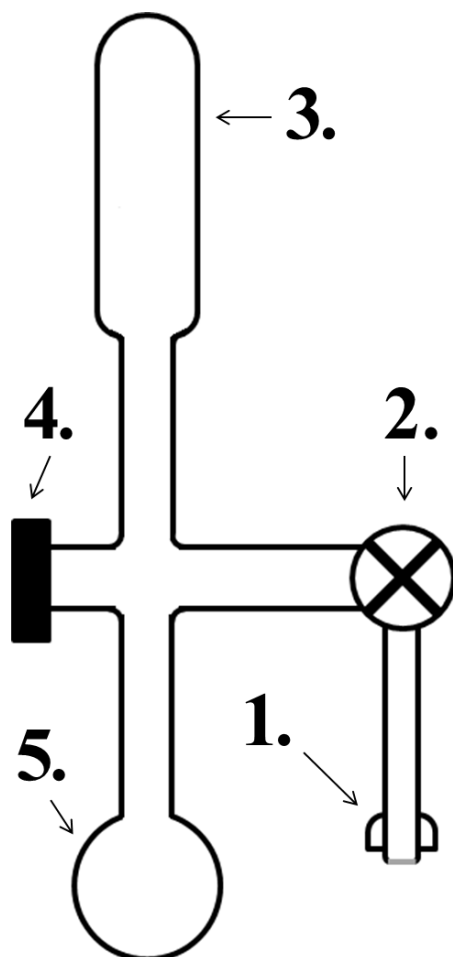
A vegyületek oldatának spektrumát (desztillált víz, acetonitril, hexán és 2-propanol oldószereket használva) egy automata *spektrofotométerrel* (UNICAM UV 550) vettem fel. Törzsoldatokból hígítással különböző oldatsorozatokot készítettem, majd 1 cm optikai úthosszú kvarcküvetében meghatároztam az oldatok abszorbanciáját; háttérnek a 100%-os oldószert használtam.

A 2MTHF esetében vizsgáltam a molekula gázfázisú abszorpcióját is, melyhez részegységeiből összeállítottam egy *gáz-spektrofotométert* („Merlin spektrofotométer”) (Nádasdi 2009), (Song 2015). Egy szokványos vákuumkészülékben 2MTHF gőzt mértem be a spektrofotométer hengeres kvarc mérőcellájába (optikai úthossz: $l = 50,15$ cm), a nyomást egy precíziós, Bourdon-csőves manométerrel (Texas Instruments, Model 145) mértem. A mérőcellába egy nagy intenzitású deutérium lámpa (Hamamatsu L2196, HB típus, SQ katóddal) fényét bocsátottam keresztül egy fényszaggató közbeiktatásával. A mérőcella után a fény egy automatikus léptetőmotorral felszerelt monokromátor (Oriel, Model 77200) belépő részére esett, az intenzitást egy fotoelektron-sokszorozóval (PM-Thorn Emi, 9781B) detektáltam. A mérésvezérlést és az automatikus adatfeldolgozást egy lock-in erősítő mérésvezérlő egység (Oriel, Merlin Radiometry Systems, Model 70100) végezte, a Windows 3.1-es operációs rendszeren futó Runes II szoftver segítségével.

3.2.2 Fotobomlási kvantumhatásfok meghatározása

A γ -valerolakton (GVL) fotobomlási kvantumhatásfokát oldatfázisban, desztillált víz oldószerben határoztam meg. A kísérletekben egy vákuumkészülékhez csatlakoztatható, speciális fotolizáló egységet (F1) alkalmaztam, ami egy szeptumos mintavevő feltétellel volt

ellátva (3.5. ábra). Legfontosabb része az optikai minőségű kvarcból (Suprasil) készült, planparallel ablakokkal felszerelt hengeres kvarcküvetta (K1); a fotolizáló egység vázlatos rajzát a 3.5. ábrán, paramétereit a 3.1. táblázatban mutatom be.



3.5. ábra. A $\text{GVL} + h\nu$ (5) reakció vizsgálatához használt F1 fotolizáló egység (Farkas 2014a). Fontosabb részei: 1: vákuumkészülékhez kapcsolható csatlakozó, 2: teflonszelep, 3: levegőmentesítésre használt fiola, 4: mintavételező szeptumos feltét, 5: kvarcküvetta (K1).

A kísérletek előtt a GVL tartalmú oldatot minden esetben levegőmentesítettem: a cseppfolyós nitrogénnel végzett kifagyasztás – elszívás – felmelegítés ciklust legalább háromszor megismételtem. Erre azért volt szükség, mert a levegőből beoldódott oxigénmolekula kiolthatja a vizsgált molekula fényelnyelés hatására keletkező elektrongerjesztett állapotait.

A GVL fotokémiai kísérleteit egy KrF töltetű ($\lambda = 248$ nm) exciplex-lézerrel (Lambda Physik, EMG 101 MSC) végeztem. A lézer működési paramétereit a 3.2. táblázatban foglaltam össze.

3.1 táblázat. A fotokémiai mérésekhez használt folyadékküvetta paramétereit. ℓ : optikai úthossz, V : küvetta térfogata, f_{248} és f_{308} : ablakáteresztési tényezők (n.m.: nem mérve).

Küvetta adatai	K1 küvetta (hengeres)	K2 küvetta (négyzetes hasáb)
Keresztmetszet / mm ²	~314	600
ℓ / mm	10	20
V / mm ³	~3140	12000
f_{248}	0,894	n.m.
f_{308}	n.m.	0,934

3.2 táblázat. A fotokémiai mérésekhez használt lézerparaméterek. λ : hullámhossz, E : lézerenergia teljes fényfoltra vonatkoztatva, f : villanás ismétlési frekvenciája.

Lézerek paramétereit	GVL fotolízise (K1 küvetta)	5HMF fotolízise (K2 küvetta)
λ / nm	248	308
E / mJ impulzus ⁻¹	30–100	1–100
nagyfeszültség / kV	25	28
f / Hz	1,75	1

A kísérletek kivitelezésekor a lézer kilépő nyílása után egy íriszblendét helyeztem, amivel pontosan be tudtam állítani a küvetta eső fényfolt méretét, így a belépő energia nagyságát (a fénysugár átmérője mindig kisebb volt a küvetta belső átmérőjénél). A fotobomlás mértékének meghatározásához a GVL koncentráció csökkenését mértem a becsatolt energia függvényében. A becsatolt energiát a lézer lövésszáma (n) és a lövésenkénti energiájának (E_i) szorzata adta, amelyhez egy energiamérővel (Gentech, OE25SP-H-MB-DO) mértem az energia nagyságát besugárzás előtt és után egy digitális oszcilloszkóp (Gould, DSO 4072) segítségével. Az energia csökkenését egy-egy besugárzás során lineárisnak vettem, ezért a mért értékek átlagával számoltam a becsatolt energiát. A lézer lövésszámát egy digitális számláló egységgel (SCALER) követtem, amit időnként stopperrel ellenőriztem.

A rövid hullámhosszakon a kvarc is elnyel, ezért megmértem a küvetta ablakáteresztési tényezőjét a lézer hullámhosszán, f_λ . Ehhez oldószerezrel feltöltöttem a küvetta, és mértem a lézerenergiát a küvetta előtt és mögött. A mérést többször megismételtem, az átlagokból számoltam az ablakáteresztési tényezőt. Ezzel a módszerrel a két ablak összesített hatását tudtam mérni, ezért azzal a feltételezéssel éltem, hogy a két ablak egyenlő mértékben gyengíti a fényt.

A fotolízis kísérletekben az íriszblende után helyeztem a levegőmentesített mintát tartalmazó kvarcküvetta, és különböző időig tartó besugárzás után gázkromatográfiás analízissel meghatároztam a GVL fogyását (gázkromatográf: Agilent 7890A; oszlop: a 3.1.3. fejezetben bemutatott Restek QS-Bond). Az analízisek körülményeit a Függelék F.3. táblázatában foglaltam össze. A mintavételezéshez úgy fordítottam F1-et, hogy az oldat a szeptumos csőszakaszhoz folyjon (3.5. ábra), majd egy 100 μ l-es Hamilton folyadékfecskendővel mintát vettem.

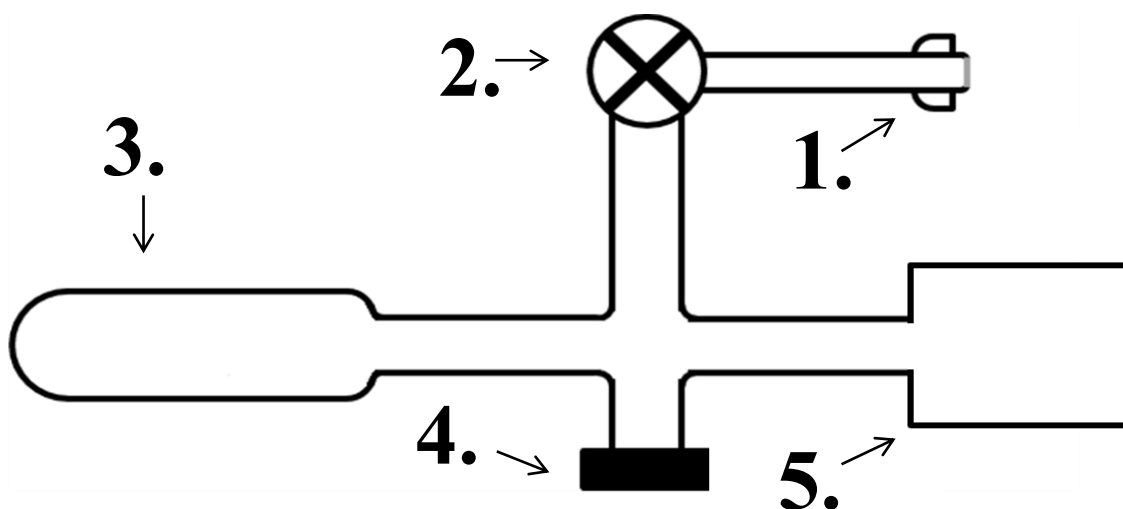
A gázkromatográfiás analíziseket 2,2,2-trifluoro-etanol (TFE) GC belső standard alkalmazásával végeztem, a besugárzott elegy tartalmazta a standardot. A TFE-nek 190 nm felett gyakorlatilag nincs elnyelése, ezért fotolízisével nem kellett számolnom, így koncentrációja állandó volt a besugárzás alatt. Minden mintát háromszor meganalizáltam, és az eredményeket átlagoltam.

Az 5-hidroximetil-furfural (5HMF) fotokémiai vizsgálatát szintén oldatfázisban, desztillált vízben, illetve 2-propanolban végeztem. A kísérletekben, F1 törése miatt egy másik, hasonló kialakítású fotolizáló egységet (F2) alkalmaztam (3.6. ábra).

F2 esetében a küvetta egy négyzet alapú hasáb (K2) volt, ami szintén Suprasilból készült, többi része, és kísérleti alkalmazása megegyezett az előzőekben leírtakkal. Az

oldatokat besugárzás előtt minden esetben levegőmentesítettem; a kísérleteket egy XeCl töltetű ($\lambda = 308 \text{ nm}$) exciplex-lézerrel (Lambda Physik, LPX 105) végeztem. A lézer működési paramétereit a 3.2. táblázatban mutatom be.

A lézerenergiát az említett Gentech gyártmányú energiamérővel mértem, egy digitális oszcilloszkóp (Tektronix, TDS 640A) segítségével, az impulzusszámot a szintén említett digitális számláló egységgel állítottam be.



3.6. ábra. Az $5\text{HMF} + h\nu$ (6) reakció vizsgálatához használt F2 fotolizáló egység. Fontosabb részei: 1: vákuumkészülékhez kapcsolható csatlakozó, 2: teflonszelep, 3: levegőmentesítésre használt fiola, 4: mintavételező szeptumos feltét, 5: kvarcküvetta (K2).

A besugárzás előtt és után egy $100 \mu\text{l}$ -es Hamilton folyadékfecskendővel mintát vettem, és egy nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás berendezéssel (HPLC, Agilent 1200) háromszor meganalizáltam. Az oszlop egy C18-as Phenomenex Luna ($250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$ részecskeméret, 100 \AA pórusméret) oszlop volt, a detektálást UV/Vis abszorpcióval, 270 nm -en végeztem. Az analízisek körülményeit a Függelék F.4. táblázatában foglaltam össze.

A kísérleteket elvégeztem csökkentett fényintenzitás mellett is, ehhez az íriszblende és a küvetta közé különböző neutrál szűrőket helyeztem, melyek 75%-ban, 90%-ban illetve 98%-ban gyengítették a fényt.

3.3 Felhasznált anyagok

3.3. táblázat. A kísérleteimben felhasznált anyagok, gyártóik, tisztaságuk, valamint alkalmazásuk.

Anyag	Gyártó	Tisztaság	Reakció	Felhasználás
argon	Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,999%	(1)	rezonancia lámpa vivőgáz
ciklohexán	Sigma Aldrich	99,5%	(1)	referencia reaktáns
dietil-éter	Sigma Aldrich	≥99,8%	(1-4)	referencia reaktáns
fluor	Messer	5% F ₂ / 99,996% He	(1-3), (5)	lézertöltet
hélium	Messer Hungarogáz Kft. Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,996%	(1) (1-3) (1-4) (5-6)	vivőgáz vivőgáz, puffergáz GC-gáz puffergáz, GC-gáz
hidrogén	Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,998%	(1) (1-5)	H-atom előállítás GC-gáz
hidrogén-klorid	Messer	5% HCl / 99,996% He	(1-3), (6)	lézertöltet
5-hidroximetil-furfural	Sigma Aldrich	≥99,5%	(6)	reaktáns
kalcium-klorid	Fluka	>97%	(1-4)	metil-nitrit szintézis
kálium-hidrogén- karbonát	Sigma Aldrich	>99,5%	(1-4)	metil-nitrit szintézis
cc. kénsav	Sigma Aldrich	98%	(1-3) (1-4)	HNO ₃ gáz előállítás metil-nitrit szintézis
kripton	Messer	99,996%	(1-3), (5)	lézertöltet
metanol	VWR international	98,5%	(1-4)	metil-nitrit szintézis
2-metil-tetrahidrofurán	Sigma Aldrich	>99,0%	(1)	reaktáns
nátrium-nitrit	Sigma Aldrich	99,5%	(1-4)	metil-nitrit szintézis
nitrogén	Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,996%	(1-4) (1-5)	metil-nitrit szintézis GC-gáz

nitrogén-dioxid	Messer Hungarogáz Kft.	98%	(1)	OH-gyök előállítás
perdeutero-tetrahidrofurán	Sigma Aldrich	>99,5 atom%	(3)	reaktáns
2-propanol	Promochem	99,5%	(6)	oldószer
cc. salétromsav	Sigma Aldrich	65%	(1-3)	OH-gyök előállítás
szintetikus levegő	Linde Gáz Magyarország Zrt.	20 v/v% O ₂ 80 v/v% N ₂	(1-4)	puffergáz, GC-gáz
terc-butyl-hidroperoxid	Sigma Aldrich	70%	(1-3)	OH-gyök előállítás
2,2,5,5-tetradeutero-tetrahidrofurán	BOC Sciences Inc.	98 atom%	(4)	reaktáns
tetrahidrofurán	Molar Chemicals	<99%	(2)	reaktáns
2,2,2-trifluoro-etanol	Fluka	97%	(1-6)	GC-standard
desztillált víz		ioncserélt	(5) (6)	oldószer oldószer, eluens
xenon	Messer	99,998%	(1-3), (6)	lézertöltet

A kísérleteimben használt anyagokat a 3.3. táblázatban mutatom be. Az 5-hidroximetil-furfural levulinsav szennyezést tartalmaz, ezért a mintákat először szilikagél oszlopon tisztítottam, etil-acetát-hexán (1:3 arányú) eleggyel tisztítottam.

A relatív kinetikai vizsgálatok gyökforrása a metil-nitrit fotooxidációja volt. Mivel a metil-nitrit kereskedelmi forgalomban nem kapható, szintézisét magam végeztem el. Telített nátrium-nitrit – metanol oldatot készítettem, ehhez folyamatos kevertetés közben lassan 50%-os kénsavat csöpögtettem. A reakcióelegyen nitrogéngázt buborékolttam át, és a metil-nitritet tartalmazó gázelegyet vizes hűtőn, kálium-hidrogén-karbonátos mosón és szilárd kalcium-kloridos szárítón vezettem keresztül, majd egy etanol – folyékony nitrogén eleggyével (–90 °C) hűtött csapdában kondenzáltattam. A kapott halványzöld színű folyadékot többszörös mélyhőmérsékletű vákuumdesztillációval tisztítottam, így jutottam a halványsárga színű metil-nitrithez, melyet sötétben, a hűtőszekrény mélyhűtő részében tároltam.

A reakció az alábbi reakcióegyenlet szerint zajlott le:



4. EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA ÉS ÉRTÉKELÉSE

4.1 Gyűrűs éterek hidroxil-gyökkel végbemenő reakciójának kinetikája

4.1.1 Az OH + 2MTHF reakció sebességi együtthatójának meghatározása

A 2-metil-tetrahydrofuran (2MTHF) OH-gyökkel végbemenő gázfázisú elemi reakciójának kinetikáját a korábbi fejezetekben bemutatott kétféle direkt metodikával (ld. a 3.1.1 és 3.1.2 szakaszokat), és a relatív sebességek módszerével (ld. a 3.1.3. szakaszt) is vizsgáltam. Az OH + 2MTHF (1) reakció sebességi együtthatóját (k_1) gyorsáramlásos technikával (DF–RF, Discharge Flow – Resonance Fluorescence) kisnyomáson ($p = 2,64$ mbar) szobahőmérsékleten ($T = 298 \pm 1$ K), illetve lézerfotolízis módszerrel (PLP–LIF, Pulsed Laser Photolysis – Laser Induced Fluorescence) négy nyomáson ($p = 1, 3, 5$ és 7 bar), szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten ($T = 293 \pm 1$ K) határoztam meg. Légköri nyomáson, közvetett módszerrel (RR, Relative Rate) is vizsgáltam a reakció kinetikáját, hét különböző hőmérsékleten ($T = 260, 276, 285, 298, 320, 340$ és 360 K). Meghatároztam továbbá a 2MTHF légköri lebomlásának várható termékeit is.

4.1.1.1 Gyorsáramlásos kísérleti módszer (DF-RF)

A kísérleteket pszeudo-elsőrendű körülmények között végeztem. Ilyen körülmények között a reaktáns kellően nagy feleslegben van jelen az OH-gyökhöz képest (kísérleteimben az arány tipikusan $[2MTHF] / [OH]_0 \approx 10^2$ volt). Ekkor a „versengő” reakciók sebessége (OH-gyök fali fogyása, reakciója szennyezőkkel, rekombinációja, stb.) elhanyagolható a vizsgált reakcióhoz képest, illetve a reaktáns koncentrációja állandónak tekinthető. Ilyen esetben az OH-reakció elsőrendű kinetikát követ, és elegendő a gyökkoncentrációval arányos jel nagyságot mérni.

Az OH-gyököt NO₂ és H-atom reakciójával állítottam elő a mozgatható injektor belsejében, a vizsgált reakciótól térben elkülönítve (ld. 3.1.1 szakasz). A H-atomot mikrohullámú kisülésen átvezetett H₂ / Ar / He gázelegyből nyertem, a disszociáció kb 15%-os volt. Az injektorból kilépve az OH-gyök keveredik a reaktánssal, megkezdődik a reakció, a gyökkoncentrációval arányos rezonancia-fluoreszcencia jelet a reaktor végén található detektorblokkban detektáljuk.

A kisnyomású DF kísérletek esetén a gázok dugószerűen áramlanak végig a reaktorban, a reagáló molekulák diffúzióval keverednek, és áramlási sebességük megegyezik az inert gáz (He) áramlási sebességével. Ekkor a v_{lin} lineáris áramlási sebesség az áramlási sebességből és a reaktor áramlási keresztmetszetéből egyszerűen számítható (méréseimben $v_{\text{lin}} \approx 2000 \text{ cm s}^{-1}$). Ez esetben érvényes a $t = \Delta z / v_{\text{lin}}$ összefüggés, vagyis a reagáló anyagok keveredésétől a detektorba jutásukig eltelt idő (reakcióidő) az injektor és a detektor relatív távolságával (Δz) arányos.

Kísérleteimet az úgynevezett „on-off” módszerrel végeztem (Hoyermann 1975), vagyis minden injektor pozíciónál három eltérő körülménynél mértem az OH-gyök koncentrációjával arányos RF-jelet. Minden távolságnál felvettem a háttérrel (S_{bg}), amikor a H-atom előállítására szolgáló mikrohullámú kisülés ki volt kapcsolva (nem keletkezett OH-gyök), és a reaktáns árama el volt zárva. Ilyen körülmények között a rezonancia-lámpa szórt fényét detektáltam, amivel korrigáltam a mért RF jeleket. A második állapot az „off” volt, amikor a reaktáns árama zárva volt, de a mikrohullámú kisülés működött, és OH-gyökök keletkeztek; így figyelembe tudtam venni a reaktáns távollétében lejátszódó, főleg heterogén fali reakciók okozta gyökkoncentráció csökkenést. Tapasztalataim és irodalmi közlések alapján a fali reakció elsőrendű kinetika szerint megy végbe:



és

$$-\left(\frac{d[\text{OH}]}{dt}\right)^{\text{off}} = k_w^{\text{off}} [\text{OH}] \quad (4.2)$$

ahol k_w^{off} az OH-gyök fali reakciójának sebességi együtthatója a reaktáns molekula távollétében.

A harmadik eset az „on” volt, mikor mind az OH-gyök, mind a 2MTHF reaktáns áramlott a reaktorban, lezajlott a vizsgált reakció:



valamint az OH-gyök fali reakciója



Így az OH-gyök fogyási sebessége:

$$-\left(\frac{d[\text{OH}]}{dt}\right)^{\text{on}} = k_w^{\text{on}} [\text{OH}] + k_1 [\text{OH}][2\text{MTHF}] = (k_w^{\text{on}} + k_1') [\text{OH}], \quad (4.4)$$

ahol k_w^{on} az OH-gyök fali reakciójának sebességi együtthatója a reaktáns jelenlétében, k_1' pedig a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, $k_1' = k_1[2\text{MTHF}]$.

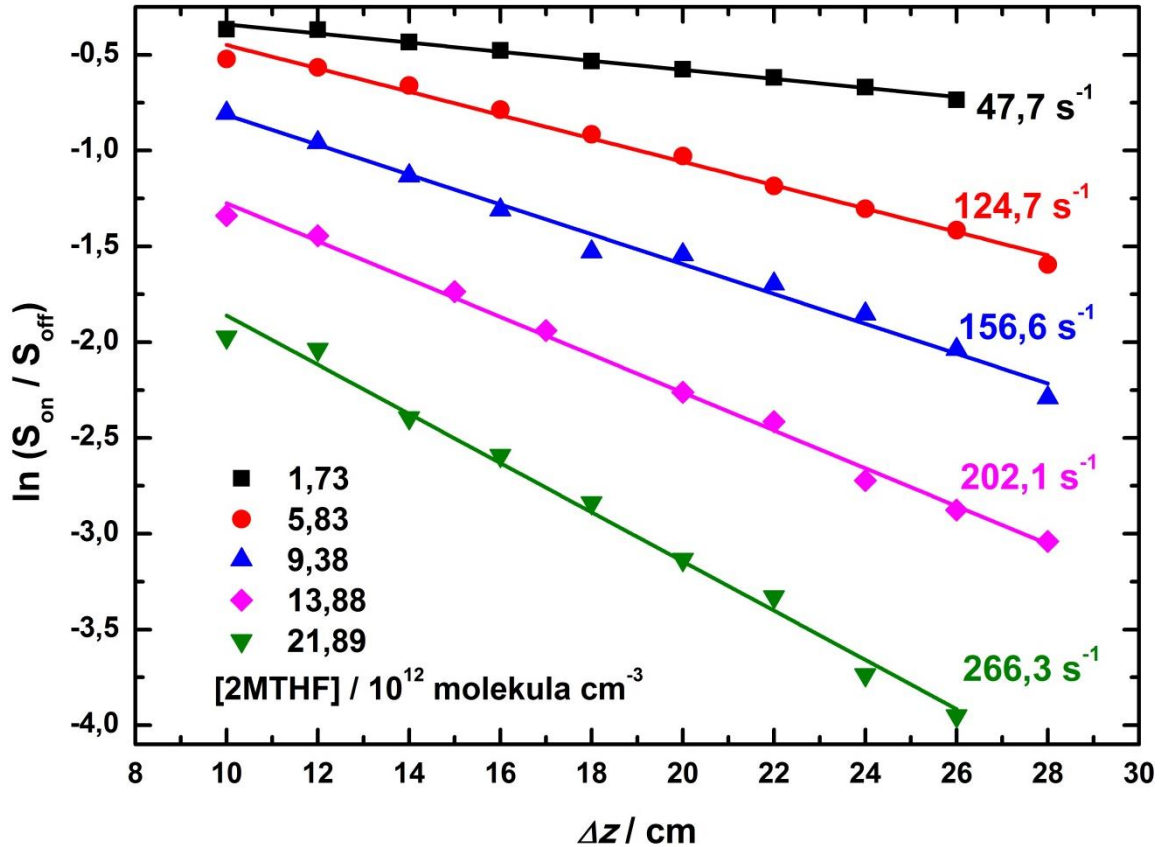
Mivel a reaktor belső felülete inert paraffingyantával borított, feltételezhetjük, hogy a fali reakciók sebessége nem tér el jelentősen a reaktáns távollétében, illetve jelenlétében, $k_w^{\text{off}} \approx k_w^{\text{on}} (\approx k_w)$.

A két differenciálegyenletet kivonva egymásból, majd integrálva, a S_{bg} -vel korrigált „off” és „on” értékeket a továbbiakban S_{off} és S_{on} -nal jelölve a következő egyszerű összefüggést kapjuk:

$$-\ln\left(\frac{S_{\text{on}}}{S_{\text{off}}}\right) = k_1' \frac{1}{v_{\text{lin}}} \Delta z \quad (4.5)$$

A (4.5) egyenlet alapján megállapítható, hogy pszeudo-elsőrendű körülmények között az $\ln\left(\frac{S_{\text{on}}}{S_{\text{off}}}\right) - \Delta z$ ábrázolás egyenest ad, és a meredekségből számolható a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható. Mivel $k_1' = k_1[2\text{MTHF}]$, a meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók a 2MTHF koncentráció függvényében ábrázolva szintén egyenest adnak; a pontokra illesztett egyenes meredeksége megegyezik a bruttó reakció sebességi együtthatójával (k_1).

Az „on-off” kísérleti eljárás alkalmazásával kiküszöböltem az OH-gyök fali fogyásából adódó mérési bizonytalanságot (Hoyermann 1975), illetve a detektálási körülmények kisebb változásai gyakorlatilag nem befolyásolták az eredményeket.



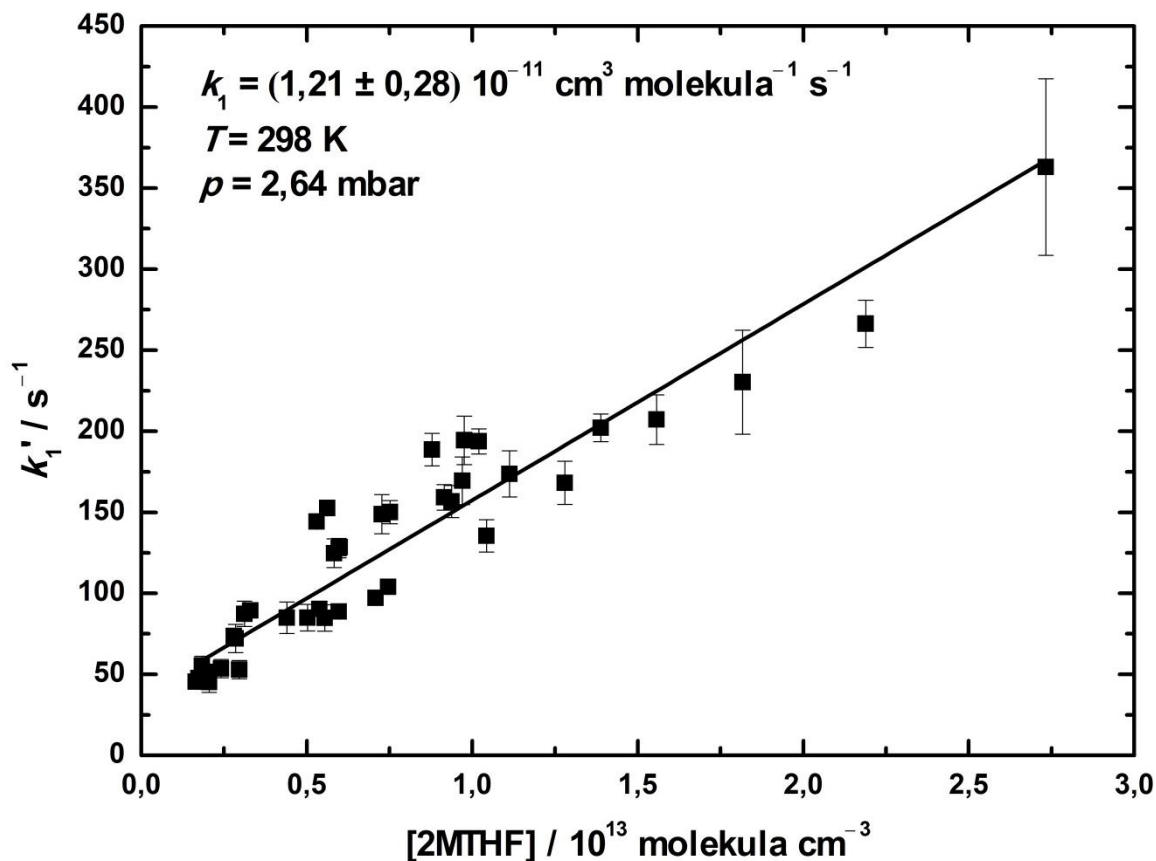
4.1. ábra. Az OH + 2MTHF (1) reakció pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatóinak meghatározása különböző 2-metil-tetrahidrofurán koncentrációknál ($T = 298 \text{ K}$, $p = 2,64 \text{ mbar}$).

Méréseimet különböző 2MTHF-koncentrációknál végeztem: mértem az RF-jel nagyságot különböző injektorpozícióknál, és a kísérleti adatokat féllogaritmikusan ábrázoltam a (4.5) egyenlet szerint. A 4.1. ábrán öt 2MTHF koncentrációnál végzett mérés „OH-lecsengési egyeneseit”, és a belőlük meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat mutatom be.

Hasonlóan, az OH-gyök fogyása szintén egyenest adott „off” esetben is, 2-metil-tetrahidrofurán távollétében; meredeksége a fali fogyás sebességi együtthatójával arányos (méréseimben $k_w \approx 25 \text{ s}^{-1}$ volt (4.1. táblázat)).

A kapott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat a 2MTHF-koncentráció függvényében ábrázolva a kísérleti pontok egyenest adtak (4.2. ábra), melyből a lineáris legkisebb négyzetek módszerével határoztam meg a bruttó reakció sebességi együtthatóját:

$$k_1 (298 \text{ K}, 2,64 \text{ mbar}) = (1,21 \pm 0,28) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$



4.2. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása gyorsáramlásos berendezéssel: az egyenes meredeksége adja k_1 értékét ($T = 298$ K és $p = 2,64$ mbar).

A 2-metil-tetrahidrofurán OH-gyökkel végbemenő bimolekuláris reakció sebességi együtthatóját szobahőmérsékleten 39 kísérletből határoztam meg. A kísérleti körülményeket a 4.1. táblázatban mutatom be.

4.1. táblázat. Az OH + 2MTHF (1) reakció DF-RF módszerrel végzett kinetikai vizsgálatának eredményei és kísérleti körülményei ($T = 298$ K és $p = 2,64$ mbar).

[2MTHF] / molekula cm^{-3}	k'_1 / s^{-1}	ν_{lin} / cm s^{-1}	[OH] ₀ / molekula cm^{-3}	k_w / s^{-1}	k_1 / cm^3 molekula $^{-1} \text{s}^{-1}$	Mérések száma
(1,65 – 27,3) $\times 10^{12}$	45 – 363	1100 – 2100	(0,34 – 4,50) $\times 10^{11}$	$25 \pm$ 8	$(1,21 \pm 0,28)$ $\times 10^{-11}$	39

4.1.1.2 Impulzuslézer–fotolízis technika (PLP–LIF)

A DF-RF módszer mellett, a kinetikai gyakorlatban jobban elterjedt PLP-LIF direkt reakciókinetikai módszerrel is vizsgáltam az $\text{OH} + 2\text{MTHF}$ (1) reakciót, és meghatároztam sebességi együtthatóját $T = 293 \pm 1$ K hőmérsékleten, négy különböző nyomáson $p = 1, 3, 5$ és 7 bar (He puffergázban).

A kísérleteket a DR-RF módszerhez hasonlóan pszeudo-elsőrendű körülmények között végeztem (4.1.1.1 szakasz). Különbség azonban, hogy az OH-gyökök fotolitikus úton, villanó lézertény hatására keletkeznek a reaktor belsejében (ld. a 3.1.2 szakaszt); a reakció a ms időskálán játszódik le, míg a gyököt eredményező fotodisszociáció néhány ns alatt végbemegy.

OH-gyökforrásnak 1 bar nyomáson terc-butil-hidroperoxidot ($t\text{BuOOH}$), míg nagyobb nyomásokon $t\text{BuOOH}$ -t és salétromsavgőzt is használtam. Az OH-gyök koncentrációja a keletkezés után azonnal csökkenni kezd, amivel arányos LIF-jelet egy analizáló lézer segítségével időfelbontott módon tudunk detektálni „valós” időskálán. Az analizáló lézer OH-gyököt gerjesztő villanását 0,2 μs -ként eltolva a fotodisszociációt okozó lézer impulzusához képest (3.1.2 szakasz), a koncentráció–reakcióidő „lecsengési görbék” kaptam, amelyeknek kiértékelésével határozhat meg a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót.

A hidroxilgyök fogyását a vizsgált reakción kívül az OH-gyök detektálási térből való kidiffundálása, illetve egyéb elsőrendűnek tekinthető folyamatok (a kis koncentrációk miatt a gyök-gyök reakciók elhanyagolhatóak) okozhatják. Így a koncentrációváltozás az alábbi differenciálegyenlet írja le:

$$-\left(\frac{d[\text{OH}]}{dt}\right) = k_1[\text{OH}][2\text{MTHF}] + k_D[\text{OH}] + k_E[\text{OH}] = k_1'[\text{OH}], \quad (4.6)$$

ahol k_D a kidiffundálásra jellemző paraméter, k_E pedig elsősorban az OH-gyök prekuzorral végbemenő reakciójának sebességi együtthatóját jelenti (pl. $k_E = k_{\text{OH}+\text{HNO}_3}[\text{HNO}_3]$ vagy $k_E = k_{\text{OH}+t\text{BuOOH}}[t\text{BuOOH}]$), k_1' pedig a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, $k_1' = k_1[2\text{MTHF}] + k_D + k_E$.

A fenti differenciálegyenletet integrálva, és átrendezve kapjuk:

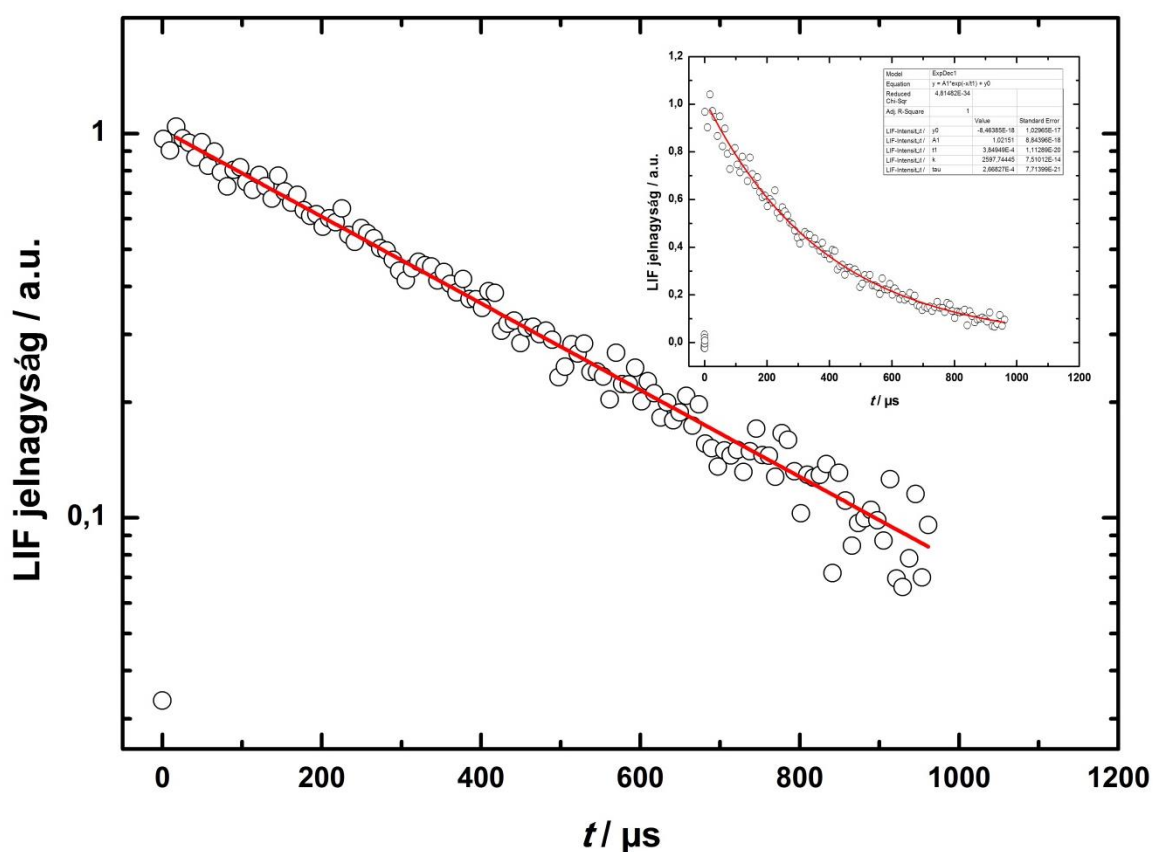
$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \exp(-k_1 t) \quad (4.7)$$

ill.

$$S_t = S_0 \exp(-k_1 t)$$

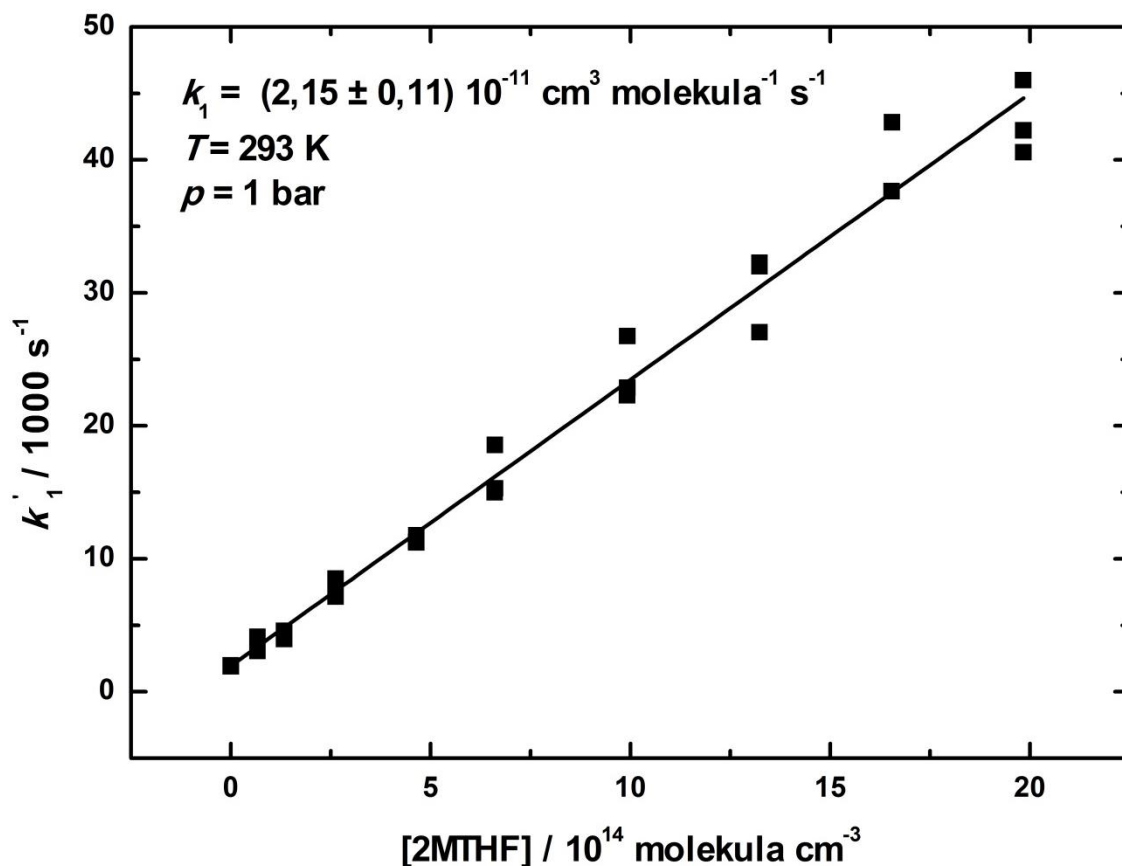
ahol S_0 és S_t az OH-koncentrációval arányos LIF-jel nagyság a mérés kezdeti időpontjában és t időpontban.

Az OH-koncentrációval arányos feszültségjel logaritmusát a reakcióidő függvényében ábrázolva egyenest kaptam, ami jelzi a pszeudo-elsőrendű feltételek teljesülését. A logaritmizálást, majd a pontokra való egyenes illesztést egy erre a célra készített, LabView alapú mérő-és kiértékelő program végezte el, ami az illesztést a lineáris legkisebb négyzetek módszerével végezte. A kiértékelést jellemzően 30-40 μs -tól 1000 μs -ig végeztem (ld. 4.3. ábra).



4.3. ábra. Az OH + 2MTHF (1) reakció egy PLP-LIF módszerrel kapott tipikus OH-lecsengés (beékelte ábra) és annak linearizált ábrázolása (LabView program által szolgáltatott értékek) ($T = 293 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$).

Minden kísérletsorozat előtt, a mérési paraméterekkel megegyező módon, de a reaktáns áramot elzárva, felvettem az OH-gyök lecsengési görbéjét; a logaritmizált ábrázolásban illesztett egyenes meredeksége a (4.6) egyenletben szereplő $(k_D + k_E)$ paraméterekkel arányos (méréseimben ez $1000 - 2000 \text{ s}^{-1}$ körüli érték volt). A háttér méréseket megismételtem a kísérletsorozat közben és utána is, a kapott lecsengések jó egyezést mutattak.



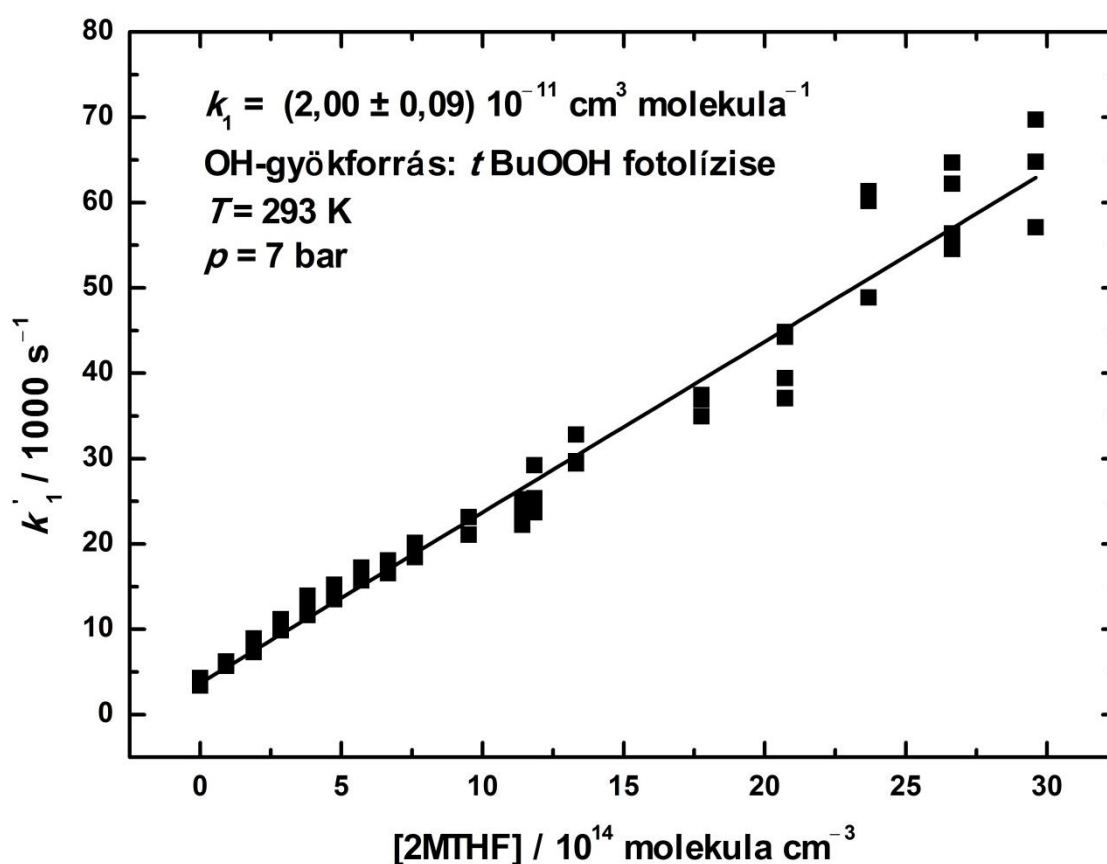
4.4. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel: az egyenes meredeksége adja a k_1 értéket ($T = 293 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$).

Az illesztett egyenes meredeksége a DF-RF módszerhez hasonlóan, a pseudo-elsőrendű sebességi együtthatóval egyezik meg, amit a 2MTHF koncentráció függvényében ábrázoltam (4.4. ábra). Jól teljesülő egyenest kaptam, amelynek a meredeksége a bruttó reakció sebességi együtthatóját adja:

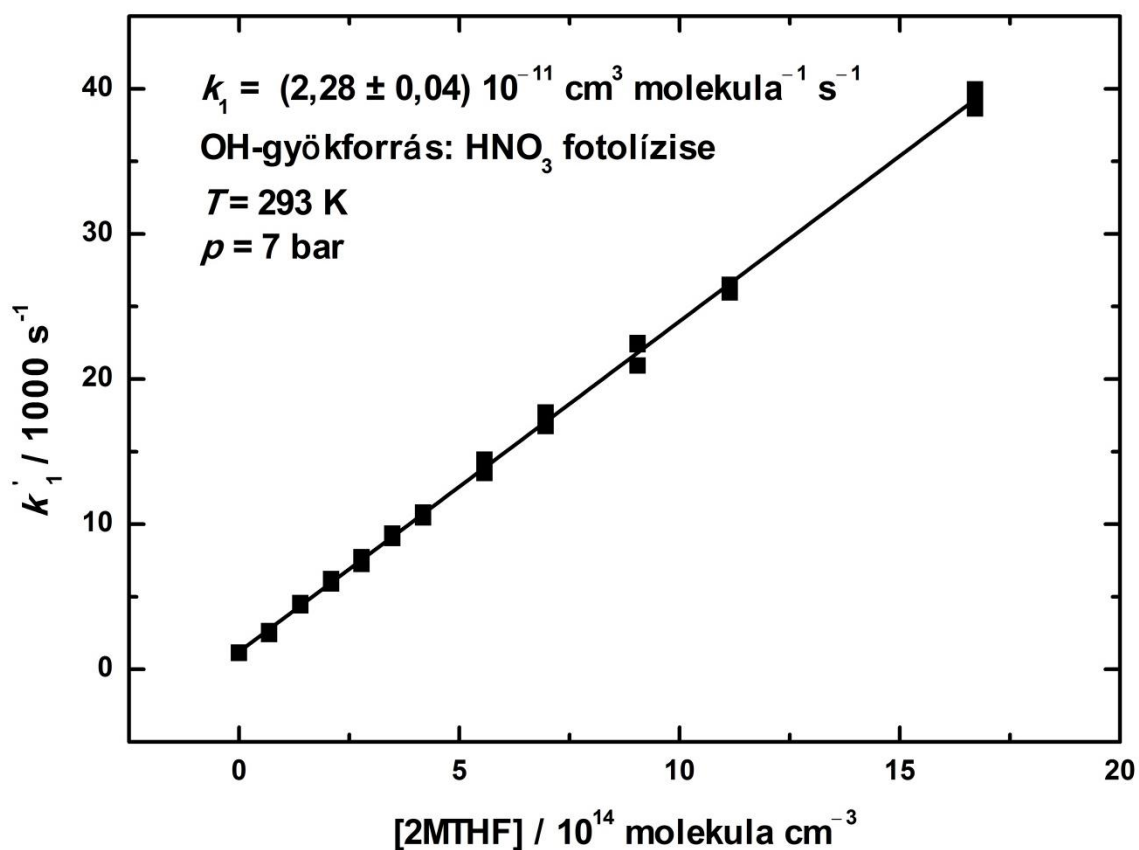
$$k_1 (293 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = (2,15 \pm 0,11) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Légköri nyomás felett, 3, 5 és 7 bar nyomáson is végeztem méréseket, két prekursor alkalmazásával. A $p = 7$ bar nyomáson kapott eredményeket a 4.5. és 4.6. ábrán, a többi eredményt a Függelék F.1. – F.4. ábráján mutatom be.

Összefoglalva: az $\text{OH} + 2\text{MTHF}$ (1) reakció sebességi együtthatóját négy különböző nyomáson határoztam meg PLP-LIF módszerrel. Az OH-gyök előállítására két prekuzort alkalmaztam, a terc-butil-hidroperoxiddal végzett kísérletsorozatok eredményeit a 4.2. táblázatban, a salétromsavgőz gyökforrással kapott eredményeket a 4.3. táblázatban mutatom be.



4.5. ábra. Az $\text{OH} + 2\text{MTHF}$ (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, *t*BuOOH gyökforrás alkalmazásával ($T = 293 \text{ K}$, $p = 7 \text{ bar}$).



4.6. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, salétromsav gyökforrás alkalmazásával ($T = 293 \text{ K}$, $p = 7 \text{ bar}$).

4.2. táblázat. Az OH + 2MTHF (1) reakció impulzuslézerezrel végzett vizsgálatának kísérleti körülményei, és kinetikai eredményei terc-butil-hidroperoxid gyökforrás alkalmazásával.

$T = 293 \pm 1 \text{ K}$, OH-gyökforrás: <i>t</i> BuOOH fotolízise					
p / bar	[2MTHF] / $10^{14} \text{ molekula cm}^{-3}$	k'_1 / s^{-1}	$k_D + k_E$ / s^{-1}	k_1 / 10^{-11} cm^3 molekula $^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kísérletek száma
1	0,67 – 19,83	3065 – 45990	1906 – 1992	$2,15 \pm 0,11$	26
3	0,35 – 7,25	4972 – 22257	4570 – 5329	$2,18 \pm 0,16$	35
5	0,66 – 8,15	4558 – 21947	3253 – 3794	$2,15 \pm 0,11$	36
7	9,21 – 29,61	5702 – 69697	3377 – 4281	$2,00 \pm 0,09$	57

4.3. táblázat. Az OH + 2MTHF (1) reakció impulzuslézerrel végzett vizsgálatának kísérleti körülményei és kinetikai eredményei salétromsav gyökforrás alkalmazásával.

$T = 293 \pm 1 \text{ K}$, OH-gyökforrás: HNO_3 fotolízise					
p / bar	[2MTHF] / 10^{14} molekula cm^{-3}	k'_1 / s^{-1}	$k_D + k_E$ / s^{-1}	k_1 / 10^{-11} cm^3 molekula $^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kísérletek száma
3	0,29 – 11,59	1947 – 28809	1335 – 1555	$2,26 \pm 0,05$	39
5	0,33 – 8,83	1617 – 21321	796 – 1082	$2,15 \pm 0,10$	35
7	0,68 – 16,71	2417 – 39943	1125 – 1151	$2,28 \pm 0,04$	35

4.1.1.3 Relatív sebességek módszere (RR–GC)

Az RR (Relative Rate) mérésekben az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatóját határoztam meg; ehhez az irodalomból jól ismert referencia reakciókat használtam fel. Kísérleteimben az alábbi reakciókat vizsgáltam:



A ciklohexán ($c\text{-C}_6\text{H}_{12}$) és a dietyl-éter (DEÉ) OH-reakciói szolgáltak referencia (vonatkoztatási) reakcióként. Olyan reakciókat kellett választanom, melyeknek k -értéke összemérhető a vizsgált reakció sebességi együtthatójával (Atkinson 2003), (Calvert 2011), és a reaktánsok gázkromatográffal jól mérhetőek. Kísérleteimben metil-nitrit tartalmú gázelegyeket sugároztam be különböző időig, majd GC-vel meghatároztam a $[\text{2MTHF}]_t$, $[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_t$ illetve $[\text{DEÉ}]_t$ koncentráció értékeket a t időpontban.

A besugárzás hatására a metil-nitrit fotolizálódott, és a szintetikus levegő oxigénjével végbemenő reakció eredményeként OH-gyök keletkezett (3.1.3. szakasz). Az OH-reakciók megindultak, a reaktáns és a referencia molekula koncentrációja csökkenni kezdett, az OH-gyök koncentrációja azonban, a CH_3ONO kis konverziója és a folyamatos besugárzás miatt gyakorlatilag állandó volt.

A reakciók sebességi egyenlete az alábbiak szerint írható fel:

$$-\frac{d(2\text{MTHF})}{dt} = k_1[\text{OH}][2\text{MTHF}], \quad (4.8)$$

$$-\frac{d(c\text{-C}_6\text{H}_{12})}{dt} = k_7[\text{OH}][c\text{-C}_6\text{H}_{12}], \quad (4.9)$$

$$-\frac{d(\text{DEÉ})}{dt} = k_8[\text{OH}][\text{DEÉ}]. \quad (4.10)$$

A differenciálegyenleteket integrálva kapjuk (ahol $[\text{OH}]_{ss}$ a stacionárius gyökkoncentrációt jelöli):

$$\ln\left(\frac{[2\text{MTHF}]_t}{[2\text{MTHF}]_0}\right) = -k_1[\text{OH}]_{ss}t, \quad (4.11)$$

$$\ln\left(\frac{[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_t}{[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_0}\right) = -k_7[\text{OH}]_{ss}t, \quad (4.12)$$

$$\ln\left(\frac{[\text{DEÉ}]_t}{[\text{DEÉ}]_0}\right) = -k_8[\text{OH}]_{ss}t. \quad (4.13)$$

A megfelelő egyenleteket elosztva egymással, a következő eredményre jutunk:

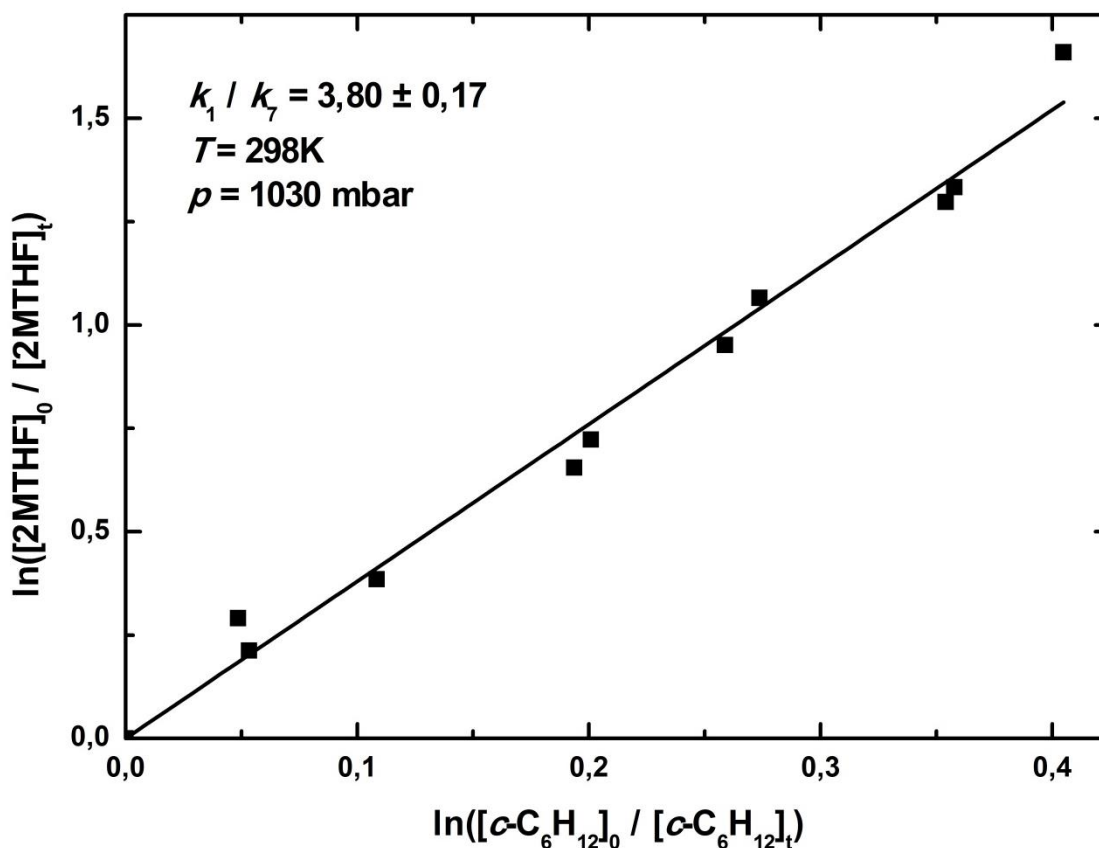
$$\ln\left(\frac{[2\text{MTHF}]_t}{[2\text{MTHF}]_0}\right) = \frac{k_1}{k_7} \times \ln\left(\frac{[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_t}{[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_0}\right), \quad (4.14)$$

illetve

$$\ln\left(\frac{[2\text{MTHF}]_t}{[2\text{MTHF}]_0}\right) = \frac{k_1}{k_8} \times \ln\left(\frac{[\text{DEÉ}]_t}{[\text{DEÉ}]_0}\right). \quad (4.15)$$

A (4.14) és (4.15) egyenletek alapján a 2MTHF fogyásának logaritmusát a referencia reaktáns fogyása logaritmusának függvényében ábrázolva egyenest kapunk, melynek meredeksége a sebességi együtthatók hányadosa. A referencia reakció k -értékének ismeretében a vizsgált reakció sebességi együtthatója egyszerű számolással adódik.

A besugárzások 5-180 percig tartottak, és az egyes kísérletekben változtattam a CH_3ONO , illetve a reaktánsok abszolút és relatív koncentrációját. A méréseket légköri nyomáson, szintetikus levegő puffergázban végeztem, és a gázelegyek GC belső standardet is tartalmaztak, ami perfluoro-ciklobután (PCB), illetve a kísérletek többségében 2,2,2-trifluoro-*n*-butanol (TFE) volt. A két referencia reaktánssal $T = 298$ K-en kapott eredményeket a 4.7. és 4.8. ábrán mutatom be.



4.7. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása AZ RR-GC módszerrel, ciklohexán referencia reaktáns alkalmazásával ($T = 298\text{ K}$) (Illés 2016).

Jól látható, hogy a kísérleti pontokra valóban egyenes illeszthető, amelyeknek nulla a tengelymetszete (4.14, 4.15 egyenlet). A sebességi együttható-viszonyok abszolút sebességi együtthatóvá történő átalakításakor alapvető fontosságú, hogy valóban jól megalapozott sebességi együtthatókat használjunk a referencia reakcióra. A referencia reakciók k -értékeit reakciókinetikai gyűjteményekből választottam, amelyek az irodalmi adatok kritikai elemzése alapján javasolják a „legjobb értéket” hibahatárokkal együtt. Ennek megfelelően a k_7 (OH + $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, 298 K) = $(6,97 \pm 1,41) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket Atkinson összefoglaló cikkéből (Atkinson 2003), míg a k_8 (OH + dietil-éter, 298 K) = $(1,22 \pm 0,18) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ adatot Calvert és munkatársai munkájából vettem át (Calvert 2011).

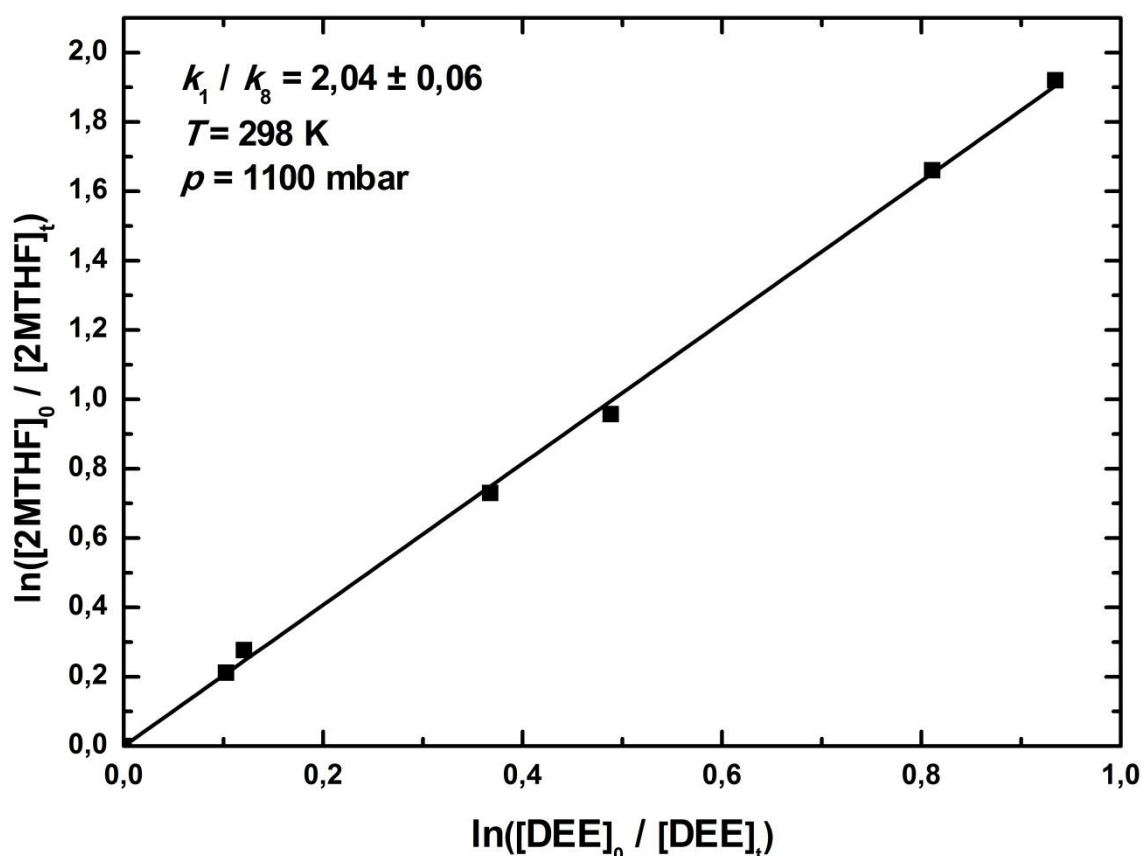
A sebességi együttható-viszonyok felbontásakor a hibaterjedés törvényét használtam k_1 hibájának kiszámításakor. A kapott eredmény hibájában megjelenik az irodalmi adat hibája is, emiatt viszonylag nagy hibával adható csak meg a sebességi együttható értéke. A két viszonyítási reakciót felhasználva egymással jól egyező sebességi együttható értékeket kaptam.

OH + *c*-C₆H₁₂ referencia-reakció:

$$k_1 (298 \text{ K}, 1030 \text{ mbar}) = (2,65 \pm 0,55) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Illés 2016)}$$

OH + DEÉ referencia-reakció:

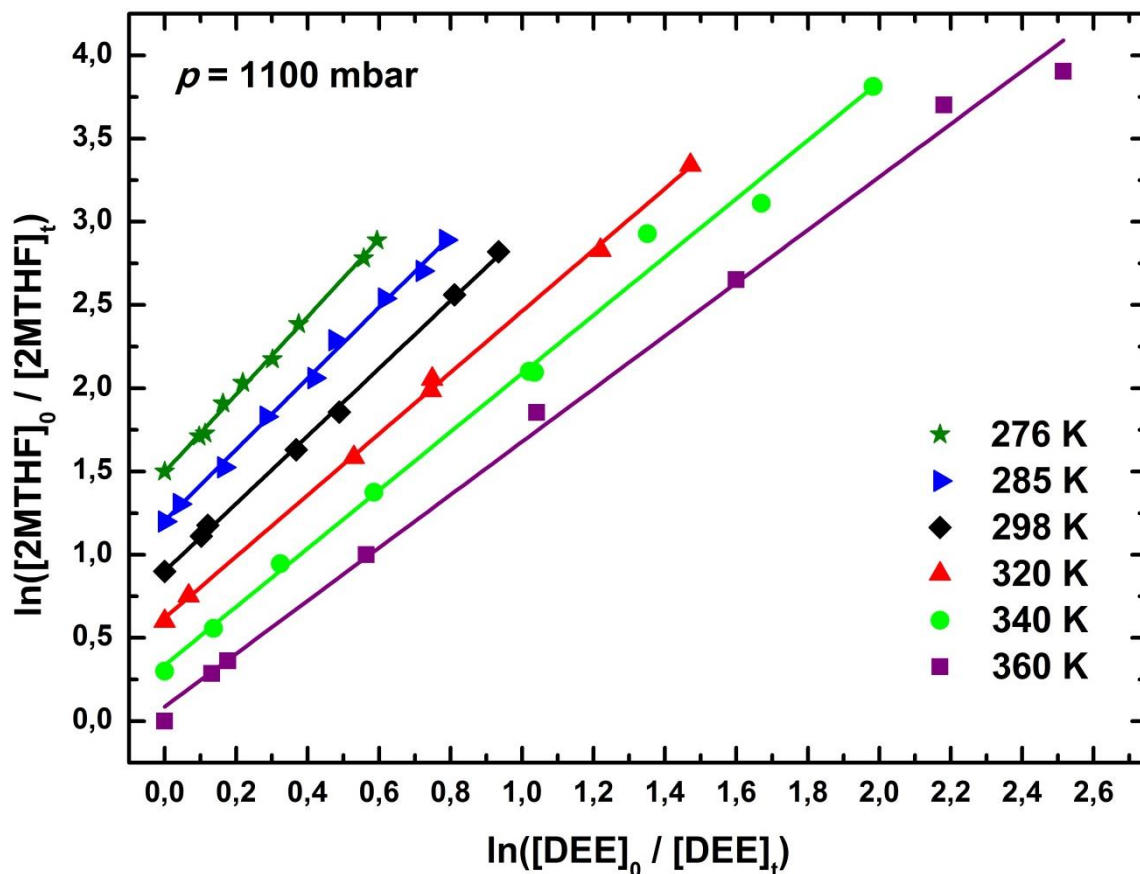
$$k_1 (298 \text{ K}, 1100 \text{ bar}) = (2,49 \pm 0,37) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Illés 2018a)}$$



4.8. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása RR-GC módszerrel, dietil-éter referencia reaktáns alkalmazásával ($T = 298 \text{ K}$) (Illés 2018a).

A szobahőmérsékletű mérések után rátértem a reakció hőmérsékletfüggésének vizsgálatára. Az OH + 2MTHF (1) reakció sebességi együtthatóját laborhőmérsékleten és további hat hőmérsékleten ($T = 260, 276, 285, 320, 340$ és 360 K) határoztam meg. Ehhez egy ultratermosztátot (Julabo MV) használtam, amellyel desztillált vizet illetve metanolt áramoltattam a reaktor köpenyén keresztül (3.1.3 szakasz).

Ciklohexán alkalmazásával csak $T = 298$ és 320 K hőmérsékleten kaptam megbízható eredményt, dietil-éterrel azonban a teljes hőmérséklettartományban meghatároztam a sebességi együtthatót. A logaritmikus ábrázolással kapott egyeneseket a 4.9. ábrán mutatom be, a meghatározott sebességi együtthatókat a 4.4. táblázatban foglaltam össze.



4.9. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása RR-GC módszerrel, különböző hőmérsékleteken dietil-éter referencia reaktáns alkalmazásával. Mindegyik egyenes az origóba tart, azonban a jobb szemléletesség érdekében ezeket egymáshoz képest 0,3 ln-egységgel eltoltam (Illés 2018a).

4.4. táblázat. Az OH + 2MTHF (1) reakció relatív sebességi módszerrel meghatározott sebességi együtthatói különböző hőmérsékleteken.

<i>T</i> / K	Ref. reakció	k_1 / k_{ref}	k_{ref} / $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_1 / $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kís. száma
260	(8)	$2,76 \pm 1,07$	$1,35 \pm 0,27$	$3,74 \pm 1,63$	11
276	(8)	$2,33 \pm 0,09$	$1,29 \pm 0,26$	$3,01 \pm 0,61$	10
285	(8)	$2,14 \pm 0,09$	$1,27 \pm 0,25$	$2,71 \pm 0,55$	9
298	(7)	$3,93 \pm 0,18$	$0,70 \pm 0,14$	$2,65 \pm 0,55$	12
298	(8)	$2,04 \pm 0,06$	$1,22 \pm 0,18$	$2,49 \pm 0,37$	7
320	(7)	$3,26 \pm 0,49$	$0,76 \pm 0,16$	$2,48 \pm 0,65$	18
320	(8)	$1,84 \pm 0,05$	$1,20 \pm 0,24$	$2,21 \pm 0,45$	7
340	(8)	$1,75 \pm 0,11$	$1,18 \pm 0,24$	$2,06 \pm 0,41$	9
360	(8)	$1,59 \pm 0,09$	$1,17 \pm 0,24$	$1,87 \pm 0,39$	8

4.1.1.4 Az OH + 2MTHF reakció kinetikai eredményeinek értékelése

Szobahőmérséklet. Az OH + 2MTHF (1) reakció sebességi együtthatóját szobahőmérsékleten, három különböző kinetikai módszerrel határoztam meg. A gyorsáramlásos kísérleti módszerrel (DR-RF) kis nyomáson ($p = 2,64 \text{ mbar}$) He puffergázban vizsgáltam a reakciót, és a következő sebességi együtthatót határoztam meg:

$$k_1 (298 \text{ K}, 2,64 \text{ mbar}) = (1,21 \pm 0,28) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Az impulzuslézer-fotolízis – lézerindukált fluoreszcencia módszert (PLP-LIF) alkalmazó kísérleteket szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten, $p = 1, 3, 5$ és 7 bar nyomáson végeztem szintén hélium puffergázban. Míg légköri nyomáson csak terc-butil-hidroperoxid gyökforrást alkalmaztam, nagyobb nyomásokon salétromsavgőzt használva is végeztem kísérleteket (4.10. ábra). Mivel a két gyökforrással $p = 3, 5, 7 \text{ bar}$ nyomáson egymással jól egyező eredményt kaptam (az eltérések sehol sem haladják meg a 15%-ot), a meghatározott sebességi együtthatók hibákkal súlyozott átlagát vettem az adott nyomáson. A következő eredményeket kaptam:

OH-gyökforrás: *t*BuOOH fotolízise,

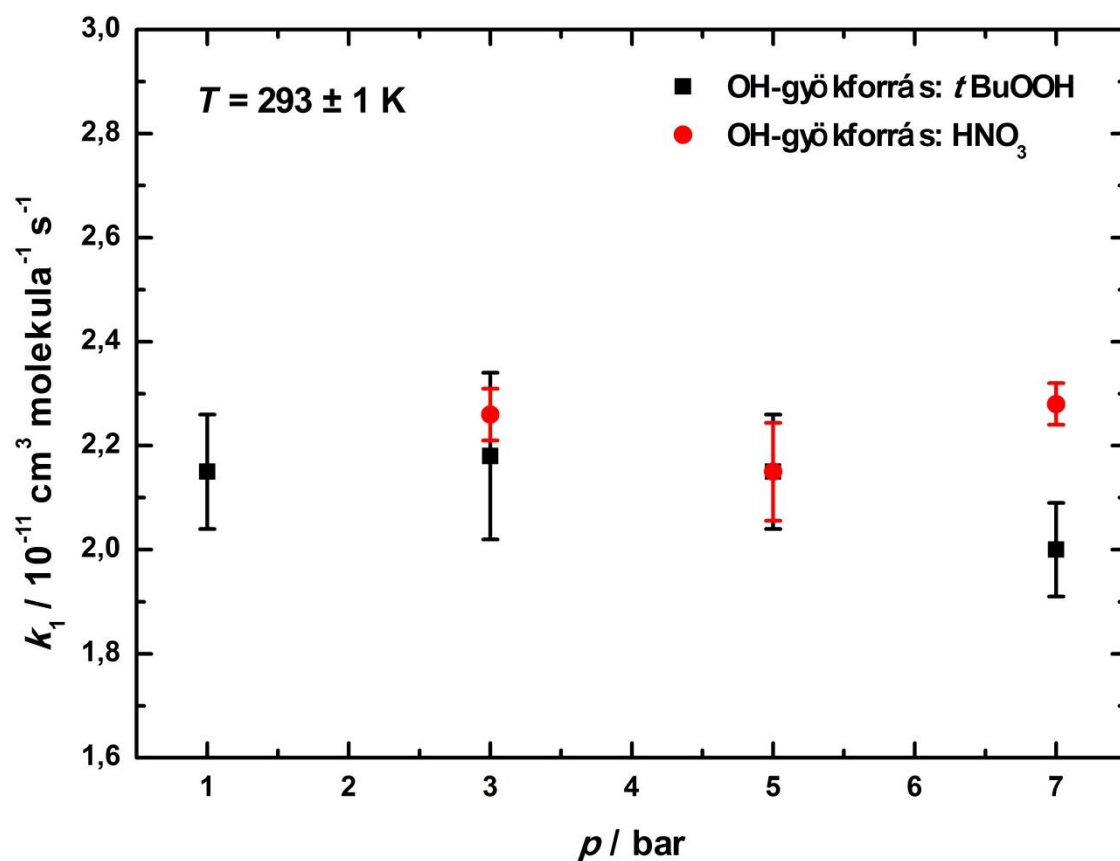
$$k_1 (293 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = (2,15 \pm 0,11) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

OH-gyökforrás: *t*BuOOH és HNO₃ fotolízise,

$$k_1 (293 \text{ K}, 3 \text{ bar}) = (2,25 \pm 0,10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1 (293 \text{ K}, 5 \text{ bar}) = (2,15 \pm 0,14) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1 (293 \text{ K}, 7 \text{ bar}) = (2,26 \pm 0,05) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



4.10. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatója a nyomás függvényében az (1–7) bar tartományban ($T = 293 \text{ K}$).

Megállapítható tehát, hogy a sebességi együtthatók az 1–7 bar nyomástartományban függetlenek a nyomástól, és nem függenek az OH-gyökforrás természetétől, ezért a mérésszámokkal és a hibahatárokkal súlyozott átlagukat javaslom a PLP-LIF reakciókinetikai vizsgálatok végeredményének:

$$k_1 (293 \text{ K}, 1\text{--}7 \text{ bar}) = (2,25 \pm 0,09) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Az OH-gyök és 2-metil-tetrahidrofurán reakciójának sebességi együtthatóját a relatív sebességek (RR-GC) módszerével is meghatároztam szobahőmérsékleten, két referencia reakció használatával, légköri nyomáson (levegő puffergázban). A 4.1.1.3. szakaszban bemutatott szobahőmérsékletű eredmények kísérleti hibákon belül egyeznek, átlaguk:

$$k_1 (298 \text{ K}, 1065 \text{ mbar}) = (2,57 \pm 0,61) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A szobahőmérsékleten, PLP-LIF és RR-GC módszerrel meghatározott összes sebességi együttható 15%-on belül egyezik egymással. A jó egyezés alátámasztja az eredmények megbízhatóságát, különösen akkor, ha figyelembe vesszük, hogy a használt relatív és direkt kinetikai módszerek teljesen eltérő elveken alapszanak, amelyek potenciális rendszeres hibái is eltérőek.

Amint az Irodalmi áttekintésben utaltam rá (2.2.2. szakasz) az egyetlen kinetikai eredményt az OH-gyök és 2MTHF gázfázisú elemi reakciójáról Wallington és munkatársai közölték (Wallington 1990). Szobahőmérsékleten a szerzők egyaránt használták a direkt villanófény-fotolízis módszert (FP-RF), és a relatív sebességek mérésén alapuló (SP-FTIR) technikát. Az FP-RF kísérletekben a $k_1 (298 \text{ K}, 47 \text{ mbar Ar}) = (2,27 \pm 0,17) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, míg az SP-FTIR mérésekből a $k_1 (295 \text{ K}, 980 \text{ mbar szintetikus levegő}) = (2,53 \pm 0,31) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatót határozták meg. Eredményeik alapján a $k_1 (298 \text{ K}) = 2,24 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható értéket javasolták a szerzők (Wallington 1990). Saját, többféle módon meghatározott eredményem, $k_1 (298 \text{ K}) = 2,41 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, kielégítően egyezik ezzel az adattal.

A PLP-LIF és RR eredmények alapján egyértelműen kijelenthető, hogy a reakciónak $p = 1$ bar felett nincs nyomásfüggése, a DF-RF kísérletekben, kis nyomáson kapott érték azonban lényegesen kisebb a nagyobb nyomásokon meghatározott sebességi együtthatóknál.

Az OH-gyök és 2-metil-tetrahidrofurán reakciója valószínűsíthetően hidrogénlehasítással megy végbe, amelyet Simmie kvantumkémiai munkája is alátámaszt

(Simmie 2012). A számítások alapján megállapítható, hogy a reakció egy laza H-kötéssel létrejövő „reakció előtti” komplexen (PRC) keresztül játszódik le. Az ilyen hidrogénlehasítási reakciók lehetnek nyomásfüggőek, mint például a légkörkémiailag szempontból nagyon fontos $\text{OH} + \text{HNO}_3$ reakció (Brown 1999), (Brown 2001). Ezzel szemben a hidrogénlehasítási reakciók nagyobb része „direkt” mechanizmus szerint, egyetlen lépésben, a potenciális-energiafelület nyeregpontjában lévő átmeneti állapoton keresztül valósul meg – ezek a reakciók nem függenek a nyomástól.

A komplex mechanizmus szerint lezajló H-lehasítási reakcióban, mint amilyen az $\text{OH} + 2\text{MTHF}$ (1) reakció, kémiaiilag aktivált komplex (PRC*) keletkezik, amely továbbalakulhat termékekké, visszaalakulhat a kiindulási molekulákká, vagy egy másik molekulával való ütközés által dezaktiválódhat. Nagy nyomásokon ez a dezaktiválódás válik uralkodóvá, ekkor nincs nyomásfüggés. Kisebb nyomásokon azonban egyre kevésbé jelentős a kioltás, és kompetíció alakul ki a visszaalakulás és a dezaktiválódás sebessége között, vagyis a gerjesztett komplex nagyobb arányban alakul vissza a kiindulási reaktánsokká, nagyobb OH-koncentrációt detektálunk.

Hőmérsékletfüggés. Az $\text{OH} + 2\text{MTHF}$ (1) reakció hőmérsékletfüggésének vizsgálatát a relatív sebességek módszerével, légköri nyomáson, $T = 260 - 360$ K hőmérséklettartományban végeztem el. A mérési eredményeket a 4.4. táblázatban foglaltam össze. A meghatározott sebességi együtthatókat Arrhenius-ábrázolásban mutatom be a 4.11. ábrán. Látható, hogy az $\ln k_1 - 1/T$ ábrázolás egyenest ad a vizsgált hőmérséklet tartományban, azonban az egyenes meredeksége kis negatív érték, a reakció sebessége csökken a hőmérséklet növelésekor.

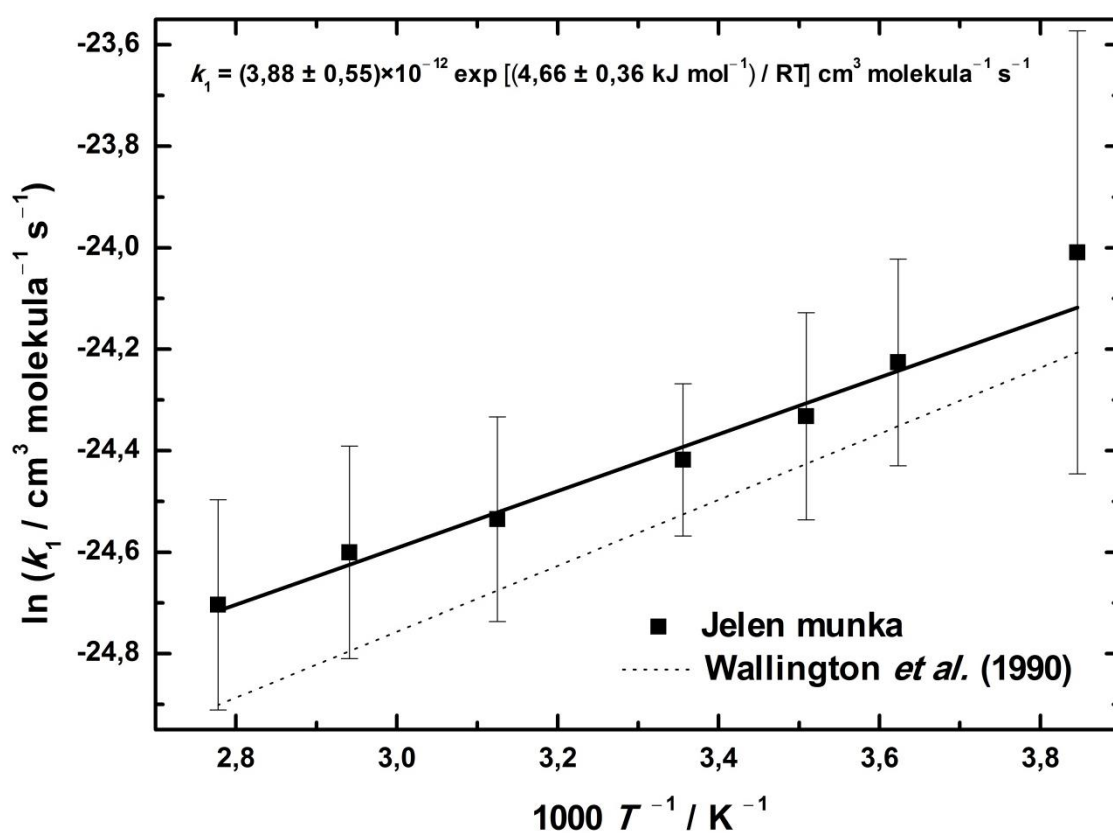
A hőmérsékletfüggés jól leírható a közismert (kétparaméteres) Arrhenius-összefüggéssel, $k = A \exp(-E_a/RT)$, ahol A a preexponenciális tényező, E_a az aktiválási energia, R az egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T pedig az abszolút hőmérséklet. A nemlineáris súlyozott legkisebb négyzetek módszerével elvégeztem a sebességi együtthatók illesztését, és a következő sebességi együttható kifejezést kaptam:

$$k_1 (260 - 360 \text{ K}) = (3,88 \pm 0,55) \times 10^{-12} \exp [(4,66 \pm 0,36 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT] \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A meghatározott sebességi együttható kifejezés szerint az $\text{OH} + 2\text{MTHF}$ (1) reakció hőmérsékletfüggése az $E_{A,1}(\text{OH}+2\text{MTHF}) = -4,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ negatív aktiválási energiával jellemezhető. A negatív aktiválási energia összhangban van Simmie elméleti számításaival,

amely szerint a komplex mechanizmussal végbemenő OH + 2MTHF (1) absztrakciós reakciónak nincs energiagátja (Simmie 2012).

Wallington és munkatársai vizsgálták a hidroxilgyök és 2MTHF reakciójának hőmérsékletfüggését is. A direkt SP-FTIR reakciókinetikai módszert alkalmazták a szerzők, az általuk meghatározott Arrhenius egyenest, saját eredményeimmel összehasonlítva, a 4.11. ábrán mutatom be. Látható, hogy a két Arrhenius egyenes közel esik egymáshoz, az átlagos eltérés az adatsorok között ~15%. A két eltérő módszer eredményét összehasonlítva ez jó egyezésnek mondható. Fontos módon, a kismértékű negatív hőmérsékletfüggést mindkét vizsgálat megerősíti.



4.11. ábra. Az OH + 2MTHF (1) reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése Arrhenius ábrázolásban, $T = 260 - 360 \text{ K}$ között (Illés 2018a).

4.1.1.5. A 2MTHF OH-gyökkel iniciált fotooxidációja

4.5. táblázat. A 2-metil-tetrahydrofuran gázfázisú fotooxidációs termékei ($T = 310 \pm 3$ K, $p = 1$ bar, puffer gáz: szintetikus levegő).

Azonosított termékek (GC-MS)	Terület %
hangyasav	22,46%
metil-nitrát	19,89%
formaldehid	16,07%
ecetsav	14,03%
metil-acetát	7,19%
etil-acetát	4,18%
etilén-diamin	3,98%
nitrogén-monoxid	3,95%
ecetsavanhidrid	1,52%
2-pentanol-nitrát	1,40%
metil-nitrit	0,81%
butirolakton	0,78%
pentándiol	0,73%
acetaldehid	0,69%
2-propanol	0,58%
gamma-valerolakton	0,37%
tetrahydrofuran	0,36%
propándiol	0,31%
metanol	0,22%
2-metil-tetrahydrofuran	0,17%
metil-propil-éter	0,17%
metilglioxál	0,15%

Az OH + 2MTHF (1) reakció sebességi együtthatója mellett meghatároztam a 2-metil-tetrahydrofuran légköri lebomlásának várható termékeit is. Ehhez egy 10 L-es gömblombikba

elkészített 2MTHF / metil-nitrit / szintetikus levegő gázelegyet 1,5 órán keresztül sugároztam be egy nagy teljesítményű Xe lámpával (3.1.3. szakasz), majd a gázelegyet kifagyasztásos módszerrel csapdáztam. A kapott folyadékminta összetételét GC-MS és GC analízisekkel határoztam meg (ld. a 3.1.3 szakaszt).

A GC-MS spektrumkönyvtára alapján azonosított termékeket a 4.5. táblázatban foglaltam össze, kiemelve azokat a termékeket, melyeket az irodalom és GC-FID analízisek alapján valószínűsíthetünk. A GC-MS kromatogram csúcsterületei alapján a legnagyobb mennyiségben keletkező termékek sorrendben a következők: hangyasav (23%), metil-nitrát (20%), formaldehid (16%), ecetsav (14%), metil-acetát (7%), etil-acetát (4%), etilén-diamin (4%) és nitrogén-monoxid (4%). A metil-nitrát, etilén-diamin és NO valószínűleg a metil-nitrit fotolíziséből és másodlagos reakciókból keletkezik.

A GC-MS analízisekkel meghatározott és az irodalomban (McManus 2013) javasolt termékeket a rendelkezésemre álló vegyületek retenciós idői alapján is vizsgáltam. Az RR kísérletekhez használt gázkromatográfjal végzett mérések egyértelműen megerősítették az etil-acetát, tetrahydrofuran és metanol keletkezését. A metil-acetát, a GVL, az acetone és a ciklopropán valószínűleg termékek, de kis mennyiségük miatt azonosításuk bizonytalan volt.

Összefoglalva: az OH-gyökkel iniciált fotooxidációs kísérletek alapján a 2-metil-tetrahydrofuran légköri lebomlásának legjelentősebb termékei valószínűleg a hangyasav, a formaldehid és az ecetsav.

A meghatározott reakciótermékek részben magyarázhatók a tipikus légköri fotooxidációs mechanizmussal. Eszerint az OH-gyök és 2MTHF hidrogénlehasítási reakciójában keletkező szabadgyökök elsősorban az oxigénmolekulával reagálnak gyors reakcióban, és a képződő peroxilgyökök további reakciói vezetnek a megfigyelt reakciótermékek keletkezésére.

A 2MTHF gázfázisú oxidációjának kutatásáról McManus számol be diplomamunkájában (McManus 2013). A kísérleteket egy különlegesen kifinomult reakciókinetikai berendezésben hajtották végre, amelyben a detektálást egy szinkrotron sugárforrással összekapcsolt fotoionizációs tömegspektrométerrel végezték. A fotooxidációs reakciót O_2 feleslegében a $Cl + 2MTHF$ reakcióval indították, a klóratomokat exciplex-lézer fotolízissel állították elő.

Összhangban saját eredményeimmel, McManus jelentős terméknek állapította meg a 2MTHF fotooxidációjában a formaldehidet és az ecetsavat, nem szerepel azonban nála a saját kísérleteimben a legfontosabb terméként azonosított hangyasav. Az eltérés oka nem állapítható meg egyértelműen, esetleg magyarázható azzal, hogy mivel különböző a két

esetben az iniciálási reakció, mások lehetnek a termékspektrumot befolyásoló másodlagos reakciók is.

4.1.2 Az OH + THF, OH + THF-d8 és OH + THF-d4 reakció sebességi együtthatójának meghatározása

A tetrahydrofuran (THF) és a perdeutero-tetrahydrofuran (THF-d8) OH-gyökkel végbemenő gázfázisú elemi reakciójának kinetikáját direkt (ld. a 3.1.2 szakaszt) és relatív módszerrel (3.1.3 szakasz) is tanulmányoztam. Az OH + THF (2) reakció sebességi együtthatóját meghatároztam impulzuszézer-fotolízissel (PLP-LIF) szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten ($T = 293 \pm 1$ K), négy különböző nyomáson ($p = 1, 3, 5$ és 7 bar He puffergáz), illetve a relatív sebességek módszerével (RR-GC) légköri nyomáson, hét különböző hőmérsékleten ($T = 260, 276, 285, 298, 320, 340$ és 360 K).

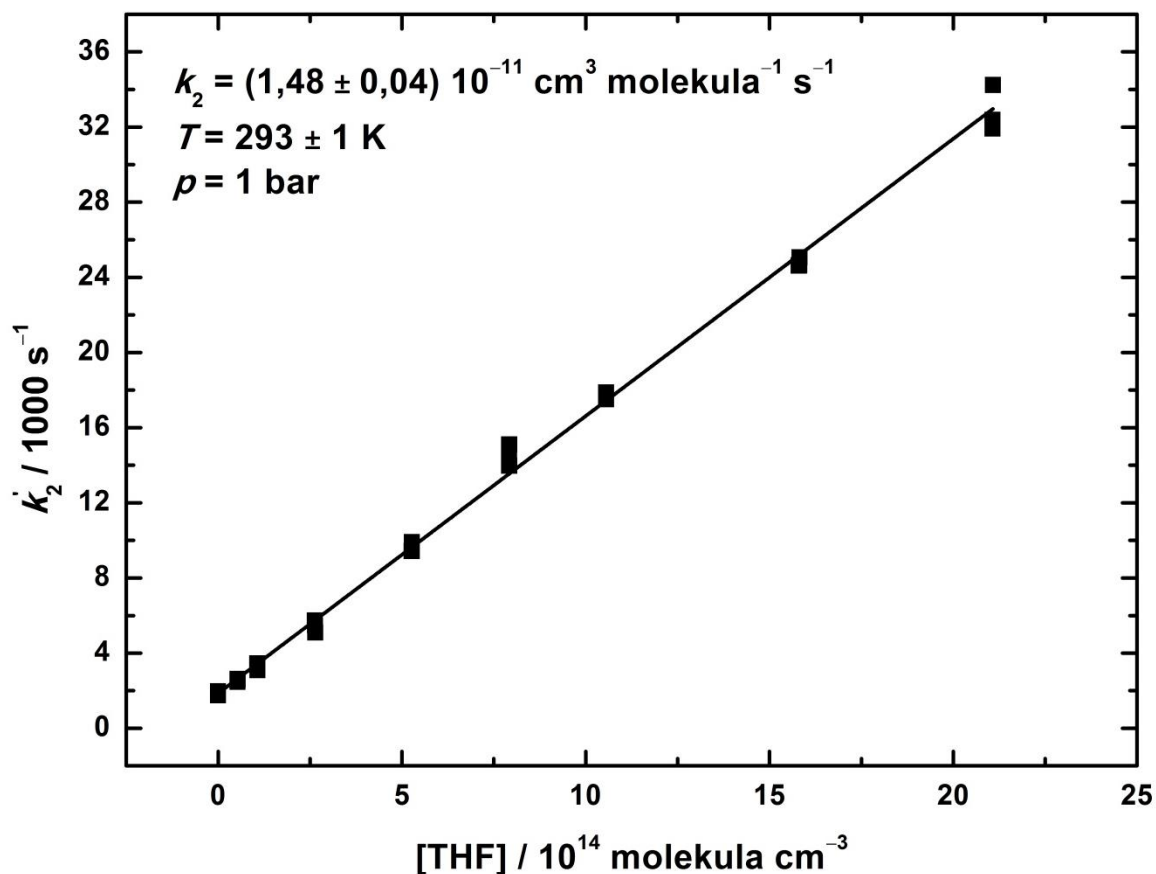
Hasonlóan, az OH + THF-d8 (3) reakció sebességi együtthatóját a PLP-LIF módszerrel $T = 293$ K hőmérsékleten és $p = 3, 5$ és 7 bar nyomáson, míg az RR-GC metodikával 1 bar nyomáson, és $T = 260, 276, 285, 298, 320, 340$ és 360 K hőmérsékleten határoztam meg. A reaktáns magas ára miatt az OH + 2,2,5,5-tetradutero-tetrahydrofuran (THF-d4) (4) reakció kinetikáját csak RR-GC kísérletekkel vizsgáltam $T = 260, 298$ és 360 K hőmérsékleten légköri nyomású szintetikus levegőben.

4.1.2.1 Impulzuszézer-fotolízis (PLP-LIF)

Az OH + THF (2) és OH + THF-d8 (3) reakció kinetikáját $T = 293$ K reakcióhőmérsékleten PLP-LIF módszerrel vizsgáltam. A kísérleti mérőberendezést a 3.1.2 szakaszban mutattam be. A kísérleteket, és a mérési eredmények kiértékelését a 4.1.1.2 szakaszban részletesen leírt módon végeztem.

Az OH + THF (2) reakció $p = 1$ bar nyomáson kapott eredményét a 4.12. ábrán mutatom be: az OH-koncentrációval arányos LIF-jel nagyság időbeli változása, a „lecsengési görbék” kiértékeléséből meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat (k'_2) ábrázoltam a THF koncentráció függvényében. A pontokra illesztett egyenes meredeksége adta a bruttó reakció sebességi együtthatóját:

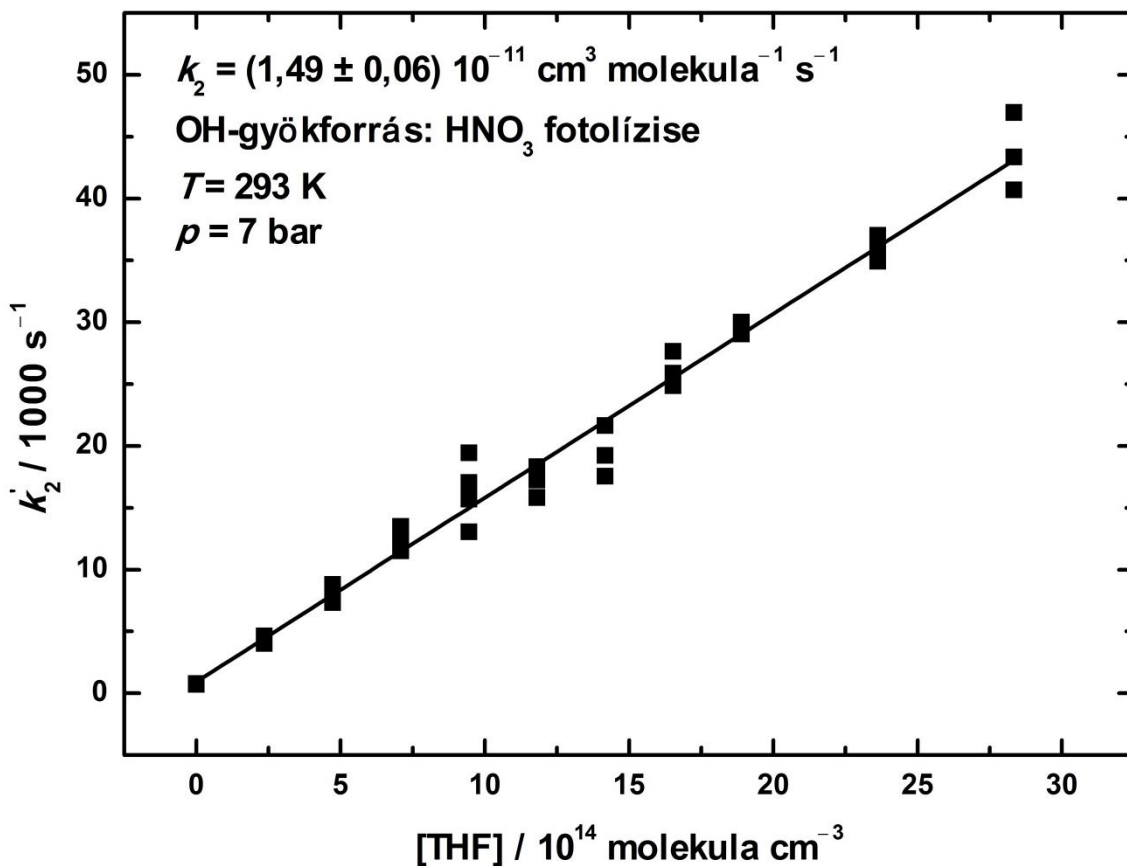
$$k_2(293 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = (1,48 \pm 0,04) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



4.12. ábra. Az OH + THF (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel: a pontokra illesztett egyenes meredeksége adja k_2 értékét ($T = 293$ K, $p = 1$ bar; OH-gyökforrás: *t*BuOOH fotolízise).

A (2) és (3) reakció kinetikai viselkedését légkörinél nagyobb nyomáson ($p = 3, 5$ és 7 bar) is vizsgáltam, OH-gyökforrásnak *t*BuOOH és salétromsavgőz impulzuslézer-fotolízisét alkalmaztam. A $p = 7$ bar nyomáson, salétromsav gyökforrás alkalmazásával kapott eredmény a 4.13. ábrán látható, az OH + THF (2) reakció többi kísérleti eredményét a Függelék F.5.-F.9. ábráján mutatom be. Az OH + THF-d8 (3) reakció jellemző kísérleti eredményét ugyancsak 7 bar-ra vonatkozóan mutatom be a 4.14. ábrán (a további eredményeket a Függelékben foglaltam össze: F.10-F.14. ábra).

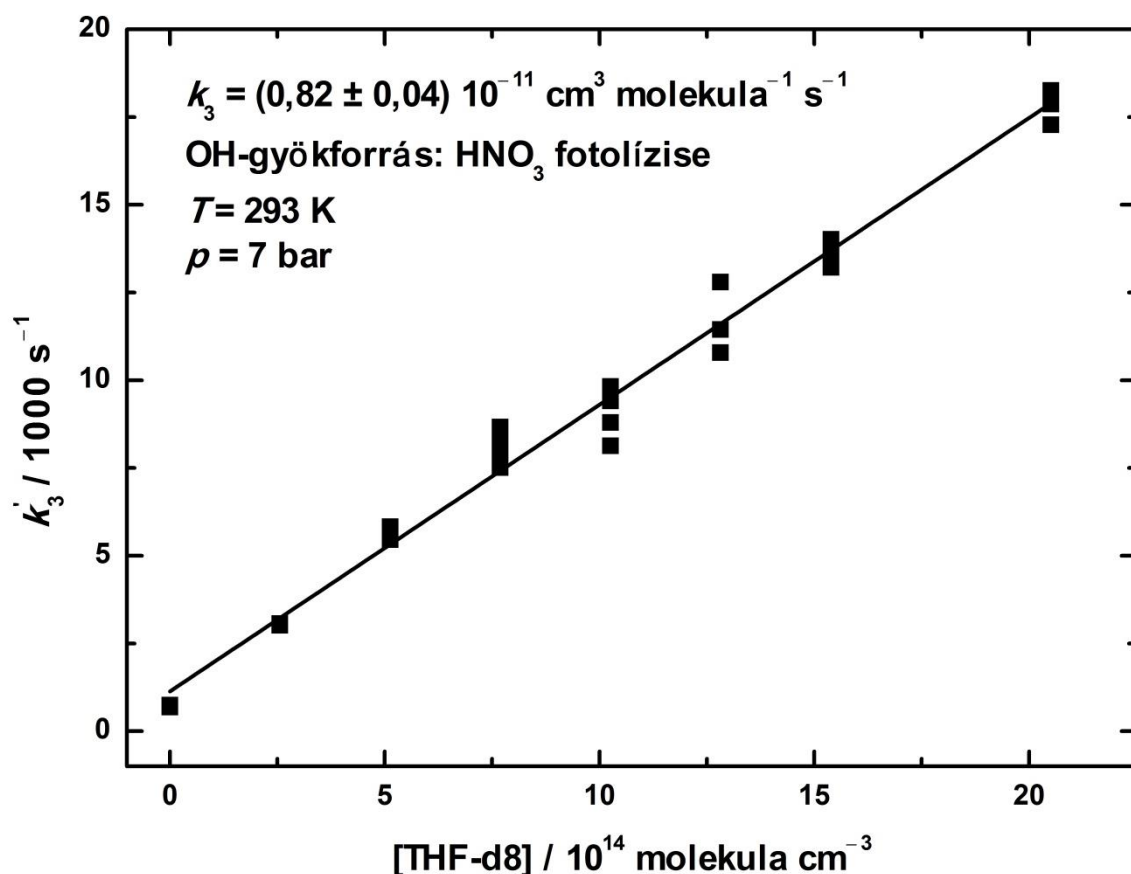
Az OH + THF (2) reakció sebességi együtthatóját négy különböző nyomáson, az OH + THF-d8 (3) reakció sebességi együtthatóját három különböző nyomáson határoztam meg. A THF-fel végzett kísérletsorozat eredményeit a 4.6. táblázatban, a THF-d8 eredményeit a 4.7. táblázatban foglaltam össze.



4.13. ábra. Az OH + THF (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel: a pontokra illesztett egyenes meredeksége adja k_2 értékét ($T = 293$ K, $p = 7$ bar).

4.6. táblázat. Az OH + THF (2) reakció impulzuslézerrel végzett vizsgálatának kísérleti körülményei és kinetikai eredményei.

$T = 293 \pm 1$ K						
p / bar	OH- gyökforrás	[THF] / 10^{14} molekula cm^{-3}	k'_2 / s^{-1}	$k_D + k_E$ / s^{-1}	k_2 / 10^{-11}cm^3 molekula $^{-1} \text{s}^{-1}$	Kís. száma
1	<i>t</i> BuOOH	0,53 – 21,07	2457 – 34228	1750 – 1969	$1,48 \pm 0,04$	23
3	<i>t</i> BuOOH	1,23 – 12,26	4214 – 18588	2759 – 2782	$1,42 \pm 0,11$	19
3	HNO ₃	1,01 – 12,15	2609 – 21731	735 – 919	$1,66 \pm 0,11$	29
5	<i>t</i> BuOOH	2,14 – 10,70	4582 – 19733	2150 – 3201	$1,46 \pm 0,09$	17
5	HNO ₃	1,69 – 33,74	2585 – 52963	732 – 1352	$1,49 \pm 0,05$	28
7	<i>t</i> BuOOH	4,19 – 25,17	8308 – 9888	3054 – 3525	$1,32 \pm 0,18$	17
7	HNO ₃	2,36 – 28,34	4021 – 46951	699 – 773	$1,49 \pm 0,06$	30



4.14. ábra. Az OH + THF-d8 (3) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel: a pontokra illesztett egyenes meredeksége adja k_3 értékét ($T = 293$ K, $p = 7$ bar).

4.7. táblázat. Az OH + THF-d8 (3) reakció impulzuslézerral végzett vizsgálatának kísérleti körülményei és kinetikai eredményei.

$T = 293 \pm 1$ K						
p / bar	OH- gyökforrás	[THF-d8] / 10^{14} molekula cm^{-3}	k'_3 / s^{-1}	$k_D + k_E$ / s^{-1}	k_3 / 10^{-11}cm^3 molekula $^{-1} \text{s}^{-1}$	Kís. száma
3	<i>t</i> BuOOH	1,61 – 16,12	3147 – 14771	2085 – 2428	$0,86 \pm 0,06$	24
3	HNO ₃	1,10 – 13,19	1927 – 14257	742 – 982	$0,92 \pm 0,04$	30
5	<i>t</i> BuOOH	2,77 – 22,15	4139 – 21049	2820 – 2955	$0,76 \pm 0,07$	24
5	HNO ₃	1,83 – 18,32	2226 – 17655	746 – 839	$0,89 \pm 0,03$	31
7	<i>t</i> BuOOH	3,88 – 38,77	5656 – 37013	3019 – 3212	$0,71 \pm 0,07$	28
7	HNO ₃	2,56 – 25,64	3014 – 18252	727 – 737	$0,82 \pm 0,04$	24

4.1.2.2 Relatív sebességek módszere (RR-GC)

Az RR-GC kísérletek célja az OH + THF (2), OH + THF-d8 (3) és OH + THF-d4 (4) reakciók sebességi együtthatóinak meghatározása volt. A kísérleteket a 3.1.3. szakaszban bemutatott mérőberendezésben végeztem. A mérések kivitelezése és az eredmények kiértékelése a 4.1.1.3. szakaszban részletesen leírt módon zajlott. A reakciókat légköri nyomáson vizsgáltam, referencia reakciónak az OH + dietil-éter (8) reakciót használtam. A (2) és (3) reakciók sebességi együtthatóját hét, míg a (4) reakció k -értékét három hőmérsékleten határoztam meg.

A referencia reaktáns fogyása logaritmusának függvényében ábrázolva a vizsgált molekula fogyásának logaritmusát, egyeneseket kaptam, amelyek meredeksége adta a sebességi együtthatók arányát. A $T = 298$ K hőmérsékleten kapott eredményeket a 4.15. ábrán mutatom be.

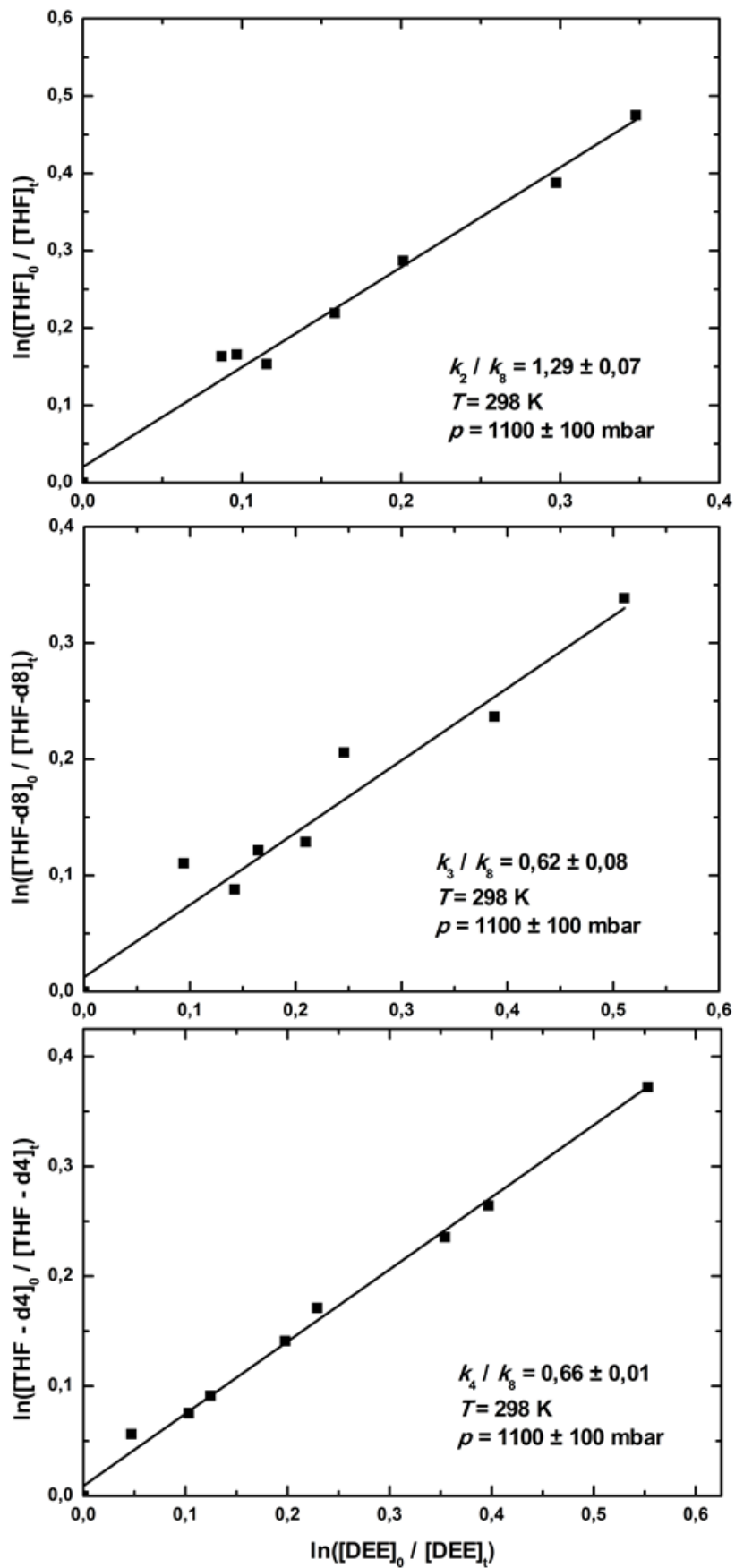
Az egyes egyenesek meredekségéből kapott sebességi együttható–arányokból az OH + dietil-éter (8) referenciareakció irodalomból (Calvert 2011) átvett sebességi együtthatójának felhasználásával a következő sebességi együttható értékeket kaptam:

$$k_2(298 \text{ K}, 1100 \text{ bar}) = (1,58 \pm 0,25) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

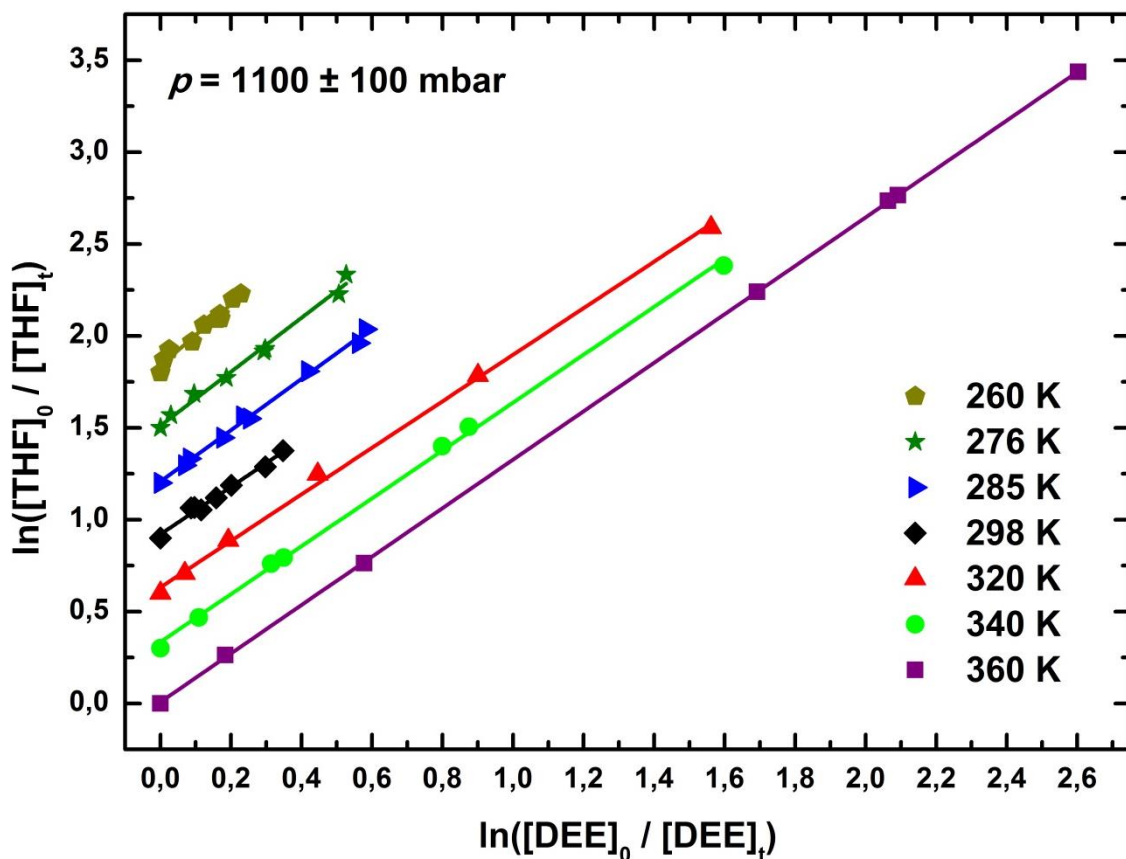
$$k_3(298 \text{ K}, 1100 \text{ bar}) = (7,50 \pm 1,40) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4(298 \text{ K}, 1100 \text{ bar}) = (8,01 \pm 1,21) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Az OH + THF (2) reakció esetében a hét különböző hőmérsékleten kapott RR egyeneseket a 4.16. ábrán mutatom be (az OH + THF-d8 (3) és az OH + THF-d4 (4) reakciók eredményeit ld. az F.15. és F.16. ábrán). Az OH + THF (2), OH + THF-d8 (3) és THF-d4 (4) reakciókra meghatározott sebességi együtthatókat a 4.8 – 4.10. táblázatokban foglaltam össze.



4.15. ábra. Az OH + THF (2), OH + THF-d8 (3) és OH + THF-d4 (4) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása RR-GC módszerrel.



4.16. ábra. Az OH + THF (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása RR-GC módszerrel, dietil-éter referencia reaktáns alkalmazásával. Az egyenesek valójában az origóba tartanak, azonban a jobb szemléletesség érdekében azokat egymáshoz képest 0,3 ln-egységgel eltoltam őket.

4.8. táblázat. Az OH + THF (2) reakció relatív sebességek módszerével meghatározott sebességi együtthatói (referencia reakció: OH + DEÉ (8)).

T / K	k_2 / k_8	k_8^* / $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_2 / $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kísérletek száma
260	$1,67 \pm 0,12$	$1,35 \pm 0,27$	$2,26 \pm 0,48$	10
276	$1,47 \pm 0,12$	$1,29 \pm 0,26$	$1,90 \pm 0,41$	8
285	$1,40 \pm 0,06$	$1,27 \pm 0,25$	$1,77 \pm 0,36$	9
298	$1,29 \pm 0,07$	$1,22 \pm 0,18$	$1,58 \pm 0,25$	8
320	$1,27 \pm 0,02$	$1,20 \pm 0,24$	$1,53 \pm 0,31$	6
340	$1,30 \pm 0,04$	$1,18 \pm 0,24$	$1,54 \pm 0,31$	8
360	$1,32 \pm 0,02$	$1,17 \pm 0,24$	$1,55 \pm 0,31$	8

* Irodalmi adat, (Calvert 2011).

4.9. táblázat. Az OH + THF-d8 (3) reakció relatív kinetikai módszerrel (RR-GC) meghatározott sebességi együtthatói (referencia reakció: OH + DEÉ (8)).

T / K	k_3 / k_8	k_8^* / $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_3 / $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kísérletek száma
260	$0,76 \pm 0,08$	$1,35 \pm 0,27$	$10,26 \pm 2,31$	5
276	$0,68 \pm 0,09$	$1,29 \pm 0,26$	$8,82 \pm 2,11$	6
285	$0,63 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,25$	$7,93 \pm 1,59$	8
298	$0,62 \pm 0,08$	$1,22 \pm 0,18$	$7,52 \pm 1,40$	10
320	$0,61 \pm 0,3$	$1,20 \pm 0,24$	$7,26 \pm 1,49$	8
340	$0,61 \pm 0,02$	$1,18 \pm 0,24$	$7,22 \pm 1,46$	7
360	$0,65 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,24$	$7,58 \pm 1,52$	7

* Irodalmi adat, (Calvert 2011).

4.10. táblázat. Az OH + THF-d4 (4) reakció relatív kinetikai módszerrel (RR-GC) meghatározott sebességi együtthatói (referencia reakció: OH + DEÉ (8)).

T / K	k_4 / k_8	k_8^* / $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_4 / $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kísérletek száma
260	$0,74 \pm 0,07$	$1,35 \pm 0,27$	$10,01 \pm 2,21$	11
298	$0,66 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,18$	$8,01 \pm 1,21$	9
360	$0,66 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,24$	$7,67 \pm 1,55$	8

* Irodalmi adat, (Calvert 2011).

4.1.2.3 Az OH + THF, OH + THF-d8 és OH + THF-d4 reakció kinetikai eredményeinek értékelése

Szobahőmérséklet. A szobahőmérsékleten (293- és 298 K-en) meghatározott sebességi együtthatókat a 4.11. táblázatban foglaltam össze. A 4.11. táblázatban bemutatott PLP-LIF eredmények alapján egyértelműen megállapítható, hogy az OH + THF (2) reakciónak 1 és 7 bar nyomás között, az OH + THF-d8 (3) reakciónak a 3–7 bar nyomástartományban nincs nyomásfüggése. A sebességi együtthatók 2σ hibával és a kísérletek számával súlyozott átlagértékei a következők:

$$k_2 (293 \text{ K}, 1\text{--}7 \text{ bar}) = (1,48 \pm 0,02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 (293 \text{ K}, 3\text{--}7 \text{ bar}) = (8,51 \pm 0,60) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4.11. táblázat. Az OH + THF (2), OH + THF-d8 (3) és OH + THF-d4 (4) reakciók sebességi együtthatói laboratóriumi hőmérsékleten.

Reakció (i)	Módszer	p / bar	T / K	k_i / $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(2)	PLP-LIF	1	293	$1,48 \pm 0,04$
(2)	RR-GC	1100 mbar	298	$1,58 \pm 0,25$
(2)	PLP-LIF	3	293	$1,54 \pm 0,16$
(2)	PLP-LIF	5	293	$1,48 \pm 0,08$
(2)	PLP-LIF	7	293	$1,46 \pm 0,13$
(3)	RR-GC	1100 mbar	298	$0,75 \pm 0,14$
(3)	PLP-LIF	3	293	$0,90 \pm 0,08$
(3)	PLP-LIF	5	293	$0,87 \pm 0,06$
(3)	PLP-LIF	7	293	$0,79 \pm 0,07$
(4)	RR-GC	1100 mbar	298	$0,80 \pm 0,12$

Az eredmények megbízhatósága szempontjából fontos annak megállapítása, hogy a mérési elvében teljesen eltérő RR-GC és PLP-LIF módszer alkalmazásával 10%-on belül megegyező k_2 és k_3 értéket határoztam meg légköri nyomáson (4.11. táblázat). Tudomásom szerint, az OH-gyök reakcióját perdeutero-, ill. d4-tetrahidrofuránnal korábban nem vizsgálták.

A szakirodalomban több reakciókinetikai közlemény is foglalkozik a tetrahidrofurán hidroxil-gyökkel végbemenő gázfázisú reakciójával (2.2.2. szakasz). Wallington és munkatársai (Wallington 1988) vizsgálták a reakciót szobahőmérsékleten, villanófény-fotolízissel (FP-RF), és a k_2 (298 K, 33 – 67 mbar Ar) = $(1,78 \pm 0,16) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket határozták meg. Ravishankara és Davis (Ravishankara 1978) szintén direkt módon, villanófény-fotolízis módszerrel (FP-RF), két nyomáson ($p = 27$ és 267 mbar He) határozta meg az OH + THF (2) reakció sebességi együtthatóját. Eredményeik alapján a k_2 (298 K, 27 – 267 mbar He) = $(1,60 \pm 0,38) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket javasolták (Ravishankara 1978).

Gyűrűs- és alifás éterek OH-reakciójának vizsgálatára Moriarty és munkatársai (Moriarty 2003) a lézerfotolízis (PLP-LIF) és a relatív sebességek (RR-GC) módszerét is alkalmazták. A PLP-LIF kísérletekkel a k_2 (298 K, 133 mbar He) = $(1,67 \pm 0,70) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, míg az RR-GC mérésekkel a k_2 (298 K, 1 bar szintetikus levegő) = $(1,80 \pm$

$0,70) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékeket határozták meg, amelyek alapján a k_2 (298 K) = $1,70 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatót javasolták. A saját kutatásaimban, kétféle módszerrel meghatározott sebességi együtthatók, átlaguk k_2 (298 K) = $1,53 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, jól egyeznek az irodalmi adatokkal.

Eredményeim alapján megállapítottam, hogy az OH + THF (2) és OH + THF-d8 (3) reakciónak nincs nyomásfüggése $p = 1$ bar felett. Emellett jól látható, hogy a három izotopológ molekula (THF, THF-d8 és THF-d4) OH-reakciójának sebessége jelentősen eltér egymástól, a sebességi együtthatók viszonya szobahőmérsékleten $k_2 : k_3 : k_4 = 1,00 : 0,52 : 0,52$. Egy újabb elméleti munka megállapítása szerint a reakciók – a várakozásnak megfelelően –, atom-lehasításos (absztrakciós) mechanizmussal mennek végbe (Giri 2017). A tapasztalt jelentős deutérium kinetikai izotóphatás (KIE) a THF-d8 molekula esetében teljes mértékben primer izotóphatás: a C–D kötés jelentősen erősebb a C–H kötésnél ($\sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ értékkel), és ez tükröződik OH-reakciójának nagyobb energiagátjában, és így a kisebb reakciósebességben (Leidler 1987), (Pilling 1995). A három reakció ugyanazon a potenciálisenergia-felületen játszódik le, de zéruspont-energiájuk különböző, hiszen a nullapont-energia a rendszer redukált tömegétől függ, ami egy deuterált molekula esetében jelentős eltérést jelent. A deuterált molekula zéruspont-energiája kisebb, mint a deuterálatlan molekuláé, de átmeneti állapotuk energiája közel azonos (Leidler 1987), (Pilling 1995). Így a két szint közötti energiakülönbség megnő, a deuterált molekula reakciója lassúbb. Deuterált molekulák esetén a várható reakciósebességi arány, $k_H / k_D \approx 2$. Elméleti számítások alapján a (2) reakció egy kémiaailag aktivált komplexen (PRC) keresztül játszódik le (Giri 2017), aminek energiaszintje alacsonyabb a tetrahidrofurán zéruspont-energiájánál, de az izotopológ molekulák energiaszintjei eltérnek, és 2 körüli reakciósebességi arányt várhatunk.

Kísérleteimben a szobahőmérsékleten meghatározott sebességi együtthatók aránya, $k_2/k_3 = 2,11 \pm 0,52$ és $k_2/k_4 = 1,98 \pm 0,43$ (RR-GC eredmények), amelyek tipikusnak mondható értékek. A k_3 és k_4 reakciósebességi együtthatók értékei közel vannak egymáshoz, ami azt valószínűsíti, hogy az oxigénatom melletti szénatomról történő hidrogénabsztrakció a domináns a távolabbi szénatomokhoz képest. Másrészről, a szekunder deutérium izotóphatás is szerepet játszhat a THF-d8 molekula viszonylag kisebb reaktivitásában.

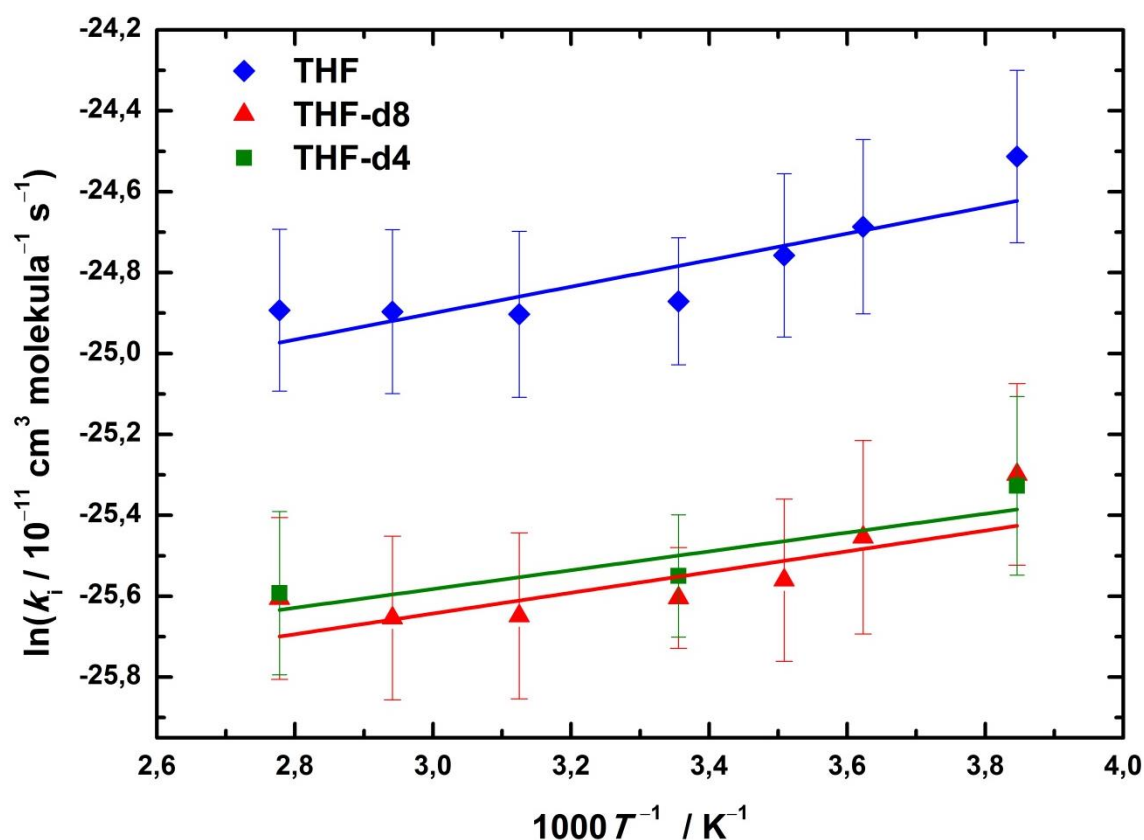
Hőmérsékletfüggés. A (2)–(4) reakciók hőmérsékletfüggésének vizsgálatát a relatív sebességek (RR-GC) módszerével végeztem, légköri nyomáson, szintetikus levegő puffergázban, $T = 260 - 360 \text{ K}$ hőmérséklettartományban. A mérési eredményeket a 4.1.2.2. szakasz 4.8. – 4.10. táblázataiban foglaltam össze.

A sebességi együtthatók leírhatók a $k = A \exp(-E_a/RT)$ Arrhenius-összefüggéssel, ahol A a preexponenciális tényező, E_a az aktiválási energia, R az egyetemes gázállandó és T az abszolút hőmérséklet. Az illesztéseket a nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével elvégeztem, és az alábbi sebességi együttható kifejezésekhez jutottam:

$$k_2 (260 - 360 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = (5,80 \pm 3,69) \times 10^{-12} \exp [(2,68 \pm 1,60 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT] \\ \text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 (260 - 360 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = (3,46 \pm 2,16) \times 10^{-12} \exp [(2,06 \pm 1,57 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT] \\ \text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

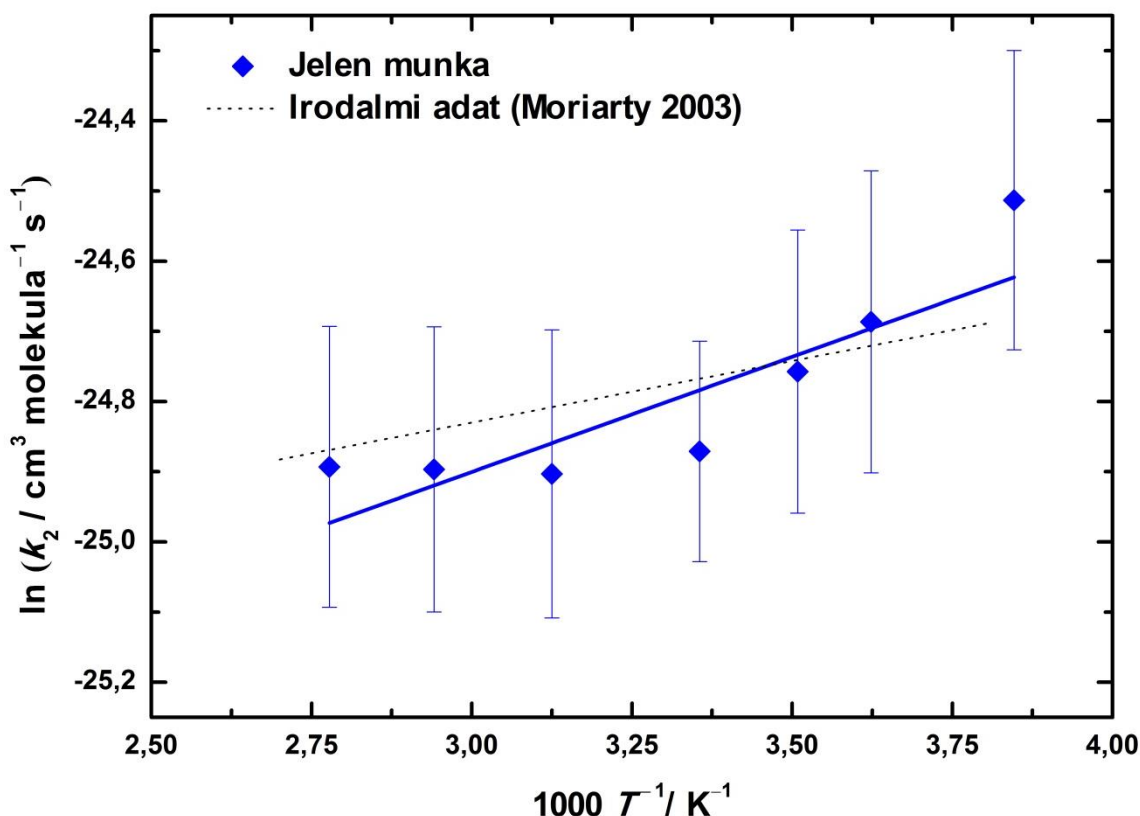
$$k_4 (260 - 360 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = (3,88 \pm 3,56) \times 10^{-12} \exp [(1,91 \pm 2,29 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT] \\ \text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



4.17. ábra. A THF (2), THF-d8 (3) és THF-d4 + OH (4) reakciók sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése Arrhenius-ábrázolásban $T = 260 - 360 \text{ K}$ hőmérséklettartományban ($p = 1100 \text{ mbar}$).

A meghatározott sebességi együtthatók (k_i , $i = 2-4$) Arrhenius-ábrázolását a 4.17. ábrán mutatom be. Az egyenesek az illesztett sebességi együttható kifejezések linearizált alakjai.

A 4.17. ábra azt mutatja, hogy az Arrhenius összefüggés teljesül. Megjegyzem azonban, hogy a hőmérséklettartomány viszonylag szűk volt és a hibahatárok viszonylag nagyok, így egy kisebb mértékű eltérés az Arrhenius törvénytől nem zárható ki. Megállapítható, hogy mindhárom reakciónak enyhe negatív hőmérsékletfüggése van, az aktiválás energiák kis negatív értékek. A szokatlan viselkedés magyarázható azzal, hogy a reakciók egy „reakcióelőtti komplexen” (PRC) keresztül játszódnak le (Giri 2017). A hőmérsékletfüggés jellemezhető az $E_{A,2} = -2,68 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{A,3} = -2,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ illetve $E_{A,4} = -1,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ aktiválási energia értékekkel.



4.18. ábra. Az OH + THF (2) reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése Arrhenius-ábrázolásban, $T = 260 - 360 \text{ K}$ hőmérséklettartományban (Illés 2018).

Az irodalomban az egyetlen kísérleti eredményt az OH + THF (2) reakció hőmérsékletfüggéséről Moriarty és munkatársai közölték (Moriarty 2003). A szerzők a reakciót a közvetlen impulzuslézer-fotolízis – lézerindukált fluoreszcencia (PLP-LIF)

módszerrel vizsgálták, $T = 263 - 372$ K hőmérséklettartományban, $p = 133$ mbar nyomáson, He puffergázban. Kísérleteikkel a k_2 ($263 - 372$ K, 133 mbar He) = $(9,70 \pm 3,20) \times 10^{-12} \exp [(1,47 \pm 0,56 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT]$ $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható kifejezést határozták meg (4.18. ábra). Eredményeik megerősítik az enyhe negatív hőmérsékletfüggést, melyet a $E_{A,2} = -1,47 \text{ kJ mol}^{-1}$ aktiválási energia értékkel jellemezték. Saját sebességi együttható értékeim az irodalmi adatokkal 10%-on belül megegyeznek, ami jó egyezésnek számít.

Megjegyzem még, hogy a primer kinetikus izotóphatás mértékét kifejező k_2/k_3 és k_2/k_4 reakciósebességi együttható arány a vizsgált hőmérséklettartományban végig 2 körüli érték volt. A közelmúltban, egy tudományos együttműködés keretében Szőri és munkatársai magas szintű kvantumkémiai és elméleti reakciókinetikai vizsgálatokat végeztek az általam kísérletileg tanulmányozott OH + tetrahidrofurán reakciókkal kapcsolatban (Rózsa 2019).

4.1.3 A kinetikai eredmények összehasonlítása

Doktori munkámban a 2MTHF, THF, THF-d8 és THF-d4 gyűrűs éterek hidroxilgyökkel végbemenő gázfázisú elemi reakcióit vizsgáltam. Szobahőmérsékleten és 1 bar nyomáson meghatározott sebességi együtthatók javasolt értékeit a 4.12. táblázatban foglaltam össze néhány más OH-reakció sebességi együtthatójával együtt a molekulaszervezet és reaktivitás kapcsolatának szemléltetése céljából.

A 4.12. táblázat első négy sorában szereplő adatokból jól látszik, hogy az OH + 2MTHF (1) hidrogénlehasítási reakció számottevően gyorsabb, mint a gyűrűs éterek többi felsorolt OH-reakciója: $k_1/k_2 = 1,58$, $k_1/k_3 = 3,00$, és $k_1/k_4 = 3,00$. A reaktivásban tapasztalt különbség magyarázható a kötédisszociációs energiák különbségével. A THF molekula C–H kötédisszociációs energiái DH_{298}° (C2–H) = $392,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, illetve DH_{298}° (C3–H) = $411,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Simmie 2012) (az O-atom melletti C–H kötést jelölve C2–H-val). A 2-metil-tetrahidrofurán metil-csoport mellett levő, α -helyzetű szénatomjához kapcsolódó hidrogénatom kötédisszociációs energiája ezeknél kisebb, DH_{298}° (C2–H) = $388,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Simmie 2012), (de Bruycker 2013). A távolabbi szénatomhoz tartozó C–H disszociációs energiák kis mértékben különböznek a 2MTHF molekulában a metil-szubsztitúció hatására, és a metil-csoportra a DH_{298}° (CH₂–H) = $391,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ érték jellemző (Simmie 2012). Így a hidrogénleszakítás α - helyzetben jóval könnyebben megtörténik a 2MTHF-nál, mint a THF molekula esetén: a reakciósebességi együttható eredményeim szerint ~60%-kal nagyobb.

A THF és deuterált származékai reakciósebességbeli különbségét a 4.1.2.3. szakaszban tárgyaltam. A tetrahidrofurán körülbelül kétszer gyorsabban reagál OH-gyökkel, mint a THF-d8, illetve THF-d4, ami megfelel a várható primer kinetikai izotóphatás nagyságának.

A 4.12. táblázatban összehasonlítottam néhány, az irodalomban található, illetve a Kutatócsoportunkban korábban meghatározott OH-reakció sebességi együtthatóját az általam vizsgált molekulák k -értékeivel.

4.12. táblázat. Néhány, az OH-gyökkel végbemenő hidrogénlehasítási reakció sebességi együtthatója. Az adatok saját eredményeim az OH + 2MTHF (1), OH + THF (2), OH + THF-d8 (3) és OH + THF-d4 (4) reakciókra, a Kutatócsoportunkban korábban meghatározott értékek, illetve irodalmi adatok.

Reaktáns (i)	k_i (298 K) / $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_i / k_1	Hivatkozás
2MTHF (1)	$2,41 \times 10^{-11}$	1	Jelen munka
THF (2)	$1,53 \times 10^{-11}$	0,63	Jelen munka
THF-d8 (3)	$8,01 \times 10^{-12}$	0,33	Jelen munka
THF-d4 (4)	$8,02 \times 10^{-12}$	0,33	Jelen munka
Dietil-éter (8)	$1,22 \times 10^{-11}$	0,51	Calvert 2011
γ -valerolakton (GVL) (9)	$1,17 \times 10^{-12}$	0,05	Farkas 2014a
Levulinsav-etilészter (10)	$3,43 \times 10^{-12}$	0,14	Farkas 2011
C_2H_6 (11)	$2,50 \times 10^{-13}$	0,01	Sander 2011
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ (12)	$0,74 \times 10^{-14}$	0,0003	Song 2015
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (13)	$1,73 \times 10^{-13}$	0,07	Vasvári 2001
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ (14)	$1,69 \times 10^{-11}$	0,70	Dóbé 1989

A 4.12. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az OH-reakciók sebességi együtthatói több nagyságrendet ölelnek fel. Látható, hogy a gyűrűs éterek az alifás, nyílt láncú éterekhez (pl. dietil-éter) hasonlóan gyorsan reagálnak hidroxilgyökkel, jóval gyorsabban, mint az alifás és gyűrűs észterek, vagy például az etán. A reaktivitásbeli különbségek részben a lehasításra kerülő hidrogénatomok eltérő C–H kötődisszociációs energiáival magyarázhatók. A 4.12. táblázatban látható, hogy az acetaldehid hasonlóan nagy sebességgel reagál OH-gyökkel, mint a tetrahidrofurán, az aceton azonban két nagyságrenddel lassabban.

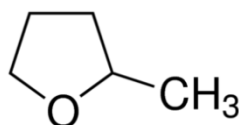
A C=O kötéshez kapcsolódó aldehides H-atom disszociációs energiája nagyon kicsi (DH_{298}° ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-H}$) $\approx 374 \text{ kJ mol}^{-1}$)(Sander 2011), míg az aceton metil-csoport hidrogénjei erősen kötődnek a szénatomokhoz (DH_{298}° ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{-H}$) $\approx 403 \text{ kJ mol}^{-1}$)(Sander 2011).

A termodinamikai hatások mellett a poláris effektusok (induktív hatások) is nagy szerepet játszanak a reaktivitási sajátosságok kialakításában. Az OH-gyök „elektrofil” reaktáns, vagyis parciálisan negatív töltésű molekularészekkel reagál kedvezményezetten (Kurylo 2003), (Sander 2011). A halogén szubsztituensek, illetve a C=O csoport erősen elektronvonzó tulajdonságúak, csökkentik az elektronsűrűséget a C–H kötések hidrogénatomjain, ezzel csökkentik a reakció sebességét is. Sok esetben a termodinamikai és induktív hatás együttesen eredményezi a sebességi együtthatók eltéréseit.

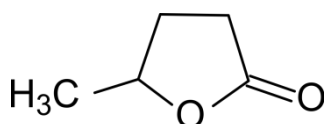
Az (1)-(4) OH-reakció hőmérsékletfüggését is vizsgáltam, szintetikus levegőben, légköri nyomáson. Megállapítottam, hogy mind a négy reakció sebessége kis mértékben csökken a hőmérséklet növelésével a $T = 260 - 360 \text{ K}$ hőmérséklettartományban.

4.2 A γ -valerolakton, 5-hidroximetil-furfural és 2-metil-tetrahidrofurán fotokémiája

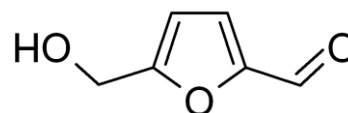
Alapkutatási érdekességük, és várhatóan egyre növekvő gyakorlati fontosságuk ellenére csak nagyon kevéssé ismertek a doktori kutatásom tárgyát képező (1)–(3) gyűrűs molekulák fotokémiai sajátosságai.



2-metil-tetrahidrofurán,
2MTHF, (1)



γ -valerolakton,
GVL, (5)



5-hidroximetil-furfural,
5HMF (6)

4.2.1 A γ -valerolakton (GVL) fotokémiai vizsgálata

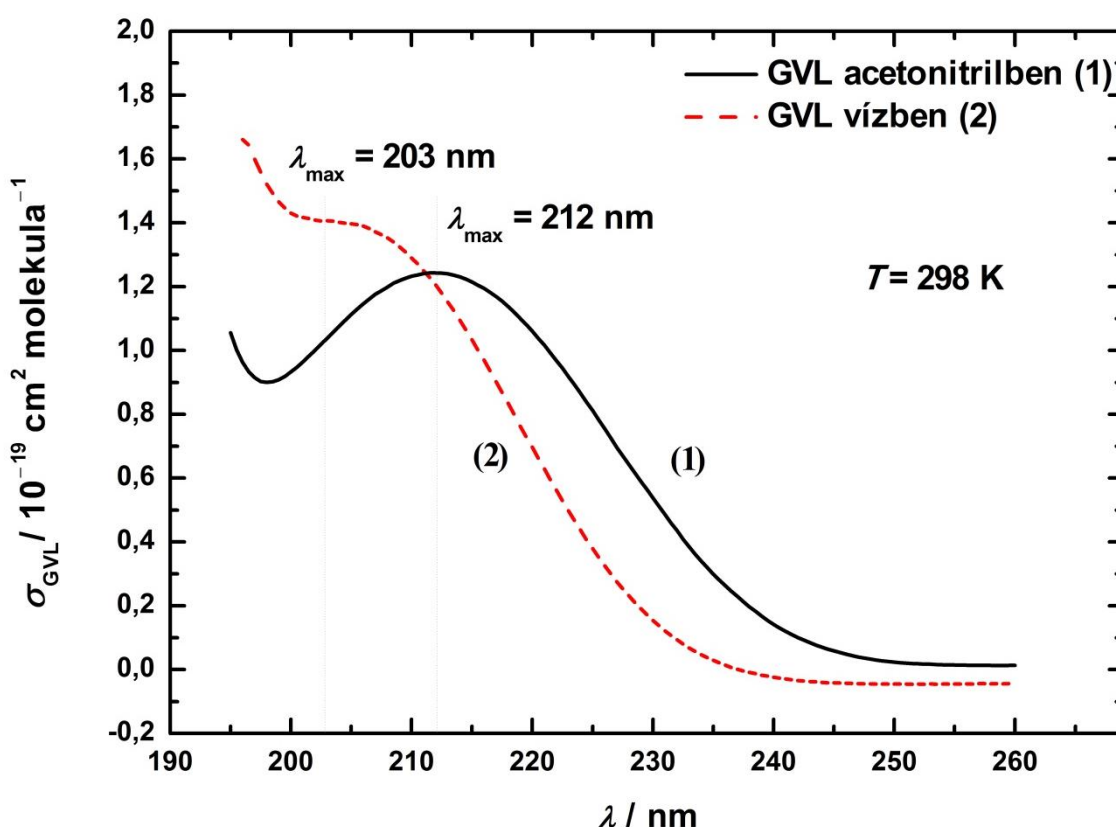
A közelmúltban, a saját Kutatócsoportunkban végzett vizsgálatok (Farkas 2014a), (Farkas 2015) folytatását jelentik a következőkben bemutatásra kerülő spektroszkópai és fotokémiai kutatások.

4.2.1.1 A GVL abszorpciós spektruma

A γ -valerolakton abszorpciós spektrumát egy automata UNICAM UV 550 spektrofotométerrel (3.2.1. szakasz) határoztam meg desztillált víz és acetonitril oldószerben: az abszorpciós spektrumot a 4.19. ábrán mutatom be. A spektrumokon széles elnyelési sávok láthatók, amelyeknek maximuma acetonitrilben 212 nm-nél, vízben 203 nm-nél található. Az eltérés a maximumok helyében azzal magyarázható, hogy a vizes közegben hidrogénhidras kötések alakulnak ki a GVL molekula észter csoportja és a H_2O molekulák között, ami növeli a $>\text{C}=\text{O}$ csoport $n \rightarrow \pi^*$ átmenetének energiáját, és így a spektrum a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el.

A fotodisszociációs kísérleteket a KrF exciplex lézer 248 nm-es hullámhosszán végeztem (ld. a következő szakaszban). Ezen a hullámhosszon a GVL abszorpciós keresztmetszetére (σ_{GVL}) desztillált vízben, illetve acetonitrilben a $\sigma_{\text{GVL}}(\text{H}_2\text{O}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (2,50 \pm 0,13) \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$, illetve $\sigma_{\text{GVL}}(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) =$

$(4,47 \pm 0,37) \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$ értéket határoztam meg. A meghatározás Lambert-Beer egyeneseit a Függelék F.17. ábráján mutatom be. Az acetonitrilben kapott abszorpciós keresztmetszet lényegesen nagyobb, mint a Kutatócsoportunkban korábban közölt σ_{GVL} (CH_3CN , 248 nm, 297 K) = $(1,42 \pm 0,24) \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$ érték (Farkas 2014a). Az abszorbancia méréseket egy másik spektrofotométerrel is elvégeztem, de a fentivel jól egyező abszorpciós keresztmetszetet kaptam eredményül. Ezért a fotodisszociációs kísérletek kiértékelésekor az újabb, megbízhatóbbnak tartott σ_{GVL} értéket használtam.



4.19. ábra. A γ -valerolakton abszorpciós spektruma acetonitril (1), és desztillált víz (2) oldószerben.

4.2.1.2 A GVL fotobomlási kvantumhatásfoka

Doktori kutatómunkámban vizsgáltam a GVL lézerimpulzus hatására végbemenő fotodisszociációját egy KrF töltetű exciplex lézerrel, 248 nm hullámhosszon (ld. 3.2.2. szakasz). Meghatároztam a fotobomlás, pontosabban a GVL fogyásának kvantumhasznosítási tényezőjét (Φ_5).



Állandó ismétlési frekvencia mellett különböző időig sugároztam be a GVL / TFE / acetonitril, illetve GVL / TFE / desztillált víz folyadékelegyeket, és gázkromatográffal mértem a GVL koncentráció változását (3.2.2. szakasz).

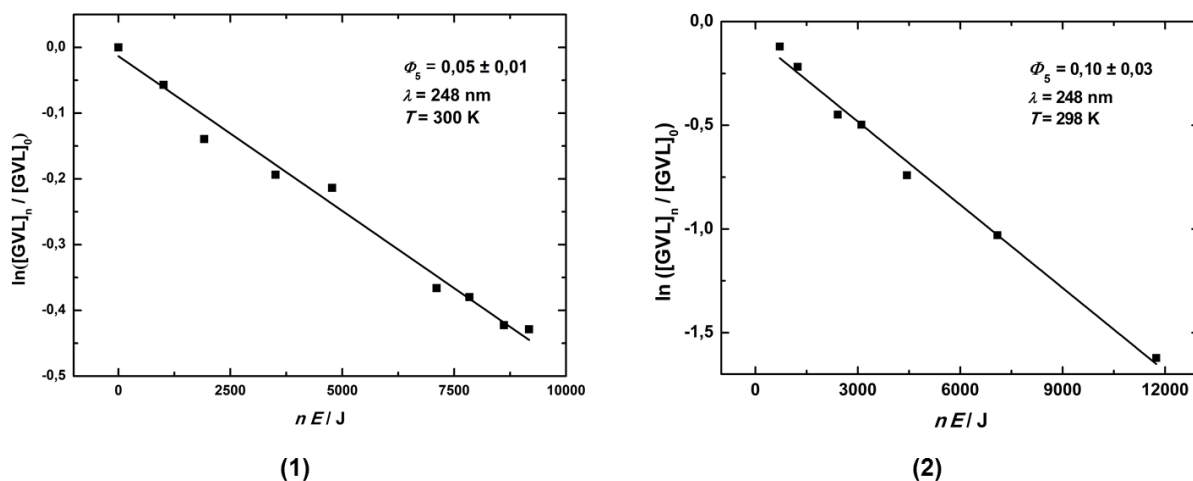
A kísérleti eredmények kiértékelését a Kutatócsoportunkban korábban kidolgozott eljárás szerint, a (4.16.) egyenlet alkalmazásával végeztem (Kovács 2006), (Nádasdi 2010). A képlet alapja a kvantumhatásfok definíciója, vagyis hogy a kvantumhatásfok a fotobomlás sebességének és a fényelnyelés sebességének a hányadosa. Ez szemléletesen azt jelenti, hogy az elnyelt fotonok hány százaléka okoz fotobomlást. Az összefüggés alkalmazásakor a kísérletekben impulzuslézert használunk, az energiamérés a kivetta előtt történik, és figyelembe vesszük, hogy nem a teljes térfogatot sugározzuk be (az egyenlet levezetését a Függelék F.1. szakaszában mutatom be).

$$\Phi_5 = \frac{\ln\left(\frac{[\text{GVL}]_n}{[\text{GVL}]_0}\right)}{n \cdot E} \cdot \frac{V \cdot E_{\text{foton}}}{\sigma_{\text{GVL}} \cdot l \cdot f_{\text{ablak}}} \quad (4.16.)$$

ahol Φ_5 a GVL fotobomlási kvantumhatásfoka, $[\text{GVL}]_0$ és $[\text{GVL}]_n$ a fotolízis előtti és utáni GVL koncentráció, n a lézer lövésszáma, E egy lézerlövés energiája (mJ lézerimpulzus⁻¹), V a fotolizált oldattérfogat (cm³), E_{foton} egy db λ hullámhosszú foton energiája (mJ), $\sigma_{\text{GVL}}(\lambda)$ a GVL abszorpciós keresztmetszete (cm² molekula⁻¹) a fotolizáló lézer λ hullámhosszán, l a kivetta optikai úthossza (cm), és f_{ablak} a kivetta ablakának fényáteresztési tényezője.

Az összefüggés előnye, hogy a második tört kifejezés csak ismert állandókat tartalmaz, így a kvantumhatásfok meghatározásához elegendő volt a GVL koncentráció-változását követnem a becsatolt energia ($n \cdot E$) függvényében. A használt állandókat a 4.13. táblázatban foglaltam össze. Meghatároztam a GVL fotobomlási kvantumhasznosítási tényezőjét 248 nm hullámhosszon, desztillált vízben, és acetonitrilben. Amint említettem, az utóbbi paramétert Kutatócsoportunkban korábban már meghatározták (Farkas 2014a). A (4.16.) összefüggés alkalmazásakor azonban valószínűleg egy hibás abszorpciós keresztmetszetet használtak, ezért a Φ_5 kvantumhasznosítási tényezőt újabb fotolízis kísérlet elvégzése nélkül ismételtén kiszámoltam az általam meghatározott abszorpciós keresztmetszettel. Elvégeztem továbbá a fotolitikus kísérleteket desztillált víz oldószerben. A GVL koncentráció változását gázkromatográffal mértem (ld. a 3.2.2. szakaszt).

A koncentráció–csökkenés logaritmusát a becsatolt energia függvényében ábrázolva egyenest kaptam, melynek meredeksége a (4.16.) összefüggés alapján arányos a kvantumhatásfokkal (4.20. ábra).



4.20. ábra. A fotolízis hatására bekövetkező GVL-fogyás a becsatolt energia függvényében desztillált víz (1), és acetonitril (2) oldószerben. Az egyenesek meredeksége arányos a kvantumhatásfokkal.

4.13. táblázat. A GVL fotobomlási kvantumhatásfokának meghatározásához használt állandó paraméterek.

V	3 cm^3
$E_{\text{foton}}(248 \text{ nm})$	$8,00 \times 10^{-19} \text{ mJ}$
ℓ	1 cm
f_{ablak}	$0,894$

Látható, hogy mindkét oldószerben jól teljesülő egyenest kaptam, az $n \cdot E \approx 10 \text{ kJ}$ becsatolt energiáig nincs jele a lineáristól való eltérésnek. A két oldószerben $\Phi_5(\text{H}_2\text{O}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0,05 \pm 0,01$, és $\Phi_5(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0,10 \pm 0,03$ kvantumhasznosítási tényezőt határoztam meg, ami azt jelenti, hogy az elnyelt fotonoknak mindössze ~5-10%-a okoz fotobomlást, ami egy meglepően kicsi szám.

Kutatócsoportunkban megmutatták, hogy a GVL nem lumineszkál 248 nm hullámhosszon (Demeter 2013), ezért a tapasztalt, 1-nél lényegesen kisebb

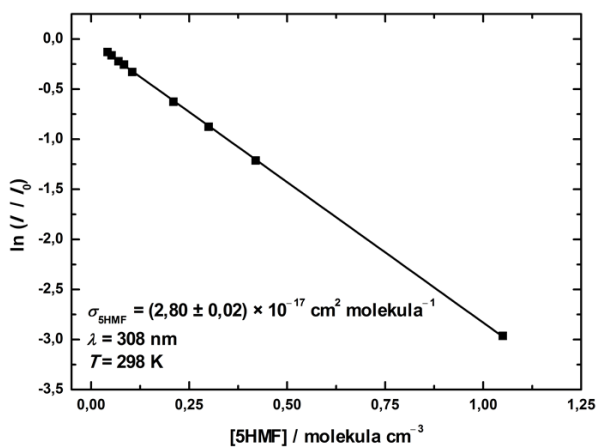
kvantumhasznosítási tényező nem magyarázható sugárzásos folyamatokkal. A kis kvantumhatásfok részben értelmezhető lenne a szingulett gerjesztett GVL molekula belső konverziójával, és az ezt követő ütközéses energiavesztéssel is, de ezen a hullámhosszon ennek a folyamatnak csak kis jelentősége lehet (Nádasdi 2010). Legvalószínűbb, hogy a fényelnyelés hatására, a GVL-gyűrű felnyílásakor egy biradikális keletkezik ($\bullet\text{GVL}\bullet$), (Simonaitis 1969), (Farkas 2015), amely a folyadékfázisban könnyen elveszítheti többlet energiáját. A dezaktivált biradikális újra gyűrűbe záródása kedvezményezettebbé válik a továbbalakulással szemben, kisebb lesz a GVL mért fotobomlási kvantumhatásfoka. A GVL fotokémiai mechanizmusáról további részletek az irodalmi áttekintésben találhatóak (2.3.2. Szakasz).

4.2.2 Az 5-hidroximetil-furfural (5HMF) fotokémiai vizsgálata

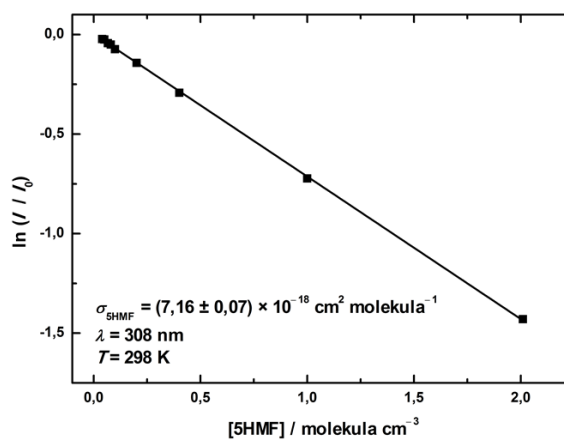
Fotokémiai kísérleteimet a GVL-hez hasonlóan oldatfázisban végeztem. Felvettem az 5-hidroximetil-furfural (5HMF) abszorpciós spektrumát a 3.2.1. Szakaszban ismertetett módon egy automata UNICAM UV 550 spektrofotométerrel, desztillált vízben és 2-propanolban. Meghatároztam továbbá a fotobomlás kvantumhatásfokát (Φ_6) 308 nm hullámhosszon, mindkét oldószerben (3.2.2. Szakasz).

4.2.2.1 Az 5HMF abszorpciós spektruma

A vizsgált molekula abszorpciós spektrumát 2-propanolban és desztillált vízben, 200 és 350 nm között vettem fel. Oldatsorozatokot készítettem, és a szokásos módon, Lambert-Beer ábrázolásokból kaptam meg az abszorpciós keresztmetszetet a hullámhossz függvényében. Jellemző ábrázolásokat a 4.21. ábrán, az 5HMF abszorpciós spektrumát 2-propanol és desztillált víz oldószerben a 4.22. ábrán mutatom be.

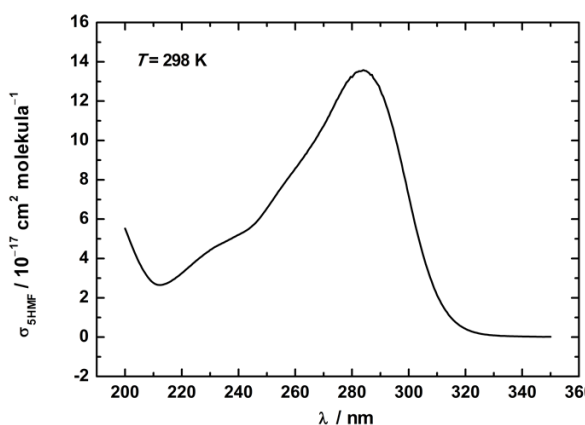


(1)

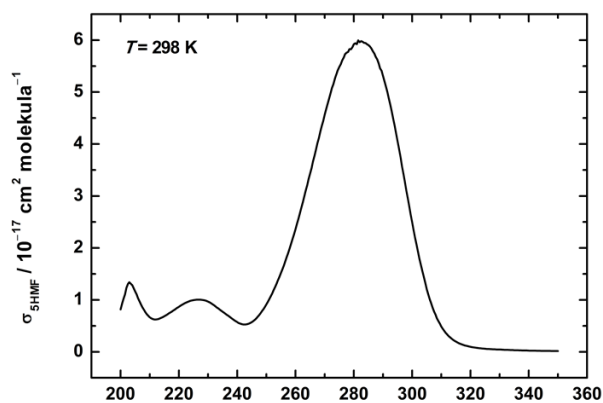


(2)

4.21. ábra. Az 5HMF abszorpciós keresztmetszetének meghatározása desztillált víz (1) és 2-propanol (2) oldószerben. A Lambert-Beer összefüggés alapján az egyenesek meredeksége arányos az abszorpciós keresztmetszetekkel.



(1)



(2)

4.22. ábra. Az 5HMF abszorpciós spektruma desztillált víz (1) és 2-propanol (2) oldószerben.

A két spektrumban széles elnyelési sávok láthatók, a legintenzívebb a 260 és 300 nm közötti sáv. Az elnyelési maximumok helye között kis eltérés van, a maximum desztillált vízben 284 nm-nél, míg 2-propanolban 282 nm-nél található. A desztillált vizes minta tisztítása (3.3. szakasz) sajnos valószínűleg nem volt sikeres, és a 240 és 260 nm közötti elnyelést jelentős részben a levulinsav szennyezés okozza (Zhang 2013).

A fotobomlási kísérletek kiértékeléséhez szükségem volt megbízható abszorpciós keresztmetszetekre 308 nm-en, a fotolízis hullámhosszán (4.2.1.2. szakasz). Az abszorpciós spektrumok felvételekor a következő $\sigma_{5\text{HMF}}$ abszorpciós keresztmetszet értékeket állapítottam meg: $\sigma_{5\text{HMF}}(\text{H}_2\text{O}, 308 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (2,80 \pm 0,02) \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$, illetve $\sigma_{5\text{HMF}}$

(C₃H₇OH, 308 nm, 298 K) = $(7,16 \pm 0,07) \times 10^{-18}$ cm² molekula⁻¹ (4.21. ábra). A levulinsavnak jelentős elnyelése van 240 és 290 nm között, azonban a 308 nm hullámhosszon abszorbanciája elhanyagolható az 5HMF elnyeléséhez képest (Zhang 2013), ezért a meghatározott abszorpciós keresztmetszet értéket használtam a fotobomlási kísérletek kiértékelésekor.

4.2.2.2 Az 5HMF fotobomlási kvantumhatásfoka (Φ_6)

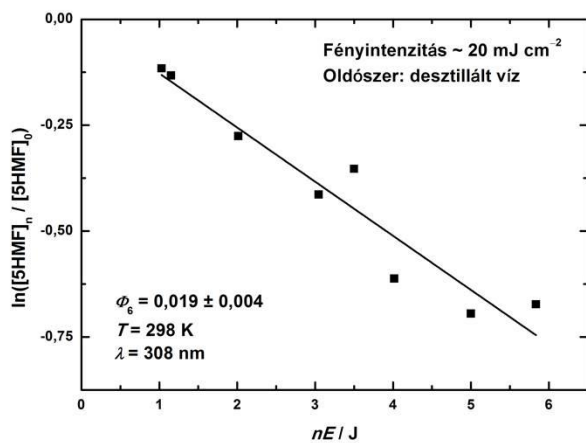
Φ_6 eredményei. Az 5HMF + $h\nu \rightarrow$ termékek (6) reakció kvantumhasznosítási tényezőjét (Φ_6) egy XeCl töltetű exciplex impulzuszérezrel 308 nm hullámhosszon, desztillált víz és 2-propanol oldószerben határoztam meg (ld. a 3.2.2. szakaszt). Az 5HMF fogyását a becsatolt energia függvényében nagyhatékonyságú folyadékkromatográffal (HPLC) követtem, az adatok kiértékelését a 4.2.1.2. szakaszban bemutatott módon végeztem. A (4.16.) összefüggésben felhasznált paramétereket a 4.14. táblázatban foglaltam össze.

A kísérleteket az F2 fotolizáló egységben végeztem el (3.6. ábra), a kísérletsorozatok között neutrálszűrőkkel változtattam a lézertény intenzitását, vizsgálva a kvantumhatásfok fényintenzitás függését.

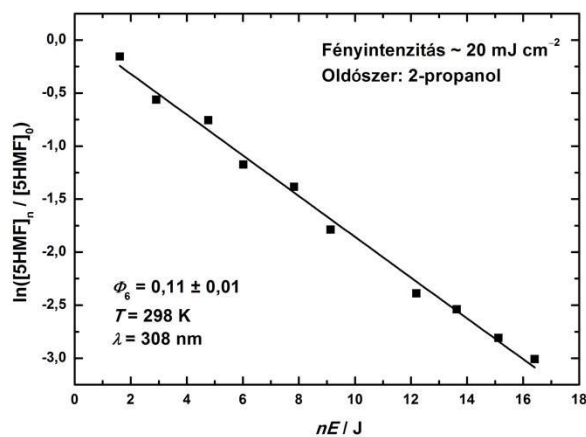
4.14. táblázat. Az 5HMF fotobomlási kvantumhatásfokának meghatározásához használt paraméterek.

V	12 cm ³
$E_{\text{foton}}(308 \text{ nm})$	$6,45 \times 10^{-19}$ mJ
ℓ	2 cm
f_{ablak}	0,934

Mindkét oldószerben négy különböző fényintenzitásnál vizsgáltam az 5HMF fotodisszociációját, összesen nyolc fotobomlási kvantumhatásfokot határoztam meg. Háromféle neutrálszűrőt használtam, és a következő fényintenzitás értékeknél vizsgáltam a reakciót: 20, 5, 1,18 és 0,35 mJ cm⁻². A legnagyobb, és legkisebb fényintenzitásnál mért fogyásokat az $n \cdot E$ becsatolt energia függvényében ábrázolva a 4.23. és 4.24. ábrán mutatom be.

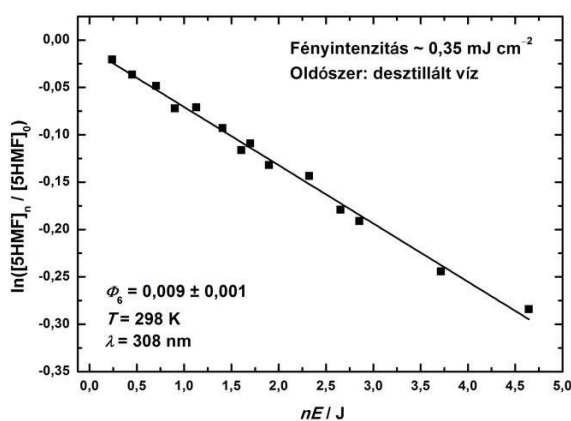


(1)

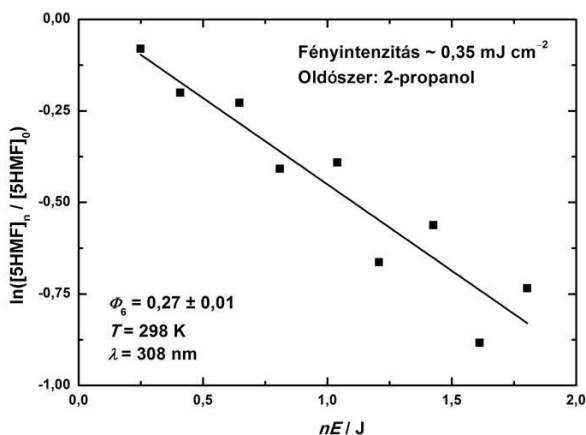


(2)

4.23. ábra. A fotolízis hatására bekövetkező 5HMF-fogyás a becsatolt energia függvényében desztillált víz (1), és 2-propanol (2) oldószerben, fénygyengítés nélkül. Az egyenesek meredeksége arányos a kvantumhatásfokkal (Φ_6).



(1)



(2)

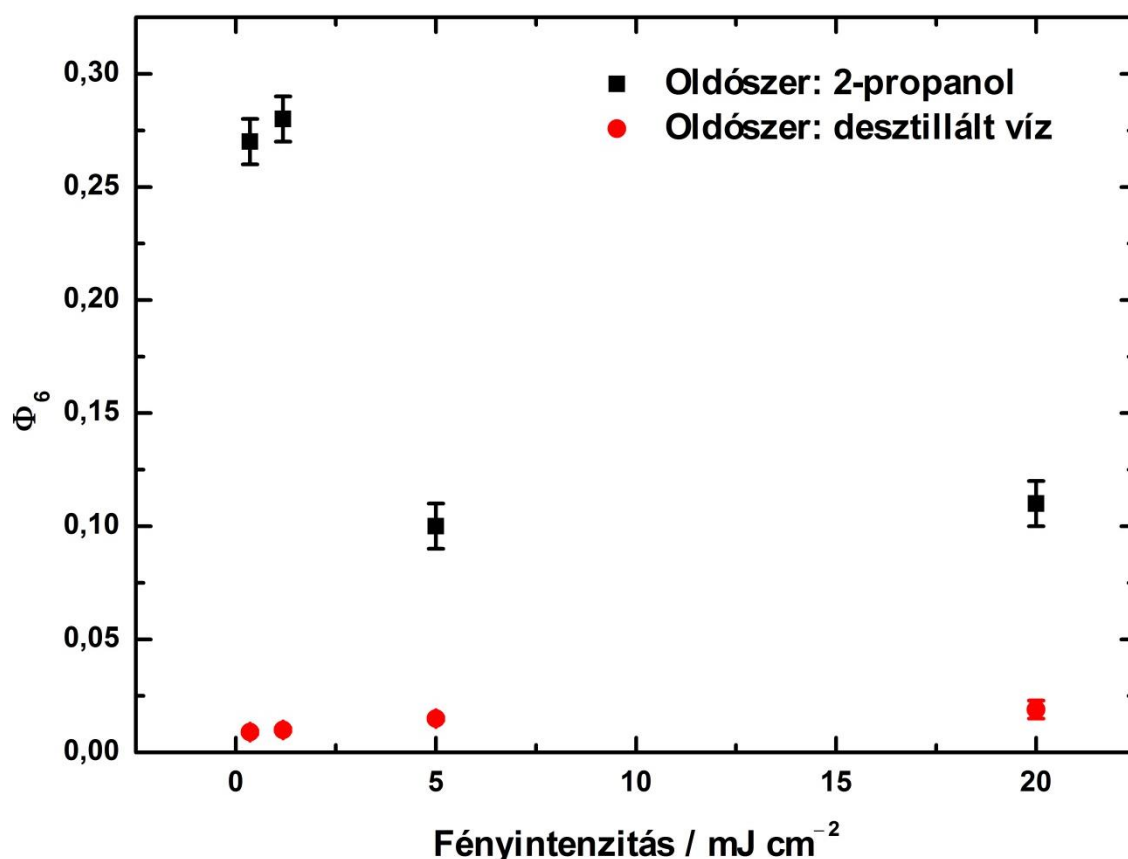
4.24. ábra. A fotolízis hatására bekövetkező 5HMF-fogyás a becsatolt energia függvényében desztillált víz (1), és 2-propanol (2) oldószerben, 0,35 mJ cm⁻² fényintenzitásnál. Az egyenesek meredeksége arányos a kvantumhatásfokkal (Φ_6).

A 4.23. ábrán látható, hogy a legkisebb négyzetek módszerével egyenes illeszthető a kísérleti pontokra. Az egyenes meredeksége arányos a fotobomlási kvantumhatásfokkal (Φ_6). Mindkét oldószerben nagyon kis értéket határoztam meg, és desztillált vízben csak tizede a 2-propanol oldószerben mért értéknek. Kis fényintenzitásnál (4.24. ábra) desztillált vízben körülbelül fele akkora értéket határoztam meg, mint fénygyengítés nélkül. Ezzel szemben, 2-propanolban jelentősen nőtt a kvantumhatásfok a fényintenzitás növelésével.

A meghatározott kvantumhatásfokokat a 4.15. táblázatban foglaltam össze, valamint a fényintenzitás függvényében a 4.25. ábrán mutatom be.

Φ_6 értékelése. Összességében kijelenthető, hogy az 5HMF fotobomlási kvantumhasznosítási tényezője 308 nm hullámhosszon lényegesen kisebb 1-nél, amit részben okozhat erőteljes belső konverzió, vagy egyéb energiadegradációs fotofizikai folyamat. A kis kvantumhatásfok a GVL fotolítiséhez hasonlóan azzal is magyarázható, hogy fotodisszociáció során keletkező szabadgyökök visszaalakulnak a kiindulási 5HMF molekulává.

Az oldat telítése oxigénnel segíthet az 1-nél kisebb Φ_6 értelmezésében: az oldott O_2 , a szabadgyök csapdázásával növeli a fogyási kvantumhatásfokot, figyelembe kell azonban venni, hogy kiolthatja az 5HMF gerjesztett triplett állapotát, és azt, hogy a kioltás eredményeként reaktív gerjesztett oxigén molekula (1O_2) keletkezik (Brustugun 2005). Az értekezésemben bemutatott kísérleteket gondosan levegőmentesített oldatokkal végeztem. Kutatócsoportunkban tervezzük az oxigénhatás vizsgálatának elvégzését.



4.25. ábra. Az 5HMF + $h\nu$ (6) fotobomlási reakció kvantumhatásfoka a fényintenzitás függvényében ($T = 298\ K$, $\lambda = 308\ nm$).

Desztillált víz oldószerben a nagyobb abszorpciós keresztmetszet ellenére (ld. a 4.2.2.1. Szakaszban) lényegesen kisebb kvantumhatásfokot határoztam meg (4.25. ábra), ami magyarázható a vízmolekulák és az 5HMF között fellépő erősebb solvatációs

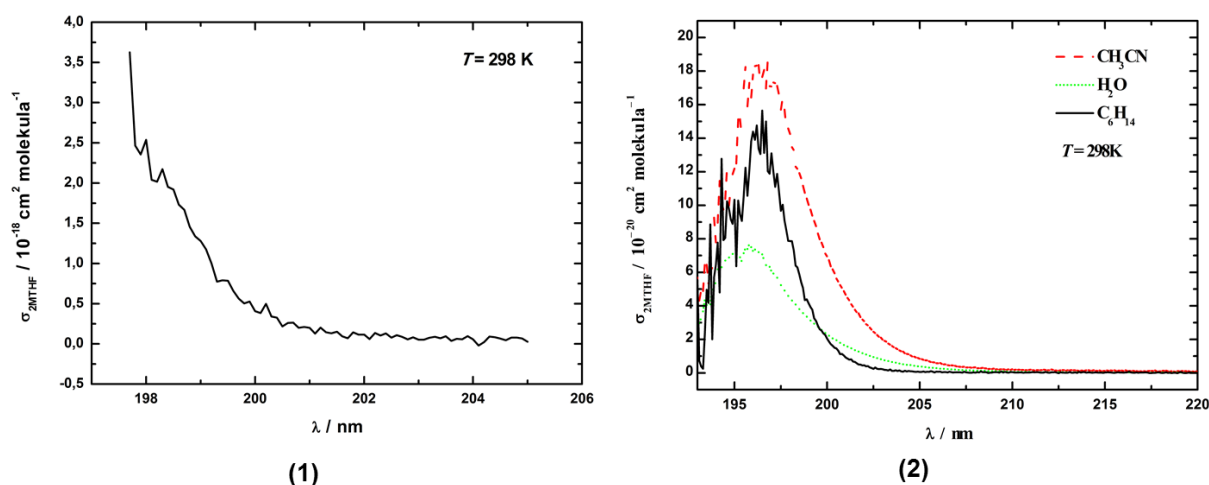
kölcsönhatással. Másrészt a 2-propanol nemcsak oldószer, hanem a végbemenő fotoredukációs reakció reaktánsa is, így érthető a mért, jóval nagyobb fogyási kvantumhatásfok. A fényintenzitás-csökkentés jelentősen növeli a fotobomlás sebességét 2-propanol oldószerben. A jelenség utalhat triplett-triplett annihilációs folyamatok szerepére a fotokémiai mechanizmusban, de ennek tisztázására további kísérletekre van szükség.

4.15. táblázat. Az 5HMF fotobomlási kvantumhatásfoka különböző lézerintenzitásoknál ($\lambda = 308 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$).

Fényintenzitás	20 mJ cm ⁻²	5 mJ cm ⁻²	1,18 mJ cm ⁻²	0,35 mJ cm ⁻²
$\Phi_6(\text{H}_2\text{O})$	0,019 ± 0,004	0,015 ± 0,001	0,010 ± 0,001	0,009 ± 0,001
$\Phi_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,27 ± 0,01

4.2.3 A 2-metil-tetrahydrofuran (2MTHF) abszorpciós spektruma

Meghatároztam a 2-metil-tetrahydrofuran abszorpciós spektrumát gázfázisban, és három oldószerben. Gázfázisban, egy részelemeiből összeállított „Merlin” gáz-spektrofotométer segítségével végeztem a méréseket. Különböző nyomású 2MTHF-mintát mértem be a spektrofotométer cellájába, amin egy nagy intenzitású deutérium lámpa fényét bocsátottam keresztül (3.2.1. Szakasz). A meghatározott spektrumot a 4.26. (1) ábrán mutatom be. Oldatfázisban UNICAM UV 550 spektrofotométerrel határoztam meg a 2MTHF abszorpciós spektrumát desztillált víz, acetonitril és hexán oldószerben (4.26. (2) ábra).



4.26. ábra. A 2MTHF abszorpciós spektrumai gázfázisban (1), és oldatfázisban (2).

Gázfázisban 200 nm felett a 2-metil-tetrahidrofuránnak gyakorlatilag nincs elnyelése, ezért fotolízise a troposzférában elhanyagolható jelentőségű (5. Fejezet). Folyadékfázisban is nagyon kicsi a 2MTHF fényelnyelése 200 nm feletti hullámhosszakon. Egy viszonylag keskeny elnyelési sáv látható mindhárom oldószerben, acetonitrilben és hexánban 198 nm-es, desztillált vízben 196 nm hullámhosszú elnyelési maximummal. A kismértékű hipszokrórom eltolódás feltehetőleg a gyűrűs éter oxigén atomjának nemkötő elektronpárja és a vízmolekulák között kialakuló hidrogénhíddal magyarázható. Ebben az esetben az n -pálya energiája csökken, az $n - \sigma^*$ átmenet energiaigénye megnő, az elnyelés a rövidebb hullámhosszak felé tolódik.

A 2-metil-tetrahidrofurán egyetlen gázfázisú abszorpciós spektrumát Kizilkilic és társszerzői közölték (Kizilkilic 1980). Ők is megállapították, hogy fényelnyelés csak ~200 nm alatt észlelhető, de a publikált abszorpciós keresztmetszetek sokkal kisebbek az általam meghatározottaknál. Így például a 198 nm-en mért abszorpciós keresztmetszetek a következők: $\sigma_{2\text{MTHF}}(198 \text{ nm}) = 4,8 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1}$ (Kizilkilic 1980), illetve $\sigma_{2\text{MTHF}}(198 \text{ nm}) = 2,4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1}$, jelen munka. A nagy eltérés oka nem ismert, valamilyen szisztematikus hibára utal. Ezzel kapcsolatban megemlítem, hogy a „Merlin” készülékkel az irodalommal jól egyező gázfázisú spektrumokat határoztunk meg az elmúlt években (Nádasdi 2010), (Song 2015), (Szabó 2011). Tudomásom szerint, a 2MTHF abszorpciós spektrumát oldatfázisban még nem közölték.

5. AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI VONATKOZÁSAI

Doktori kutatómunkámban légkörkémiailag fontos paramétereket határoztam meg, amelyek a légkörkémiailag modellszámítások bemenő adatai lehetnek. Ilyen paraméterek például 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 2-metil-tetrahydrofuran és γ -valerolakton jövőbeni ipari léptékű előállítására, illetve széles körű felhasználása során óhatatlanul kikerül a légkörbe, így akár jelentős hatása is lehet a légkör kémiai állapotára. A jelenleg is ipari oldószerként használt tetrahydrofuran légköri sorsát hasonlóképpen fontos megvizsgálni.

Kutatásaimban megmutattam, hogy a 2MTHF molekula 200 nm feletti hullámhosszakon nem nyel el, vagyis a troposzférába bejutó, $\lambda > 290 - 300$ nm hullámhosszú fényt nem abszorbeálja, légköri fotolízisével nem kell számolni. A 4.1. szakaszban részletesen tárgyaltam az OH + 2MTHF (1) és OH + THF (2) reakciók sebességi együtthatóinak meghatározását, melyek alapján megbecsülhető a molekulák légköri élettartama. A légköri élettartam azt mutatja meg, hogy egy adott molekula koncentrációja mennyi idő alatt csökken $\frac{1}{e}$ részére. A (5.1.) összefüggés alapján megbecsülhetjük a molekula OH-reakcióra vonatkoztatott légköri élettartamát (τ_{OH}):

$$\tau_{OH} = \frac{1}{k_{OH} \cdot [OH]_{atm}} \quad (5.1.)$$

ahol k_{OH} az adott molekula OH-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi együtthatója szobahőmérsékleten, $[OH]_{atm}$ az átlagos légköri OH-koncentráció ($[OH]_{atm} \approx 10^6$ molekula cm^{-3} (24-órás átlag), (Heard 2003)). Az OH-gyök globális átlag koncentrációja a légkörben egy „jól puffertolt”, állandó érték. A koncentráció állandósága miatt a molekulák elsőrendű kinetika szerint reagálnak az OH-gyökkel, ezért számítható az élettartam az (5.1) összefüggés alapján. Az összefüggés alkalmazásakor feltételezzük, hogy a troposzférába kikerülő molekula pillanatszerűen elkeveredik a légkörben.

Az (5.1) összefüggés alapján, a meghatározott k_1 (298 K) = $2,41 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ és k_2 (298 K) = $1,53 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatókat felhasználva a $\tau_{\text{OH}}(2\text{MTHF}) \sim 11$ óra, illetve $\tau_{\text{OH}}(\text{THF}) \sim 18$ óra OH-reakcióra vonatkoztatott, légköri élettartamokat kapjuk a két molekulára. Ezek igen rövid élettartamok, amelyek tükrözik a két gyűrűs molekula nagy reaktivitását OH-gyökkel.

Az 5.1. táblázatban összehasonlítottam néhány szerves vegyület OH-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi együtthatóját, és az ebből az adatból számított légköri élettartamokat. Jól látható, hogy az általam vizsgált gyűrűs éterek és deuterált származékok élettartama például az etán és az acetone élettartamához hasonlítva nagyon rövid, hasonló a dietil-éter és az acetaldehid élettartamához. Következésképpen, ezeknek a gyűrűs molekuláknak a légköri felszaporodásával nem kell számolni.

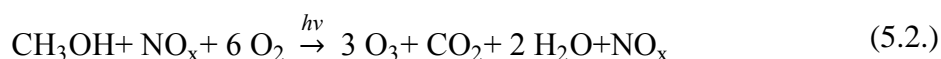
5.1. táblázat. Néhány OH-reakció sebességi együtthatója, és a belőlük számított troposzférikus élettartamok (τ_{OH}).

OH-reakció (i)	k_i (298 K) / $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	τ_{OH} (i)	Hivatkozás
2MTHF (1)	$2,41 \times 10^{-11}$	11 óra	Jelen munka
THF (2)	$1,53 \times 10^{-11}$	18 óra	Jelen munka
THF-d8 (3)	$8,01 \times 10^{-12}$	35 óra	Jelen munka
THF-d4 (4)	$8,02 \times 10^{-12}$	35 óra	Jelen munka
Dietil-éter (8)	$1,22 \times 10^{-11}$	23 óra	Calvert 2011
γ -valerolakton (GVL) (9)	$1,17 \times 10^{-12}$	10 nap	Farkas 2014a
Levulinsav-etilészter (10)	$3,43 \times 10^{-12}$	3 nap	Farkas 2011
C_2H_6 (11)	$2,50 \times 10^{-13}$	46 nap	Sander 2011
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ (12)	$0,74 \times 10^{-14}$	4 év	Song 2015
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (13)	$1,73 \times 10^{-13}$	67 nap	Vasvári 2001
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ (14)	$1,69 \times 10^{-11}$	16 óra	Dóbé 1989

A számolt élettartam az anyamolekulára vonatkozik, nem mond semmit a teljes kiürülésről. Az OH-reakciókban általában egy szénatomon centrált szabadgyök keletkezik, amely a sebességmeghatározó OH-reakciónál lényegesen gyorsabb reakciókban alakul tovább oxidációs és bomlási reakciókban (Finlayson-Pitts 2000), így a teljes lebomlás időtartama közel azonos a OH-reakcióra vonatkoztatott élettartammal. Laboratóriumi kísérleteimben a

kinetikai vizsgálatokon kívül meghatároztam a 2MTHF légköri lebomlásának várható termékeit is, amelyek közül a legfontosabbak a hangyasav, formaldehid és ecetsav (4.1.1.5).

A légköri lebomlás folyamatában fontos paraméter lehet a ózonképződés mértéke is. A gyors OH-reakciók jellemzően nagy mennyiségű, környezetre káros, toxikus troposzférikus ózont termelhetnek a troposzférában. Ezek a reakciók általában napfény és nitrogén-oxidok ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) jelenlétében játszódnak le, pl. a metanol OH-gyök iniciált lebomlása az alábbi sematikus egyenlettel írható le (Mellouki 2015):



Az egyes molekulák „ózonképző képességére” jellemző ϵ^{POCP} (Estimated Photochemical Ozone Creation Potential) értéket az (5.3.) empirikus képlettel becsülhetjük meg (Jenkin 1998). A POCP skálán az etén POCP értékét 100-nak definiálják, és ehhez hasonlítják a többi szerves molekulát.

$$\epsilon^{\text{POCP}} = \alpha_1 \cdot \gamma_S \cdot \gamma_R^\beta (1 - \alpha_2 \cdot n_C) \quad (5.3.)$$

ill.

$$\gamma_S = \left(\frac{n_B}{M}\right) \cdot \left(\frac{28}{6}\right)$$

és

$$\gamma_R = \left(\frac{k_i}{n_B}\right) \cdot \left(\frac{6}{k_{\text{OH}}^{\text{etén}}}\right)$$

ahol α_1 , α_2 és β konstansok (5.2. táblázat), n_C a szénatomok, n_B a C–C és C–H kötések száma a molekulában, M a moláris tömeg (g mol^{-1}), k_i és $k_{\text{OH}}^{\text{etén}}$ pedig a vizsgált molekula valamint az etén OH-reakciójának sebességi együtthatója légköri nyomáson és $T = 298 \text{ K}$ -en ($k_{\text{OH}}^{\text{etén}} = 8,64 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Az 5.2. táblázatban összefoglaltam a becsléshez használt konstansokat és paramétereket, feltüntetve a vizsgált molekulák POCP értékeit.

Az általam vizsgált molekulák 5.2. táblázatban szereplő ϵ^{POCP} értékei körülbelül megegyeznek a hexán, heptán, vagy pl. a dietil-éter adataival, illetve a legtöbb alkén vagy dién értékénél – melyek 80-120 közöttiek –, jóval alacsonyabbak. Összehasonlításként megemlíteném továbbá, hogy a bioüzemanyagként egyre inkább előtérbe kerülő 1-butanol POCP értéke 48-54 körüli érték (Jenkin 2017).

5.2. táblázat. A tanulmányozott gyűrűs éterek ózonképző potenciáljának számításához felhasznált paraméterek, és a meghatározott POCP értékek. Az α_1 , α_2 és β konstansok irodalmi értékek (Jenkin 1998).

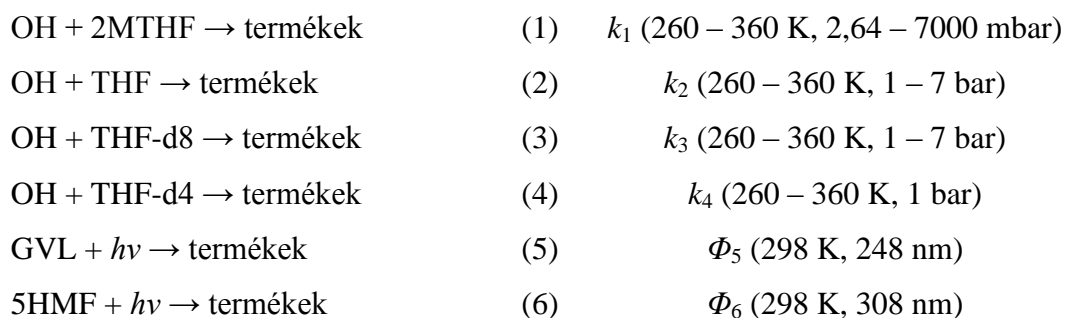
Molekula (RH)	$k_{\text{OH+RH}}$ (298 K) / $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	α_1	α_2	β	γ_S	γ_R	$\varepsilon^{\text{POCP}}$
2MTHF	$2,41 \times 10^{-11}$	92,5	0,04	0,25	0,76	1,20	58,86
THF	$1,53 \times 10^{-11}$	92,5	0,04	0,25	0,71	0,97	54,75
THF-d8	$8,02 \times 10^{-12}$	92,5	0,04	0,25	0,64	0,51	42,02
THF-d4	$8,01 \times 10^{-12}$	92,5	0,04	0,25	0,68	0,51	44,65

A GVL és 5HMF molekulák fotobomlási vizsgálatát oldatfázisban végeztem, melyek környezeti lebomlásukról adhatnak tájékoztatást. A GVL ~ 260 nm hullámhossz felett gyakorlatilag nem abszorbeál, így légköri fotolízise nem lehet számottevő. Fotokémiai kutatásaim azt is megmutatták, hogy ugyan az 5HMF 308 nm hullámhosszon még elnyeli a fényt, de fotobomlása nagyon kismértékű. A két molekula fotobomlása nagyon kis kvantumhatásfokkal játszódik le, így gyakorlati jelentősége ezeknek a folyamatoknak nem lehet a két szerves molekula környezeti lebomlásában.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Értekezésemben a 2-metil-tetrahydrofuran (2MTHF), illetve a tetrahydrofuran (THF) és deuterált származékai (perdeutero-tetrahydrofuran (THF-d8) és 2,2,5,5-tetradeutero-tetrahydrofuran (THF-d4)) reakciókinetikai kutatását, valamint a gamma-valerolacton (GVL) és az 5-hidroximetil-furfural (5HMF) fotokémiai kutatását tárgyaltam.

Az alábbi reakciókat és fotokémiai folyamatokat vizsgáltam:



Meghatároztam az (1)–(4) bruttó reakciók sebességi együtthatóit (k_1 , k_2 , k_3 és k_4), valamint az (5) és (6) fotobomlás kvantumhatásfokát (Φ_5 és Φ_6). Az elvégzett kísérletek alapján vizsgáltam a molekulaszervezet és reaktivitás kapcsolatát, illetve a 2MTHF molekula OH-gyök iniciált lebomlásának termékeit.

6.1. Kísérleti módszerek. Reakciókinetikai vizsgálataimban használtam ún. „direkt”, vagy „abszolút”, és „relatív” módszereket is. Az abszolút módszerek esetén a reagáló vagy keletkező reaktív részecskéket közvetlenül, általában spektroszkópai módszerrel detektáljuk, míg a relatív mérés technikai módszer használatkor a vizsgált reakciót egy irodalomból ismert reakció sebességéhez viszonyítjuk.

Az OH-reakciókat a direkt gyorsáramlásos (DF) módszerrel, és egy németországi tanulmányút keretében a direkt lézerfotolízis (PLP) módszerrel vizsgáltam szobahőmérsékleten. A DF kísérletekben a OH-gyököt rezonancia-fluoreszcenciával (RF), míg a PLP kísérletekben lézerindukált fluoreszcenciával (LIF) detektáltam. A reakciókat pseudo-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 alkalmaztam.

A fotokémiai kísérleteket impulzuslézerekkel végeztem, és kromatográfiásan mértem a vizsgált molekulák fogyását. A GVL fotokémiai vizsgálatokhoz egy KrF-töltetű exciplex-lézert alkalmaztam ($\lambda = 248$ nm), és gázkromatográffal végeztem az analíziseket, az 5HMF fotobomlását egy XeCl-töltetű exciplex-lézerekkel vizsgáltam ($\lambda = 308$ nm), nagyhatékonyságú folyadékkromatográffal követve az 5HMF fogyását.

6.2. A 2-metil-tetrahydrofuran OH-gyökkel végbemenő reakciója. A reakció sebességi együtthatóját DF-RF, PLP-LIF és RR-GC módszerekkel határoztam meg, és tanulmányoztam a reakció hőmérséklet- és nyomásfüggését. A kisnyomású DF-RF módszerrel meghatározott sebességi együttható: k_1 (298 K, 2,64 mbar He) = $(1,21 \pm 0,28) \times 10^{-11}$ cm³ molekula⁻¹ s⁻¹, míg a PLP-LIF módszerrel meghatározott sebességi együttható négy különböző nyomáson: k_1 (293 K, 1–7 bar) = $(2,25 \pm 0,09$ He) $\times 10^{-11}$ cm³ molekula⁻¹ s⁻¹. A relatív sebességek módszerével légköri nyomáson, és szobahőmérsékleten meghatározott sebességi együttható: k_1 (298 K, 1065 mbar szintetikus levegő) = $(2,57 \pm 0,61) \times 10^{-11}$ cm³ molekula⁻¹ s⁻¹. Megállapítható tehát, hogy a reakció $p = 1$ bar felett nem függ a nyomástól, és a kétféle kinetikai módszerrel kapott eredmény jó egyezése alátámasztja megbízhatóságukat, emiatt átlagukat javaslom az OH + 2MTHF (1) reakció sebességi együtthatójának szobahőmérsékleten: **k_1 (298 K, 1–7 bar) = $(2,41 \pm 0,54) \times 10^{-11}$ cm³ molekula⁻¹ s⁻¹.**

A kisnyomáson ($p = 2,64$ mbar) kapott sebességi együttható lényegesen kisebb az 1–7 bar nyomástartományban meghatározott értéknél. A tapasztalt nyomásfüggés magyarázható egy „reakció előtti” komplex (PRC) létrejöttével (Simmie 2012), aminek visszaalakulása a reaktánsokká jelentőssé válhat kis nyomásokon.

Az OH + 2MTHF (1) reakció hőmérsékletfüggését RR-GC módszerrel vizsgáltam a $T = 260$ – 360 K hőmérséklettartományban. Megállapítottam, hogy a reakciót enyhe negatív hőmérsékletfüggés jellemzi, a reakció sebessége a hőmérséklet növelésekor kismértékben csökken. A szokatlan kinetikai viselkedés összhangban van az előzőekben említett megállapítással, mely szerint a reakció egy „reakció előtti” komplexen keresztül játszódik le, és a reakciónak nincs energiagátja. A vizsgált hőmérséklettartományban a hőmérsékletfüggés jól leírható az alábbi Arrhenius-összefüggéssel: **k_1 (260 - 360 K) = $(3,88 \pm 0,55) \times 10^{-12} \exp [(4,66 \pm 0,36 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT]$ cm³ molekula⁻¹ s⁻¹**, azaz az aktiválási energia $E_{A,1} = -4,66$ kJ mol⁻¹, negatív szám.

A 2MTHF nagy sebességgel reagál OH-gyökkel, hasonlóan az alifás éterekhez, amiből az következik, hogy az éter-kötés aktiváló hatása a gyűrűs szerkezetnél esetén is érvényesül.

6.3. Az OH-gyök reakciója tetrahydrofuranal, perdeutero-tetrahydrofuranal és 2,2,5,5-tetradeutero-tetrahydrofuranal. Az OH + THF és OH + THF-d8 reakciókat PLP-LIF módszerrel vizsgáltam, több nyomáson, szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten. Az 1–7 bar nyomáson meghatározott sebességi együtthatók a hibahatárokon belül megegyeznek, átlaguk: k_2 (293 K, 1–7 bar He) = $(1,48 \pm 0,02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, és k_3 (293 K, 3–7 bar He) = $(8,51 \pm 0,60) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A sebességi együtthatókat RR-GC relatív kinetikai mérésekkel is meghatároztam, az eredmények: k_2 (298 K, 1 bar szintetikus levegő) = $(1,58 \pm 0,25) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, illetve a k_3 (298 K, 1 bar szintetikus levegő) = $(7,52 \pm 1,40) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A kétféle kísérleti módszerrel jó egyezésben kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy a reakcióknak nincs nyomásfüggése a vizsgált nyomástartományban, ezért az átlagokat javaslom az OH + THF (2) és OH + THF-d8 (3) reakció sebességi együtthatójának: k_2 (298 K, 1-7 bar) = $(1,53 \pm 0,13) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, illetve k_3 (298 K, 1-7 bar) = $(8,01 \pm 0,75) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Az OH + THF (2), OH + THF-d8 (3) és OH + THF-d4 (4) reakciók hőmérsékletfüggését az RR-GC módszerrel tanulmányoztam, légköri nyomáson, $T = 260 - 360 \text{ K}$ hőmérséklettartományban. Mindhárom reakció sebessége a 2MTHF reakcióhoz hasonlóan kis mértékben csökken a hőmérséklet növelésekor. A hőmérsékletfüggés szintén leírható az Arrhenius-összefüggéssel: k_2 (260–360 K, 1 bar) = $(5,80 \pm 3,69) \times 10^{-12} \exp [(2,68 \pm 1,60 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT] \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_3 (260–360 K, 1 bar) = $(3,46 \pm 2,16) \times 10^{-12} \exp [(2,06 \pm 1,57 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT] \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valamint k_4 (260–360 K, 1 bar) = $(3,88 \pm 3,56) \times 10^{-12} \exp [(1,91 \pm 2,29 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT] \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Vagyis a hőmérsékletfüggés az $E_{A,2} = -2,68 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{A,3} = -2,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $E_{A,4} = -1,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ negatív aktiválási energiákkal jellemezhető.

A tetrahydrofuran gyorsabban reagál OH-gyökkel, mint a deuterált származékai, a szobahőmérsékleten meghatározott sebességi együtthatók aránya: $k_2/k_3 = 1,91 \pm 0,24$ és $k_2/k_4 = 1,91 \pm 0,33$. Ez tipikus primer kinetikai deutérium izotóphatás az absztrakciós mechanizmussal végbemenő reakciók körében. Az OH-gyök és 2-metil-tetrahydrofuran reakciójára körülbelül 60%-kal nagyobb sebességi együtthatót határoztam meg szobahőmérsékleten, mint a tetrahydrofuran reakcióra. Ez a különbség magyarázható azzal, hogy a 2MTHF molekula tartalmaz egy könnyen leszakítható H-atomot, amely a metilcsoport melletti α -helyzetű szénatomhoz kapcsolódik.

6.4. A γ -valerolakton fotokémiája. A GVL abszorpciós spektrumát desztillált vízben és acetonitrilben Kutatócsoportunkban korábban meghatározták, de az adatok bizonytalansága miatt újramértem a spektrumokat. A korábbi vizsgálatokkal összhangban megállapítottam,

hogy a GVL széles abszorpciós sávjának maximuma **212 nm**, ill. **203 nm** hullámhosszon található acetonitril, ill. desztillált víz oldószerben. A következő új abszorpciós keresztmetszeteket javasoltam 248 nm hullámhosszon, a GVL fotolízis hullámhosszán: $\sigma_{\text{GVL}}(\text{H}_2\text{O}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (2,50 \pm 0,13) \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$, illetve $\sigma_{\text{GVL}}(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (4,47 \pm 0,37) \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$.

A GVL fotobomlási (fogyási) kvantumhatásfokát az exciplex lézer 248 nm-es hullámhosszán határoztam meg: GC-analízisekkel mértem a GVL fogyási sebességét a becsatolt energia (impulzusszám) függvényében. A következő kvantumhasznosítási tényezőket határoztam meg: $\Phi_5(\text{H}_2\text{O}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0,05 \pm 0,01$ és $\Phi_5(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0,10 \pm 0,03$. Az 1-nél lényegesen kisebb kvantumhatásfok alapján egy olyan fotobomlási mechanizmust feltételezhetünk, amelyben a gyűrűs GVL molekulából a fényelnyelés után egy biradikális keletkezik. Ez a biradikális átrendeződéssel és bomlási reakcióval átalakulhat termékekké, azonban jóval nagyobb arányban visszaalakul az alapállapotú GVL molekulává.

6.5. Az 5-hidroximetil-furfural fotokémiája. Az 5HMF abszorpciós spektrumát meghatároztam desztillált vízben és 2-propanolban, és megállapítottam, hogy az 5HMF molekula fényelnyelését egy erős elnyelési sáv jellemzi a **260–300 nm** hullámhossz tartományban, **284 nm-es** maximummal. Az abszorpciós keresztmetszetek a fotokémiai kísérletek hullámhosszán a következők: $\sigma_{5\text{HMF}}(\text{H}_2\text{O}, 308 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (2,80 \pm 0,02) \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$, illetve $\sigma_{5\text{HMF}}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}, 308 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (7,16 \pm 0,07) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$.

Az 5HMF fotobomlását 308 nm hullámhosszon, egy XeCl töltetű exciplex-lézerrel, négy különböző fényintenzitáson vizsgáltam, az 5HMF fogyását HPLC-vel követtem. Kísérleteimből a fényintenzitástól függő $\Phi_6(\text{H}_2\text{O}, 308 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0,009\text{--}0,019$, és $\Phi_6(2\text{-propanol}, 308 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0,10\text{--}0,28$ kvantumhasznosítási tényezőt határoztam meg. Az 1-nél lényegesen kisebb kvantumhatásfok értéket valamilyen erőteljes energiadegradációs fotofizikai folyamat magyarázhatja. 2-propanolban a kvantumhatásfok jelentősen csökken a fényintenzitás növelésével, ami triplétt-triplétt annihilációs és fotoredukciós folyamatok versengésével magyarázható.

6.6. Az eredmények gyakorlati vonatkozásai. Kutatómunkámban elsősorban reakciókinetikai és fotokémiai alapkutatásokat végeztem, amelynek vannak azonban gyakorlati vonatkozásai is. Megállapítottam, hogy a 2-metil-tetrahidrofuran légköri lebomlásának első lépése az OH-gyökkel végbemenő reakció. Megbecsültem a 2MTHF, THF,

THF-d8 és THF-d4 molekulák OH-reakcióra vonatkoztatott troposzférikus élettartamát, melyek nagyon kis értékek: $\tau_{\text{OH}}(2\text{MTHF}) \sim 11$ óra, $\tau_{\text{OH}}(\text{THF}) \sim 18$ óra, $\tau_{\text{OH}}(\text{THF-d8}) \sim 35$ óra, illetve $\tau_{\text{OH}}(\text{THF-d4}) \sim 35$ óra, ami alapján légköri felszaporodásukkal nem kell számolni. A városi levegőre gyakorolt hatásuk jellemzésére megbecsültem ezeknek a gyűrűs étereknek a fotokémiai ózonképző potenciálját (POCP), amelyek $\epsilon^{\text{POCP}}_{2\text{MTHF}} \sim 59$, $\epsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF}} \sim 55$, $\epsilon^{\text{POCP}}_{\text{THF-d8}} \sim 42$, 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.

ILLÉS ÁDÁM PHD ÉRTEKEZÉSÉNEK KIVONATA

“Gyűrűs éterek és észterek környezeti kémiája: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások”

A hatalmas mennyiségben, évről évre megújuló biomassza alkalmas energiatermelésre, és bioanyagok előállítására, mint pl. a 2-metil-tetrahidrofurán (2MTHF), γ -valerolakton (GVL) és 5-hidroximetil-furfural (5HMF). Ipari mértékű előállításuk, és széleskörű felhasználásuk előtt azonban elengedhetetlen, hogy megismerjük a környezetre gyakorolt hatásukat. A 2MTHF kitűnő oldószer, a tetrahidrofurán (THF) helyettesítőjeként használják az iparban.

Értekezésemben a felsorolt négy molekulának, valamint a THF deuterált származékainak (perdeutero-tetrahidrofurán (THF-d8) és 2,2,5,5-tetradeutero-tetrahidrofurán (THF-d4)) reakciókinetikai és fotokémiai alapkutatását végeztem el. Legrészletesebben gázfázisú elemi OH-reakciók kinetikáját tanulmányoztam.

Az OH + 2MTHF reakció szobahőmérsékleten mért sebességi együtthatója azt mutatja, hogy a 2MTHF nagyon gyorsan reagál hidroxilgyökkel. A THF reaktivitása kisebb, mint a 2-metil-tetrahidrofuráné, ami az α -helyzetű C-atom kisebb C–H kötődisszociációs energiájával magyarázható. A THF és deuterált származékai reakciósebessége között tapasztalt primer kinetikai izotóphatás 2 körüli érték, ami tipikusnak számít a hidrogénlehasítási reakciók körében. A hidrogénlehasítás egy “reakció előtti” komplexen (PRC) keresztül játszódik le. Mind a négy reakció esetében enyhe negatív hőmérsékletfüggést tapasztaltam. A meghatározott sebességi együtthatók felhasználhatók légkörkémiái és égéskémiái modellszámításokban.

A 2MTHF 200 nm felett nem nyel el, így fotolitikus lebomlása a troposzférában nem történik meg. A GVL és 5HMF molekulák széles elnyelési sávval rendelkeznek a közeli-UV tartományban. A 248 és 308 nm hullámhosszon, impulzuszézerrel végzett fotobomlási vizsgálatuk során, mindkét molekula esetében, 1-nél kisebb fotobomlási kvantumhatásfok adódott. Ennek oka valószínűleg az, hogy a fotolízis hatására keletkező biradikális visszaalakul a kiindulási molekulává. Az 5HMF fotobomlási kvantumhatásfoka 2-propanolban nő a fényintenzitás csökkenésével, ami triplett-triplett annihilációs folyamatokkal magyarázható.

ABSTRACT OF THE PHD THESIS BY ÁDÁM ILLÉS

“Environmental Chemistry of Cyclic Ethers and Esters: Reaction Kinetic and Photochemistry Studies”

Hemicellulosic biomass represents a huge renewable resource for the production of bioenergy and biomaterials. The valorization products include oxygenated cyclic organics, e.g., 2-methyltetrahydrofuran (2MTHF), γ -valerolactone (GVL), and 5-(hydroxymethyl)furfural (5HMF). It is of vital importance to make reliable assessment of the environmental impact of these bioorganics before their industrial use. 2MTHF can be used as a substitute for tetrahydrofuran (THF), which is a widely used organic solvent.

The thesis presents basic reaction kinetic and photochemical results for these four molecules, and deuterated analogues of THF (perdeutero-tetrahydrofuran (THF-d8) and 2,2,5,5-tetradeutero-tetrahydrofuran (THF-d4). Kinetics of gas-phase elementary reactions of OH radicals have been investigated in most detail.

The rate coefficient of the reaction $\text{OH} + 2\text{MTHF}$ determined at room temperature showed that the 2MTHF molecule reacts by high rate with OH radicals. The reactivity of THF with OH radical is lower compared with the reactivity of 2MTHF which is due to the lower C–H bond-dissociation energy at the α carbon atom. The observed primary kinetic deuterium isotope effect between THF and THF-d8 or THF-d4 is around 2, which is a typical value. Slight negative temperature dependence has been found for the four reactions of OH. The H-abstraction by OH radical proceeds by the formation of pre-reaction complexes (PRCs). The determined rate coefficients can be applied for modelling atmospheric chemistry and combustion processes.

The absorption spectrum of 2MTHF shows that the molecule does not absorb above 200 nm. It implies that photodissociation does not occur in the troposphere. GVL and 5HMF both have wide absorption bands in the short-UV region. The photodissociation studies of GVL and 5HMF have been performed by using pulsed lasers at 248 and 308 nm, respectively. The overall photodissociation quantum yields for both molecule have been found to be significantly less than unity. The reason of the less-than-unity quantum yields is probably the reformation of biradicals to the initial molecules, or, concerning 5HMF molecule, efficient photophysical quenching. The photodissociation quantum yield of 5HMF in 2-propanol decreases with increasing light intensity which can be explained by triplet-triplet annihilation processes.

IRODALOMJEGYZÉK

- (**Amman 2009**) Amman, M., Atkinson, R., Cox, R.A., Crowley, J., Jenin M.E., Hynes, R., Mellouki, W., Rossi, M.J., Troe, J., Wallington, T., (2009). IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry – data sheet HO_x_VOC20, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>.
- (**Arif 1997**) Arif, M., Dellinger, B., Taylor, P.H., (1997). Rate coefficients of hydroxyl radical reaction with dimethyl ether and methyl tert-butyl ether over an extended temperature range. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(13):2436-2441.
- (**Atkinson 1989**) Atkinson, R., (1989). Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Chemical Society, American Institute of Physics.
- (**Atkinson 2003**) Atkinson, R., Arey, J., (2003). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews*, 103:4605-4638.
- (**Atkinson 2004**) Atkinson, R., Blauch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., (2004). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume I – gas phase reaction of Ox, HO_x, NO_x and SO_x species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4:1461-1738.
- (**Aycock 2007**) Aycock, D.F., (2007). Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic and biphasic reactions. *Organic Process, Research and Development*, 11(1):156-159.
- (**Bänsch 2013**) Bänsch, C., Kiecherer, J., Szöri, M., Olzmann, M., (2013). Reaction of dimethyl ether with hydroxyl radicals: kinetic isotope effect and prereactive complex formation. *Journal of Physical Chemistry A*, 117(35):8343-8351.
- (**Baulch 2005**) Baulch, D.L., Bowman, C.T., Cobos, C.J., Cox, R.A., Just, T., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R.W., Warnatz, J., (2005). Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34:757-1397.
- (**Bennett 1989**) Bennett, P.J., Kerr, J.A., (1989). Kinetics of the reactions of hydroxyl radicals with aliphatic ethers studied under simulated atmospheric conditions. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 8:87-94.
- (**Berezky 2013**) Berezky, Á., Lukács, K., Farkas, M., Dóbbé, S., (2013). Study of γ -valerolactone as a diesel blend: Engine performance and emission characteristics. *Proceedings of European Combustion Meeting ECM 2013*, Lund, Sweden, ISBN 978-991-637-2151-2159, P3-37.
- (**Berezky 2014**) Berezky, Á., Lukács, K., Farkas, M., Dóbbé, S., (2014). Effect of gamma-valerolactone blending on engine performance, combustion characteristics and exhaust emissions in a diesel engine. *Natural Resources*, 5(5):177-191.
- (**Bonard 2002**) Bonard, A., Daële, V., Delfau, J-L., Vovelle, C., (2002). Kinetics of OH radical reactions with methane in the temperature range 295–660 K and with dimethyl ether and methyl-tert-butyl ether in the temperature range 295–618 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(17):4384-4389.
- (**Bozell 2010**) Bozell, J.J., Petersen, G.R., (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, 12:5412-5452.
- (**Brody 2011**) Brody, H., Grayson, M., Scully, T., Dadley-Moore, D., (2011). Biofuels. *Nature*, 474:S1-S25.
- (**Brown 1999**) Brown, S.S., Talukdar, R.K., Ravishankara, A.R., (1999). Reconsideration of the rate constant for the reaction of hydroxyl radicals with nitric acid. *Journal of Physical Chemistry A*, 103:3031-3037.

- (Brown 2001)** Brown, S.S., Burkholder, J.B., Talukdar, R.K., Ravishankara, A.R., (2001). Reaction of hydroxyl radical with nitric acid: insights into its mechanism. *Journal of Physical Chemistry A*, 105:1605-1614.
- (Brustugun 2005)** Brustugun, J., Třnnesen, H.H., Edge, R., Navaratnam, S., (2005). Formation and reactivity of free radicals in 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde – the effect on isoprenaline photostability, *Journal Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 79:109–119.
- (Calvert 1967)** Calvert, J.G., Pitts, J.N., (1967). Photochemistry. Wiley, New York, London, Sydney.
- (Calvert 2011)** Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M.J., Wallington, M.J., (2011). Mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates. *Oxford University Press*, Oxford, New York.
- (Coyle 1978)** Coyle, J.D., (1978). Photochemistry of carboxylic acid derivatives. *Chemical Reviews*, 78:97-123.
- (Dagaut 1990)** Dagaut, P., Liu, R., Wallington, T.J., Kurylo, M.J., (1990). Flah photolysis resonance fluorescence investigation of the gas phase reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers. *Journal of Physical Chemistry*, 94(5):1881-1883.
- (Demeter 2013)** Demeter, A., Horváth, K., Böör, K., Molnár, L., Soós, T., Lendvay, G., (2013). Substituent effect on the photoreduction kinetics of benzophenone, *Journal of Physical Chemistry A*, 117(40):10196–10210.
- (Demeter 2019)** Demeter, A., Illés, Á., Béres, M., Góger, Sz., Dóbé, S., Valyon, J., Lendvay, Gy., (a benyújtás várható ideje: 2019. április). Photophysical properties and photoreduction kinetics of 5-(hydroxymethyl)furfural, *Journal of Physical Chemistry A*.
- (Deters 1998)** Deters, R., Otting, M., Wagner, H.G., Temps, F., László, B., Dóbé, S., Bérces, T., (1998). A direct investigation of the reaction $\text{CH}_3 + \text{OH}$: overall rate constant and CH_2 formation at $T = 298 \text{ K}$. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 102:58-72.
- (Dóbé 1989)** Dóbé, S., Khachatryan, L., Bérces, T., (1989). Kinetics of reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic-aldehydes. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 93:847-852.
- (Dong 2018)** Dong, X.; Shannon, H.D., Escobar, I.C., (2018), Investigation of PolarClean and gamma-valerolactone as solvents for polysulfone membrane fabrication. *Green Polymer Chemistry: New Products, Processes, and Applications*, Ch24,385–403.
- (Doucet 1972)** Doucet, J., Sauvageau, P., Sandorfy, C., (1972) The vacuum ultraviolet spectrum of tetrahydrofuran. *Chemical Physics Letters*, 17(3):316-319.
- (Fábos 2009)** Fábos, V., (2009). A gamma-valerolakton, és előállítás a levulinsav katalitikus transzfer hidrogénezésével. Eötvös Loránd Tudományegyetem, PhD értekezés.
- (Farkas 2011)** Farkas, Illés, Á., Petri, B., Dóbé, S., (2011), Direct rate constant for the reaction of OH radicals with the biofuel molecule ethyl levulinate, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 104:251-257.
- (Farkas 2014a)** Farkas, M., (2014). A γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter reakciókinetikai és fotokémiai kutatása. Eötvös Loránd Tudományegyetem, PhD értekezés.
- (Farkas 2014b)** Farkas, M., Illés, Á., Zügner, G.L., Szilágyi, I., Gombos, E., Dóbé, S., (2014. október 28). Második generációs bioüzemanyagok reakciókinetikai és fotokémiai kutatása. *I. MÉB Égéstudományi Konferencia*, Budapest, ELTE, Konferencia Kiadvány, ISBN szám: 978-963-12-1258-7.
- (Farkas 2015)** Farkas, M., Illés, Á., Gombos, E., Zügner, G.L., Béres, M., Demeter, A., Dóbé, S., (2015). Második generációs bioüzemanyagok légkörkémiája: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 121:102-109.
- (Finnlayson-Pitts 2000)** Finnlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere. *Academic Press*, San Diego.

- (Fitzpatrick 1997)** Fitzpatrick, S.W., (1997). Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials. U.S. Patent 5, 608, 105.
- (Gandini 1976a)** Gandini, A., Hackett, P.A., Back, R.A., (1976). The photochemistry of 2-furaldehyde vapour. I. Photophysical processes: phosphorescence excited in the $\pi^* \leftarrow n$ transition. *Canadian Journal of Chemistry*, 54:3089-3094.
- (Gandini 1976b)** Gandini, A., Parsons, J.M., Back, R.A., (1976). The photochemistry of 2-furaldehyde vapour. II. Photodecomposition: direct photolysis at 253.7 and 313 nm and Hg(3P¹)-sensitized decomposition. *Canadian Journal of Chemistry*, 54:3095-3101.
- (Gardiner 1984)** Gardiner Jr, W.C., (1984). *Combustion Chemistry*, Springer-Verlag, New York.
- (Giri 2017)** Giri, B.R., Khaled, F., Szőri, M., Viskolcz, B., Farooq, A., (2017). An experimental and theoretical kinetic study of the reaction of OH radicals with tetrahydrofuran. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1):143-150.
- (Hayes 2005)** Hayes, D.J., Fitzpatrick, S.W., Hayes, M.H., Ross, J.R.H., Kamm, M., (2005). *Biorefineries: industrial processes and products*. Wiley, Ch7.
- (Hayes 2009)** Hayes, D.J., (2009). An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis Today*, 145:135-151.
- (He 2003)** He, M., Zhou, D-Q., Ge, H-L., Huang, M-Y., Jiang, Y-Y., (2003). Catalytic behavior of Wool-Rh Complex in asymmetric hydrogenation of 2-methyl furan. *Polymers for advanced technologies*, 14(3-5):273-277.
- (Heard 2003)** Heard, D., Pilling, M., (2003). Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chemical Reviews*, 103:5163-5198.
- (Horváth 2008)** Horváth, I.T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L., Mika, L., (2008). Gamma-valerolactone – a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chemistry*, 10:238-242.
- (Howard 1979)** Howard, C.J., (1979). Kinetic Measurements Using Flow Tubes. *Journal of Physical Chemistry*, 83:1.
- (Hoyermann 1975)** Hoyermann, K.H., (1975). *Physical chemistry - an advanced treatise VIB Kinetics of gas reactions*. Academic Press, New York.
- (Illés 2013)** Illés, Á., (2013). A γ -valerolakton fotokémiai vizsgálata exciplex-lézer fotolízissel. Budapesti Műszaki Egyetem, MSc diplomamunka.
- (Illés 2016)** Illés, Á., Farkas, M., Zügner, G.L., Novodárszki, Gy., Mihályi, M., Dóbbé, S., (2016). 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(1):5-18.
- (Illés 2018a)** Illés, Á., Nagy, M., Novodárszki, Gy., Mihályi, M., Dóbbé, S., (2018). Temperature dependent rate coefficient for the reaction of OH radicals with 2-methyltetrahydrofuran in gas-phase. *Oxidation Communications*, 41(2):189-194.
- (Illés 2018b)** Illés, Á., Gombos, E., Nagy, M., Dóbbé, S., (2018. november 10). Relative-rate and photochemistry study of biomass-derived cyclic oxygenates. 4. *MÉB Égéstudományi Konferencia*, Miskolc, ME, Magyar Égéstudományi Bizottság, ISBN 978-615-00-4216-9.
- (Jasper 2007)** Jasper, A.W., Klippenstein, S.J., Harding, L.B., Ruscic, B., (2007). Kinetics of the reaction of methyl radical with hydroxyl radical and methanol decomposition. *Journal of Physical Chemistry A*, 111:3932-3950.
- (Jenkin 1998)** Jenkin, M.E., (1998). Photochemical ozone creation potentials for volatile organic compounds: Rationalisation and Methods of Estimation. *Proceedings of the European Commission, Air Pollution research report 67*, p245-250.

(Jenkin 2017) Jenkin, M.E., Derwent, R.G., Wallington, T.J., (2017). *Atmospheric Environment*, 163:128-137.

(Johnson 2001) Johnson, D., Andino, J., (2001). Laboratory studies of the OH-initiated photooxidation of ethyl-n-butyl ether and di-n-butyl ether. *International Journal of Chemical Kinetics*, 33(5):328-341.

(Kizilkilic 1980) Kizilkilic, N., Schuchmann, H-P., von Sonntag, C., (1980). The photolysis of tetrahydrofuran and of some of its methyl derivatives at 185 nm. *Canadian Journal of Chemistry*, 58(24):2819-2826.

(Kläusli 2014) Kläusli, T., (2014). AVA Biochem: commercialising renewable platform chemical 5-HMF. *Green Processing and Synthesis*, 3:235-236.

(Kong 2018) Kong, X., Zhu, Y., Fang, Z., Kozinski, J.A., Butler, I.S., Xu, L., Song, H., Wei, X., (2018). Catalytic conversion of 5-hydroxymethyl-furfural to some value-added derivatives. *Green Chemistry*, 20:3657-3682.

(Kohse-Höinghaus 2010) Kohse-Höinghaus, K., Osswald, P., Cool, T., Kasper, T., Hansen, N., Qi, F., Westbrook, C., Westmoreland, P., (2010). Biofuel combustion chemistry: From ethanol to biodiesel. *Angewandte Chemie-International Edition*, 49:3572-3597.

(Kovács 2006) Kovács, G., (2006). Néhány fluor- és karbonilvegyület légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés.

(Kurylo 2003) Kurylo, M.J., Orkin, V.L., (2003). Determination of atmospheric lifetimes via the measurement of OH radical kinetics. *Chemical Reviews*, 103:5049-5076.

(Leidler 1987) Leidler, K.J., (1987). *Chemical Kinetics*, Harper & Row, Inc., New York.

(Leitner 2017) Leitner, W., Klankermayer, J., Pischinger, S., Pitsch, H., Kohse-Höinghaus, K., (2017). Advanced biofuels and beyond: Chemistry solutions for propulsion and production. *Angewandte Chemie-International Edition*, 56:5412-5452.

(McManus 2013) McManus, M., (2013). Probing the low temperature oxidation of furanic biofuels, 2-methyltetrahydrofuran and 2,5-dimethylfuran, utilizing orthogonal time-of-flight mass spectrometry coupled to synchrotron radiation. Master's Theses, University of San Francisco.

(Mehdi 2008) Mehdi, H., Fábos, V., Tuba, R., Bodor, A., Mika, L., Horváth, I., (2008). Integration of homogeneous and heterogeneous catalytic processes for a multi-step conversion of biomass: from sucrose to levulinic acid, gamma-valerolactone, 1,4-pentanediol, 2-methyl-tetrahydrofuran, and alkanes. *Topics in Catalysis*, 49-54.

(Mellouki 1995) Mellouki, A., Teton, S., Le Bras, G., (1995). Kinetics of OH radical reactions with a series of ethers. *International Journal of Chemical Kinetics*, 27(8):791-805.

(Mellouki 2003) Mellouki, A., Le Bras, G., Sidebottom, H., (2003). Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase. *Chemical Reviews*, 5077-5096.

(Mészáros 1997) Mészáros, E., (1997). Levegőkémia. *Veszprémi Egyetemi Kiadó*, Veszprém.

(Moriarty 2003) Moriarty, J., Sidebottom, H., Wenger, J., Mellouki, A., Le Bras, G., (2003). Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers and aliphatic diethers. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(10):1499-1505.

(Nádasdi 2009) Nádasdi, R. (2009). Néhány oxigéntartalmú szerves molekula és szabadgyök légkörkémiái kinetikája és fotokémiája. Budapesti Műszaki Egyetem, PhD értekezés.

(Nádasdi 2010) Nádasdi, R., Zügner, G.L., Farkas, M., Dóbbé, S., Maeda, S., Morokuma, K., (2010). Photochemistry of methyl ethyl ketone: quantum yields and S1/S0-diradical mechanism of photodissociation. *Chemphyschem*, 11:3883-3895.

- (Novodárszki 2018)** Novodárszki, G., Valyon, J., Illés, Á., Dóbbé, S., Deka, D., Hancsók, J., Mihályi, M., (2018). Heterogeneous hydroconversion of levulinic acid over silica-supported Ni catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, DOI: 10.1007/s 11144-018-1507-9.
- (Pace 2012)** Pace, V., Hoyos, P., Castoldi, L., Domínguez de María, P., Alcántara, A.R., (2012). 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A biomass-derived solvent with broad application in organic chemistry. *Chemistry and Sustainability, Energy and Materials*, 5:1369-1379.
- (Pang 2012)** Pang, G.A., Hanson, R.K., Golden, D.M., Bowman, C.T., (2012). Rate constant measurements for the overall reaction of OH + 1-butanol products from 900 to 1200 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 116:2475-2483.
- (Pilling 1995)** Pilling, M.J., Seakins, P.W., (1995). *Reakciókinetika*. Nemzeti tankönyvkiadó, Budapest.
- (Ragauskas 2006)** Ragauskas, A., Williams, C., Davison, B., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C., Frederick, W., Hallett, J., Leak, D., Liotta, C., Mielenz, J., Murphy, R., Templer, R., Tschaplinski, T., (2006). The path forward for biofuels. *Science*, 311:484-489.
- (Ravishankara 1978)** Ravishankara, A.R., Davis, D.D., (1978). Kinetic rate constants for the reaction of hydroxyl with methanol, ethanol, and tetrahydrofuran at 298 K. *Journal of Physical Chemistry*, 82(26):2852-2853.
- (Rienstra-Kiracofe 2000)** Rienstra-Kiracofe, J.C., Allen, W.D., Schaefer, H. F., (2000). The C₂H₅ + O₂ reaction mechanism: high-level ab initio characterizations. *Journal of Physical Chemistry A*, 104:9823-9840.
- (Ren21 2017)** Renewables (2017). Global Status Report (Paris: REN21 Secretariat). ISBN 978-3-9818107-6-9.
- (Rózsa 2019)** Rózsa, Zs.B., Illés, Á., Nagy, M., Szőri, M., Dóbbé, S., (benyújtás várható ideje : 2019. március). Experimental and theoretical study of the reactions of hydroxyl radicals with tetrahydrofuran and deuterio-tetrahydrofurans. *Chemical Physics Letters*.
- (Sander 2011)** Sander, S.P., Friedl, R.R., Barker, J.R., Golden, D.M., Kurylo, M.J., Wine, P.H., Abbatt, J.P.D., Burkholder, J.B., Kolb, C.E., Moortgat, G.K., Huie, R.E., Orkin, V.L., (2011). Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. *JPL Publication*, 10-6:Evaluation No. 17.
- (Simmie 2012)** Simmie, J.M., (2012). Kinetics and thermochemistry of 2,5-dimethyltetrahydrofuran and related oxolanes: next next-generation biofuels. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(18):4528-4538.
- (Simonaitis 1968)** Simonaitis, R., Pitts Jr, J.N., (1968). Molecular structure and photochemical reactivity. VI. photochemistry of γ -butyrolactone in the liquid phase. *Journal of the American Chemical Society*, 90:6:1389-1394.
- (Simonaitis 1969)** Simonaitis, R., Pitts Jr, J.N., (1969). Wavelength and methyl substituent effects in the photochemistry of lactones in the liquid phase. *Journal of the American Chemical Society*, 91:I.
- (Simonaitis 1971)** Simonaitis, R., Pitts Jr, J.N., (1971). The photodecomposition of γ -butyrolactone in the vapor phase. *The Journal of Physical Chemistry*, 75 (18):2733-2737.
- (Sims 2010)** Sims, R., Mabee, W., Saddler, J., Taylor, M., (2010). An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, 101:1570-1580.
- (Song 2015)** Song, X., Zügner, G.L., Farkas, M., Illés, Á., Sarzyński, D., Rozgonyi, T., Wang, B., Dóbbé, S., (2015). Experimental and theoretical study on the OH-reaction kinetics and photochemistry of acetyl-fluoride (CH₃(O)F) an atmospheric degradation intermediate of HFC-161 (C₂H₅F). *Journal of Physical Chemistry A*, 119(28):7753-7765.

- (Sousa 2015)** Sousa, A.F., Vilela, C., Fonseca, A.C., Matos, M., Freire, C.S.R., Gruter, G-J.M., Coelho, J.J.J., Silvestrea, A.J.D., (2015). Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: A tribute to furan excellency. *Polymer Chemistry*, 6:5961-5983.
- (Starkey 1997)** Starkey, D.P., Holbrook, K.A., Oldershaw, G.A., Walker, R.W., (1997). Kinetics of the reactions of hydroxyl radicals (OH) and of chlorine atoms (Cl) with methylethylether over the temperature range 274–345 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 29(3):231-236.
- (Stocker 2013)** Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M., (2013). IPCC 2013 Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535.
- (Stuhl 1972)** Stuhl, F., (1972). Pulsed vacuum-uv photochemical reactions of OH with H₂, D₂ and CO using a resonance-fluorescent detection method. *Journal of Chemical Physics*, 57:3671.
- (Szabó 2011)** Szabó, E., Djehiche, M., Riva, M., Fittschen, C., Coddeville, P., Sarzynski, D., Tomas, A., Dóbé, S., (2011). Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reaction with OH radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, 115:9160-9168.
- (Taatjes 2006)** Taatjes, C., (2006). Uncovering the fundamental chemistry of alkyl plus O₂ reactions via measurements of product formation. *Journal of Physical Chemistry A*, 110:4299-4312.
- (Tilman 2009)** Tilman, D., Socolow, R., Foley, J.A., Hill, J., Larson, E., Lynd, L., Pacala, S., Reilly, J., Searchinger, T., Somerville, C., Williams, R., (2009). Beneficial biofuels –The food, energy and environment trilemma. *Science*, 325:270-271.
- (Tokuhashi 1999)** Tokuhashi, K., Nagai, H., Takahashi, A., Kaise, M., Kondo, S., Sekiya, A., Takahashi, M., Gotoh, Y., Suga, A., (1999). Measurement of the OH reaction rate constants for CF₃CH₂OH, CF₃CF₂CH₂OH, and CF₃CH(OH)CF₃. *Journal of Physical Chemistry A*, 103:2664–2672.
- (Tollefson 2008)** Tollefson, J., (2008) Energy: not your father’s biofuels. *Nature*, 451:880–883.
- (Tuck 2012)** Tuck, C., Perez, E., Horváth, I.T., Sheldon, R., Poliakoff, M., (2012) Valorization of biomass: deriving more value from waste. *Science*, 337:695-699.
- (Tully 1987)** Tully, F.P., Dröge, A.T., (1987). Kinetics of the reactions of the hydroxyl radical with dimethyl ether and diethyl ether. *International Journal of Chemical Kinetics*, 19(3):251-259.
- (Turns 2000)** Turns, S.R., (2000). An introduction to combustion: concepts and applications. *McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering*, Boston, New York.
- (van Putten 2013)** van Putten, R-J., van der Wade, J.G., de Jong, E., Rasrendra, C.B., Heeres, H.J., de Vries, J.G., (2013). Hydroxymethyl furfural, a versatile platform chemical made from renewable resources, *Chemical Reviews*, 113:1499-1597.
- (Vasu 2010)** Vasu, S.S., Davidson, D.F., Hanson, R.K., Golden, D.M., (2010). Measurements of the reaction of OH with n-butanol at high-temperatures. *Chemical Physics Letters*, 497:26-29.
- (Vasvári 2001)** Vasvári, G., Szilágyi, I., Bencsura, A., Dóbé, S., Bérces, T., Henon, E., Canneaux, S., Bohr, F., (2001). Reaction and complex formation between OH radical and acetone. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3:551-555.
- (Wallington 1988)** Wallington, T.J., Liu, R., Dagaut, P., Kurylo, M.J., (1988). The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic ethers over the temperature range 240–440 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 20(1):41-49.
- (Wallington 1989)** Wallington, T.J., Andino, J., Skewes, L.M., Siegl, W.O., Japar, S.M., (1989). Kinetics of the reaction of OH radicals with a series of ethers under simulated atmospheric conditions at 295 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 21(9):993-1001.

- (Wallington 1990)** Wallington, T.J., Siegl, W.O., Liu, R., Zhang, Z., Huie, R.E., Kurylo, M.J., (1990). The atmospheric reactivity of α -methyltetrahydrofuran. *Environmental Science and Technology*, 24(10):1596-1599.
- (Westbrook 2013)** Westbrook, C.K., (2013). Biofuel combustion. *Annual Review of Physical Chemistry*, 64:201-219.
- (White 1979)** White, J.W., (1979) Spectrophotometric method for hydroxymethylfurfural in honey. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 62(3):509-514.
- (Yan 2014)** Yan, K., Wu, G., Lafleur, T., Jarvis, C., (2014). Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38:663-676.
- (Zhang 2010)** Zhang, Y., Boehman, A.L., (2010). Oxidation of 1-butanol and a mixture of n-heptane/1-butanol in a motored engine. *Combustion and Flame*, 157:1816-1824.
- (Zhang 2013)** Zhang, J., Li, J., Tang, Y., Xue, G., (2013). Rapid method for the determination of 5-Hydroxymethylfurfural and levulinic acid using a double-wavelength UV spectroscopy. *The Scientific World Journal*, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/506329>, Article ID 506329.
- (Zhang 2015)** Zhang, Y., Zhang, J., Su, D., (2015). 5-hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion. *Journal of Energy Chemistry*, 24(5):548-551.
- (Zhang 2017)** Zhang, H., Ping, Q., Zhang, J., Li, N., (2017). Determination of furfural and hydroxymethyl furfural by UV spectroscopy in ethanol-water hydrolysate of Reed. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2:170-174.

FÜGGELÉK

F.1. táblázat. A direkt reakciókinetikai módszerek összehasonlítása.

Technika	Gyorsáramlásos (DF)	Impulzus-lézer fotolízis (PLP)
Hőmérséklet	200 – 600 K	100 – 600 K
Nyomás	0,5 – 10 mbar	15 – 10 ⁴ mbar
Időskála	ms	μs – ms
Gyökforrás	változatos	korlátozott
Gyök előállítás	termikus	fotolitikus
Heterogén reakciók	jelentősek lehetnek	elhanyagolhatóak

F.2. táblázat. A direkt és relatív reakciókinetikai módszerek összehasonlítása.

Módszer	Előny	Hátrány
Direkt	<ul style="list-style-type: none"> • Abszolút sebességi együttható • Érzékeny és szelektív detektálás • Tág nyomás- és hőmérséklet-tartomány 	<ul style="list-style-type: none"> • Reaktív szennyezésekre érzékeny • Sok szabadgyökre nincs megfelelő detektálási módszer • Lassú reakciók nem vizsgálhatók
Relatív	<ul style="list-style-type: none"> • Reaktív szennyezésekre kevésbé érzékeny • A stabil reaktánsok könnyebben mérhetők • Lassú reakciók is vizsgálhatók 	<ul style="list-style-type: none"> • A referencia reakció <i>k</i>-értékének hibája megjelenik az eredményben • Korlátozott <i>T</i>- és <i>p</i>-tartomány • A detektálás szelektivitása problémás lehet

F.3. táblázat. A GC-analízis paraméterei a GVL + *hν* (5) reakció vizsgálatakor.

Injektör hőmérséklet	200 °C
Kolonna hőmérséklet	170 °C 5 percig
	10 °C / min felfűtés 200 °C-ig, tartás 2 percig
	50 °C / min felfűtés 250 °C-ig, tartás 3 percig
Detektor hőmérséklet	250 °C
Lineáris áramlási sebesség	51 cm s ⁻¹
Injektált térfogat	1 μl

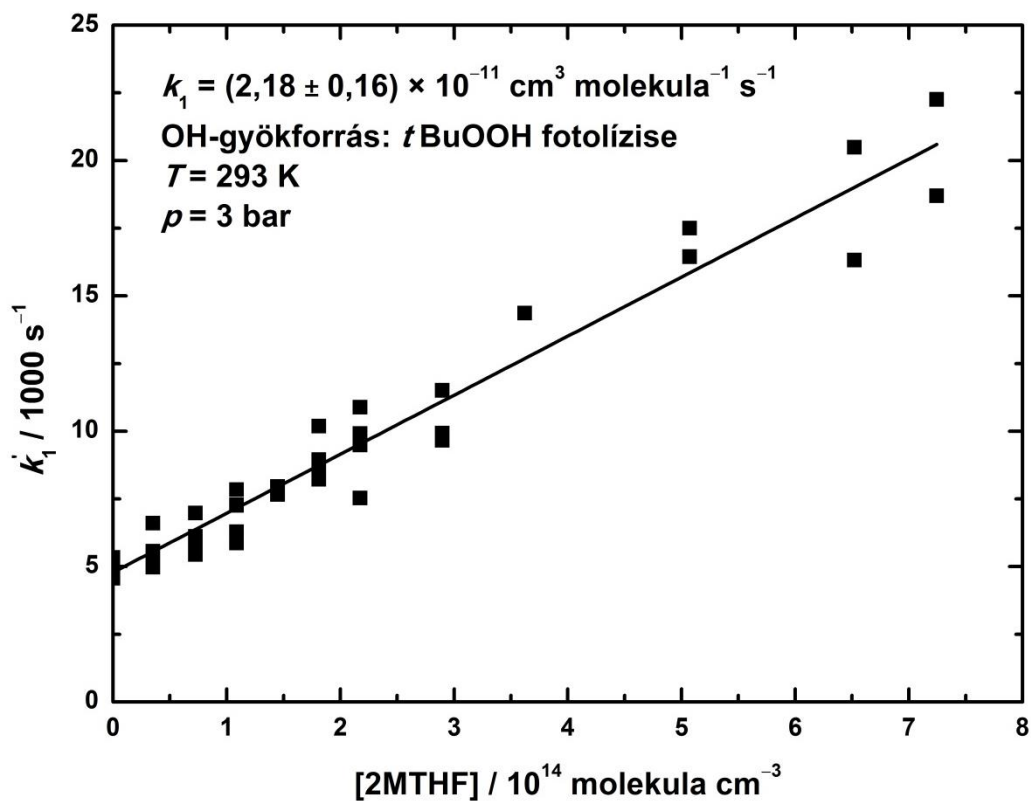
F.4. táblázat. A HPLC-analízis paraméterei az 5HMF + $h\nu$ (6) reakció vizsgálatokor.

Kolonna hőmérséklet	40 °C 4 percig
Eluens összetétel	30 % acetonitril – desztillált víz
Áramlási sebesség	1,5 ml min ⁻¹
Injektált térfogat	10 µl

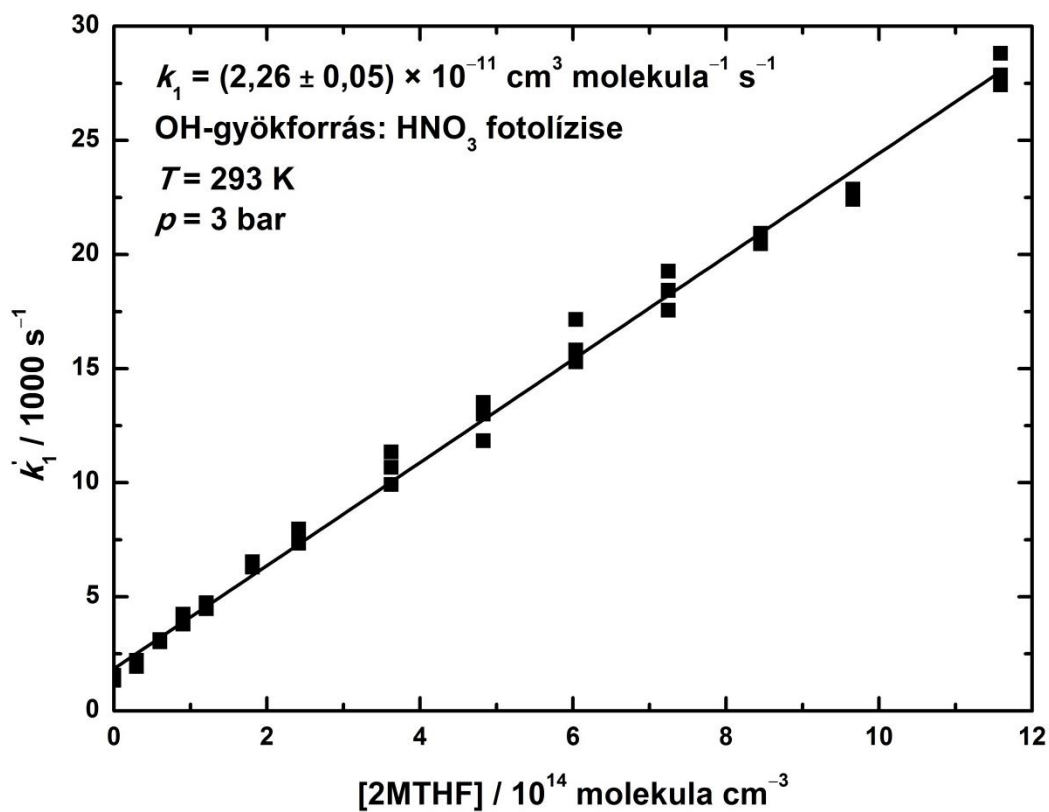
F.5. táblázat. A GC-analízis paraméterei az RR-GC kinetikai vizsgálatokban.

OH + 2MTHF (1) reakció vizsgálata	
Injektor hőmérséklet	125 °C
Kolonna hőmérséklet	100 °C 2 percig
	10 °C / min felfűtés 120 °C-ig, tartás 9 percig
	20 °C / min felfűtés 160 °C-ig, tartás 12 percig
Detektor hőmérséklet	180 °C
Lineáris áramlási sebesség	45 cm s ⁻¹

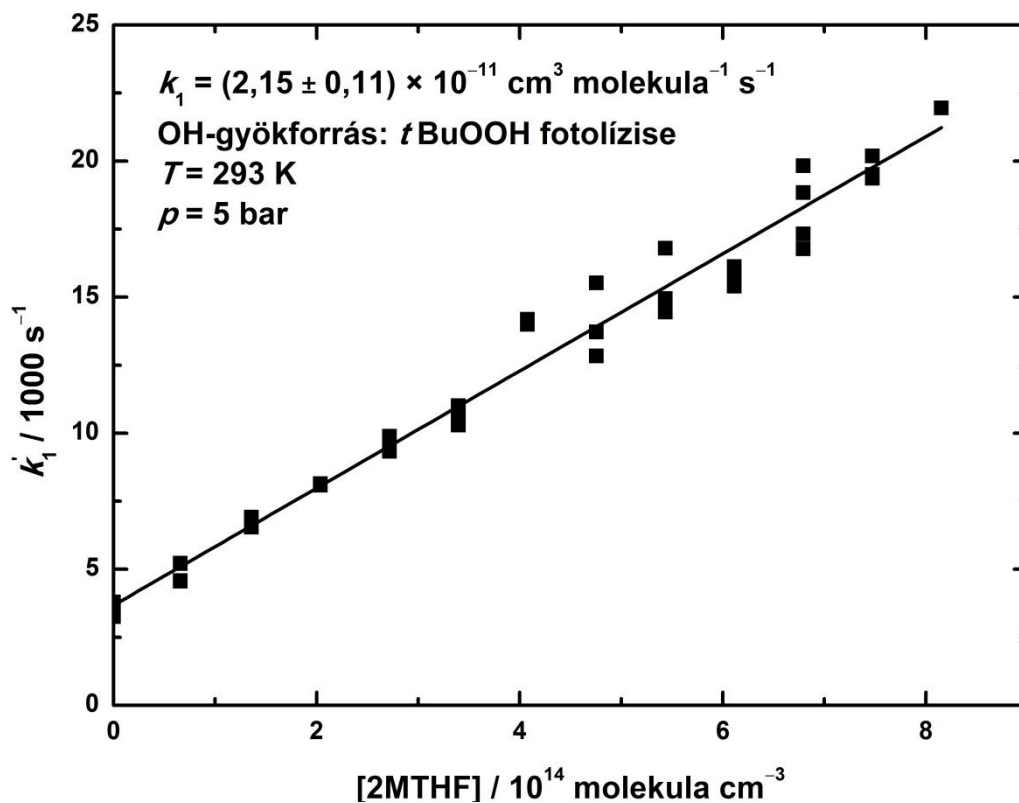
OH + THF (2), OH + THF-d8 (3) és OH + THF-d4 (4) reakció vizsgálata	
Injektor hőmérséklet	125 °C
Kolonna hőmérséklet	100 °C 2 percig
	10 °C / min felfűtés 120 °C-ig, tartás 34 percig
	10 °C / min felfűtés 160 °C-ig, tartás 4 percig
Detektor hőmérséklet	180 °C
Lineáris áramlási sebesség	45 cm s ⁻¹



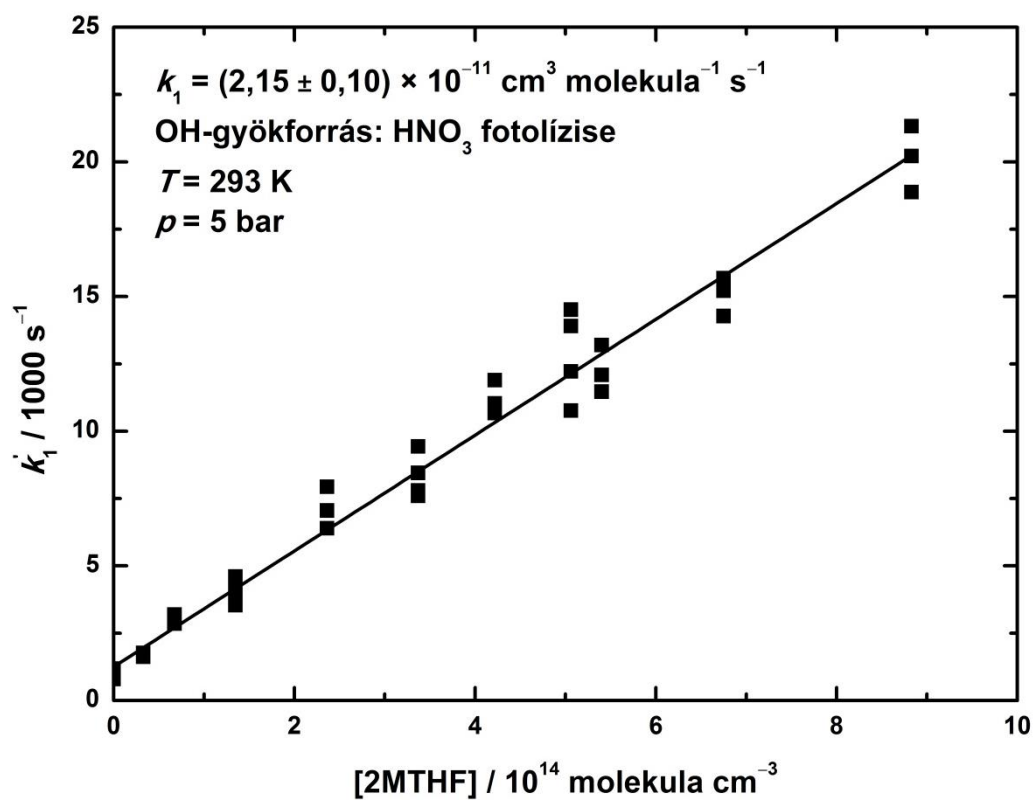
F.1. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, *t*BuOOH gyökforrás alkalmazásával ($p = 3 \text{ bar}$).



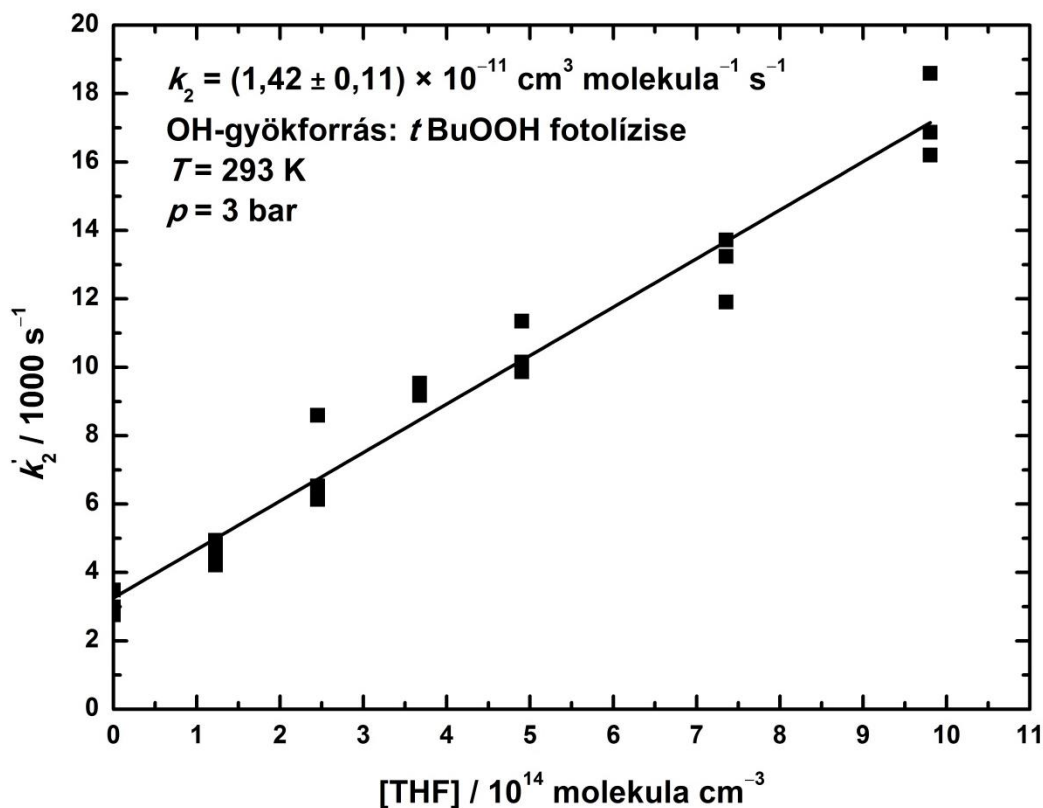
F.2. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, salétromsav gyökforrás alkalmazásával ($p = 3 \text{ bar}$).



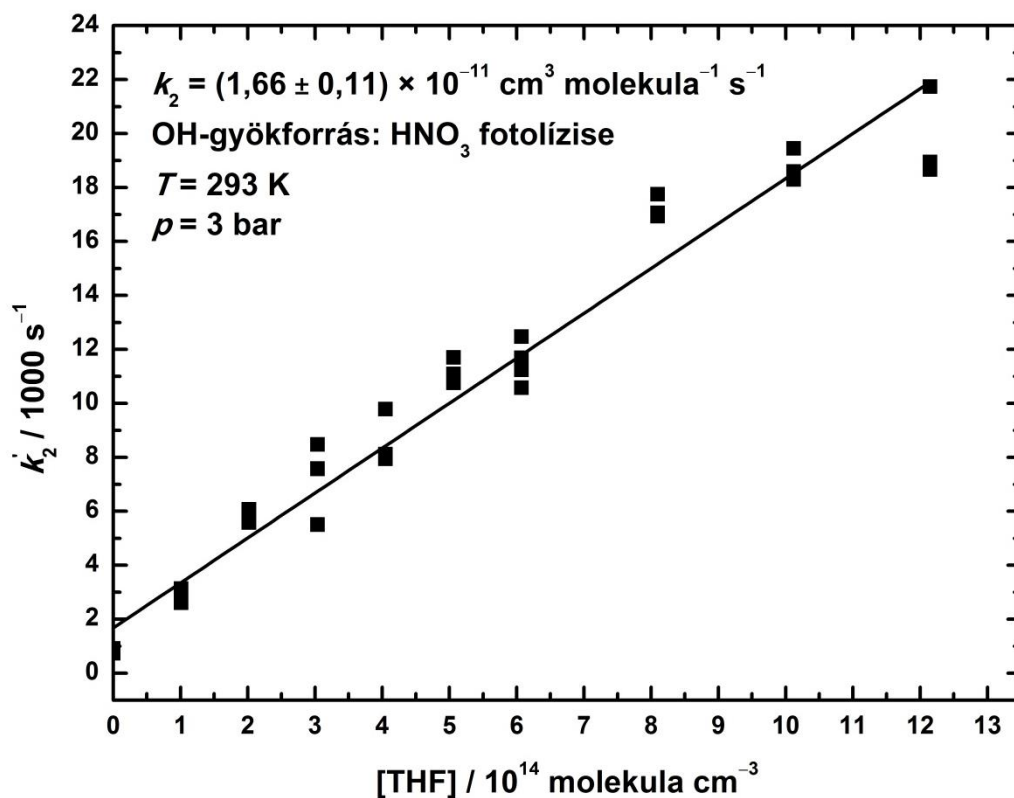
F.3. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, *t*BuOOH gyökforrás alkalmazásával ($p = 5 \text{ bar}$).



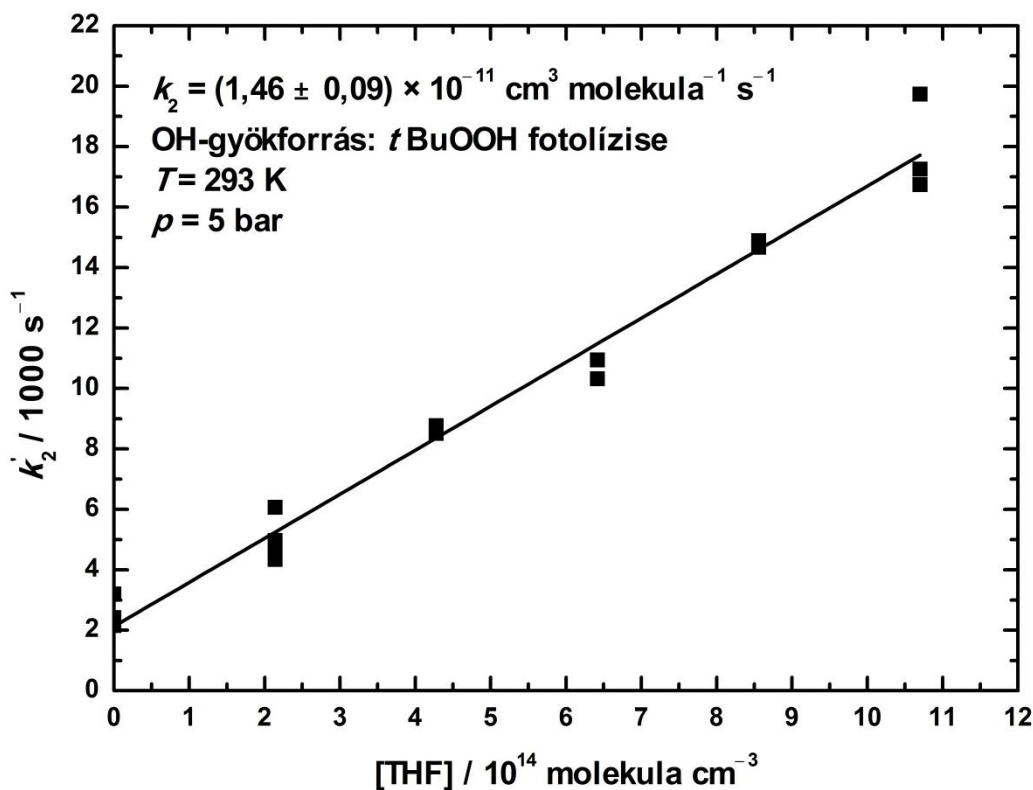
F.4. ábra. Az OH + 2MTHF (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, salétromsav gyökforrás alkalmazásával ($p = 5 \text{ bar}$).



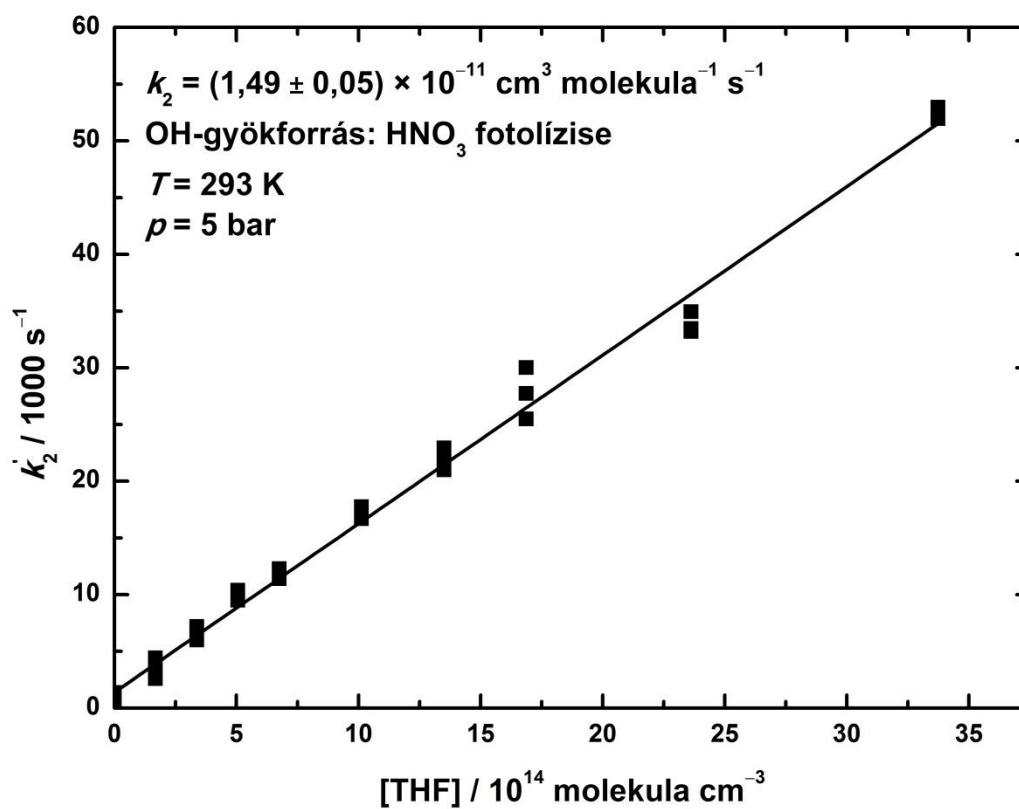
F.5. ábra. Az OH + THF (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, *t*BuOOH gyökforrás alkalmazásával ($p = 3 \text{ bar}$).



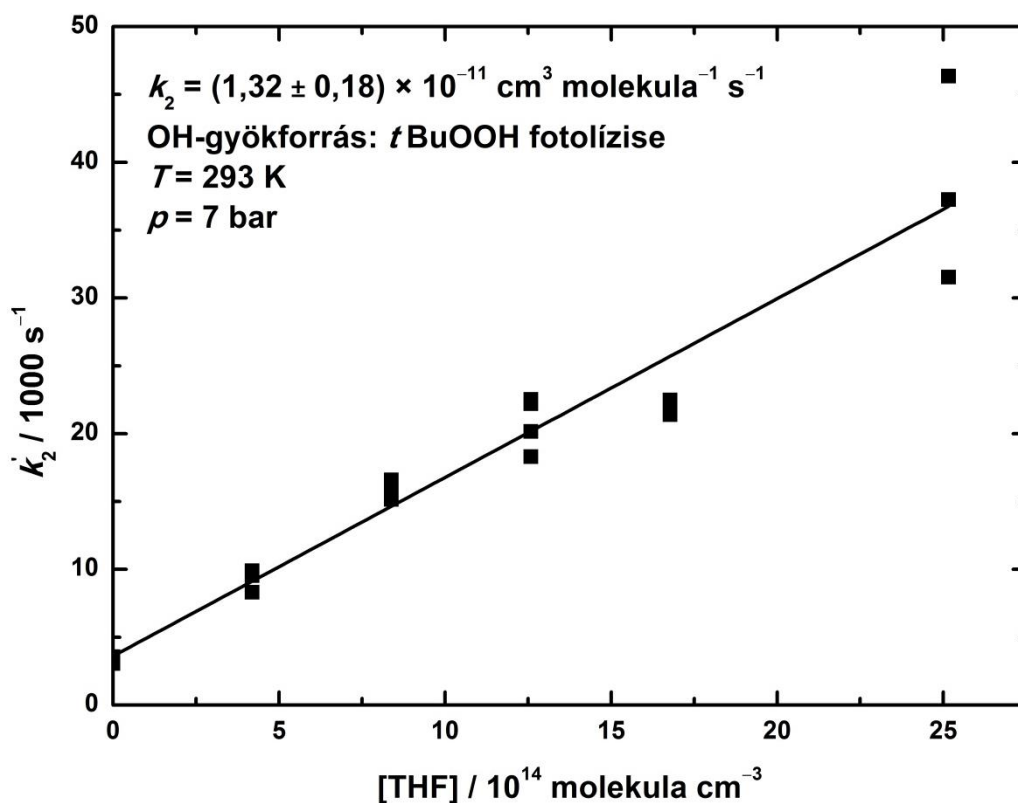
F.6. ábra. Az OH + THF (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, salétromsav gyökforrás alkalmazásával ($p = 3 \text{ bar}$).



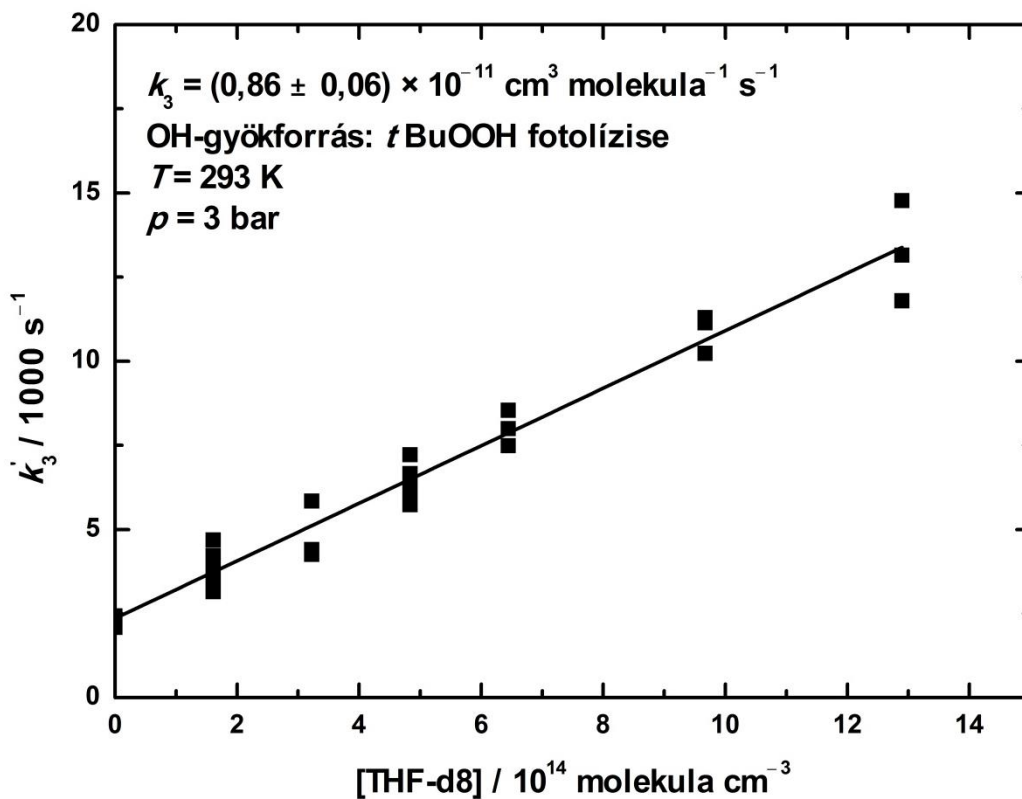
F.7. ábra. Az OH + THF (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, *t*BuOOH gyökforrás alkalmazásával ($p = 5 \text{ bar}$).



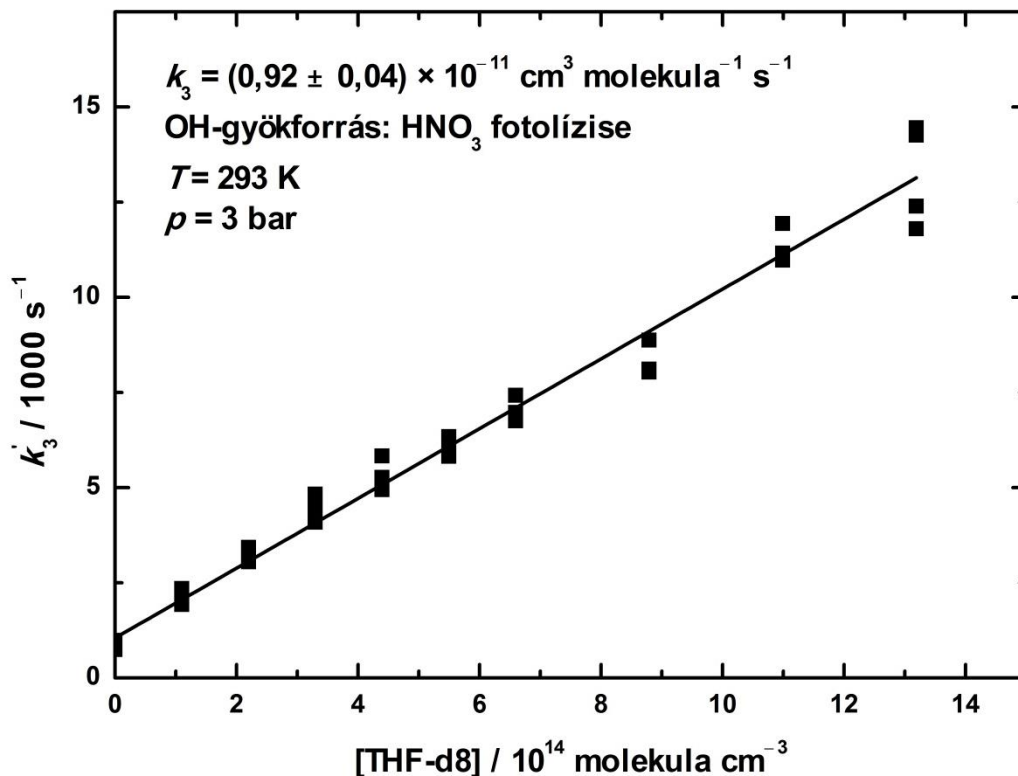
F.8. ábra. Az OH + THF (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, salétromsav gyökforrás alkalmazásával ($p = 5 \text{ bar}$).



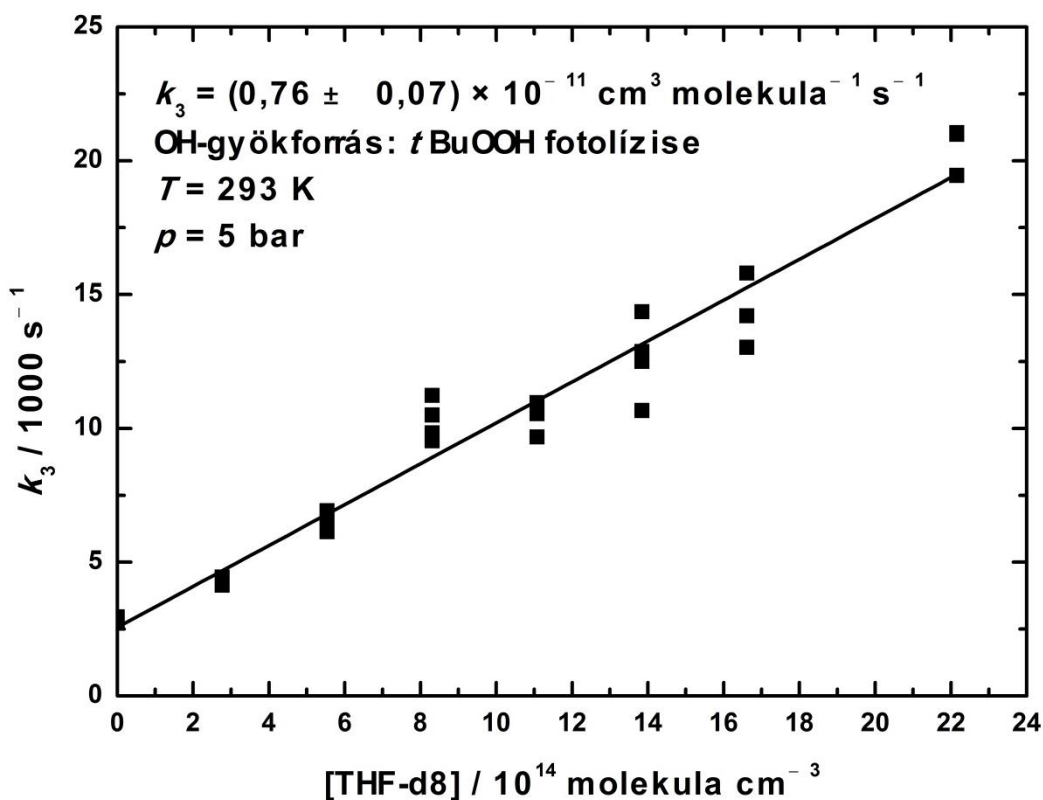
F.9. ábra. Az OH + THF (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, *t*BuOOH gyökforrás alkalmazásával ($p = 7 \text{ bar}$).



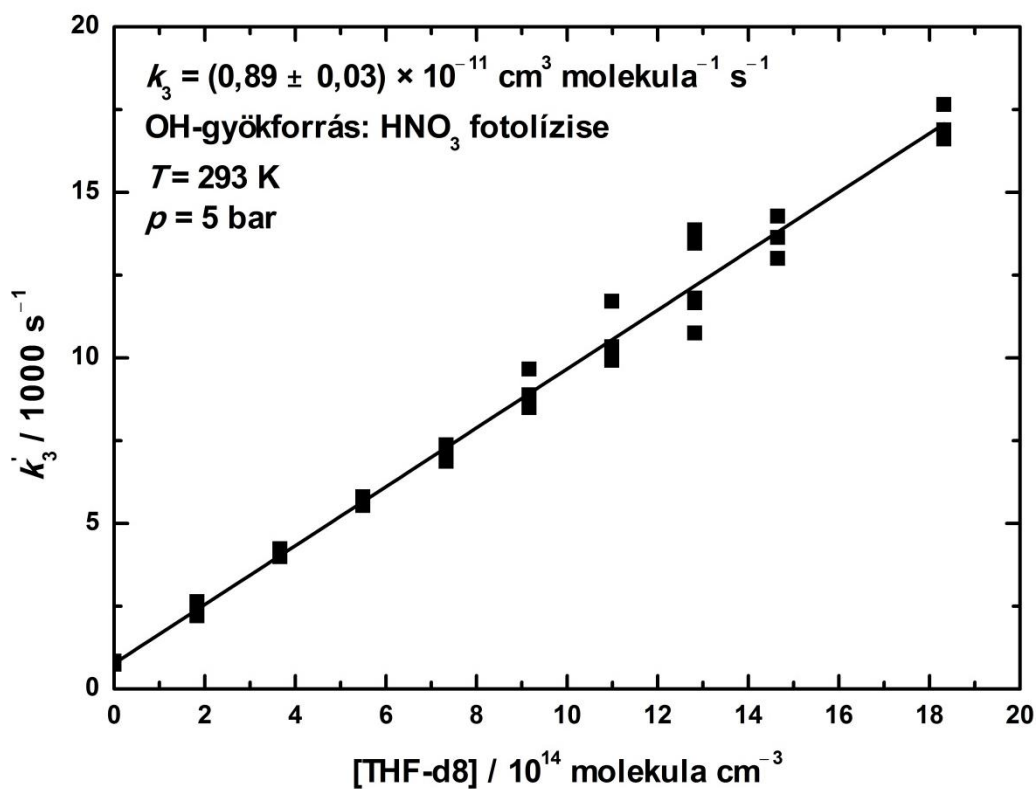
F.10. ábra. Az OH + THF-d8 (3) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, *t*BuOOH gyökforrás alkalmazásával ($p = 3 \text{ bar}$).



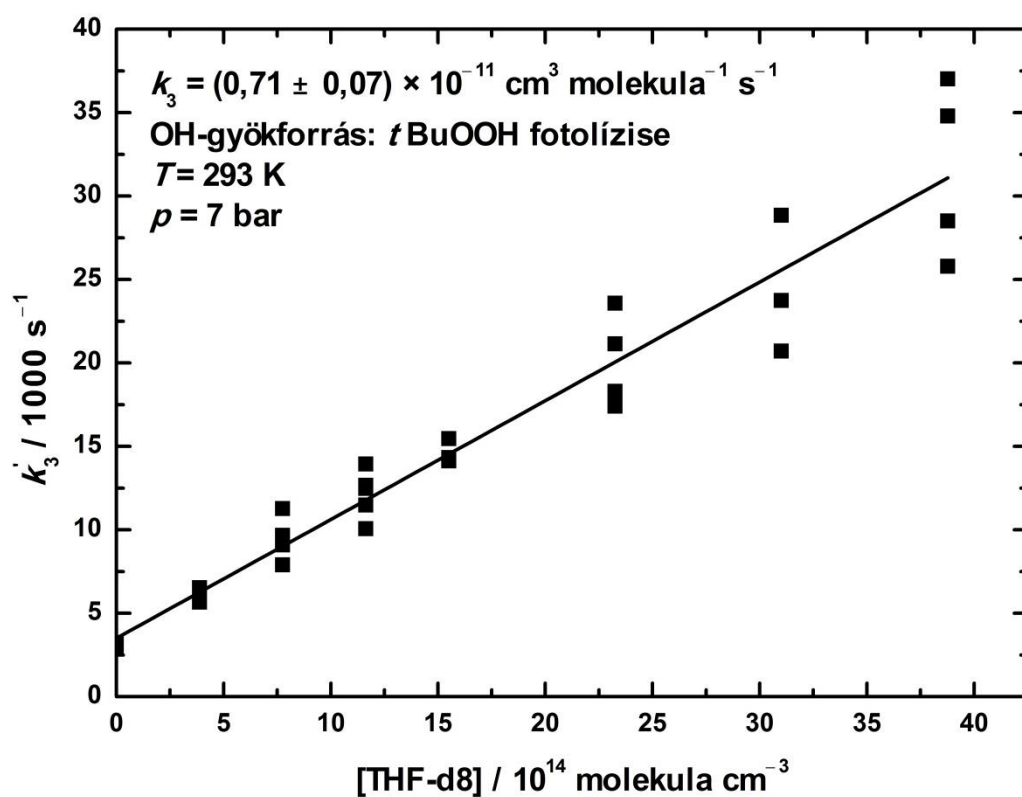
F.11. ábra. Az OH + THF-d8 (3) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, salétromsav gyökforrás alkalmazásával ($p = 3 \text{ bar}$).



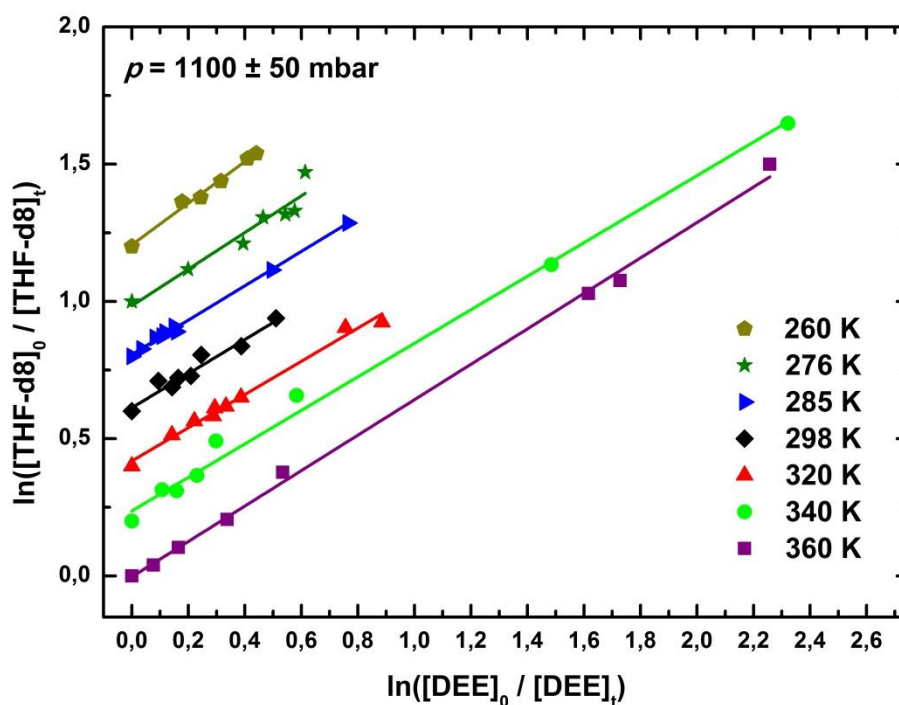
F.12. ábra. Az OH + THF-d8 (3) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, $t\text{BuOOH}$ gyökforrás alkalmazásával ($p = 5 \text{ bar}$).



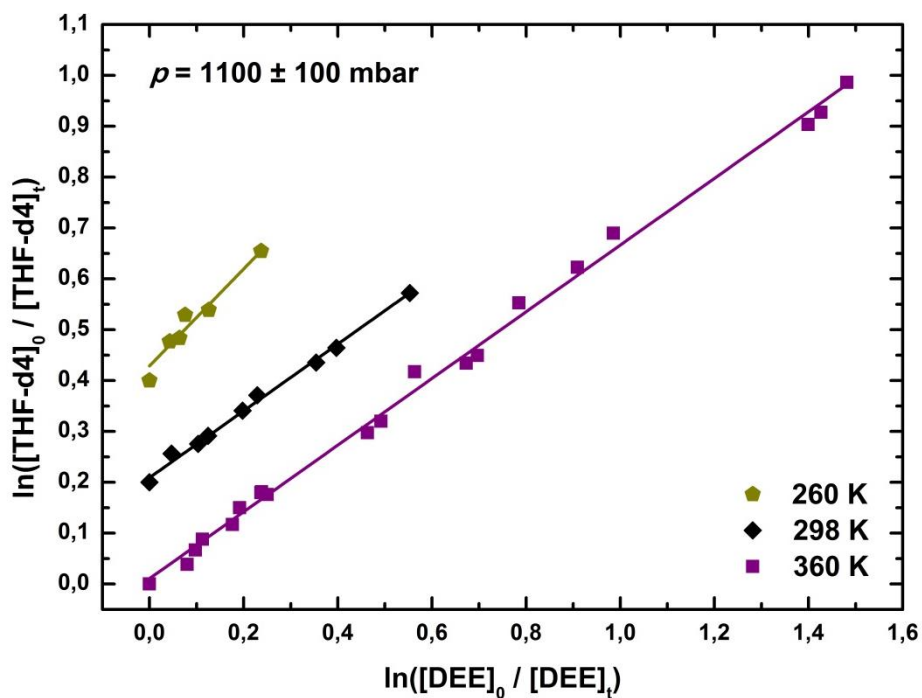
F.13. ábra. Az OH + THF-d8 (3) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, salétromsav gyökforrás alkalmazásával ($p = 5 \text{ bar}$).



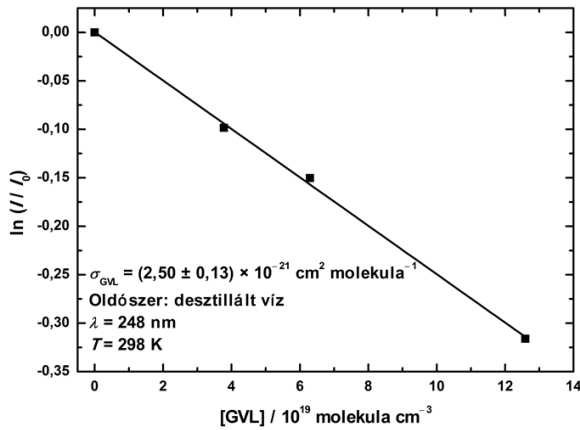
F.14. ábra. Az OH + THF-d8 (3) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-LIF módszerrel, $t\text{BuOOH}$ gyökforrás alkalmazásával ($p = 7 \text{ bar}$).



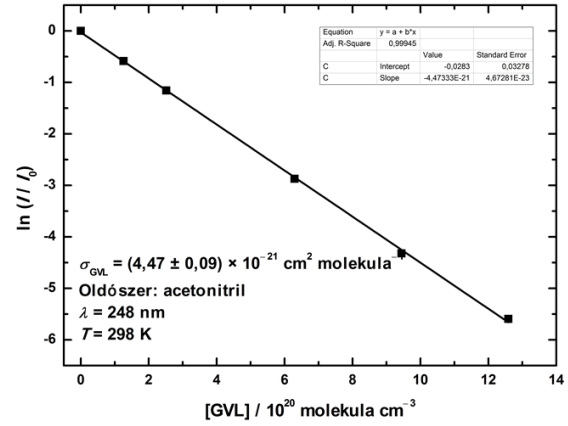
F.15. ábra. Az OH + THF-d8 (3) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása RR-GC módszerrel. Az egyenesek valójában az origóba tartanak, azonban 0,3 ln-egységgel eltoltam őket egymáshoz képest a jobb szemléletesség érdekében.



F.16. ábra. Az OH + THF-d4 (4) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása RR-GC módszerrel. Az egyenesek valójában az origóba tartanak, azonban 0,2 ln-egységgel eltoltam őket egymáshoz képest a jobb szemléletesség érdekében.



(1)



(2)

F.17. ábra. A GVL abszorpciós keresztmetszetének meghatározása desztillált víz (1), és acetonitril (2) oldószerben. A Lambert-Beer összefüggés alapján az egyenes meredeksége arányos az abszorpciós keresztmetszettel.

F.1. levezetés. A GVL és 5HMF fotobomlási kvantumhatásfokának számítása.

A felhasznált összefüggést Kutatócsoportunkban dolgozták ki [Kovács 2006]; a levezetést a GVL fotolízisére mutatom be. A levezetés a Lambert-Beer törvényből indul ki. Egy lézertűzésre kifejezve az elnyelt fotonok száma:

$$I = I_0 \cdot e^{(-\sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot l)} \quad (\text{F1.1.})$$

ahol I_0 jelöli az üres mérőcella után mért fényintenzitást, I pedig az intenzitást GVL jelenlétében, l az optikai úthossz (cm). σ_{GVL} a GVL abszorpciós keresztmetszete a besugárzás hullámhosszán ($\text{cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$). I_0 segítségével kifejezve az elnyelt fotonok száma:

$$I_0 - I = I_0 \cdot (1 - e^{(-\sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot l)}) \quad (\text{F1.2.})$$

Ha a fényelnyelés kismértékű ($\sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}] \cdot l \ll 1$), sorbafejtéssel az

$$I_0 - I \approx I_0 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot l \quad (\text{F1.3.})$$

egyenletet kapjuk. Így az egy lézertűzés hatására bekövetkező fogyást a követta teljes térfogatában a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

$$[\text{GVL}]_{\text{fogyás}} = I_0 \cdot l \cdot \frac{1}{V} \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \quad (\text{F1.4.})$$

Φ_5 a GVL fotobomlási kvantumhatásfoka. A kivetta keresztmetszetét beírva (D , cm^2), illetve bevezetve a lézerfluxust (F , foton cm^{-2}) az alábbi képletet kapjuk:

$$[\text{GVL}]_{\text{fogyás}} = \frac{I_0}{D} \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 = F \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \quad (\text{F1.5.})$$

Ennek felhasználásával, a GVL koncentrációja egy lövés után:

$$[\text{GVL}]_1 = [\text{GVL}]_0 - [\text{GVL}]_{\text{fogyás}} = [\text{GVL}]_0 - F \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \quad (\text{F1.6.})$$

azaz

$$[\text{GVL}]_1 = [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}}) \quad (\text{F1.7.})$$

Ez alapján a koncentráció a második lövés után:

$$[\text{GVL}]_2 = [\text{GVL}]_1 \cdot (1 - F \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}}) = [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}})^2 \quad (\text{F1.8.})$$

Így a n -edik lövés utáni koncentráció:

$$[\text{GVL}]_n = [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}})^n \quad (\text{F1.9.})$$

A kapott egyenletet átalakítva és sorba fejtve:

$$\ln\left(\frac{[\text{GVL}]_n}{[\text{GVL}]_0}\right) = \ln\left((1 - F \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}})^n\right) \approx -n \cdot F \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \quad (\text{F1.10.})$$

A sorba fejtésnél felhasználtuk, hogy $F \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \ll 1$. Látható, hogy a baloldali kifejezést lövésszám (n) függvényében ábrázolva olyan egyenest kapunk, aminek meredeksége a mérendő kvantumhatásfokkal arányos. Az (F.1.10.) kifejezést akkor tudjuk használni, ha figyelembe vesszük a besugárzás többi körülményét is, ami a fluxus megadásánál a következő összefüggést jelenti:

$$F = \frac{E \cdot f_{\text{ablak}}}{E_{\text{foton}} \cdot D_f} \quad (\text{F.1.11.})$$

Tehát a lézerfluxust a mért energia (E , J), egy foton energiájának (E_{foton} , J foton⁻¹), a energiamérőre eső fényfolt keresztmetszetének (D_f , cm²) hányadosaként írtam fel, az ablakáteresztési tényezővel (f_{ablak}) korrigálva. Mivel azzal a feltételezéssel éltem, hogy a küvetta egészét besugározzuk, és ezt technikailag nem tudjuk megoldani, a belépő energiát a besugárzott (V_{besug} , cm³) és a teljes térfogat (V) arányával szoroztam. Ezzel figyelembe vettem, hogy a kromatográfias analízisnél az egész küvetta vonatkozó koncentrációt határoztam meg. A besugárzott térfogat megadható a fényfolt keresztmetszetének és a küvetta optikai hosszának szorzatával ($D_f \cdot \ell$). Így a következő összefüggést kapjuk:

$$\ln\left(\frac{[\text{GVL}]_n}{[\text{GVL}]_0}\right) = -n \cdot \frac{E \cdot f_{\text{ablak}}}{E_{\text{foton}} \cdot D_f} \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot \frac{V_{\text{besug}}}{V} = -n \cdot \frac{E \cdot f_{\text{ablak}}}{E_{\text{foton}}} \cdot \Phi_5 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot \frac{\ell}{V} \quad (\text{F.1.12.})$$

Megfontolandó, hogy a sorba fejtéseknél tett két egyszerűsítés mekkora hibát okozhat Φ_5 számításakor. Az első egyszerűsítést (F.1.3.)-ban történt, ez nagy relatív abszorpciónál okoz hibát. A másodikat (F.1.10.)-ben követtem el, ami elvileg nagy besugárzási fluxus esetén okoz eltérést az eredményben. Az eltérést szinte kizárólag az első közelítés okozhatja, a gyakorlatban nem képzelhető el ugyanis olyan nagy lézerfluxus, ami a kiértékelésben hibát okozna. A fényelnyelésből okozott hiba egyik molekula esetében sem volt számottevő.

A GVL fotobomlási kvantumhatásfokára (F.1.12.)-ből a következő összefüggést kapjuk:

$$\Phi_5 = \frac{\ln\left(\frac{[\text{GVL}]_n}{[\text{GVL}]_0}\right)}{n \cdot E} \cdot \frac{V \cdot E_{\text{foton}}}{\sigma_{\text{GVL}} \cdot l \cdot f_{\text{ablak}}} \quad (\text{F.1.13.})$$

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 ($CH_3(O)F$) an Atmospheric Degradation Intermediate of HFC-161 (C_2H_5F)*, 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, Erzsébet Gombos, Gábor L. 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, ISBN: 978-963-12-1257-0 (2015).

8. 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*, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **119**, 5–18 (2016). If: 1,265. Hiv: 6.
9. 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.
10. 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 közlemények:

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. Környezetkémiai Szimpózium, Tihany, 2016. október 6.
3. Az OH-gyök gyűrűs éterekkel végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálata abszolút és relatív kísérleti módszerrel, Illés Ádám, Zügner Gábor László, Nagy Mária, Dóbé Sándor, Matthias Olzmann, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, Mátraháza, 2016. november 3.
4. Gyűrűs éterek és észterek környezeti kémiája: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások - PhD értekezés alapjául szolgáló eredmények előzetes bemutatása, Illés Ádám, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság, a Koordinációs Kémiai Munkabizottság és a VEAB Kémiai Szakbizottság együttes ülése, MTA Székház, Veszprém, 2018. november 8.

Poszterek

1. Ádám Illés, Erzsébet 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
2. 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, 2016, október 21., MTA TTK, Budapest
3. 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.
4. Ádám Illés, Mária Farkas, Gábor László Zügner, Erzsébet Gombos, Sándor Dóbé, *Rate Coefficient for the reaction of OH radical with 2-Methyltetrahydrofuran*, 1st General Meeting of the SMARTCATs COST Action, Thessaloniki, Greece, August 26-28, 2015.
5. 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 γ -valerolactone*, 34th International Symposium on Combustion, Warsaw, Poland, July 29-August 3, 2012.
6. Mária Farkas, Ádám Illés, Balázs Petri, Dóra Zsibrita, Gábor László Zügner, Sándor Dóbé, *OH reaction kinetics of the biofuel molecules γ -valerolactone and ethyl levulinate*, 2nd Annual Meeting of CM0901, Zaragoza, Spain, September 7-9, 2011.
7. 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.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dóbé Sándornak, hogy szinte vegyészmérnöki tanulmányaim kezdetétől fogva lehetőséget adott arra, hogy a Kutatócsoportban dolgozhassak. Köszönöm neki a rengeteg segítséget, támogatást és türelmet, amivel munkámat kísérte és előre lendítette.

Köszönöm Farkas Máriának, Décsiné Gombos Erzsébetnek és Zügner Gábor Lászlónak a kísérletek elvégzésében és az eredmények kiértékelésében nyújtott segítségüket, és a megértő szavakat. Köszönettel tartozom Demeter Attilának a fotokémiai kísérletek értelmezéséhez elengedhetetlen segítségéért, illetve a rengeteg hasznos tanácsért.

Köszönöm Szilágyi Istvánnak, hogy mindig volt megoldása a felmerülő szakmai problémákra, és külön köszönet illeti Sebestyén Józsefet az eszközök karbantartása és javítása terén mutatott egyedülálló munkájáért.

Szeretném megköszönni Matthias Olzmann-nak, hogy lehetőséget biztosított az impulzuslézer-fotolízis – lézer indukált fluoreszcencia módszer megismerésére és alkalmazására németországi tanulmányutam során.

Köszönöm szüleimnek és testvéreimnek a támogatást, valamint köszönöm feleségemnek, Illésné Weeber Ágnesnek, fiamnak, Illés Tamás Gellértnek és lányomnak, Illés Mária Borbálának, hogy bíztak bennem, és türelemmel, megértéssel kísérték munkámat.

NYILATKOZAT

Alulírott Illés Ádám kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem, és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva már forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával jelöltem.

Budapest, 2019.február 04.

Illés Ádám

ADATLAP

a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához*

I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: Illés Ádám.....

MTMT-azonosító: 10049839

A doktori értekezés címe és alcíme: Gyűrűs éterek és észterek környezeti kémiája:
reakciókinetikai és fotokémiai kutatások

DOI-azonosító⁴⁶: 10.15476/ELTE.2019.022.....

A doktori iskola neve: ELTE TTK Környezettudományi Doktori Iskola.....

A doktori iskolán belüli doktori program neve: Környezetkémia program

A témavezető neve és tudományos fokozata: Dr. Dóbbé Sándor, az MTA doktora, egyetemi
magántanár

A témavezető munkahelye: MTA TTK AKI.....

II. Nyilatkozatok

1. A doktori értekezés szerzőjeként

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi kar Dékáni Hivatali Doktori, Habilitációs és Nemzetközi Ügyek Csoportjának ügyintézőjét, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (*dátum*)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.

2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: Budapest, 2019.01.30

.....
a doktori értekezés szerzőjének aláírása

*ELTE SZMSZ SZMR 12. sz. melléklet

TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

Direct rate constant for the reaction of OH radicals with the biofuel molecule ethyl levulinate

Mária Farkas · Ádám Illés · Balázs Petri ·
Sándor Dóbe

Received: 9 July 2011 / Accepted: 4 August 2011 / Published online: 17 August 2011
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2011

Abstract Second generation (2G) biofuels are produced from non-edible ligno-cellulosic biomass providing sustainable alternatives for fossil fuels. The OH reaction rate constant has been determined for the 2G biofuel ethyl levulinate ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, ELA) (1) for the first time. The direct reaction kinetic technique of pulsed laser photolysis (PLP) coupled with resonance fluorescence (RF) detection of OH radicals has been used to determine the rate constant value of $k_1 = (3.43 \pm 0.36) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (298 K), where the error given designates 2σ accuracy. Implications for atmospheric chemistry have been discussed.

Keywords Second generation biofuels · Levulinic acid ethyl ester · Reaction kinetics · Atmospheric chemistry

Introduction

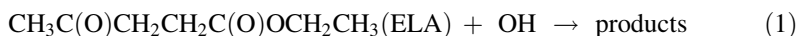
The growing criticism [1] of the sustainability of many first generation biofuels, which are produced primarily from food crops, such as grain and vegetable oils, have raised attention to the second generation (2G) biofuels [2]. 2G biofuels are produced from cellulose, hemicellulose or lignin which constitute a huge renewable source of biomass providing the potential to reduce lifecycle CO_2 emissions and so mitigating global warming. Promising 2G biofuels are derived from levulinic acid (4-oxopentanoic acid, LA), which, in turn, is produced by proven technologies from cellulosic raw materials [2, 3]. LA-derived biofuels include ethyl levulinate (ELA) [2] and the C5-cyclic ester, γ -valerolactone (GVL) [4, 5].

M. Farkas · Á. Illés · B. Petri · S. Dóbe (✉)
Institute of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Center of the Hungarian
Academy of Sciences, Pusztaszeri út 59-67, Budapest 1025, Hungary
e-mail: dobe@chemres.hu

Production of ELA from biomass is close to commercial technology applications by using the 'Biofine' process [2, 6]. Biofine produces LA by acidic hydrolysis from biomass in high yield, and ELA can be produced by esterifying LA with ethanol (preferably bioethanol). ELA has been demonstrated to have excellent automotive properties as an oxygenated diesel additive (high cetane number, reduced soot, high lubricity, etc.) and also as a high octane rating blend-stock for gasoline [2].

Some release of ELA into the atmosphere is inevitable during its use as a biofuel in transportation. Thus, we strongly believe that it is of vital importance to make a reliable assessment of the atmospheric chemistry and environmental impact of this biofuel molecule before its widespread use, as it should be in the case of any other industrial chemicals or alternative fuels proposed in recent years. In the atmosphere, the fate of ELA is essentially determined by the rate of its reactions with the OH radical.

Here we report room temperature rate constants for the reaction of OH with ELA (1). Our work is part of a comprehensive experimental and theoretical study on the kinetics and photochemistry of 2G biofuels: the first results are presented here. To our knowledge, no kinetic study of ELA has been reported.



Experimental

The pulsed laser photolysis/resonance fluorescence (PLP/RF) technique

The PLP/RF apparatus has recently been reconstructed replacing the metal reactor by a quartz one and a new data acquisition system has been implemented. This is our first report of the new experimental set-up.

The experiments were performed in a jacketed quartz reaction cell with an internal volume of $\sim 400 \text{ cm}^3$ consisting of three mutually perpendicular side arms equipped with demountable Suprasil windows at each end. OH radicals were produced by PLP of HNO_3 at 248 nm using a KrF exciplex laser (Lambda Physik EMG 101MSC). The laser beam was slightly collimated by using a 40 cm focal length Suprasil lens and entered the reactor along the axis of its longest optical arm through a 2 cm i.d. iris blend. The thermostating gown of the reactor was filled with KMnO_4 solution in water that had significantly reduced the intensity of the scattered laser light.

The photolysis energy was in the range of 60–100 mJ pulse⁻¹ and the laser repetition frequency was typically 2 Hz. The laser flash duration was ~ 20 ns, while [OH] depletion was monitored between 0.5 to 10 ms in the experiments. In order to avoid the accumulation of reaction or photolysis products, all experiments were carried out under "slow-flow" conditions; the linear flow rate in the reactor was $\sim 6 \text{ cm s}^{-1}$, He was the carrier (buffer) gas. The OH-source HNO_3 was used premixed (0.6%) with He and stored in a blackened 10 L bulb; its concentration was typically $1.9 \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3}$ in the kinetic experiments. The carrier gas flow was regulated by a mass flow controller (Aalborg, Type GFC 17) and the smaller flows were regulated by needle valves (Hoke, Micromite).

The gas flows were admixed in a $\sim 700\text{ cm}^3$ volume (MV) before entering the reactor. The concentrations of the reactants in the reaction mixture were obtained from measurements of the partial flows and the overall pressure. The partial flow rates were determined by measuring the pressure rise in MV, and the overall pressure was measured by a precision Bourdon-type pressure gauge (Texas Instruments).

The OH radicals were detected by $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ RF. The excitation radiation was provided by a microwave powered resonance lamp operated with flowing Ar/H₂O at ~ 2 mbar. The microwave energy was obtained from a 2450 MHz microwave generator (Medical Supplies). The radiation from the lamp was collimated into the middle of the reactor by Suprasil lenses. The induced RF light was focused onto the cathode of a photomultiplier tube (EMI 9781R) in right angles through an interference filter with 310 nm peak transmission and 10 nm full width at half maximum (LOT-Oriel). A black-anodized focusing blend was placed in front of the exit window inside the reactor to diminish the scattered light reaching the photomultiplier.

The transient OH signals from the PM were captured and digitized by an input-output data acquisition card attached to a PC with LabView 8.5 programming environment (both the instrumentation software and hardware were supplied by National Instruments). A LabView-based program, accessed through a user interface, started and stopped the laser, averaged the transient signals, performed non-linear least-squares fitting to the data, computed the concentrations and produced on-line estimates of the rate constants. Typically 2000–3000 OH temporal profiles were averaged in the OH + ELA experiments to improve signal-to-noise ratio.

The new experimental set-up has been tested by the well-known reaction of C₂H₅F with OH [7]: the determined rate constant value of $(2.35 \pm 0.14) \times 10^{-13}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ($T = 297\text{ K}$) is in excellent agreement with the recommendation of the most recent critical data evaluation [8].

Preparation of ELA/He gas mixtures

ELA possesses very low (~ 0.3 mbar) vapor pressure at room temperature, which has precluded its direct manometric manipulation to bring it into the gas phase for the kinetic experiments. Known composition gas mixtures were prepared by evaporating liquid ELA samples in an evacuated 10 L Pyrex bulb. The bulb was equipped with a sampling port, which could be evacuated separately and included a septum joint. 30–33 μL ELA was injected through the septum by using a micro syringe and the sample was swept-in by a stream of He gas into the evacuated bulb. Next, the GC standard perfluoro-cyclobutane (*c*-C₄F₈, PcB) was introduced (premixed in He) and finally, the bulb was filled to atmospheric pressure with helium. The partial pressure of the organics was well below their vapor pressure in the bulb. The gas mixture was allowed to mix for at least 24 h and its composition was measured by GC-FID immediately prior to use; typical concentrations were ~ 0.05 – 0.08% (v/v). For each experiment, fresh mixtures were prepared and they were metered in the PLP set-up directly from the 10 L bulb container. The bulb

Table 1 Materials used in the experiments

Name	Supplier	Purity (%)	Note
He	Messer-Griesheim	99.996	a
HNO ₃	Carlo Erba	>65	b, c
Ethyl-levulinate	Aldrich	>99	d, e
c-C ₄ F ₈	PCR Inc.	99	f, e

^a Used as provided

^b Water-free HNO₃ was prepared from 65% HNO₃ with excess cc. H₂SO₄ and was stored protected from light at deep-freeze refrigerator temperature

^c Purified by low temperature distillation in vacuum

^d Purified by adsorption chromatography (18 cm column with Al₂O₃ and activated carbon filling)

^e Degassed prior to use

^f GC internal standard

was thermostated to 308 K in a large-volume water bath during the experiments and when preparing the gas mixtures. Thermostation has been found of crucial importance since the concentration of the organic reactant changed with changing laboratory temperature probably due to temperature dependent adsorption on the walls of the storage bulb.

Materials used in the experiments are given in Table 1.

Results and discussion

Determination of the overall rate constant for OH + ELA (1)

The experiments were carried out at $T = 298 \pm 1$ K reaction temperature and $P = 85 \pm 1$ mbar overall pressure with He buffer gas; the errors given throughout the paper refer to 2σ precision if not otherwise stated. The bimolecular rate constant, k_1 , was determined by the usual pseudo-first-order experimental approach of monitoring the [OH]— t concentration—reaction time profiles in the presence of a large excess of the ELA reactant over the initial OH radical concentration, $[\text{ELA}] \gg [\text{OH}]_0 \approx 5.5 \times 10^{11}$ molecule cm^{-3} .

In the absence of parallel or consecutive reactions that significantly consume or reform the OH radicals, the temporal profile of OH concentration depletion obeys the simple first order rate expression:

$$\frac{[\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0} = \frac{S_t}{S_0} = \exp\{-k'_1 \times (t - t_0)\} \quad (1)$$

$$k'_1 = k_1 \times [\text{ELA}] + k_d \quad (2)$$

where $[\text{OH}]_0$ and $[\text{OH}]_t$ are the concentrations of OH at times t_0 and t , respectively, S_0 and S_t are the corresponding RF signal amplitudes, corrected for background fluorescence, k'_1 is the measured pseudo-first order decay (rate) constant and k_d is

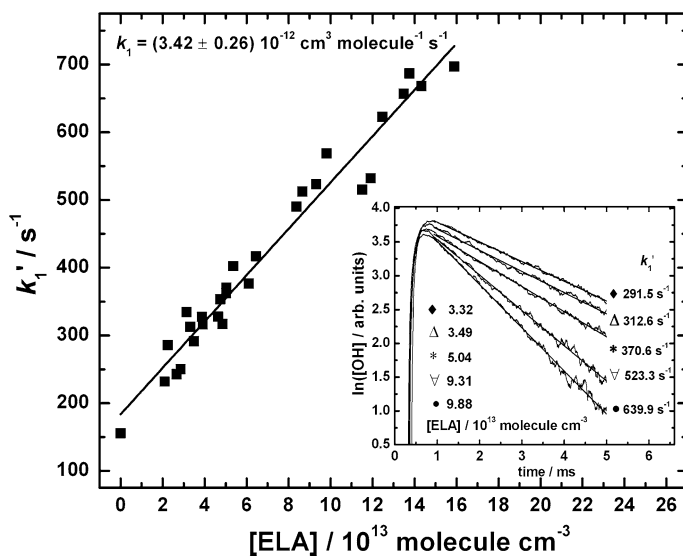


Fig. 1 Plot of pseudo-first order decay constant versus the ELA concentration determined by PLP/RF experiments; the slope provides k_1 . The inset shows representative semi-logarithmic OH decays and single exponential fits used to obtain the decay constants

the OH depletion rate due to diffusion out of the detection volume and reaction with HNO_3 . k_d was determined as a first order decay constant in the absence of ELA.

The temporal profiles of the OH signals followed a simple exponential decay in all experiments according to Eq. 1. Typical decays are presented in the inset of Fig. 1 as semi-logarithmic plots. Non-linear least squares analysis was applied to obtain the decay constant, k_1' . A plot of k_1' versus $[\text{ELA}]$ is shown in the main panel of Fig. 1: the bimolecular rate constant, k_1 , was obtained as linear LSQ slope.

Several series of bimolecular rate constant determinations were performed in order to assess the potential systematic errors and increase the reliability of the results. A factor of ~ 4 variation in $[\text{OH}]_0$, achieved by varying the laser intensity or the HNO_3 concentration, and the use of 1 Hz laser repetition frequency instead of the regular 2 Hz, have resulted in no systematic variation of the rate constants determined. No pressure dependence of the rate constant was observed when the reaction pressure was reduced from 85 to 47 mbar as expected for a hydrogen abstraction reaction that is likely dominates the reaction mechanism. The experimental conditions and kinetic results are summarized in Table 2. As seen, the rate constant for the reaction $\text{OH} + \text{ELA}$ (1) determined at different reaction conditions agrees well within the experimental uncertainties.

Reactivity of OH radicals with ELA

The recommended rate constant for the reaction of OH radicals with ELA from our current work is the (N_i/σ_i^2) -weighted average of the k_1 values listed in Table 2:

Table 2 Experimental conditions and kinetic results for the PLP/RF study of the OH + ELA (1) reaction ($T = 298 \pm 1$ K)

i^a	$10^{-11} \times [\text{OH}]_0^{b,c}$ (molecule cm^{-3})	$10^{-13} \times [\text{ELA}]$ (molecule cm^{-3})	k_1' (s^{-1})	$10^{12} \times k_1^d$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
1	5.5 (29)	2.1–19.5	126–697	3.42 ± 0.26
2	10.7 (13)	2.3–16.2	145–658	3.29 ± 0.36
3	2.9 (17)	2.5–23.9	124–658	3.15 ± 0.68
4	3.2 (16)	1.3–14.3	133–647	3.63 ± 0.64^e
5	4.2 (16)	1.5–6.9	140–441	4.08 ± 0.66^f

^a Running number of the given experimental series

^b $[\text{OH}]_0$ has been estimated by the laser energy, HNO_3 concentration and taking unity photodissociation quantum yield

^c The number of k_1' determinations, N_i , are given in the parenthesis

^d The errors designate two standard deviation precision ($2\sigma_i$)

^e 1 Hz laser repetition frequency, the other experiments were carried out with 2 Hz

^f $P = 47 \pm 1$ mbar He pressure, the other experiments were carried out at 85 ± 1 mbar

$$k_1(298 \text{ K}) = (3.43 \pm 0.36) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

where the error margin given is the root mean squares combination of the observed statistical and estimated systematic (9%) uncertainties and is proposed as the overall uncertainty in k_1 at the 2σ (95% confidence) level.

To our knowledge, our determination is the first kinetic data reported for the reaction OH + ELA (1), and no other OH + oxo-ester reaction has been studied either. Application of the structure–reactivity (SAR) estimation procedure developed by Atkinson and co-workers [9] provides $k_1 = 5.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 298$ K). This is $\sim 40\%$ overestimate of the experimental value and may be attributed to that the rate enhancement effect of the C–H bond in the beta position to the C=O group is less pronounced for the studied OH + oxo-ester reaction than that implemented in the SAR method which is based on experimental studies of OH + aliphatic ketone reactions [9].

ELA photodissociates only at short wavelengths, it does not hydrolyze [10], and so its atmospheric depletion takes place predominantly via reaction with OH radicals. With an average tropospheric OH concentration of $[\text{OH}]_{\text{global}} \approx 1 \times 10^6$ radicals cm^{-3} (24 h average) [11] and by utilizing the OH reaction rate constants from our current work, the atmospheric lifetime, $\tau \approx (k_1 \times [\text{OH}]_{\text{global}})^{-1}$, of 4 days is estimated ($T = 298$ K). This short lifetime indicates a likely fast complete degradation of ELA in the troposphere: the carbon centered free radicals formed from ELA in the reaction with OH undergo a series of fast reactions in the atmosphere, involving peroxy and alkoxy radicals as it is known for analogous photooxidation systems. The short lifetime implies sustainability of the studied 2G biofuel ELA concerning its likely negligible impact on global warming and the deterioration of air quality.

Acknowledgment This work has been supported by the Hungarian Scientific Research Fund OTKA (Contract OMF0-00991/2009).

References

1. Tollefson J (2008) *Nature* 452:670
2. Hayes D (2009) *Catal Today* 145:138
3. Fitzpatrick SW (1997) Production of levulinic acid from carbohydrate containing materials. US Patent 5,608,105, Assignee: Biofine Incorporated
4. Horváth I, Mehdi H, Fábos V, Boda L, Mika L (2008) *Green Chem* 10:238
5. Farkas M, Szabó E, Zügner GL, Zsibrita D, Illés Á, Petri B, Dóbe S (2011) Kinetic studies of second generation biofuels. Proceedings of the European combustion meeting, Paper no. 310, University of Cardiff, Cardiff
6. Hayes DJ, Fitzpatrick SW, Ross JRH, Kamm M (2005) *Biorefineries: industrial processes and products*. Wiley, Weinheim
7. Zügner GL (2011) Climate change and atmospheric chemistry: kinetic studies of elementary chemical and photochemical reactions. PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics (submitted)
8. Sander SP, Abbatt J, Barker JR, Burkholder JB, Friedl RR, Golden DM, Huie RE, Kolb CE, Kurylo MJ, Moortgat GK, Orkin VL, Wine PH (2011) Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation no. 17, JPL Publication 10-6, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena
9. Kwok E, Atkinson R (1995) *Atmos Environ* 29:1685
10. Farkas M (2011) Unpublished work. Chemical Research Center, Budapest
11. Heard DE, Pilling MJ (2003) *Chem Rev* 29:5163

Experimental and Theoretical Study on the OH-Reaction Kinetics and Photochemistry of Acetyl Fluoride ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$), an Atmospheric Degradation Intermediate of HFC-161 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$)

Xinli Song,[†] Gábor L. Züchner,[‡] Mária Farkas,[‡] Ádám Illés,[‡] Dariusz Sarzyński,[§] Tamás Rozgonyi,[‡] Baoshan Wang,^{*,†} and Sándor Dóbbé^{*,‡}

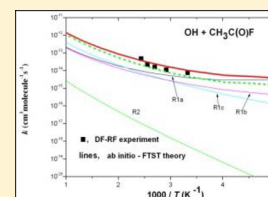
[†]College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, People's Republic of China

[‡]Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, 1117 Budapest, Hungary

[§]Department of Physical Chemistry, Wrocław Medical University, 50-556 Wrocław, Poland

Supporting Information

ABSTRACT: The direct reaction kinetic method of low pressure fast discharge flow (DF) with resonance fluorescence monitoring of OH (RF) has been applied to determine rate coefficients for the overall reactions $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (EtF) (1) and $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ (AcF) (2). Acetyl fluoride reacts slowly with the hydroxyl radical, the rate coefficient at laboratory temperature is $k_2(300 \text{ K}) = (0.74 \pm 0.05) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (given with 2σ statistical uncertainty). The temperature dependence of the reaction does not obey the Arrhenius law and it is described well by the two-exponential rate expression of $k_2(300\text{--}410 \text{ K}) = 3.60 \times 10^{-3} \exp(-10500/T) + 1.56 \times 10^{-13} \exp(-910/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The rate coefficient of $k_1 = (1.90 \pm 0.19) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ has been determined for the EtF-reaction at room temperature ($T = 298 \text{ K}$). Microscopic mechanisms for the $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ reaction have also been studied theoretically using the ab initio CBS-QB3 and G4 methods. Variational transition state theory was employed to obtain rate coefficients for the $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ reaction as a function of temperature on the basis of the ab initio data. The calculated rate coefficients are in good agreement with the experimental data. It is revealed that the reaction takes place predominantly via the indirect H-abstraction mechanism involving H-bonded prereactive complexes and forming the nascent products of H_2O and the CH_2CFO radical. The non-Arrhenius behavior of the rate coefficient at temperatures below 500 K is ascribed to the significant tunneling effect of the in-the-plane H-abstraction dynamic bottleneck. The production of $\text{FC}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_3$ via the addition/elimination mechanism is hardly competitive due to the significant barriers along the reaction routes. Photochemical experiments of AcF were performed at 248 nm by using exciplex lasers. The total photodissociation quantum yield for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ has been found significantly less than unity; among the primary photochemical processes, C–C bond cleavage is by far dominating compared with CO-elimination. The absorption spectrum of AcF has also been determined by displaying a strong blue shift compared with the spectra of aliphatic carbonyls. Consequences of the results on atmospheric chemistry have been discussed.



1. INTRODUCTION

The consumption and global emissions of hydrofluorocarbons (HFCs), used predominantly for refrigeration and air conditioning (AC), are forecasted to increase very substantially in the coming decades.^{1,2} These substances do not destroy the Earth's protecting ozone layer, but most of them are potent greenhouse gases (GHGs) which have high global warming potential (GWP) and are projected to amount to 9–19% of the climate forcing of CO_2 by the year 2050.^{1,2} It is understood then that there are more and more stringent regulations and initiatives^{3,4} to phase out/phase down the production and use of high GWP HFCs and to secure low GWP substitutes and alternatives.

A new, promising refrigerant is $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (HFC-161). Its 100-year GWP is 4,⁵ which is much smaller than the same metrics of other HFCs currently in use.⁵ As for instance, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a), which is still the most widely applied HFC in AC systems, has a 100-year GWP of 1300.⁵ HFC-161 has excellent

refrigeration properties with a high coefficient of performance (COP), but its flammability is a disadvantage, thus it will likely be used blended with other HFCs.^{6–8}

Beyond low GWP, a good substitute needs to meet several other requirements as well, including that its atmospheric degradation products should also be climate friendly and must not lead to the deterioration of air quality. By analogy with other HFCs and hydrocarbons, $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ is likely to undergo the following oxidation steps under tropospheric conditions:

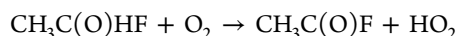
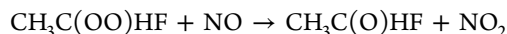
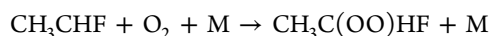
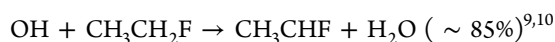
Special Issue: 100 Years of Combustion Kinetics at Argonne: A Festschrift for Lawrence B. Harding, Joe V. Michael, and Albert F. Wagner

Received: February 2, 2015

Revised: April 7, 2015

Published: April 10, 2015





That is, the atmospheric depletion of $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ is initiated by the reaction with OH, H-abstraction occurs predominantly from the α -position of the molecule at room temperature,^{9,10} and acetyl fluoride ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, AcF) is expected to be formed as a major reaction intermediate in the OH-initiated photo-oxidation. In a recent smog chamber study,¹¹ AcF has been observed with a high yield during the photodegradation of CH_3CHF_2 (HFC-125a) at high NO_x concentrations. HFC-125a has a relatively small GWP (138 at the 100 years time horizon⁵) and its atmospheric abundance is increasing rapidly.^{2,12}

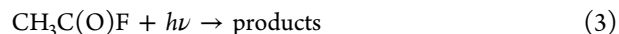
The atmospheric fate of acetyl fluoride is determined potentially by its reaction with OH, photolysis, and wash-out; practically no information is available on either of these processes from experiment or theory. Here we report results mostly on the OH + $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ reaction and photolysis of AcF with the motivation of gaining new knowledge on the effect of fluorine substitution on the reactivity and photochemistry of an aliphatic carbonyl molecule and provide data and mechanistic information for modeling atmospheric chemistry and combustion. Focus of our research has been the experimental and theoretical study of the kinetics and mechanism of the reaction of OH with acetyl fluoride.

Unlike acetyl fluoride, the elementary reaction of acetone with OH radical has been the subject of numerous experimental (see, e.g., refs 13–21) and theoretical (see, e.g., refs 14, 17, 19, 20, and 22–25) investigations. Hence, OH + $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ has become one of the best known of all OH reactions providing the opportunity to assess the effect of F-substitution on the reactivity by comparison with our results of the OH + $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ reaction. The rate coefficient of the overall reaction at room temperature is $k(\text{OH} + \text{acetone}, 298 \text{ K}) = 1.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (with $\sim 5\%$ maximal uncertainty), the temperature dependence of the reaction deviates from the Arrhenius law, the reaction takes place via hydrogen abstraction, addition of OH to the $>\text{C}=\text{O}$ bond and subsequent elimination reaction of the adduct is much less important.²⁶ Theoretical studies have revealed the molecular mechanisms of the hydrogen abstraction reaction route to form $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ and the addition/elimination reaction route to form $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Both mechanisms involve weakly bonded “prereactive” (or “pre-reaction”) van der Waals complexes formed along the reaction path via intermolecular hydrogen bonding. The loose complexes have just a few kcal/mol stabilization energy, yet have a profound effect on the kinetics of the reaction, most prominently by increasing the quantum chemical tunnel effect for hydrogen abstraction reactions.

We have performed direct kinetic experiments to determine rate coefficients, k_1 and k_2 , for the overall reactions of OH with $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$; the ethyl fluoride reaction served essentially as a test case, because its rate coefficient is well-known.²⁶



In the photochemistry experiments of AcF, the total (consumption) quantum yield, Φ_3 , and the primary quantum yields, φ_{3a} and φ_{3b} , have been determined at 248 nm photolysis wavelength. The absorption cross section as a function of wavelength, $\sigma_{\text{AcF}}(\lambda, 298 \text{ K})$, has also been determined.



The energetic profiles of the OH + $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ reaction system have been mapped in great detail by using high level quantum chemistry methods, and the ab initio data obtained for the lowest-energy reaction pathways have been utilized in theoretical reaction kinetic computations within a variational transition state theory (VTST) framework.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Discharge Flow Technique. The low pressure fast discharge flow method (DF) coupled with resonance fluorescence detection of OH radicals (RF) was applied to study the kinetics of the reactions of OH with $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$. The apparatus and experimental procedure have been described in detail previously^{27,28} and so only a brief summary is presented here.

The experiments were performed in a jacketed Pyrex reactor that had an internal diameter of 4.0 cm and total length of 64 cm. The inner surface of the reactor was coated with a thin layer of halocarbon wax (HCW) to minimize the heterogeneous loss of OH radicals. The reaction temperature was varied by circulating thermostating liquid through the jacket of the flow tube, providing a reaction zone of 45 cm with constant temperature at $\pm 1 \text{ K}$ (errors throughout the paper refer to 2σ , precision only). The reaction temperature was measured inside the reactor by using a retractable thermocouple. Helium was the carrier gas. The reactor was equipped with a movable injector to vary the reaction time (distance). OH radicals were produced by the fast reaction $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ inside the injector and H atoms were obtained by microwave dissociation of H_2 in He flow. The reaction pressure was measured with a capacitance manometer.

The flow reactor was connected downstream to a detection cell to monitor OH. The OH(A–X) excitation radiation was provided by a microwave-powered resonance lamp operated with water-saturated Ar flow at $\sim 2 \text{ mbar}$ pressure. The induced fluorescence emanating from the detection volume was passed through an interference filter ($\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$) and detected by a photomultiplier (PM). The analogue signal from the PM was fed into a purpose-built hardware-software unit which provided online estimation of rate coefficients from the experiments. The minimum detectable OH concentration was $\sim 2 \times 10^9 \text{ molecules cm}^{-3}$.

2.2. Measurements of Absorption Cross Sections. The UV absorption spectrum of acetyl fluoride was determined employing a home-constructed gas spectrophotometer.^{28,29} The analysis light was provided by a D_2 lamp, the collimated light beam of which was passed through a thermostated absorption cell, then dispersed spectrally by a monochromator and detected by a photomultiplier (PM). The PM was interfaced to a digital control and data acquisition system to

provide automatic recording of spectra. The spectral resolution was ~ 0.4 nm.

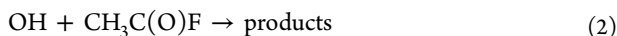
2.3. Laser Photolysis Technique. Exciplex laser photolysis (PLP) at 248 nm was applied to determine total photodissociation quantum yields and product quantum yields (QYs) by measuring, respectively, the concentration depletion of acetyl fluoride and the formation of stable photolysis products by using GC analysis. The experimental methodology is similar to that applied by Gierczak et al.³⁰ and is described in detail in our previous publication.²⁹ Photolysis experiments were carried out in a 20.0 (optical path) \times 2.3 cm (internal diameter) cylindrical fused silica cell. The cell was equipped with a septum joint to withdraw samples for GC analysis. The analysis was performed on a 30 m HP-5 quartz capillary column at 303 K using flame-ionization detection. Most of the photolysis experiments were carried out in synthetic air buffer gas and the reaction mixture usually contained 1,1,2,2-tetrafluoroethane (TFE) as an internal GC standard. The input laser energy was measured with a calibrated laser energy meter, the energy was typically ~ 40 mJ pulse⁻¹ and the laser was operated at 5 Hz.

2.4. Materials. Acetyl fluoride reacts very slowly with OH, so it was crucial to use high purity chemicals in the experiments. CH₃C(O)F was purchased from PCR Inc. (>96% purity) and also from abcr GmbH&Co (99.5% purity). No contamination could be found in either sample by GC analysis performed on two different polarity columns. Most of the experiments were conducted with the PCR acetyl fluoride, but tests with samples from the other supplier have shown no systematic variation of the kinetic results. Acetyl fluoride is prone to hydrolysis, it reacts even with the moisture of glass surfaces at standing. No indication for hydrolysis and well-reproducible results were obtained, however, when AcF was metered into the reactors directly from the metal containers (kept at melting ice slurry). Ethyl fluoride (SynQuest Lab. Inc., >97%) was used as provided.

The GC standard 1,1,2,2-tetrafluoroethane (PCR Inc., >99%) was degassed by freeze–pump–thaw cycles prior to use. The suppliers and purity of the gases used were as follows: He (Messer-Griesheim, 99.996%), H₂ (Linde Gas, 99.98%), Ar (Linde Gas, 99.999%), synthetic air (Messer-Hungaria, >99.5%). NO₂ (Messer-Griesheim, 98%) was purified by repeated low-temperature trap-to-trap distillations in vacuum.

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

3.1. DF-RF Determination of Rate Coefficients. Rate coefficients, k_1 and k_2 , respectively for the overall reactions 1 and 2 were determined under pseudo-first-order conditions with high excess of the reactants over the initial OH concentration, that is, $[C_2H_5F]$, $[CH_3C(O)F] \gg [OH]_0 \approx 2 \times 10^{11}$ molecules cm⁻³.



The experiments were performed by recording the OH resonance fluorescence signal amplitudes vs the varied reaction distance, Δz , with, S_{on}^{OH} and without, S_{off}^{OH} of the reactants' flows ("on–off" measurement technique³¹). Under the plug-flow condition of the experiments, the reaction time equals $(\Delta z/v_{lin})$, where v_{lin} is the average linear flow velocity in the flow tube. Assuming first-order kinetics and with the provision that the wall activity for OH is not very different in the

presence and absence of the reactants, the experimental data were evaluated by using eqs I–III:

$$-\ln(S_{on}^{OH}/S_{off}^{OH}) = k_{i\Box}'(\Delta z/v_{lin}) \quad (I)$$

$$k_{i\Box}' = k_{i\Box}[R(i)] + \text{const} \quad (II)$$

$$-\ln S_{off}^{OH} = k_w(\Delta z/v_{lin}) \quad (III)$$

where $k_{i\Box}'$ is the pseudo-first-order rate coefficient (decay constant), $i = 1$ and 2, $R(1) = C_2H_5F$ and $R(2) = CH_3C(O)F$ (2), k_w designate the rate coefficient of the depletion of OH on the walls of the reactor.

3.2. Kinetic Studies of Ethyl Fluoride Reactions.

3.2.1. Rate Coefficient for OH + C₂H₅F (1). k_1 has been determined at room temperature. Plots of the experimental data according to eqs I–III have been presented in Figure 1: the

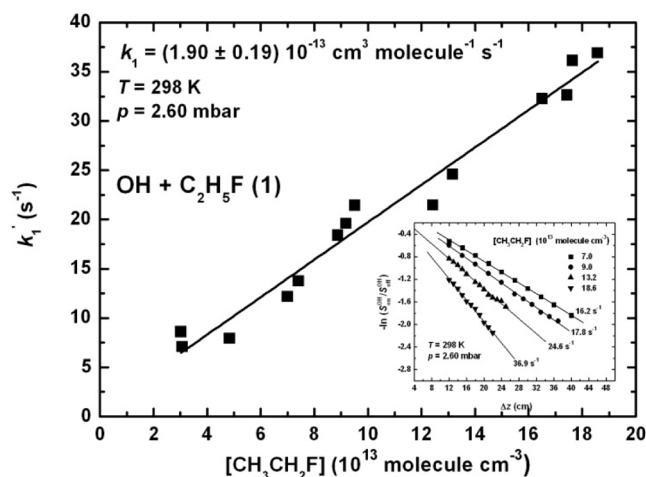


Figure 1. Pseudo-first-order plots used for the determination of rate coefficient for the overall reaction of OH with C₂H₅F at $T = 298$ K and $p = 2.60$ mbar He pressure.

inset shows selected OH decays in semilogarithmic representation, and the main panel of the figure shows the plot of pseudo-first-order rate coefficients vs the ethyl fluoride concentration. The k_1 and k_1' rate coefficients have been obtained by linear least-squares analyses (LSQ). The experimental conditions and kinetic results are summarized in Table 1. In the current work, we have not corrected the measured pseudo-first-order rate coefficients for viscous flow and axial diffusion: our previous experience and reports from other laboratories³² suggest such corrections to be less than $\sim 5\%$. The proposed rate coefficient for the overall reaction of OH with C₂H₅F is the following:

$$k_1(298 \text{ K}) = (1.90 \pm 0.19) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

This value agrees reasonable well with the rate coefficient of $k_1(298 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ recommended (with $\sim 15\%$ uncertainty) by the most recent NASA-JPL critical data evaluation.²⁶ Although all previous kinetic measurements involved photolytic generation of OH radicals, the rate coefficient we report here has been determined by using the thermal DF technique. The possible systematic errors are different with the two methods and so the agreement mutually confirms the reliability of the kinetic data. The OH + C₂H₅F reaction has also served to test the new data acquisition and analysis system of our experiments.

Table 1. Experimental Conditions and Kinetic Results for the Reactions of OH Radicals with Ethyl Fluoride and Acetyl Fluoride Using the DF-RF Experimental Method^a

Reaction OH + C ₂ H ₅ F → Products (1)							
T (K)	p (mbar)	[EtF] (10 ¹³ molecules cm ⁻³)	ν_{lin} (cm s ⁻¹)	k'_1 (s ⁻¹)	k_w (s ⁻¹)	k_1 (10 ⁻¹³ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	no. of expts
298 ± 2	2.60	3.0–18.6	398–539	8.6–36.7	6.0–15.0	1.90 ± 0.19	14
Reaction OH + CH ₃ C(O)F → Products (2)							
T (K)	p (mbar)	[AcF] (10 ¹⁴ molecules cm ⁻³)	ν_{lin} (cm s ⁻¹)	k'_2 (s ⁻¹)	k_w (s ⁻¹)	k_2 (10 ⁻¹⁴ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	no. of expts
300 ± 2	2.37	2.7–26.5	361–437	9.0–29.5	5.5–18.2	0.74 ± 0.05	21
342 ± 1	2.50	6.9–63.0	690–839	4.1–70.5	1.3–6.0	1.08 ± 0.06	14
371 ± 1	2.59	2.2–23.1	755–844	6.9–39.0	2.8–30.3	1.55 ± 0.14	13
390 ± 1	2.61	3.7–23.1	879–1033	9.7–53.2	1.7–19.5	2.17 ± 0.38	16
410 ± 2	2.50	3.6–35.6	883–1027	11.3–95.9	1.8–17.3	4.60 ± 0.24	10

^aThe errors represent 2 σ statistical uncertainties.

3.2.2. Photo-oxidation of Ethyl Fluoride. To assess the atmospheric fate of ethyl fluoride, a few OH-initiated photo-oxidation experiments were performed in a 10 L Pyrex-bulb photoreactor in 1 bar synthetic air. OH radicals were produced by the photo-oxidation of CH₃ONO and irradiations were accomplished by the filtered light ($\lambda_{\text{max}} = 362$ nm) of a high power Xe lamp (for technical details see ref 33).

The consumption of EtF and the formation of products as a function of irradiation time were followed by GC analysis (using Rt-QS-Bond column). Acetyl fluoride has been unequivocally identified among the reaction products; its time history revealed build-up concomitant with the depletion of ethyl fluoride and was the major product in two experiments of three. No quantitative AcF yield could be determined, however, because of the large scatter of the data. Nevertheless, these qualitative results are in accordance with the expectations based on similar reaction systems (see also in the Introduction).

3.3. Kinetics of the Reaction of OH Radical with Acetyl Fluoride. Rate coefficients for the overall reaction OH + CH₃C(O)F (2) have been determined at five temperatures over the temperature range of $T = 300$ – 410 K at $p \approx 2.5$ mbar He pressure.

k_2 values were determined from pseudo-first-order experiments and an evaluation procedure as outlined in section 3.1. Representative pseudo-first-order OH decays at 342 K are presented as semilogarithmic plots in the inset of Figure 2 and k_2' vs acetyl fluoride concentration data are plotted for the same temperature in the main panel. The linearity of the pseudo-first-order plots indicate that reaction 2 was studied under kinetically isolated conditions; k_2' and k_2 have been obtained as LSQ slopes. Because of the low reactivity of OH with CH₃C(O)F, the measured pseudo-first-order rate coefficients are small values but display relatively little scatter. This can be attributed to the application of the “AcF on”–“AcF off” measurement protocol that can significantly reduce the effects of the fluctuation or drift of experimental conditions (initial OH concentration, intensity of the RF lamp, reaction pressure, etc.).³¹ Pseudo-first-order kinetics were obeyed well at the other temperatures too; the respective plots are presented as Supporting Information (Figures SI-1–SI-4). The $\ln S_{\text{off}}^{\text{OH}}$ data when plotted against the reaction time gave also straight lines, their slopes provided $k_w \approx 10$ s⁻¹ rate coefficient for the heterogeneous loss of OH independent of temperature. This “wall rate coefficient” is of the usual magnitude or even smaller than we had experienced previously at DF studies of other OH reactions using HCW wall coating. Reaction conditions used and kinetic results obtained in the study of the OH +

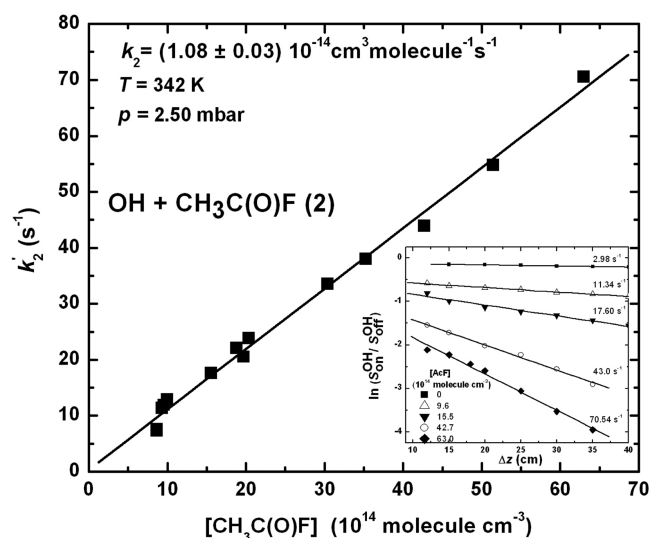


Figure 2. Pseudo-first-order plots used for the determination of rate coefficient for the overall reaction of OH with CH₃C(O)F at $T = 342$ K and $p = 2.50$ mbar He pressure.

CH₃C(O)F (2) reaction are summarized in the second part of Table 1.

To the best of our knowledge, no kinetic data for the reaction of OH with CH₃C(O)F have been reported. k_2 is a very small value, as it is seen, for example, by comparison with the room temperature rate coefficients of a few related OH reactions (given in 10⁻¹⁵ molecule⁻¹ cm³ s⁻¹ and taken from ref 26 and our current work): $k(\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6) = 8700$, $k_1(\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{F}) = 190$, $k(\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3) = 180$, and $k_2(\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}) = 7.36$. This trend is understood, by the combined strong negative inductive effects of the F atom and C=O group in determining the reactivity of the electrophilic OH radical with the CH₃C(O)F molecule. On the basis of the measured rate coefficient, the $F(\text{FCO}) = 0.054$ group-reactivity factor is proposed ($T = 298$ K) that can be used for the estimation of rate coefficients for other OH + acyl fluoride reactions by using Atkinson’s structure–activity (SAR) method.³⁴

The experimentally determined rate coefficients are plotted on a logarithmic scale versus ($1/T$) in Figure 3; the Arrhenius plot is seen to deviate very significantly from linearity displaying an upward curvature toward higher temperatures. A double-exponential function has been fitted to the experimental data by using weighted, nonlinear least-squares procedure which has returned

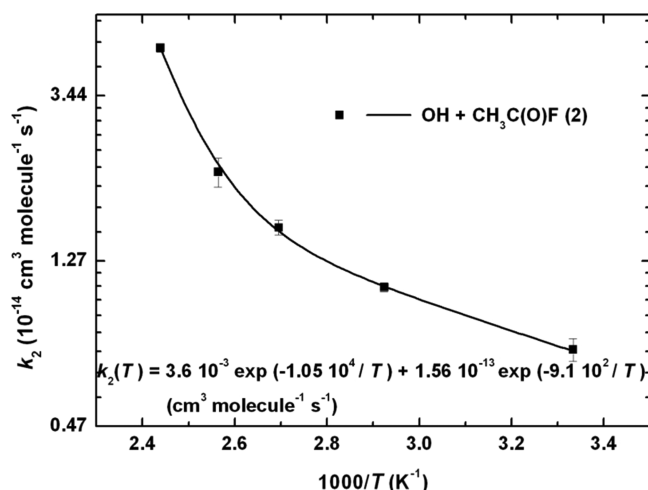


Figure 3. Arrhenius plot for the reaction of OH with acetyl fluoride. The solid line is a fit of a double-exponential expression to the experimental data.

$$k_2(300 - 410 \text{ K}) = 3.60 \times 10^{-3} \exp(-10500/T) + 1.56 \times 10^{-13} \exp(-910/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{IV})$$

The average deviation of this proposed rate coefficient expression from the experimental data is less than 2%. Equation VI is a convenient representation of the temperature dependence of the reaction of OH with AcF, but within the studied temperature range only, and the given constants should be considered merely as empirical parameters of the fit without having real physical meaning.

The curvature of the Arrhenius plot has been well documented to occur for numerous elementary reactions of the OH radical.^{26,35} A modified, three-parameter Arrhenius expression is frequently used to describe the temperature dependence for reactions with smaller deviations from linearity, such as the reactions of OH with HFCs³⁶ and fluoro alcohols.³⁷ The Arrhenius plots of some of the reactions of OH with carbonyl molecules exhibit stronger curvature, such as OH + acetone^{13,15} and OH + acetic acid,³⁸ the temperature dependences of which have been recommended to be given in the form of a double exponential function similar to eq VI. The three-parameter Arrhenius function has provided a slightly less satisfactory fit to the experimental data of the OH + acetyl fluoride reaction compared with eq VI.²⁸

In passing, we note that in most of the OH kinetic experiments, including our present one, the rate coefficient for the overall reaction is determined whereas the reason for non-Arrhenius behavior is connected to mechanistic features of the related elementary reactions that can be revealed by high-level quantum chemical and theoretical reaction kinetic computations. Conversely, high precision experimental kinetic data provide rigorous tests for assessing the performance of the different theoretical methods.

3.4. Photochemistry of Acetyl Fluoride. **3.4.1. Absorption Spectrum of Acetyl Fluoride.** The gas phase absorption spectrum for CH₃C(O)F was measured over the wavelength range $\lambda = 200\text{--}300$ nm, at room temperature ($T = 298 \pm 1$ K). The wavelength-dependent cross sections, $\sigma_{\text{AcF}}(\lambda)$, were obtained from absorption measurements applying the Beer–Lambert law:

$$A = \ln\{(I_0/I)\} = \sigma_{\text{AcF}}(\lambda)L[\text{AcF}] \quad (\text{V})$$

where A is the measured absorbance, L ($= 50.2$ cm, or 11.6 cm) is the optical path length, and I_0 and I are the transmitted light intensities in the absence and in the presence of acetyl fluoride, respectively.

The Beer–Lambert (BL) plots of A versus $[\text{AcF}]$ provided straight lines but had substantial intercepts below ~ 215 nm wavelength at higher concentrations (Figure SI-5, Supporting Information). Therefore, the absorption cross sections were determined at each wavelength in concentration ranges where the BL lines had zero intercepts using linear LSQ procedure. The positive intercepts may be due to adsorption of CH₃C(O)F on the windows of the absorption cell.

The absorption spectrum is shown in Figure 4 and the corresponding absorption cross sections, $\sigma_{\text{AcF}}(\lambda)$, are tabulated

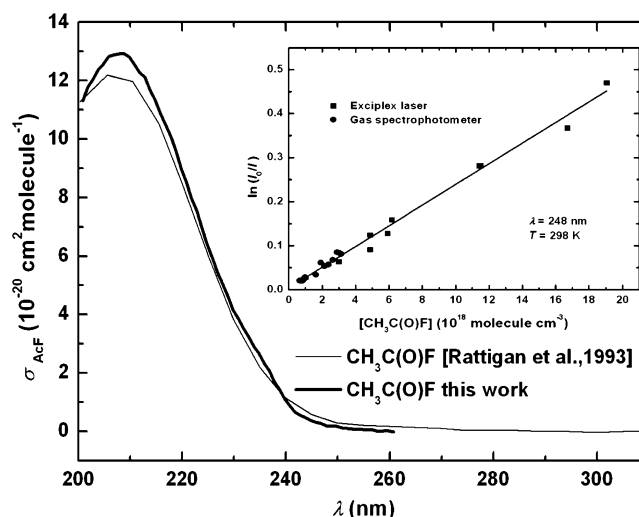


Figure 4. Absorption spectrum of acetyl fluoride ($T = 298$ K). The Beer–Lambert plot in the inset shows the determination of the absorption cross section at 248 nm using a spectrophotometer and also a reduced intensity exciplex laser as the analytical light source. The thin line displays the spectrum reported in ref 39.

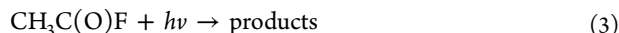
in 1 nm intervals in the Supporting Information (Table SI-1). Most of the measurements were carried out with our gas spectrophotometer, but the absorption cross section at 248 nm was determined also by using a reduced intensity KrF laser as the analytical light source. The combined data set of the two series of measurements is presented as a common BL plot in the inset of Figure 4 providing $\sigma_{\text{AcF}}(248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (2.03 \pm 0.08) \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$. This absorption cross section value has been utilized for calculating the photolysis QY of acetyl fluoride (section 3.4.2).

The absorption spectrum of acetyl fluoride has a wide absorption band with a maximum at ~ 208 nm extending to ~ 260 nm at longer wavelengths. By analogy with aliphatic aldehydes and ketones, the absorption band is believed to correspond to an $n \rightarrow \pi^*$ electronic transition of the C=O group from the ground state to the first electronically excited singlet state. The electron withdrawing F-substituent attached to the C=O group shifts the absorption spectrum strongly, by ~ 70 nm in the “blue” direction compared, for example, with the spectra for acetaldehyde and acetone.

The absorption spectrum of AcF has been measured by Rattigan and co-workers³⁹ using a dual-beam spectrophotom-

eter; their spectrum is also depicted in Figure 4 for comparison. The two spectra are seen to agree well, the average absolute deviation is less than 4% between 200 and 260 nm. Rattigan et al. have reported a second, weak absorption band above 260 nm as well that we could not detect probably because of the lower sensitivity of our apparatus.

3.4.2. Photodissociation Quantum Yield of Acetyl Fluoride. The total photodissociation quantum yield of acetyl fluoride, $\Phi_3(248 \text{ nm})$, was determined at room temperature ($T = 298 \pm 2 \text{ K}$) in synthetic air at 1 bar total pressure. The O_2 content of the synthetic air converted the free radical products to unreactive peroxy radicals precluding also their recombination back to the acetyl fluoride molecule.



The concentration of AcF was measured before photolysis, $[\text{AcF}]_0$, and after n laser shots, $[\text{AcF}]_n$ by GC analysis; fresh gas mixtures were prepared for each irradiation. The experimental data were evaluated according to eq VI^{28–30}

$$\ln([\text{AcF}]_n/[\text{AcF}]_0) = -C \times \Phi_3(248 \text{ nm}) \times (n \times E) \quad (VI)$$

with

$$C = f_w(248 \text{ nm}) \times E_{\text{ph}}(248 \text{ nm})^{-1} \times \sigma_{\text{AcF}}(248 \text{ nm}) \times L \times V^{-1}$$

where E is the laser energy (mJ) per pulse $f_w(248 \text{ nm})$ is the transmission of the entrance window (the measured value was 0.885 for one window), $E_{\text{ph}}(248 \text{ nm})$ is the energy of one photon (mJ photon⁻¹), L (20.0 cm) is the optical path length, and V is the total volume of the cell (cm³). $\Phi_3(248 \text{ nm})$ was obtained by plotting $\ln([\text{AcF}]_n/[\text{AcF}]_0)$ against $(n \times E)$ and making use of the absorption cross section measured in the current work and the known parameters in eq VI. The initial concentration was $[\text{AcF}]_0 \approx 3.2 \times 10^{17}$ molecules cm⁻³ (~13 mbar) and the consumption of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ was in the range of 5–30%.

A plot of $\ln([\text{AcF}]_n/[\text{AcF}]_0)$ versus $(n \times E)$ is presented in Figure 5. The plotted data determine a straight line although with quite substantial scatter. The reason for the data scatter is unclear, because the photolysis mixture contained TFE as an inert GC internal standard to facilitate precise determination of the concentrations. Linear least-squares analysis has provided

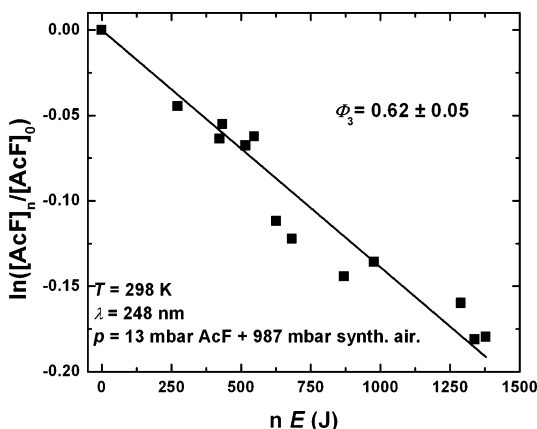


Figure 5. Plot used to determine the photodissociation quantum yield of acetyl fluoride: $[\text{AcF}]_n$ and $[\text{AcF}]_0$ designate the measured concentration at a given reaction time and at time zero, respectively, n is the number of laser pulses and $E(J)$ is the energy per pulse.

the following result for the overall QY of the photolysis of acetyl fluoride:

$$\Phi_3(248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 0.62 \pm 0.05$$

3.4.3. Photolysis Products and Mechanism. Survey experiments were performed to assess the formation of products in the 248 nm photolysis of acetyl fluoride by irradiating pure acetyl fluoride samples, mixtures of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ with isopentane (an H-donor additive), and O_2 (a free radical chaperon). Flame ionization detection of our GC made possible the measurement of the photolysis products of CH_4 , CH_3F , and C_2H_6 . The experiments were conducted at low conversion of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, below ~3%, when the product quantum yields, $\Phi_{\text{pp}}(248 \text{ K})$, could be estimated by the expression

$$\Phi_{\text{pp}}(248 \text{ K}) = [\text{PP}]_n / \{C \times [\text{AcF}]_0 \times (n \times E)\} \quad (VII)$$

where $[\text{PP}]_n$ designate concentrations of the photolysis products, CH_4 , CH_3F , and C_2H_6 , after irradiating the samples by n laser pulses and C is the same constant as in eq VI.

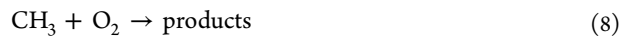
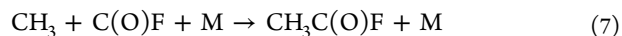
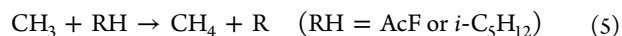
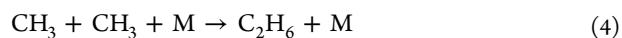
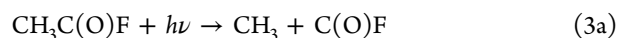
The product quantum yields have been summarized in Table 2. The QYs determined in the presence and absence of

Table 2. Product Quantum Yields for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ Photolysis at 248 nm ($T = 298 \pm 2 \text{ K}$); $p(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}) = 35 \text{ mbar}$, $p(\text{Overall}) = 665 \text{ mbar}$, Buffer Gas N_2^a

scavenger	Φ_{CH_4}	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\Phi_{\text{CH}_3\text{F}}$	$\Phi_{\Sigma} = \Phi_{\text{CH}_4} + 2\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6} + \Phi_{\text{CH}_3\text{F}}$
	0.073	0.228	0.050	0.579
222 mbar <i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0.184	0.243	0.011	0.682
11 mbar O ₂		0.017	0.002	

^aThe presented data are averages of two replicates; thus no errors are given with them.

additives are in accordance with a mechanism comprising the following primary 3a and 3b and secondary 4–10 photochemical processes:



According to the proposed mechanism, the sum of the product quantum yields provides approximately the total photodissociation QY as $\Phi_{\Sigma} = \Phi_{\text{CH}_4} + 2\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6} + \Phi_{\text{CH}_3\text{F}} \approx \Phi_3$ in the range of 0.6–0.7 (Table 2) in line with the $\Phi_3 = 0.62$ value determined by measuring the photolytic loss of AcF. Addition of O_2 almost completely quenches the formation of methyl fluoride, the observed small yield gives an upper limit for the quantum yield of the primary process of molecular

elimination: $\varphi_{3b} \leq \Phi_{\text{CH}_3\text{F}} = 0.002$. The results taken together indicate that the predominant photochemical process for the 248 nm photolysis of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ is the breaking of the C–C bond for which the primary quantum yield of $\varphi_{3a} \approx \Phi_3 = 0.62$ is proposed. The 0.62 QY implies a significant role of photophysical processes in the mechanism, which is surprising at the relatively short wavelength applied and requires further investigations.

To our knowledge, no photochemistry study of acetyl fluoride has been reported, the closest analogy is provided by $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$.^{40,41} In the more recent work by Bierbrauer et al.,⁴¹ the C–C bond cleavage of $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ has been concluded to occur with unity quantum yield at 254 nm. Note that the overall QY of photolysis of acetone is unity at 248 nm (see, e.g., ref 42 and references therein).

4. THEORETICAL METHODS

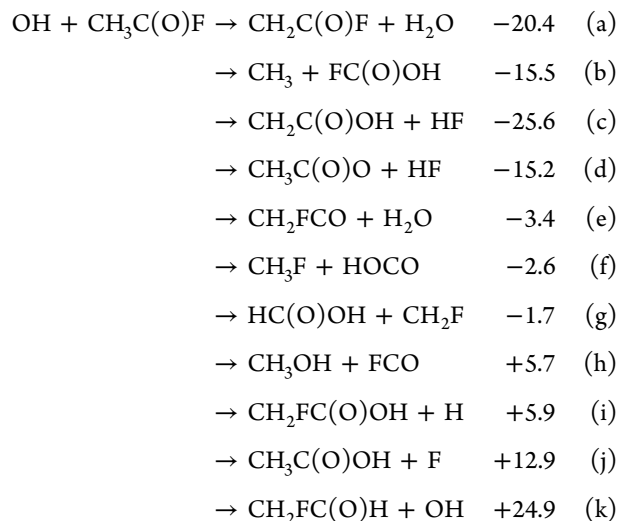
All ab initio calculations were carried out using the Gaussian09 programs.⁴³ For the sake of computational efficiency, the geometries of all the possible stationary points (e.g., reactants, products, intermediates, and saddle points) were optimized at the economic B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory.^{44,45} The spin contaminant of the single-reference wave function is always less than 0.76 of the doublets. The nature of each stationary point was confirmed by the harmonic vibrational frequencies at the same level. The minimum has all real frequencies and the transition state has one and only one imaginary frequency. Animation of the imaginary vibrational modes combined with intrinsic reaction coordinate (IRC)⁴⁶ calculations confirms the connection of the transition state with its reactants and products.

Subsequently, the geometries and energies of the stationary points for the $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ reaction were re-evaluated using the CBS-QB3⁴⁷ and G4⁴⁸ methods, respectively. As default, the CBS-QB3 scheme uses the B3LYP/6-311G(2d,d,p) optimized geometrical parameters and zero-point energies whereas the G4 method employs the B3LYP/6-31G(2df,p) optimized geometrical parameters and zero-point energies. These two composite approaches have been widely employed in the calculations of the energetic profiles for the radical reactions within the chemical accuracy.^{49–51} Dependence of the geometrical parameters on the levels of theory has been examined using the MP2⁵² or the explicitly correlated restricted open-shell RCCSD(T)-F12⁵³ methods for some key stationary points (Figure SI-6, Supporting Information). Apparently, the deviations from the B3LYP data obtained in the CBS-QB3 and G4 calculations are marginal.

The flexible transition state theory (FTST) as implemented in the Variflex program suite was applied to perform reaction kinetic computations.⁵⁴ FTST is a generalized version of variational transition state theory (VTST) and designed specifically to treat large amplitude motion. The minimization of the microscopic rate constants are carried out with respect to the so-called “pivot points” about which the fragments executed their large amplitude motion, and thus the most constrictive reaction bottleneck along the optimal reaction coordinates could be obtained. The optimization of these pivot points in FTST can noticeably further lower the rate constant in comparison with those obtained using the conventional VTST.

5. THEORETICAL RESULTS AND DISCUSSION

5.1. Molecular Mechanism of the $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ Reaction. A total of 11 energetically accessible product channels have been studied for the reaction of OH with $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, viz.,



where channel a represents the hydrogen abstraction routes and channels b–k are involved in the addition mechanism followed by elimination or isomerization paths. All the heats of reaction are reported in kcal/mol at the CBS-QB3 level of theory. The CBS-QB3 calculated heat of reaction for channel a is in good agreement with the experimental value of 20.0 kcal/mol.⁵⁵ Moreover, the CBS-QB3 energetics are in fairly good agreement with the G4 data because the absolute average deviation is less than 1 kcal/mol. The CBS-QB3 geometries and energies are used in the following discussions unless stated otherwise.

5.1.1. Hydrogen Abstraction Mechanism. The hydrogen abstraction occurs between the OH radical and one of the hydrogen atoms of the methyl group of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$. The reaction proceeds via intermolecular hydrogen-bond complexes. All the prereactive and postreactive complexes have been explored for completeness along the reaction paths, as shown in Figures 6 and 7.

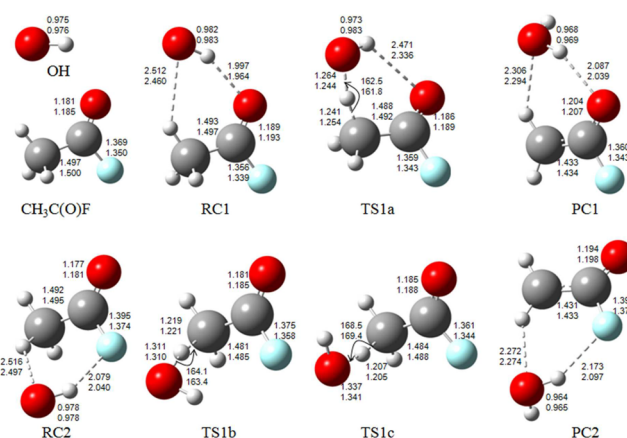


Figure 6. Geometries of the species involved in the hydrogen abstraction mechanism of the $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ reaction optimized at the CBS-QB3 (upper numbers) and G4 (lower numbers) levels of theory. Distances are in Å, and angles are in degrees.

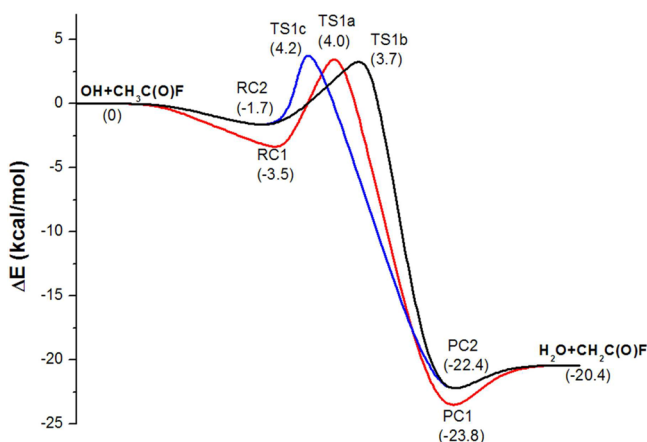


Figure 7. Energetic profile for the hydrogen abstraction mechanism of the OH + CH₃C(O)F reaction calculated at the CBS-QB3 level.

Two prereactive complexes, namely, RC1 and RC2, exist at the entrance channel. RC1 involves a nearly planar cyclic structure with two hydrogen bonds, where the OH radical acts as both proton donor to the carbonyl O atom and proton acceptor from the methyl group. The binding energy of RC1 was calculated to be 3.5 kcal/mol, which is very close to that of water dimer.⁵⁶ TS1a is the transition state following RC1. One of the CH bonds is stretched collinearly toward the OH radical to form the H₂O molecule. The breaking CH bond and the forming OH bond are very similar in the distances. The OH...O hydrogen bond tends to be broken, as indicated by the elongated intermolecular distance. However, the hydrogen bonds are fully recovered after abstraction in the postreactive complex PC1 formed between H₂O and CH₂C(O)F. The barrier height for TS1a is 7.5 kcal/mol (4.0 with respect to reactants).

RC2 is a much weaker prereactive complex than RC1. The binding energy of RC2 is only half that of RC1. As shown in Figure 7, RC2 involves a flexible cyclic geometry with two weak out-of-the-plane intermolecular hydrogen bonds, as indicated by the interacting distances. Interestingly, such a weak interacting mode remains in the postreactive complex PC2, the energy of which is about 1.4 kcal/mol higher than that of PC1. Two transition states have been found starting from RC2, as distinguished by the orientations of the OH radical. Both TS1b and TS1c have been characterized to be true saddle points for the H-abstraction reaction. The corresponding imaginary vibrational frequencies are 1048 and 845 cm⁻¹ for TS1b and TS1c, respectively. The internal rotation of the OH moiety is characterized by the positive normal vibrational frequencies of 231 and 128 cm⁻¹, respectively. The IRC calculations further unambiguously confirm the distinct minimum energy reaction paths for TS1b and TS1c. Moreover, the geometries of TS1b and TS1c do show some difference. The breaking CH bond in TS1b is about 0.02 Å longer than that in TS1c, whereas the length of the forming HO bond is in reverse. In comparison with the in-the-plane TS1a structure, both TS1b and TS1c are more reactant-like, as indicated by the longer OH bonds and the shorter CH bonds. Accordingly, the barrier heights for TS1b and TS1c are 5.4 and 5.9 kcal/mol, respectively, which are about 2 kcal/mol lower than the barrier at TS1a. However, the relative energies of TS1a, TS1b, and TS1c with respect to the reactants are very close to each other. It is noteworthy that the net barrier height for the lowest TS1b

structure is only 3.7 kcal/mol. Therefore, the three H-abstraction routes could be effectively competitive.

To clarify the F-substituent effect on the OH reactivity, the reaction of OH with acetone has also been calculated at the CBS-QB3 level of theory in our present work (Figure SI-8, Supporting Information). The calculated net barrier heights of the hydrogen abstraction pathways for OH + CH₃C(O)CH₃ are generally lower by ~3 kcal/mol than those computed for the OH + CH₃C(O)F reaction. Consequently, the F-substituent is predicted to reduce the reactivity significantly, as demonstrated by the much smaller rate coefficients for the OH + CH₃C(O)F reaction. More interestingly, the in-the-plane H-abstraction route in the OH + CH₃C(O)CH₃ reaction involves the lowest barrier, but the out-of-plane abstraction possesses the highest barrier, which is contrary to the barrier orders for the OH + CH₃C(O)F reaction. On the contrary, TS1a-c for the H-abstraction routes might be viewed geometrically as only one saddle point involving either the OH internal rotation or the CH₃OH torsion. Further calculations to map the multidimensional potential energy surfaces for the H-abstraction mechanism is desired to clarify whether these are the different transition states or just different parts of the same transition state dividing surface.

5.1.2. Addition/Elimination Mechanism. Besides the H-abstraction pathways, the reaction OH + CH₃C(O)F could take place via attack of OH on the carbonyl group of the acetyl fluoride molecule, forming the intermediate IM1, as shown in Figures 8 and 9.

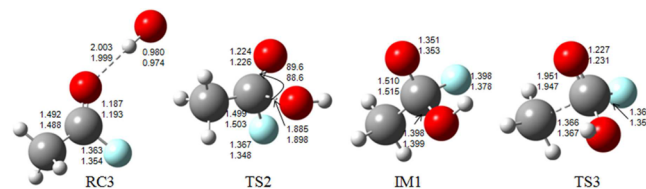


Figure 8. Geometries of the key species involved in the addition/elimination mechanism for the OH + CH₃C(O)F reaction optimized at the CBS-QB3 (upper numbers) and G4 (lower numbers) levels of theory. Distances are in Å, and angles are in degrees.

The addition reaction of OH to the >C=O group proceeds via an intermolecular hydrogen-bond complex, denoted as RC3 in Figure 8. The hydrogen bonding occurs between the carbonyl O atom and the hydrogen atom of OH. Although only one H-bond exists in RC3, its binding energy is nearly equal to that of RC1. TS2 is the transition state for the addition path. Apparently, TS2 is an early barrier. The forming C...O bond is about 0.5 Å longer than the equilibrium C–O bond in IM1. Meanwhile, the breaking C=O bond is only slightly elongated and the bond remains largely of double bond nature. The barrier height for TS2 is 10.2 kcal/mol, leading to the net barrier of up to 6.8 kcal/mol, which is more than 3 kcal/mol higher than that for the hydrogen abstraction paths. The intermediate IM1 represents a substituted methoxy radical structure and is only 4.5 kcal/mol more stable than the prereactive H-bond complex RC3. The weakest bond in IM1 is C–C, which breaks apart to form the CH₃ radical and FC(O)OH via TS3. The energy of TS3 is 6.6 kcal/mol lower than that of TS2. Apparently, the OH-addition is the rate-determining step for the addition/elimination mechanisms.

In comparison with the OH + CH₃C(O)CH₃ reaction (see, e.g., refs 17, 20, 22, and 23) the OH + CH₃C(O)F reaction

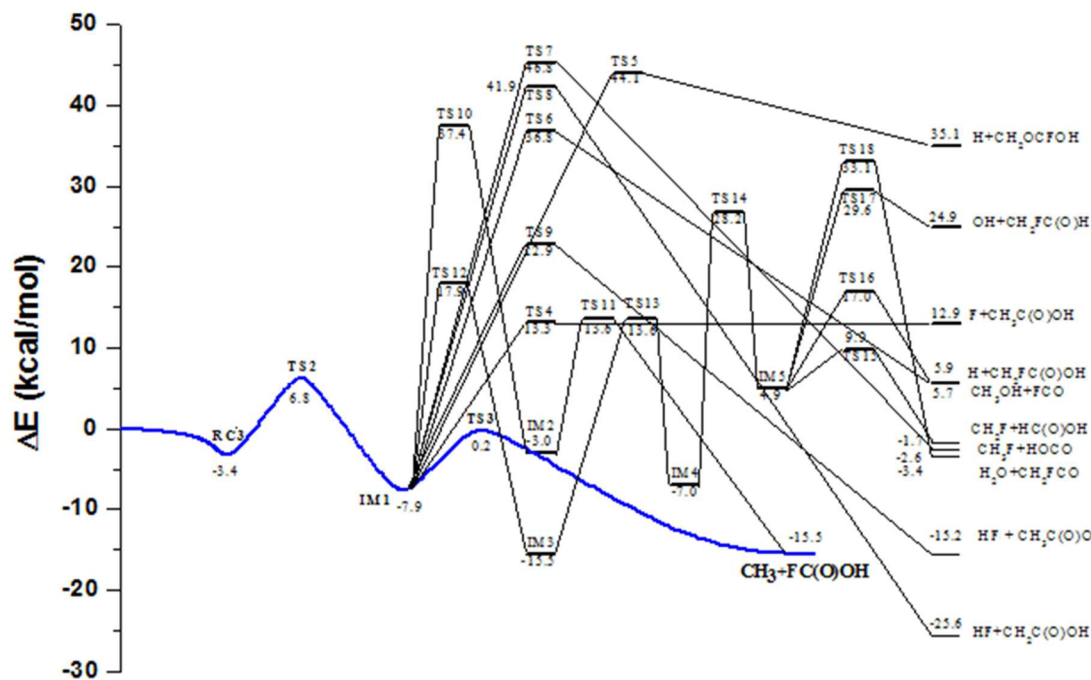


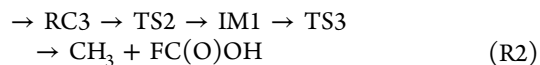
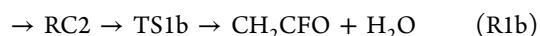
Figure 9. Energetic profile for the addition/elimination mechanism of the OH + CH₃C(O)F reaction calculated at the CBS-QB3 level.

possesses about 2 times higher barrier for the OH-addition route, resulting from the strong electron withdrawing character of the F-substituent. Moreover, the intermediate IM1 becomes less stable for the acetyl fluoride reaction. Nevertheless, the C–C bond energy appears to be unaffected because the barriers for the C–C bond cleavage remain ~ 7 kcal/mol.

As illustrated in Figure 9 (Figure SI-9, Supporting Information for geometries), the other bond fission or isomerization routes starting from IM1 are less feasible because either the involved barriers along the minimum energy paths are too high (e.g., >10 kcal/mol) to be important or the respective production channels are endothermic. Therefore, the dominant products of the addition/elimination mechanism should be only CH₃ + FC(O)OH. To this end it is noted that there exists a S_N2-type displacement pathway for the OH + CH₃C(O)F reaction as well, leading to CH₃ + FC(O)OH directly. However, the barrier for such a pathway is as high as 41 kcal/mol and thus it is negligible.

It is worth noting that besides the H-abstraction pathways that occur through prereactive complexes as discussed in section 5.1.1, the CH₂C(O)F + H₂O products could be formed via the four-member-ring barrier from IM1. The calculated barrier is more than 50 kcal/mol. Therefore, such an indirect type of H-abstraction involving the IM1 adduct could be ruled out safely.

5.2. Theoretical Rate Coefficients. As demonstrated in Figures 7 and 9, the predominant energetic routes for the OH + CH₃C(O)F reaction can be summarized as follows:



On the basis of the ab initio CBS-QB3 and G4 geometries and energies for the species involved in both H-abstraction and addition/elimination mechanisms, the temperature-dependent rate coefficients for the title reaction were calculated using the flexible transition state theory as realized in the Variflex program.⁵⁴ The prereactive H-bonded complexes have been considered explicitly in the rate calculations. The energetic profiles for the formation of RC1, RC2, and RC3 were obtained by the partial optimization technique. The respective collective reaction coordinates (e.g., the approaching HO \cdots HCH₂ moieties) for the interaction potentials of the two reactant fragments were scanned successively with the center-of-mass separation distance ranging from 2.5 to 8.0 Å with a step size of 0.1 Å at the CBS-QB3 level. The ab initio energies were used straightforwardly in the variational treatments of the dynamic bottlenecks for the association by interpolation. Although the full-dimensional potential surface is desired, the current relaxed minimum energy paths should be good enough to account for the contributions of the association dynamical bottleneck on the overall rate coefficients. It has been shown that under the low-pressure conditions the influence of the barrierless association region is only marginal as long as the adiabatic potential energy barrier of the hydrogen abstraction saddle point is positive with respect to the reactants,⁵⁷ as it is exactly the case in the present work.

Only the association paths of OH with CH₃C(O)F to form RCs have been treated implicitly using the flexible variational transition state theory. The other reaction routes are

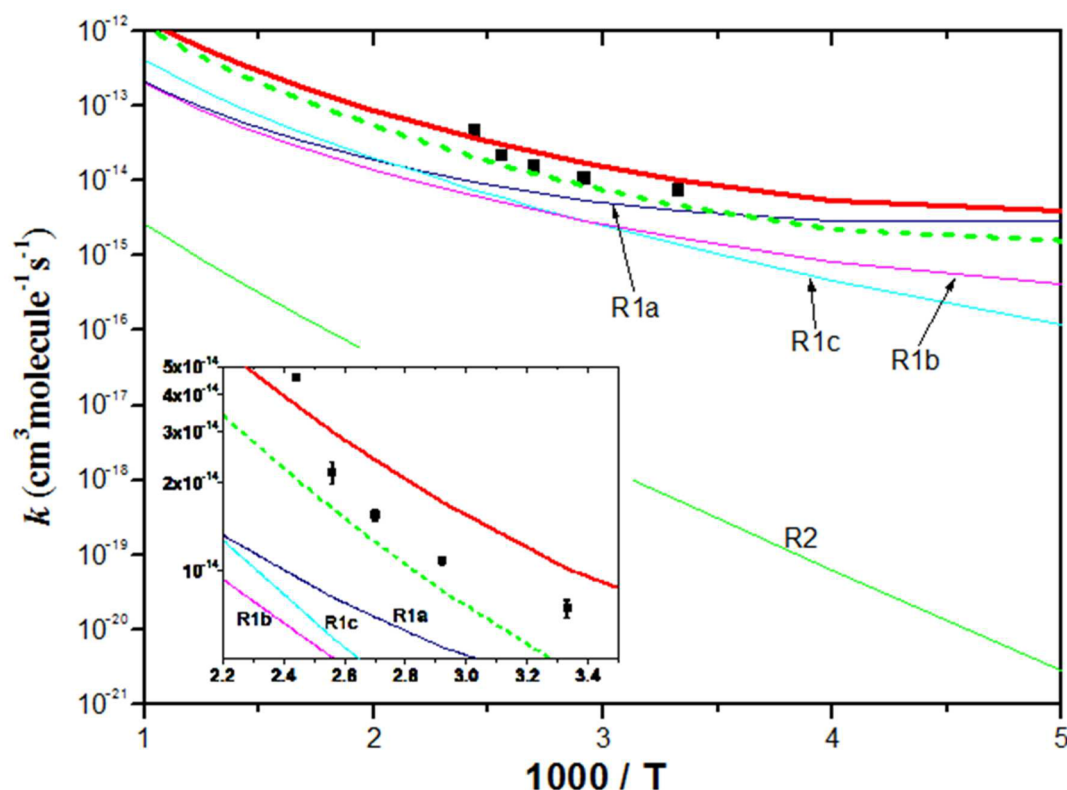


Figure 10. Calculated overall (thick lines) and channel-specific (thin lines) rate coefficients for the OH + CH₃C(O)F reaction. Dots: experimental data. Solid line: at the CBS-QB3 level. Dashed line: at the G4 level. The channel-specific rate coefficients are calculated at the CBS-QB3 level. The comparison between theory and experiment are highlighted in the insets for clearness.

considered using the conventional transition state theory without variation. The rigid rotor harmonic oscillator (RRHO) approximation was employed to evaluate sum and densities of states for the transition states TS1a, TS1b, TS1c, TS2, and TS3 in view of the tight characters of these TSs. Quantum tunnelling was estimated using the one-dimensional Eckart potentials.⁵⁸ Special attention has been paid to the hindered internal rotors for transition states and complexes. The essential internal rotors are identified in normal mode vibrational analysis as implemented in the Gaussian09 program.^{43,59} The normal vibrational modes corresponding to internal rotations are identified by solving the vibrational problem for the constrained system in the redundant internal coordinates. The atomic composition of the rotating groups is determined automatically without any user's intervention or expertise. The kinetic energy matrix for internal rotation is given by the constrained Wilson-G matrix. Such an approximation has been demonstrated to perform well in the calculation of partition functions for a wide range of temperatures. The sum of states of the one-dimensional hindered rotors were calculated using the simple cosine function, i.e., $V = V_0 \times \cos(m \times \phi)$. The internal rotation barrier height V_0 is proportional to the square of the vibrational frequency ν and to the reduced moment of inertia I_r , namely, $V_0 = 8\pi^2\nu^2 I_r/m^2$. m is the multiplicity of the rotations and is equal to 3 for the transition state TS1a, TS1b, and TS1c considered explicitly in this work.

It is worth noting that the hindered rotations identified by the constrained vibrational mode analysis might involve many moieties rotating around more than one specific bond, that is, the composite internal rotors are usually produced. For

example, as indicated by the eigenvalues of the Wilson-G matrix, the hindered rotation corresponding to the harmonic vibrational mode $\nu = 63 \text{ cm}^{-1}$ for the lowest barrier TS1b includes essentially the rotations around three bonds, namely, C–C, C–H, and H–O with the relative weights of 41.8%, 21.1%, and 37.1%, respectively. The hindered rotation for TS1a ($\nu = 20 \text{ cm}^{-1}$) has the same rotating scheme as TS1b but the rotation around the C–C bond is dominant with the weight of 97.4%. For TS1c, the hindered rotation corresponding to the vibrational mode $\nu = 33 \text{ cm}^{-1}$ occurs mainly around the C–C and C–H bonds with the weights of 88.7% and 11.2%, respectively.

The rate coefficients were obtained using the one-dimensional master equation method at the energy and angular momentum (E/J) resolved level. The bath gas is helium ($p = 2.5 \text{ mbar}$) and a simple exponential down energy transfer model was used for the collisional deactivation. The energy transfer parameter was set arbitrarily to be $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$. It has been confirmed that the rate coefficient is insensitive to this empirical parameter by preliminary trial calculations.

The calculated rate coefficients in the temperature range 200–1000 K have been presented in Figure 10 in comparison with the experimental data. First, the theoretical rate coefficients are in very good agreement with the experimental data in the temperature range 300–410 K: the average deviation between experiment and theory is -34% and $+32\%$ for the (CBS-QB3)-FTST and G4-FTST computations, respectively. Considering the possible uncertainties in the CBS-QB3 and G4 energetic data, the overlap between the measured data and the ab initio predicted data demonstrates the reliability of the present mechanistic and kinetic

calculations. Second, it is evident that the contribution of the addition/elimination routes is smaller than that of the hydrogen abstraction by at least 2 orders of magnitude. Therefore, the association of OH with $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ might play a negligible role within the temperature range of our concern. Third, the overall rate coefficients show the typical non-Arrhenius behavior. At temperatures below 500 K, the in-the-plane H-abstraction (TS1a) route dominates the reaction. It was ascribed to the significant tunnelling effect of TS1a at the low temperature range. Although the transition state TS1a is the highest barrier among the three H-abstraction bottlenecks, its profile of the minimum energy path is the thinnest one (Figure SI-10, Supporting Information) together with the largest imaginary vibrational frequency $1312i \text{ cm}^{-1}$. The profiles of the minimum energy path for the other two out-of-the-plane barriers, TS1b and TS1c, are much wider and the imaginary frequencies are $1048i$ and $845i \text{ cm}^{-1}$, respectively. As the temperature increases, the tunnelling effect decreases rapidly and thus the out-of-the-plane H-abstraction starts to be competitive in view of their slightly lower barrier heights ($\sim 3.7\text{--}4.0 \text{ kcal/mol}$).

6. IMPLICATIONS FOR TROPOSPHERIC CHEMISTRY

The k_2 value determined at laboratory temperature in our experiments can be used to estimate the tropospheric lifetime of acetyl fluoride with respect to its reaction with OH radical, τ_{OH} . With an average global hydroxyl radical concentration of $[\text{OH}]_{\text{global}} = 1 \times 10^6 \text{ radicals cm}^{-3}$ (24 h average),⁶⁰ the tropospheric lifetime of $\tau_{\text{OH}}(\text{AcF}) \approx 1/(k_2(300 \text{ K}) \times [\text{OH}]_{\text{global}}) = 4.3 \text{ years}$ is estimated. The same simple estimation gives 61 days for the lifetime of the parent molecule $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (HFC-161) by using our measured $k_1(298 \text{ K})$. (More sophisticated calculations give $\tau_{\text{OH}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{F}) = 66 \text{ days}$.⁵)

Rattigan et al. have applied a two-dimensional (latitude, height) photochemical model to calculate the globally averaged photochemical lifetime of $\tau_{\text{phot}} = 41 \text{ years}$ for acetyl fluoride in the troposphere.³⁹ The authors used the absorption spectrum they determined (see also in section 3.4) and assumed a photolysis QY of unity over the whole absorption range. In view of our own results, τ_{phot} can even be longer in particular that we could not detect light absorption for AcF in the actinic region ($\lambda > 290 \text{ nm}$).

Both homogeneous processes studied, i.e., the reaction with OH and photolysis, are very slow for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$. Therefore, and on analogy with carbonyl halides and other haloacetyl halides,^{61,62} the tropospheric removal of acetyl fluoride is anticipated to occur mostly by uptake in the aqueous phase; an upper limit of 30-day lifetime⁶² has been proposed for CCl_2O , CF_2O , $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, and $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$. Similarly to the removal rate for these halides, the rate of removal of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ depends on the Henry's law solubility coefficient, H_{AcF} , and the hydrolysis rate coefficient, $k_{\text{hydrolysis}}$. Unfortunately, neither of these parameters is known accurately: $k_{\text{hydrolysis}}$ values that have been reported differ by more than 2 orders of magnitude^{63,64} and there is no H_{AcF} available. Here we accept the results of the more recent and more detailed study by Bunton and Fendler⁶⁴ and take $k_{\text{hydrolysis}} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($T = 278 \text{ K}$, $\text{pH} = 7$). Moreover, the Henry's law coefficient of acetyl fluoride is assumed to be equal with that of $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, $H_{\text{AcF}} = H_{\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}} = 3 \text{ M atm}^{-1}$.^{65,66} By making use of these parameters and utilizing the correlation diagram reported by De Bryn et al.⁶² (Figure 6 in ref 62), we estimate $\tau_{\text{aq}} \approx 100 \text{ days}$ for the heterogeneous removal of acetyl fluoride in the troposphere

(cloud processing + ocean uptake). Although this estimation is quite uncertain, it allows the conclusion to be made that aquatic processes are by far the most important in depleting acetyl fluoride in the troposphere, and also that the atmospheric lifetime of AcF is likely of comparable magnitude to that of its parent molecule $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (HFC-161) and so no substantial buildup of this oxidation intermediate is probable. Clearly, however, measurements of the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ hydrolysis rate and Henry's law coefficients are required to propose more accurate τ_{aq} . Acetyl fluoride hydrolyzes in cloud droplets, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{HF}$,⁶⁴ and washes out from the gas phase causing negligible impact on the environment. In conclusion, from an environmental point of view it appears that $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (HFC-161) would be an acceptable substitute for the high GWP refrigerants.

7. SUMMARY AND CONCLUSIONS

We report experimental and theoretical results for the kinetics and mechanism of the reaction of OH with acetyl fluoride the first time. Fluorine substitution, due to the strong negative inductive effect, is found to reduce the reactivity with OH very significantly. As for instance, the rate coefficient for the $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ reaction is larger by 2 orders of magnitude than that of the $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ reaction at room temperature.

Ab initio CBS-QB3 and G4 calculations reveal two types of mechanisms for the title reaction, namely, hydrogen abstraction and addition/elimination. Both reaction pathways involve prereactive H-bond complexes. The experimental rate coefficients have been well reproduced by the variational transition state theory on the basis of the ab initio structures and energetics. It is found that the hydrogen abstraction always dominates the $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ reaction in the temperature range 200–1000 K. The tunneling effect due to the in-the-plane H-abstraction dynamic bottleneck accounts for the non-Arrhenius behavior of the rate coefficients at temperatures below 500 K. The major nascent products are predicted to be H_2O and the $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ radical.

Substitution of the CH_3 group in $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ for F atom shifts the absorption spectrum to shorter wavelengths very substantially, but the predominant primary photochemical process for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ at 248 nm remains the C–C bond cleavage similarly to acetone.

Acetyl fluoride is a reaction intermediate in the degradation of $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (HFC-161) in the atmosphere. Its tropospheric removal is concluded to occur via uptake in cloud droplets and hydrolysis to acetic acid, likely causing a negligible environmental impact.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Additional pseudo-first-order plots for $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, Beer–Lambert plots for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, table of absorption cross sections of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ vs wavelength, optimized geometries, CBS-QB3 and G4 energies, and profiles of the minimum energy paths. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*B. Wang. E-mail: baoshan@whu.edu.cn.

*S. Dóbe. E-mail: dobe.sandor@ttk.mta.hu. Tel: 36-1-3826552.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is partially supported by the National Natural Science Foundation of China, Grant Nos. 20673079, 21073135, and 21273166. The Hungarian authors are thankful for the support by the National Development Agency, Grant No. KTIA_AIK_12-1-2012-0014.

REFERENCES

- (1) Velders, G.; Andersen, S.; Daniel, J.; Fahey, D.; McFarland, M. The Importance of the Montreal Protocol in Protecting Climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 4814–4819.
- (2) Velders, G.; Ravishankara, A.; Miller, M.; Molina, M.; Alcamo, J.; Daniel, J.; Fahey, D.; Montzka, S.; Reimann, S. Preserving Montreal Protocol Climate Benefits by Limiting HFCs. *Science* **2012**, *335*, 922–923.
- (3) Mota-Babiloni, A.; Navarro-Esbrí, J.; Barragán-Cervera, Á.; Molés, F.; Peris, B. Analysis Based on EU Regulation No 517/2014 of New HFC/HFO Mixtures as Alternatives of High GWP Refrigerants in Refrigeration and HVAC Systems. *Int. J. Refrigeration* **2015**, *52*, 21–31.
- (4) Thompson, M. Climate Change Regulation and the Next Generation of Refrigerants. <http://www.trane.com/commercial/uploads/pdf/cso/138/Refrigerants.pdf>, 2014.
- (5) Hodnebrog, O.; Etminan, M.; Fuglestedt, J. S.; Marston, G.; Myhre, G.; Nielsen, C. J.; Shine, K. P.; Wallington, T. J. Global Warming Potentials and Radiative Efficiencies of Halocarbons and Related Compounds: A Comprehensive Review. *Rev. Geophys.* **2013**, *51*, 300–378.
- (6) Xuan, Y.; Chen, G. Experimental Study on HFC-161 Mixture as an Alternative Refrigerant to R502. *Int. J. Refrigeration* **2005**, *28*, 436–441.
- (7) Han, X. H.; Qiu, Y.; Li, P.; Xu, Y. J.; Wang, Q.; Chen, G. M. Cycle Performance Studies on HFC-161 in a Small-scale Refrigeration System as an Alternative Refrigerant to HFC-410A. *Energy Buildings* **2012**, *44*, 33–38.
- (8) Han, X. H.; Li, P.; Xu, Y. J.; Zhang, Y. J.; Wang, Q.; Chen, G. M. Cycle Performance of the Mixture HFC-161 + HFC-134a as the Substitution of HFC-134a. *Int. J. Refrigeration* **2013**, *36*, 913–920.
- (9) Sun, H.; He, H.; Gong, H.; Pan, X.; Li, Z.; Wang, R. Theoretical Investigation into the Hydrogen Abstraction Reaction of CH₃CH₂F (HFC-161) with OH. *Chem. Phys.* **2006**, *327* (1), 91–97.
- (10) Singleton, D. L.; Paraskevopoulos, G.; Irwin, R. S. Reaction of OH with CH₃CH₂F - The Extent of H Abstraction from the Alpha and Beta Positions. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2339–2343.
- (11) Taketani, F.; T, N.; Takahashi, K.; Y, M.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Toft, A.; Andersen, M. P. S. Atmospheric Chemistry of CH₃CHF₂ (HFC-152a): Kinetics, Mechanisms, and Products of Cl Atom- and OH Radical-Initiated Oxidation in the Presence and Absence of NO_x. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9061–9069.
- (12) HFCs: A Critical Link in Protecting Climate and the Ozone Layer; United Nations Environment Programme (UNEP): Nairobi, Kenya, 2011; p 36.
- (13) Wollenhaupt, M.; Carl, S. A.; Horowitz, A.; Crowley, J. N. Rate Coefficients for Reaction of OH with Acetone between 202 and 395 K. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2695–2705.
- (14) Vasvári, G.; Szilágyi, I.; Bencsura, Á.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Henon, E.; Canneaux, S.; Bohr, F. Reaction and Complex Formation between OH Radical and Acetone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 551–555.
- (15) Gierczak, T.; Gilles, M.; Bauerle, S.; Ravishankara, A. Reaction of Hydroxyl radical with Acetone. 1. Kinetics of the Reactions of OH, OD, and (OH)-O-18 with Acetone and Acetone-d(6). *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5014–5020.
- (16) Talukdar, R.; Gierczak, T.; McCabe, D.; Ravishankara, A. Reaction of Hydroxyl Radical with Acetone. 2. Products and Reaction Mechanism. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5021–5032.
- (17) Vandenberg, S.; Vereecken, L.; Peeters, J. The Acetic Acid Forming Channel in the Acetone Plus OH Reaction: A Combined Experimental and Theoretical Investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 461–466.
- (18) Raff, J.; Stevens, P.; Hites, R. Relative Rate and Product Studies of the OH - Acetone Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4728–4735.
- (19) Davis, M.; Drake, W.; Vimal, D.; Stevens, P. Experimental and Theoretical Studies of the Kinetics of the Reactions of OH and OD with Acetone and Acetone-d(6) at Low Pressure. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2005**, *176*, 162–171.
- (20) Yamada, T.; Taylor, P.; Goumri, A.; Marshall, P. The Reaction of OH with Acetone and Acetone-d(6) from 298 to 832 K: Rate Coefficients and Mechanism. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10600–10606.
- (21) Turpin, E.; Fittschen, C.; Tomas, A.; Devolder, P. Reaction of OH Radicals with Acetone: Determination of the Branching Ratio for the Abstraction Pathway at 298 K and 1 Torr. *J. Atmos. Chem.* **2003**, *46*, 1–13.
- (22) Masgrau, L.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. Variational Transition-state Theory Rate Constant Calculations with Multidimensional Tunneling Corrections of the Reaction of Acetone with OH. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11760–11770.
- (23) Henon, E.; Canneaux, S.; Bohr, F.; Dóbbé, S. Features of the Potential Energy Surface for the Reaction of OH Radical with Acetone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 333–341.
- (24) Caralp, F.; Forst, W.; Henon, E.; Bergeat, A.; Bohr, F. Tunneling in the Reaction of Acetone with OH. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1072–1078.
- (25) Iuga, C.; Alvarez-Idaboy, J.; Vivier-Bunge, A. On the Possible Catalytic Role of a Single Water molecule in the Acetone Plus OH Gas Phase Reaction: a Theoretical Pseudo-second-order Kinetics Study. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 209–217.
- (26) Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Barker, J. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Wine, P. H.; Abbatt, J. P. D.; Burkholder, J. B.; Kolb, C. E.; et al. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*; JPL Publication 10-6; Evaluation Number 17; Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, CA, 2011; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- (27) Imrik, K.; Farkas, E.; Vasvári, G.; Szilágyi, I.; Sarzyński, D.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F. Laser Spectrometry and Kinetics of Selected Elementary Reactions of the Acetonyl Radical. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3958–3968.
- (28) Zügner, G. L. Atmospheric Chemistry and Climate Coupling: Reaction Kinetics and Photochemical Study of Selected Fluorinated and Oxygen Containing Organic Molecules. *Ph.D. thesis*, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, 2014.
- (29) Nádasdi, R.; Zügner, G. L.; Farkas, M.; Maeda, S.; Morokuma, K. Photochemistry of Methyl Ethyl Ketone: Quantum Yields and S(1)/S(0)-Diradical Mechanism of Photodissociation. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3883–3895.
- (30) Gierczak, T.; Burkholder, J. B.; Bauerle, S.; Ravishankara, A. R. Photochemistry of Acetone under Tropospheric Conditions. *Chem. Phys.* **1998**, *231*, 229–244.
- (31) Hoyeremann, K. H. *Physical Chemistry - An Advanced Treatise. Vol. VI B/Kinetics of Gas Reactions*; Academic Press: New York, 1975; Vol. VI B.
- (32) Baasandorj, M.; Griffith, S.; Dusanter, S.; Stevens, P. Experimental and Theoretical Studies of the Kinetics of the OH plus Hydroxyacetone Reaction As a Function of Temperature. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *10495*–10502.
- (33) Szabó, E.; Djehiche, M.; Riva, M.; Fittschen, C.; Coddeville, P.; Sarzyński, D.; Tomas, A.; Dóbbé, S. Atmospheric Chemistry of 2,3-Pentanedione: Photolysis and Reaction with OH Radicals. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9160–9168.
- (34) Kwok, E.; Atkinson, R. Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas Phase Organic Compounds Using a Structure-reactivity Relationship – an Update. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1685–1695.

- (35) Kurylo, M. J.; Orkin, V. L. Determination of Atmospheric Lifetimes via Measurement of OH Radical Kinetics. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 5049–5076.
- (36) Kozlov, S.; Orkin, V.; Kurylo, M. An Investigation of the Reactivity of OH with Fluoroethanes: CH₃CH₂F (HFC-161), CH₂FCH₂F (HFC-152), and CH₃CHF₂ (HFC-152a). *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2239–2246.
- (37) Orkin, V.; Khamaganov, V.; Martynova, L.; Kurylo, M. High-Accuracy Measurements of ·OH Rate Constants and IR and UV Absorption Spectra: Ethanol and Partially Fluorinated Ethyl Alcohols. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8656–8668.
- (38) Khamaganov, V.; Bui, V.; Carl, S.; Peeters, J. Absolute Rate Coefficient of the OH + CH₃C(O)OH Reaction at $T = 287\text{--}802$ K. The Two Faces of Pre-reactive H-bonding. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12852–12859.
- (39) Rattigan, O.; Wild, O.; Jones, R.; Cox, R. Temperature-dependent Absorption Cross-Sections of CF₃COCl, CF₃COF, CH₃COF, CCl₃CHO and CF₃COOH. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1993**, *73*, 1–9.
- (40) Weibel, D.; Devohringer, C.; Staricco, E.; Destaricco, E. Quantum Yield of Photolysis of Perfluoroacetyl Fluoride Vapor – Possible Source of CF₃ Radicals. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1992**, *63*, 1–6.
- (41) Bierbrauer, K.; Chiappero, M.; Malanca, F.; Arguello, G. Photochemistry of Perfluoroacetyl Fluoride - Kinetics of the Reaction between CF₃ and FCO Radicals. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1999**, *122*, 73–78.
- (42) Khamaganov, V. G.; Karunanandan, R.; Horowitz, A.; Dillon, T. J.; Crowley, J. N. Photolysis of CH₃C(O)CH₃ at 248 and 266 nm: Pressure and Temperature Dependent Overall Quantum Yields. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6173–6181.
- (43) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (44) Becke, A. Density-functional Thermochemistry. 3. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (45) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (46) Gonzalez, C.; Schlegel, H. An Improved Algorithm for Reaction-path Following. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154–2161.
- (47) Montgomery, J.; Frisch, M.; Ochterski, J.; Petersson, G. A Complete Basis Set Model Chemistry. VI. Use of Density Functional Geometries and Frequencies. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822–2827.
- (48) Curtiss, L.; Redfern, P.; Raghavachari, K. Gaussian-4 Theory. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108.
- (49) Kuwata, K.; Hasson, A.; Dickinson, R.; Petersen, E.; Valin, L. Quantum Chemical and Master Equation Simulations of the Oxidation and Isomerization of Vinyloxy Radicals. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2514–2524.
- (50) Chakravarty, H.; Fernandes, R. Reaction Kinetics of Hydrogen Abstraction Reactions by Hydroperoxyl Radical from 2-Methyltetrahydrofuran and 2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5028–5041.
- (51) Lin, C.; Hodgson, J.; Namazian, M.; Coote, M. Comparison of G3 and G4 Theories for Radical Addition and Abstraction Reactions. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3690–3697.
- (52) Møller, Ch.; Plesset, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- (53) Knizia, G.; Adler, T.; Werner, H. Simplified CCSD(T)-F12 Methods: Theory and Benchmarks. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054104.
- (54) Klippenstein, S. J.; Wagner, A. F.; Dunbar, R. C.; Wardlaw, D. M.; Robertson, S. H. *Variflex*, 1.00, 1999.
- (55) Linstrom, P. J.; Mallard, W. G., Eds. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899. <http://webbook.nist.gov> (retrieved December 31, 2014): $\Delta_f H^\circ(\text{OH}) = 8.9$ kcal/mol, $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}) = -105.7$ kcal/mol, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -57.8$ kcal/mol, $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{CFO}) = -59.0$ kcal/mol.
- (56) Feyereisen, M.; Feller, D.; Dixon, D. Hydrogen Bond Energy of the Water Dimer. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2993–2997.
- (57) Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. Rate Constants of Gas-phase Hydrogen Abstraction Reactions: a Balance between the Association and the Abstraction Dynamical bottlenecks. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, *709*, 35–43.
- (58) Johnston, H. S.; Heicklen, J. Tunnelling Corrections for Unsymmetrical Eckart Potential Energy Barriers. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 532–533.
- (59) Ayala, P.; Schlegel, H. Identification and Treatment of Internal Rotation in Normal Mode Vibrational Analysis. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2314–2325.
- (60) Heard, D.; Pilling, M. Measurement of OH and HO₂ in the Troposphere. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 5163–5198.
- (61) George, C.; Saison, J.; Ponche, J.; Mirabel, P. Kinetics of Mass-transfer of Carbonyl Fluoride, Trifluoroacetyl Fluoride, and Trifluoroacetyl Chloride at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10857–10862.
- (62) De Bruyn, W.; Shorter, J.; Davidovits, P.; Worsnop, D.; Zahniser, M.; Kolb, C. Uptake of Haloacetyl and Carbonyl Halides by Water Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1179–1185.
- (63) Swain, G. C.; Scott, C. B. Rates of Solvolysis of Some Alkyl Fluorides and Chlorides. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 246–248.
- (64) Bunton, C. A.; Fendler, J. H. The Hydrolysis of Acetyl Fluoride. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2301–2312.
- (65) Kanakidou, M.; Dentener, F.; Crutzen, P. A global 3-dimensional Study of the Fate of HCFCs and HFC-134a in the Troposphere. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1995**, *100* (D9), 18781–18801.
- (66) Sander, R. Compilation of Henry's Law Constant for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3). <http://www.henrys-law.org>, 1999.

Második generációs bioüzemanyagok légkörkémiája: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások

FARKAS Mária, ILLÉS Ádám, GOMBOS Erzsébet, ZÜGNER Gábor László, BÉRES Marianna, DEMETER Attila és DÓBÉ Sándor*

MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Környezetkémiai Kutatócsoport, 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2

1. Bevezetés

1.1. Levulinsav-alapú második generációs bioanyagok

A szerves vegyipar alapanyagait és a közlekedésben használt üzemanyagok döntő többségét fosszilis eredetű nyersanyagból állítják elő. Nyilvánvaló, hogy a fosszilis nyersanyagok mennyisége véges, egyre növekvő árak és a környezetre gyakorolt káros hatásuk miatt szükséges új, alternatív üzemanyagokat és szerves vegyipari alapanyagokat találni. A megújuló bioanyagok közül is egyre inkább előtérbe kerülnek az ún. második generációs (2G) bioüzemanyagok, ill. megújuló vegyipari alapanyagok, amelyek előállíthatók az emberi fogyasztásra nem alkalmas növényi részekből, cellulózból, hemicellulózból és ligninből, így nem jelentenek konkurenciát az élelmiszertermelésnek, szemben például a kukoricából gyártott bioetanollal.

A biomasszából ipari léptékben kidolgozott savas hidrolízissel ma már sok ezer tonnás termeléssel állítanak elő levulinsavat¹ (4-oxopentánsav, LA), ez pedig tovább alakítható egyéb szerves vegyipari alapanyaggá, környezetbarát oldószerré és 2G bioüzemanyaggá (ld. az 1. Ábrát). Ezek közé tartoznak a kutatásaink modell molekulái, az öt szénatomos gyűrűs észter a γ -valerolakton (GVL)² és a levulinsav etilésztere (ELA).³

A γ -valerolakton egy kellemes illatú, a természetben is előforduló ötszénatomos gyűrűs észter, amelynek előállítására szénhidrátokból Horváth István Tamás és munkatársai nagy hatékonyságú katalitikus eljárást dolgoztak ki.^{2,4} A magyar kutatók közleményének megjelenése óta robbanásszerűen megnőtt az érdeklődés a GVL biomasszából megvalósítható előállítására és szerves kémiai átalakításai iránt.⁵ A levulinsav-etilészter biomasszából, ugyancsak levulinsavon keresztül állítható elő,^{3,6} az ELA szintén ígéretes megújuló, környezetbarát oldószert és bioüzemanyag.

A megújuló bioanyagokon alapuló gazdaság megvalósításában kulcsfontosságú a fenntarthatóság szempontjának érvényesítése, amelynél egyebek mellett, az új bioanyagoknak a környezetre, a környezet kémiájára gyakorolt hatását is figyelembe kell venni. A bioanyagok, köztük a GVL és ELA, felhasználásuk során elkerülhetetlenül kikerülnek a légkörbe, ahol kémiai reakcióikon keresztül befolyásolják a levegő minőségét. Belső égésű motorokban használva azokat, szintén keletkezhetnek belőlük káros anyagok. Az atmoszférában és az égésekben lezajló összetett kémiai folyamatokat, köztük a szennyezők keletkezését, számítógépes modellekkel vizsgálják. - döntő mértékben a reakciómechanizmusban



1. Ábra. γ -valerolakton (GVL), és levulinsav-etilészter (ELA).

szereplő elemi reakciók és a fotokémiai folyamatok paramétereinek pontossága határozza meg. Jelen munkában ilyen paraméterek meghatározásával és értelmezésével kapcsolatos legújabb eredményeinket mutatjuk be.

1.2. A szerves molekulák légköri lebomlása

A légszennyezők, köztük a biológiai és antropogén eredetű szerves anyagok azért nem halmozódnak fel a troposzférában, mert hatékony fotooxidációs lánc-folyamatokban lebomlanak, végső soron széndioxidá, vízzé és néhány más egyszerű molekulává. A lebomlás legfontosabb láncindító lépése legtöbbször a hidroxilgyökkel végbemenő reakció, ezért szokás az OH-gyököt a légkör „mosószerének” („detergent”) is nevezni.⁷ Az OH-gyök legfontosabb forrása a troposzférában az ózon fotolíziséből keletkező gerjesztett oxigénatom és a vízmolekula reakciója. E mellett, a szerves molekulák lebomlásakor ózon keletkezik a troposzférában, ami erős üvegházhatású és toxikus gáz, a városi szmog egyik összetevője. Az OH-gyök reakcióiról közölték messze a legtöbb cikket a kinetikai szakirodalomban, amit számos összefoglaló munka is tárgyal, így például.^{8,9} Ennek ellenére, tudomásunk szerint egyetlen dolgozatot sem közöltek az OH + GVL és az OH + ELA reakcióról.

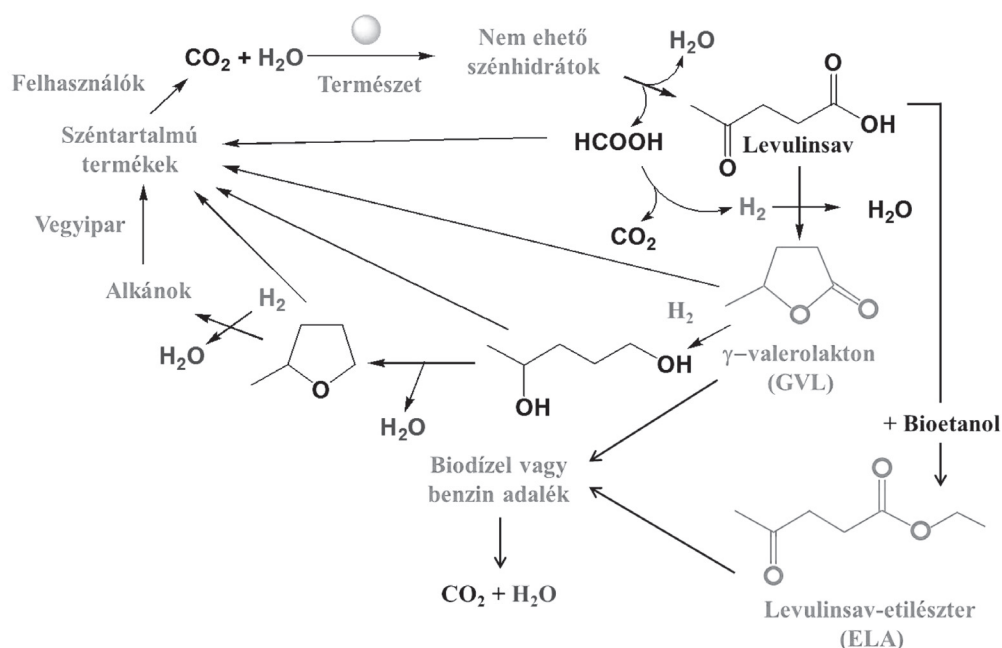
A másik láncindító reakciólépés a szerves molekulák fotolízise. Ez azoknál a molekuláknál jelentős a troposzférában, amelyek elnyelik a nap sugárzását az aktinikus tartományban ($\lambda > 290$ nm), ilyenek például az alifás aldehidek és ketonok, és a fotobomlásnak nagy a kvantumhasznosítási tényezője. Szemben az alifás karbonil-molekulákkal, amelyek légköri fotokémiájáról nagyon sok munka született, ld. pl. a Sander és társai összefoglaló közleményét,⁹ a GVL és ELA fotokémiája csak nagyon kevésbé ismert. Meglepő módon, a GVL abszorpciós spektrumát sem közölték és csupán egyetlen munka foglalkozik a fotobomlás vizsgálatával.¹⁰

2. OH-reakciók kinetikája

2.1. Az OH-gyök reakciója γ -valerolaktonnal

A γ -valerolakton (GVL) hidroxilgyökkel végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálatát két direkt (’abszolút’)

* Tel.:+36-1-382-6552; e-mail: dobe.sandor@ttk.mta.hu



2. Ábra. A levulinsav-alapú bioraffinálás vázlatja és néhány terméke (az ábra Horváth és munkatársai közleményének felhasználásával készült).²

kísérleti módszerrel végeztük el. Az OH-gyök fogyásának mérése alapján a bruttó reakció sebességi együtthatóját, k_1 , határoztuk meg,



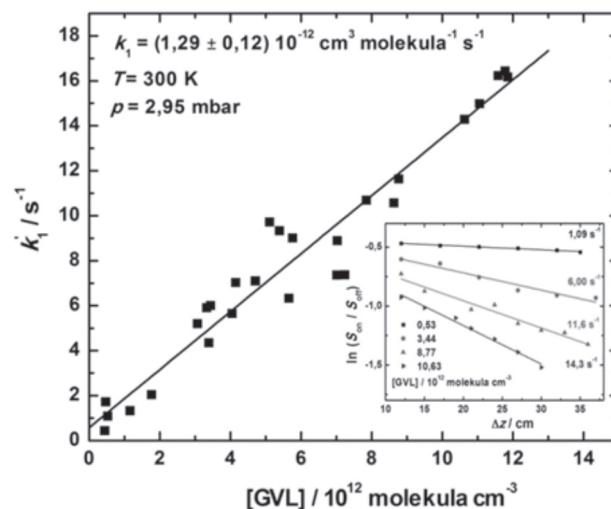
A kisnyomáson működő gyorsáramlásos technikával (Discharge Flow, DF); két nyomáson ($p = 2,95$ és $5,52$ mbar) határoztuk meg a sebességi együtthatót laboratóriumi hőmérsékleten ($T = 297$ és 300 K); az OH-gyököt rezonancia-fluoreszcenciával (RF) detektáltuk. A hőmérsékletfüggéses vizsgálatokat szintén a DF-RF módszerrel végeztük. Az alkalmazott másik direkt reakciókinetikai metodika az impulzuslézer-fotolízis volt (Pulsed Laser Photolysis, PLP), amellyel a sebességi együtthatót nagyobb nyomáson ($p = 91$ mbar, $T = 297$ K) határoztuk meg (ugyancsak RF detektálással).

2.1.1. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatója szobahőmérsékleten

A sebességi együttható meghatározását pszeudo-elsőrendű körülmények között történt a DF-RF és PLP-RF kísérletekben egyaránt. Ez a feltétel akkor teljesül, ha a vizsgált reakció sebessége jóval nagyobb, mint az összes többi egyéb („versengő”) reakció sebessége. Ilyen például az OH-gyök fali fogyása, kombinációja, reakciója szennyezőkkel vagy a reaktánsból keletkező egyéb anyagokkal. Ezért a kísérletek körülményeit úgy állítottuk be, hogy a reaktáns (GVL) kellően nagy feleslegben legyen az OH-gyökhöz képest. Ennek előfeltételét az OH-gyök nagy detektálási érzékenysége nyújtotta az RF módszer alkalmazásakor. Ekkor a reaktáns koncentrációját állandónak tekinthetjük, és az OH-reakció elsőrendű kinetikát követ, így elegendő csak a gyökkoncentrációval arányos jelet mérni, nem szükséges meghatározni a hidroxilgyök abszolút koncentrációját.

Gyorsáramlásos (DF-RF) kísérleti eredmények. A DF-RF kísérletekben a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat úgy határoztuk meg, hogy ismert GVL

koncentráció mellett, a reakcióidő (a próbacső változtatott távolságának, Δz) függvényében (ld. a 3. Ábrán) mértük a hidroxilgyök koncentrációjával arányos RF-jel változását. A sebességi együttható meghatározásához szükséges, hogy a reaktorban dugószerű legyen az áramlás. Ez kis nyomáson (méréseinkben $p = 2,27 - 5,52$ mbar) és nagy áramlási sebesség (méréseinkben $v_{\text{lin}} = 200 - 590$ cm s⁻¹) mellett érhető el.



3.Ábra. Az OH + GVL (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása ($T = 300$ K és $p = 2,95$ mbar).

A 3. Ábrán a 2,95 mbar nyomáson kapott eredményeket mutatjuk be (hélium volt a vivőgáz). Az ábra beékelt részén fél-logaritmikus ábrázolásban az OH-fogyások szerepelnek a változtatott távolság függvényében különböző GVL koncentrációknál. Az egyenesek mellett feltüntettük az adott GVL koncentrációhoz tartozó pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, k_1' , értékeit. Az ábrák fő részében a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók a GVL koncentráció függvényében ábrázolva szerepelnek. Az illesztett egyenes meredeksége adja a bruttó reakció sebességi együtthatóját.

A DF-RF kinetikai módszerrel két nyomáson mértük meg a sebességi együtthatót laboratóriumi hőmérsékleten. Annak ellenére, hogy ennek a kisnyomású kísérleti technikának nagyon szűk az optimális működési tartománya, körülbelül kétszeresére tudtuk növelni a reakcióelegy nyomását a mérések elvégzéséhez. A következő sebességi együtthatókat határoztuk meg:

$$k_1(300 \text{ K}, 2,95 \text{ mbar He}) = (1,29 \pm 0,12(2\sigma)) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ és } k_1(297 \text{ K}, 5,52 \text{ mbar He}) = (1,17 \pm 0,18) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A kapott értékek között nincs szignifikáns eltérés, a kísérleti hibákon belül egyeznek egymással, ezért átlagukat vettük, és ezt javasoljuk a gyorsáramlásos módszerrel meghatározott sebességi együttható értéknek (az átlagolást a mérés szám / (hiba)² súlyozással végeztük). A DF-RF mérések alapján javasolt sebességi együttható tehát a következő:

$$k_1(299 \text{ K}, 4,24 \text{ mbar He}) = (1,27 \pm 0,14) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Impulzus-lézert alkalmazó kinetikai kísérletek (PLP-RF) eredményei. Hasonlóan a DF-RF kísérletekhez, az OH-gyök detektálása rezonancia-fluoreszcencia módszerrel, a vizsgálatok pszeudo-elsőrendű körülmények között történtek. Az eltérést az jelentette, hogy itt a reakció a „valós” időskálán zajlott le, szemben a DF módszerrel, amelynél a vivőgáz áramlási sebessége szabta meg a reakcióidőt. Az OH-gyök pillanatszerűen, a *ns* időskálán keletkezik salétromsavból a villanó lézertűny hatására, majd reakcióba lép a nagy feleslegben lévő reaktánsal, így koncentrációja csökken, melyet időfelbontott módon a *ms* időskálán detektálunk. A kapott koncentráció-idő „lecsengési görbék” kiértékelésével a következő sebességi együtthatót határoztuk meg:

$$k_1(297 \text{ K}, 91 \text{ mbar He}) = (1,06 \pm 0,08) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A szobahőmérsékleten kapott eredmények értékelése. Az OH + GVL reakcióra kétféle kísérleti technikával, 3 különböző nyomáson meghatározott sebességi együttható alapján megállapítható, hogy a reakciónak nincs nyomásfüggése. Egy nyomásfüggést mutató reakciónál a nagyobb nyomásoknál várnánk nagyobb sebességi együtthatót, ezzel szemben, nagyon kismértékben, éppen az ellenkező irányú változás látszik az adatokból. A DF és PLP módszerrel meghatározott sebességi együtthatók között ~19 % eltérés van. Ez $|\Delta \log k| = 0,08$ értéknek felel meg, ami a kinetikai szakirodalomban jó egyezésnek számít, figyelembe véve, hogy a meghatározás két különböző módszerrel történt. Emiatt és mivel irodalmi adat nem áll rendelkezésre, a DF és PLP eredmények egyszerű átlagát javasoljuk az OH-gyök és GVL reakciójának sebességi együtthatójára szobahőmérsékleten:

$$k_1(298 \text{ K}, 2,95\text{--}91 \text{ mbar}) = (1,17 \pm 0,11) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2.1.2. Az OH-gyök és γ -valerolakton reakciójának hőmérsékletfüggése

Az OH + GVL reakció hőmérsékletfüggésének vizsgálatát a gyorsáramlásos kísérleti technikával végeztük el a

300–423 K hőmérséklet-tartományban, összesen 6 hőmérsékleten, állandó puffergáz koncentráció mellett ($[\text{He}] \approx 7,35 \cdot 10^{16}$ molekula cm^{-3}). Megállapítottuk, hogy a reakció hőmérsékletfüggése eltér az Arrhenius törvénytől, vagyis az $\ln k_1 - 1/T$ ábrázolás nem egyenest ad, hanem, a szokásos kinetikai terminussal élve, „görcsölt”. A meghatározott sebességi együtthatók az alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva egyre kevésbé csökkennek a hőmérséklet csökkenésekor. A 300 – 350 K tartományban ~10 %-os, míg a 350 – 423 K tartományban mintegy 70%-os növekedés van a sebességi együttható értékében.

A kísérleti adatokra egy kétexponenciális függvényt illesztettünk a súlyozott nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével. Az illesztés eredményeként a következő sebességi együttható kifejezést kaptuk:

$$k_1 = 9,1 \cdot 10^{-13} \exp(66,9 / T) + 5,4 \cdot 10^{-9} \exp(-3606,2 / T) \text{ (cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

Az alkalmazott függvény nagyon jól illeszkedik a mérési pontokhoz ($R^2 = 0,999$), és így pontosan leírja a sebességi együttható változását a hőmérséklettel. Megjegyezzük azonban, hogy a vizsgálatok még folyamatban vannak a hőmérséklet-tartomány kiterjesztésével, ezért a megadott sebességi együttható kifejezés csak előzetes eredménynek tekinthető. Lendvai György és munkatársai kvantumkémiai és elméleti reakciókinetikai számításai szerint az OH-gyök és a GVL reakciójában elsősorban a metilcsoport melletti szénatomon lévő hidrogénatom (γ -helyzetű H-atom) hasítódik le, és a nem-Arrhenius típusú viselkedést a kvantumkémiai alagúthatás okozza, ami alacsonyabb hőmérsékleteken válik jelentőssé.¹¹

2.2. Az OH-gyök reakciója levulinsav-etilészterrel

Az OH-gyök és ELA bruttó reakciójának sebességi együtthatóját, k_2 , szobahőmérsékleten, $T = 298 \pm 2 \text{ K}$, és $p = 85 \text{ mbar He}$ nyomáson határoztuk meg.

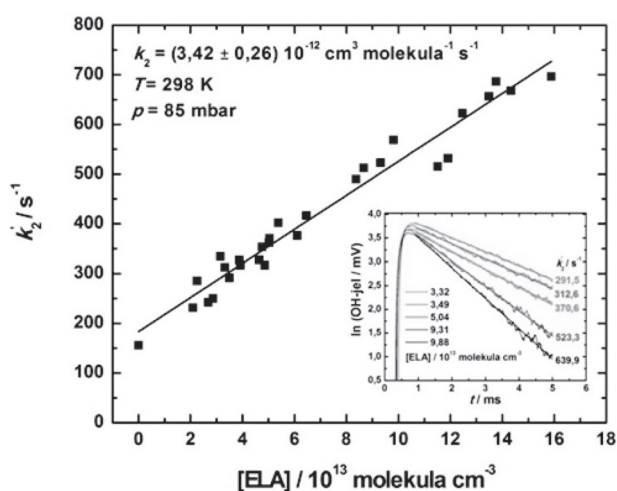


A kísérletek döntő többségét a PLP-RF direkt reakciókinetikai módszerrel végeztük. A kezdeti OH-gyök koncentrációt úgy állítottuk be, hogy teljesüljön a pszeudo-elsőrend feltétele, vagyis $[\text{ELA}] \gg [\text{OH}]_0$, ezáltal minimálisra csökkentettük a zavaró párhuzamos reakciók hatását. A hidroxilgyök kezdeti koncentrációja $[\text{OH}]_0 \approx 5,5 \cdot 10^{11}$ molekula cm^{-3} , a lézer energiája 80 mJ cm^{-2} impulzus⁻¹, és a lézer ismétlési frekvenciája 2 Hz volt.

A rendszeres hibák szerepének vizsgálata céljából néhány méréssorozatban változtattuk a kísérleti paramétereket. Először a salétromsav koncentrációt, mintegy kétszeresére növeltük, majd felére csökkentettük. Így a HNO_3 koncentráció mellett változott a kezdeti OH-gyök koncentráció és a fotolízisből keletkező NO_2 koncentráció is, vagyis így az OH + HNO_3 és OH + NO_2 reakciók esetleges zavaró hatását vizsgáltuk. Néhány kísérletsorozatban a szokásos 2 Hz helyett, 1 Hz -es lézer ismétlési frekvenciát alkalmaztunk annak ellenőrzésére, hogy két lézerimpulzus között a fotolízis- és reakciótermékek nem halmozódtak-e fel zavaró mértékben. Az egyik kísérletsorozatban a szokásos 85 mbar helyett 47 mbar volt a nyomás, amivel a reakció nyomásfüggését kívántuk megvizsgálni.

A sebességi együttható meghatározására szolgáló jellemző kinetikai eredményeket mutatunk be a 4. Ábrán. Az ábra beékelte részén az OH-gyök koncentrációjával arányos jel nagyságok logaritmsza szerepel különböző ELA koncentrációknál a reakcióidő függvényében. Az egyenesek meredeksége adja a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat; az ábrán feltüntettük az összetartozó k_2 -[ELA] értékeket. Az ábra fő részében a kapott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat ábrázoltuk az ELA koncentráció függvényében. A lineáris legkisebb négyzetek módszerével meghatározott egyenes meredeksége adja az OH + ELA (2) reakció sebességi együtthatóját.

Az OH + ELA reakció sebességi együtthatójára a különböző összehasonlító vizsgálatok elvégzésével összesen öt értéket kaptunk, amelyek között nincs számottevő eltérés, kielégítően egyeznek egymással.



4. Ábra. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 298$ K és $p = 85$ mbar).

Ezért az átlagukat vettük, és végeredményként a következő sebességi együttható értéket javasoljuk:

$$k_2(298 \text{ K}, 47\text{--}89 \text{ mbar}) = (3,43 \pm 0,52) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A hidroxilgyök és ELA reakciójáról egyetlen kinetikai adatot sem közöltek. Ezért egy becslési eljárással, az Atkinson és munkatársai által kidolgozott csoportadditivitási (SAR = Structure Activity Relationship) módszerrel próbálkoztunk, amit gyakran használnak OH-reakciók sebességi együtthatójának becslésére.¹² A kapott eredmény, k_2 (SAR, 298 K) = $5,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mintegy 40%-kal nagyobb a kísérleteinkben meghatározott sebességi együtthatónál. Ennek egyik lehetséges magyarázata az, hogy az ELA ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) molekula csoport-reaktivitási értékei eltérnek az Atkinson és munkatársai által táblázatosan megadott standard adatoktól. Különösen a C=O csoporthoz képest β -helyzetben lévő H-atomok reaktivitási hozzájárulása lehet bizonytalan.¹³

2.3. A GVL és ELA reaktivitása OH-gyökkel

Az 1. Táblázatban a γ -valerolakton és levulinsav-etilészter OH-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi együtthatóját összehasonlítottuk az irodalomban található,

néhány más szerves molekula OH-reakciójának sebességi együtthatójával, szobahőmérsékleten. A táblázatban megadtuk továbbá a molekulák OH-reakcióra vonatkozó élettartamát a troposzférában (ld. a 4. Szakaszban is).

Az OH + GVL reakcióval a legjobb összehasonlítást az azonos szénatomszámú alifás észter, az etil-propionát nyújtja, amelyre $k_3(\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3, 298 \text{ K}) = (2,14 \pm 0,30) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatót javasoltak egy újabb reakciókinetikai adatbázisban.¹⁴ Saját vizsgálatainkban a GVL és OH-gyök reakciójára ~45%-al kisebb sebességi együtthatót határoztunk meg. Megállapítható tehát, hogy a gyűrűs szerkezet csökkenti a reaktivitást. A reaktivitás csökkenése azonban csak kismértékű, és a γ -valerolakton viszonylag gyorsan reagál OH-gyökkel.

1. Táblázat. Néhány szerves molekula OH-reakciójának sebességi együtthatója és légköri élettartama.

Reaktáns (i)	$k_i(298\text{K})^a$	k_i/k_1	$\tau_{\text{OH}}(i)^b$
GVL (1)	$1,17 \cdot 10^{-12 \text{ c}}$	1	10 nap
ELA (2)	$3,43 \cdot 10^{-12 \text{ c}}$	2,9	4 nap
etil-propionát (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$2,14 \cdot 10^{-12 \text{ d}}$	1,8	5 nap
CH_4 (4)	$6,3 \cdot 10^{-15 \text{ e}}$	0,005	5 év
C_2H_6 (5)	$2,50 \cdot 10^{-13 \text{ e}}$	0,21	46 nap
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (6)	$1,73 \cdot 10^{-13 \text{ f}}$	0,15	10 hét
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ (7) ^e	$1,69 \cdot 10^{-11 \text{ g}}$	12,6	16 óra

^a $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ egységben. ^b A reaktánsok OH-reakcióra vonatkoztatott légköri élettartama teljes légköri elkeveredésüket feltételezve. ^c Jelen meghatározás eredménye. ^d Hivatkozás¹⁴. ^e Hivatkozás⁹. ^f Hivatkozás¹⁵. ^g Hivatkozás¹⁶.

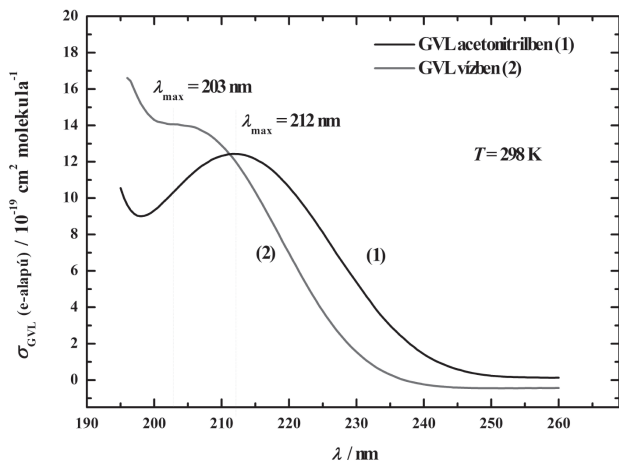
Az 1. Táblázatban megadott sebességi együtthatókat összehasonlítva látható, hogy több nagyságrend eltérés van köztük. A reaktivitásbeli különbségek alapvetően a lehasításra kerülő hidrogénatom szén-hidrogén kötéseinek az erősségét, a disszociációs energiákat tükrözik. A termodinamikai hatások mellett induktív hatások is szerepet játszanak azonban a reaktivitás meghatározásában. Az OH-gyök elektrofil reaktáns, így érthető, hogy pl. az elektronvonzó karbonil csoport csökkenti a hidrogénlehasítási reakciók sebességi együtthatóját. A kétféle hatás eredményeként a sebességi együtthatók széles tartományban változnak.

3. A γ -valerolakton fotokémiája

3.1. A GVL abszorpciós spektruma

Az abszorpciós spektrumot acetonitril és desztillált víz oldószerben határoztuk meg, az eredményeket az 5. Ábrán mutatjuk be. Az ábráról látható, hogy a GVL elnyelése a távoli UV tartományba esik, és 260 nm felett már gyakorlatilag nem nyel el. Mindkét oldószerben felvett spektrumnál egy széles abszorpciós sáv figyelhető meg, amelynek maximuma acetonitrilben 212 nm-nél, míg vízben 203 nm-nél található. Az eltérés a maximumok helyében azzal magyarázható, hogy a vizes közegben hidrogénhidas kötések alakulnak ki a GVL molekula észter csoportja és a H_2O molekulák között,

ami növeli a $>C=O$ csoport $n \rightarrow \pi^*$ átmenetének energiáját és így a spektrum a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el. A levulinsav-etilészter fényelnyelése szintén a távoli UV tartományba esik, ~ 209 nm abszorpciós maximummal,¹⁷ így sem a GVL, sem az ELA léghőmérsékletében nem játszik szerepet a fotolízisük.



5. Ábra. A γ -valerolaktón abszorpciós spektruma acetonitril (1) és víz (2) oldószerben.

A GVL fotokémiáját az exciplex lézerek 248 és 193 nm-es hullámhosszán tanulmányoztuk. Az utóbbi vizsgálatokhoz szükséges abszorpciós keresztmetszetet magával a lézerral, mint analízáló fényforrással határoztuk meg.¹⁸ A GVL abszorpciós keresztmetszetére gázfázisban a következő értéket kaptuk: σ_{GVL} (g, 193 nm, 298 K) = $(9,73 \pm 0,50) \cdot 10^{-20}$ cm² molekula⁻¹.

3.2. A GVL fotobomlási kvantumhatásfoka gázfázisban

A GVL gázfázisú fotokémiai vizsgálatát ArF exciplex lézerral (193 nm) végeztük, meghatároztuk a fotobomlás kvantumhasznosítási tényezőjét (Φ_3).



Ismert számú és energiájú lézerrimpulzussal sugároztuk be a különböző összetételű GVL/He gázelegyeket, és gázkromatográfiás analízissal mértük a GVL koncentrációjának csökkenését a fotolízis-idő függvényében ($T = 298 \pm 3$ K; $p = 1050$ mbar).

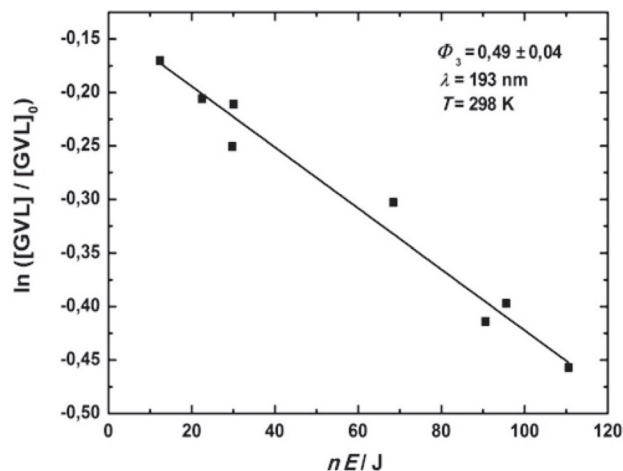
A kvantumhasznosítási tényező meghatározását, a kísérleti eredmények kiértékelését, a Csoportunkban korábban

kidolgozott módszerrel végeztük el.^{19,20} Ennek megfelelően, a 6. Ábrán a lövésenkénti lézereenergia és a lövésszám szorzatának (nE) függvényében ábrázoltuk a besugárzás utáni és előtti GVL koncentrációk hányadosának logaritmusát ($\ln([\text{GVL}] / [\text{GVL}]_0)$). A kísérleti pontokra egyenes illeszthető, amelynek meredeksége arányos a fotobomlás kvantumhatásfokával. Az arányossági tényező ismert állandókat, illetve a független mérésekkel meghatározott abszorpciós keresztmetszetet és ablak-áteresztési tényezőt tartalmazza.

A gázfázisú vizsgálatokban

$$\Phi_3(\text{g}, 193 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (0,49 \pm 0,04)$$

kvantumhasznosítási tényezőt határoztunk meg, ami azt jelenti, hogy az elnyelt fotonok kb. 50%-a okoz fotobomlást, a maradék 50% valamilyen más hatást fejt ki (ld. a következő Szakaszban).



6. Ábra. A fotolízis hatására bekövetkező GVL-fogyás a becsatolt lézereenergia függvényében gázfázisú minták vizsgálatokor.

3.3. A GVL fotolízis termékei, a fotobomlás mechanizmusa

A GVL fotolízis termékeit főleg 248-en, illetve néhány méréssel 193 nm hullámhosszon, acetonitril oldószerben vizsgáltuk ($T = 298$ K). A fotolízis során but-3-én-2-il-formiát, levulinaldehid, etilén, acetaldehid, transz-2-butén, cisz-2-butén, metán, acetilén, etán, propilén, metanol, szén-monoxid és szén-dioxid termékek keletkeznek. A felsorolt termékek közül a but-3-én-2-il-formiát a fő termék.

A meghatározott termékek összhangban vannak egy olyan fotokémiai mechanizmussal, amelyben a fényelnyelést követően a GVL gyűrűje különböző helyeken nyílik fel, így különböző biradikálisok keletkeznek, amelyekből komplex átrendeződéssel, vagy gyűrűszűküléssel jönnek létre az azonosított termékek. A mechanizmus vázlatát a 7. Ábrán mutatjuk be.

A javasolt mechanizmusban az α -val jelölt bomlás során egy C–C kötés hasad fel. A karbonil-csoport szénatomja és a mellette lévő szén közti kötés szakad fel, ezzel egy acil-alkil típusú biradikális jön létre. A biradikális molekulában feltehetően egy komplex átrendeződés, H-atom vándorlás játszódik le, amelynek eredményeként egy kettős kötés jön létre. Az így kialakult but-3-én-2-il-formiát, amint említettük, a fotolízis fő terméke.

Az α' -vel jelölt bomlásnál egy C–O kötés bomlik fel, az észter csoporton belül. Az így létrejövő biradikális vagy komplex átrendeződésen mehet keresztül, vagy metil-vándorlás is végbemehet, mindkét esetben a sémában feltüntetett, és a termékek között egyértelműen azonosított levulinaldehidet kapjuk.

A β -val jelölt bomlásban is egy C–O kötés szakad fel, és ekkor egy alkil-alkoxi biradikális keletkezik. Ebből a biradikálisból egy gyűrűszűkülési lépésben szén-dioxid válhat ki, miközben a molekulából metil-ciklopropán keletkezik. A CO₂-t kimutattuk, de metil-ciklopropánt

nem tudunk azonosítani a termékek között, azonosítottuk viszont a cisz- és transz-2-butént; közülük a stabilabb transz-izomer keletkezett jóval nagyobb mennyiségben. A butének valószínűleg a ciklopropán feszített gyűrűjének felnyílásával jönnek létre.

A tapasztalt, 1-nél lényegesen kisebb fotobomlási kvantumhatásfok (3.2. Szakasz) szintén jól értelmezhető a 7. Ábrán bemutatott mechanizmus alapján, ha feltételezzük, hogy a fényelnyelést követően keletkező biradikálisok nemcsak a termékek irányába reagálnak el, hanem képesek hatékonyan visszaalakulni a kiindulási γ -valerolakton molekulává is. A GVL molekula nem lumineszkál az alkalmazott fotolízis hullámhosszakon, így az 1-nél kisebb kvantumhatásfok nem magyarázható sugárzásos folyamatok végbemenetelével.²¹

A GVL fotokémiájára vonatkozó megállapításaink összhangban vannak Simonaitis és Pitts¹⁰ hagyományos fotokémiai módszerrel végzett kutatási eredményeivel. A két szerző, egyéb laktonok mellett, a GVL fotolízisét is vizsgálta, ami, tudomásunk szerint az egyetlen közlemény a témában.

4. A γ -valerolakton és levulinsav-etilészter troposzférikus élettartama

A GVL és ELA csak a rövid hullámhosszak tartományában (260 nm alatt) nyel el – ld. az előző Szakaszban, így fotolízisük a troposzférában elhanyagolható és valószínűleg légköri kimosódásuk is csak kis jelentőségű.²²

Így a GVL és ELA légköri sorsát alapvetően az OH-gyökkel végbemenő reakciójuk sebessége határozza meg. A reakciókinetikai kísérletekkel meghatározott sebességi együtthatók alapján megbecsülhető a GVL és ELA légköri élettartama. A légköri élettartam az adott molekula légköri lebomlására jellemző adat, amely azt mutatja meg, hogy mennyi idő alatt csökken a molekula légköri koncentrációja e -ad részére. Az OH-reakcióra vonatkoztatott élettartamra (τ_{OH}) egy hozzávetőleges becslést tehetünk a

$$\tau_{OH} = \frac{1}{k_i (298 \text{ K}) \times [\text{OH}]_{\text{atm}}} \quad i = 1, 2 \quad (I)$$

összefüggéssel, ahol $[\text{OH}]_{\text{atm}} \approx 10^6$ molekula cm^{-3} az átlagos globális OH-koncentráció,²³ és feltételezzük a reaktánsok teljes elkeveredését és állandó koncentrációját a légkörben.⁷ Így a megadott élettartamok felső becslést jelentenek.

Az 1. Táblázatban összehasonlítottuk a GVL és ELA reaktivitását néhány más szerves molekulával és ehhez kapcsolódóan megadtuk az OH-reakciókra vonatkozó élettartamokat. A táblázat adataiból látható, hogy a γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter légköri élettartama ~10 nap, illetve ~4 nap. Ezek viszonylag rövid élettartamok, összehasonlítva például az etán (~46 nap) vagy az aceton (~10 hét) élettartamával, ami azt jelenti, hogy nem kell számolni a GVL és ELA jelentős felszaporodásával a troposzféra körülményei között.

Amint említettük, az OH-reakcióra megadott élettartam az anyamolekula fogyására, kiürülésére vonatkozik. Valószínűleg a teljes lebomlásra vonatkozó élettartam sem

lesz lényegesen hosszabb az iniciálási lépésre meghatározottnál. Az iniciálási reakcióban ugyanis nagy valószínűséggel szénatomon centrált szabadgyökök keletkeznek, amelyek a hasonló gyökökre ismert módon gyors reakcióban reagálnak a levegő oxigénjével és vesznek részt további konszekutív bomlási és oxidációs reakciókban.⁷

5. Kísérleti rész

A GVL és ELA reakciókinetikai és fotokémiai kísérleteit többféle berendezésben végeztük, amelyek többségében központi szerepet kapnak az impulzuslézerek.

Az elemi reakciók kinetikai kísérleteit az úgynevezett „direkt” vagy „abszolút” módszerek alkalmazásával hajtottuk végre, amelynél a reagáló, vagy képződő atomokat és szabadgyököket közvetlenül, optikai úton detektáltuk a ms, illetve μ s időskálán.

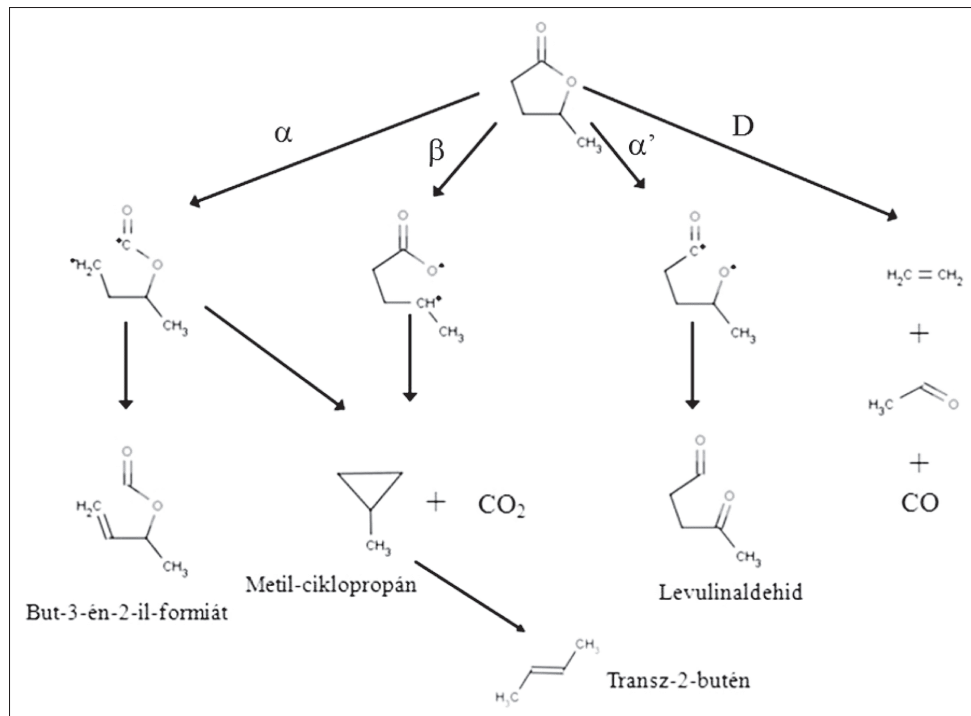
Az OH-reakciók kinetikáját az egymást kiegészítő gyorsáramlásos (Discharge Flow, DF) és impulzuslézer-fotolízis (Pulsed Laser Photolysis, PLP) módszerrel is tanulmányoztuk. A bruttó reakciók sebességi együtthatóit határoztuk meg, pszeudo-elsőrendű kinetikai körülmények között, a reaktánsok nagy feleslegében az OH-gyök koncentrációjához képest.

A DF módszer alkalmazásakor a reakciók kinetikáját nagy sebességű hélium gázáramban egy termosztált csőreaktorban vizsgáltuk. Az OH-gyököt H-atom és NO_2 reakciójával, a reaktor közepében elhelyezett mozgatható injektor belsejében állítottuk elő; a H-atomot hidrogénmolekula mikrohullámú disszociációjával hoztuk létre. Az OH-gyököt rezonancia-fluoreszcenciával (RF) detektáltuk. A gerjesztő fényforrás vízgőz mikrohullámú kisülésével működő OH-rezonancia lámpa volt (gerjesztési és detektálási hullámhossz ~308 nm). A DF-módszerrel az elemi reakciókat néhány mbar nyomáson lehet tanulmányozni, mivel ekkor teljesül az az alapvető feltételezés, hogy a reakcióidő megadható a reaktor belső átmérője és az áramlási sebesség alapján.

A PLP kísérletekben az OH-gyököt salétromsavgőz 248 nm-es exciplex-lézer fotolízisével állítottuk elő, és ugyancsak RF-módszerrel detektáltuk. A lézervillanást követően az OH-gyök reakcióba lép a GVL, illetve ELA reaktánsal és koncentrációja csökken; az RF-jel időbeli változása, „lecsengése” alapján határoztuk meg a reakció sebességi együtthatóját. A PLP-RF eljárás ~30 mbar feletti nyomástartományban ad megbízható eredményeket.

A fotokémiai kísérleteket exciplex-lézerrel hajtottuk végre. A fotobomlási kvantumhatásfok meghatározásakor a GVL lézerimpulzusok hatására bekövetkező fogyását mértük gázkromatográfiás analízisekkel (GC). Vizsgáltuk a fotolízis termékeit: az azonosításokat GC és GC-MS elemzésekkel végeztük el. A GVL abszorpciós spektrumát egy automata spektrofotométerrel határoztuk meg.

A GVL/He és ELA/He gázelegyek készítése speciális eljárással történt. Erre azért volt szükség, mert a GVL és ELA gőznyomása nagyon alacsony, mindössze néhány tized mbar.^{2,18} Ezért az elegykészítéshez a reaktánsokat folyadék formában juttattuk be egy leszívott 10 l-es Pyrex lombikba.



7. Ábra. A GVL javasolt fotobomlási mechanizmusa.

A lombik egy gázkromatográfiás mintavételre alkalmas szeptumos mintavevő feltétellel volt ellátva. Folyadék mikrofejszkendővel, adott térfogatú GVL-t (ill. ELA-t) juttattunk a lombik vákuumterébe, majd feltöltöttük héliummal. A kezdeti méréseknél azt tapasztaltuk, hogy szükség van az elegy összetételének vizsgálatára a fali adszorpciós hatások miatt. Ezért kidolgoztunk egy gázkromatográfiás eljárást, amelyenél egy inert belső standardot, perfluor-ciklobutánt (PCB) használtunk. GC analízisekkel megállapítottuk, hogy az elegy összetétele változik a laboratóriumi hőmérséklettel és a tárolási idővel. Ezért az elegykészítés és a kísérletek ideje alatt is termosztáltuk a lombikot. Felhasználás előtt az elkészített elegyet egy napig állni hagytuk keveredés céljából, és mielőtt a kísérleteket megkezdtük, GC analízissel ellenőriztük az elegy összetételét.

A kísérleti berendezések és módszerek részletes leírása megtalálható a Környezetkémiai Kutatócsoportban az utóbbi években született PhD értekezésekben.^{18,24,25,26}

Köszönetnyilvánítás

A kutatásokat a Magyar Kormány támogatásával, a Kutatási és Technológiai Innovációs Alap finanszírozta. Projektazonosító: KTIA_AIK_12-1-2012-0014; a projekt címe: „A megújuló energiaforrások újszerű felhasználására és korszerű energiátárolási eszközök fejlesztésére alkalmas innovatív eljárások tudományos megalapozása”.

Hivatkozások

- Fitzpatrick, S. W. Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials, U.S. Patent 5, 608, 105, 1997.
- Horváth, I.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. *Green Chemistry* **2008**, 238-242.
- Hayes, D. *Catalysis Today* **2009**, 138-151.
- Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L.; Horváth, I. *Topics in Catalysis* **2008**, 49-54.
- Alonso, D.; Wettstein, S.; Dumesic, J. *Green Chemistry* **2013**, 15, 584-595.
- Hayes, D. J.; Fitzpatrick, S. W.; Hayes, M. H.; Ross, J. R. H.; Kamm, M. *Biorefineries: Industrial Processes and Products*. Wiley, Weinheim **2005**.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr, J. N. *Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments, and applications*. Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, **2000**.
- Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2005**, 34, 757-1397.
- Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Barker, J. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Wine, P. H.; Abbatt, J. P. D.; Burkholder, J. B.; Kolb, C. E.; Moortgat, G. K.; Huie, R. E.; Orkin, V. L. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. *JPL Publication 10-6 Evaluation Number 17*, **2011**.
- Simonaitis, R.; Pitts, J. N., Jr. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, 108.
- Farkas, M.; Szabó, E.; Illés, Á.; Novodárszki, Gy.; Dóbbé, S. and Lendvay, G. (2015). Kinetics and mechanisms of the reaction of OH radicals with γ -valerolactone in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, közlésre előkészítve, a benyújtás várható ideje: 2015. április.
- Kwok, E.; Atkinson, R. *Atmospheric Environment* **1995**, 1685-1695.
- Farkas, M.; Illés, Á.; Petri, B.; Dóbbé, S. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* **2011**, 104, 251-257.
- Ammann, M.; Atkinson, R.; Cox, R. A.; Crowley, J.; Jenkin, M. E.; Hynes, R.; Mellouki, W.; Rossi, M. J.; Troe, J.; Wallington, T. (2009). IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry - data sheet HOx_VOC20, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>
- Vasvári, G.; Szilágyi, I.; Bencsura, A.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Henon, E.; Canneaux, S.; Bohr, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 551-555.
- Dóbbé, S.; Khachatryan, L.; Bérces, T. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1989**, 93, 847-852.

17. Illés, Á. Nem publikált eredmény (készülő PhD értekezés, **2015**).
18. Farkas, M. A γ -valerolakton és levulinsav-etilészter reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Eötvös Loránd Tudományegyetem, PhD értekezés, **2014**.
19. Nádasdi, R.; Kovács, G.; Szilágyi, I.; Demeter, A.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F. *Chemical Physics Letters* **2007**, *440*, 31-35.
20. Nádasdi, R.; Zügner, G. L.; Farkas, M.; Dóbbé, S.; Maeda, S.; Morokuma, K. *Chemphyschem* **2010**, *11*, 3883-3895.
21. Demeter, A. (**2013**). személyes közlés.
22. Sander, R. *Compilation of Henry's Law Constant for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3)*. <http://www.henrys-law.org>, **1999**.
23. Heard, D. and Pilling, M. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 5163-5198.
24. Farkas, E. Az aceton és az acetonilgyök néhány légkörkémiailag fontos elemi reakciójának kinetikai vizsgálata, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, **2005**.
25. Kovács, G. Néhány fluor- és karbonilvegyület légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, **2006**.
26. Zügner, G. L. Az éghajlatváltozás és a légkör kémiájának kapcsolata: néhány fluor- és oxigéntartalmú szerves molekula reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, **2012**.

Atmospheric chemistry of second generation biofuels: reaction kinetics and photochemistry study

The automotive fuels and raw materials for the chemical industry are for their greatest part of fossil origin. Clearly, the supply of fossil feedstocks is getting more and more limited. Alternatives are the renewable biomaterials including the so-called second generation (2G) biofuels and industry chemicals. They can be produced from non-edible biomass consisting of cellulose, hemicellulose and lignin. One of the most important 2G biomaterials is levulinic acid (2-oxo-pentanoic acid) (LA), from which γ -valerolactone (GVL) and ethyl levulinate (ELA) can be produced. These are the model molecules for our current work.

Sustainability is a key aspect for the realization of the „bioeconomy”. This aspect requires the consideration of the effect of the new biomaterials on the environment, including the chemistry of the environment. It is unavoidable that GVL and ELA get into the atmosphere, during their practical application influencing the quality of air through their chemical reactions. The complex chemical processes of combustion and the atmosphere are studied by using computer models. Reliability of the models is dependent on the kinetic and photochemical parameters of the constituting elementary processes. The subject of our present work is the determination and discussion of such parameters.

We have used several 'purpose-built' experimental setups and methods in our reaction kinetic and photochemical experiments, characteristic for them is that most of them involve the application of pulsed lasers.

The OH-reactions were studied by the application of the complementary experimental techniques of Discharge Flow (DF) and Pulsed Laser Photolysis (PLP). Rate coefficient for overall reactions have been determined under pseudo-first-order conditions in large excess of reactants over the OH concentration. OH radicals were detected by resonance-fluorescence (RF).

The photolysis experiments were carried out at 193 and 248 nm wavelength using exciplex lasers. The photodissociation quantum yield of GVL was determined by measuring the depletion of the concentration of GVL by gas chromatographic analysis (GC). GC and GC-MS analytical methods were used for the identification and quantitative measurements of the photolysis products.

The rate coefficient of the gas phase elementary reaction of OH with GVL has been determined by using two independent reaction kinetic methods at laboratory temperature and at three reaction pressures. The two methods have provided results in good agreement indicating the reaction to be independent of pressure. Thus, their average is proposed for the rate coefficient of the OH + GVL reaction at room temperature:

$$k_1(298\text{ K}, 2.95 - 91\text{ mbar He}) = (1.17 \pm 0.11(2\sigma)) 10^{-12}\text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}.$$

The temperature dependence of the OH + GVL reaction has been studied over the temperature range 298 – 423 K. The temperature dependence has been concluded to deviate from the Arrhenius law: the rate coefficient in the lower temperature range changes less-and-less with decreasing temperature. The experimentally determined temperature dependence is described well by a 2-exponential rate expression ($T = 298 - 423\text{ K}$):

$$k_1 = 9.1 \cdot 10^{-13} \exp(66.9 / T) + 5.4 \cdot 10^{-9} \exp(-3606.2 / T) \text{ (cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{)}.$$

The rate coefficient for the reaction of OH with ethyl levulinate has been determined at room temperature with the PLP/RF method and varying the other experimental parameters in a wide range. The following result has been obtained:

$$k_2(298\text{ K}, 47 - 89\text{ mbar}) = (3.43 \pm 0.52) 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}.$$

The absorption spectrum of GVL has been found to possess a wide absorption band with maxima at 212 and 203 nm wavelengths in acetonitrile and water solutions, respectively. This result indicates that photolysis of GVL can't be an important process under tropospheric conditions.

The photochemistry of GVL was studied using exciplex-laser photolysis at 193 and 248 nm wavelengths ($T = 298\text{ K}$). The photodissociation quantum yield (GVL's consumption QY) has been determined in the gas phase to be: $\Phi_3(193\text{ nm}, g) = 0.49 \pm 0.04$. Several photolysis products have been identified, including but-3-ene-2-yl-formate (the main product), levulinic aldehyde, ethylene and acetaldehyde.

The identified photolysis products and the determined quantum yield support the proposed *photochemical mechanism*. In this mechanism, following light absorption, the GVL ring opens at different sites forming different biradicals. Complex rearrangements or CO₂-elimination leads to the formation of the identified products. The less-than-unity quantum yield can be understood by considering that the biradicals can reform the initial GVL molecule.

By making use of the determined rate coefficients, the *atmospheric lifetimes* for the new biomaterials γ -valerolactone and ethyl levulinate are estimated to be ~10 and ~4 days, respectively. These relatively short lifetimes imply that GVL and ELA are not expected to accumulate in the atmosphere even if their practical usage will become significant in the future.

Direct and relative rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with 2-methyltetrahydrofuran at room temperature

Ádám Illés • Mária Farkas • Gábor László Zügner • Gyula Novodárszki • Magdolna Mihályi • Sándor Dóbé

Abstract 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) is a renewable green solvent, a platform molecule for organic syntheses and a potential automotive fuel or fuel additive that can be produced efficiently from lignocellulosic biomass. Its reaction with OH radicals is important concerning both of its atmospheric fate and combustion. Kinetics of the overall reaction $\text{OH} + 2\text{-MTHF} \rightarrow \text{products}$ (1) were studied at room temperature ($T = 298 \pm 1$ K) using both direct and relative kinetic methods. The low pressure fast discharge flow (DF) experiments coupled with resonance fluorescence (RF) detection of OH have provided the direct rate coefficient of k_1 (298 K, 2.64 mbar He) = $(1.21 \pm 0.14 (\pm 2\sigma)) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The relative-rate experiments (RR) with gas-chromatographic (GC) analysis were performed at higher pressure in synthetic air using the reaction $\text{OH} + \text{cyclohexane (}c\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{)} \rightarrow \text{products}$ (2) as reference. The determined rate coefficient ratio $k_1/k_2 = 3.80 \pm 0.17 (\pm 2\sigma)$ has been converted to k_1 (298 K, 1030 mbar air) = $(2.65 \pm 0.55 (\pm 2\sigma)) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This k_1 value agrees reasonably well with the only other rate coefficient reported which was determined also at higher pressures. Comparison with the DF result indicates a possible pressure dependence of the reaction. Impact of 2-MTHF on the chemistry of the atmosphere has been briefly discussed.

Keywords Biomass-derived chemicals • 2-methyltetrahydrofuran • OH radicals • Reaction kinetics • Atmospheric chemistry

Introduction

Biomass represents a huge renewable supply of lignocellulosic substances that can be used for the production of chemicals, energy, and solvents providing the potential to replace fossil commodities and therefore help mitigate global warming [1], [2], [3]. There has been a huge increase of the number of publications in the literature concerning the catalytic conversion of biomass and biomass-derived resources to “low carbon footprint” value-added chemicals including biofuels [4] [5]-[8]. The cyclic ether 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) is one of the most promising renewable biomolecules. It can be produced from biomass through furfural, or levulinic acid (LA) with high yields. The title molecule 2-methyltetrahydrofuran is produced from LA through the C5-cyclic ester, γ -valerolactone (GVL), which in itself is also a versatile platform molecule, produced by using a multitude of homogeneous and heterogeneous catalytic methods. Importantly, there have been more and more efficient catalysts available that do not necessitate the use of expensive noble metals [4], [9].

2-MTHF is a particularly valuable alternative solvent for the pharmaceutical industry. It is an aprotic polar solvent to replace, e.g., tetrahydrofuran (THF), which is derived from fossil reserves and also dichloromethane (CH_2Cl_2), which is known harmful to the Earth’s protecting ozone layer. The physical and chemical properties of 2-MTHF, such as, its low solubility in water, higher boiling point and remarkable stability make attractive its application in syntheses involving organometallics and organocatalysis and also for processing lignocellulosic substances [10].

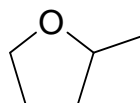
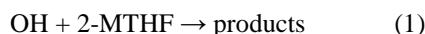
2-MTHF can also be used favourably as a biofuel blended to gasoline in a wide mixing range [11]. 2-MTHF belongs to the group of second generation biofuels (2G) that are produced from biomass, i.e., non-edible cellulose, hemicellulose or lignin, and so it does not compete with food production, unlike the first generation biofuels (1G), such as corn ethanol [12]. Recently proposed LA-derived 2G biofuels, beside 2-MTHF, include ethyl levulinate (ELA) [4], GVL [5], [13] and 2,5-dimethyltetrahydrofuran (DMTHF) [14]. Moshhammer and co-authors have recently published a sophisticated experimental and detailed modelling study on the combustion and flame of 2-MTHF [15]. The authors have presented also an in-depth overview of the related combustion literature [15]. In view of the excellent physical, chemical and fuel properties, environmental and potential economic advantages of 2-MTHF, its market-share is expected to grow rapidly in the future bringing down the price of this biomass-based chemical.

Á. Illés • M. Farkas • G.L. Zügner • Gy. Novodárszki • M. Mihályi • S. Dóbé (✉)

Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, Magyar tudósok körútja 2, Budapest 1117, Hungary
e-mail: dobe.sandor@tk.mta.hu

Some release of 2-MTHF into the atmosphere is inevitable during its use as a biofuel in transportation or as a solvent in organic synthesis. Thus, we strongly believe that it is of vital importance to make reliable assessment of the atmospheric chemistry and environmental impact of this renewable chemical before its widespread use, as it should be in the case of any other industrial chemicals or alternative fuels proposed in recent years. In the atmosphere, the fate of 2-MTHF is essentially determined by the rate of its reactions with OH radicals. For an assessment of the atmospheric impact of 2-MTHF, rate coefficients for OH reactions at and below ambient conditions are needed. Moreover, rate parameters for the reactions of OH with 2-MTHF are needed in a wide range of temperature and pressure for the development of predictive chemical kinetic models for combustion applications.

Here we report rate coefficient for the reaction of OH radicals with 2-MTHF at room temperature ($T = 298 \pm 1$ K) by using both absolute and relative kinetic methods. Our work is part of a series of experimental and theoretical investigations that have been in progress on the kinetics, photochemistry and catalysis of 2G renewables. Our preliminary results on the kinetics of the OH + 2-methyltetrahydrofuran (1) reaction have been reported in [16].



2-methyltetrahydrofuran, 2-MTHF.

Experimental

Discharge flow technique (DF–RF)

We have applied our conventional low pressure fast discharge flow apparatus (DF) coupled with resonance fluorescence (RF) detection of OH radicals [17–18] to perform the direct kinetic experiments. Since a few modifications of the apparatus have been made, we describe it here in some more detail; a schematic drawing of the apparatus is presented in Fig. 1.

As previously, our flow-tube reactor was positioned vertically providing a convenient way of its fitting with detection ports and gas introducing lines. The reactor was constructed of Pyrex and had an inner diameter of 40.1 mm and an overall length of 600 mm. Its internal surface was coated with a thin layer of halocarbon wax (Halocarbon Corporation, Series 1200) to reduce the effect of heterogeneous wall reactions. The reactor was surrounded by a thermostating gown through which distilled water was circulated in the current experiments at room temperature by means of a thermostat (Julabo, F81-MV). The reaction pressure was measured at the downstream end of the reactor by using a calibrated capacitance manometer (MKS Baratron, 10 Torr head). The reactor was equipped coaxially with a moveable injector to vary the reaction time. The injector consisted of an outer tube of 16 mm o.d., surrounding a coaxial shorter tube of 6 mm o.d. OH was obtained by reacting hydrogen atoms with a slight excess of NO₂ inside the moveable injector: $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$. H atoms were generated by 2450 MHz microwave dissociation of H₂ in a large excess of He flow (Medical Supplies, Microtron 200 generator) discharged in a quartz tube which was attached to the upstream end of the injector (Fig. 1). The gas stream passed through the discharge contained Ar in a small percentage (~0.002%) to facilitate dissociation of H₂; the effective degree of dissociation was ~15%. OH entered the flow-tube from the injector through radially directed, ~1 mm diameter holes. This arrangement had the advantage of providing constant initial OH concentration at each position of the injector and facilitated fast mixing of the reactants. Concentrations of the OH-source molecules were: $[\text{NO}_2] \approx 4 \times 10^{12}$ and $[\text{H}_2] \approx 6 \times 10^{12}$ molecule cm⁻³.

The flow tube and the moveable injector were connected to a gas-handling vacuum system; flexible stainless-steel tubes (1 m × 12 mm i.d.) were used for the connection of the injector. The gas-handling system was operated by two-stage rotary vacuum pumps (Tungsramp BP-8 and Alcatel CIT) which also served for the evacuation of the flow-tube section between succeeding experiments; the goodness of the vacuum was monitored by Pirani gauges (Edwards, AGD 101M and MLW, PP-Vacuometer). Gas mixtures, needed for the experiments were prepared on the vacuum line premixed with helium by using MKS Baratron pressure meters (10, 100 and 1000 Torr heads).

Helium was the carrier gas which entered the flow system through liquid-nitrogen-cooled activated silica gel traps for further purification. He flows were regulated and monitored by calibrated mass-flow controllers (Tylan, FC-260 and Aalborg, GFC 17). Smaller flows were regulated by needle valves (Hoke, Micromite) and were determined by measuring the pressure rise in known volumes by means of pressure transducers (EI Division and Schaewitz) connected to a strip-chart recorder (Radelkis, OH-814).

The average linear flow velocity was $v_{\text{lin}} \approx 2000$ cm s⁻¹ corresponding to ~60 cm³ s⁻¹ volumetric flow rate. This flow velocity is significantly faster than used previously in most of our DF experiments, e.g. in [17] and [19], but it was needed because of the high rate of the studied reaction. Thus, the apparatus was operated by three rotary

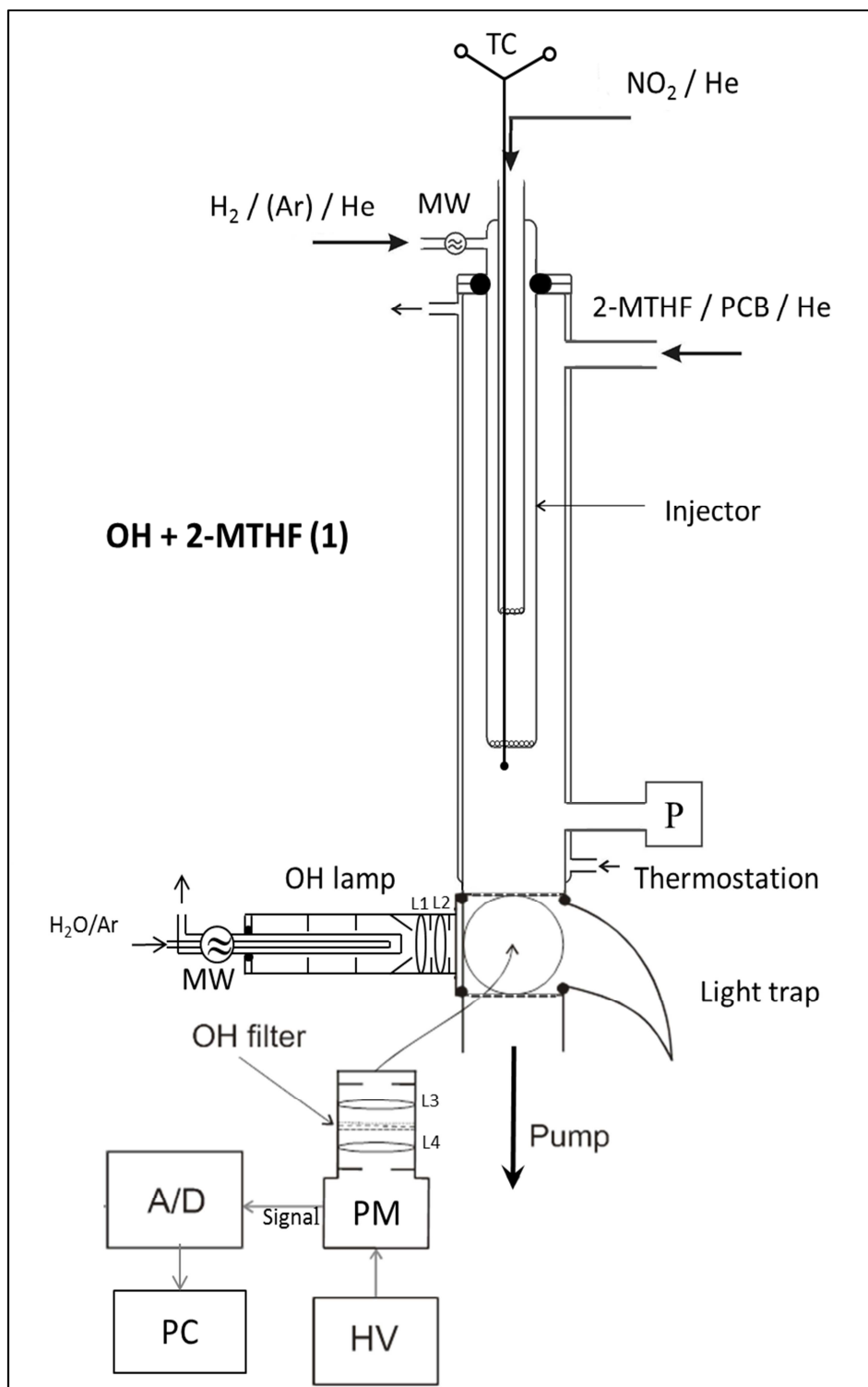


Fig. 1 DF-RF apparatus and gas flows applied to study kinetics of the reaction of OH radicals with 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF). MW: microwave discharge; TC: thermocouple; PCB: GC internal standard, perfluoro-cyclo-butane (PCB); P: pressure meter; L1-L4: Suprasil lenses; PMT: photomultiplier; A/D: analogue-to-digital converter; PC: computer for signal averaging and data acquisition; HV: high voltage power supply.

pumps of high pumping capacities (Edwards 40-L, Edwards 80-L and Tungsram BPL-25). The pumps were connected to the flow tube through large traps cooled with liquid nitrogen in order to avoid back diffusion of oil vapour and for removing condensable corrosive vapours. The DF technique allowed the reaction to be studied with ~ 0.3 ms time resolution.

The lower end of the flow tube was coupled to a black-anodised aluminum fluorescence cell mounted with Suprasil (Heraeus) windows. The OH radicals were detected by $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ resonance fluorescence (RF), and a microwave-powered discharge lamp provided the exciting RF radiation (AHF-Analysentechnik, GMW 24-303 DR generator). A novel construction RF lamp assembly was used in the experiments (Fig. 1). The lamp was a coaxially arranged double quartz tube through which water-saturated Ar ($\sim 1\%$ H_2O in Ar) was flown at ~ 1 mbar pressure. The optimal flow and pressure conditions for the RF lamp were set by a needle valve (Hoke, Micromite) and a pressure meter (MKS Baratron, 10 Torr head).

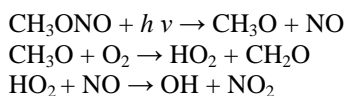
The induced RF radiation was collected at right angles to both the optical axis of the lamp and the gas stream and imaged onto the photocathode of a photomultiplier (EMI, 9781QB). The PM viewed the OH fluorescence through an interference filter with the optical properties of $\lambda_{\max} = 307$ nm, $T_{\max} = 25\%$ and $FWHM = 25$ nm (LOT-Oriel). Blackened baffles and light traps were used to reduce scattered light in the detection volume.

The analogue signal from the PM was digitalized and transferred to a laboratory PC for averaging and further data acquisition using a purpose-built hardware-software system (H-Interorg Ltd, 2013) which provided an on-line estimation of the rate coefficient of the reaction. OH detection sensitivity was $\sim 1 \times 10^9$ molecules cm^{-3} .

The 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) reactant was introduced into the reactor from 2-MTHF/PCB/He gas mixtures that were prepared manometrically in 10 L Pyrex bulbs and were allowed to mix for at least 4 hours prior to use; the 2-MTHF concentration was typically $\sim 5\%$. The inert internal GC standard perfluoro-cyclo-butane (PCB) served for determination of the accurate concentration of 2-MTHF in the gas mixtures; no measurable changes were observed during a few days of storage time. The liquid 2-MTHF samples contained 250 ppm butyl-hydroxyl-toluol (BHT) as a stabilizer. No BHT has been found in the gas mixtures by GC analysis in line with that the boiling point of BHT (265 °C) is much higher than that of 2-MTHF (79 °C).

Relative-rate technique (RR-GC)

The relative-rate (RR) kinetic experiments were carried out in a 19.8 cm (optical length) \times 2.1 cm (internal diameter) jacketed cylindrical quartz cell which was fitted with Suprasil windows and was thermostated to room temperature by means of a thermostat (Julabo, F81-MV). The photolysis cell was equipped with a GC sampling port, which included a septum joint and could be evacuated separately. The reaction temperature inside the cell was measured with a retractable thermocouple and was found constant at 1 K. OH radicals were produced by photo-oxidation of methyl nitrite in atmospheric pressure synthetic air:



For photolytic production of OH radicals, we used a modified cinema projector, the light source of which was a 3 kW Xe lamp. This light source is of much higher power than required for the current kinetic experiments, but it is intended to be used also for a subsequent product study of the OH/2-MTHF/air photo-oxidation reaction system using a large-volume photoreactor. A parabolic reflector collimated the light of the Xe lamp to a parallel beam and was passed through a heat reflecting mirror and three water filters of 11 cm optical paths each to remove the heat ballast. The middle part of the light beam entering the photolysis cell was cut by a 20 cm diameter blend bored in the middle of a blackened metal plate and the light intensity was reduced by metal sieves.

The reaction mixtures contained $(1.48-2.72) \times 10^{16}$ molecules cm^{-3} 2-MTHF reactant, $(0.70-1.16) \times 10^{16}$ molecules cm^{-3} *c*-C₆H₁₂ reference reactant, 0.4×10^{16} molecules cm^{-3} *c*-C₄F₈ (internal GC standard), $\sim 5 \times 10^{16}$ molecules cm^{-3} methyl nitrite, and synthetic air close to 1 bar. The gas mixtures were prepared on a conventional vacuum line in a 10 L Pyrex bulb using MKS Baratron pressure gauges (10 and 1000 Torr heads). In a test experiment, the reaction mixture was allowed to stand for 48 hours in the dark in the 10 L Pyrex container: there was no observable loss of the reactants.

The concentration depletions of 2-MTHF and the *c*-C₆H₁₂ reference compound were determined by temperature programmed gas-chromatography (GC) between 100 and 160 °C using flame ionization (FID) detection (Agilent, 7890A GC). A QS-BOND (Restek) fused silica capillary column (30 m \times 0.53 mm \times 20 μ m film thickness) served for the separation of the compounds; He was the carrier gas. During analysis, the sampling line of the reactor was flushed through with the reaction mixture and samples for GC analysis were withdrawn by a gastight syringe.

The quoted uncertainties are two standard deviations throughout the paper and represent precision only. The errors are typically those that have returned from standard curve fitting procedures and have always been propagated for the derived quantities. Suppliers and purities of the materials used in the DF-RF and RR-GC experiments have been summarized in Table 1.

Table 1 Materials used in the experiments

Name	Supplier	Purity (%)	Note
He	Messer-Griesheim	99.996	a
H ₂	Messer Hungaria	99.999	a
Synthetic air	Messer Hungaria	≥ 99.99	a
Ar	Linde	99.995	a,b
H ₂ O		Ion exchange water	b
NO ₂	Messer-Griesheim	≥ 99	c
2-MTHF	Aldrich	≥ 99	d, e
<i>c</i> -C ₄ F ₈ (PCB)	PCR Inc.	99	e, f
<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	Aldrich	≥ 99	e, g
CH ₃ ONO	Synthesized	>99.5	h, c

^a Used as provided; He was passed through N₂(l) traps filled with activated silica gel before entering the flow reactor

^b Used for the operation of the OH resonance fluorescence lamp

^c Purified by multiple low temperature distillations in vacuum until the frozen NO₂ became ‘bright white’

^d 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF); the liquid sample contained 250 ppm butyl-hydroxyl-toluol (BHT) as a stabilizer

^e Degassed prior to use

^f GC internal standard, perfluoro-cyclo-butane (PCB)

^g Reference reactant, cyclohexane (*c*-C₆H₁₂)

^h Prepared from methanol with nitrous acid [20] and purified by multiple bulb-to-bulb distillations in vacuum and stored at 255 K in darkness

Results

Determination of k_1 from DF–RF experiments

The discharge flow experiments were conducted at $T = 298 \pm 1$ K reaction temperature and $p = 2.64 \pm 0.10$ mbar He pressure. The standard pseudo-first-order kinetic method with the plug-flow approximation was employed to determine rate coefficient for the overall reaction of OH with 2-MTHF using a large excess of [2-MTHF] over the initial hydroxyl radical concentration of $[\text{OH}]_0 \approx 1 \times 10^{11}$ molecule cm⁻³. The 2-MTHF concentration was varied between 1.65 and 27.3×10^{12} molecules cm⁻³. The experiments were performed by recording the OH resonance fluorescence signal magnitudes vs. the varied reaction distance, Δz , with, S_{on} , and without, S_{off} , of the reactant 2-MTHF flow. The experimental observables were evaluated by equations (I) – (III):

$$-\ln\left(\frac{S_{\text{on}}}{S_{\text{off}}}\right) = k_1' \times \frac{\Delta z}{v_{\text{lin}}} \quad (\text{I})$$

$$k_1' = k_1 \times [2 - \text{MTHF}] + \text{const} \cdot \quad (\text{II})$$

$$-\ln S_{\text{off}} = k_w \times \frac{\Delta z}{v_{\text{lin}}} \quad (\text{III})$$

The measured hydroxyl decays, when plotted according to eqn. (I), displayed straight lines, the slopes provided the pseudo-first-order rate coefficient (decay constant), k_1' . Sample decay plots are presented in Fig. 2, and Fig. 3 shows a plot of k_1' versus [2-MTHF]; the bimolecular rate coefficient, k_1 , was obtained by weighted linear least-squares (LSQ) analysis. The plotted $\ln S_{\text{off}}$ vs. Δz data gave also straight lines, the slopes of which supplied the ‘wall rate coefficient’ of $k_w \approx 25$ s⁻¹. This is of the usual magnitude for heterogeneous loss of OH we observed previously for OH reactions with oxygenated organics. No corrections of the pseudo-first-order rate coefficients have been made for axial and radial diffusional effects and viscous pressure drop. Estimations by reported formulas [21–22] have shown the corrections to be small and partially cancelling each other’s effect for our experimental conditions. The experimental parameters and kinetic results have been summarized in Table 2.

Table 2 Experimental conditions and kinetic results for the DF-RF study of the OH + 2-MTHF (1) reaction ($T = 298 \pm 1$ K, $p = 2.64 \pm 0.10$ mbar He)

$10^{-13} \times [2\text{-MTHF}]$ (molecules cm^{-3})	k_1' (s^{-1})	v_{lin} (cm s^{-1})	k_w (s^{-1})	$10^{11} \times k_1$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	No. ^a
1.65–27.3	45–363	1100–2100	25 ± 8	1.21 ± 0.14	39

^a Number of k_1' determinations

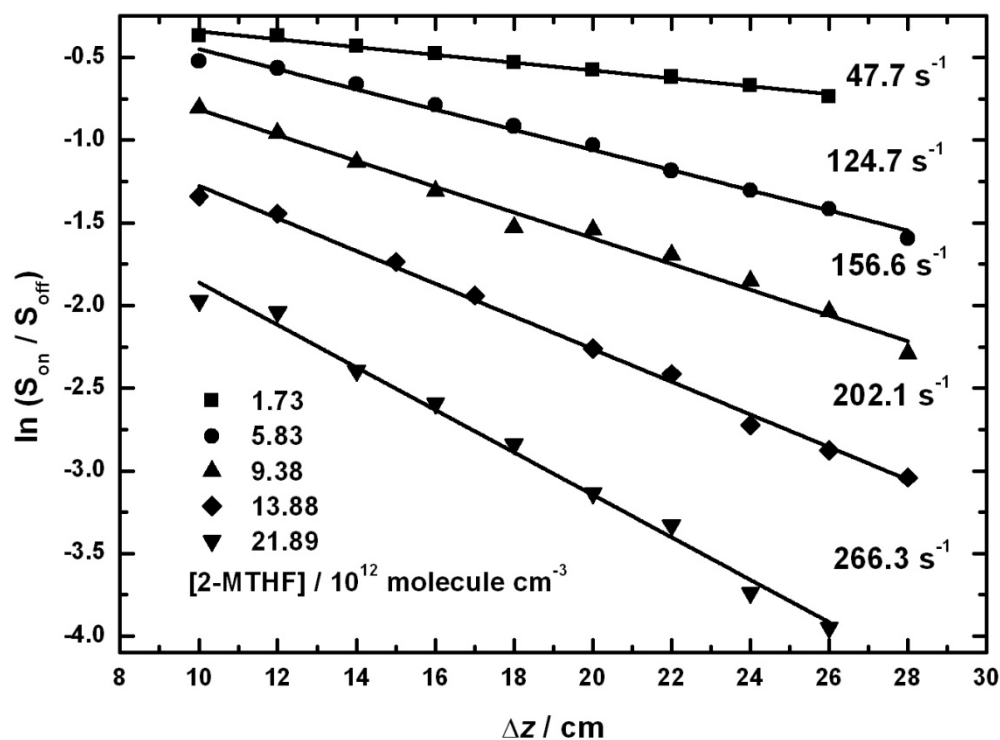


Fig. 2 Typical semi-logarithmic OH decay plots from DF-RF experiments of reaction (1). The numbers attached to the straight lines are pseudo-first-order rate coefficients measured at the respective 2-MTHF concentrations.

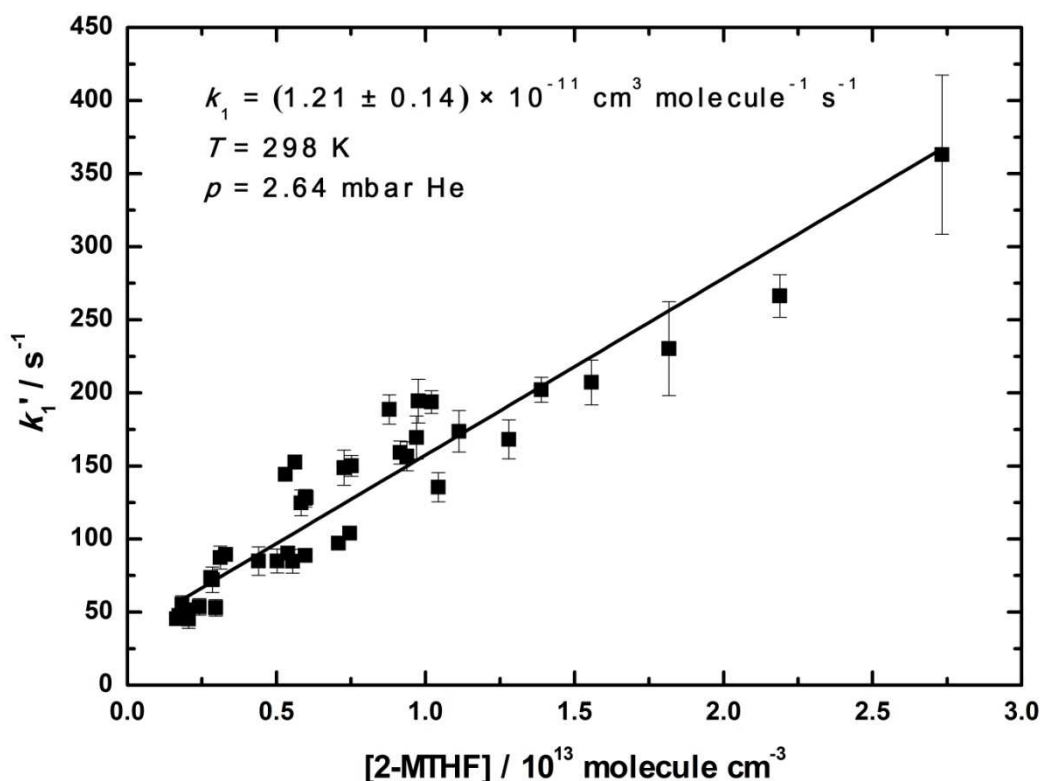


Fig. 3 Plot of pseudo-first-order rate coefficients against the 2-methyltetrahydrofuran concentration. The slope provides k_1 .

Determination of k_1 from RR–GC experiments

The relative-rate experiments were carried out at $T = (298 \pm 1)$ K reaction temperature in $p = (1030 \pm 20)$ mbar synthetic air. The rate coefficient ratio, k_1/k_2 , was obtained by comparing the rate of loss of the reactant 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) to that of the reference compound, *c*-hexane (*c*-C₆H₁₂).



Provided that the reactant and the reference compound are removed solely by reactions with OH radicals and are not reformed in any process, the standard RR expression is derived:

$$\ln\left(\frac{[2\text{-MTHF}]_0}{[2\text{-MTHF}]_t}\right) = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \times \ln\left(\frac{[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_0}{[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_t}\right) \quad (\text{IV})$$

where $[2\text{-MTHF}]_0$, $[2\text{-MTHF}]_t$, $[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_0$, and $[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_t$ are the concentrations at time $t = 0$ and subsequent times, t . Thus, a plot of $\ln([2\text{-MTHF}]_0/[2\text{-MTHF}]_t)$ against $\ln([c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_0/[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_t)$ should be a straight line with slope of k_1/k_2 and intercept of zero. The data obtained from several irradiations are plotted according to equation (IV) in Fig. 4. Linear least-squares (LSQ) fitting procedure yields the rate coefficient ratio $k_1/k_2 = (3.80 \pm 0.17)$ and an intercept of zero within the experimental uncertainties.

The determined rate coefficient ratio has been put to an absolute scale by making use of the rate coefficient of the reference reaction $\text{OH} + c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ (2) recommended by Atkinson in his critical data evaluation, k_2 (298 K) = $(6.97 \pm 1.41) \times 10^{-12}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ [23]. In this way, the rate coefficient of k_1 (298 K, 1030 mbar air) = $(2.65 \pm 0.55) \times 10^{-11}$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹ is obtained. Results of the RR–GC experiments have been summarised in Table 3.

Table 3 Experimental conditions and kinetic results for the reaction of OH radicals with 2-MTHF using the relative-rate kinetic method with *c*-C₆H₁₂ as the reference reactant ($T = 298 \pm 1$ K, $p = 1030 \pm 20$ mbar synthetic air)

$10^{-16} \times [2\text{-MTHF}]_0$ (molecules cm ⁻³)	$10^{-16} \times [c\text{-C}_6\text{H}_{12}]_0$ (molecules cm ⁻³)	k_1/k_2	$10^{12} \times k_2$ (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	$10^{11} \times k_1$ (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	No. ^a
1.48–2.72	0.70–1.16	(3.80 ± 0.17)	6.97 ± 1.41 ^b	2.65 ± 0.55	11

^a Number of RR data points (see Fig. 4)

^b Taken from [23]

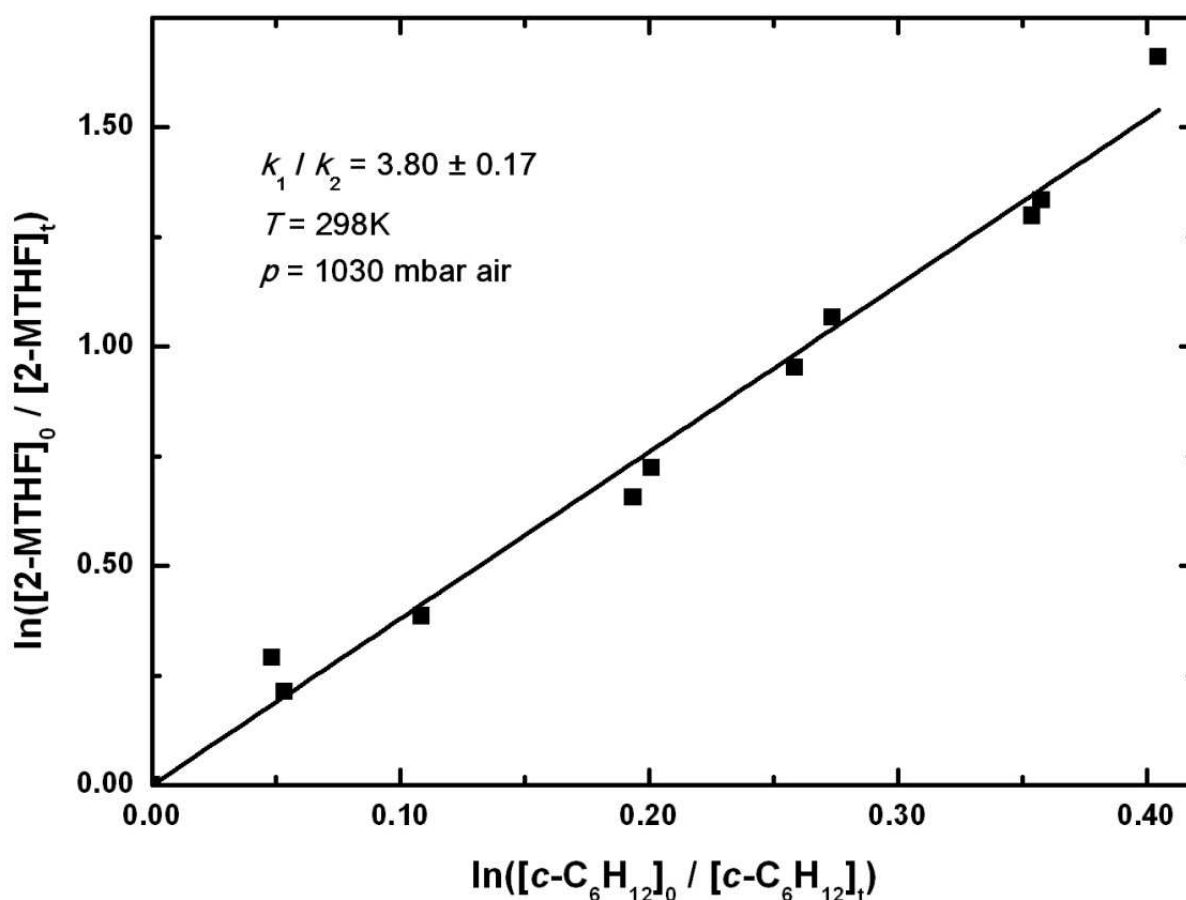


Fig. 4 Relative-rate plot used to determine the rate coefficient ratio $k_1(\text{OH} + 2\text{-MTHF})/k_2(\text{OH} + c\text{-C}_6\text{H}_{12})$

Discussion

Kinetics of the reaction of OH with 2-MTHF

The following rate coefficients are obtained for the reaction $\text{OH} + 2\text{-MTHF}$ (1) from our current work:

DF–RF result:

$$k_1(298 \text{ K}, 2.64 \text{ mbar He}) = (1.21 \pm 0.14 (\pm 2\sigma)) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

RR–GC result:

$$k_1(298 \text{ K}, 1030 \text{ mbar air}) = (2.65 \pm 0.55 (\pm 2\sigma)) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

The determined rate coefficients are large values displaying high reactivity of OH with the cyclic ether 2-MTHF similarly to open-chain aliphatic ethers, see, e.g., [24–26] and references therein. It is to be noted, moreover

that the k_1 value determined at ~ 3 mbar is less than half of that measured at ~ 1 bar suggesting a possible pressure dependence of the reaction.

To our knowledge, a single other kinetic study has been reported on the reaction of OH radicals with 2-methyltetrahydrofuran [27]. Wallington and co-workers applied the direct technique of flash photolysis (FP) coupled with RF monitoring of OH and also the relative-rate technique of stationary photolysis (SP) combined with FTIR analysis by performing the experiments in 47 mbar Ar and 980 mbar synthetic air, respectively [27]. They have concluded the results obtained with the two methods to agree well and proposed a room temperature rate coefficient of $k_1(298\text{ K}) = 2.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Our RR–GC rate coefficient is higher by $\sim 19\%$ and the low pressure DF–RF rate coefficient is lower by a factor of ~ 1.8 . If one compares the high pressure RR results only, our rate coefficient agrees within error limits with that reported by Wallington et al.: $k_1(295\text{ K}, 980\text{ mbar air}) = (2.53 \pm 0.31)$ [27] and $k_1(298\text{ K}, 1030\text{ mbar air}) = (2.65 \pm 0.55)$, this work, both given in $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Reaction (1) is anticipated to proceed via H-atom abstraction. There are several examples in the recent chemical kinetic literature revealing that many of the hydrogen abstraction reactions of OH radicals proceed via the formation of hydrogen-bonded ‘pre-reaction’ complexes (PRCs) which frequently give rise to specific kinetic features, such as a pressure dependence and unusual temperature dependence (see, e.g., the review papers of [28–29] and [30]). In a very recent theoretical article, Simmie has reported on the kinetics, mechanism and thermochemistry of the reactions of cyclic ethers with different free radicals including the reaction of OH with 2-MTHF [31]. Simmie has performed high level quantum chemistry computations and found the abstraction by OH to occur through the formation of PRC along the reaction path possessing the sizable binding energy of $\sim(-23)$ kJ mol^{-1} . The computations have shown abstraction from methyl to be negligible compared with abstraction of ring H-atoms which occur through negative barriers [31] in accordance with the high rate coefficient measured experimentally.

Experimental observation of a pressure dependence may indicate that the reaction system behaves chemically activated: the pre-reaction complex is formed vibrationally-rotationally excited, which, beside transforming to products, may undergo the competitive processes of reformation back to reactants and deactivation by collisions with the bath gas molecules giving rise to a decrease of the overall reaction rate coefficient with decreasing pressure. While this explanation is believed to be a reasonable one, it is also clear that the pressure dependence should be more firmly established by performing further kinetic experiments in a wide pressure range, and preferably, supplemented by statistical rate theory computations.

Implications for atmospheric chemistry

2-MTHF reacts in a fast reaction with OH radicals, it photo-dissociates only at very short wavelengths, does not hydrolyse [32] and so its atmospheric depletion takes place predominantly *via* reaction with OH. We have used the OH reaction rate coefficient of $k_1 = 2.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ we have determined at 1 bar and room temperature to estimate the tropospheric lifetime of 2-MTHF with respect to its reaction with OH radicals, τ_{OH} . With an average global OH concentration of $[\text{OH}]_{\text{global}} = 1 \times 10^6 \text{ radicals cm}^{-3}$ (24 h average) [33–34], the tropospheric lifetime of $\tau_{\text{OH}} \approx 1/(k_1(298\text{ K}) \times [\text{OH}]_{\text{global}}) = 11$ hours is estimated. That is, a very short tropospheric lifetime is predicted. It is noted that this estimation is based on the assumption of complete global mixing of 2-MTHF which is clearly not the case in view of the short lifetime and the average tropospheric transport time-scale of a few months.

The short lifetime implies that 2-MTHF will be degraded close to its emission sources affecting air quality at

local and regional scales, most prominently through formation of ozone. Ground-level ozone is a priority air pollutant that is toxic, a potent greenhouse gas that has direct and indirect effects on the Earth's climate system [34]. Different atmospheric organics (VOCs) have different ability to contribute to ozone formation, which can be quantified by using the ranking parameter of POCP (Photochemical Ozone Creation Potential) developed by Derwent and co-workers – see, e.g. [35] and [36]. POCP values are derived by atmospheric chemistry models [35–36], via calculation of the total additional ozone at adding a given amount of VOC relative to the addition of the same amount of ethene (the POCP for ethene is defined as 100). Jenkin has proposed a simplified method to estimate POCP values for organic molecules, $\epsilon^{\text{POCP}}(\text{VOC})$ [37]. The estimation procedure uses the fundamental molecular properties of the VOCs (molecular mass, number of carbon atoms, number of C–C and O–H bonds), rate coefficients for OH reactions (including OH + ethene) at 298 K and in 1 bar air, as well as empirical parameters depending on the types of organic molecules [37] – see also a summary of the method in [24].

Using Jenkin's method and our rate coefficient measured at ambient conditions, we have estimated a value of ~ 35 for $\epsilon^{\text{POCP}}(2\text{-MTHF})$. This is less than the POCPs of reactive hydrocarbons or >C4 ethers and alcohols [24], [35–36] indicating that the practical use of the renewable biomolecule 2-methyltetrahydrofuran will likely not lead to a deterioration of air quality. A more sound assessment of the atmospheric impact would be expected from experimental and modelling studies of the atmospheric photo-oxidation of 2-MTHF.

Acknowledgements

This work has been supported by the National Development Agency, Grant No. KTIA_AIK_12-1-2012-0014.

References

- [1] Ragauskas A, Williams C, Davison B, Britovsek G, Cairney J, Eckert C, Frederick W, Hallett J, Leak D, Liotta C, Mielenz J, Murphy R, Templer R, Tschaplinski T (2006) The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* 311:484-489
- [2] Tuck C, Perez E, Horváth IT, Sheldon R, Poliakoff M (2012) Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. *Science* 337:695-699
- [3] Kohse-Höinghaus K, Osswald P, Cool T, Kasper T, Hansen N, Qi F, Westbrook C, Westmoreland P (2010) Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel. *Angew Chem Int Ed Engl* 49:3572-3597
- [4] Hayes, D (2009) An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catal Today* 145:138-151
- [5] Horváth IT, Mehdi H, Fábos V, Boda L, Mika L (2008) Gamma-Valerolactone – a Sustainable Liquid for Energy and Carbon-based Chemicals. *Green Chemistry* 10:238-242
- [6] Mehdi H, Fábos V, Tuba R, Bodor A, Mika L, Horváth IT (2008) Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid, gamma-Valerolactone, 1,4-pentanediol, 2-methyltetrahydrofuran, and Alkanes. *Topics in Catalysis* 48:49-54
- [7] Wright W, Palkovits R (2012) Development of Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Levulinic Acid to gamma-Valerolactone. *Chemsuschem* 5:1657-1667
- [8] Alonso D, Wettstein S, Dumesic J (2013) Gamma-valerolactone, a Sustainable Platform Molecule Derived from Lignocellulosic Biomass. *Green Chemistry* 15:584-595
- [9] Sims R, Mabee W, Saddler J, Taylor M (2010) An Overview of Second Generation Biofuel Technologies. *Bioresour Technol* 101:1570-1580
- [10] Pace V, Hoyos P, Castoldi L, Domínguez de María P, Alcántara AR (2012) 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A Biomass-Derived Solvent with Broad Application in Organic Chemistry. *ChemSusChem* 5:1369-1379
- [11] Westbrook CK (2013) Biofuel Combustion. *Annu Rev Phys Chem* 64:201-219
- [12] Tollefson J (2008) Energy: Not your father's biofuels. *Nature* 451:880–883
- [13] Bereczky Á, Lukács K, Farkas M, Dóbbé S (2014) Effect of γ -valerolactone blending on engine performance, combustion characteristics and exhaust emissions in a diesel engine. *Natural Resources* 5:177-191
- [14] Yang W, and Sen A (2010) One-Step Catalytic Transformation of Carbohydrates and Cellulosic Biomass to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran for Liquid Fuels. *Chemsuschem* 3:597-603
- [15] Moshhammer K, Vranckx S, Chakravarty HK, Parab P, Fernandes RX, Kohse-Höinghaus K (2013) An experimental and kinetic modeling study of 2-methyltetrahydrofuran flames. *Combustion and Flame* 160:2729-2743
- [16] Illés Á, Farkas M, Gombos E, Zügner GL, Novodárszki Gy, Dóbbé S (2015) Kinetics of the Reaction of OH Radical with the Biofuel Molecule 2-Methyltetrahydrofuran. *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting*, ISBN 978-963-12-1257-0.
- [17] Dóbbé S, Khachatryan LA, Bérces T (1989) Kinetics of Reactions of Hydroxyl Radicals with a Series of Aliphatic Aldehydes. *Ber Bunsenges Phys Chem* 93:847-852
- [18] Zügner GL (2012) Atmospheric Chemistry and Climate Coupling: Reaction Kinetics and Photochemical Study of Selected Fluorinated and Oxygen Containing Organic Molecules. PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics

- [19] Song X, Zügner GL, Farkas M, Illés Á, Sarzyński D, Rozgonyi T, Wang B, Dóbbé S (2015) Experimental and Theoretical Study on the OH-reaction Kinetics and Photochemistry of Acetyl Fluoride ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$) an Atmospheric Degradation Intermediate of HFC-161 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$). *J Phys Chem A* 119:7753–7765
- [20] Taylor WD, Allston TD, Moscato MJ, Fazekas GB, Kozlowski R, Takacs, GA (1980) Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methyl nitrite, and methyl nitrate. *Int J Chem Kinet* 12: 231–240
- [21] Howard CJ (1979) Kinetic Measurements Using Flow Tubes. *J Phys Chem* 83:3–9
- [22] Keyser LF (1984) High-Pressure Flow Kinetics. A Study of the OH + HCl Reaction from 2 to 100 Torr. *J Phys Chem* 88:4750–4758
- [23] Atkinson R (2003) Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos Chem Phys* 3:2233–2307
- [24] Mellouki A, Wallington TJ, Chen J (2015) Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate. *Chem Rev* 103:5077–5096
- [25] Carr SA., Still TJ, Blitz MA, Eskola AJ, Pilling MJ, Seakins PW, Shannon RJ, Wang B, Robertson SH (2013) Experimental and Theoretical Study of the Kinetics and Mechanism of the Reaction of OH Radicals with Dimethyl Ether. *J Phys Chem A* 117:11142–11154
- [26] Bänisch C, Kiecherer J, Szőri M, Olzmann M (2013) Reaction of Dimethyl Ether with Hydroxyl Radicals: Kinetic Isotope Effect and Prereactive complex formation. *J Phys Chem A* 117:8343–8351
- [27] Wallington TJ, Siegl WO, Liu R, Zhang Z, Huie RE, Kurylo MJ (1990) The Atmospheric Reactivity of α -Methyltetrahydrofuran. *Environ Sci Technol* 24:1596–1599
- [28] Smith IW, Ravishankara AR (2002) Role of hydrogen-bonded intermediates in the bimolecular reactions of the hydroxyl radical. *J Phys Chem A* 106:4798–4807
- [29] Hansen J, Francisco J (2002) Radical-molecule complexes: Changing our perspective on the molecular mechanisms of radical-molecule reactions and their impact on atmospheric chemistry. *Chemphyschem* 3:833–840
- [30] Galano A, Alvarez-Idaboy J (2008) Atmospheric reactions of oxygenated volatile organic compounds plus OH radicals: Role of hydrogen-bonded intermediates and transition states. *Applications of Theoretical Methods To Atmospheric Science. Adv Quantum Chem* 55:245–274
- [31] Simmie J (2012) Kinetics and Thermochemistry of 2,5-Dimethyltetrahydrofuran and Related Oxolanes: Next Next-Generation Biofuels. *J Phys Chem A* 116:4528–4538
- [32] Illés Á (2016), unpublished results
- [33] Heard DE, Pilling MJ (2003) Measurement of OH and HO_2 . *Chem Rev* 103:5163–5198
- [34] Calvert JG, Mellouki A, Orlando JJ, Pilling MJ, Wallington TJ (2011) *The Mechanism of Atmospheric Oxidation of the Oxygenate*, Oxford University Press, New York
- [35] Derwent RG, Jenkin ME, Saunders SM (1996) Photochemical Ozone Creation Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons. *Atmos Environ* 30:181–199
- [36] Derwent RG, Saunders SM, Jenkin ME, Pilling MJ (1998) Photochemical Ozone Creation Potentials for Organic Compounds in Northwest-Europe Calculated with a Master Chemical Mechanism. *Atmos Environ* 30:2429–2441
- [37] Jenkin ME (1998) Photochemical Ozone and PAN Creation Potentials: Rationalisation and Methods of Estimation, Report AEAT-4182/20150/003; National Environmental Technology Centre, AEA Technology plc., Culham, Oxfordshire OX14 3DB, UK

TEMPERATURE DEPENDENT RATE COEFFICIENT FOR THE REACTION OF OH RADICALS WITH 2-METHYLTETRAHYDROFURAN IN GAS PHASE

Á. ILLÉS, M. NAGY, GY. NOVODÁRSZKI, M. R. MIHÁLYI, S. DÓBÉ*

Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, 2 Magyar Tudósok Körútja, 1117 Budapest, Hungary
E-mail: dobe.sandor@ttk.mta.hu

ABSTRACT

One of the valorisation products of lignocellulosic biomass is 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) which is a green solvent and a promising biofuel. Rate coefficient for the reaction of 2-MTHF with OH radicals has been determined as a function of temperature by using the relative-rate kinetic method. The reaction obeys the Arrhenius law and has a small negative temperature dependence. The following rate coefficient expression has been determined: $k_1 = (3.88 \pm 0.55) \times 10^{-12} \exp [(4.66 \pm 0.36 \text{ kJ mol}^{-1})/RT]$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 260\text{--}360 \text{ K}$).

Keywords: biomass-derived 2-methyltetrahydrofuran, OH-reaction, rate coefficient.

AIMS AND BACKGROUND

Biomass represents an abundant resource for the sustainable production of chemicals, solvents and fuels having the potential to replace fossil resources and therefore help curb global warming¹.

The cyclic ether 2-methyltetrahydrofuran, 2-MTHF (Fig. 1), is one of the most attractive renewable platform chemicals and transport fuels for a ‘bio-based economy’. It can be produced from lignocellulosic biomass with high yields through furfural (FA) or levulinic acid (LA) and γ -valerolactone (GVL) as intermediates². Bio-based 2-MTHF is an environmentally friendly solvent³ and it can be used as a biofuel blended to gasoline⁴.

Since 2-MTHF is a volatile organic compound (VOC), its practical application will unavoidably result in its evaporative emission to the atmosphere. The atmospheric oxidation of 2-MTHF is determined essentially by its initiation reaction with

* For correspondence.

OH radicals. Experimental and chemical kinetic modelling studies have revealed the reaction of OH with 2-MTHF to be one of the major fuel consumption pathways during its combustion⁵. Therefore, reliable rate parameters for this reaction are needed in order to develop accurate kinetic models for assessing the impact of 2-MTHF on the chemistry of the atmosphere and its combustion as a transportation fuel.

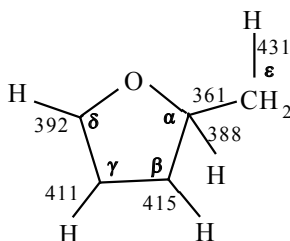


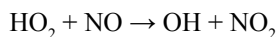
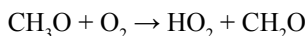
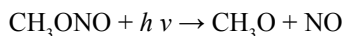
Fig. 1. Structure and bond dissociation energies (BDEs) of 2-MTHF (the numbers given correspond to BDEs of the respective C–H and C–C bonds in kJ mol^{-1} (Refs 5 and 6)

In a recent publication we have presented results on the kinetics of the overall reaction of OH with 2-methyltetrahydrofuran (1) in the gas phase at room temperature⁷. Here we report the temperature dependence of the rate coefficient, k_1 .



EXPERIMENTAL

The relative-rate (RR) technique coupled with gas-chromatographic analysis (GC) was applied to determine rate coefficient ratios for the targeted reaction (1). The RR experiments were performed in a 19.8 cm long, 2.1 cm internal diameter cylindrical quartz cell which was fitted with Suprasil windows and was temperature-regulated by means of a thermostat allowing the reaction temperature to be kept constant within ± 1 K (errors throughout the paper designate 2σ statistical uncertainty). The photolysis cell was equipped with a GC sampling port, which included a septum joint and could be evacuated separately from the reactor. OH radicals were produced by the well-established method of photo-oxidation of methyl nitrite in synthetic air at atmospheric pressure



The light source was a movie projector which was adapted for the experiments and was operated by a 3 kW Xe lamp. The light of the Xe lamp was collimated to a parallel beam by a parabolic reflector and passed through a heat reflecting mirror and 3×11 cm optical path water filters to remove the ballasting heat component.

The middle part of the light beam entering the photolysis cell was cut by a 2.0 cm diameter blend.

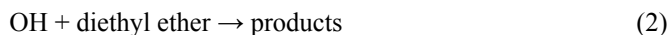
The reaction mixtures contained $(0.59\text{--}9.83) \times 10^{16}$ molecules cm^{-3} 2-MTHF reactant, $(0.85\text{--}10.61) \times 10^{16}$ molecules cm^{-3} diethyl ether (DEE) reference reactant, $(0.48\text{--}18.97) \times 10^{16}$ molecules cm^{-3} 2,2,2-trifluoro-ethanol (TFE) internal GC standard, $(6.35\text{--}13.25) \times 10^{13}$ molecules cm^{-3} methyl nitrite, and synthetic air close to 1 bar. A few experiments were performed also with *c*-C₆H₁₂ reference, $[\text{c-C}_6\text{H}_{12}]_0 = (1.13\text{--}2.05) \times 10^{16}$ molecules cm^{-3} . The gas mixtures were prepared manometrically on a vacuum line in a large-volume Pyrex container, or directly in the cylindrical reactor using pressure gauges (10 and 1000 Torr heads) and were allowed to stand for ~3 h for mixing protected from light.

The concentration decrease of 2-MTHF and that of the reference compound (DEE or *c*-C₆H₁₂) were determined by temperature programmed gas-chromatography (GC) between 100 and 160°C using flame ionisation (FID) detection. A QS-BOND fused silica capillary column (30 m × 0.53 mm × 20 μm film thickness) was used for the separation of the compounds.

H₂ (99.999%), He (99.996%), N₂ (99.995%), synthetic air (≥ 99.99%), all from Messer Hungaria, were used as provided. 2-methyltetrahydrofuran (≥ 99%, Aldrich), diethyl ether (≥ 99.8%, Aldrich), cyclohexane (≥ 99%, Aldrich) and 2,2,2-trifluoro-ethanol (97%, Fluka) were degassed by freeze-pump-thaw cycles prior to use. Methyl nitrite was prepared from sodium nitrite and methanol with sulphuric acid⁸ and purified by multiple bulb-to-bulb distillations in vacuum.

RESULTS AND DISCUSSION

In the relative-rate experiments rate coefficient ratios were determined by comparing the rate of loss of the reactant 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) to that of a reference reactant, either diethyl ether or *c*-hexane.



Provided that 2-MTHF and the reference reactants are removed solely by reactions with OH radicals and are not reformed in secondary reactions, the following standard RR expressions are derived:

$$\ln\{[2\text{-MTHF}]_0 / [2\text{-MTHF}]_t\} = (k_1 / k_2) \times \ln\{[\text{diethyl ether}]_0 / [\text{diethyl ether}]_t\} \quad (\text{I})$$

$$\ln\{[2\text{-MTHF}]_0 / [2\text{-MTHF}]_t\} = (k_1 / k_3) \times \ln\{[\textit{c}\text{-hexane}]_0 / [\textit{c}\text{-hexane}]_t\} \quad (\text{II})$$

where subscript 0 and subscript *t* designate concentrations at zero reaction time and subsequent reaction time, respectively. In most of the experiments OH + diethyl ether (2) has served as the reference reaction, and the experimental data according to equation (I) are presented in Fig. 2. As seen, plots of $\ln([2\text{-MTHF}]_0/[2\text{-MTHF}]_t)$ against

$\ln([\text{diethyl ether}]_0/[\text{diethyl ether}]_t)$ have provided straight lines with zero intercepts within experimental uncertainties at each reaction temperature: k_1/k_2 values have been supplied as linear least-squares (LSQ) slopes. Similarly well obeyed straight lines were obtained by using the OH + *c*-hexane (3) reaction as reference.

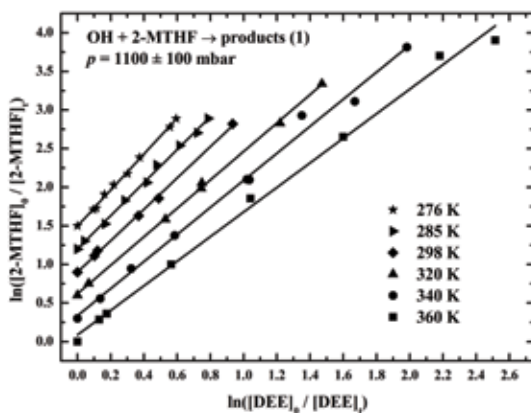


Fig. 2. Plots to determine rate coefficient ratios for the reaction of OH radicals with 2-methyltetrahydrofuran using OH + diethyl ether (2) reference reaction (the data point determine straight lines with zero intercepts, but are shifted by 0.3 ln units for a better visualisation at each temperature)

Kinetic experiments were performed at $T = 260, 276, 285, 298, 320, 340$ and 360 ± 1 K reaction temperatures in $p = 1100 \pm 100$ mbar synthetic air. The determined rate coefficient ratios have been put to an absolute scale by making use of the kinetic parameters of the reference reactions OH + diethyl ether (2) and OH + *c*-hexane (3) critically evaluated by Calvert et al.⁹ and Atkinson¹⁰, respectively; errors were propagated in the calculations. The experimental conditions and kinetic results have been summarised in Table 1.

Table 1. Experimental conditions and kinetic results for the reaction of OH radicals with 2-MTHF using the relative-rate kinetic method (errors designate 2σ precision)

T (K)	Reference reaction	k_1/k_{ref}	$k_{\text{ref}} \times 10^{11}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_1 \times 10^{11}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	N_{exp}^a
260	(2)	2.76 ± 1.07^b	1.35 ± 0.27^c	3.74 ± 1.63^b	11
276	(2)	2.33 ± 0.09^b	1.29 ± 0.26^c	3.01 ± 0.61^b	10
285	(2)	2.14 ± 0.09^b	1.27 ± 0.25^c	2.71 ± 0.55^b	9
298	(2)	2.04 ± 0.06^b	1.22 ± 0.18^c	2.49 ± 0.37^b	7
298	(3)	3.80 ± 0.17^d	0.70 ± 0.14^e	2.70 ± 0.55^d	11
298	(3)	3.93 ± 0.18^f	0.70 ± 0.14^e	2.74 ± 0.60^f	12
320	(2)	1.84 ± 0.05^b	1.20 ± 0.24^c	2.21 ± 0.45^b	7
340	(2)	1.75 ± 0.11^b	1.18 ± 0.24^c	2.06 ± 0.41^b	9
360	(2)	1.59 ± 0.09^b	1.17 ± 0.24^c	1.87 ± 0.39^b	8

^aNumber of RR data points; ^bthis work, OH + diethyl ether (2) reference reaction; ^ctaken from Ref. 9; ^dtaken from Ref. 7, OH + *c*-hexane (3) reference reaction; ^etaken from Ref. 10; ^fthis work, OH + *c*-hexane (3) reference reaction.

The room temperature rate coefficient we propose from our current study is the one that was determined by using the OH + diethyl ether (2) reference reaction:

$$k_1 (298 \text{ K}) = (2.49 \pm 0.37) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} (T = 298 \text{ K}).$$

This proposed value agrees well (within 10%) with the rate coefficients we have determined here and in Ref. 7 by using the OH + *c*-hexane (3) reaction as reference (Table 1).

The rate coefficients presented in Table 1 show small negative temperature dependence, i.e. decrease slightly with increasing reaction temperature and obey the Arrhenius law in the studied temperature range of 260–360 K as it is seen by the plot in Fig. 3, where the rate coefficients are plotted on a logarithmic scale against ($1/T$).

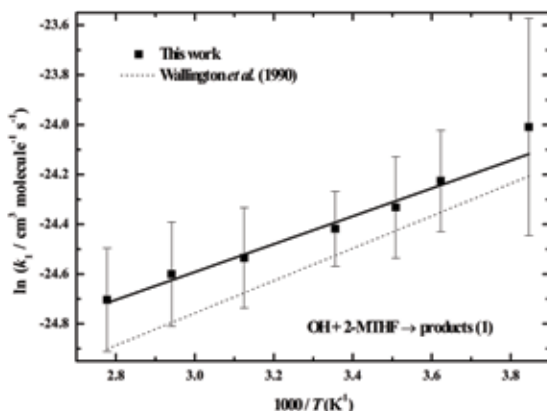


Fig. 3. Arrhenius plots for the reaction of OH radicals with 2-methyltetrahydrofuran

Non-linear least squares analysis of the experimental data with $N_{\text{exp}}/\sigma_i^2$ -weighting has returned the rate coefficient expression of:

$$k_1 = (3.88 \pm 0.55) \times 10^{-12} \exp [(4.66 \pm 0.36 \text{ kJ mol}^{-1})/R T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ (T = 260\text{--}360 \text{ K}).$$

To our knowledge, apart from our own recent paper⁷, kinetic results for reaction (1) have been reported in a single other study¹¹. Wallington and co-workers¹¹ applied the direct kinetic technique of flash photolysis (FP) coupled with resonance fluorescence (RF) detection and also the RR method of stationary photolysis (SP) coupled with FTIR analysis; temperature dependence was determined by using the FP-RF technique. The Arrhenius plot reported by these authors¹¹ is compared with our results in Fig. 3. The agreement between the two sets of data is reasonable good, the average deviation being 15% in the temperature range 260–360 K. Importantly, the negative temperature dependence has been confirmed in both studies carried out by different experimental methods, thus mutually confirming each other reliability.

Reaction (1) is predicted to proceed via H-atom abstraction^{5,6}. In a recent theoretical paper, Simmie has reported on the kinetics, mechanism and thermochemistry

of the reaction of OH with 2-MTHF (Ref. 6). He has found the abstraction to occur through the formation of hydrogen-bonded ‘prereaction’ complexes (PRCs) which may give rise to specific kinetic features, such as the negative temperature dependence of the reaction. The computations have shown abstraction from methyl to be negligible compared with abstractions of ring H-atoms (Fig. 1) which occur through negative barriers.

REFERENCES

1. A. RAGAUSKAS, C. WILLIAMS, B. DAVISON, G. BRITOVSEK, J. CAIRNEY, C. ECKERT, W. FREDERICK, J. HALLETT, D. LEAK, C. LIOTTA, J. MIELENZ, R. MURPHY, R. TEMPLER, T. TSCHAPLINSKI: The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science*, **311**, 484 (2006).
2. H. MEHDI, V. FÁBOS, R. TUBA, A. BODOR, L. MIKA, I. T. HORVÁTH: Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: from Sucrose to Levulinic Acid, gamma-Valerolactone, 1,4-pentanediol, 2-methyltetrahydrofuran, and Alkanes. *Topics in Catalysis*, **48**, 49 (2008).
3. D. F. AYCOCK: Solvent Applications of 2-Methyltetrahydrofuran in Organometallic and Biphasic Reactions. *Org Process Res Dev*, **11**, 156 (2007).
4. C. K. WESTBROOK: Biofuel Combustion. *Annu Rev Phys Chem*, **64**, 201 (2013).
5. R. de BRUYCKER, L.-S. TRAN, H.H. CARSTENSEN, P.-A. GLAUDE, F. MONGE, M. U. ALZUETA, F. BATTIN-LECLERC, K. M. VAN GEEM: Experimental and Modeling Study of the Pyrolysis and Combustion of 2-Methyl-tetrahydrofuran. *Combustion and Flame*, **176**, 409 (2017).
6. J. SIMMIE: Kinetics and Thermochemistry of 2,5-Dimethyltetrahydrofuran and Related Oxolanes: next Next-Generation Biofuels. *J Phys Chem A*, **116**, 4528 (2012).
7. Á. ILLÉS, M. FARKAS, G. L. ZÜGNER, Gy. NOVODÁRSZKI, M. MIHÁLYI, S. DÓBÉ: Direct and Relative Rate Coefficients for the Gas-phase Reaction of OH radicals with Methyltetrahydrofuran at Room Temperature. *React Kinet Mech Cat*, **119**, 5 (2016).
8. W. D. TAYLOR, T. D. ALLSTON, M. J. MOSCATO, G. B. FAZEKAS, R. KOZLOWSKI, G. A. TAKACS: Atmospheric Photo-dissociation Lifetimes for Nitromethane, Methyl Nitrite, and Methyl Nitrate. *Int J Chem Kinet*, **12**, 231 (1980).
9. J. G. CALVERT, A. MELLOUKI, J. J. ORLANDO, M. J. PILLING, T. J. WALLINGTON: Mechanism of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates. Oxford University Press, Oxford, New York, 2011.
10. R. ATKINSON: Kinetics of the Gas-phase Reactions of OH Radicals with Alkanes and Cycloalkanes. *Atmos Chem Phys*, **3**, 2233 (2003).
11. T. J. WALLINGTON, W. O. SIEGL, R. LIU, Z. ZHANG, R. E. HUIE, M. J. KURYLO: The Atmospheric Reactivity of α -Methyltetrahydrofuran. *Environ Sci Technol*, **24**, 1596 (1990).

Received 19 September 2017

Revised 8 October 2017