

KANDIDÁTUSI ÉRTEKEZÉS

Excimer illetve exciplex képződés a szingulett
gerjesztett ketonok és 1-naftil-származékok
fotokémiai rendszereiben

Írta:

Biczók László

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete

Budapest

1989

TARTALOMJEGYZÉK

	oldal
I. BEVEZETÉS	1
II. IRODALOM	5
II.1. Excimerek és exciplexek képződése és reakciói	5
II.2. Alifás ketonok fotofizikai és fotokémiai sajátosságai	9
II.2.1. Fotofizikai folyamatok	9
II.2.2. Fotokémiai reakciók	12
II.2.3. Excimer illetve exciplex képzés	17
II.3. Aromás exciplexek	20
II.3.1. A fluorenon fotofizikai és fotokémiai átalakulásai	21
II.3.1.1. Fotofizikai folyamatok	21
II.3.1.2. Exciplex képződés szerepe a fluorenon fotokémiai reakcióiban	24
II.3.2. Naftalin-származékok exciplex képződési folyamatai	25
III. CÉLKITŰZÉS	30
IV. KISÉRLETI MÓDSZEREK	35
IV.1. Anyagok	35
IV.2. Mintaelőkészítés	35
IV.3. Lumineszcenciaspektrumok mérése és a fluoreszcencia kvantumhatásfok meghatározása	36
IV.4. A fluoreszcenciaintenzitás időfüggésének meghatározása	41
IV.5. Foszforeszcencia lecsengési idő mérése	45

IV.6. Triplettképződés kvantumhatásfokának meghatározása	47
IV.6.1. Sandros módszer	48
IV.6.2. Triplet-triplett abszorpció mérés	49
IV.7. Fotokémiai folyamatok kvantumhatásfokának meghatározása	53
V. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK	57
V.1. A 2-pentanon excimer képzésének vizsgálata	57
V.1.1. Kísérleti eredmények	57
V.1.1.1. Norrish I. típusu bomlás	57
V.1.1.2. Norrish II. típusu bomlás	59
V.1.1.3. A triplettképződés kvantumhatásfokának koncentrációfüggése	60
V.1.1.4. A triplett élettartam koncentrációfüggése	62
V.1.1.5. Triplet kioltás tributilsztannánnal	63
V.1.2. Diskusszió	66
V.1.2.1. A 2-pentanon koncentrációfüggés értelmezése	66
V.1.2.2. Kinetikai paraméterek származtatása	68
V.1.2.3. Az excimer képződés szerepe az alifás ketonok fotokémiájában	78
V.2. Egyszerű aromás vegyületek exciplex képzésének vizsgálata	80
V.2.1. Fluorenon és más ketonok közti kölcsönhatás tanulmányozása	80
V.2.1.1. Kísérleti eredmények	80
V.2.1.1.1. Fotofizikai paraméterek oldószerfüggése 298 K-en	80
V.2.1.1.2. Fotofizikai sajátságok hőmérsékletfüggése	82

V.2.1.2.	Az oldószer és hőmérséklet- függés értelmezése	86
V.2.1.3.	Szingulett gerjesztett fluorenon és más ketonok közti exciplex képződés	91
V.2.2.	Az 1-naftil-származékok és trietilamin közötti exciplex képződés vizsgálata	93
V.2.2.1.	Az exciplexek spektrofluoriméteres vizsgálata	93
V.2.2.2.	Időben-felbontott fluoreszcenciás mérések NC/TEA és NA/TEA rendszer- ben	98
V.2.2.3.	Időben-felbontott fluoreszcenciás mérések N/TEA és MN/TEA rendszerben	104
V.2.2.4.	A szubsztituens hatása az exciplex képződés kinetikájára	108
VI.	ÖSSZEFOGLALÁS	111
VII.	IRODALOM	118

I. BEVEZETÉS

Az anyag- és energiatakarékos eljárások kifejlesztésében jól hasznosíthatók a fotokémiai reakciók előnyei: alacsony hőmérsékleten is nagy reakciósebességgel játszódnak le, szelektivitásuk sok esetben lényegesen jobb, mint a termikus reakcióké, a fotolizáló hullámhossz megválasztásával esetenként a fotokémiai átalakulás iránya is befolyásolható és fotokémiai szintézissel gyakran közvetlenül előállíthatók olyan vegyülettipusok, melyek egyéb módszerekkel csak több reakciólépésben nyerhetők. Mindezek az előnyök azonban csak a reakciómechanizmus ismeretében, optimálisan megválasztott körülmények között és megfelelően kivitelezett reakciók esetén realizálhatók. Ezért az elemi fotofizikai-fotokémiai folyamatok kutatása, a gerjesztett molekulák és egyéb rövid élettartamu tranziensek szerkezete és reakciókészsége közötti kapcsolat vizsgálata nemcsak elméleti, hanem gyakorlati szempontból is igen fontos.

Fotopolimerizációs reakciókban, makromolekulák fotodegradációjában, fotocikloaddíciós, fotooxidációs, fotoredukciós folyamatokban kulcsfontosságú szerepet játszanak az excimerek és exciplexek. Az exciplex képződés következtében megváltozhat egyes fotokémiai reakciók iránya. Továbbá az excimerek és exciplexek stabilitása befolyásolhatja a hasznos termékhez vezető és energiadisszipációs átalakulások arányát. Két azonos atomból vagy molekulából összetevődő gerjesztett állapotú komplexet excimernek nevezzük. A két különböző atomból vagy molekulá-

ból összetevődő gerjesztett állapotú komplexek pedig az exciplexek. Mind az excimerek, mind az exciplexek alapállapota disszociatív jellegű.

Az excimerek létezését már lényegesen hamarabb feltételezték, mielőtt közvetlen kimutatásuk lehetővé vált. Az antracén fotodimerizációjának tanulmányozása során Weigert már 1927-ben felvetette, hogy a reakció egy intermediéren keresztül játszódik le [1]. Az intermediert Suzuki 1950-ben gerjesztett állapotú dimerként azonosította [2]. Gerjesztett állapotú, nem fluoreszkáló dimer képződéssel értelmezte Kautsky 1939-ben az aromás molekulák fluoreszcenciaintenzitásának koncentrációfüggését [3]. Az excimer képződés első spektroszkópai bizonyítékát Förster és Kasper közölte 1954-ben [4]. A pirén fluoreszcenciaspektrumát vizsgálva nagyobb koncentrációknál egyre növekvő intenzitású új fluoreszcenciasáv megjelenését tapasztalták a pirén fluoreszcenciasávjától a vörös felé eső tartományban. Az elnyelési spektrumban változást nem észleltek, így az új emissziós sávot egy alapállapotban nem létező gerjesztett dimer fluoreszcenciaként azonosították. Az ilyen dimereket először 1960-ban Stevens és Hutton nevezte excimernek (excited dimer) [5]. Ezidőtájt egyre több aromás vegyületről derült ki, hogy a pirénhez hasonló viselkedést mutat. Az excimer képződés és továbbalakulás kinetikájának tanulmányozásában nagy előrelépést

jelentett a Birks és munkatársai által ezen a területen először alkalmazott időben - felbontott fluoreszcenciás módszer [6].

Az 1960-as években kiderült, hogy excimer képződés nemcsak egy gerjesztett állapotú és egy alapállapotú molekula kölcsönhatásakor lehetséges, hanem triplett-triplett annihilációs folyamatban [7], gyökanion és gyök-kation reakciójában [8] és dimerkation elektronbefogása révén is [9]. Az irodalomban számos közlemény foglalkozott triplett excimerekkel. Azonban az utóbbi években élénk vita bontakozott ki arról, hogy a triplett excimer foszforeszcenciaként azonosított emisszió valóban excimertől, vagy szennyezéstől származik-e [10] - [14].

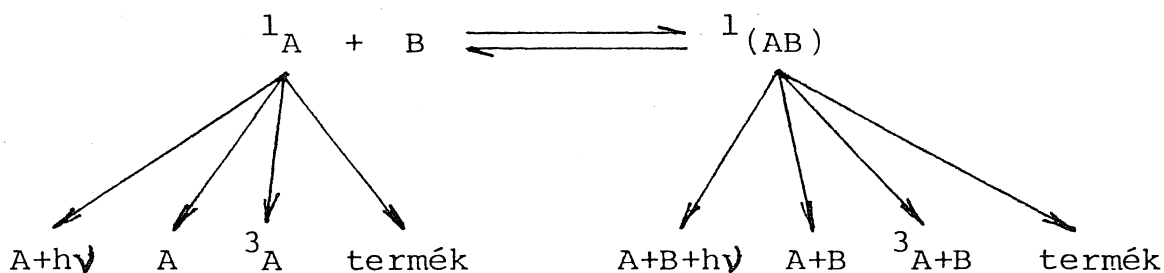
Gerjesztett állapotú dimer képződést két különböző molekula kölcsönhatásakor Birks és Christophorou közölt először pirén és más kondenzált gyűrűs aromások között [15]. Igazán nagy érdeklődést azonban csak Leonhardt és Weller munkája váltott ki, melyben perilén és N,N -dimetil-anilin között tapasztaltak gerjesztett állapotú komplex képződést [16]. Ebben a komplexben töltésátviteli jellegű kötés alakul ki, ezért az ilyen gerjesztett dimereket Weller elektron-donor-akceptor-komplexeknek nevezte. Az exciplex (excited complex) elnevezés használatát Birks javasolta az ilyen dimerekre [17], amit az 1968-as chicagói Lumineszcencia Konferencia el is fogadott.

Az exciplex kutatás azóta is a fotokémikusok érdeklődésének középpontjában áll és több kitűnő összefoglaló tanulmány foglalkozik az exciplexek szerepével a fotokémiai reakciókban [18], [19]. Ismereteink nagy része a gerjesztett aromások exciplex képzési reakcióinak tanulmányozásából ered. Ketonok excimer- és exciplexképződési reakcióiról kevés információ áll rendelkezésre, bár a világszerte folyó kutatómunka másik fő iránya az oxovegyületek fotokémiai és fotofizikai sajátosságainak vizsgálata. Munkámmal e két területen folyó kutatásokba kívántam bekapcsolódni. A továbbiakban csupán a gyakoribb szingulett excimerek és exciplexek képződésének és továbbalakulásának kinetikájával foglalkozom. Modellvegyületként a 2-pentanont választva vizsgálom, hogy az alifás ketonok képeznek-e excimert. Tanulmányozom a szingulett gerjesztett fluorenon és alapállapotú ketonok közötti kölcsönhatást. Összefüggést keresek az 1-naftil-származékot és trietilamint tartalmazó szingulett exciplexek szerkezete és stabilitása valamint képződési és továbbalakulási kinetikája között. A triplett gerjesztett ftálimid- és naftálimid-származékok és aminok közötti kölcsönhatás vizsgálata során elért eredményeink [20], a korlátozott terjedelem miatt nem kerülhettek bele e disszertációba.

II. IRODALOM

II. 1. Excimerek és exciplexek képződése és reakciói

Az excimerek és exciplexek leggyakrabban egy gerjesztett (1A) és egy alapállapotú (B) molekula kölcsönhatásának eredményeként képződnek. A végbemenő folyamatokat a következő séma mutatja:

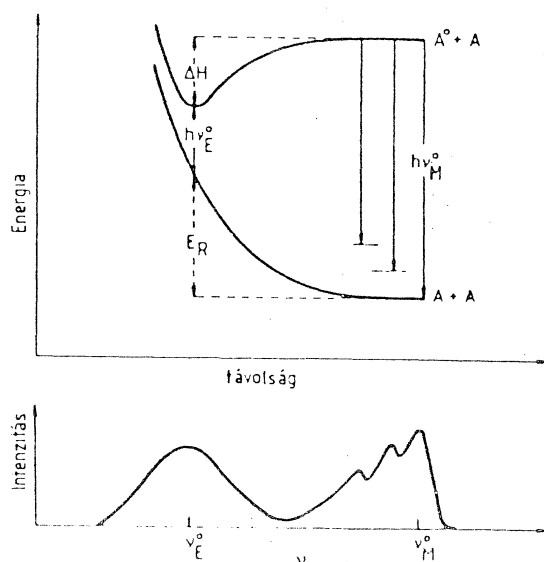


A fényelnyelés során keletkezett szingulett gerjesztett molekula (1A) fluoreszcencia kibocsátással vagy sugárzás nélküli, belső konverziós folyamatban visszatérhet az alapállapotba (A), triplett gerjesztett molekulává alakulhat (3A), kémiai reakcióban vehet részt, vagy egy alapállapotú molekulával ütközve excimert illetve exciplexet (1AB) képezhet. Utóbbiak hasonló unimolekulás folyamatokban vehetnek részt, mint a szingulett gerjesztett molekulák, továbbá disszociálva visszaalakulhatnak szingulett gerjesztett és alapállapotú molekulává. Az excimert illetve exciplexet összetartó kötés erősségétől függ, hogy ez a visszaalakulás milyen hőmérséklet felett válik jelentős sebességűvé.

Az excimer illetve exciplex képződés és visszaalakulás aktiválási energiájának ismeretében az excimer illetve exciplex disszociációs entalpiája (ΔH) számítható.

A vizsgált excimerek és exciplexek többsége fluoreszkál. A monomer fluoreszcenciasávjától kisebb energiák felé eső tartományban széles, rezgési szerkezet nélküli emissziós sávként jelenik meg az excimer illetve exciplex fluoreszcencia. A fluoreszcenciaspektrum jól értelmezhető a Stevens és Bán által közölt potenciális energia diagrammal [21] (II. 1. ábra). Az excimer illetve exciplex emisszió vöröseltolódásának mértékét ($\nu_M - \nu_E$) az excimer vagy exciplex képződés során fellépő entalpia változás (ΔH) és az E_R repulziós energia együttesen határozza meg.

$$h(\nu_M - \nu_E) = -\Delta H + E_R \quad (\text{II. 1.})$$



II. 1. ábra: Az excimer és exciplex képződés potenciális energia diagramja valamint a fluoreszcencia spektrum közti kapcsolat

Az excimerek fluoreszcenciaspektruma alig változik az oldószer polaritás növelésekor. Az exciplex fluoreszcenciamaximum az oldószer polaritás növelésével a kisebb frekvenciák felé tolódik. Az exciplex fluoreszcenciamaximum (ν_E) a különböző dielektromos állandóju (ϵ) és törésmutatóju (n) oldószerekben a következő egyenlet szerint meghatározható frekvenciáknál jelenik meg:

$$\nu_E = \nu_E^O - \frac{\mu^2}{hc\rho^3} \left(2 \cdot \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \quad (\text{II.2.})$$

ahol μ az exciplex dipólmomentuma, ρ az exciplex átlagos sugara, ν_E^O a gázfázisban mérhető exciplex fluoreszcenciamaximum, h a Planck-állandó, c a fénysebesség. A (II.2.) egyenlet szerinti ábrázolás iránytangenséből számítható az exciplex dipólmomentuma. A legtöbb exciplexnél ez 10 Debye körüli érték [22], [23], az excimerek dipólmomentuma kicsi.

Az oldószer polaritás változtatás nemcsak a fluoreszcenciamaximum helyét módosítja, hanem befolyásolja az exciplex reakcióinak sebességi együtthatóit is. Megfigyelték, hogy a fluoreszcencia kvantumhatásfoka nagyobb mértékben csökken az oldószer polaritás növelésekor, mint az exciplex élettartam [24]. A különbséget két tényező együttes hatása okozza. Mind az exciplex fluoreszcencia sebességi együtthatója [25], [26], [27], mind az exciplex kép-

zódés kvantumhatásfoka csökken az oldószer polaritás növelésekor. Mataga és munkatársai szerint a szolvatáció módosítja az exciplex szerkezetét, poláros közegben nő a töltés szeparáció mértéke, ami a fluoreszcencia kibocsátás valószínűségének csökkenésére vezet, azaz csökken a fluoreszcencia sebességi együtthatója [28], [26]. Poláros oldószerben nemcsak exciplex, hanem gyökion képződés is kimutatható. Weller és munkatársai bizonyították, hogy a gyökionok két úton keletkeznek [24]. Egyrészt egy gerjesztett és egy alapállapotú molekula kölcsönhatásakor, az exciplex képződéssel kompetitív folyamatban, másrészt az exciplex disszociációja során. Mindkét gyökion képződési út sebességi együtthatója jelentősen nő az oldószer polaritásával. A pirén/amin exciplexek gyökionokra disszociálásának sebességi együtthatója exponenciálisan változik a közeg dielektromos állandójával [29]. A gyökionokból sok esetben más termékek keletkeznek, mint az exciplexből. Így az oldószer polaritás helyes megválasztásával a kívánt termék képződés szelektivitása jelentősen javítható.

Ha az excimer illetve exciplex energiája nagyobb, mint a monomer tripllett gerjesztett állapotának energiája, akkor a tripllett gerjesztett monomer excimeren illetve exciplexen keresztül is keletkezhet.

E folyamat sebességét alapvetően befolyásolja az exciplex és tripllett gerjesztett mono-

mer energiájának különbsége. Megfigyelték, hogy nehéz-atomok (pl. Xe, I.) jelenlétében az exciplexen és excimeren keresztül történő triplett gerjesztett monomer képződés sebessége is növekszik.

Az excimerek és exciplexek dezaktiválódása során két alapállapotú molekula keletkezik. Minél kisebb az excimer vagy exciplex energiája, általában annál nagyobb a folyamat sebessége. Az exciplexből történő triplett képződés és dezaktiválódás sebessége alig változik különböző polaritású oldószerekben [29].

II. 2. Alifás ketonok fotofizikai és fotokémiai sajátosságai

II. 2. 1. Fotofizikai folyamatok

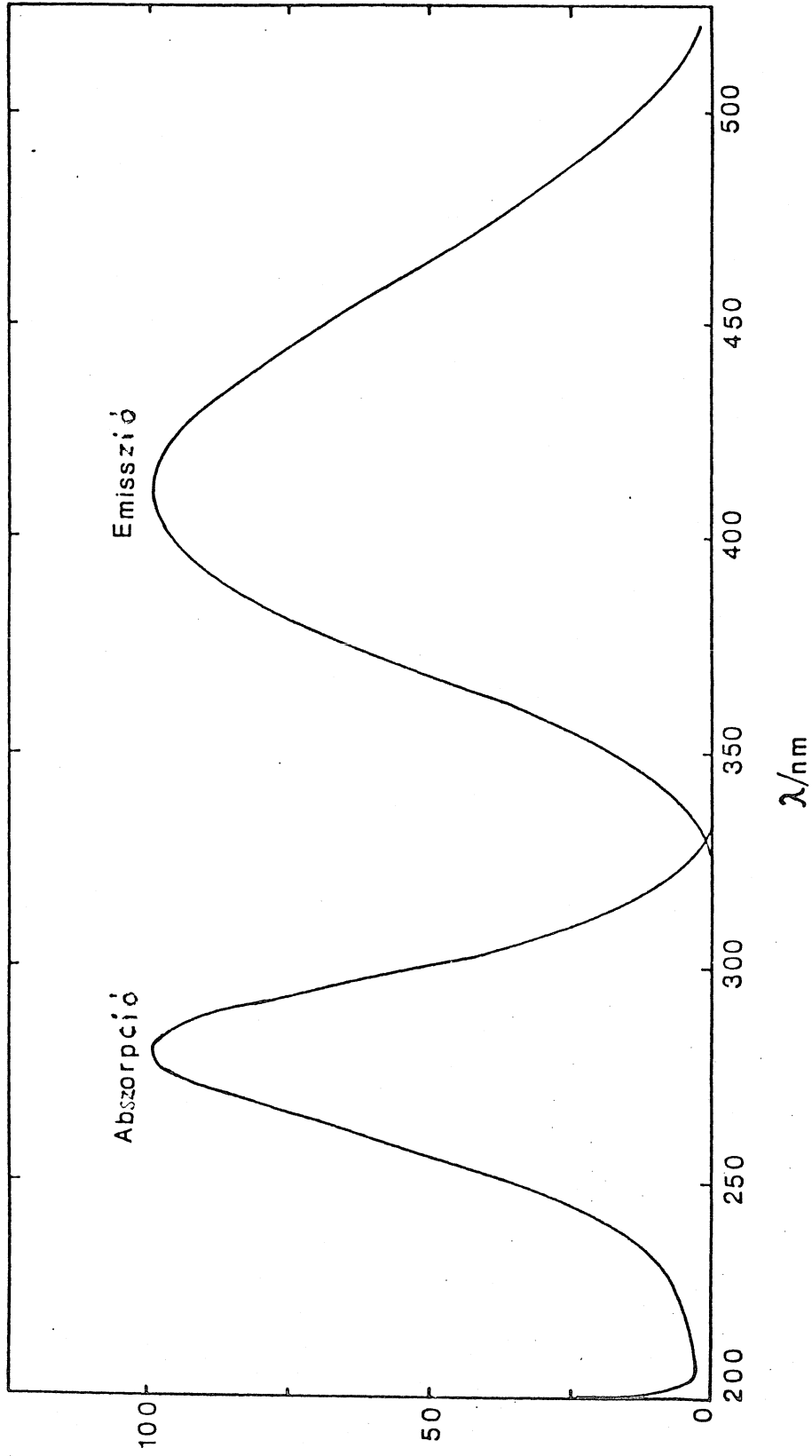
Az alifás ketonok legalacsonyabb szingulett és triplett gerjesztett állapota $n\pi^*$ jellegű. Az abszorpciós spektrum közeli ultraibolya tartományában egy gyenge, strukturálatlan, széles elnyelési sáv figyelhető meg, mely az alapállapot és az $S_1 (n\pi^*)$ szingulett gerjesztett állapot közötti átmenetnek felel meg [30]. A legtöbb alifás keton gyengén lumineszkál. A fluoreszcencia 330-520 nm hullámhossztartományban jelenik meg és a maximum helye csekély mértékben függ a keton szerkezetétől [31], [32]. Szobahőmérsékleten a legtöbb alkanon nem foszforeszkál, 77 K-en

azonban 350-610 nm tartományban megfigyelhető foszforeszcencia [33].

A 2-pentanon spektroszkópiai sajátosságai jellemzőeknek tekinthetők az alifás ketonokra. Hexán oldószerben szobahőmérsékleten felvett abszorpciós és emissziós spektrumát a II. 2. ábrán mutatom be. Abszorpciós maximuma a közeli ultraibolya tartományban 280 nm-nél van, moláris abszorpciós koefficiensének értéke ennél a hullámhossznál $14 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Fluoreszcencia-maximuma 410 nm-nél jelenik meg. A 2-pentanon fluoreszcencia kvantumhatásfok gázfázisban $2,6 \cdot 10^{-3}$ [32]. A szingulett gerjesztett állapot élettartamára 2ns körüli [34], [35], a triplett gerjesztett állapot élettartamára 250 ns értéket közöltek az irodalomban [36].

A különböző szerzők által mért 2-pentanon triplett-képződési kvantumhatásfokokat a II. 1. táblázatban foglaltam össze. Látható, hogy ezek az értékek igen nagy szórást mutatnak. Az okok elemzésére saját eredményeim tárgyalása során visszatérek. Mind a szingulett, mind a triplett gerjesztett 2-pentanon jelentős sebességgel dezaktiválódik, sugárzás nélküli folyamatban alapállapotú molekulává.

A γ -helyzetben hidrogént nem tartalmazó alifás ketonok szingulett gerjesztett állapotának domináló reak-



II.2. ábra: A 2-pentanon abszorpció és emissziós spektruma n-hexán oldatban, szobahőmérsékleten

ciója a triplett gerjesztett ketonná alakulás. E folyamat sebessége csökken, ha az α -helyzetű hidrogéneket metil-csoportokra cseréljük [37]. Metil-szubsztituált aceton származékok részletes fotofizikai vizsgálata során Förgeteg és Bérces kimutatta, hogy az α -metil szubsztitúció radikálisan csökkenti a triplett élettartamot is [38].

II. 1. táblázat: A 2-pentanon triplettképződés kvantumhatásfokának irodalomban közölt értékei

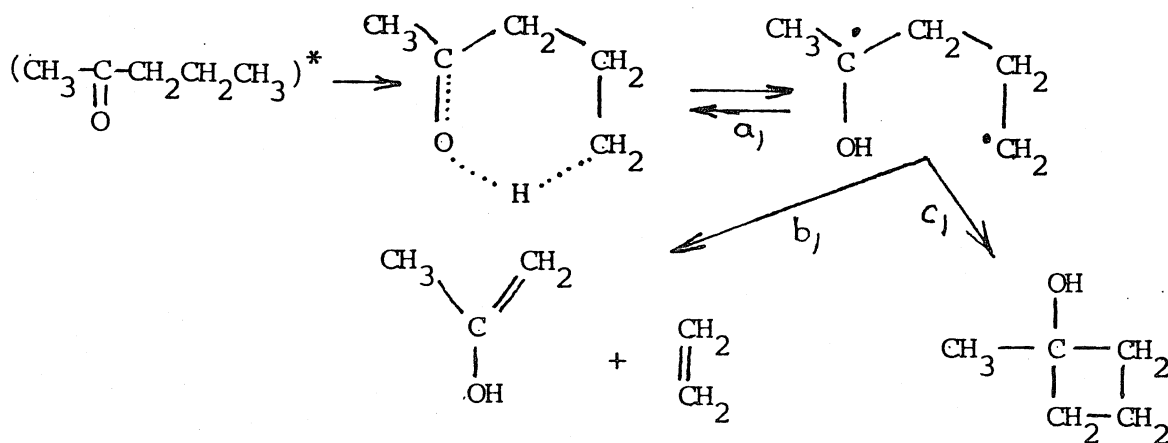
3_{ϕ}	[2-pentanon] mol dm ⁻³	oldószer	irodalom
0,25	0,87	benzol	[63]
0,63	1,0	n-hexán	[34]
0,55		gázfázis	[36]
0,81	0,15	benzol	[41]
0,84		n-hexán	[59]

II. 2. 2. Fotokémiai reakciók

Mind a szingulett, mind a triplett gerjesztett alkanonok elegendő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy homolitikusan hasadjanak egy alkil- és egy acilgyökre. Ezt a folyamatot nevezik a szakirodalomba Norrish I. típusu

bomlásnak. A Norrish I. típusu bomlás kvantumhatásfoka erősen változik a molekulaszervezettel: növekszik, ha a keton α -helyzetű hidrogénatomjait egymásután alkilcsoportokra cseréljük [37]. A hőmérséklet növelése valamint gázfázisban a gerjesztő fény hullámhosszának csökkentése szintén jelentősen növeli a bomlás kvantumhatásfokát.

A Norrish I. típusu átalakulás jelentősége γ -helyzetben hidrogént tartalmazó ketonok esetén kicsi, sokszor a mérési eredmények kiértékelésénél elhanyagolható. Viszont a γ -helyzetű hidrogénatom jelenléte lehetőséget teremt egy energetikailag kedvezményezett hattagu gyűrűs átmeneti állapoton keresztül lejátszódó intramolekulás hidrogénvándorlásra [39], [40], melynek eredményeként 1,4 biradikális keletkezik. A biradikális képződési és átalakulási reakcióit a 2-pentanon példáján mutatom be.



A biradikális három módon reagálhat. Visszaalakulhat eredeti alapállapotú ketonná (a), a szénlánc hasadásával olefinre és enol szerkezetű kisebb szénatomszámú ketonra bomolhat (b). Az enol közönséges körülmények között gyorsan átrendeződik keto - formává. A biradikális harmadik átalakulási lehetősége, hogy gyűrűzáródással ciklobutanolszármazék keletkezik belőle (c). A ketonok olefinre és kisebb szénatomszámú ketonra történő fotokémiai bomlását (b) Norrish II. típusú folyamatnak nevezik a szakirodalomban. A felvázolt reakciómechanizmus alapján érthető, miért csak a γ -helyzetben hidrogént tartalmazó ketonok képesek Norrish II. típusú átalakulásra. A Norrish II. típusú reakció sebessége jelentősen függ attól, hogy primer-, szekunder -, vagy terciér - hidrogén vándorlás történik [37].

Több szerző vizsgálta a legegyszerűbb γ -helyzetben hidrogént tartalmazó keton, a 2-pentanon Norrish II. típusú bomlásának kvantumhatásfokát. A szakirodalomban rendelkezésre álló értékeket a II.2. táblázatban foglaltam össze. Alkoholokban és benzolban mért értékeket nem tüntettem fel, mert ezek az oldószerek valószínűleg nem tekinthetők inertnek a folyamat szempontjából. Látható, hogy a különböző szerzőktől származó adatok meglehetősen eltérőek.

II. 2. táblázat: A 2-pentanon Norrish II. típusu átalakulásának irodalomban közölt kvantumhatásfok értékei

Φ_{II}	${}^1\Phi_{II}$	$\frac{{}^1\Phi_{II}}{\Phi_{II}}$	[2-pentanon] (mol dm ⁻³)	oldószer	irodalom
0,23	0,023	0,10	0,115	n-hexán	[36],[59]
0,30	0,04	0,13	0,2	n-hexán	[60]
0,18	0,02	0,11	0,2	n-hexán	[61]
0,226			0,1	izooktán	[62]
0,36	0,025	0,07	1,0	n-hexán	[34]
0,123			9,4	-	[63]
0,25			9,4		[62]

Az első oszlopban a Norrish II. típusu bomlás bruttó kvantumhatásfokát tüntettem fel (Φ_{II}), a második oszlop a szingulett gerjesztett állapotból történő Norrish II. típusu bomlás kvantumhatásfokát (${}^1\Phi_{II}$), a harmadik oszlop a szingulett gerjesztett állapotból végbemenő II. típusu bomlás hozzájárulásának mértékét mutatja. A szingulett gerjesztett állapotból lejátszódó bomlás kvantumhatásfoka egy nagyságrenddel kisebb a triplett állapotból történő bomlásénál. E jelenséget Encina és Lissi eredményei alapján [37] azzal magyarázhatjuk, hogy a szingulett gerjesztett

2-pentanonból képződött biradikális legnagyobb valószínűséggel visszaalakul eredeti alapállapotú ketonná (a, reakcióút), míg a triplett gerjesztett állapotból keletkezett biradikális esetén a visszaalakulás és szénlánc hasadás (b, reakcióút) valószínűsége összemérhető. A gyűrűzáródás valószínűsége mind a szingulett, mind a triplett biradikális esetén kicsi. Ezt Ausloos és Rebbert 1-metil-ciklobutanol képződés kvantumhatásfok mérései is igazolják [40]

A gerjesztett alifás ketonok oxigénatomja elektrofil gyökszerű viselkedést mutat, [41], [42] alkalmas hidrogéndonorról hidrogénatomot hasít le. E folyamatban keletkező két gyök diszproporcionálódással vagy rekombinációval stabil termékeké alakul. Porter és munkatársai az acetone fotoredukcióját vizsgálták különböző hidrogéndonorokkal [43]. Villanófény fotolízis technikával bizonyították, hogy első lépésben $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{OHCH}_3$ gyök képződik az acetoneból, mely diffúzió kontrollált másodrendű folyamatban tűnik el. Két $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{OHCH}_3$ gyök reakciójakor túlnyomórészt diszproporcionálódás történik, amelynek során izopropanol és enol szerkezetű acetone képződik [44]. P. J. Wagner acetone fotoredukcióját tanulmányozta tributil-sztannánnal. Az Sn-H kötés erőssége kicsi (293 kJ/mol)[45] így a fotoredukció sebességi együtthatója nagy ($k = 3,2 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hexán oldószerben) [46].

Szingulett gerjesztett állapotból nem tapasztaltak fotoredukciót. Az izopropanol képződés kvantumhatásfoka $0,38 \text{ mol dm}^{-3}$ tributil-sztannán koncentráció jelenlétében egynek adódott, azaz megegyezett a triplettképződés kvantumhatásfokával. Ez arra utal, hogy kis intenzitású fényel történő fotoliziskor, tributil-sztannán jelenlétében a $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{OHCH}_3$ gyökök újabb hidrogénatomot lehasítva alakulnak izopropanollá.

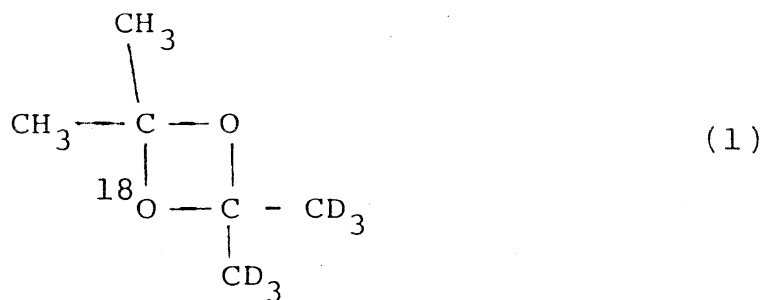
II. 2. 3. Excimer illetve exciplex képzés

Az acetone fluoreszcenciaspektrumát vizsgálva O'Sullivan és Testa 1968-ban koncentrációfüggő viselkedést tapasztalt [47]. Híg oldatban egy korábban még nem észlelt fluoreszcenciasávot kaptak, melynek maximuma az oldószer polaritásától függően, a 345-366 nm tartományba esett. Az acetone koncentrációt növelve e sáv intenzitása csökkent és egyre növekvő intenzitással megjelent a már korábban ismert acetone fluoreszcencia. Eredményeiket úgy értelmezték, hogy a korábban acetone fluoreszcenciaként azonosított emissziós sáv valójában acetone excimer fluoreszcencia, az általuk megfigyelt új lumineszcencia sáv pedig a tényleges acetone monomer fluoreszcencia.

Renkes és Wettack ezeket az eredményeket nem tudta reprodukálni, [48] így arra következtettek, hogy a 345-

366 nm tartományban megfigyelt emisszió szennyeződéstől ered. A szennyezés fluoreszcenciát az acetone kioltja, így acetone koncentrációfüggő viselkedés tapasztalható. Más szerzők is megerősítették, hogy a jól ismert acetone fluoreszcenciaspektrum monomer ketoneból ered, és nincs bizonyíték excimer képződésre [49].

Yang és munkatársai acetone ^{18}O és acetone- d_6 elegyében fotokémiai izotópcserét észleltek, mely során acetone és acetone- d_6 - ^{18}O keletkezett [50]. Feltételezték, hogy a szingulett gerjesztett ketone alapállapotú ketoneval reagálva dimert képez, melynek szerkezete a következő



Az izotópcseré pedig e dimer disszociációja során játszódik le. N. J. Turro rámutatott, hogy a szingulett gerjesztett és alapállapotú acetone kölcsönhatása során a dimer (1), ha egyáltalán képződik, akkor egyensúlyi reakcióban keletkezik és nagy energiatartalma [49].

Turro nagyon szkeptikusan nyilatkozott az acetone excimer képzésének lehetőségéről, dolgozatát a következő szavakkal fejezte be: "The experimental evidence for excimers

of acetone is weak at best" [49]. Ez a kijelentés is ösztönzött bennünket arra, hogy részletes vizsgálatokat végezzünk az alifás ketonok excimer képzésének bizonyítása vagy egyértelmű cáfolása érdekében.

Az alkanonok exciplex képzéséről lényegesen több adat áll rendelkezésre. Aminok [51], olefinek [52], [54], klórozott szénhidrogének jelenlétében [55] fluoreszcencia kioltást figyeltek meg, de új lumineszcenciasáv egyik esetben sem jelent meg. Exponenciálistól eltérő fluoreszcencia lecsengési kinetikát nem közöltek, így az exciplex képződés vagy nem reverzibilis, vagy az exciplex élettartama kisebb a mérőberendezés időfelbontásánál. Indirekt bizonyítékok alapján feltételezik az exciplex képződést e rendszerekben. A bizonyítékok a következők:

1. A fluoreszcencia kioltás sebességi együtthatójának logaritmusai arányosak a kioltó molekula ionizációs potenciáljával és a keton elektronaffinitásával, aminok [51] valamint elektronküldő szubsztituenseket tartalmazó olefinek esetén [53]. Klórozott szénhidrogéneket [55] vagy elektronszívó szubsztituens tartalmú olefineket alkalmazva reakciópartnerként [54] a ketonok ionizációs potenciálja illetve a kioltó elektronaffinitása mutat korrelációt a kioltás sebességi együtthatójának logaritmusával.
2. A fluoreszcencia kioltás és a diffúzió sebességi együtthatójának aránya sok esetben hőmérsékletfüggő [54].

E jelenség okának a reverzibilis exciplex képződést tartják, az exciplex disszociáció sebességi együtthatója jelentősen függ a hőmérséklettől, míg az exciplex keletkezését diffúziókontrollált folyamatnak szokás feltételezni.

3. A keton térszerkezete és fluoreszcencia kioltásának sebességi együtthatója közötti összefüggésből arra következtetnek, hogy a kioltás egy jól definiált strukturájú intermediéren (exciplexen) keresztül játszódik le.

4. A szingulett gerjesztett ketonok és olefinek reakciójában az oxetánszármazék sztereoszelektíven képződik. E jelenség oka feltehetően az, hogy a végtermék egy határozott geometriájú köztiterméken (exciplexen) keresztül keletkezik.

5. A termékképződés kinetikája ellentmondásmentesen leírható az exciplex képződést magábanfoglaló reakció-séma alapján.

A triplett gerjesztett alkanonok és benzol-származékok közötti triplett exciplex képződésre direkt bizonyítékot is sikerült szerezni szenzibilizált 9, 10-dibrom-antracén lumineszcencia időbeli követése alapján [56], [57].

II. 3. Aromás exciplexek

Az exciplexekre vonatkozó ismereteink legnagyobb része a gerjesztett aromás vegyületek aminokkal illetve

olefinekkel lejátszódó reakcióinak vizsgálatából ered. Viszonylag kevés információ áll rendelkezésre azonban a naftalin-származékok és aminok közötti exciplex képződés kinetikájáról. Ismeretes, hogy két különböző aromás molekula között lehetséges exciplex képződés. Érdekes lenne megvizsgálni, hogy két különböző keton molekula kölcsönhatásakor kimutatható-e exciplex képződés. A szingulett gerjesztett fluorenon és más alapállapotú ketonok közötti reakció tanulmányozásával e kérdés vizsgálata lehetségesnek látszik. (a) A fluorenon elnyelési spektruma jelentősen különbözik az egyéb ketonokétól, így szelektíven gerjeszthető. (b) Szingulett gerjesztett állapotának élettartama is elég hosszú, tehát a bimolekulás exciplex képződés sebessége összemérhetővé válhat az unimolekulás folyamatokéval.

A továbbiakban először a fluorenon fotofizikai-fotokémiai sajátágaival foglalkozom, majd a naftalin-származékok exciplex képzéséről rendelkezésre álló irodalmi adatokat foglalom össze.

II. 3. 1. A fluorenon fotofizikai és fotokémiai átalakulásai

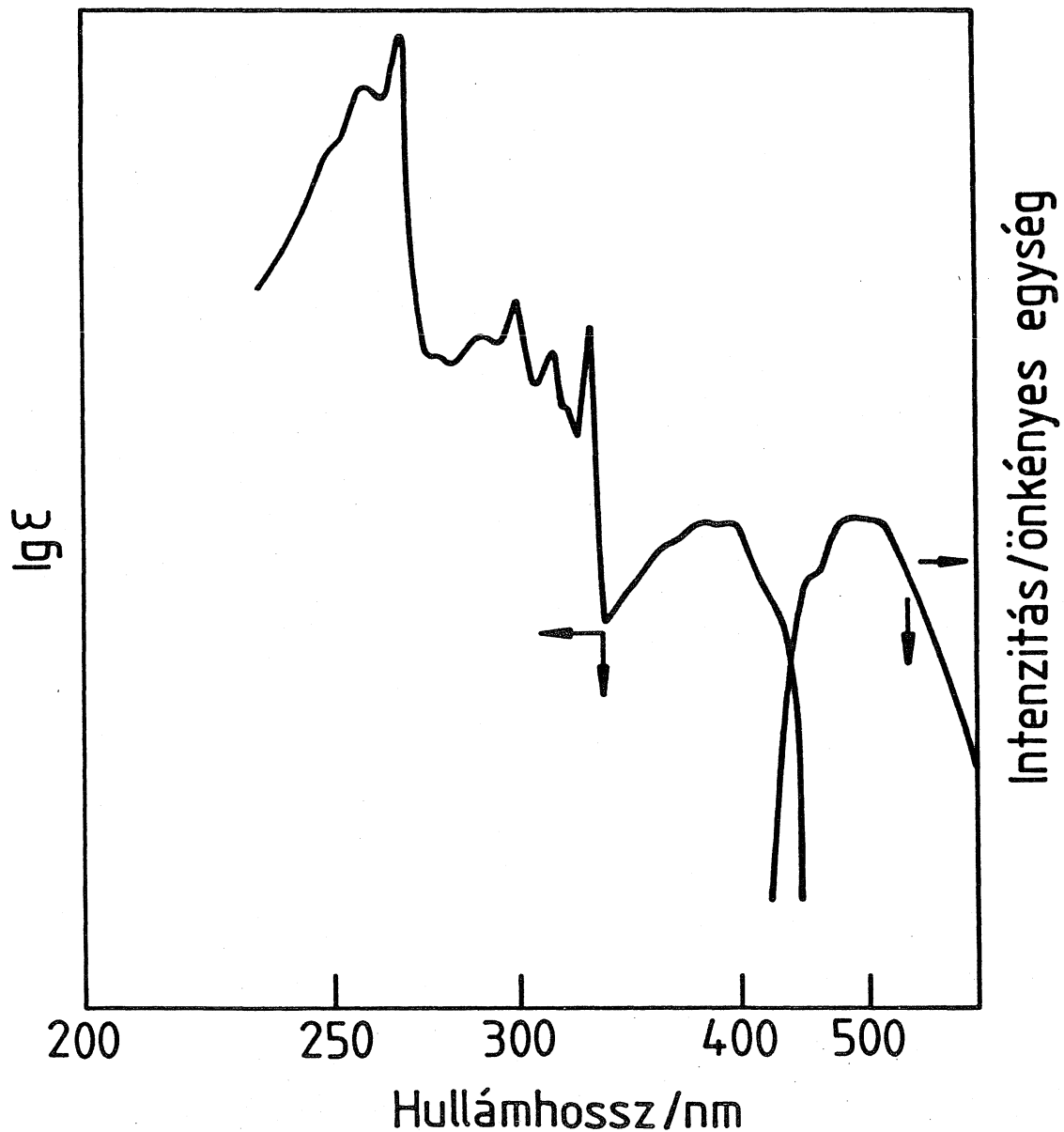
II. 3. 1. 1. Fotofizikai folyamatok

A fluorenonnak három elnyelési sávja van a 230-450 nm hullámhossztartományban [65](II.3. ábra). Mindhárom sáv maximuma az oldószer polaritás növelésével a vörös felé tolódik

el, így ezek $\pi - \pi^*$ típusu átmenetként azonosíthatók [64]. A legkisebb energiájú $\pi\pi^*$ elnyelési sávval átfed egy $n-\pi^*$ jellegű sáv, mely kisebb intenzitású és az oldószer polaritás növelésével a nagyobb energiák felé tolódik el [65]. Cirkuláris dikroizmus spektrum mérésekkel igazolták [66], hogy vizes közegben a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapot $\pi\pi^*$ jellegű és energiája 24000 cm^{-1} , míg a második szingulett gerjesztett állapot $n\pi^*$ jellegű és energiája 26000 cm^{-1} .

A II.3 ábrán feltüntettük a fluorenon fluoreszcenciaspektrumát is. A fluoreszcenciamaximum az oldószer polaritás növelésekor a kisebb energiák felé tolódik el [67]. A fluoreszcencia kvantumhatásfoka metilciklohexánban [68] és alkoholokban [69], [70] jelentősen kisebb, mint egyéb vizsgált oldószerekben. A legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapot élettartama apoláros oldószerben kb. 120 ps [71], [72], egyéb oldószerekben általában ns tartományba eső érték [68]. A triplettképződés kvantumhatásfokára különböző oldószerekben eltérő értékeket közöltek [73], [74], [68]. A fluorenon szobahőmérsékleten nem foszforeszkál, 103 K-en etanolban azonban $(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ kvantumhatásfoku foszforeszcenciát sikerült megfigyelni. A kapott spektrum alapján a legalacsonyabb triplett állapot energiáját etanolban 17600 cm^{-1} -re becsülték [67]. Fessenden és munkatársai [75] mérni tudták a

triplett gerjesztett állapot dipólusmomentumát (4,7 D). Az alapállapothoz képest 1,35 D dipólusmomentum növekedést figyeltek meg. Ez közvetlen bizonyíték arra, hogy a fluorenon legalacsonyabb gerjesztett állapota $\pi\pi^*$ jellegű. Mint ismeretes, $n\pi^*$ jellegű gerjesztett állapot dipólusmomentuma kisebb az alapállapoténál [64].



II.3. ábra: A fluorenon elnyelési és fluoreszcencia-spektruma 2-metil-tetrahidrofurán oldószerben 80K-en [65]

II.3.1.2. Exciplex képződés szerepe a fluorenon foto- kémiai reakcióiban

A fluorenon viszonylag kis triplettenergija és $\pi\pi^*$ típusu legalacsonyabb triplett állapota következtében fotokémiai reakciókban kevésbé reaktív. Tercier aminok jelenlétében azonban hatékony fotoredukció megy végbe [76]. A fotoredukció kvantumhatásfoka az amin ionizációs potenciáljának növekedésével csökken. A reakció mechanizmusának vizsgálata hosszú ideig az érdeklődés középpontjában volt. Feltételezték, hogy a gerjesztett fluorenon és amin között valószínűleg exciplex alakul ki első lépésként, melyet rövid élettartama folytán közvetlenül detektálni azonban nem sikerült.

Kobayashi és Nagakura a fluorenon szingulett gerjesztett állapotának élettartamát vizsgálták ciklohexán oldószerben különböző mennyiségű acetone adalék jelenlétében. Megfigyelték, hogy az acetone koncentráció növekedésekor a szingulett gerjesztett állapot élettartama jelentősen nőtt [72]. Felvetődik a kérdés, hogy a megfigyelt effektus nem eredhet-e a fluorenon és acetone közötti reverzibilis exciplex képződéstől. Ez esetben azt várnánk, hogy két exponenciális tagból álló függvényvel lehet leírni a fluoreszcencia időbeni lecsengését. Az idézett cikkben [72] sajnos nem esik szó arról, hogy exponenciális lecsengést feltételezve a számított és mért

pontok mutatnak-e rendszeres eltérést, vagy az alkalmazott kísérleti berendezéssel érzékelhető lehetne-e az egyszerű exponenciális lecsengési kinetikától eltérő viselkedés. Viszonylag kis acetón koncentrációknál, ahol a két-exponenciális lecsengés várhatóan legszignifikánsabb, nem történtek mérések. E megfontolások alapján érdemesnek látszott újravizsgálni a fluorenón fluoreszcencia lecsengési kinetikájának acetón koncentráció függését.

II. 3.2. Naftalin-származékok exciplex képződési folyamatai

A naftalin-származékok közül a 1-ciano- és 1,4-diciano-naftalin részvételével képződő exciplexet és reakcióit vizsgálták legtöbbször. A -CN szubsztituens elektronszívó jellegű, amely növeli a naftalin-gyűrű elektronaffinitását, így ezek a naftalin származékok például olefinekkel [77], [78] és alkilbenzollal [79], [80] könnyen reakcióba lépnek. A folyamatban rövid élettartamu intermedierek (exciplexek, gyökionpárok) jelentős szerepet játszanak [81] végtermékként bonyolult többgyűrűs vegyületek, szubsztituált naftalin- és dihidronaftalin-származékok képződnek. Ware és munkatársai részletes vizsgálatokat végeztek 1-ciano-naftalin/olefin rendszerekben [82], feltárták az olefin szerkezetének, a hőmérsékletnek és az oldószer polaritásának az elemi reakciók sebességére és az exciplex stabilitására gyakorolt hatását. Oldalláncban kettőskötést tartalmazó ciano-naftalin származékok esetén McCullough és munka-

társai intramolekulás exciplex képződést tapasztaltak [77], [83]. Az 1-ciano-naftalin és 2,5-dimetil-furán közötti fotoaddícióban a termékek képződésének kvantumhatásfoka negatív hőmérséklet függést mutat, ezért feltételezték, hogy ez a reakció is exciplexen keresztül játszódik le [84].

Több munka foglalkozott a naftalin és olefinek között végbemenő reakciókkal. Megfigyelték, hogy naftalin és akrilnitril között fotoaddíció és fotoszubsztitúció is lejátszódhat. E két reakcióút kvantumhatásfokának aránya jelentősen függ az oldószertől. Benzolban csak fotoaddíciós, hangyasavban csak fotoszubsztitúciós termékeket találtak [85]. Bowman és munkatársai a jelenséget azal magyarázták, hogy a naftalin / akrilnitril exciplex protonálódása vezet szubsztitúcióra. Ha az exciplex protonálódása nem lehetséges, akkor addíció megy végbe [86]. Encinas és Lissi különböző naftalin-származékok és olefinek esetén tanulmányozta a fluoreszcencia kioltás sebességi együtthatójának függését a molekula szerkezetétől és az oldószer polaritásától [87].

Az exciplexek kioltása során sokszor egy új gerjesztett állapotú adduktum keletkezik, melyet triplexnek (triple exciplex) neveznek. Triplexektől származó fluoreszcenciát először Beens és Weller figyelt meg naftalint és 1,4-diciano-benzolt tartalmazó oldatban [88]. Megállá-

pitották, hogy a triplex dipólmomentuma nagy, ezért valószínűleg asszimmetrikus szerkezetű [88]. Mimura és Itoh alkil-naftalint és 1,4-diciano-benzolt (DCB) tartalmazó oldat vizsgálatakor megállapították [89], hogy triplex keletkezhet alkil-naftalin excimer és DCB reakciójában illetve alkil-naftalin/DCB exciplex és alkil-naftalin kölcsönhatásakor is. Az alkil-naftalin és DCB koncentráció arányától függ, hogy melyik képződési út a meghatározó. Időben - felbontott fluoreszcenciás módszerrel bizonyították, hogy a triplex exciplexxé és alkil-naftalinná történő disszociációja kísérleti körülményeik között jelentős sebességű. Grellman és Suckow megállapították, hogy a triplex egy triplett gerjesztett és két alapállapotú molekulára történő bomlása is fontos folyamat, triplex keletkezésekor nő a triplettképződés kvantumfoka [90]. Három különböző molekulából általában nem fluoreszkáló triplex képződik. Masaki és munkatársai találtak először ilyen típusú fluoreszkáló triplexet 1,4-diciano-naftalin/benzol/olefin rendszerben [91]. Davidson és Whelan tanulmányozta a naftalin fluoreszcencia kioltást α, ω -diamino-alkánokkal [92]. Megállapították, hogy a kioltás sebessége erősen függ az alkánlánc hosszától. Ha hatnál kisebb a metilén csoportok száma, akkor valószínűleg mindkét amino csoport kölcsönhatásba lép a naftalin gyűrűvel.

Naftalin-származékok és aminok közötti exciplex képződésre kevés részletes vizsgálat történt. Phillips és munkatársai tanulmányozták az 1-ciano-naftalint és trietilamint tartalmazó fotokémiai rendszerben végbemennő elemi folyamatok kinetikai paramétereit. Gőzfázisban reverzibilis exciplex képződést tapasztaltak [93]. Az exciplex képződés sebességi együtthatójának aktiválási energiája negatívnak adódott. Feltételezték, hogy gőzfázisban az exciplex képződés nem elemi folyamat [93]. Hexán oldószerben a rendszer kinetikai viselkedése jelentősen különbözött a gőzfázisban tapasztaltaktól [94]. Az exciplex képződés aktiválási energiája pozitívnak adódott: Megállapították továbbá, hogy alapállapotú komplex gerjesztésekor is keletkezhet exciplex. Saigura és Itoh spektroszkópiai bizonyítékokat közölt alapállapotú 1-ciano-naftalin/trietilamin komplex képződésről [95] és megállapították, hogy az alapállapotú komplex gerjesztésekor exciplex képződhet, de a képződés hatékonysága gerjesztési energia függő [96]. 2-naftol és trietilamin rendszerben is megfigyeltek alapállapotú komplex képződést [97]. Ez esetben azonban hidrogénhid kötés alakul ki a komplexet alkotó molekulák között, a komplex egyensúlyi állandója erősen csökken az oldószer polaritás növekedésekor. Meeus és munkatársai az oldószer és hőmérséklet hatását vizsgálták a 2-metil-naftalin/metil-pipe-

ridin exciplex stabilitására [98]. Kano és munkatársai a fluor-szubsztitúció hatását tanulmányozták különböző fluortartalmu naftalin-származékok fluoreszcencia kioltására. Perfluornaftalin/trietilamin rendszerben a fluoreszcencia kioltás nem eredményez exciplexet, hanem valószínűleg elektrontranszfer folyamatban gyökionpár keletkezik már apoláros oldószerben is [99].

III. CÉLKITÜZÉS

Az irodalmi ismeretek rövid áttekintéséből is kitűnik, hogy az excimerek és exciplexek jelentős szerepet játszanak a fotokémiai folyamatokban. Az excimerekről és exciplexekről rendelkezésre álló adatok legnagyobb része aromás vegyületek reakcióinak vizsgálatából ered. Mind elméleti, mind gyakorlati szempontból nagy jelentőségű kérdés, hogy az aromás excimerek és exciplexek képződéséről és továbbalakulásáról felhalmozódott ismeretek alkalmazhatók-e mástipusu vegyületekre, például a ketonokra. Bár a ketonok fotokémiai sajátosságait sokat tanulmányozták, a szakirodalomban ezideig nincs bizonyíték arra, hogy ketonok is képeznek excimert, vagy hogy két különböző keton kölcsönhatásakor exciplex keletkezik. Ugy gondoltuk, hogy a ketonok fotofizikai és fotokémiai folyamatai valamint az 1-naftil-származékok és trietilamin közötti kölcsönhatás részletes kinetikai vizsgálata új információkat szolgáltat a molekulaszervezet és az excimer vagy exciplex reaktivitás közötti kapcsolatról.

A ketonok excimer képzésének tanulmányozására - több előnyös sajátossága miatt - a legegyszerűbb γ -helyzetben hidrogént tartalmazó alifás ketont, a 2-pentanont választottuk. A 2-pentanon szingulett gerjesztett állapotának élettartama nem túl rövid (2,3 ns), így a szin-

gulett gerjesztett és alapállapotú keton kölcsönhatása során történő excimer képződés sebessége összemérhető lehet az unimolekulás folyamatok sebességével. A 2-pentanon Norrish I. és II. típusú bomlásra is képes, valamint a triplettképződés sebessége is összemérhető más unimolekulás folyamatok sebességével. Ezek alapján várható, hogy mind a triplettképződés, mind a fotokémiai bomlás kvantumhatásfokának koncentrációfüggése tanulmányozható.

A II.1. és II.2. táblázatban összefoglalt adatok jól mutatják, hogy a 2-pentanon triplettképződésének és a Norrish II. típusú bomlásának kvantumhatásfokára különböző szerzők által közölt értékek meglehetősen ellentmondásosak. Ezért indokoltnak látszott a 2-pentanon fotokémiai és fotofizikai folyamatainak részletes újravizsgálása. A fotofizikai és fotokémiai átalakulások sebességi együtthatói meghatározhatók, ha különböző tributil-sztannán koncentrációk jelenlétében mérjük a termékek képződésének kvantumhatásfokát.

Két különböző keton közötti exciplex képződés vizsgálatához a fluorenon kinálkozik jó modellvegyületnek, mivel elnyelési spektruma jelentősen különbözik más ketonokétól és szingulett gerjesztett állapotának élettartama poláros oldószerben elég hosszú.

A gerjesztett molekula szerkezetének az exciplex képződés kinetikájára gyakorolt hatásáról kevés ismeret áll rendelkezésre a szakirodalomban. A kérdés tanulmányozására az 1-naftil-származékok és trietil-amin közötti reakció látszik alkalmasnak. A naftalin-származékok fotokémiai folyamatainak vizsgálata az érdeklődés középpontjában áll, aminokkal történő reakcióival azonban kevés munka foglalkozott. Mind az exciplex, mind a naftalin-származék fluoreszcencia kvantumhatásfoka és szingulett gerjesztett állapot élettartama várhatóan elég nagy, így kísérleti berendezésünkkel jól mérhető. Időben felbontott fluoreszcenciás módszerrel meghatározható rendszerben lejátszódó folyamatok sebességi együtthatója.

Az alábbiakban összegezem munkám legfontosabb céljait.

1. Tisztázni szeretném az excimer képződés szerepét és kinetikáját az alifás ketonok fotokémiájában modellegegyületként a 2-pentanont használva.

- Vizsgálom a Norrish I. és II. típusu bomlási valamint triplettképződési kvantumhatásfok koncentrációfüggését.
- A koncentrációfüggés kísérleti eredményeivel összhangban álló reakciósémát szerkesztek és meghatározom az egyes reakciók sebességi együtthatóit.

2. A 2-pentanon excimer képződés ellenőrzése céljából tanulmányozom a 2-pentanont és tributil-sztannánt tartalmazó rendszerben végbemenő folyamatok kinetikáját.

- Kis 2-pentanon koncentrációju oldatban mérem a termékképződés kvantumhatásfokának változását a tributil-sztannán koncentráció függvényében.
- Meghatározom a fotoredukció és a 2-pentanon unimolekulás folyamatainak sebességi együtthatóit.
- A kinetikai paramétereket összehasonlítom a tributil-sztannánt nem tartalmazó rendszerben kapott eredményekkel.

3. Vizsgálom a fluorenon fotofizikai sajátságait különböző polaritású oldószerekben, széles hőmérséklettartományban.

- Meghatározom, hogy a fotofizikai folyamatok kinetikai paraméterei hogyan függnek a kísérleti körülményektől.
- Az eredmények értelmezésére energiasémát állítok fel, becsülöm a gerjesztett állapotok energiáját.

4. Tanulmányozom a szingulett gerjesztett fluorenon és aceton, acetofenon vagy xanton közötti kölcsönhatást, vizsgálom az exciplex képződés lehetőségét.

5. Vizsgálom az 1-naftil-származékok szerkezete és a trietilaminnal történő exciplex képződésük kinetikája közötti kapcsolatot.

- Következtetéseket vonok le arra vonatkozóan, hogy az elektronküldő és elektronszívó szubsztitensek jelenléte hogyan befolyásolja az exciplex stabilitását.
- Tanulmányozom a naftalin-származék szerkezete és az elemi reakciók sebességi együtthatója közötti kapcsolatot.

IV. KISÉRLETI MÓDSZEREK

IV. 1. Anyagok

A FLUKA gyártmányu purum minőségű 2-pentanont preparatív gázkromatográfiával tisztítottuk CARBOWAX 2QM oszlopon 369K hőmérsékleten.

A biacetilt (FLUKA) vákuumdesztilláltuk és fénytől védve nitrogén atmoszférában tároltuk.

A tributilsztannánt tributil-ón-klorid (FLUKA) lítiumaluminium-hidrides redukciójával készítettük az irodalomban leirt módszer alapján [100], majd vákuumdesztilláltuk és vákuum alatt, hűtőszekrényben tároltuk.

A fluorenont, xantont (FLUKA) és naftalint (REANAL) többször átkristályosítottuk, az 1-metil-naftalint (FLUKA) és acetofenont (REANAL) vákuumdesztilláltuk. Az 1-naftil-N-metil-karbamátot és a 1-naftil-acetátot az irodalomban leirt módszerrel [101], [102] 1-naftolból (Reachim) állítottuk elő és átkristályosítással tisztítottuk.

A Merck HPLC illetve Carlo Erba spektroszkópiai minőségű oldószereket további tisztítás nélkül használtuk. A Reanaltól származó toluolt, izooktánt és tetrahidrofuránt az irodalomban leirt módszerrel tisztítottuk [103].

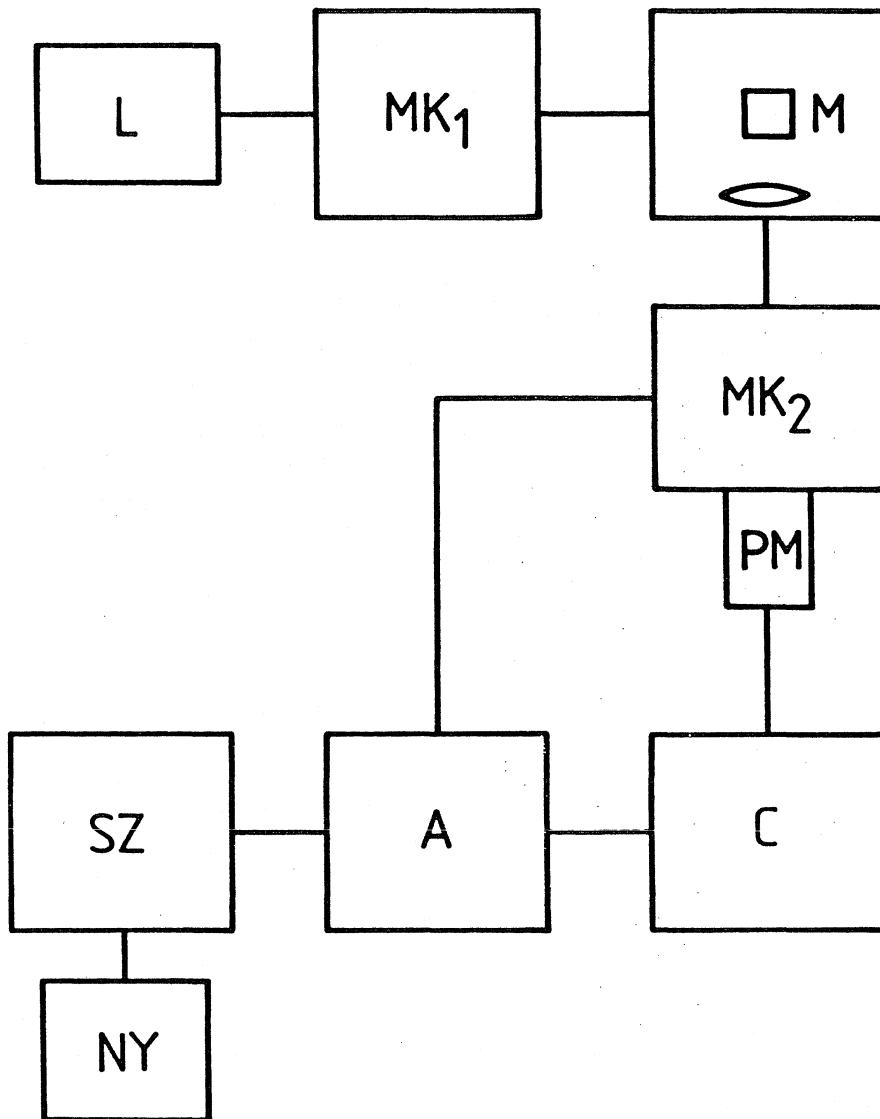
IV. 2. Mintaelőkészítés

A vizsgálandó anyag koncentrációját úgy választottuk meg, hogy az oldat abszorbanciája a fotolizáló fény hul-

lámhosszánál 0,2 - 0,3 közötti érték, a fluoreszcencia kvantumhatásfok mérésnél pedig 0,1-nél kisebb érték legyen. Az oxigén általában kioltja a molekulák triplett gerjesztett állapotát, és sok esetben a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapot élettartamát is jelentősen lecsökkenti. Ezért a mintákat vákuumkészüléken gondosan levegőmentesítettük. A cseppfolyós nitrogénnel befagyasztott oldat fölül a levegőt elszivtuk. A szivtatás megszüntetése után az oldatot felolvasztottuk. Eközben a benne oldott levegő egy része a gáztérbe került. A rendszeret újra befagyasztva a levegőt újra elszivattuk. E műveleteket addig ismételtük, míg a maradék levegő nyomása $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa-nál kisebb lett. A mintákat ekkor leforrasztottuk és fénytől védve tároltuk.

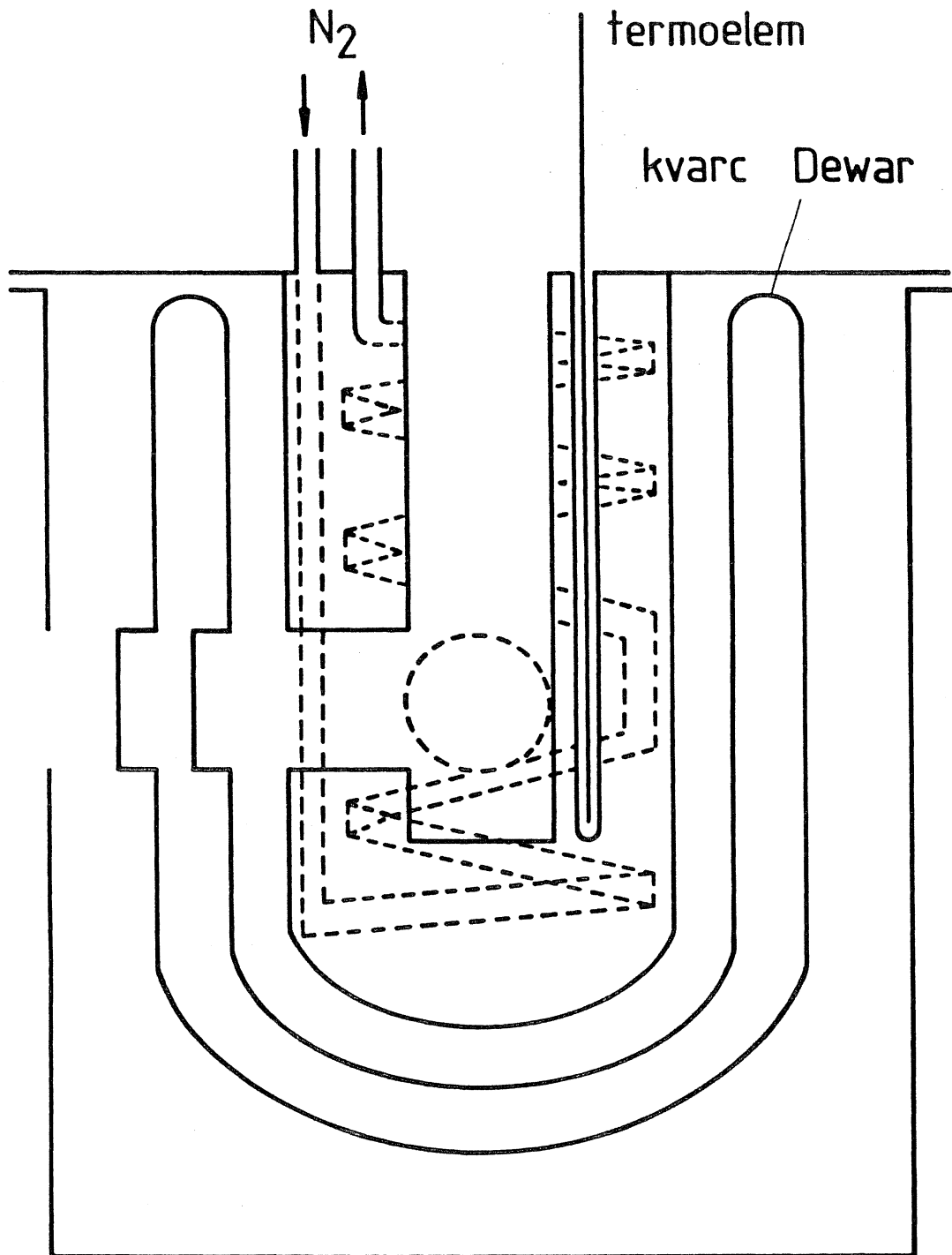
IV. 3. Lumineszcenciaspektrumok mérése és a fluoreszcencia kvantumhatásfok meghatározása

A lumineszcenciaspektrumot és a fluoreszcencia kvantumhatásfokot házi építésű, nagyérzékenységű, kvantumszámlálásos detektálást alkalmazó spektrofluoriméteren mértük. A berendezés vázlata a IV. 1. ábrán látható. 200 W-os nagynyomású higanylámpa (L) fényéből egy Bausch and Lomb nagyintenzitású monokromátorral (MK_1) választottuk ki a kívánt gerjesztő fény hullámhosszat. A termoszálható mintatartó keresztmetszetét a IV. 2. ábra mutatja.



IV.1. ábra: Nagyérzékenységű, fotonszámlálásos detektálást alkalmazó spektrofluoriméter vázolata

L nagynyomású higanylámpa, MK_1 gerjesztő monokromátor, M mintatartó, MK_2 analizáló monokromátor, PM fotoelektronsokszorozó, C kvantumfotométer, A sokcsatornás analízátor, SZ számítógép, NY nyomtató



IV. 2. ábra: Termosztálható mintatartó keresztmetszete

Vas védőköpenybe helyezett kvarc Dewarba egy réztömböt illesztettünk, melynek közepén helyezkedett el az 1 cm x 1 cm-es kvarcküvettában lévő minta. A réztömbben a gerjesztő és emittált fény számára egymásra merőleges irányban ablakokat alakítottunk ki. A réztömb belsejében vékony csatornák voltak, amelyen keresztül hideg nitrogén gázt áramoltattunk, ha a mintát hűteni akartuk. A hőmérsékletszabályozás érdekében egy a réztömbbe merülő fűtőbetét áramát Chinoín LP 849 típusú hőmérsékletszabályozóval vezéreltük, így lehetővé vált a kívánt hőmérséklet $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ belül tartása. A réztömb hőmérsékletét termoelemmel mértük. A minta behelyezés után 20 perccel a minta-oldat felvette a réztömbhőmérsékletét, így a méréseket 20 perc termosztálási idő után kezdtük meg. A hideg nitrogéngáz áramlási sebességének illetve a fűtőbetét áramának változtatásával 170 - 340 K hőmérséklet tartományban tudtunk méréseket végezni.

A minta lumineszcenciáját egy Applied Photophysics M 300 nagyintenzitású monokromátor (MK_2) után helyezett 1 P 28-as fotoelektronsokszorozó (PM) érzékelt. A fotoelektronsokszorozó jele Princeton Applied Research 1140 A/B típusú kvantumfotométeren (C) keresztül KFKI ICA 70 sokcsatornás analizátorba (A) került. A sokcsatornás analizátor 0,5 nm-enként lépteti az MK_2 monokromátort.

Minden monokromátor-állásnál egy-egy csatornában 0,5 percig számlálja a detektor által érzékelt lumineszcenciafotonokat. Így kirajzolódik a lumineszcenciaspektrum. A fotoelektronsokszorozóból és a monokromátorból felépülő összeállítás érzékenysége azonban hullámhosszfüggő, ezért torzított lumineszcenciaspektrumokat kapunk. Ismert hullámhosszeloszlású izzólámpával és az irodalomban közölt korrigált fluoreszcenciaspektrumok alapján [104] meghatároztuk spektrofluoriméterünk érzékenységének hullámhosszfüggését. A mért spektrumokból e hullámhosszfüggés ismeretében könnyen számíthatók a valódi, korrigált lumineszcenciaspektrumok. A sokcsatornás analizátorral összekapcsolt Commodore 64 számítógéppel (SZ) végeztük a spektrumkorrekciót és a korrigált spektrum kiértékelését. Spektrofluoriméterünk érzékenysége igen nagy volt, 10^{-5} fluoreszcencia kvantumhatásfokú anyagok spektruma még jól mérhetőnek bizonyult.

A fluoreszcencia kvantumhatásfokot relativ méréssel határoztuk meg [105]. Vonatkoztatási alapul egy irodalomból pontosan ismert fluoreszcencia kvantumhatásfokú (Φ_V) anyagot, például kininszulfátot választottunk. A mérendő és vonatkoztatási anyag abszorbanciáját (A_M) illetve (A_V) körülbelül azonos 0,1-nél kisebb értékre állítottuk be. Változatlan mérési körülmények között meghatároztuk a mérendő (I_M) és vonatkoztatási (I_V) oldat által

kibocsátott fluoreszcenciafotonok számának arányát.

A fluoreszcencia kvantumhatásfokot a következő összefüggés alapján számítottuk.

$$\phi_M = \phi_V \cdot \frac{I_M}{I_V} \cdot \frac{A_V}{A_M} \cdot \frac{n_M^2}{n_V^2} \quad (\text{IV. 1.})$$

ahol n_M és n_V a mérendő és vonatkoztatási oldat törésmutatója.

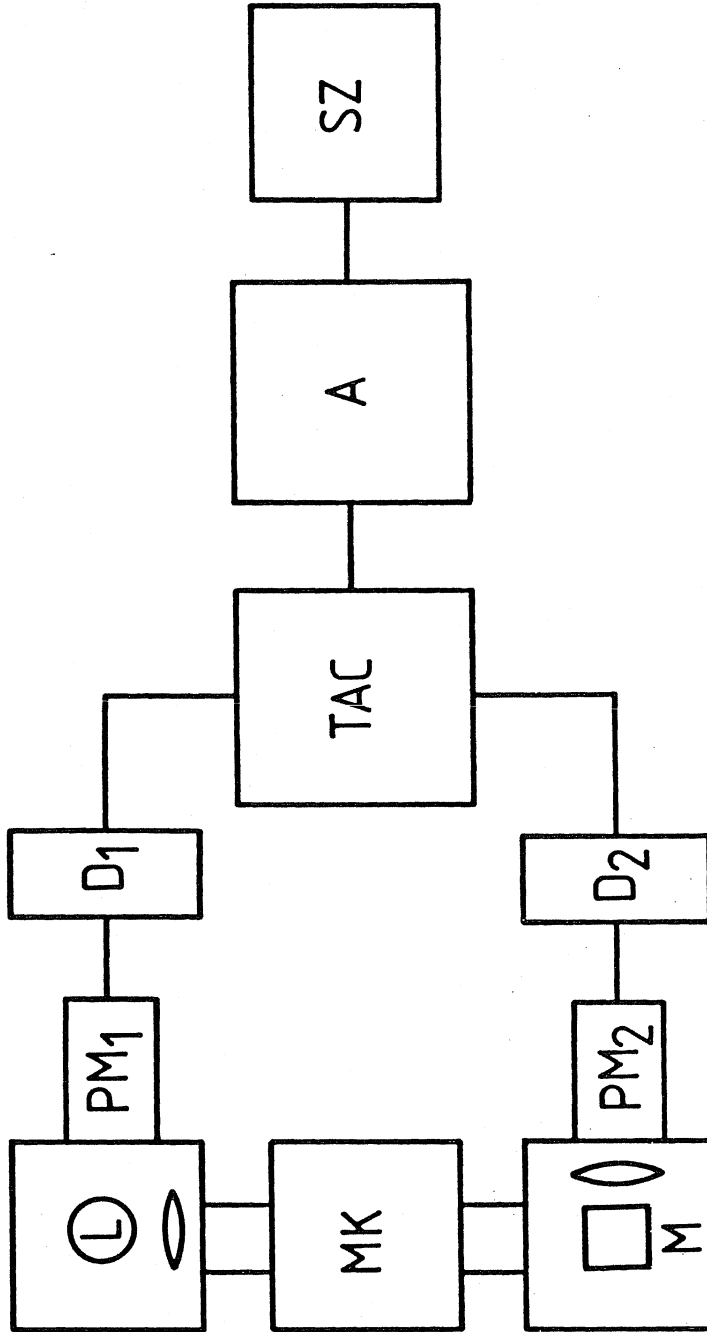
IV. 4. A fluoreszcenciaintenzitás időfüggésének meghatározása

A szingulett gerjesztett molekulák, excimerek, exciplexek élettartama általában 10ps - 100ns időtartományba esik. Ilyen rövid lumineszcencialecsengési idők mérésére legelterjedtebb eljárás az időkorrelált egyfotonszámlálás módszere [106]. Az Applied Photolysics SP-2 berendezés vázlatát a IV. 3. ábra mutatja. A fényforrás (L) egy 40 kPa nyomású hidrogénnel töltött, 30kHz frekvenciával üzemeltetett villanólámpa. A kibocsátott fényimpulzus félértékszélessége 2 - 3 ns. A kívánt hullámhosszú gerjesztő fényt nagyintenzitású monokromátorral állítottuk elő. A minta (M) által kibocsátott fluoreszcenciát a gerjesztő fényre merőleges irányban Mullard XP 2020Q fotoelektronsokszorozó (PM_2) érzékelte. A fotoelektronsokszorozó elé helyezett üvegszűrővel választottuk ki a detektálni kívánt hullámhossztartományt. A lámpa villaná-

sát egy 1P28 típusu fotoelektronsokszorozó (PM_1) érzékeltte. A kapott impulzus diszkriminátoron (D_1) keresztül egy idő-amplitudó konverterbe jutott és itt elindított egy feszültségnövekedést. A mintából érkező első lumineszcencia foton által keltett impulzus egy másik diszkriminátoron át (D_2) az idő-amplitudó konverterbe (TAC) érve leállítja a feszültségnövekedést. Ezt követően a (KFKI gyártmányu ICA 70) sokcsatornás analizátor (A) az aktuális feszültségnek megfelelő sorszámú memória-csatornában számlált értéket eggyel növeli. A leírt folyamat ismétlődik és sokezer lámpavillanás után kirajzolódik a fluoreszcenciaintenzitás időfüggése ($I(t)$). A lámpavillanások és az első detektált fotonok számlálási frekvenciájának aránya átlagosan 100 : 1 feletti érték kell, hogy legyen, mert különben a mért $I(t)$ görbe torzulásával kell számolnunk (pile up effektus). Az észlelt fluoreszcencialecsengés ($I(t)$) a valódi fluoreszcencialecsengési függvény ($G(t)$) és a detektálórendszer által torzított gerjesztőfény intenzitás időfüggésének ($H(t)$) konvolútája:

$$I(t) = \int_0^t G(t-t') H(t') dt' \quad (\text{IV. 2.})$$

A detektáló rendszer által torzított gerjesztőfény intenzitás időfüggését közvetlenül mérni tudtuk úgy, hogy a vizsgált minta helyett fényszóró anyagot helyeztünk a



IV. 3. ábra: Fluoreszcencia lecsengési időmérő berendezés vázlata

L villanófény lámpa; PM₁, PM₂ fotoelektronokszorozó, D₁, D₂ diszkriminátor

TAC idő-amplitudó konverter, A sokcsatornás analízátor, SZ számítógép

mintatartóba. $I(t)$ és $H(t')$ ismeretében pedig nem-lineáris legkisebb négyzetek iteratív rekonvolúciós módszerrel [107] megkaphattuk a valódi lecsengési paramétereket. A számításokat a sokcsatornás analizátorral összekapcsolt Commodore 64 számítógéppel végeztük. A számítógépes illesztés jóságát a χ^2 paraméter a Durbin-Watson paraméter (DW) és a maradékértékek ábrázolása ($r(t_i)$) alapján ítéltük meg [106]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \frac{[I(t_i) - Y(t_i)]^2}{I(t_i)} \quad (\text{IV.3.})$$

$$r(t_i) = \frac{[I(t_i) - Y(t_i)]}{\sqrt{I(t_i)}} \quad (\text{IV.4.})$$

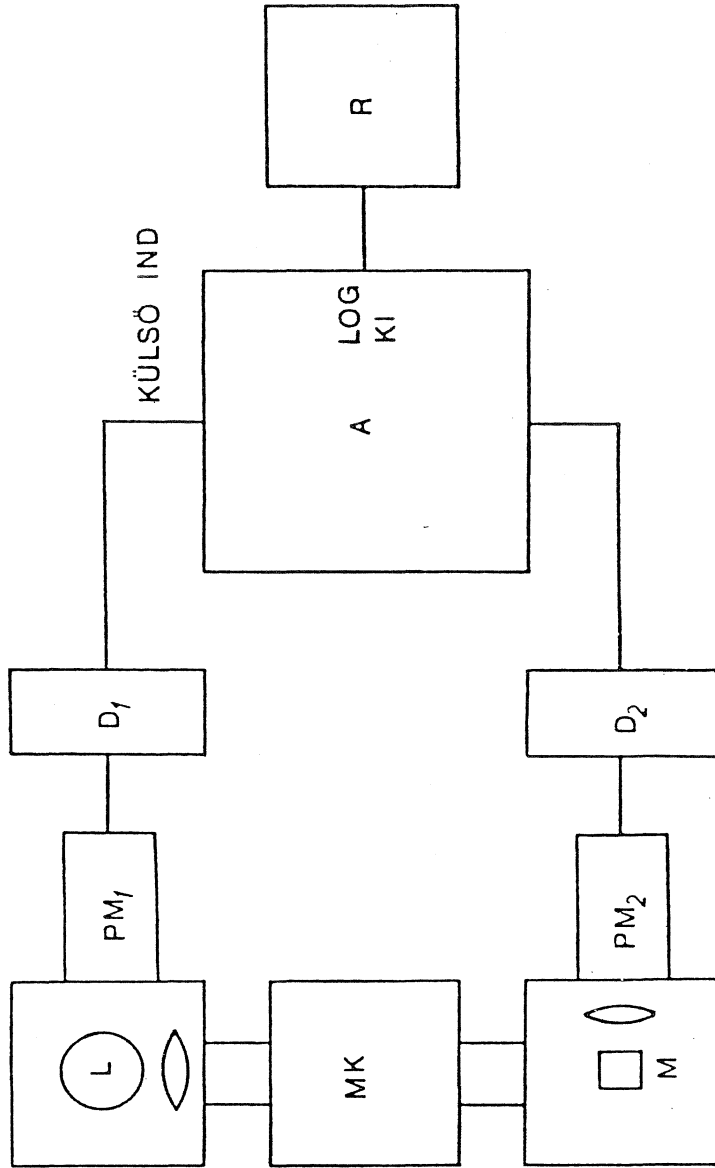
$$\text{DW} = \frac{\sum_{i=2}^N [r(t_i) - r(t_{i-1})]^2}{\sum_{i=1}^N [r(t_i)]^2} \quad (\text{IV.5.})$$

ahol N a mérési adatok és p az illesztett paraméterek száma; $I(t_i)$ az i -edik csatornában lévő mért érték, míg $Y(t_i)$ ugyanehhez a időhöz tartozó számított érték. A feltételezett lecsengési kinetikát és a kapott paramétereket akkor tartottuk megfelelőnek, ha a maradékértékek eloszlása egyenletes volt, továbbá $1 < \chi^2 < 1,3$ és $\text{DW} > 1,7$ nagyságviszonyok teljesültek [106].

IV. 5. Foszforeszcencia lecsengési idő mérése

A vizsgált foszforeszcencia lecsengési idők általában 1 - 10 μs -nál hosszabbak voltak. Az időkorrelált egyfotonszámlálás ilyen hosszú lecsengési idők mérésére már nem alkalmas. A foszforeszcencia-lecsengési idők mérésére villanófény - fotolízis gerjesztést és időben - felbontott mintavételezésen alapuló detektálást (sampling) célszerű alkalmazni. A foszforeszcencia-intenzitás időfüggése már egyetlen villanás után kirajzolódik, de a jel/zaj viszony javítása érdekében célszerű több villanásból felvett lecsengést átlagolni. A berendezés vázlatát a IV. 4. ábrán láthatjuk.

Fényforrásként 5 : 1 arányu hélium-nitrogén gázeggyel töltött, 80 Hz frekvenciával működtetett Applied Photophysics villanólámpa (L) szolgált. A nitrogén 316 nm-es intenzív vonalát használtuk gerjesztésre. A villanólámpa fénye rácson monokromátoron (MK) keresztülhaladva esett a mintára (M). A foszforeszcenciafotonokat a (PM_2) fotoelektronsokszorozó érzékeli. A fotoelektronsokszorozó jele diszkriminátoron (D_2) keresztül jutott egy KFKI ICA 70 típusú sokcsatornás analizátorba (A). Utóbbi előre beállítható hosszúságu (esetünkben 5 μs) intervallumokra osztja a gerjesztő fény villanás után eltelt időt, és egy-egy csatornájában a megfelelő időintervallum



IV.4. ábra: Biacetyl tripllett élettartam mérésére használt berendezés blokkjának sémája

L, villanólámpa és működtető egysége;

PM₁, PM₂, fotoelektron sokszorozók; D₁, D₂, diszkriminátorok;

A, sokcsatornás analízátor; M, mintatartó; R, írószerkezet

alatt érzékelt foszforeszcencia-fotonok számát összegzi. A sokcsatornás analizátor indítására a lámpavillanást érzékelő (PM_1) fotoelektronsokszorozó (D_1) diszkriminátoron átvezetett jelét használtuk. A korlátozott foton számlálási sebesség miatt a mintából érkező impulzusok számát (PM_2) fotoelektronsokszorozó elé helyezett neutrális szűrőkkel 2000 impulzus s^{-1} alá kellett csökkenteni. A jel/zaj viszony így is igen kedvező maradt, mert a sötétimpulzusok frekvenciája kb. 50 Hz volt. Mintegy 10^4 villanásból származó jelet átlagoltunk. Mivel a gerjesztő fény villanásideje (kb. 3-4 ns) igen rövid a mérendő foszforeszcencia lecsengési időhöz képest, a logaritmikus alakban kiíratott lecsengés iránytangenséből közvetlenül meghatározhattuk a foszforeszcencia élettartamot.

IV. 6. Triplettképződés kvantumhatásfokának meghatározása

A 2-pentanon triplettképződés kvantumhatásfokának meghatározására a Sandros által kifejlesztett [108] szenzibilizált biacetil foszforeszcenciaintenzitás mérésen alapuló módszer látszik legalkalmasabbnak. A fluorenon esetén ez a módszer nem alkalmazható, mert a fluorenon triplettenergiaja kisebb a biacetilénál [109] és így a módszer alapját képező energiatranszfer nem játszódhat le. A fluorenon triplettképződés kvantumhatásfokát a triplett-triplett abszorpció méréssel határoztuk meg.

IV. 6.1. Sandros módszer

Gerjesztett és alapállapotú molekulák közötti energiatranszfer általában diffúziókontrollált sebességgel játszódik le, ha a donor és akceptor energiakülönbsége 20 kJ mol^{-1} -nél nagyobb [109]. A szingulett és triplett gerjesztett állapotok élettartama gyakran több nagyságrenddel különbözik, így jól megválasztott energiaakceptor koncentráció jelenlétében elérhető, hogy az energiadonor molekula szingulett gerjesztett állapotának kioltása elhanyagolható mértékű, míg gyakorlatilag az összes triplett gerjesztett energiadonor molekula energiatranszfer folyamatban vesz részt. Ha valamilyen módon mérni tudjuk a keletkezett gerjesztett akceptor molekulák számát, akkor az energiadonor triplettképződés kvantumhatásfoka meghatározható.

Sandros biacetilt használt energiaakceptorként [108], és az energiatranszfer eredményeként képződött triplett biacetil foszforeszcenciaintenzitásából következtetett a triplett gerjesztett biacetil molekulák számára. Kimutatható [108], hogy a biacetil triplett élettartam ${}^3\tau(B)$ és a foszforeszcenciaintenzitás $I(B)$ hányadosa egyenesen arányos a biacetil koncentráció reciprokával (feltéve, hogy a szingulett gerjesztett állapot kioltása elhanyagolható mértékű):

$$\frac{{}^3\tau(B)}{I(B)} = \frac{1}{\kappa \cdot {}^3\phi(D)} \cdot \left(1 + \frac{1}{k_{tr} \cdot {}^3\tau(D)} \cdot \frac{1}{[B]} \right) \quad (\text{IV.6.})$$

Az (IV. 6.) egyenlet szerinti ábrázolás tengelymetszetéből a készülékparaméter (κ) és az energiadonor triplettképződési kvantumhatásfokának (${}^3\phi(D)$) szorzata adódik. A tengelymetszet és iránytangens hányadosából pedig az energiatranszfer sebességi együtthatójának (k_{tr}) és a triplett gerjesztett energiadonor élettartamának szorzatát kapjuk.

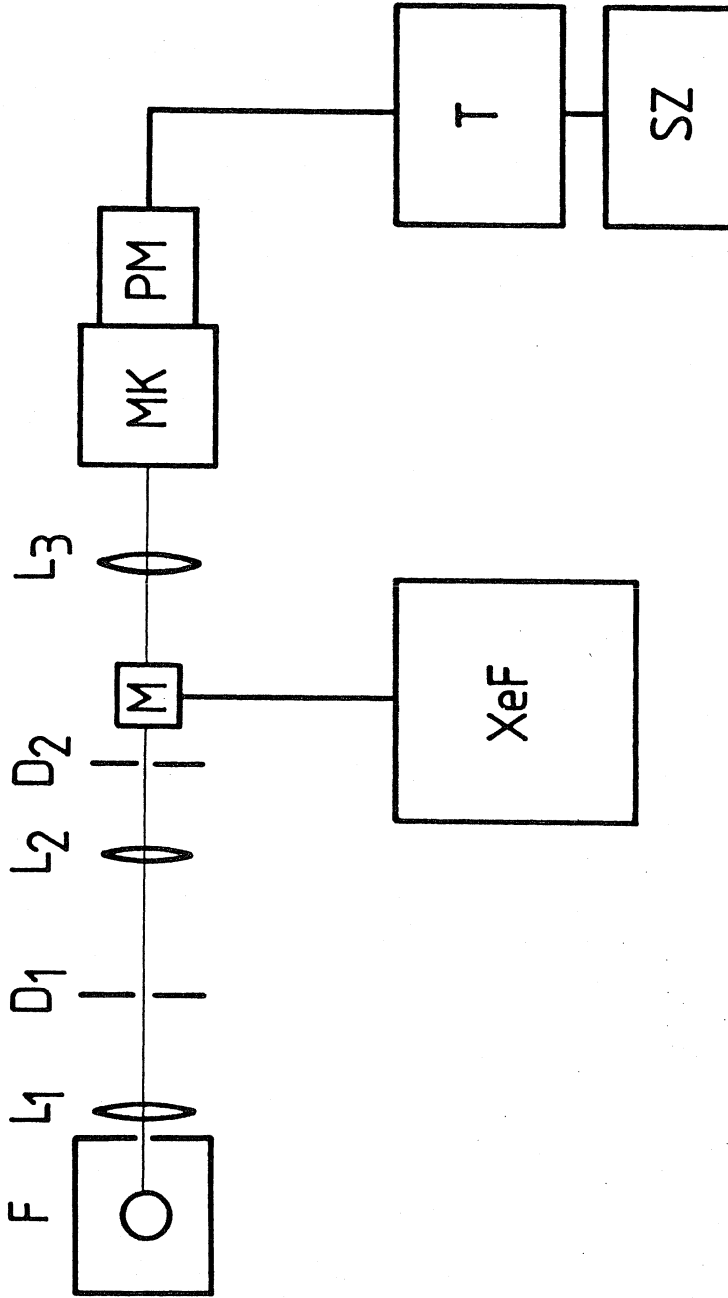
Ismert triplettképződési kvantumhatásfoku anyagokkal először meg kell határozni a κ készülékparaméter értékét, majd a kísérletet változatlan körülmények között a vizsgálandó anyaggal megismételve megkapjuk az ismeretlen triplettképződési kvantumhatásfokot. A triplett gerjesztett biacetil élettartama igen hosszú (1 ms) így kis mennyiségű oxigén is jelentős kioltást (foszforeszcenciaintenzitás csökkenést) okozhat. E zavaró hatás kiküszöbölése érdekében minden mintában érdemes mérni a biacetil triplett élettartamát és foszforeszcenciaintenzitását. A két mennyiség hányadosa függetlennek adódik a mintában lévő nyomnyi oxigén mennyiségétől.

IV. 6. 2. Triplet-triplett abszorpció mérés

A fluorenon triplett gerjesztett állapotának elnyelési spektruma és moláris abszorpciós koefficiense az

irodalomból jól ismert [68]. A rendszerben lévő triplett gerjesztett molekulák koncentrációja a Lambert-Beer törvény alapján az abszorbancia mérésével könnyen meghatározható. Mérhető nagyságu triplett-triplett elnyelést azonban csak akkor kapunk, ha nagyintenzitású gerjesztőfényt használunk. Hogy a triplett gerjesztett molekulák koncentrációjának időbeli változását követni tudjuk, célszerű minél rövidebb villanásidejű gerjesztőfény impulzust alkalmazni. E követelményeknek az exciplex lézerekkel való gerjesztés jól megfelel. Az általunk használt Lambda Physik EMG 101 gyártmányú XeF töltetű lézer villanásideje kb. 15 ns, energiája 50 mJ, hullámhossza 351 nm. A triplett-triplett elnyelés mérésére használt berendezés vázlatát a IV. 5. ábra mutatja. A XeF töltetű exciplex lézer fénye gerjeszti a mintát (M). A lézerfényre merőleges irányban egy 250 W-os xenonlámpa lencsékkel és diafragmákkal párhuzamosított fénynyalábja a mintán és monokromátoron áthaladva egy fotoelektronsokszorozóra esik, mely érzékeli a minta abszorbanciájának változását. A fotoelektronsokszorozó jelét egy DATALAB DL 905 tranziensrekorder tárolja és a mérési eredmények értékelése egy Commodore 64 számítógéppel történik.

A triplett gerjesztett molekulák képződésének kinetikája a leírt berendezéssel nem tanulmányozható, mert tranziensrekorderünk legjobb időfelbontása is csak 250ns/csatorna.



IV.5. ábra: Lézer-villanófény fotolizist és tranziens abszorpciós detektálást alkalmazó berendezés vázlatja

F nagynyomású Xe-lámpa, L₁, L₂, L₃ lencsék, D₁, D₂ diafragma, M minta, MK monokromátor, PM fotoelektronsokroszorozó, XeF lézer, T tranziensrekorder, SZ számítógép

A triplett molekulák koncentrációjának időbeli lecsengése azonban jól mérhető. 1 cm x 1 cm-es kvarcküvetében meghatároztuk egy vonatkoztatási alapul választott (A_0) és a vizsgálandó (A) oldat triplett-triplett abszorbanciáját a lézervillanást követő időpontban. A vizsgálandó és a vonatkoztatási alapul választott minták abszorbanciája a gerjesztő lézerfény hullámhossznál (351 nm) egyforma volt, így a vizsgálandó és vonatkoztatási alapul választott anyag triplettképződési kvantumhatásfokának aránya $\frac{{}^3\phi}{{}^3\phi_0}$ a következő összefüggéssel adható meg:

$$\frac{{}^3\phi}{{}^3\phi_0} = \frac{\epsilon(T)_0 A}{\epsilon(T) A_0} \quad (\text{IV.7.})$$

ahol $\epsilon(T)_0$ és $\epsilon(T)$ jelenti a vonatkoztatási alapul választott illetve a vizsgálandó anyag triplett-triplett abszorbanciájának moláris abszorpciós koefficiensét.

Ismeretes, hogy egy adott anyag triplett-triplett elnyelésének moláris abszorpciós koefficiense az oldószerrel illetve a hőmérséklettel nem változik szignifikánsan [110], [111]. Így célszerűnek látszott vonatkoztatási alapul választani a fluorenon metilciklohexános oldatában 297K hőmérsékleten 440 nm-nél mérhető triplett-triplett abszorbanciát. Ha valamennyi oldószerben és hőmérsékleten 440 nm-nél mérjük a fluorenon triplett-triplett abszorban-

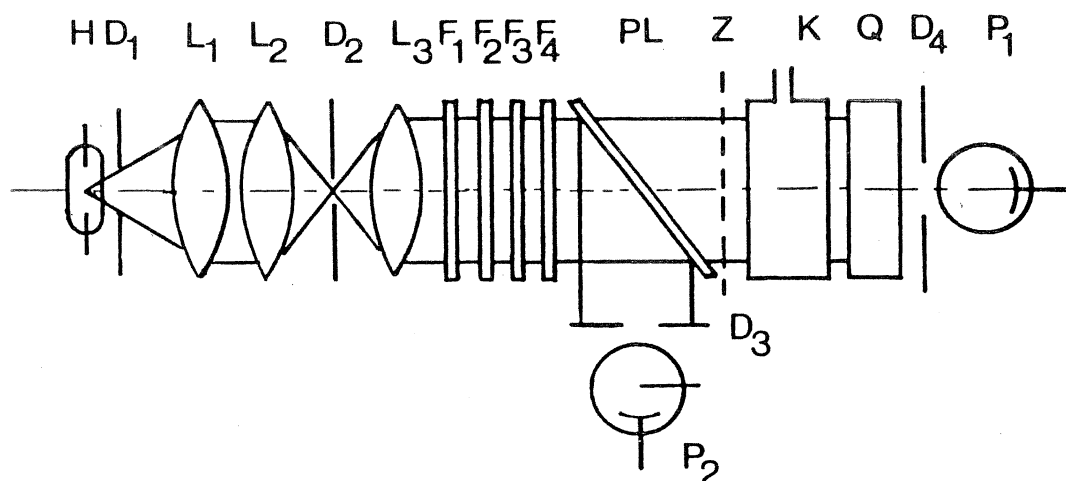
ciáját, akkor a (IV. 7.) egyenletben $\epsilon(T)_O = \epsilon(T)$. Továbbá 297 K-en metilciklohexánban a szakirodalom szerint [68] a fluorenon triplettképződés kvantumhatásfoka ${}^3\phi_O=1$. Így az ismeretlen fluorenon triplettképződési kvantumhatásfok a vizsgálandó kísérleti körülmények között és a vonatkoztatási alapul választott körülmények között 440 nm hullámhossznál mért triplett-triplett abszorbanciá hányadosaként számítható.

IV. 7. Fotokémiai folyamatok kvantumhatásfokának meghatározása

Egy folyamat kvantumhatásfoka a termékképződés sebességének és a fényelnyelés sebességének a hányadosa, mely megmutatja, hogy a rendszer által elnyelt foton hatására milyen valószínűséggel keletkezik az illető termék. Egy kémiai átalakulás kvantumhatásfokát meghatározhatjuk, ha mérjük a besugárzási idő alatt a reakcióedényben keletkezett termékmolekulák számát és az elnyelt fénykvantumok számát. A kvantumhatásfok jelentősen függhet a besugárzó fény hullámhosszától, ezért monokromatikus fényvel kell a mintát megvilágítani.

A korábban leírt módon levegőmentesített, kvarc kűvetében (K) lévő mintáink besugárzására használt készülék vázlata a IV. 6. ábrán látható.

A fényforrás (H) OSRAM HBO 200 W-os nagynyomású higanylámpa volt. L_1, L_2, L_3 ULTRASIL kvarclencsékkel és D_1, D_2, D_3, D_4



IV. 6. ábra: A besugárzóvonal vázlata.

diafragmákkal párhuzamos fénynyalábot állítottunk elő. A besugárzást indítani vagy megállítani Z zár segítségével lehetett. A 313 nm hullámhosszu fényt négy szűrő kombinációjával állítottuk elő:

Szűrő jele	Optikai uthossz /mm/	Szűrő leírása
F ₁	25	64 g NiSO ₄ ·6H ₂ O + 10 g CoSO ₄ ·6H ₂ O + 100 cm H ₂ O
F ₂	25	5·10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ K ₂ CrO ₄
F ₃	10	0,0245 mol dm ⁻³ KHC ₈ H ₄ O ₄
F ₄	4	UG 11 (Schott, Jena)

Minden besugárzáskor frissen készített kálim-hidrogén-ftalát (KHC₈H₄O₄) oldatot használtunk, mert ez az anyag UV fény hatására bomlik. A szűrőkombináción áthaladt fény intenzitás-hullámhossz görbéjének félértékszélessége 3 nm volt.

A fotokémiai vizsgálatok során a fény intenzitását állandó értéken célszerű tartani, ezért a higanylámpa áramát

egy visszacsatoló rendszerrel szabályoztuk, melynek érzékelője a P_2 fotocella. A fényintenzitást P_1 fotocellával mértük. A fotocellát kálium-vas (III)-oxalátos aktinometriával kalibráltuk [112],[113]. A fotocella kimérése érdekében a ráeső fény intenzitását a fluoreszkáló Parker-féle kvantumszámláló oldattal (Q) csökkentettük [114]. A fényintenzitás változása 8 óra alatt kisebb volt $\pm 2\%$ -nál, a gyors ingadozása pedig nem haladta meg az intenzitásmérés hibáját ($\pm 0,2\%$).

A 2-pentanon fotokémiai bomlásának kvantumhatásfokát párhuzamos, sík ablakkal ellátott 20 mm belső átmérőjű hengeres kvarcküvetében mértük. Az oldat rétegvastagságát úgy választottuk meg, hogy a fényelnyelés 20-80 % között legyen. A P_1 fotocellával mértük a küvetta felületére időegység alatt beeső fény intenzitását (I_0), majd a besugárzandó oldatot a fényutba helyezve meghatároztuk a küvettán áthaladt fény intenzitását (I). A küvetében t besugárzási idő alatt elnyelt fotonok számát a következő összefüggéssel adtuk meg.

$$I_{\text{abs}} = [(I_0 - I) + (I_0 - I) \cdot \frac{I}{I_0} \cdot 0,04] \cdot t \quad (\text{IV.8.})$$

A szögletes zárójelben lévő második tag az optikai felületek reflexióját figyelembe vevő korrekció.

A termékek zavaró hatásának kiküszöbölése érdekében kb. 2% konverzió eléréséig világítottuk be az oldatot.

A fotolízis során keletkezett termékeket HEWLETT-PACKARD 5840A típusu gázkromatográf-fal mértük 20 ml/perc áramlási sebességű nitrogén vivőgázt és lángionizációs detektort alkalmazva. Célszerű volt kétféle kolonnát használni. Az alacsony forráspontu anyagokat 3 m hosszú PORAPAK QS oszlopon 447 K-en, a nagyobb forráspontu anyagokat 2 m hosszú CARBOWAX 20 M oszlopon 390 K hőmérsékleten mértük. Kromatográfiás belső standardként PARAPAK QS oszlopon acetonnitrilt, CARBOWAX 20 M oszlopon pedig ciklohexanont használtunk. A ciklohexanont csak besugárzás után adhattuk a rendszerhez, mert a 313 nm hullámhosszu fény fotolizálja. A besugárzási idő alatt keletkezett termék molekulák és az elnyelt fotonok számának hányadosa megadta az illető termék képződésének kvantumhatásfokát.

V. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

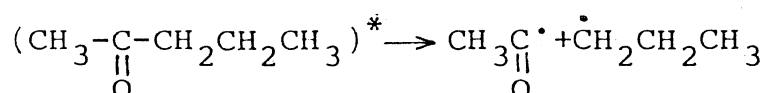
V. 1. A 2-pentanon excimer képzésének vizsgálata

Kísérleteink során mértük a 2-pentanon Norrish I. és II. típusu bomlásának valamint triplettképződés kvantumhatásfokának koncentrációfüggését izooktán oldószerben, 297K hőmérsékleten. Az eredmények értelmezésére egy reakciósémát javasoltunk és meghatároztuk az elemi fotofizikai és fotokémiai folyamatok sebességi együtthatóit.

V.1.1. Kísérleti eredmények

V.1.1.1. Norrish I. típusu bomlás

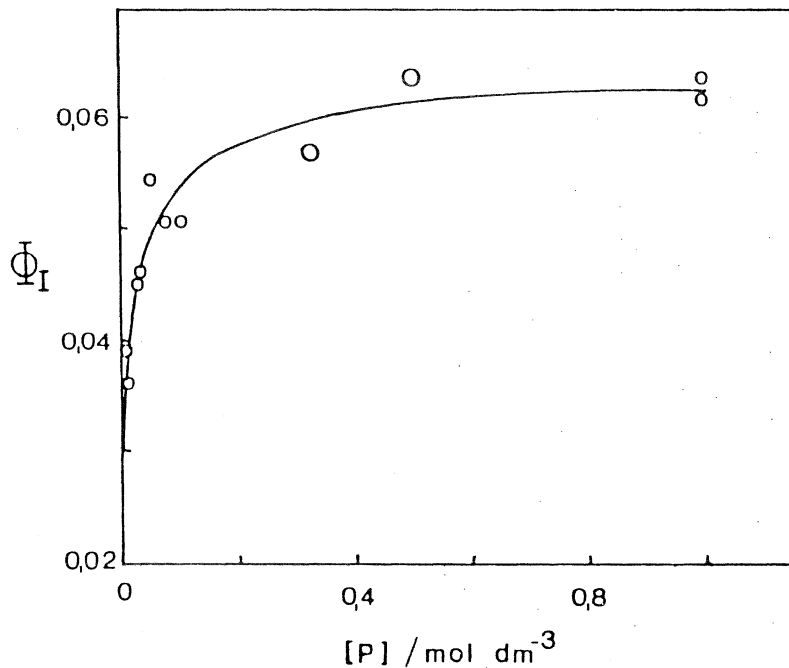
Oldatfázisban 313 nm hullámhosszu fénnel történő gerjesztéskor a 2-pentanon Norrish I. típusu reakciója viszonylag kis jelentőségű folyamat. A fotokémiai bomlás eredményeként propil- és acetilgyök keletkezik:



A propilgyökök másodlagos reakcióiban képződő termékek mérésével kívántunk információt szerezni a Norrish I. típusu bomlásról. A propilgyök fő reakciója egy hidrogénatom lehasítása az izooktán oldószerrel miközben propánná alakul. A propilgyökök rekombinációja útján kis mennyiségű hexán is keletkezik. (A propán képződés kvantumhatásfoka, 0,1 mol dm³ koncentrációju 2-pentanon oldatban, kb. 18-szorosa a hexán képződés kvantumhatásfokának.) Az acetilgyökkel történő esetleges rekombináció esetén visszaképződik a 2-pentanon.

Jó hidrogéndonort adva a rendszerhez (például tributilsztannánt) a propilgyökök mind nagyobb hányada hidrogén lehasítási reakcióban propánná alakul. Ha tehát a propil- és acetilgyök kombinálódása jelentős folyamat, a propánképződés

kvantumhatásfokának növekedni kellene a tributil-sztannán koncentráció növelésével. Ezzel szemben a V.1.1.5. fejezetben látni fogjuk, hogy a propánképződés kvantumhatásfoka először csökken a tributil-sztannán koncentráció növelésével, majd konstanssá válik. Ebből arra következtetünk, hogy kísérleti körülmények között a propánképződés kvantumhatásfoka jó közelítéssel a Norrish I. típusú hasadás mértékére jellemző mennyiség.

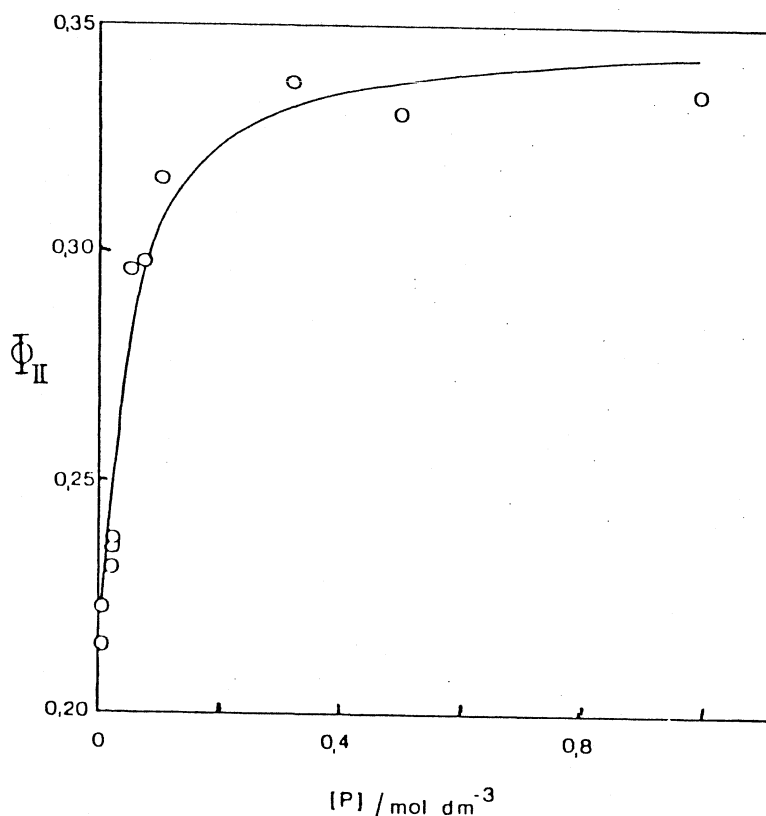


V.1. ábra: A propán képződés kvantumhatásfokának függése a 2-pentanon koncentrációtól.

Mértük a propánképződés kvantumhatásfokát 0,02 - 1,0 mol dm³ tartományban változó 2-pentanon koncentrációju oldatokban. Eredményeinket a V.1. ábrán tüntettük fel. Méréseink során jelentős 2-pentanon koncentrációfüggést tapasztaltunk: 0,1 mol dm⁻³ koncentrációig a propánképződés kvantumhatásfoka jelentősen nőtt, majd nagyobb koncentrációknál határértéket ért el.

V. 1. 1. 2. Norrish II. típusu átalakulás

A 2-pentanon legjelentősebb primer fotokémiai reakciója adalékanyagok távollétében az etilénre és acetona történő elbomlás, az ún. Norrish II. típusu átalakulás. Részletesen vizsgáltuk a Norrish II. típusu bomlást, szisztematikusan változtattuk a 2-pentanon koncentrációt és mértük e két termék képződésének kvantumhatásfokát. Egy adott 2-pentanon koncentrációnál az etilén és aceton képződés kvantumhatásfokát a kísérleti hibák határain belül megegyezőnek találtuk. A V.2. ábrán az etilén és aceton képződés kvantumhatásfokának számtani középértékét tüntettük fel a 2-pentanon koncentráció függvényében.



V. 2. ábra: A Norrish II. típusu bomlás kvantumhatásfokának függése a 2-pentanon koncentrációjától

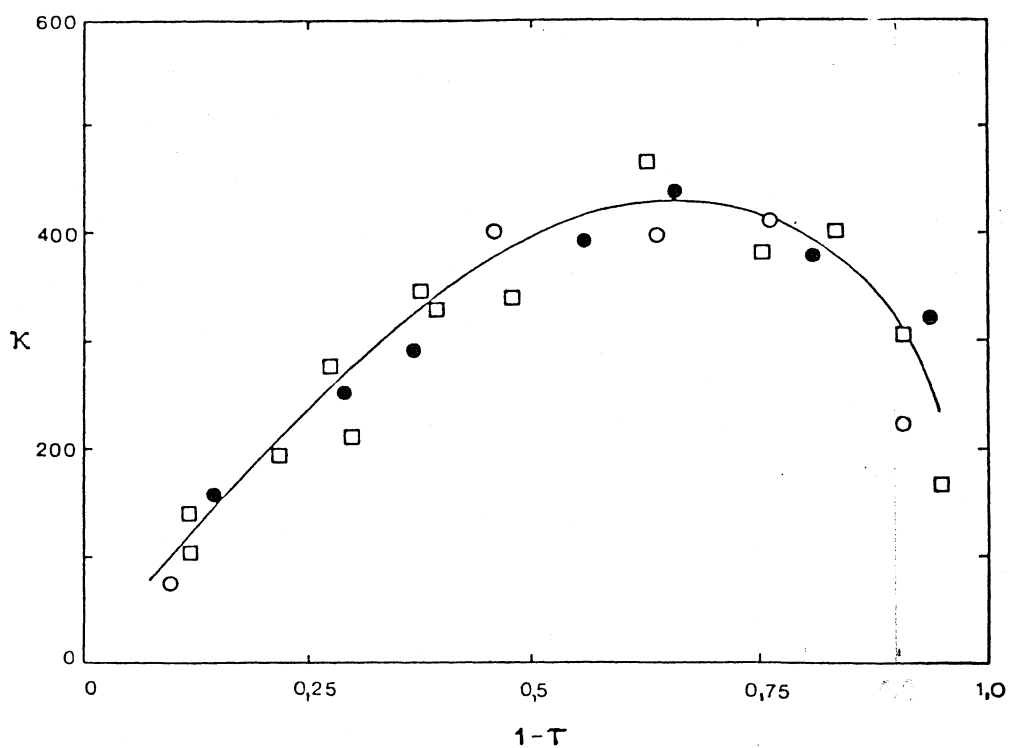
A Norrish II. típusu bomlás kvantumhatásfokának koncentrációfüggése hasonló jellegű, mint a propán képződésé.

A kezdeti gyors növekedés után itt is határérték figyelhető meg.

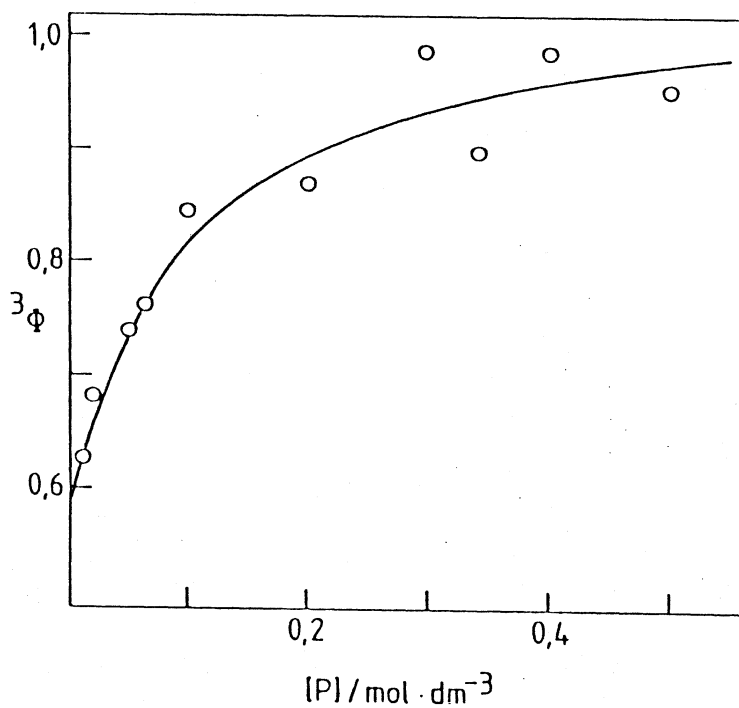
V. 1.1.3. A triplettképződés kvantumhatásfokának koncentrációfüggése

A IV.6.1. fejezetben részletesen ismertettem a Sandros módszerrel történő triplettképződési kvantumhatásfok meghatározás menetét. E módszerrel nyert eredmények megbízhatóságát alapvetően meghatározza a (IV.6.) egyenletben szereplő κ készülékparaméter pontossága. A készülék paraméter értéke függ a biacetyl foszforeszcenciaintenzitás mérésénél alkalmazott geometriától, a mérőberendezés érzékenységétől, a foszforeszcencia kibocsátás sebességi együtthatójától és a vizsgált minta fényelnyelésének mértékétől. Három megbízhatóan ismert triplettképződési kvantumhatásfoku anyaggal is meghatároztuk a készülékparaméter függését a minta fényelnyelésétől. A benzofenon, acetofenon és aceton triplettképződés kvantumhatásfoka $^3\phi = 1$ egybehangzó irodalmi adatok szerint [109]. E három különböző kalibráló anyaggal kapott készülékparaméter értékek jól egyeznek, amint azt az V. 3. ábrán láthatjuk. A függvény görbültsége és nagy fényelnyelési hányadoknál tapasztalt erőteljes visszahajlása a foszforeszcencia-detektálási geometria változásának következménye.

A 2-pentanon triplettképződési kvantumhatásfokát 10^{-2} - 5×10^{-1} mol dm⁻³ tartományban változó 2-pentanon oldatokban határoztuk meg. A koncentrációtartomány kiválasztásának szempontja az volt, hogy ezeknek a koncentrációknak megfelelő fényelnyelések hányadoknál megbízhatóan ismert a κ készülékparaméter.



V.3. ábra: A κ készülék-paraméter az $1-T$ fényelnyelés hányad függvényében. ●, benzofenon donor; ○, acetofenon donor; □, aceton donor



V.4. ábra: A 2-pentanon triplett képződés kvantumhatásfokának koncentráció függése

Kísérleti eredményeinket a (IV.6.) egyenlet szerint ábrázolva egyenest kaptunk. Az egyenesek iránytangenséből a IV.6.1. fejezetben leirt módon számítottuk a triplettképződés kvantumhatásfokát. Eredményeinket a V.4. ábrán mutatjuk be. Megállapítható, hogy a triplett 2-pentanon képződés kvantumhatásfoka hasonló módon változik a keton koncentrációval, mint a Norrish I. és II. típusu bomlás kvantumhatásfoka. Nagy 2-pentanon koncentrációknál a triplettképződés kvantumhatásfok egyhez közeli határértékhez tart.

V.1.1.4. A triplett élettartam koncentrációfüggése

A Sandros-féle módszerrel nemcsak a triplettképződés kvantumhatásfokát, hanem a triplett élettartamot is meghatározhatjuk. A (IV.6.) egyenlet szerinti ábrázolás tengelymetszetének és iránytangensének hányadosaként a triplett gerjesztett 2-pentanon és biacetyl közötti energiatranszfer sebességi együtthatójának (k_{tr}) és a triplett 2-pentanon élettartamának (${}^3\tau(P)$) szorzatát kapjuk. Izooktán oldószerben, 298K-en, diffúzió kontrollált energiatranszfert feltételezve és a sebességi együtthatóra $2,1 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket felvéve [128], a kísérleti $k_{tr} \cdot {}^3\tau(P)$ szorzatból számítható a triplett 2-pentanon élettartama. A különböző 2-pentanon koncentrációknál kapott triplett élettartamokat a V.1. táblázatban foglaltuk össze.

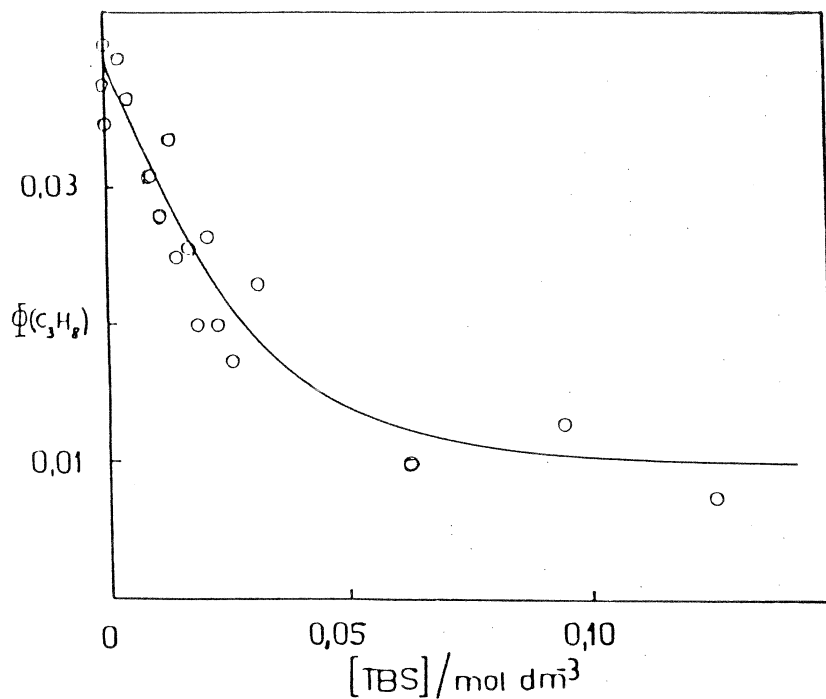
V.1. táblázat: A triplett gerjesztett 2-pentanon élettartama a koncentráció függvényében

$[P]/\text{mol dm}^{-3}$	0,01	0,02	0,05	0,065	0,10	0,20	0,30	0,34	0,40	0,50
${}^3\tau_0/\mu\text{s}$	0,23	0,24	0,27	0,21	0,22	0,20	0,17	0,15	0,17	0,25

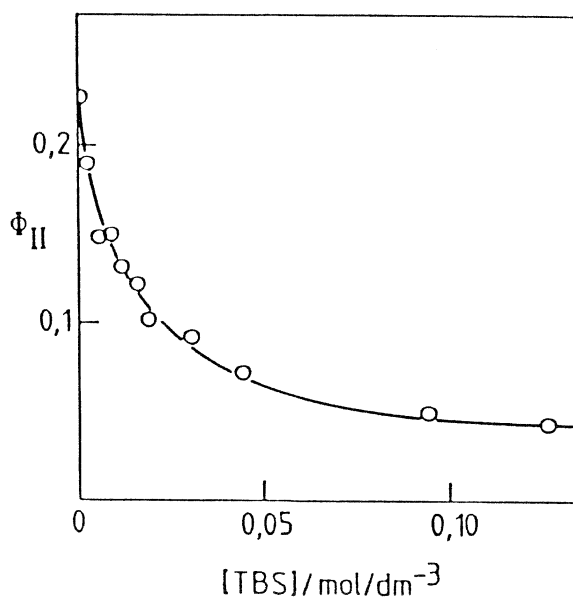
Az adatok határozott menetet nem mutatnak, az ingadozások a kísérleti hibáknak tulajdoníthatók. Megállapíthatjuk, hogy a triplett gerjesztett 2-pentanon élettartama független a koncentrációtól, értéke pedig $0,21 \pm 0,04 \mu\text{s}$. A koncentrációfüggetlen élettartam azt jelzi, hogy a triplett gerjesztett és alapállapotú 2-pentanon nem lép kölcsönhatásba egymással.

V.1.1.5. Triplett_kioltás_tributil-sztannánnal

A 2-pentanon tributil-sztannán jelenlétében végzett fotolizisekor 2-pentanol is keletkezik a Norrish I. és II. típusu bomlásból származó termékek mellett. A $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ 2-pentanon koncentrációjú izooktános oldatban vizsgáltuk, hogyan változik a termékek képződésének kvantumhatásfoka a tributil-sztannán koncentráció függvényében. A Norrish I. és II. típusú átalakulás kvantumhatásfoka csökken a tributil-sztannán koncentráció növelésekor, majd határértéket ér el, amint azt a V.5. és V.6. ábrán láthatjuk. A 2-pentanol képződés kvantumhatásfoka kezdetben növekszik, majd szintén határértéket ér el (V.7. ábra). Tributil-sztannánt nem tartalmazó oldatban 2-pentanol képződést nem tapasztaltunk, míg nagy hidrogéndonor koncentrációknál a 2-pentanol képződés kvantumhatásfoka megközelíti a 2-pentanon triplettképződés kvantumhatásfokára meghatározott értéket. Az eredmények egyértelműen mutatják, hogy a triplett gerjesztett 2-pentanon unimolekulás reakciói és a tributil-sztannánnal végbemenő fotoredukció kompetitív folyamatok. A tributil-sztannán koncentráció növelésekor a triplett gerjesztett 2-pentanon molekulák mind nagyobb hányada reagál

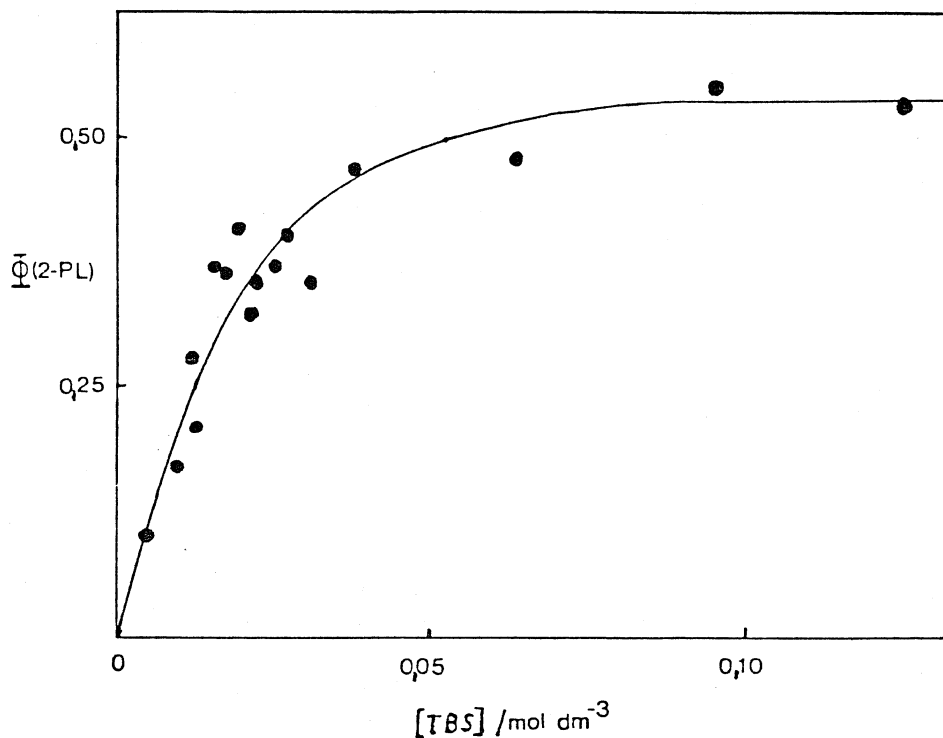


V.5. ábra: A propán képződés kvantumhatásfokának változása a tributil-sztannán koncentráció függvényében 0,02 mol dm^{-3} koncentrációju 2-pentanon oldatban



V.6. ábra: A Norrish II. típusu bomlás kvantumhatásfokának tributil-sztannán koncentráció függése 0,02 mol dm^{-3} koncentrációju 2-pentanon oldatban

a bimolekulás fotoredukciós folyamatban. A $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -nél nagyobb tributil-sztannán koncentrációk esetén a fotoredukció sebessége sokkal nagyobb, mint a triplett gerjesztett 2-pentanon Norrish I. és II. típusu átalakulásának sebessége, így az V.5. és V.6. ábrákon megfigyelhető határérték a szingulett gerjesztett állapotból történő Norrish I. illetve II. típusu bomlás kvantumhatásfokát adja meg. A szingulett gerjesztett 2-pentanon kísérleti körülményeink között nem fotoredukálódik. Ezt figyelembe véve számítható a szingulett és triplett gerjesztett állapot hozzájárulása a 2-pentanon Norrish I. és II. típusu unimolekulás bomlásához. A kapott eredményeket az V.2. táblázatban összegeztük.



V.7. ábra: A 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának változása a tributil-sztannán koncentráció függvényében

V.2. táblázat: A szingulett és triplett állapot hozzájárulása a Norrish I. és II. típusu folyamatokban

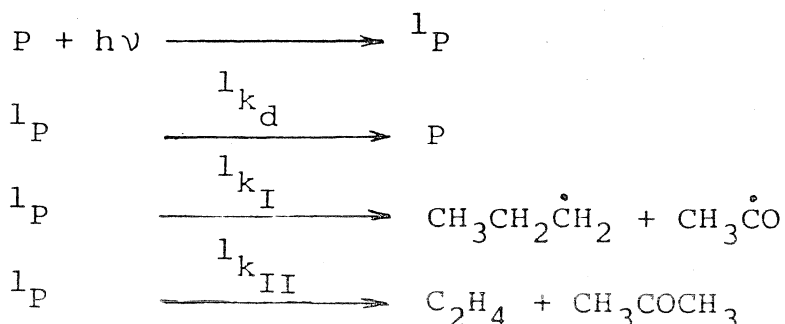
	1_{ϕ}	3_{ϕ}	$\frac{1_{\phi}}{1_{\phi}+3_{\phi}}$
Norrish I. bomlás	0,010	0,028	0,26
Norrish II. bomlás	0,043	0,20	0,14

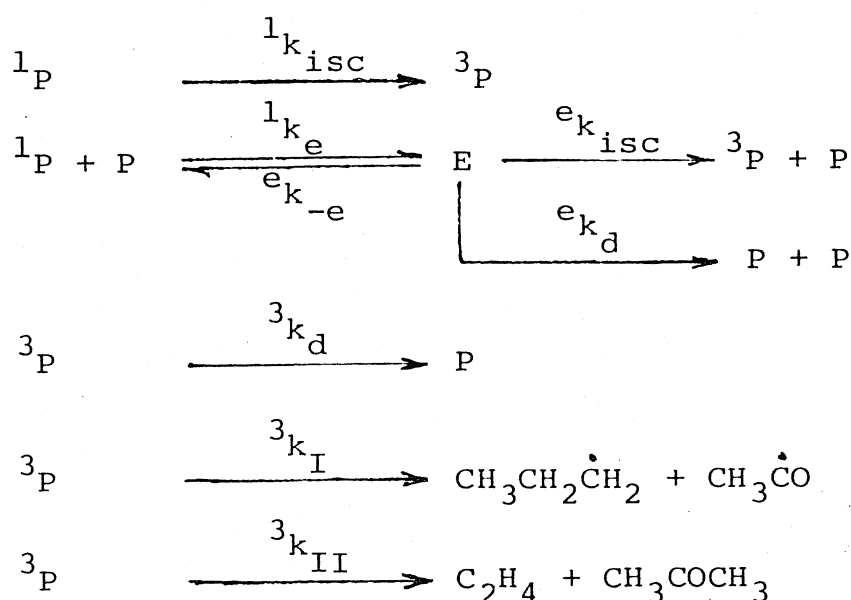
Látható, hogy mind a Norrish I. mind a Norrish II. típusu átalakulásban a triplett gerjesztett állapotból történő bomlás kvantumhatásfoka lényegesen nagyobb mint a szingulett gerjesztett állapotból végbemenő folyamaté.

V.1.2. Diszkusszió

V.1.2.1. A 2-pentanon koncentrációfüggés értelmezése

Kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy a 2-pentanon Norrish I. és II. típusu bomlása valamint a dezaktiválódás mind a gerjesztett szingulett, mind pedig a triplett állapotból végbemegy. Mivel azt tapasztaltuk, hogy a triplettképződés kvantumhatásfoka nő a 2-pentanon koncentrációval, arra következtettünk, hogy a triplett állapot, az unimolekulás multiplicitásváltozással járó átalakulás mellett, bimolekulás folyamatban - feltehetően egy excimer részvételével - is keletkezik. A 2-pentanon izooktános oldatában a következő primer fotofizikai és fotokémiai folyamatok mennek végbe:





A sémában P jelöli az alapállapotú ketont, 1P a szingulett gerjesztett, 3P pedig a triplett gerjesztett 2-pentanont, E jelenti az excimert. Az excimer három féle reakcióban vehet részt:

1. Visszaalakulhat szingulett gerjesztett és alapállapotú 2-pentanonná. A kvantumhatásfok mérések e folyamatról nem adnak információt. Prof. David Phillips laboratóriumában /Royal Institution, London/ végzett saját fluoreszcencia-lecsengés méréseim és laboratóriumunkban, Budapesten kollégáim által végzett részletes vizsgálatok [115] bizonyították e folyamat fontosságát az alifás ketonok fotokémiájában. A 2-pentanon fluoreszcencia lecsengése ugyanis szobahőfok közelében nem írható le egy exponenciális függvénnyel. A két-exponenciális lecsengési kinetika közvetlen bizonyítéka a reverzibilis excimer képződésnek.

2. Az excimer triplett gerjesztett és alapállapotú 2-pentanonra disszociálhat. E folyamattal értelmezhető a triplettképződés kvantumhatásfokának koncentrációfüggése.

3. Az excimer molekula egyéb lehetséges unimolekulás átalakulásai közül megemlíthető még a két alapállapotú 2-pentanonra bomlás sugárzás nélküli folyamatban vagy fluoreszcencia kibocsátással. Mivel nagy 2-pentanon koncentrációknál a triplettképződés kvantumhatásfoka a kísérleti hibák határain belül 1-nek adódott, így e folyamatok együttes sebessége is lényegesen kisebb az excimerből történő triplettképződés sebességénél. A továbbiakban e folyamatokat elhanyagolhatónak tekintjük.

A reakciómechanizmus szerint az excimer képződés a szingulett gerjesztett 2-pentanon unimolekulás átalakulásaival kompetitív folyamat, így a 2-pentanon koncentráció növelésével a szingulett gerjesztett molekulák egyre nagyobb hányada alakul excimerré. Az excimer egyik fő átalakulási módja, hogy triplett gerjesztett és alapállapotú 2-pentanonná disszociál, így a triplettképződés kvantumhatásfoka nő a 2-pentanon koncentráció növelésével. A V.2. táblázatban láttuk, hogy a triplett gerjesztett állapotból történő Norrish I. és II. típusú bomlás kvantumhatásfoka lényegesen nagyobb, mint a szingulett gerjesztett állapotból végbemenő folyamaté, ezért a triplettképződés kvantumhatásfokának növekedése a Norrish I. és II. típusú reakciók kvantumhatásfokának növekedésére vezet.

V.1.2.2. Kinetikai paraméterek származtatása

Az előző fejezetben közölt reakcióséma alapján a triplettképződés valamint a Norrish I. és II. típusú bomlás kvantumhatásfokának koncentrációfüggésére a következő összefüggések vezethetők le a kvázistacionaritási feltevés

alapján:

$${}^3\phi = \frac{{}^1k_{isc} {}^1\tau_o / \alpha + [P]}{1/\alpha + [P]} \quad (V.1.)$$

$$\phi_I = \frac{({}^1k_I {}^1\tau_o + {}^1k_{isc} {}^1\tau_o {}^3k_I {}^3\tau_o) / \alpha + {}^3k_I {}^3\tau_o [P]}{1/\alpha + [P]} \quad (V.2.)$$

$$\phi_{II} = \frac{({}^1k_{II} {}^1\tau_o + {}^1k_{isc} {}^1\tau_o {}^3k_{II} {}^3\tau_o) / \alpha + {}^3k_{II} {}^3\tau_o [P]}{1/\alpha + [P]} \quad (V.3.)$$

$$\text{ahol } {}^1\tau_o = ({}^1k_I + {}^1k_{II} + {}^1k_d + {}^1k_{isc})^{-1} \quad (V.4.)$$

$${}^3\tau_o = ({}^3k_I + {}^3k_{II} + {}^3k_d)^{-1} \quad (V.5.)$$

$$\alpha = {}^1k_e {}^1\tau_o \frac{e_{k_{isc}}}{e_{k_{isc}} + e_{k_{-e}}} \quad (V.6.)$$

Látható, hogy mindhárom kvantumhatásfok koncentrációfüggése ugyanolyan típusu függvénnel jellemezhető, amely általános alakban a következőképpen adható meg:

$$\phi = \frac{a+b[P]}{c+[P]} \quad (V.7.)$$

E függvény határértéke $[P] \rightarrow 0$ és $[P] \rightarrow \infty$ esetben a következő:

$$\lim_{[P] \rightarrow 0} \frac{a+b[P]}{c+[P]} = \frac{a}{c} = \phi_0 \quad (V.8.)$$

$$\lim_{[P] \rightarrow \infty} \frac{a+b[P]}{c+[P]} = b = \phi_\infty \quad (V.9.)$$

Ezekkel a határértékekkel az (V.7.) egyenlet a következő alakra hozható:

$$\phi = \frac{\phi_0 \cdot c + \phi_\infty \cdot [P]}{c + [P]} \quad (V.10.)$$

A bomlási és triplettképződési kvantumhatásfok 2-pentanon koncentrációfüggésekre a (V.10.) függvényt illesztettük nem-lineáris legkisebb négyzetek módszerével. Az V.1., V.2. és V.4. ábrán folytonos vonallal behuzott görbék az V.3. táblázatban megadott paraméterekkel számított eredmények. Mint látható, a számított görbék mindhárom esetben jól leírják a kísérleti pontok menetét. Az V.3. táblázatban egymás alatt szerepel a paraméter kinetikai jelentése, a számítógépes illesztés során kapott paraméterérték, majd a származtatható kinetikai mennyiség és annak értéke. A ϕ_0 és ϕ_∞ paraméterek viszonylag pontosan meghatározhatók, míg a c paraméter hibája ezeknél lényegesen nagyobb. (A ϕ_I koncentrációfüggéséből származó c paramétert nem tüntetük fel a táblázatban, mivel hibája igen nagy. A Norrish I. típusu bomlás kvantumhatásfoka ugyanis 10^{-2} nagyságrendű. Ilyen kis kvantumhatásfok mérésénél a kísérleti hibák nagyobbak, ami a c paraméter meghatározását bizonytalanná teszi.) A két független uton származtatott c paraméter átlaga $\bar{c} = 1/\alpha = 0,062$.

Az illesztett paraméterek ismeretében értékes kinetikai adatok származtathatók. Ha feltételezzük, hogy az excimer képződés diffúzió kontrolált sebességgel történik, és felhasználjuk az irodalomban közölt szingulett gerjesztett 2-pentanon élettartamot [115], akkor az (V.6.) összefüggés alapján becsülni tudjuk, hogy az excimer milyen hányada alakul triplett gerjesztett 2-pentanonná. Számításaink eredményeként

$$\frac{e_{k_{isc}}}{e_{k_{isc}} + e_{k_{-e}}} \approx 0,3$$

értéket kaptunk. Ez azt jelzi, hogy az excimer szingulett gerjesztett és alapállapotú 2-pentanonná alakulásának sebessége hasonló nagyságu a triplett gerjesztett és alapállapotú ketonra bomlás sebességéhez.

A Norrish I. és II. típusú reakció koncentrációfüggéséből származtatott ϕ_{∞} paraméterekből az V.1.1.4. fejezetben leírt triplett 2-pentanon élettartam felhasználásával meghatároztuk 3k_I és ${}^3k_{II}$ értékét. A kapott eredményeket az V.3. táblázat tartalmazza.

A triplettképződés valamint a Norrish I. és II. típusú bomlás kvantumhatásfokának koncentrációfüggéséből meghatározott ϕ_0 paraméterek mindegyikéből ${}^1k_{isc}$ sebességi együttható értékét tudtuk kiszámítani:

$${}^1k_{isc} = {}^3\phi_0 / {}^1\tau_0 \quad (V.11.)$$

$${}^1k_{isc} = \frac{(\phi_I)_0 - {}^1\phi_I}{(\phi_I)_{\infty} \cdot {}^1\tau_0} \quad (V.12.)$$

$${}^1k_{isc} = \frac{(\phi_{II})_0 - {}^1\phi_{II}}{(\phi_{II})_{\infty} \cdot {}^1\tau_0} \quad (V.13.)$$

Az V.2. táblázatban szereplő ${}^1\phi_I$ és ${}^1\phi_{II}$ adatokat és az irodalomban rendelkezésre álló szingulett gerjesztett 2-pentanon élettartamot (${}^1\tau_0 = 2,3$ ns) [115] használtuk a számítások során. Az (V.11.) - (V.13.) egyenletek alapján három független mérés sorozatból származó ${}^1k_{isc}$ értékek jó egyezést mutattak, amint az a V.3. táblázatban látható.

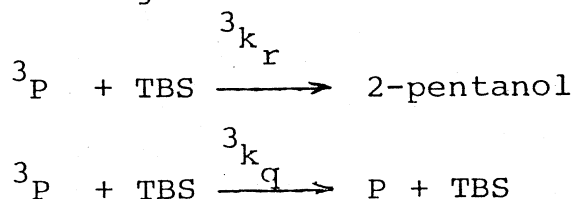
V.3. táblázat: A kvantumhatásfokok koncentrációfüggéséből meghatározott kinetikai paraméterek. /A hibahatárok kétszeres standard deviációt jelölnek./

ϕ_0	ϕ_∞	c
$^1k_{isc} \cdot ^1\tau_0$	$^3\phi=1$	$\frac{e_{k_{isc}} + e_{k_{-e}}}{^1k_e \cdot ^1\tau_0 \cdot e_{k_{isc}}}$
$0,59^{+0,06}$	$1,05^{+0,1}$	$0,097^{+0,092}$
$^3\phi \quad ^1k_{isc}$		
$(2,5^{+0,6}) \cdot 10^8$		

$^1k_I \cdot ^1\tau_0 + ^3k_I \cdot ^3\tau_0 \cdot ^1k_{isc} \cdot ^1\tau_0$	$^3k_I \cdot ^3\tau_0$	
$^{\phi_I} \quad 0,03^{+0,005}$	$0,064^{+0,006}$	
$^1k_{isc}/s^{-1}$	$^3k_I/s^{-1}$	
$(1,4^{+0,5}) \cdot 10^8$	$(3,0^{+0,8}) \cdot 10^5$	

$^1k_{II} \cdot ^1\tau_0 + ^3k_{II} \cdot ^3\tau_0 \cdot ^1k_{isc} \cdot ^1\tau_0$	$^3k_{II} \cdot ^3\tau_0$	$\frac{e_{k_{isc}} + e_{k_{-e}}}{^1k_e \cdot ^1\tau_0 \cdot e_{k_{isc}}}$
$0,17^{+0,02}$	$0,35^{+0,02}$	$0,027^{+0,018}$
$^{\phi_{II}} \quad ^1k_{isc}/s^{-1}$	$^3k_{II}/s^{-1}$	
$(1,6^{+0,4}) \cdot 10^8$	$(1,7^{+0,4}) \cdot 10^6$	

Az V.1.2.1. fejezetben leírt reakciómechanizmust tri-
butil-sztannán (TBS) jelenlétében a következő két folyamattal
kell kiegészíteni:



A kibővített reakciómechanizmus alapján a következő összefüggések vezethetők le:

$$\frac{{}^3\phi_{II}}{\phi_{II}(\text{TBS}) - {}^1\phi_{II}} = 1 + ({}^3k_q + {}^3k_r) \cdot {}^3\tau_O \cdot [\text{TBS}] \quad (\text{V.14.})$$

$$\frac{1}{\phi(2\text{-PL})} = \frac{{}^3k_q + {}^3k_r}{{}^3k_r \cdot {}^3\phi} + \frac{1}{{}^3k_r \cdot {}^3\phi \cdot {}^3\tau_O} \cdot \frac{1}{[\text{TBS}]} \quad (\text{V.15.})$$

$$\frac{\phi_I(\text{TBS}) - {}^1\phi_I}{\phi(2\text{-PL})} = \frac{{}^3k_I}{{}^3k_r} \cdot \frac{1}{[\text{TBS}]} \quad (\text{V.16.})$$

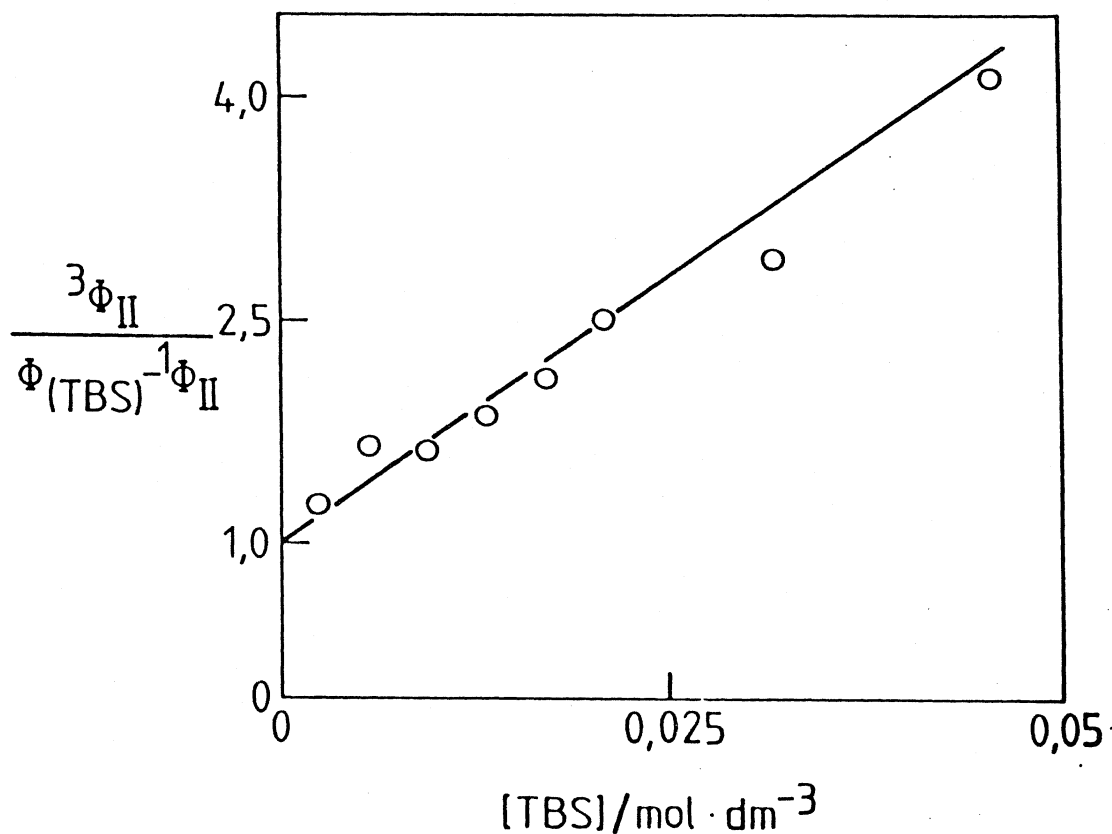
$$\frac{\phi_{II}(\text{TBS}) - {}^1\phi_{II}}{\phi(2\text{-PL})} = \frac{{}^3k_{II}}{{}^3k_r} \cdot \frac{1}{[\text{TBS}]} \quad (\text{V.17.})$$

ahol ${}^1\phi_{II}$ és ${}^3\phi_{II}$ a szingulett és triplett gerjesztett állapotból kiinduló Norrish II. típusu bomlás kvantumhatásfoka tributil-sztannán távollétében, $\phi_{II}(\text{TBS})$ pedig a tributil-sztannán jelenlétében mért Norrish II. típusu bomlás kvantumhatásfoka. Hasonló jelölést alkalmaztunk a Norrish I. típusu bomlás kvantumhatásfokára is :

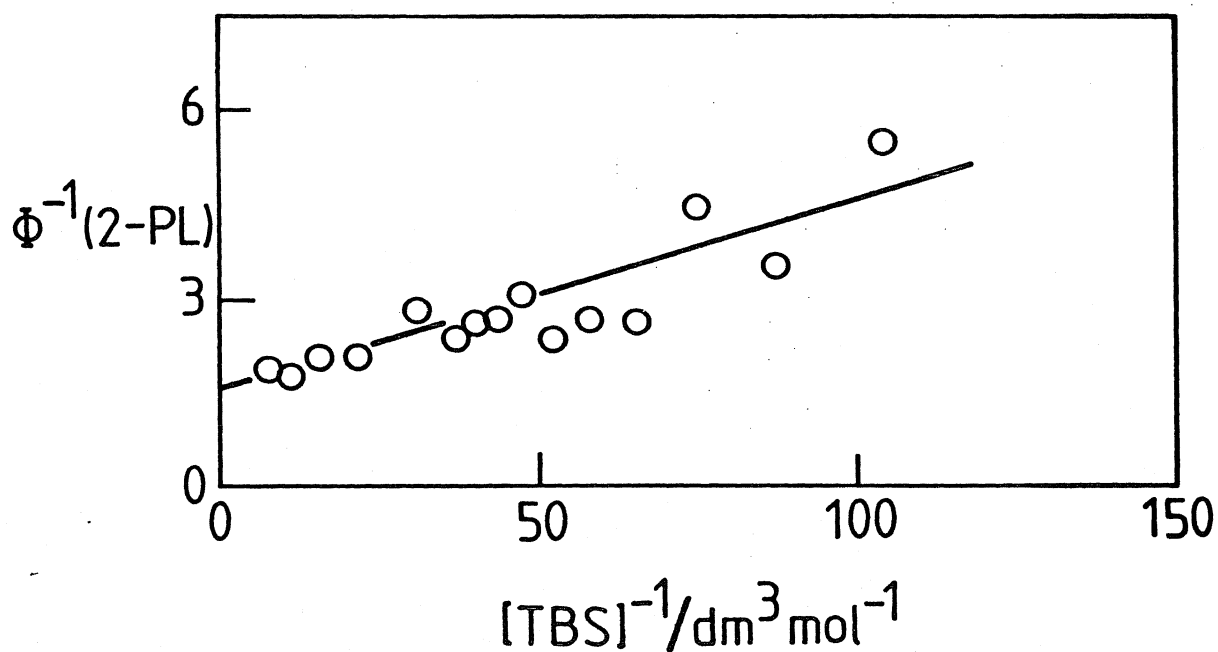
$^1\phi_I$, $^3\phi_I$, ϕ_I (TBS). A ϕ (2-PL) a 2-pentanol képződés kvantumhatásfokát jelöli tributil-sztannán jelenlétében, végül $^3\tau_0$ és $^3\phi$ a triplett 2-pentanon élettartama és képződésének kvantumhatásfoka.

A Norrish II. típusu bomlás kvantumhatásfokát az (V.14.) Stern-Volmer típusu egyenlet szerint a tributil-sztannán koncentráció függvényében ábrázolva az V.8. ábrán látható egyenest kaptuk. Az iránytangens értékére $(^3k_q + ^3k_r) \cdot ^3\tau_0 = 63 \pm 7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ adódott. Ebből az V.1.14. fejezetben közölt triplett 2-pentanon élettartam felhasználásával nyertük a triplett 2-pentanon és tributil-sztannán közötti két reakció sebességi együtthatójának összegét: $^3k_q + ^3k_r = (3,0 \pm 0,6) \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ez az érték jól egyezik a triplett gerjesztett acetone és tributil-sztannán között végbemenő hasonló reakciók sebességi együttható összegével, mely a szakirodalom szerint $2 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [116], [117].

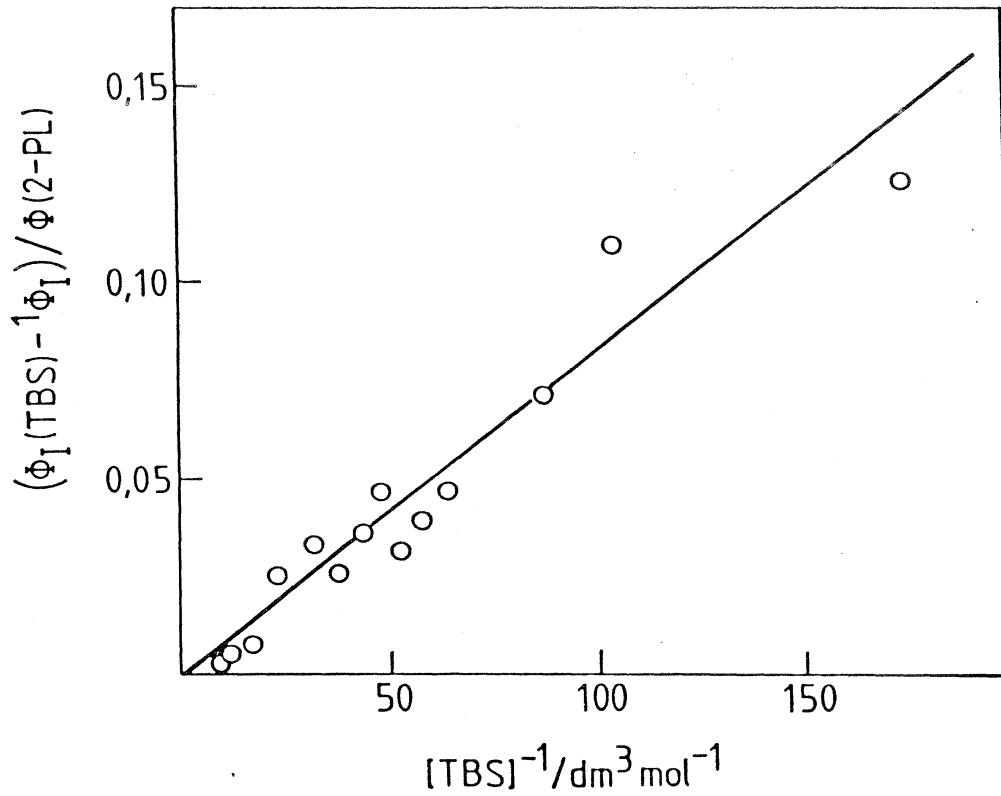
A fotoredukció 3k_r sebességi együtthatója külön is meghatározható, ha kísérleti eredményeinket a (V.15.) egyenlet alapján ábrázoljuk. A 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának reciproka a tributil-sztannán koncentráció reciprokának függvényében a V.9. ábrán látható egyenest adja. A triplett-képződés kvantumhatásfokának és a triplett élettartamának ismeretében az egyenes iránytangenséből $^3k_r = (2,6 \pm 0,5) \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ érték számítható. Az egyenes tengelymetszetéből pedig $^3k_r / (^3k_r + ^3k_q) = 0,89 \pm 0,04$ sebességi együttható arányt kapunk. Ez azt jelenti, hogy a tributil-sztannán által okozott triplett 2-pentanon kioltás 89%-ban fotoredukciót eredményez.



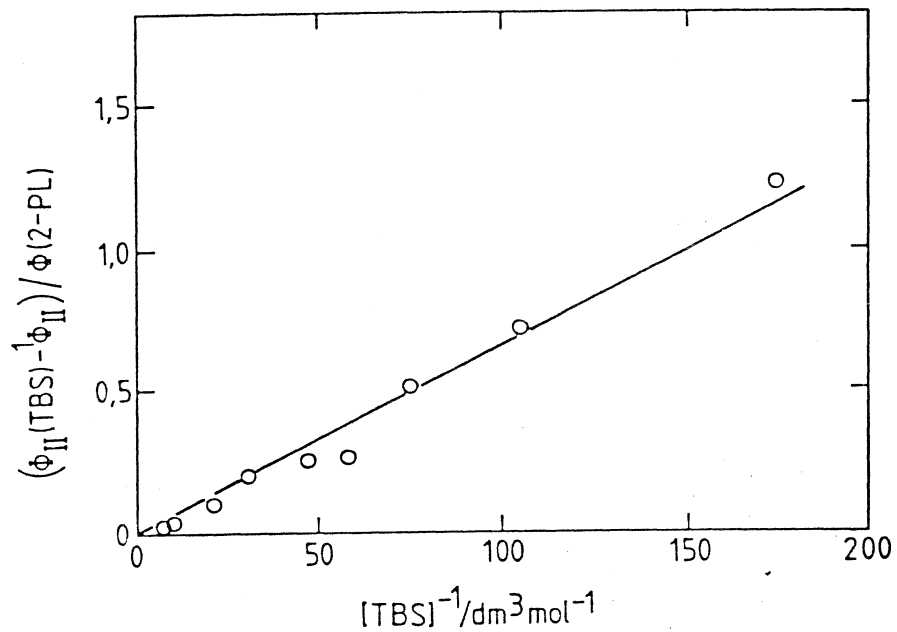
V.8.ábra: A Norrish II. típusu bomlás kvantumhatásfokának Stern-Volmer típusu ábrázolása



V.9.ábra: A 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának (V.15.) egyenlet szerinti ábrázolása



V.10.ábra: A Norrish I. típusu bomlás és a 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának (V.16.) egyenlet szerinti ábrázolása



V.11.ábra: A Norrish II. típusu bomlás és a 2-pentanol képződés kvantumhatásfokának (V.17.) egyenlet szerinti ábrázolása

A fotoredukció sebességi együtthatójának ismeretében az (V.16.) és (V.17.) egyenlet szerinti ábrázolás (V.10. és V.11. ábra) iránytangenséből a tripllett 2-pentanon Norrish I. és II. típusu bomlási reakciók 3k_I és ${}^3k_{II}$ sebességi együtthatói számíthatók. A gerjesztett állapotok dezaktiválódásának 1k_d és 3k_d sebességi együtthatója a mérési eredményekből közvetlenül nem nyerhető. Meghatározható viszont a gerjesztett állapot élettartamának definíciója alapján a következő egyenletekből

$${}^1k_d = {}^1\tau_0^{-1} - {}^1k_I - {}^1k_{II} - {}^1k_{isc} \quad (V.18.)$$

$${}^3k_d = {}^3\tau_0^{-1} - {}^3k_I - {}^3k_{II} \quad (V.19.)$$

Végül a szingulett gerjesztett állapotból történő fotokémiai folyamatok sebességi együtthatóját a következő egyenletek adják meg:

$${}^1k_I = {}^1\phi_I / {}^1\tau_0 \quad (V.20.)$$

$${}^1k_{II} = {}^1\phi_{II} / {}^1\tau_0 \quad (V.21.)$$

A tributil-sztannán jelenlétében végzett kvantumhatásfok mérésekből származtatott sebességi együtthatókat a V.4. táblázatban foglaltuk össze. A tripllett gerjesztett 2-pentanon Norrish I. és II. típusu bomlásának V.4. táblázatban szereplő sebességi együttható értékét összehasonlítva a tributil-sztannánt nem tartalmazó rendszerben független módszerrel meghatározott értékkel (V.3. táblázat) jó egyezést tapasztalhatunk.

V.4. táblázat: A tributil-sztannán jelenlétében végzett kísérletekből származó kinetikai paraméterek

Szingulett reakciók		Triplett reakciók			
		unimolekulás		bimolekulás	
sebességi együttható	értéke s^{-1}	sebességi együttható	értéke s^{-1}	sebességi együttható	értéke s^{-1}
1k_I	$(4,3 \pm 0,8) \cdot 10^6$	3k_I	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^5$	3k_r	$(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^8$
$^1k_{II}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$^3k_{II}$	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^6$	3k_q	$(3,2 \pm 2,0) \cdot 10^7$
1k_d	$(2,2 \pm 0,8) \cdot 10^8$	3k_d	$(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^6$		

V.1.2.3. Az excimer képződés szerepe az alifás ketonok fotokémiájában

A 2-pentanon fotokémiai és fotofizikai folyamatainak részletes kinetikai vizsgálatával a szakirodalomban először sikerült bizonyítanunk, hogy egy alifás keton excimert képez. Laboratóriumunkban dolgozó kollegáink időben-felbontott fluoreszcenciás módszerrel kimutatták, hogy a 2-pentanon mellett más alifás ketonok is képeznek excimert [115]. Szobahőmérsékleten az alifás ketonok excimer képzése reverzibilis folyamat, így a fluoreszcenciaintenzitás időfüggése két exponenciális tagot tartalmazó függvényvel írható le, amint azt a V.1.2.1. fejezetben bemutatott reakciómechanizmus alapján levezethető. Az időben-felbontott fluoreszcenciás vizsgálatok [115] szerint az excimer képződés diffúzió kontrollált folyamat, sebességi együtthatója függ az oldószer viszkozitásától.

J. R. Sodeau és munkatársai alifás aldehidek fluoreszcencia lecsengését vizsgálva szintén kétexponenciális lecsengést észleltek [118], ami szintén eredhet excimer képződéstől. A fentiek alapján úgy tűnik, hogy az alifás ketonok és aldehidek körében az excimer képződés általános jelenség.

V.2. Egyszerű aromás vegyületek exciplex képzésének vizsgálata

V.2.1. Fluorenon és más ketonok közötti kölcsönhatás tanulmányozása

Az V.1. fejezetben kimutattuk, hogy a 2-pentanon excimert képez. A továbbiakban azt vizsgáltuk, hogy két különböző ketont tartalmazó fotokémiai rendszerben keletkezik-e exciplex. A fluorenon szingulett gerjesztett állapotának élettartama a szakirodalom szerint [72] függ a hozzáadott aceton koncentrációjától. E jelenségek oka lehet az exciplex képződés vagy pedig a fluorenon fotofizikai sajátságainak megváltozása az aceton szolvátburok kialakulása folytán. Hogy a két lehetséges magyarázat között dönteni tudjunk először részletesen tanulmányoztuk a fluorenon fotofizikai átalakulásait, majd különböző ketonok jelenlétében vizsgáltuk a fluorenon fluoreszcencia intenzitás időbeni lecsengését.

V.2.1.1. Kisérleti eredmények

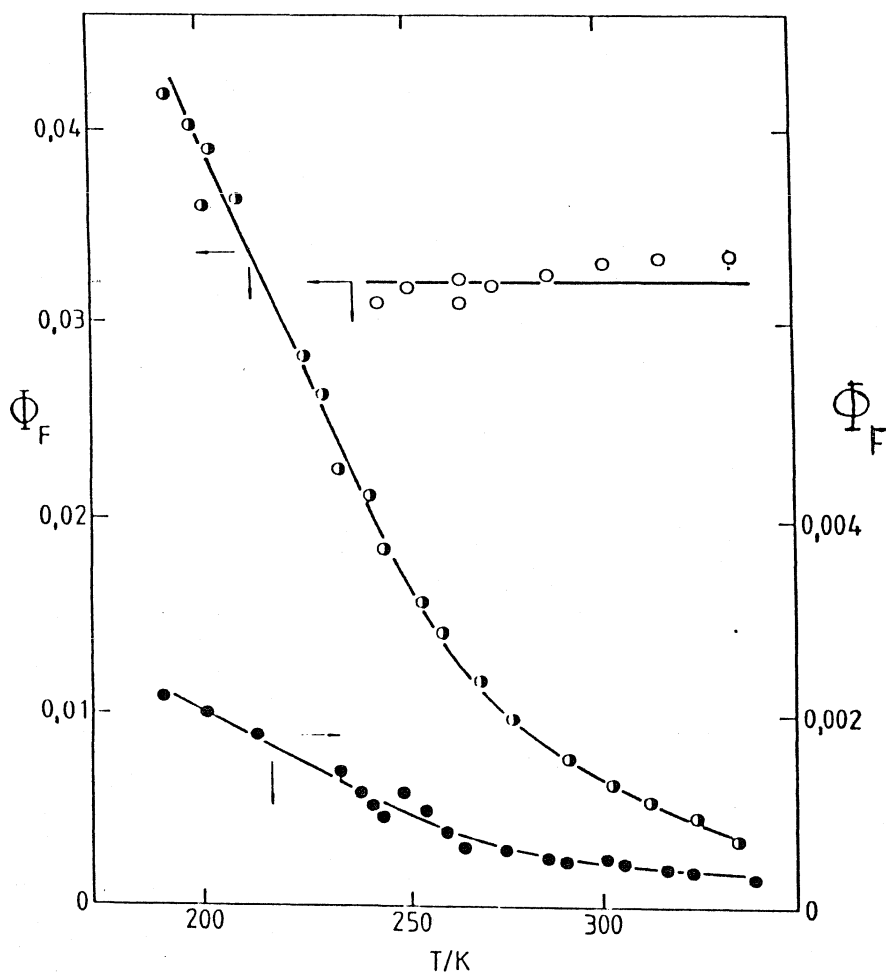
V.2.1.1.1. Fotofizikai paraméterek oldószerfüggése 298K-en

Különböző oldószerekben meghatároztuk a fluorenon fluoreszcencia maximumát (λ_{\max}), a fluoreszcencia kvantumhatásfokát (Φ_F), szingulett gerjesztett állapot élettartamát ($^1\tau$) és triplettképződés kvantumhatásfokát ($^3\Phi$). Eredményeinket az V.5. táblázatban foglaltam össze. Metilciklohexán oldószerben a fluorenon fluoreszcencia kvantumhatásfoka igen kicsi. A szingulett állapot élettartama metilciklohexánban oly rövid, hogy a rendelkezésünkre álló berendezéssel nem volt mérhető.

V.5.táblázat A fluorenon fotofizikai paramétereinek oldószerfüggése 298K-en

oldószer	π^*	λ_{\max}/nm	$10^3 \Phi_F$	l_τ/ns	3_ϕ
Metilciklohexán	0,00	472	$0,52 \pm 0,04$	$0,14^a$	$1,00^a$
Toluol	0,54	485	$9,7 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,2$	$0,88 \pm 0,08$
Tetrahidrofurán	0,58	492	$6,4 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,2$	$0,87 \pm 0,08$
Aceton	0,71	518	21 ± 2	$11,3 \pm 0,5$	$0,77 \pm 0,07$
Acetonitril	0,75	525	32 ± 2	$18,7 \pm 0,7$	$0,46 \pm 0,04$

^a [68]



V.12.ábra: A fluorenon fluoreszcencia kvantumhatásfokának hőmérsékletfüggése metilciklohexán ● tetrahidrofurán ◐ és acetonitril O oldószerben

Az oldószer polaritás növelésével a fluoreszcencia maximum a hosszabb hullámhosszak felé tolódik el, a fluoreszcencia kvantumhatásfoka és a szingulett gerjesztett állapot élettartama pedig növekszik. A triplettképződés kvantumhatásfoka viszont az oldószer polaritás növekedésével csökkent. Az oldószer polaritás jellemzésére az V.5.táblázatban a Taft és munkatársai által javasolt π^* paramétert [119] tüntettük fel. A szingulett gerjesztett állapot élettartama és a triplettképződés kvantumhatásfoka ellentétes irányban változik az oldószer polaritás függvényében. Ez arra utal, hogy a szingulett gerjesztett fluorenon tripletté alakulásának sebességi együtthatója jelentősen függ az oldószer polaritásától. A jelenség okának feltárása érdekében széles hőmérséklettartományban vizsgáltuk a fotofizikai sajátságok oldószerfüggését.

V.2.1.1.2. A fotofizikai sajátságok hőmérsékletfüggése

A fluorenon fluoreszcencia kvantumhatásfoka (ϕ_F) metilciklohexán, toluol és tetrahidrofurán oldószerekben jelentős hőmérsékletfüggést mutatott, acetonban és acetonitrilben azonban hőmérsékletfüggetlennek adódott. Az V.12.ábrán a 180-340K tartományban változó hőmérsékleteken három oldószerben kapott fluoreszcencia kvantumhatásfokokat tüntettük fel. A szingulett gerjesztett fluorenon élettartamának (τ^1) hőmérsékletfüggése hasonló a fluoreszcencia kvantumhatásfokéhoz. Poláros oldószerekben a szingulett élettartam nem változott a hőmérséklettel, mérsékelten poláros és apoláros oldószerekben növekedett a hőmérséklet csökkenésekor. A triplettképződés kvantumhatásfoka (ϕ^3) a vizsgált oldószerekben hőmérsékletfüggetlennek

bizonyult. A mért fotofizikai paraméterek és a primer fotofizikai folyamatok sebességi együtthatói között a következő összefüggések írhatók fel:

$$1_{\tau} = 1/(k_F + k_{ISC} + k_{IC})$$

$$\phi_F = k_F / (k_F + k_{ISC} + k_{IC})$$

$$3_{\phi} = k_{ISC} / (k_F + k_{ISC} + k_{IC})$$

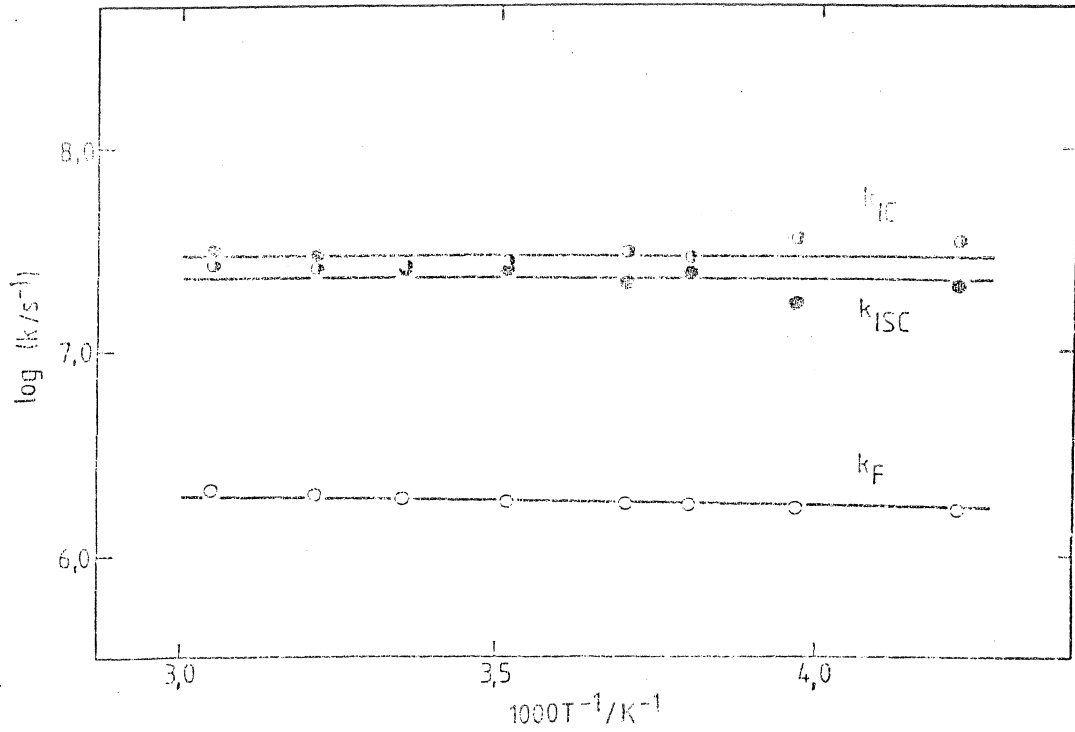
ahol k_F jelenti a fluoreszcencia kibocsátás sebességi együtthatóját, k_{ISC} a szingulett - triplett gerjesztett állapotok közötti átmenet, k_{IC} pedig a szingulett gerjesztett és alapállapot közötti belső konverzió sebességi együtthatója. Az egyes fotofizikai folyamatok sebességi együtthatói a mért mennyiségekből a következő összefüggések alapján számíthatók:

$$k_F = \phi_F / 1_{\tau} \quad (V.21.)$$

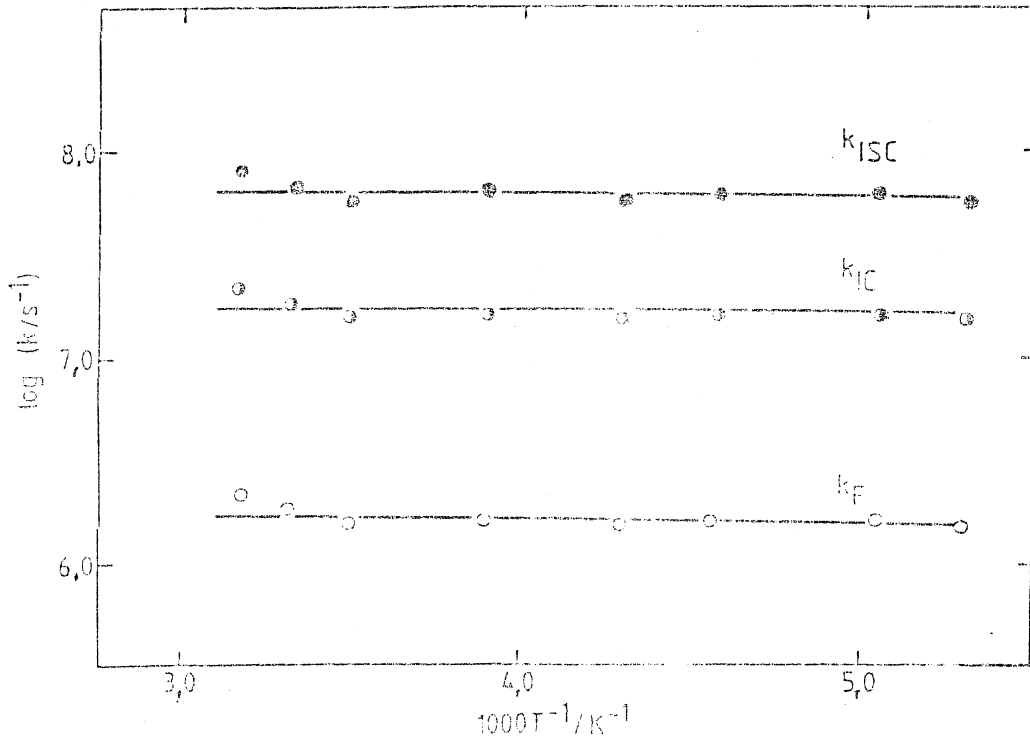
$$k_{ISC} = 3_{\phi} / 1_{\tau} \quad (V.22.)$$

$$k_{IC} = (1 - 3_{\phi} - \phi_F) / 1_{\tau} \quad (V.23.)$$

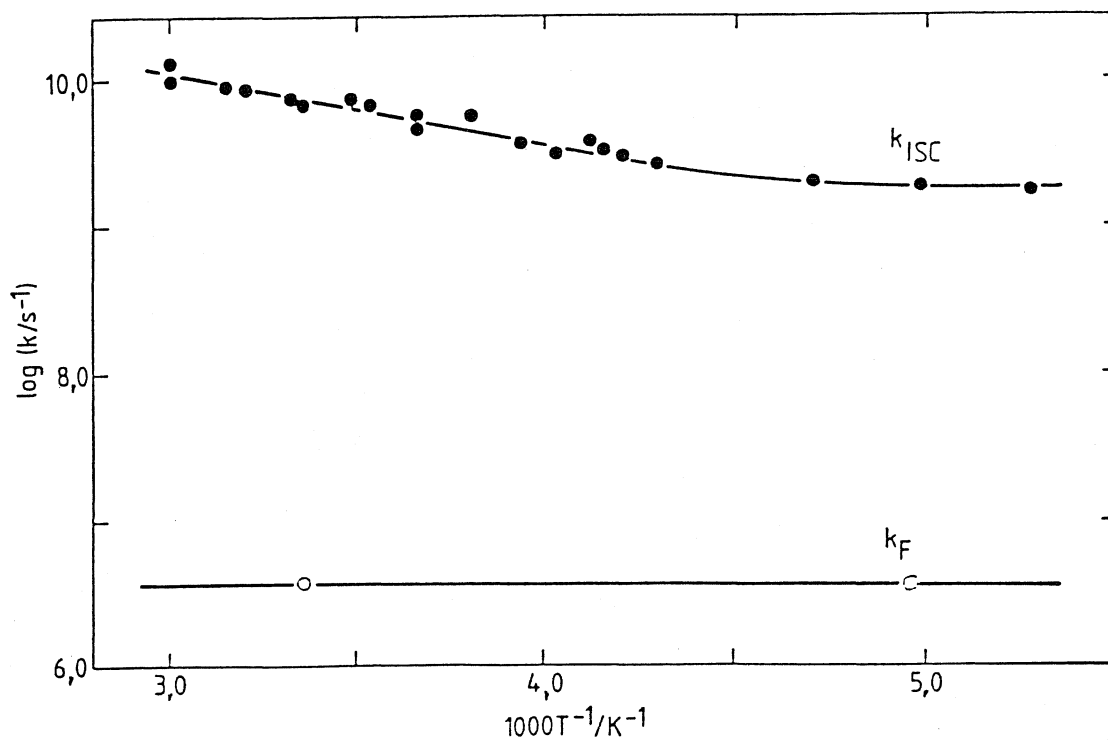
Az acetonitrilben és acetonban mért sebességi együtthatók Arrhenius típusu ábrázolását a V.13. és V.14. ábrákon mutatjuk be. A belső konverzió valamint a szingulett és triplett gerjesztett állapotok közötti átmenet sebességi együtthatói 10^7 nagyságrendűek, a fluoreszcencia sebességi együtthatója egy nagyságrenddel kisebb értékű. A kísérleti hibák határain belül mindhárom folyamat sebességi együtthatója hőmérsékletfüggetlen. Metilciklohexán, toluol, és tetrahidrofurán oldószerben azonban a szingulett és triplett gerjesztett állapotok közötti átmenet sebességi együtthatója a hőmérséklet csökkenésével egyre kisebbé válik, majd határértéket ér el, amint azt a V.15., V.16., és V.17. ábrán láthatjuk. A fluoresz-



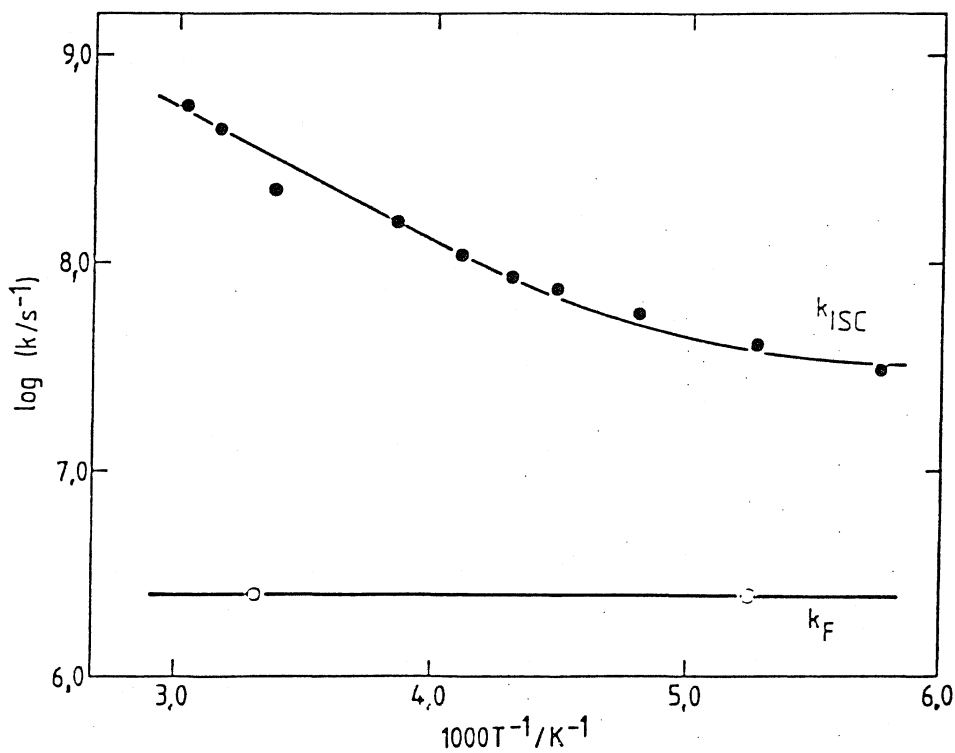
V.13.ábra: A fotofizikai folyamatok acetonitrilben mért sebességi együtthatóinak Arrhenius típusu ábrázolása



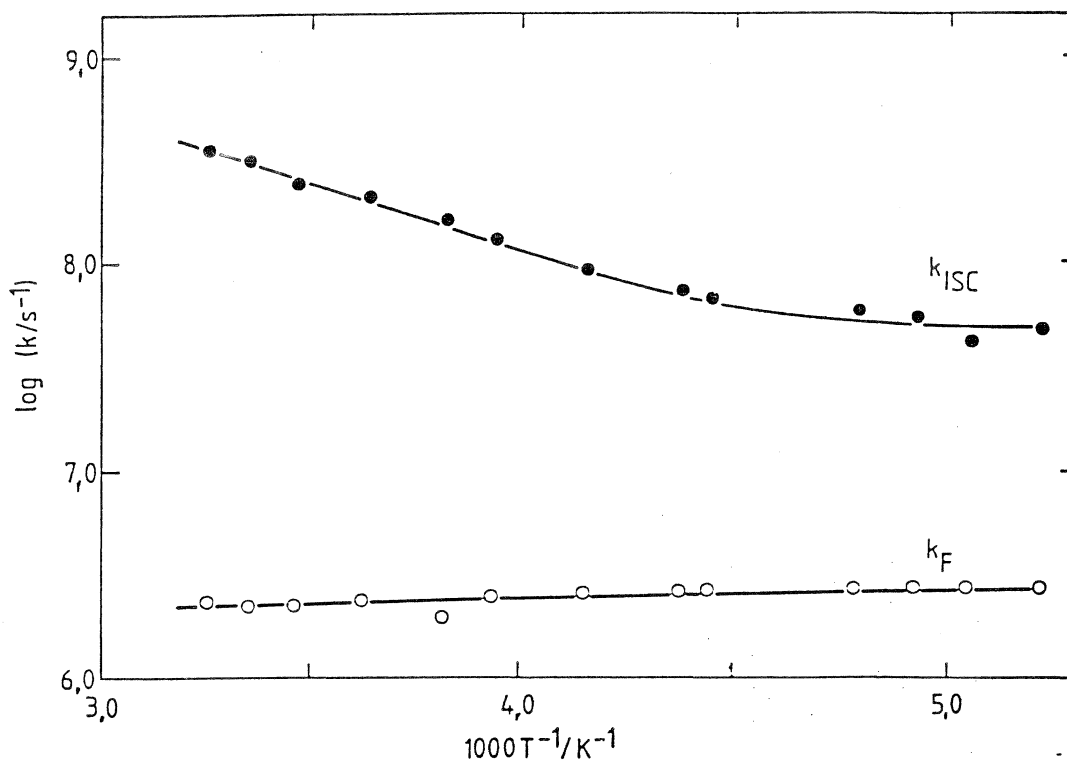
V.14.ábra: A fotofizikai folyamatok acetonban mért sebességi együtthatóinak Arrhenius típusu ábrázolása



V.15.ábra: A metilciklohexánban mért sebességi együtthatók Arrhenius típusu ábrázolása



V.16.ábra: A toluolban mért sebességi együtthatók Arrhenius típusu ábrázolása



V.17. ábra: A tetrahidrofuránban meghatározott sebességi együtthatók Arrhenius típusu ábrázolása

cencia sebességi együtthatója ezekben az oldószerekben is hőmérsékletfüggetlen. A vizsgált hőmérséklettartomány nagyrészt a belső konverzió sebessége jelentéktelen a szingulett - triplett átmenet sebességéhez képest. A k_{IC} két összemérhető mennyiség kis különbségeként származtatható a (V.23.) egyenlet szerint, így relatív hibája nagy. Ezért nem tüntettük fel az Arrhenius típusú ábrákon az apoláros és mérsékelten poláros oldószerekben számított k_{IC} értékeket.

V.2.1.2. Az oldószer- és hőmérsékletfüggés értelmezése

A fluorenon fotofizikai folyamatainak 297K-en mért kinetikai paramétereit az V.6. táblázatban foglaltuk össze. A k_{ISC} és k_F csökken, míg a k_{IC} nem változik az oldószer polaritás növekedésekor. A metilciklohexánban és acetonitrilben meghatározott k_{ISC} értékek több mint két nagyságrenddel

V.6. táblázat: A fluorenon fotofizikai folyamatának kinetikai paraméterei 297 K-en

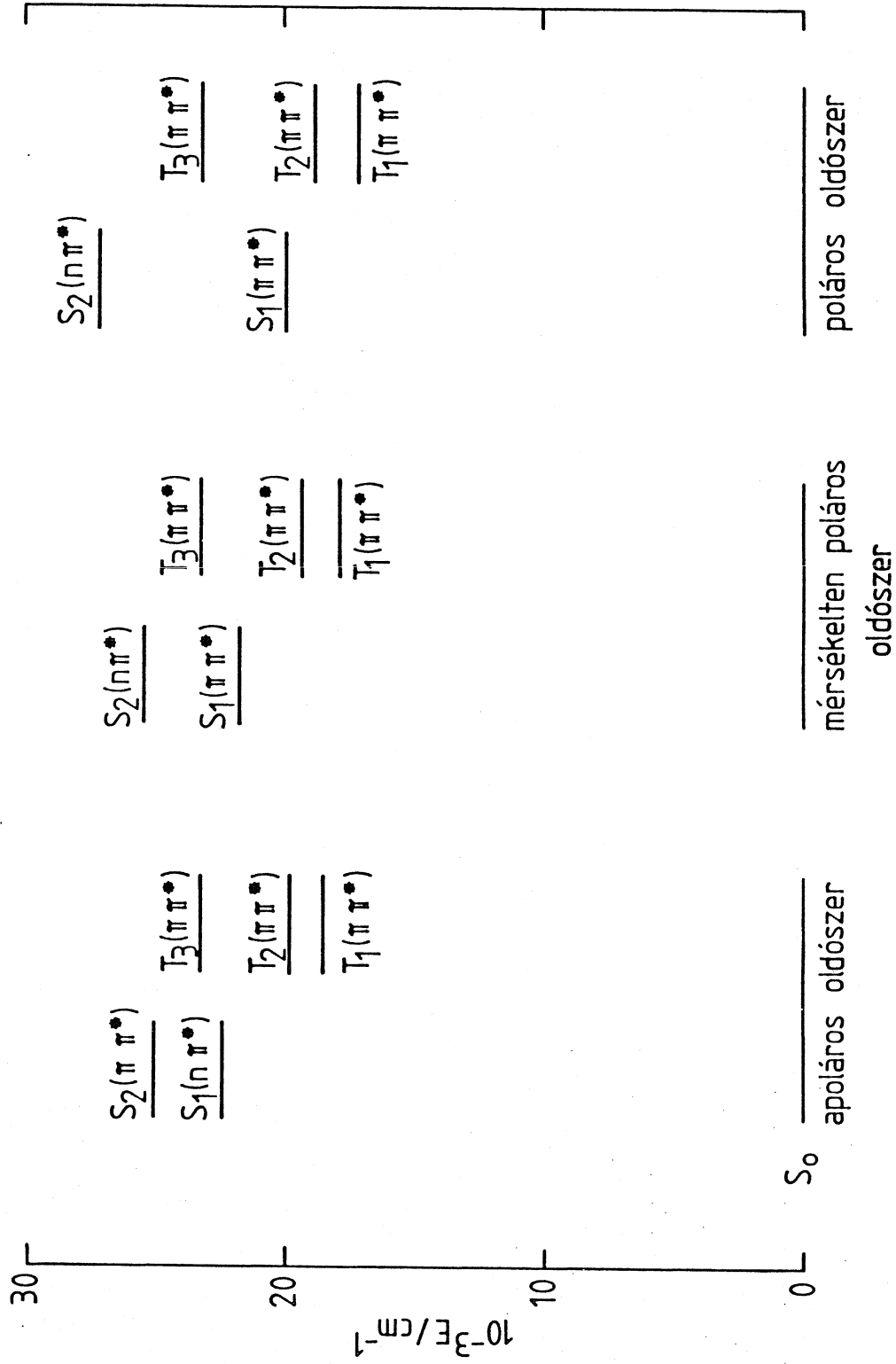
Oldószer	π^*	k_{ISC}	k_{ISC}°	k_{ISC}'	A_{ISC}'	E_{ISC}'	k_{IC}	k_F
			10^7 s^{-1}		10^{10} s^{-1}	kJmol^{-1}		10^7 s^{-1}
Me-ciklohexán	0,00	$710^{\pm 100}$	$70^{\pm 30}$	$620^{\pm 130}$	$30^{\pm 18}$	$9,6^{\pm 1,7}$	—	$0,37^{\pm 0,09}$
Toluol	0,54	$29^{\pm 4}$	$2,7^{\pm 0,4}$	$29^{\pm 4}$	$6,5^{\pm 2,1}$	$13,4^{\pm 0,8}$	$3,7^{\pm 2,0}$	$0,32^{\pm 0,03}$
Tetrahydrofuran	0,58	$32^{\pm 4}$	$2,9^{\pm 0,5}$	$25^{\pm 5}$	$7,9^{\pm 3,8}$	$14,2^{\pm 1,2}$	$4,8^{\pm 3,0}$	$0,24^{\pm 0,03}$
Aceton	0,71	$6,8^{\pm 0,7}$	$6,8^{\pm 0,7}$	—	—	—	$1,8^{\pm 0,7}$	$0,19^{\pm 0,02}$
Acetonitril	0,75	$2,5^{\pm 0,2}$	$2,5^{\pm 0,2}$	—	—	—	$2,7^{\pm 0,3}$	$0,17^{\pm 0,02}$

különböznek egymástól.

Az V.15, V.16. és V.17. ábrákon látható viszonylag bonyolult k_{ISC} hőmérsékletfüggés alapján arra lehetett következtetni, hogy a mért sebességi együttható egy összetett mennyiség, amely egy hőmérsékletfüggő (k'_{ISC}) és egy hőmérsékletfüggetlen (k^o_{ISC}) hozzájárulásból tevődik össze:

$$k_{ISC} = k^o_{ISC} + k'_{ISC} = k^o_{ISC} + A'_{ISC} \exp(-E'_{ISC}/RT) \quad (V.24.)$$

A kísérleti pontokra illesztve az (V.24.) függvényt, meghatároztuk k^o_{ISC} , A'_{ISC} és E'_{ISC} értékét. Eredményeink jól értelmezhetők a V.18. ábrán felvázolt energiasémával. Az energiasémánk megszerkesztésekor felhasználtuk a Kobayashi és Nagakura által közölt [72] energiadiagramot. Az $(n\pi^*)$ típusu gerjesztett állapot dipólmomentuma kisebb az alapállapoténál így az $(n\pi^*)$ gerjesztett állapotok az oldószer polaritás növelésével a nagyobb energiák felé tolódnak. A $(\pi\pi^*)$ gerjesztett állapotok energiája csökken az oldószer polaritás növekedésével. Apoláros és mérsékelten poláros oldószerben a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapot (S_1) közelében helyezkedik el egy kissé nagyobbenergiájú, magasabb triplett állapot (T_3). Ezért az apoláros és mérsékelten poláros oldószerekben a termikus energia 220K feletti hőmérsékleten elegendő a kissé endoterm $S_1 \rightarrow T_3$ átalakulás megvalósulásához. Ennél kisebb hőmérsékleten azonban csak az aktiválási energiát nem igénylő, exoterm $S_1 \rightarrow T_2$ és $S_1 \rightarrow T_1$ folyamatokban képződik triplett gerjesztett molekula. Tehát k'_{ISC} az $S_1 \rightarrow T_3$ folyamat sebességi együtthatója, k^o_{ISC} pedig az $S_1 \rightarrow T_2$ és $S_1 \rightarrow T_1$ folyamatok sebességi együtthatóinak összege. Az E'_{ISC} aktiválási energia az S_1 és T_3 állapotok közötti ener-



v.18.ábra: A fluorenon energiaszint diagramja különböző polaritású oldószerekben

giakülönbségre jellemző mennyiség. Az oldószer polaritás növekedésekor az S_1 és T_3 állapotok közötti energiakülönbség egyre nagyobbá válik. Acetonban és acetonitrilben szobahőmérséklet környékén a termikus energia már nem elegendő az $S_1 \rightarrow T_3$ átmenet megvalósításához, így csak az aktiválási energiát nem igénylő $S_1 \rightarrow T_2$ és $S_1 \rightarrow T_1$ átalakulásokban képződik triplett gerjesztett fluorennon.

Az V.6.táblázatban látható, hogy k_{ISC}^0 és A_{ISC}^1 metilciklohexánban lényegesen nagyobb mint a többi oldószerben. E jelenség az El-Sayed szabály $[120]$, $[121]$ alapján értelmezhető, mely kimondja, hogy az $(n\pi^*) \leftrightarrow (\pi\pi^*)$ típusu szingulett és triplett állapotok közötti átmenet megengedett, de a $(\pi\pi^*) \rightarrow (\pi\pi^*)$ és $(n\pi^*) \rightarrow (n\pi^*)$ típusu átmenet szimmetria tiltott. Metilciklohexánban a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapot $(n\pi^*)$ jellegű. Az El-Sayed szabály szerint a $(\pi\pi^*)$ triplett állapotokba való átmenet megengedett, így nagy k_{ISC}^0 és A_{ISC}^1 várható, amit a kísérleti tapasztalatok megerősítettek. Polárosabb oldószerben az $(n\pi^*)$ szingulett gerjesztett állapot nagyobb, a $(\pi\pi^*)$ szingulett gerjesztett állapot kisebb energiájúvá válik, és $(\pi\pi^*)$ lesz a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapot. A $(\pi\pi^*)$ típusu triplett állapot képződése szimmetria tiltottá válik, ezért kisebb k_{ISC}^0 és A_{ISC}^1 értékeket tapasztaltunk a metilciklohexánnál polárosabb oldószerekben, mint metilciklohexánban. A fluoreszcencia sebességi együtthatójának oldószerfüggése is a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapot jellegének változására utal.

A belső konverzió sebességi együtthatója nem függ az

oldószer polaritásától. A belső konverzió kvantumhatásfokának poláros oldószerekben megfigyelt növekedése k_{ISC} csökkenéséből ered.

Az V.18.ábrán bemutatott fluorenon energiaszint diagram két lényeges dologban eltér a Kobayashi és Nagakura által javasolt [72] energiasémától. Ők a T_3 állapotot $n\pi^*$ jellegűnek tartották, és szerintük apoláros oldószerben T_3 energiája kisebb S_1 energiájánál. Kobayashi és Nagakura által javasolt energiaséma alapján metilciklohexánban hőmérsékletfüggetlen k_{ISC} , mérsékelten poláros oldószerben pedig nagy A_{ISC} várható. Kísérleti tapasztalataink ezzel ellentétesek, így az irodalomban közölt fluorenon energiadiagram módosításra szorul. Eredményeink jó összhangban vannak Linschitz és munkatársai által szobahőmérsékleten kapott kinetikai paraméterekkel [68].

V.2.1.3. Szingulett gerjesztett fluorenon és más ketonok közötti exciplex képződés

Toluol és acetonitril oldószerben vizsgáltuk a fluorenon fluoreszcencia lecsengését acetone, acetofenon és xanton jelenlétében. E ketonoknak nincs jelentős elnyelésük 400 nm-nél, így a fluorenon szelektív gerjesztése könnyen megvalósítható volt. A fluorenon fluoreszcenciaspektrumában semmi lényeges változást nem okozott a fenti ketonok hozzáadása. A fluoreszcencia lecsengés a ns időtartományban egy exponenciális függvénnyel leírható volt minden esetben.

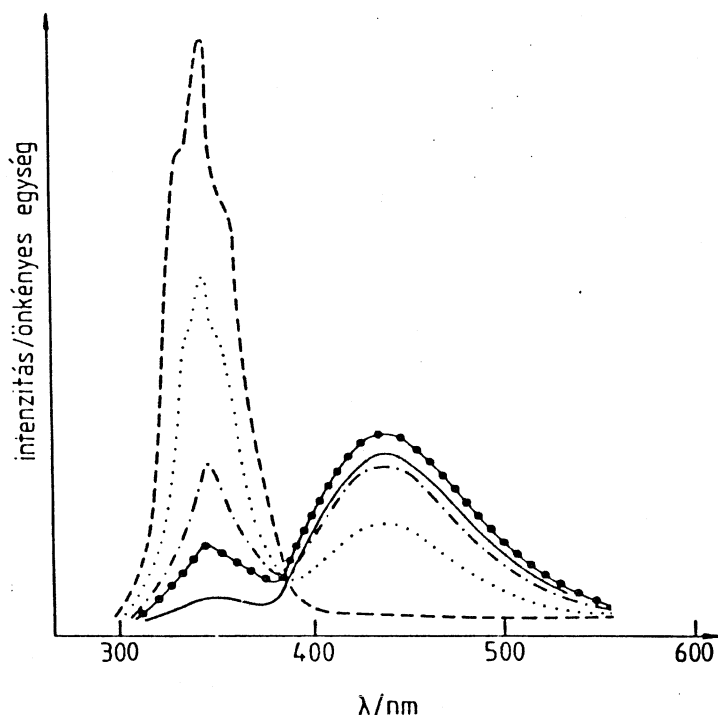
V.2.2. Az 1-naftil-származékok és trietilamin közötti exciplex képződés vizsgálata

Az aromás molekulák és aminok közötti exciplex képződés jól ismert jelenség. Kevés ismeret áll azonban rendelkezésre a szakirodalomban a kölcsönhatásba lépő molekulák szerkezete és az exciplex képződés illetve továbbalakulás kinetikája közötti kapcsolatáról. 1-Naftil-származékot és trietilamint (TEA) tartalmazó rendszerekben végbemenő elemi folyamatokat vizsgáltuk ciklohexán oldószerben szobahőmérsékleten. Következtéseket vontunk le arra vonatkozólag, hogy az elektronküldő (CH_3-) és az elektronszívó ($\text{CH}_3\text{NHCOO}-$, $\text{CH}_3\text{COO}-$) szubsztituensek jelenléte hogyan befolyásolja az exciplex reakciók mechanizmusát és kinetikáját, valamint az exciplexek stabilitását.

V.2.2.1. Az exciplexek spektrofluoriméteres vizsgálata

Az 1-metil-naftalin (MN), 1-naftil-acetát (NA), 1-naftil-N-metil-karbamát (NC) elnyelési és fluoreszcencia spektruma nem tér el lényegesen a naftalinétól (N). A TEA hozzáadásával a naftalin-származékoktól származó fluoreszcencia intenzitása csökken és a kisebb energiák felé eső hullámhosszknál egy új fluoreszcencia sáv jelenik meg, mely exciplex fluoreszcenciaként azonosítható. A TEA koncentráció növelésével kb. $0,1 \text{ mol dm}^3$ koncentrációig nő az exciplex emisszió intenzitása, még nagyobb TEA koncentrációknál azonban csökkenni kezd. E jelenség arra utal, hogy a TEA kölcsönhatásba lép az exciplexxel. Az V.19. ábrán az NC/TEA rendszerben felvett fluo-

reszcenciaspektrumokat mutatjuk be különböző TEA koncentrációk esetén. A többi vizsgált naftalin-származék viselkedése is hasonló.



V.19. ábra: Az NC/TEA rendszerben ciklohexánban mért fluoreszcencia spektrumok $\lambda_{gerj}=280\text{nm}$, - - - - - TEA = 0 mol dm^{-3} , TEA = 0,005 mol dm^{-3} , - · - · - · TEA = 0,02 mol dm^{-3} , ●●●●● TEA = 0,05 mol dm^{-3} , ——— TEA = 0,4 mol dm^{-3}

Az exciplex fluoreszcencia maximum helye (λ_{FE}^{max}) kismértékben változik a naftalin-származék szerkezetével, amint az a V.7. táblázatban látható. Összehasonlíthatásként feltüntettük az l-ciano-naftalin (CNN)/TEA rendszerben hexán oldószerben mért irodalmi adatot is [127]. Az elektronszívó CN—, CH₃NHCOO—, és CH₃COO— szubsztituensek a vörös felé, míg az elektronküldő CH₃— szubsztituens a kék felé tolja el az exciplex fluoreszcencia maximum helyét a naftalin/TEA exciplexéhez képest. Az V.7.táblázatban az exciplex fluoreszcencia maximum ener-

V.7.táblázat: A spektrofluoriméteres mérésekből származó exciplex jellemzők

	MN/TEA	N/TEA	NA/TEA	NC/TEA	CNN/TEA ^a
$\lambda_{fE}^{max} / \text{nm}$	408	412	439	441	472
$hc/\lambda_{fE}^{max} / \text{eV}^b$	3,04	3,01	2,83	2,81	2,63
$h\nu_{fE}^{max} / \text{eV}^c$	3,09	3,07			2,63
$\Delta H / \text{eV}^d$	0,54	0,64	0,91	0,97	1,05
$k_{QM} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$4,6 \cdot 10^9$	$4,4 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^{10}$

^a irodalmi adatok [127]

^b exciplex fluoreszcencia maximumból számított adatok

^c az(V.25.) egyenlet alapján számított érték

^d az(V.26.) egyenlet alapján számított disszociációs entalpia

giáját (hc/λ_{fE}^{max}) is feltüntettük. Rehm és Weller összefüggést talált az exciplex fluoreszcencia maximum energiája ($h\nu_{fE}^{max}$) és az elektrondonor komponens oxidációs ($\epsilon_{ox}(D)$), valamint az elektronakceptor komponens redukciós ($\epsilon_{red}(A)$) potenciálja között [122], [123]. Ez az összefüggés a következőképpen adható meg:

$$h\nu_{fE}^{max} = \epsilon_{ox}(D) - \epsilon_{red}(A) - (0,15 \pm 0,1) \text{eV} \quad (\text{V.25.})$$

Azirodalomból ismert redoxpotenciálok $\epsilon_{ox}(\text{TEA}) = 0,78\text{V}$ [124]

$\epsilon_{red}(\text{N}) = -2,44 \text{V}$, $\epsilon_{red}(\text{MN}) = -2,46 \text{V}$, $\epsilon_{red}(\text{CNN}) = -2,00 \text{V}$

[125] felhasználásával a (V.25.) egyenlet alapján számított

$h\nu_{fE}^{max}$ értékeket az V.7.táblázat harmadik sorában tüntettük

fel. A mért és számított exciplex fluoreszcencia energia érté-

kek jól egyeznek. Így (V.25.) egyenlet felhasználható az irodalomban nem ismert naftalin-származék redukciós potenciálok becslésére. A mért exciplex fluoreszcencia maximum energiák felhasználásával $\epsilon_{\text{red}}(\text{NC}) = -2,18\text{V}$ és $\epsilon_{\text{red}}(\text{NA}) = -2,20\text{V}$ adódik.

Az exciplexet alkotó elektrondonor és elektronakceptor molekulák redoxpotenciáljának ($\epsilon_{\text{ox}}(\text{D})$, $\epsilon_{\text{red}}(\text{A})$) valamint a szingulett gerjesztett molekula energiájának (${}^1E_{\text{O},\text{O}}$) ismeretében az exciplex disszociáció entalpiája (ΔH_{E}) Weller és munkatársai szerint [126] a következő egyenlettel írható le:

$$\Delta H_{\text{E}} = {}^1E_{\text{O},\text{O}} - (\epsilon_{\text{ox}}(\text{D}) - \epsilon_{\text{red}}(\text{A})) - 0,13\text{eV} \quad (\text{V.26.})$$

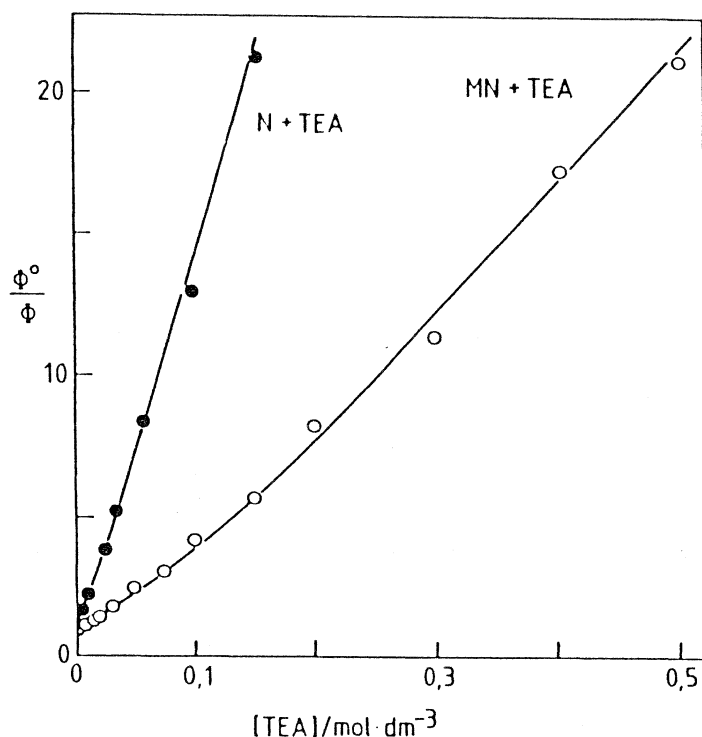
Az (V.26.) összefüggés alapján számított exciplex disszociációs entalpia értékeket az V.7.táblázat negyedik sorában mutatjuk be. Látható, hogy N/TEA, MN/TEA exciplexekben a disszociációs entalpia kicsi, az exciplex kötés viszonylag gyenge. Az NA/TEA, NC/TEA és az O'Connor és munkatársai által vizsgált [127] CNN/TEA rendszerekben az exciplex disszociáció entalpiája nagy, az exciplex kötés erős. A továbbiakban látni fogjuk, hogy az exciplex képződés és továbbalakulás kinetikája e két csoportban jelentősen különbözik.

A naftalin-származék fluoreszcencia kvantumhatásfok TEA koncentrációfüggését a Stern-Volmer egyenlet szerint ábrázoltuk:

$$\frac{\phi^{\circ}}{\phi} = 1 + k_{\text{QM}} {}^1\tau_{\text{O}} [\text{TEA}] \quad (\text{V.27.})$$

ahol ϕ° a TEA-t nem tartalmazó és ϕ a TEA tartalmu oldatban mért fluoreszcencia kvantumhatásfok, ${}^1\tau_{\text{O}}$ pedig a naftalin-származék szingulett gerjesztett állapot élettartama.

Az NA/TEA és NC/TEA rendszerekben lineáris Stern-Volmer ábrát kaptunk, az iránytangensből $^1\tau_0$ ismert értékének a felhasználásával számított kioltási együtthatókat (k_{qM}) az V.7.táblázat tartalmazza. E két k_{qM} adat közel áll a diffúzió kontrollált folyamat sebességi együtthatójának (k_{diff}) ciklohexánban közölt értékéhez ($k_{diff} = 6,63 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [128]. Hexánban $k_{diff} = 2,03 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [128], így az irodalomban NC/TEA rendszerben hexánban mért CNN fluoreszcencia kioltás [127] szintén diffúzió kontrollált sebességűnek tekinthető.



V.20.ábra: Naftalin (N) és 1-metil-naftalin fluoreszcencia-intenzitás Stern-Volmer típusú ábrázolása

Az N és MN fluoreszcencia TEA-val történő kioltása nem-lineáris Stern-Volmer ábrázolást adott (ld. V.20.ábra). Az egyenestől való eltérés az N fluoreszcencia kioltás esetén csupán kis mértékű. A Stern-Volmer ábrázolás kezdeti meredekségéből számított k_{qM} adatok lényegesen kisebbek mint az

elektronszivó szubsztituenst tartalmazó naftalin-származékok esetén (ld. V.7.táblázat). A diffúzió kontrolláltnál kisebb k_{qM} érték, és a kicsi exciplex disszociációs entalpia arra utal, hogy az N/TEA és MN/TEA rendszerekben az exciplex képződés már szobahőmérsékleten is reverzibilis folyamat. Időben-felbontott fluoreszcenciás mérések ezt a feltételezést bizonyították (ld. V.2.2.2.fejezet).

Amint az előzőekben megállapítottuk a vizsgált naftalin-származék/TEA exciplexek fluoreszcenciaintenzitása $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -nél nagyobb TEA koncentrációknál csökken. E jelenséget az exciplex fluoreszcencia TEA által történő kioltásával lehet értelmezni. A kioltás sebességi együtthatójára $10^7-10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nagyságrendű értékek számíthatók fluoreszcenciaintenzitás mérések alapján. Időben-felbontott fluoreszcenciás vizsgálatokkal e sebességi együtthatók lényegesen pontosabban meghatározhatók (ld.V.2.2.2.fejezet). Az N/TEA és MN/TEA rendszerekben tapasztalt nem-lineáris Stern-Volmer ábrázolás a reverzibilis exciplex képződés és az exciplex+TEA kölcsönhatás együttes következménye.

V.2.2.2. Időben-felbontott fluoreszcenciás mérések NC/TEA és NA/TEA rendszerben

Mértük a naftalin-származék és az exciplex fluoreszcenciaintenzitásának időfüggését $0 - 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ tartományban változó TEA koncentrációk jelenlétében. Az NC és NA fluoreszcencia lecsengése egy exponenciális tagot tartalmazó függvényvel jól leírható volt a vizsgált TEA koncentráció tarto-

mányban.

$$I_M(t) = c_1 \cdot (\exp(-\lambda_1 t)) \quad (V.28.)$$

Ez bizonyítja, hogy szobahőmérsékleten az NC/TEA és NA/TEA exciplex visszaalakulása szingulett gerjesztett naftalin-származékká és alapállapotu TEA-ná elhanyagolható sebességű. Az exciplex fluoreszcenciaintenzitás időfüggését két exponenciális tagot tartalmazó függvényel lehetett leírni:

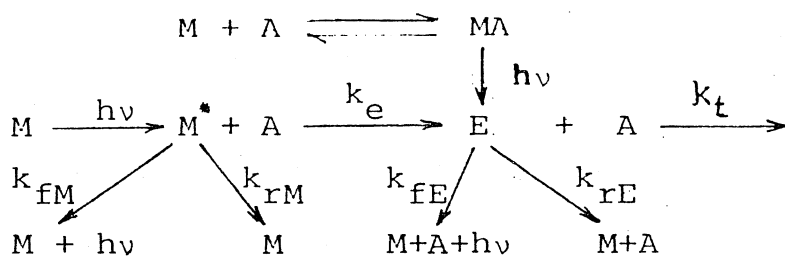
$$I_E(t) = c_3 \exp(-\lambda_1 t) + c_4 \exp(-\lambda_2 t) \quad (V.29.)$$

Eredményeink szerint a c_3 és c_4 paraméterek nemcsak az előjele, hanem az abszolútértéke is különbözött. E jelenség arra utal [127], hogy az exciplex nemcsak a szingulett gerjesztett NC illetve NA és TEA reakciójában képződik, hanem alapállapotu NC-TEA illetve NA-TEA komplex fényelnyelése során is exciplex keletkezik. Az NC elnyelési spektrumában 298nm-nél TEA hozzáadására csekély mértékű változást figyeltünk meg, amely valószínűleg alapállapotu komplex képződéstől eredt. Az effektus azonban oly kicsi volt, hogy kvantitatíven nem lehetett kiértékelni.

Az NC/TEA és NA/TEA rendszerekben végbemenő folyamatokat az 1.reakciósémával lehetett leírni, ahol M, E, MA, jelenti a naftalin-származékot, az exciplexet és az alapállapotu komplexet, A pedig a trietilamint. A k_{fM} és k_{fE} jelöli a naftalin-származék és exciplex fluoreszcencia sebességi együtthatóját, k_{rE} és k_{rM} az exciplex és naftalin-származék egyéb unimolekulás folyamatai sebességi együtthatóinak összege, k_t az exciplex és TEA bimolekulás reakciójának sebességi

együtthatója.

1. Reakcióséma:

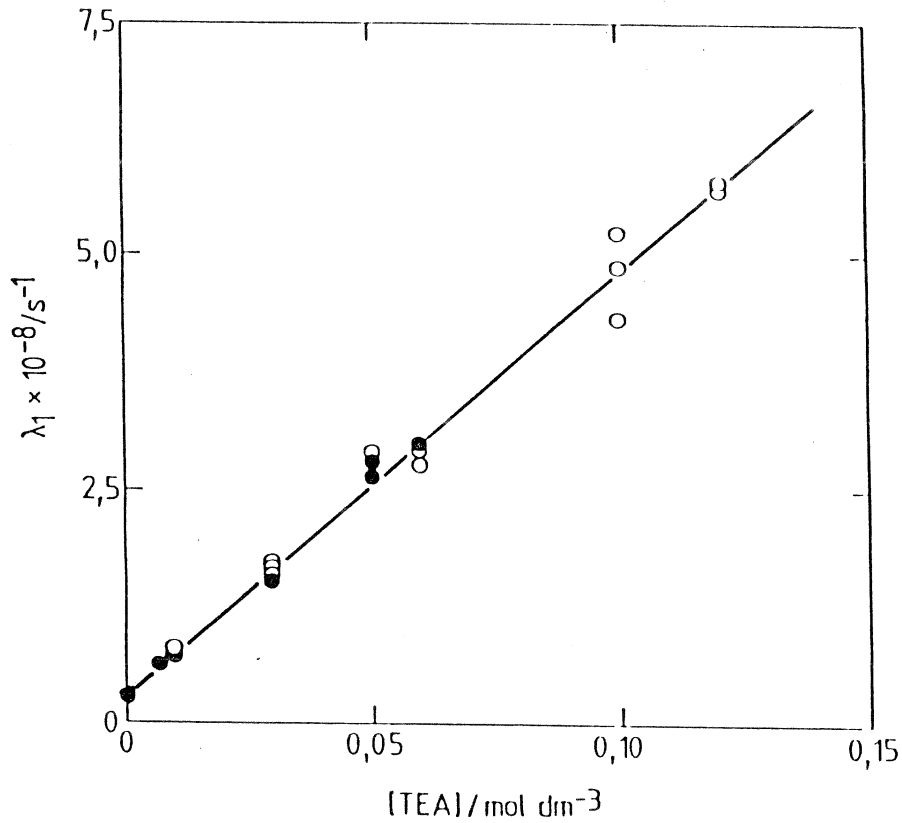


A felvázolt reakcióséma alapján a naftalin-származék és exciplex fluoreszcenciaintenzitás lecsengése az (V.28.) és (V.29.) alaku függvénnnyel írható le, λ_1 és λ_2 paraméterek jelentése pedig a következő:

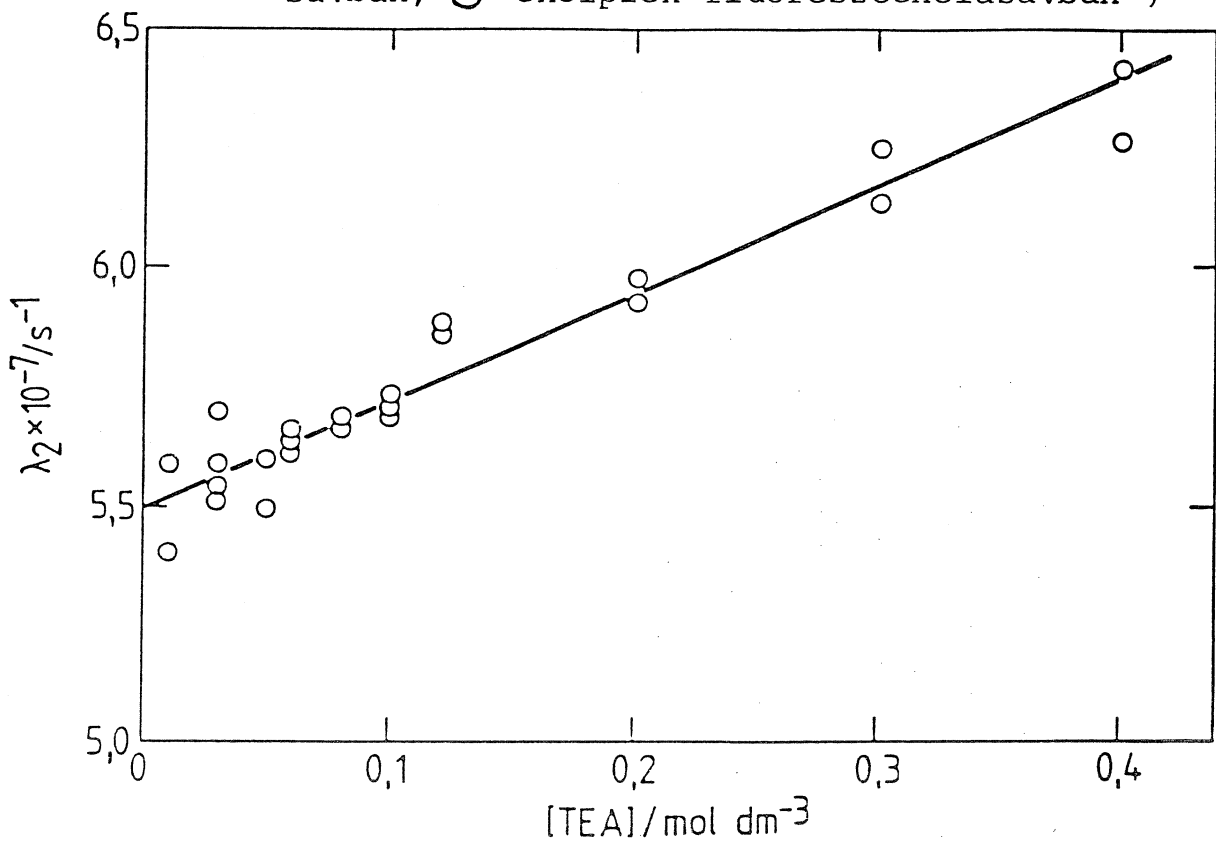
$$\lambda_1 = k_{fM} + k_{rM} + k_e[A] = \frac{1}{\tau_M} + k_e[A] \quad (V.30.)$$

$$\lambda_2 = k_{fE} + k_{rE} + k_t[A] = \frac{1}{\tau_E} + k_t[A] \quad (V.31.)$$

Az NC/TEA rendszerben mért λ_1 és λ_2 paraméterek TEA koncentráció függését az V.21. és V.22. ábrán tüntettük fel. A várakozásnak megfelelően mindkét esetben lineáris függést kaptunk. A naftalin-származék és az exciplex fluoreszcencia lecsengéséből származtatott λ_1 paraméterek jól egyeztek. Az (V.30.) és (V.31.) egyenletek szerinti ábrázolás iránytangense megadja a szingulett gerjesztett naftalin-származék illetve az exciplex TEA-nal történő kioltásának sebességi együtthatóját. Az ilyen módon származtatott k_e értékek a kísérleti hibák határain belül megegyeztek a spektrofluoriméteres mérésekből származó V.7.táblázatban feltüntetett k_{qM} adatokkal és nagyságrendileg a diffúziókontrollált sebesség közelében vannak. Míg az exciplex+TEA kölcsönhatás k_t sebességi együtthatója több mint két



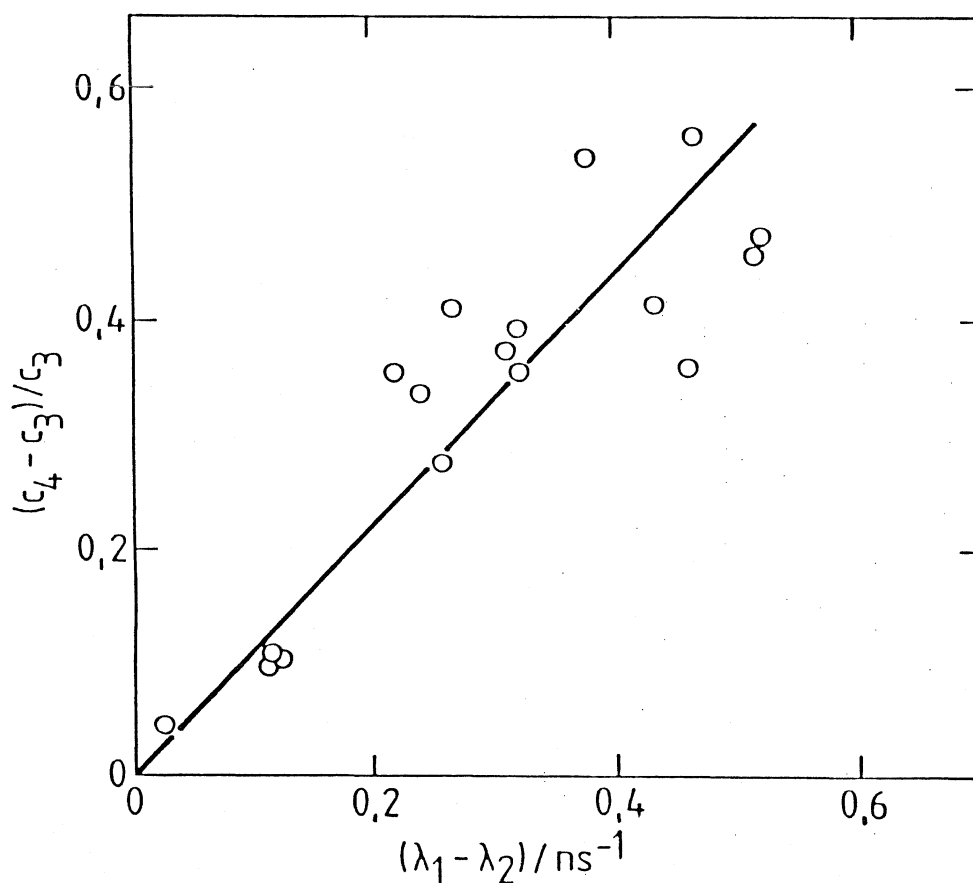
V.21. ábra: A NC/TEA rendszerben mért λ_1 paraméter trietilamin koncentrációfüggése (● NC fluoreszcenciasávban, ○ exciplex fluoreszcenciasávban)



V.22. ábra: A NC/TEA rendszerben mért λ_2 paraméter trietilamin koncentrációfüggése

V.8.táblázat: Az NC/TEA és NA/TEA rendszerekben meghatározott kinetikai paraméterek

	NC/TEA	NA/TEA
τ_M / ns	$33,5 \pm 1,0$	$21,0 \pm 0,6$
τ_E / ns	$18,3 \pm 0,2$	$18,2 \pm 0,2$
$k_e / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(4,5 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^9$
$k_t / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^7$
$K \cdot \epsilon_{MA} / \epsilon_M / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	$4,7 \pm 0,5$	$1,9 \pm 1,0$



V.23.ábra: Az NC/TEA rendszerben mért paraméterek (V.32.) egyenlet szerinti ábrázolása

nagyságrenddel kisebb mint k_e . A reakcióséma alapján a következő összefüggés vezethető le a c és λ paraméterek közötti kapcsolatra [127]:

$$\frac{c_3 - c_4}{c_3} = K \cdot \frac{\epsilon_{MA}}{\epsilon_M} \frac{1}{k_e} \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) \quad (V.32.)$$

ahol ϵ_{MA} és ϵ_M az alapállapotú komplex és a naftalin-származék moláris abszorpciós koefficiense, K az alapállapotú komplex képződésének egyensúlyi állandója. Az NC/TEA rendszerben mért kísérleti eredmények (V.32.) egyenlet szerinti ábrázolását az V.23.ábrán mutatjuk be. Az egyenes iránytangenséből meghatározott $K \cdot \epsilon_{MA} / \epsilon_M$ értékeket az V.8.táblázat tartalmazza. A NA/TEA rendszerben meghatározott $K \cdot \epsilon_{MA} / \epsilon_M$ kisebb mint az NC/TEA rendszerben kapott érték. Az 1-ciano-naftalin + TEA rendszerben O'Connor és munkatársai [127]

$K \cdot \epsilon_{MA} / \epsilon_M = 5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ értéket közöltek, mely alig tér el a NC/TEA rendszerben általunk mért $K \cdot \epsilon_{MA} / \epsilon_M = 4,7 \pm 0,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ értéktől. Ha feltételezzük, hogy ϵ_{MA} és ϵ_M a gerjesztő fény hullámhosszánál csak csekély mértékben különbözik egymástól akkor ezek az eredmények azt mutatják, hogy nagy TEA koncentrációknál e naftalin-származékok jelentős hányada alapállapotú komplex MA formájában van jelen az oldatban.

V.2.2.3. Időben-felbontott fluoreszcenciás mérések N/TEA és MN/TEA rendszerekben

Mind a naftalin-származék, mind az exciplex fluoreszcenciaintenzitás időbeni változása két exponenciális tagot tartalmazó függvénnyel volt leírható az N/TEA és MN/TEA rendszerekben:

$$I_M(t) = c_1 \cdot \exp(-\lambda_1 t) + c_2 \cdot \exp(-\lambda_2 t) \quad (V.33.)$$

$$I_E(t) = c_3 \cdot \exp(-\lambda_1 t) + c_4 \cdot \exp(-\lambda_2 t) \quad (V.34.)$$

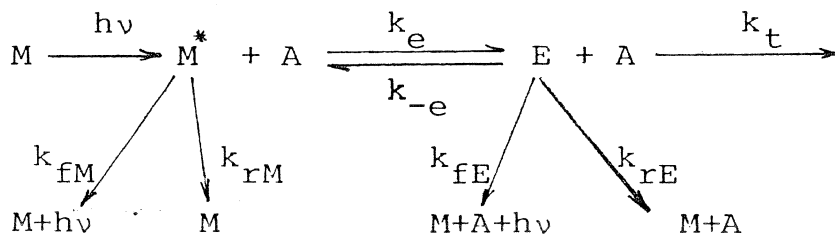
ahol $I_M(t)$ a naftalin-származék, $I_E(t)$ az exciplex fluoreszcenciaintenzitás időbeni változása. A naftalin-származék fluoreszcenciájának két exponenciális tagot tartalmazó függvénnyel leírható lecsengése közvetlen bizonyítékot jelent arra, hogy az exciplex képződés kísérleti körülményeink között reverzibilis reakció.

A naftalin-származék fluoreszcenciasávjában meghatározott λ_1 és λ_2 lecsengési paraméterek a kísérleti hibák határain belül megegyeztek az exciplex fluoreszcenciasávjában mért λ_1 és λ_2 értékekkel. Az exciplex fluoreszcenciasávban mért λ_1 és λ_2 paraméterek hibája kisebb, így a sebességi együtthatók számításához ezeket az értékeket használtuk. Az V.2.2.2. fejezetben az NC/TEA és NA/TEA rendszerekre leirtakkal ellentétben a N/TEA és MN/TEA rendszerekben a c_3 és c_4 paramétereknek csak az előjele különbözött, abszolútértékük nem. Ez arra utal, hogy N/TEA és MN/TEA esetben alapállapotú komplex nem keletkezik, vagy

legalábbis az exciplex képződésben nem játszik szerepet.

A spektrofluoriméteres és időben-felbontott fluoreszcenciás vizsgálatok eredményei a következő reakciósémával értelmezhetők:

2. Reakcióséma



A jelölések jelentése megegyezik az 1. reakciósémában bevezetettekkel, azzal a kiegészítéssel, hogy az exciplex szingulett gerjesztett naftalin-származékokra (M^*) és alapállapotú trietilaminra (A) történő disszociálásának sebességi együtthatója k_{-e} .

A 2. reakcióséma alapján felírható differenciálegyenlet-rendszert megoldva megkaptuk az (V.33.) és (V.34.) egyenletekben szereplő λ_1 és λ_2 paraméterek kinetikai jelentését:

$$\lambda_{1,2} = 0,5 \left\{ (X+Y) \mp [(Y-X)^2 + 4k_e k_{-e} \cdot [A]]^{1/2} \right\} \quad (V.35.)$$

ahol

$$X = k_{fM} + k_{rM} + k_e [A] = \frac{1}{\tau_M} + k_e [A] \quad (V.36.)$$

és

$$Y = k_{fE} + k_{rE} + k_{-e} + k_t [A] = \frac{1}{\tau_E} + k_t [A] \quad (V.37.)$$

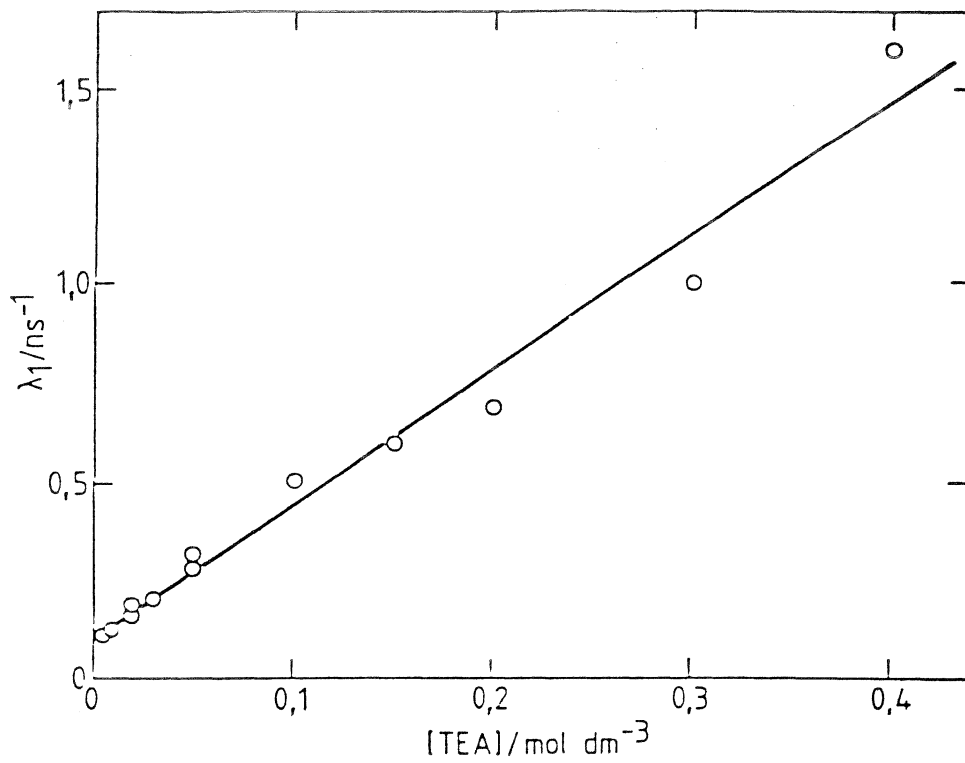
Az exciplex fluoreszcenciasávjában mért λ_1 , λ_2 paraméterek TEA koncentrációfüggéséből nem-lineáris legkisebb négyzetek

módszerével a (V.35. - V.37.) egyenletek szerinti illesztéssel meghatároztuk az elemi folyamatok sebességi együttműködőit (ld.V.9.táblázat) . Az V.24. és V.25.ábrán a N/TEA rendszerben kapott λ_1 , λ_2 paraméterek TEA koncentrációfüggését mutatjuk be. A folytonos vonal a számítógépes illesztéssel nyert görbe.

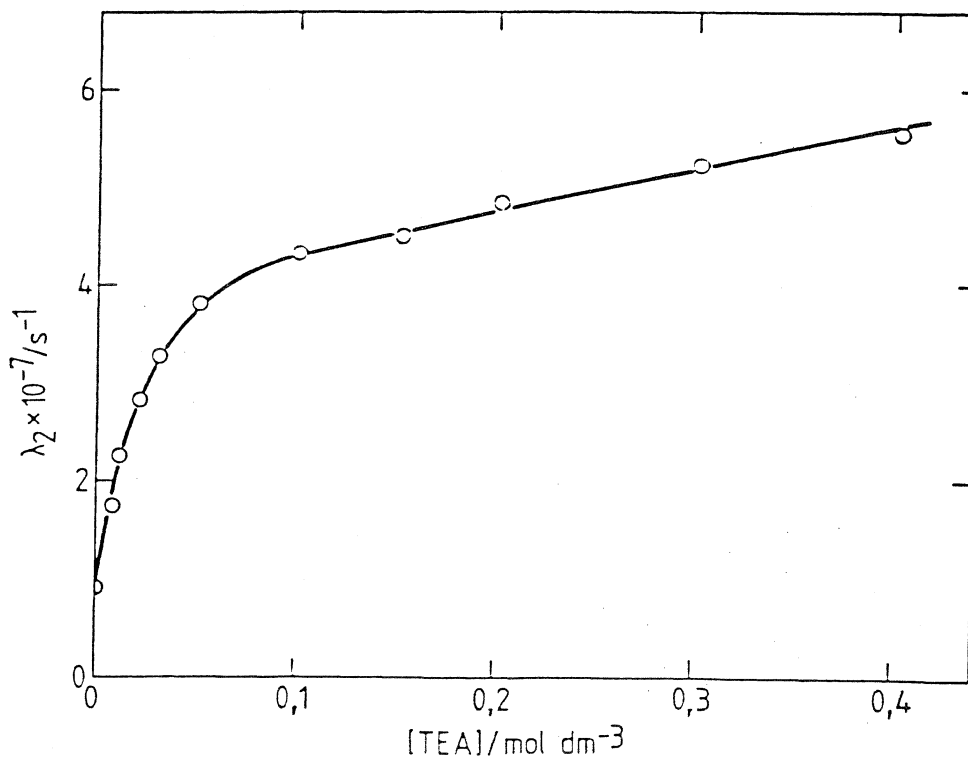
V.9.táblázat: Az N/TEA és MN/TEA rendszerekben meghatározott kinetikai paraméterek

	N/TEA	MN/TEA
τ_M / ns	110±3	83±2
τ_E / ns	10,4±0,3	4,1±0,5
k_e / $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$(4,5\pm0,1)\cdot 10^9$	$(3,3\pm0,5)\cdot 10^9$
k_{-e} / s^{-1}	$(5,2\pm0,2)\cdot 10^7$	$(2,0\pm0,3)\cdot 10^8$
k_t / $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$(3,4\pm0,3)\cdot 10^7$	$(2,2\pm1,6)\cdot 10^7$

Az V.2.2.1. fejezetben bemutattuk, hogy a naftalin és 1-metil-naftalin fluoreszcencia TEA-nal történő kioltása nem-lineáris Stern-Volmer típusu ábrázolást adott. E jelenség a 2.reakcióséma alapján jól értelmezhető. Az N/TEA és MN/TEA rendszerekben az exciplex szingulett gerjesztett naftalin-származékokra és alapállapotú TEA-ra diszociálása, továbbá az exciplex TEA-nal történő kölcsönhatása is jelentős sebességű folyamat. E két reakció együttes hatása görbült Stern-Volmer típusu ábrázolást okoz. Az (V.27.) Stern-Volmer egyenlet k_{qM} kioltási együttműködőjé-



V.24.ábra: A N/TEA rendszerben meghatározott λ_1 paraméter trietilamin koncentrációfüggése



V.25.ábra: A N/TEA rendszerben meghatározott λ_2 paraméter trietilamin koncentrációfüggése

nak jelentése a 2.reakcióséma alapján a következő:

$$k_{qM} = k_e \frac{k_{fE} + k_{rE} + k_t \cdot [\Lambda]}{k_{-e} + k_{fE} + k_{rE} + k_t \cdot [A]} \quad (V.38.)$$

ahol [A] jelenti a trietilamin koncentrációt, a sebességi együtthatók jelentése a 2.reakciósémán látható.

A formulából közvetlenül látszik a TEA koncentrációfüggés. Az V.9.táblázatban közölt kinetikai paraméterek felhasználásával az (V.38.) és (V.27.) egyenletek alapján különböző TEA koncentrációknál kiszámított ϕ_o/ϕ értékek jól egyeztek a kísérleti adatokkal (ld.V.20.ábra)

V.2.2.4. A szubsztituens hatása az exciplex képződés kinetikájára

Az V.7., V.8. és V.9. táblázatban feltüntetett eredményeink alapján megállapítható, hogy a vizsgált rendszerekben az elektronszívó szubsztituensek jelenléte növeli az exciplex disszociáció entalpiáját. Ennek eredményeként szobahőmérsékleten az exciplex szingulett gerjesztett és alapállapotú molekulává történő visszaalakulása az NA/TEA, NC/TEA és CNN/TEA rendszerekben elhanyagolható sebességű. Az elektronszívó szubsztituensek növelik a naftalin-gyűrű elektronaffinitását, ezért alapállapotú NA, CN, CNN molekulák is képesek komplex képzésre a viszonylag jó elektrondonor TEA molekulával. A szubsztituálatlan és az elektronszívó szubsztituenset tartalmazó naftalin-gyűrű elektronaffinitása kisebb, így TEA-nal alapállapotú komplex nem keletkezik.

A szingulett gerjesztett állapot azonban ilyen esetben is képes TEA-nal exciplex képzésre. Azonban a viszonylag gyenge exciplex kötés folytán az MN/TEA és N/TEA exciplexek már szobahőmérsékleten szingulett gerjesztett naftalin-származékokra és alapállapotú TEA-ra disszociálnak. Az elektronküldő CH_3 -szubsztituens csökkenti az exciplex stabilitását, így a disszociáció sebessége nagyobb, mint a naftalin/TEA exciplexé. Az exciplex élettartam változása különböző szubsztituensek esetén elsősorban az exciplex disszociáció sebességi együtthatójának különbözőségéből ered. Az egyéb unimolekulás folyamatok sebességi együtthatója csekély mértékben függ a naftalin-gyűrűn lévő szubsztituensről az általunk vizsgált esetekben. Az exciplex képződés és a TEA-nal történő exciplex kioltás sebességi együtthatója is alig változott a naftalin-származék szerkezetének módosításakor.

A k_e és k_t sebességi együtthatók között tapasztalt mintegy két nagyságrendnyi különbség arra utal, hogy a szingulett gerjesztett naftalin-származék kioltás és az exciplex és TEA kölcsönhatás mechanizmusa eltérő. Transz-sztilbén/amin exciplex kioltást vizsgálva Hub és munkatársai megállapították [129], [130], hogy a folyamat valószínűleg triplexen keresztül megy végbe. A triplex szingulett gerjesztett állapotú komplex, mely egy gerjesztett és két alapállapotú molekulából képződik. Hub és munkatársai szerint a triplexben a gerjesztett molekulából keletkező gyökanion és két amin összekapcsolódásával képződő dimer gyökkation lép kölcsönhatásba.

A dimer gyökkationban a két amin molekula nitrogénjei között három-elektronos σ - kötés alakul ki. Az általunk vizsgált naftalin-származék / TEA exciplexek TEA -val történő kioltása is valószínűleg hasonló mechanizmus szerint megy végbe. Chandross és Thomas is triplex képződést feltételezett N, N-dimetil - 3 - (1-naftil)-propilamin intramolekulás exciplex kioltás során [131] .

VI. ÖSSZEFOGLALÁS

Szingulett excimerek és exciplexek jelentőségét, illetve képződésük és tovább alakulásuk kinetikáját tanulmányoztam 2-pentanont, fluorenont és más ketonokat, valamint 1-naftil-származékot és trietilamint tartalmazó fotokémiai rendszerekben, termékképződési kvantumhatásfok mérésen alapuló reakciókinetikai módszerekkel, szenzibilizált foszforeszcenciás, időben - felbontott fluoreszcenciás, valamint lézer villanófény fotolizist és időben-felbontott abszorpciós detektálást alkalmazó kísérleti technikákkal.

1. A 2-pentanon fotokémiai és fotofizikai folyamatainak vizsgálata során izooktán oldószerben szobahőmérsékleten kimutattam, hogy a 2-pentanon excimert képez.

a./ Megállapítottam, hogy a Norrish I. és II. típusu bomlás valamint a triplettképződés kvantumhatásfoka kezdetben nő a 2-pentanon koncentráció növelésekor, majd $0,6 \text{ mol dm}^{-3}$ nél nagyobb koncentrációknál határértéket ér el.

b./ A triplett gerjesztett 2-pentanon élettartama nem mutatott szignifikáns koncentráció függést, értéke $(0,21 \pm 0,04)$ μs -nak adódott.

c./ A kvantumhatásfokok koncentráció függésének számítógépes modellezésével a gerjesztett szingulett és triplett

állapotok közötti átmenet sebességi együtthatójára

${}^3k_{ISC} = (1,8 \pm 0,8) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, a triplett állapot Norrish I. illetve II. típusu bomlásának sebességi együtthatójára

${}^3k_I = (3,0 \pm 0,8) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ illetve ${}^3k_{II} = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ értéket határoztam meg.

d./ Az excimer reakcióit vizsgálva megállapítottam, hogy az visszaalakul szingulett gerjesztett és alapállapotú ketonná, vagy triplett gerjesztett és alapállapotú 2-pentanonra bomlik. E két folyamat sebessége összemérhető, míg az excimer egyéb reakcióinak sebessége ezek mellett elhanyagolható.

2. A 2-pentanon tributil-sztannán jelenlétében végzett fotolizisekor meghatároztam a primer fotokémiai és fotofizikai folyamatok sebességi együtthatóit, a triplett 2-pentanon Norrish I. és II. típusú bomlásának tributil-sztannán jelenlétében mért ${}^3k_I = (2,1 \pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ illetve ${}^3k_{II} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatói a kísérleti hibahatárokon belül megegyeztek a tributil-sztannánt nem tartalmazó oldatban meghatározott 3k_I és ${}^3k_{II}$ értékekkel.

a./ Kimutattam, hogy csak a triplett gerjesztett 2-pentanon reagál tributil-sztannánnal. A triplett 2-pentanon tributil-sztannánnal történő kioltásának sebességi együtthatója méréseim szerint $(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Megállapítottam, hogy a kioltás 89 \pm 4 százalékban fotoredukciót eredményez, és 2-pentanol képződik.

b./ Nagy tributil-sztannán koncentrációk jelenlétében végzett mérésekből a szingulett gerjesztett 2-pentanon Norrish I. és II. típusu bomlásának kvantumhatásfokára ${}^1\phi_I = 0,010 \pm 0,003$ illetve ${}^1\phi_{II} = 0,043 \pm 0,003$ értéket kaptam.

c./ Megállapítottam, hogy a szingulett gerjesztett 2-pentanon két legjelentősebb unimolekulás átalakulása a belső konverzió (${}^1k_d = (2,2 \pm 0,8) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) és a szingulett-triplett átmenet (${}^1k_{ISC} = (1,8 \pm 0,8) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$). A triplett gerjesztett állapot két legfontosabb unimolekulás reakciója az alapállapotba történő sugárzás nélküli átmenet (${}^3k_d = (2,9 \pm 0,6) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) és a Norrish II. típusu bomlás (${}^3k_{II} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$).

3. Széles hőmérséklettartományban, különböző polaritású oldószerekben vizsgáltam a fluorenon által kibocsátott fluoreszcencia és triplettképződés kvantumhatásfokának, valamint a szingulett gerjesztett állapot élettartamának hőmérséklet függését.

a./ Megállapítottam, hogy poláros oldószerben a fotofizikai mennyiségek nem függenek a hőmérséklettől. Mérsékelt poláros és apoláros oldószerben azonban a fluoreszcencia kvantumhatásfok és szingulett gerjesztett állapot élettartam jelentős növekedését tapasztaltam a hőmérséklet csökkentésekor, a triplettképződés kvantumhatásfoka viszont ezekben az oldószerekben is hőmérsékletfüggetlennek adódott.

b./ Kimutattam, hogy mérsékelt poláros és apoláros oldószerben a szingulett gerjesztett fluorenon triplétté alakulása egy hőmérsékletfüggetlen sebességű és egy aktiválási energiát igénylő folyamatban történik. Poláros oldószerben a triplétt csak hőmérsékletfüggetlen sebességű folyamatban képződik.

c./ Kísérleti eredményeim értelmezésére energiadiagrammot állítottam fel. Apoláros és mérsékelt poláros oldószerben a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapot $/S_1/$ közelében egy kissé nagyobb energiájú, magasabb triplétt állapot $/T_3/$ helyezkedik el. Eredményeim szerint 220 K feletti hőmérsékleten a termikus energia elegendő a kissé endoterm $S_1 \rightarrow T_3$ átalakulás megvalósulásához, ezekben az oldószerben. 220 K alatt csak az aktiválási energiát nem igénylő, exoterm $S_1 \rightarrow T_2$ és $S_1 \rightarrow T_1$ folyamatokban képződik triplétt gerjesztett fluorenon. Eredményeim azt mutatják, hogy poláros oldószerben az S_1 és T_3 állapotok közötti energiakülönbség oly nagy, hogy a termikus energia szobahőfok környékén nem elegendő $S_1 \rightarrow T_3$ átmenet megvalósításához.

d./ Megállapítottam, hogy metilciklohexán oldószerben a hőmérsékletfüggetlen szingulett - triplétt átmenet sebességi együtthatója ($k_{ISC}^o = (7 \pm 3) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) és a hőmérsékletfüggő folyamat preexponenciális tényezője ($A'_{ISC} = (3,0 \pm 1,8) \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$) lényegesen nagyobb, mint a többi vizsgált oldószerben.

Ennek lehetséges magyarázata, hogy metilciklohexánban a legalacsonyabb szingulett gerjesztett állapot / S_1 / $n\pi^*$ jellegű, a T_3 állapot pedig $\pi\pi^*$ jellegű, míg a metilciklohexánnál polárosabb oldószerekben mindaz S_1 , mind a T_3 állapot $\pi\pi^*$ jellegű.

4. A szingulett gerjesztett fluorenon és aceton, acetofenon vagy xanton közötti kölcsönhatást toluolban, és acetonnitrilben széles hőmérséklettartományban vizsgálva exciplex képződést nem tapasztaltam.

a./ Kimutattam, hogy a fluorenon fluoreszcencia lecsengése adalék keton jelenlétében is jól leírható egy exponenciális függvényvel.

b./ Megállapítottam, hogy toluol oldószerben a szingulett gerjesztett fluorenon élettartama jelentősen nőtt az adalék keton koncentráció növelésekor. A jelenség véleményem szerint nem exciplex képződéstől ered, hanem a szolvát burok polaritásának változására vezethető vissza.

5. Fluoreszcencia spektroszkopiás és időben - felbontott fluoreszcenciás módszerrel kimutattam, hogy a szingulett gerjesztett 1-naftil-N-metil-karbamát, 1-naftil-acetát, naftalin, és 1-metil-naftalin alapállapotu trietilaminnal exciplexet képez, az exciplex stabilitása, képződésének és tovább alakulásának kinetikája jelentősen függ a naftalin-származék szerkezetétől.

a./ Megállapítottam, hogy az exciplex stabilitása elektronszívó ($\text{CH}_3\text{NHCOO}-$, $\text{CH}_3\text{COO}-$) szubsztituens jelenlétében kisebb, elektronküldő (CH_3-) szubsztituens jelenlétében nagyobb, mint a naftalin / trietilamin exciplexé.

b./ Időben-felbontott fluoreszcenciás módszerrel bebizonyítottam, hogy elektronszívó szubsztituenset tartalmazó naftalin-származékok esetén alapállapotú komplex fényelnyelése révén is keletkezik exciplex. Az exciplex visszaalakulása szingulett gerjesztett naftalin-származékokra és alapállapotú trietilaminra ezekben a rendszerekben szobahőmérsékleten elhanyagolható.

c./ A naftalin és az 1-metil-naftalin trietilaminnal alapállapotú komplexet nem képez, az exciplex keletkezése pedig ezekben a rendszerekben reverzibilis folyamat.

d./ Kísérleti eredményeim szerint az 1-naftil-származék / trietilamin exciplex élettartama jelentősen függ a naftalin-gyűrűn lévő szubsztituensről. Kimutattam, hogy a szubsztituens változtatás elsősorban az exciplex visszaalakulási sebességi együtthatóját módosítja ($k_{-e} = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) 1-metil-naftalin/TEA exciplex esetén, a naftalin/TEA exciplex esetén pedig ($k_{-e} = (5,2 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$), az elektronszívó szubsztituenset tartalmazó naftalin-származék/TEA exciplexeknél k_{-e} kisebb mint 10^5 s^{-1} szobahőmérsékleten. Az exciplex többi reakciójának sebességi együtthatóját a szubsztituens változtatás alig befolyásolja.

e./ Eredményeim szerint a bimolekulás exciplex képződési reakció közel diffúziókontrollált sebességű, sebességi együtthatója alig függ a naftalin-származék szerkezetétől. ($k_e = (5,0 \cdot 10^9 - 3,3 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ tartományba esik valamennyi vizsgált naftalin-származék esetén.)

f./ Megállapítottam, hogy a vizsgált exciplexek trietilaminnal reakcióba lépnek. Az exciplex kioltás sebességi együtthatója mintegy két nagyságrenddel kisebb mint a naftalin-származék kioltásé, és az általam tanulmányozott esetekben csak csekély mértékben függ az exciplex szerkezetétől.

VII. IRODALOM

- [1] F. Weigert, Naturwiss. 15, 124 / 1927 /
- [2] M. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 23, 120 / 1950. /
- [3] H. Kautsky, H. Merkel, Naturwiss. 27, 195 / 1939 /
- [4] Th. Förster, K. Kasper, Z. Phys. Chem. N. F. 1, 275/1954/
- [5] B. Stevens, E. Hutton, Nature 186, 1045 / 1960 /
- [6] J.B. Birks, D.J. Dyson, I.H. Munro, Proc.Roy.Soc./London/,
A 275, 575 / 1963 /
- [7] C.A. Parker, C. G. Hatchard, Nature 190, 165 / 1961 /
- [8] E.A. Chandross, J. W. Longworth, R.E. Visco, J.Am.Chem.
Soc. 87, 3259 / 1965 /
- [9] B. Brocklehurst, R.D. Russel, Nature 65, 213 / 1967 /
- [10] W. Klöppfer, EPA Newsleter No.29, 15 / 1987 /
- [11] B. Nickel, M.F. Rodriguez Prieto, Z.Phys.Chem NF.150,
31 / 1986 /
- [12] E.C.Lim, Accounts Chem. Res. 20, 8 / 1987 /
- [13] R.J. Locke, E.C.Lim, Chem. Phys. Lett. 138, 489 /1987 /
- [14] B.Nickel, M.F. Rodriguez Prieto, Chem.Phys. Lett. 146, 125
/ 1988 /
- [15] J.B. Birks, L.G. Christophorou, Nature 196, 33 / 1962 /
- [16] H. Leonhadrdt, A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
67, 791 / 1963 /
- [17] J.B. Birks, Nature 214 , 1187 / 1967 /
- [18] M.G. Kuzmin, I.V. Soboleva, Prog.Reaction Kinetics
Vol.14, 157 / 1986 /
- [19] R.S. Davidson, Adv. Phys.Org. Chem. 19, 1 / 1983 /

- [20] L.Biczók, A. Demeter, T.Béres, Chem.Phys.Lett. közlésre előkészítve
- [21] B.Stevens, M.I.Ban, Trans. Faraday Soc. 60, 1515 / 1964 /
- [22] G.N, Taylor, Chem.Phys. Lett. 10, 355 / 1971 /
- [23] H. Beens et al., J. Chem. Phys. 47, 1183 / 1967 /
- [24] H. Knibbe et al., J.Chem. Phys. 47,1184 / 1967 /
- [25] F.D. Lewis, C.E. Hoyle, J. Am. Chem. Soc. 97,5950 /1975 /
- [26] N. Mataga, T. Okada, N. Yamamoto, Chem. Phys. Lett. 1, 119 / 1967 /
- [27] H.S. Werner , H. Staerk, A. Weller, J.Chem.Phys. 68, 2419 / 1978 /
- [28] D.V. O'Connor, W.R.Ware, J.Am.Chem. Soc.101,121 / 1979 /
- [29] A. Weller, Z. Phys.Chem. N.F. 130, 129 / 1982 /
- [30] J.G. Calvert, J.N.Pitts, Photochemistry, Wiley and Sons, / 1967 /
- [31] M.O'Sullivan, A.C. Testa, J.Am.Chem. Soc. 92, 5842 / 1970 /
- [32] F.S.Wettack, J.Phys.Chem. 73, 1167 / 1969 /
- [33] M.O'Sullivan A.C.Testa, J.Am. Chem.Soc. 92, 258 /1970/
- [34] N.C.Yang, S.P.Eliot, B. Kim, J.Am.Chem. Soc.92, 7551 /1969/
- [35] F.S. Wettack et. al., J.Am.Chem. Soc. 92, 1793 / 1970 /
- [36] E.B. Abuin, M.V. Encina, A.E. Lissi, J. Photochem. 3, 143 / 1974 /
- [37] M.V. Encina, E.A. Lissi, J. Photochem.8, 131 / 1978 /
- [38] S. Förgeteg, T. Bérces, J. Photochem. 37, 49 / 1987 /
- [39] H.E. O'Neal, R.G. Miller, E. Gunderson, J.Am.Chem.Soc.96, 3351 / 1974 /

- [40] P. Ausloos, R.E. Rebert; J. Am. Chem. Soc. 83, 4897 / 1961 /
- [41] P.J. Wagner, Acc. Chem. Res. 4, 168 / 1971 /
- [42] J.C. Scaiano, J. Photochem. 2, 81 / 1973 / 1974 /
- [43] G. Porter et al., J. Chem. Soc. Farad, Trans. I. 69,
1462 / 1973 /
- [44] B. Blank et al., Pure Appl. Chem. 41, 475 / 1975 /
- [45] C.M. Previtali, J. C. Scaiano, J. Chem. Soc. Perkin II.
1972, 1672
- [46] P.J. Wagner, J. Am. Chem. Soc. 89, 2503 / 1967 /
- [47] M. O'Sullivan, A.C. Testa, J. Am. Chem. Soc. 90, 6245 / 1968 /
- [48] G.D. Renkes, F.S. Wettack, J. Am. Chem. Soc. 91, 7514 / 1969 /
- [49] N.J. Turro, The exciplex p. 165, ed. M. Gordon, W.R. Ware,
Academic, Press Inc. 1975.
- [50] N.C. Yang, W. Eisenhardt, J. Libman, J. Am. Chem. Soc. 94,
4030 / 1972 /
- [51] J.C. Dalton, J.J. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 97, 5192 / 1974 /
- [52] N.J. Turro et al., J. Am. Chem. Soc. 93, 3079 / 1971 /
- [53] N. E. Schore, N.J. Turro, J. Am. Chem. Soc. 97, 2482 / 1975 /
- [54] N. C. Yang et al., J. Am. Chem. Soc. 99, 3023 / 1977 /
- [55] R. O. Loutfy, A.C. Somersall, Can. J. Chem. 54, 760 / 1976 /
- [56] T. Wilson, A.M. Halpern, J. Am. Chem. Soc. 103, 2412 / 1981 /
- [57] L.J. Johnston et al., J. Am. Chem. Soc. 109, 1921 / 1987 /
- [58] J. Dehler, K. Fritz, Tetrahedron Lett. 1969, 2157
- [59] M.V. Encina, E.A. Lissi, J. Photochem. 5, 287 / 1976 /
- [60] P.J. Wagner, G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 87, 4009 / 1965 /
- [61] N.C. Yang, Freit, J. Am. Chem. Soc. 90, 504 / 1968 /
- [62] P. Borell, J.D. Holmes, J. Photochem. 2, 315 / 1973/74 /

- [63] P. Borell, Sedlar, J. Chem Soc. /B/ 1970,1536
- [64] N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin / Cummings Publishing Co., Inc. 1978.
- [65] W. Liptay et al., Z. Naturforsch. 23 a, 377 / 1968 /
- [66] H. Yamaguchi et al., Chem. Phys, Lett. 75, 593 / 1980 /
- [67] C. Huggenberger, H. Labhart, Helv.Chim. Acta 61, 250/1978/
- [68] L.J. Andrews et al., J. Phys. Chem. 82, 2304 / 1978 /
- [69] K. Yoshihara, D.R. Kearns, J.Chem.Phys. 45, 1991 / 1966 /
- [70] L.A. Singer, Tetrahedron Lett. 1969,923
- [71] H. - B. Lin, M. Topp. Chem. Phys. 36, 365 / 1979 /
- [72] T. Kobayashi, S. Nagakura, Chem.Phys.Lett. 43, 429/ 1976/
- [73] R,A. Caldwell, R.P. Gajewski, J.Am.Chem.Soc. 93, 533/1971/
- [74] B. Amand, R. Bensasson, Chem. Phys. Lett. 34, 44 / 1975 /
- [75] R. W. Fessenden et al., J.Phys. Chem 86, 3803 / 1982 /
- [76] G.A. Davis et al., J.Am. Chem. Soc. 91, 2264 / 1969 /
- [77] J.S. Mc Cullough et al., J.Am.Chem. Soc. 104,4644 /1982/
- [78] A. Albini et al., J. Org. Chem. 53, 5601 / 1988 /
- [79] A. Albini et al., J. Am. Chem. Soc. 108, 4119 / 1986 /
- [80] A. Albini, E. Fasani, E. Montessoro, Z. Naturforsch. 39b
1409 / 1984 /
- [81] J.S. McCullough, R.C. Miller, W.S. Wu, Can.J.Chem. 55,
2909 / 1977 /
- [82] W.R. Ware, D. Walt, J.D. Holmes, J.Am. Chem. Soc.96, 7853
/ 1974 /
- [83] J.S. McCullough et al., J.Am.Chem.Soc. 102, 7780 / 1980 /
- [84] T. Sugioka, C. Pac, H.Sakurai, Chem. Lett. 1972, 667

- [85] W. S. Le Noble, K. Tamura, Tetrahedron Lett. 1977, 495
- [86] R.M. Bowman et al., J. Am. Chem. Soc. 96, 692 / 1974 /
- [87] M.V. Encinas, E. A. Lissi, J. Photochem. 29, 385 / 1985 /
- [88] H. Beens, A. Weller, Chem. Phys. Lett. 2, 140 / 1968 /
- [89] T. Mimura, M. Itoh, Bull.Chem. Japan 50, 1739 / 1977 /
- [90] K.H. Grellmann, U.Suckow, Chem. Phys. Lett. 32, 250/1975/
- [91] Y. Masaki, S. Yanagida, C.Pac, Chem. Lett. 1988, 1305
- [92] R.S. Davidson, T.D. Whelan, J.Chem.Soc. Perkin Trans II.
1983, 241
- [93] L. A. Chewter, D.V. O'Connor, D. Phillips, J. Phys. Chem.
87, 4637 / 1983 /
- [94] D.V. O'Connor, L.A. Chewter, D. Phillips, J. Phys. Chem.
86, 3400 / 1982 /
- [95] H. Saigusa, M. Itoh, Chem. Phys. Lett. 106, 391 / 1984 /
- [96] H. Saigusa, M. Itoh, J. Chem. Phys. 81, 5692 / 1984 /
- [97] P.B. Bisht et al., Chem. Phys. Lett. 142, 291 / 1987 /
- [98] F. Meeus, M. Van der Auweraer, F.C. De Schryver, J. Am.
Chem. soc. 102, 4017 / 1980 /
- [99] K. Kano et al., Bull.Chem.Soc. Japan 59, 993 / 1986 /
- [100] G.J.M. Van der Kerk, J.G. Noltes, J.G. Luijten, J. Appl.
Chem. 7, 366 / 1957 /
- [101] J.B. Addison et al., Intern. J. Environ. Anal. Chem. 4,
135 / 1975 /
- [102] R.W. Stoughton, J.Am. Chem. Soc. 57, 202 / 1935 /
- [103] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, Purification
of Laboratory Chemicals; 2nd ed., Pergamon: Oxford, 1980

- [104] J.N. Miller, Standards in Fluorescence Spectrometry, Chapman and Hall, London, New York, 1981.
- [105] J.N. Demas, G.A. Crosby, J. Phys. Chem. 75, 991 / 1971 /
- [106] D.V. O'Connor, D, Phillips: Time-correlated Single Photon Counting, Academic Press, 1984.
- [107] J.N. Demas, Excited State Lifetime Measurements, Academic Press 1983
- [108] K. Sandros, Acta Chim. Scand. 23, 2815 / 1969 /
- [109] S.L. Murov: Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc. 1973.
- [110] I. Carmichael, W.P. Helman, G.L. Hug, J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 239 / 1987 /
- [111] I. Carmichael, G. L. Hug, J. Phys. Chem. Ref. Data 15, 1 / 1986 /
- [112] C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. London A 220 , 104 / 1953/
- [113] C. G. Hatchard, C. A. Parker, Proc. Roy, Soc. London A 235, 518 / 1956 /
- [114] C. A. Parker, Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publ. 1968, 204. old.
- [115] B. László, S. Förgeteg, T. Bérces, F. Márta, J. Photochem. 27, 49 / 1984 /
- [116] P. J. Wagner, J. Am. Chem. Soc. 89, 2503 / 1967 /
- [117] C. M. Previtali, S.C. Scaiano, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972 , 1672
- [118] A. Beeby, D.B.H. Mohammed, J. R. Sodeau, J. Am. Chem. Soc. 109, 857 / 1987 /
- [119] M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft. J. Org. Chem. 48, 2877 / 1983 /

- [120] M.A. El - Sayed, J. Chem. Phys. 38, 2834 / 1963 /
- [121] M.A. El - Sayed, J. Chem. Phys. 41, 2462 / 1964 /
- [122] D. Rehm, A. Weller, Z. Phys. Chem. N.F. 69, 183 / 1970 /
- [123] D. Rehm. Z. Naturforsch. 25 a., 1442 / 1970 /
- [124] W. Hub et al., J. Am. Chem. Soc. 106, 701 / 1984 /
- [125] Organic Molecular Photophysics, ed. J.B. Birks, John Wiley and Sons, 1973, Vol. 2., 159 old.
- [126] H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 73, 839 / 1969 /
- [127] D.V. O'Connor, L. Chewter, D. Phillips, J. Phys. Chem. 86, 3400 / 1982 /
- [128] Einführung in die Photochemie, Ed. H.G.O. Becker, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1983. 485. old.
- [129] W. Hub et al., J. Phys. Chem. 87, 4351 / 1983 /
- [130] W. Hub et al., J. Am. Chem. Soc. 106, 701 / 1984 /
- [131] E.A. Chandross, H.T. Thomas, Chem. Phys. Lett. 9, 397 / 1971 /

Ezúton mondok köszönetet DR. MÁRTA FERENC akadémikusnak, az MTA Központi Kémiai Kutató Intézet főigazgatójának, hogy munkám feltételeit biztosította és előrehaladását mindvégig figyelemmel kísérte, tanácsaival segítette.

Különösen köszönöm DR. BÉRCES TIBOR tudományos osztályvezetőnek, a kémia tudományok doktorának, hogy figyelmemet e kutatási területre irányította, a kísérleti munka előrehaladását és az eredmények értékelését hasznos tanácsaival elősegítette.