

FOR REFERENCE

NOT TO BE TAKEN FROM THIS ROOM

# **METİL RADİKALLERİNİN TETRAMETİLSİLAN İLE FOTOLİZ REAKSIYONUNUN İNCELENMESİ**

**Dr. Haluk Arıcan**

Bogazici University Library



14

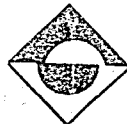
39001100375081

Haziran 1982

## Ö Z E T

Bu çalışmada, metil radikalleri ile tetrametil silanda bulunan C-H bağlarının koparılma reaksiyonu incelenmiştir. Metil radikal kaynağı olarak aseton kullanılmıştır. Bugüne kadar literatürde geçen metil radikallerinin tetrametilsilanla olan reaksiyonlarında radikal kaynağı olarak azometan kullanılmıştır. Aseton metil radikal kaynağı olarak ilk kez uygulanmış ve fotoliz reaksiyonunun sonunda elde edilen Arrhenius parametreleri benzeri reaksiyonlarınkilerle derinlemesine karşılaştırılmıştır. Ayrıca ürün analiz yöntemi olarak sisteme bir vanayla doğrudan bağlı alev iyon dedektörlü gaz kromatografisi kullanılmıştır. Bu yöntemle ürün analizi radikal sistemleri için ilk defa gerçekleştirilmiştir.

Literatürde bulunan metilradikalleri ile tetra metilsilan (TMS) arasındaki Arrhenius parametreleri alınmış ve en iyi değer hesap edilmiştir. Bu hesaplamayla elde edilen parametreler ( $\log A = 11.41$ ;  $E = 41.46 \text{ kJmol}^{-1}$ ) bu çalışma neticesinde doğan Arrhenius parametreleriyle ( $\log A = 11.83$ ;  $E = 44.65 \text{ kJmol}^{-1}$ ) karşılaş-



şılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma neticesinde de bulunan değerlerin diğerleriyle iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca bu kıyaslamayla yetinilmeyip, metil radikallerinden elde edilen değerler,  $CD_3$ ,  $CF_3$ ,  $CH_2F$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2H_5$  ve  $C_2F_5$  radikallerinin tetrametil silanla olan reaksiyonlarının neticesi olan parametrelerle karşılaştırılmış ve radikal reaktivitelerine göre sıralandırılmıştır.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	v
TABLULARIN LİSTESİ	vii
I. GİRİŞ	1
II. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Giriş	5
2.2 Metil Radikal Kaynakları	8
2.3 Aseton Fotolizi	9
2.4 Referans Reaksiyonu	12
2.5 Hidrojen Atomu Koparılma Reaksiyonu Termodinamiği	15
III. DENEYSEL BÖLÜM	18
3.1 Kullanılan Maddeler	18
3.2 Sistem	19
3.3 Reaksiyon Hücresi	19

3.4	Dozaj Kısmı . . . . .	20
3.5	Aritma Bölümü . . . . .	20
3.6	Depolama Bölümü . . . . .	20
3.7	Analiz Bölümü . . . . .	21
3.8	Deney Sonuçlarının Hesaplanması . . . . .	25
IV.	DENEY SONUÇLARI . . . . .	27
4.1	Tepkenlerin Termal Kararlılığı . . . . .	27
4.2	Ön Deneyler . . . . .	28
4.3	DeneySEL Sonuçlar . . . . .	29
V.	DENEYSEL SONUÇLARIN TARTIŞILMASI . . . . .	32
	KAYNAKLAR . . . . .	39
	ŞEKİLLER . . . . .	44
	TABLolar . . . . .	55

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

1. Devamlı Aydınlatmada, Radikal Konsantrasyonun Zamana Karşı Artması . . . . .	44
2. Kesikli ve Devamlı Aydınlatmadaki Ortalama Radikal Konsantrasyonları . . . . .	44
3. Radikal Konsantrasyonlarının Zamana Karşı Değişimi . . . . .	45
4. Disk Dönme Hızının Zamana Karşı Değişimi . . . . .	45
5. Sistemin Genel Görünümü . . . . .	46
6. Reaksiyon Hücresi ve Optik Donanımın Genel Görünümü . . . . .	47
7. Sistemdeki Arıtma Bölümü . . . . .	48
8. Sistemdeki Depolama Bölümü . . . . .	49
9. Aktarıcı Vananın ve Bağlantıların Görünümü . . . . .	50
10. Aseton Fotolizi Deneysel Eğrisi . . . . .	51

11.	Asetonun Fotoliz Reaksiyonunda $R_{CH_4} / R_{C_2H_6}^{1/2}$ Konsantrasyonla Değişimi . . . . .	52
12.	Asetonun Tetrametilsilanla Fotoliz Reaksiyonunun Deneysel Eğrisi . . . . .	53
13.	Asetonun TMS'le Olan Reaksiyonunda $R_{CH_4} / R_{C_2H_6}^{1/2}$ nın TMS Konsantrasyonu ile Değişimi . . . . .	54

## TABLULARIN LİSTESİ

1. Aseton Fotolizi Sonuçları . . . . . 55
2. Aseton Fotolizinde  $R_{CH_4} / R_{C_2H_6}^{1/2}$  nın Aseton Konsantrasyonu ile Değişimi . . . . . 30
3. Aseton - TMS Fotoliz Sonuçları . . . . . 57
4. Aseton - TMS Fotolizinde  $R_{CH_4} / R_{C_2H_6}^{1/2}$  in TMS'ın Konsantrasyonu ile Değişimi . . . . . 31
5. Metil Radikallerinin TMS ile Fotolizinden Elde Edilen Arrhenius Parametreleri . . . . . 58
6.  $CD_3$ ,  $CF_3$ ,  $CH_2F$ ,  $CHF_2$ ,  $C_2H_5$  ve  $C_2F_6$  Radikallerinin TMS ile Fotolizinden Elde Edilen Arrhenius Parametreleri . . . 59
7.  $CH_3$  ve  $CF_3$  Radikalleri ile  $M(CH_3)_x$  1 Reaksiyonunun Arrhenius Parametreleri . . . . . 60

## G İ R İ Ş

İlke olarak kimyasal kinetik, kimyasal sistemlerin değişim hızının incelenmesini kapsar. Kimyaya zaman kavramı kinetikle girmiştir. Fiziko kimya ile karşılaştırıldığında fiziko da zaman kavramı yoktur. Aralarındaki fark mekanik dalındaki statik ve dinamiğe benzetilebilir. Kimyasal kinetik genellikle gaz ve sıvı ortamlardaki reaksiyonları kapsar. Gaz kinetik çalışmalarında ise en önemli yer temel reaksiyonların incelenmesidir. Radikal reaksiyonları ise bu tipe örnek teşkil eder. Bu tip reaksiyonlarda ürünler başlangıç maddelerinin uyarılmış konumdan geçmesiyle gerçekleşir. Aynı zamanda gaz fazı kinetiği molekül içi değişimler hakkında, geçiş kinetik enerjisinin yeterliliğini, yalın ve yalın reaksiyon dizisinin varlığını ve reaksiyonların ayrıntıları hakkında bize ışık tutar (1-4).

DeneySEL olarak gaz fazında bir kimyasal reaksiyonun hızı, hücre sıcaklığına, basınca ve başlangıç maddelerinin konsantrasyonu ile orantılıdır. Eğer ortamda kataliz bulunuyorsa bazı reaksi-

yonlarda hız on veya daha yüksek bir orana kadar artabilir. Bir reaksiyonun hızını incelemekle, o hızın dayandığı bütün parametrelerle olan ilişkisini bilmekle o kimyasal reaksiyonun bütün basamaklarını ve ürünlerin nasıl meydana geldiğini ayrıntılı olarak öğrenebiliriz.

Reaksiyonlar homojen ve heterojen olarak kinetikte ikiye ayrılır. Homojen reaksiyonlar tamamıyla bir fazdan oluşur. Gaz fazındaki reaksiyonlar homojen reaksiyonlara örnek olarak verilebilir. Bir gaz fazı reaksiyonu sürecinde hücrede bulunan bütün tepkenlerin konsantrasyonu zamanla değişir. Bu değişim daim sistemde olan değişmelerle ilgilidir. Bir reaksiyondaki hızın ölçümleri ise sistemin zamanla değişebilen herhangi bir parametresinin ölçülmesiyle gerçekleştirilebilir.

Bu çalışma tetra silan molekülünde bulunan C-H bağının metil radikalleri ile (asetonla) koparılmasını, her sıcaklıkta hız sabitlerinin bulunmasını ve elde edilen eğriden Arrhenius parametrelerinin hesaplanmasını kapsamaktadır. Asetonla tetrametilsilan (TMS) arasındaki fotoliz reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Burada R ve X serbest radikali göstermektedir. Son onbeş yıl içinde literatürde çeşitli radikal içeren birçok fotoliz reaksiyonlarına rastlanmaktadır. Bugüne kadar radikallerin içinde metil radikali en önemlisi olmuş, gerek yapısı gerek kimyasal özelliği bakı-

mından hakkında çok data toplanmıştır (5-9). Silanlar hakkında ise de Davitson'un (10,11) iki makalesi vardır. Metil radikallerinin reaksiyonları incelendiğinde çoğu zaman azometanın  $(CH_3)_2N_2$  radikal kaynağı olarak kullanıldığını görürüz (5-8). Son zamanlarda ise aseton da  $(CH_3)_2CO$  yaygın olarak kullanılmaya başlanmış ve aynı reaksiyonlar için elde edilen Arrhenius parametrelerinde bir ayrıcalık olduğu görülmüştür. Bu ayrıcalığın en önemli sebeplerinden biri ise de azometanın sentez yoluyla elde edilmesi ve bir reaksiyon sürecinde kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişebilme karakterine sahip olmasıdır. Bu değişime örnek olarak ya ışığın tesiriyle fotoliz olması yani depolamada olan güçlükler ya da verimin az olması sebebiyle bir fotoliz reaksiyonu sürecinde kullanılan azometanın iki veya daha fazla sentez edilerek elde edilip karıştırılmasıdır.

Bu çalışmaya başlamadan evvel literatürde yer alan bütün metil radikalleri ile tetrametilsilanda bulunan C-H bağının koparılma reaksiyonları incelendiğinde karşımıza metil radikal kaynağı olarak azometanın çıktığını görürüz. Bu sebeple çok önemli olan bu reaksiyonu metil radikallerinin kaynağı olarak aseton kullanılarak gerçekleştirildi. Aynı zamanda başka bir ilginç yön de şimdiye kadar olan  $(CH_3)_2N_2 + (CH_3)_4Si$  reaksiyonlarında ürünlerin incelenmesinde bazı deneysel güçlükler vardı. Bu güçlükleri, metanın sonuç konsantrasyonunun ölçülmesi, ürünlerin reaksiyon hücresinden analiz kısmına transferinde olabilecek hatalar, gaz kromatografisinin ve kütle spektrometresinin kalibrasyonunda doğabi-

lecek güçlükler olarak sıralayabiliriz. Bu çalışmada kullanılan analiz yöntemi şimdiye kadar ilk defa uygulanmıştır. Bu yöntemle göre, reaksiyon sonunda ürünler, gaz kromatografisine doğrudan altı girişli ve iç hacmi çok küçük bir vanayla aktarılır. Bu yöntemin diğer analiz yöntemlerine üstünlüğünü analiz sırasında ürünlerin dış atmosferle hiç bir temaslarının olmaması, analiz zamanının çok kısa olması, ürün analiz sıcaklığının gerçeğe çok yakın olması ve deneysel olarak meydana gelebilecek hataların asgari düzeye indirilmesi olarak sıralayabiliriz.

## BÖLÜM II: GENEL BİLGİLER

### 2.1 Giriş

Fotoliz reaksiyonlarında deneysel yaklaşım yalnız o reaksiyonun hız sabitinin konsantrasyon ve sıcaklıkla değişiminin incelenmesiyle olabilir. Gaz fazında olan temel reaksiyonların ayrıntılı anlaşılmalari, diğer fazlardaki reaksiyonların incelenmelerine ışık tutar.

Genelde bütün reaksiyonlarda, reaksiyon hız sabitiyle sıcaklık arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu ilişki Arrhenius bağlantısını yakından izler. Arrhenius bağlantısında,

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

dir. Burada  $k$ , reaksiyonun mutlak  $T$  sıcaklığındaki hız sabiti,  $A$  ve  $E$  ise empirik sabitlerdir. Bu sabitler frekans sabiti (veya preexponensiyel faktör) ve aktivasyon enerjileridir.

Yukarıdaki Arrhenius denkleminde bulunan  $\log k$  ile  $\frac{1}{T}$  arasında  $A$  ve  $E$ 'nin sabit kalması halinde bir doğrusal ilişki var-

dır. Hız sabiti değerleri çok hassas olarak ölçüldüğünde ve  $\log k$  nin  $\frac{1}{T}$  ye karşın grafiği çizildiğinde doğrusallıktan çok azda olsa bir sapma görülmesi lazımdır. Aynı zamanda deneysel sonuçlardan elde edilen hız sabiti değerleri  $\frac{1}{T}$  ye karşın çizildiğinde bu sapmayı elde etmenin imkansız olduğuna, hız sabitinin sıcaklığa karşı yeterince duyarlı olmaması gösterilebilir. Reaksiyon hız sabiti teorileri, frekans faktörü A'nın sıcaklık üzerindeki etkileri hakkında tam bir açıklık getirmemektedir. Çarpışma teorisi (collision theory) frekans faktörü A'nın T sıcaklığının kare kökü arasında doğru oran olduğunu ( $A \propto T^{1/2}$ ), uyarılmış kompleks (activated complex) teorisi ise A'nın doğrudan doğruya T'nin kendisiyle doğru orantılı olduğunu gösterir ( $A \propto T$ ). Bu teorilerin yorumlanmasından çıkarttığımız sonuç ise  $\log k/T^{1/2}$  veya  $\log k/T$ 'nin  $1/T$ 'le olan grafiği Arrhenius bağıntısında olan  $\log k - 1/T$ 'den daha doğrusal bir bağlantı olacağıdır. Bununla beraber ( $\log k/T^{1/2}$ ) veya ( $\log k/T$ ) -  $1/T$ 'ye veya  $\log k - 1/T$ 'ye olan üstünlüğü bir kimyasal reaksiyona uygulandığı zaman bir metodun diğerine bir üstünlük sağlamadığı ortaya çıkmaktadır. Bu sebeptendir ki,  $\log k$ 'nin  $1/T$ 'ye göre grafiğin çizilip eğimden aktivasyon enerji hesaplamaları bugün için standard kabul edilmiş bir methodtur.

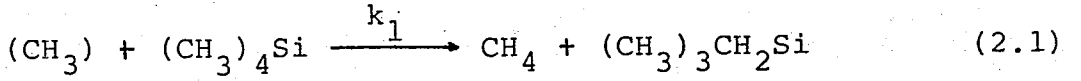
Aktivasyon enerjisi, kimyasal kinetikte en çok aşağıdaki şekilde anlatılır.

$$E_a = E_0 + \theta RT$$

Burada  $E_0$  sıfır nokta aktivasyon enerjisi ve  $\theta RT$  ise geçiş konu-

mu ile reaktanların titreşim enerjileri arasındaki farktır. Bir reaksiyon için birbirine benzeyen Arrhenius parametlerinin hesaplanması reaksiyonların kıyaslanmaları açısından çok önemlidir. Bu ilkedен büyük bir sapma, bize daima karmaşık bir reaksiyon mekanizmasını, yahutta ölçüm yapılan sistemde elde edilen deney sonuçlarının gerçekte ilgisi olmadığına açıklık getirir.

Yapılan çalışma tetrametilsilan bileşiğinden metil radikalleri aracılığıyla hidrojen atomu <sup>koparılması</sup> reaksiyonunu kapsar.



Bu reaksiyonun hızı

$$R_{\text{CH}_4} = k_1 (\text{CH}_3) [(\text{CH}_3)_4\text{Si}] \quad (2.2)$$

Metil radikali konsantrasyonunun küçük olması, hidrojen atomu koparılması ile radikal birleşme reaksiyonunun oranlarının hız hesaplanmalarında kullanılmasını zorunlu kılmıştır.



$$R_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_2 [\text{CH}_3]^2 \quad (2.4)$$

$$[\text{CH}_3] = \frac{R_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2}}{k_2^{1/2}} \quad (2.5)$$

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 R_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2}}{k_2^{1/2}} \quad (\text{TMS}) \quad (2.6)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{R_{CH_4}}{R_{C_2H_6}^{1/2}} \quad (\text{TMS}) \quad (2.7)$$

## 2.2 Metil Radikal Kaynakları

Metil radikalleri, termal veya fotolitik olarak elde edilirler. Termal kaynak olarak kullanılan bileşiklerin başında di-tert-butil peroksit (12-15), dimetil cıva (16-17) ve dimetil cadmiyum (17-18) gibi metil alkaliler, asetaldehit (19), eterler ve ketonları sayabiliriz. Metil radikallerinin termal olarak üretilmesi yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç olduğundan bu tip metil radikal kaynakları belli sıcaklık aralığında kullanılır. Bu kullanıma örnek olarak di-tert-butilperoksit, metil radikal üretmesi için  $38 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  ihtiyacı vardır. Buda, deney aralığının  $130-170^\circ\text{C}$  arası olmasını öngörmektedir.

Temel olarak metil radikallerinin üretilmesi sıcaklıkla limitlidir. Böylece fotolitik kaynaklar termal kaynaklara nazaran daha önem kazanmıştır. Fotolitik metil kaynakları arasında aseton (20-25), azometan (25-28), dimetil cıva (16-17), asetaldehit (19) sayabiliriz. Bugün asetaldehit, fotoliz esnasında meydana gelebilecek karmaşık ve ayırt edilmesi güç reaksiyon ürünlerinin bulunması nedeniyle kullanılmamaktadır. Fotolitik metodlarla elde edilen metil radikallerinin, termal yolla elde edilenlere nazaran avantajları vardır. Bu avantajların başında, bu yolla elde edi-

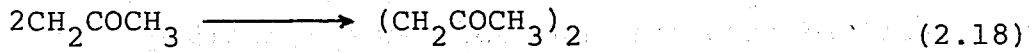
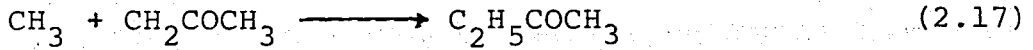
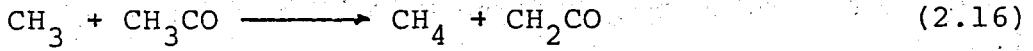
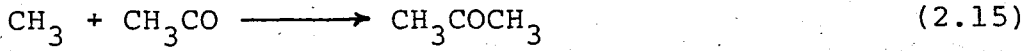
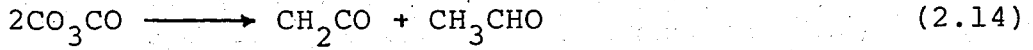
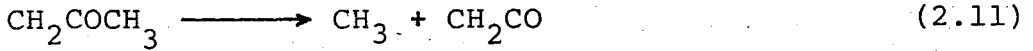
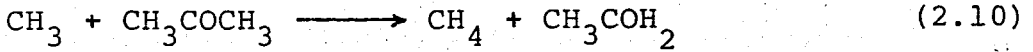
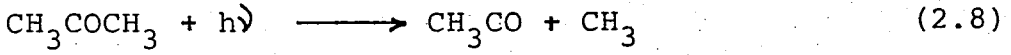
len radikaller daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanıldığı gibi metil radikal konsantrasyonu ışık yeğirliği ile orantılıdır. Aynı zamanda piroliz sıcaklığının altında yapılan fotolitik parçalanmalar neticesinde üretilen metil radikalleri, daha net reaksiyonlara taban teşkil etmektedirler.

Metil radikal kaynağı olarak genellikle aseton ve azometan kullanılmaktadır. Asetonun metil radikal kaynağı olarak kullanılmasında birçok avantajları vardır. Bunları, maliyet, kolayca elde edilebilirlik, termal olarak 120-250°C sıcaklık aralığında kimyasal özelliğini kaybetmeme diye sıralıyabiliriz. Azometanın kullanılması asetona kıyasla daha az avantajlıdır. Sebep olarak da kullanım sıcaklık aralığının 60-180°C olması, oda sıcaklığında gaz fazında bulunması ve ışıktan etkilenebilir olması gösterilebilir. Bu çalışmada aseton metil radikal kaynağı olarak kullanıldığından asetonun fotolizi daha ayrıntılı bir şekilde açıklanacaktır.

### 2.3 Aseton Fotolizi

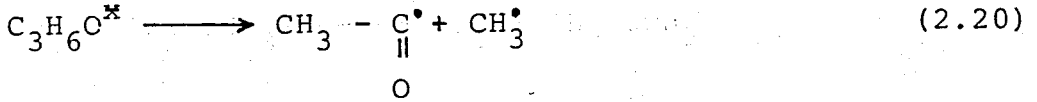
Karbonilli bileşiklerin fotolizi (29) ayrıntılı olarak incelenmiş ve bu konuda geniş bir özet yayınlanmıştır. Bu bileşiklerin arasında en iyi bilinen ve en çok kullanılan asetonun fotolizidir (30). Çoğunlukla aseton metil radikalleri içeren bütün reaksiyonlara kaynak teşkil etmiştir. Gaz fazında asetonun fotoliz reaksiyonlarında etan, metan ve karbondioksit başlıca ürünlerdir.

Sistem için öngörülebiyecek asetonun fotoliz reaksiyon-  
ları aşağıda sıralanan reaksiyonlar dizizi ile gösterilebilir  
(2.8-2.18).



Aseton, gaz fazında 2200 ile 3200 A° arasında devamlı bir soğurum gösterir. En yüksek soğurma ise 2800 A° de gerçekleşir. 3130 A°da, 760 mm Hg basıncında ve boyu 10 cm olan bir reaksiyon hücresinden geçen aseton buharlarının % 30'una yakın bir kısmı soğurular. 100°C'nin üstünde ise, karbondioksitin quantum verimi (soğurulan bir foton için bozunan toplam mal sayısı) 2537 A°da 1.0'dir. Bu rakam 3130 A° ise 0.7 olarak bulunur. 100°C'in üstünde ise asetil radikali metil radikali ve karbon monoksite dönüşür.

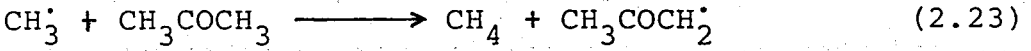




Burada  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^*$  uyarılmış bir aseton molekülüdür. Bu reaksiyonu metil radikal kombinasyon reaksiyonu takip eder.

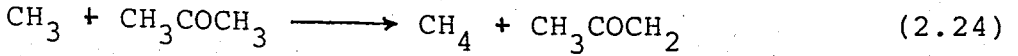


Metil radikalleri ise, asetonun bir hidrojen atomu kopararak metan molekülünü meydana getirir. (C - H bağı kırılarak)

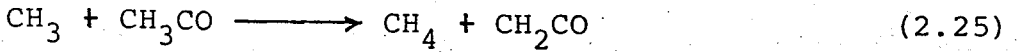


Meydana gelen etan ve metan moleküllerinin quantum verimi ise sıcaklığa, ışığın yeğirliğine ve asetonun basıncına bağlıdır. Ortamda hidrojen atomu verebilecek bir bileşik varsa metil radikalleri ya kombinasyon reaksiyonuyla birleşerek metanı, ya da dimerizasyonla etan moleküllerini meydana getirirler. Metanın ve etanın oluştuğu reaksiyonlar, hidrojen kapsayan moleküllerin hidrojenini verebilme özelliğinin derecesinin anlaşılması ve hesap edilmesinde kullanılır. Kantitatif olarak hidrojen veren bileşiğin daha verimli hidrojen vermesi, meydana gelen metan miktarıyla ölçülebilir.

Yapılan bu çalışmada aşağıdaki reaksiyondan meydana gelen metan, reaksiyon hız sabiti hesaplarında kullanılmıştır. Bütün



deneyleler 100°C'nin üstünde yapıldığından ve fotoliz sırasında asetonun parçalanması sürekli olarak % 2'nin altında tutulduğundan, aşağıdaki reaksiyondan meydana gelen metan, hesaplamalara katılmamıştır.



#### 2.4 Referans Reaksiyonu

Hidrojen atomu koparıma reaksiyonlarında mutlak hız sabitinin hesaplanması için, radikal birleşme reaksiyonu hız sabitinin bilinmesi lazımdır. Bu konuda en sıhhatli nümerik neticeler "dönen kesit" adlı bir metodla elde edilmişlerdir.



Bu metodla radikaller, foto kimyasal olarak üretilirler. Işık belli aralıklarla ve önceden bilinen bir hızla kesilir. "Dönen kesit" metoduyla radikal kombinasyon reaksiyonlarını ilk kez Briers, Chapman ve Walter (31) tarafından metil radikalleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Gomer ve Kistiakowsky (32) ve Kistiakowsky ve Roberts (33) radikal kaynağı olarak aseton kullanılarak, kombinasyon parametrelerini hesaplamışlardır. Elde edilen neticeler Shepp (34) tarafından geliştirilmiş dönen

kesit metoduyla tekrar edilmiş olup, kısaca şu şekilde açıklanabilir:

Bir sistemde ışık kaynağı ile reaksiyon hücresi arasına konan delikli bir disk yardımıyla hücrede belirli aralıklarla karanlık ve aydınlık bölge elde edilir. Sisteme, sabit yeğinlikte bir kaynaktan ışık gönderildiğinde, o sistemdeki radikal konsantrasyonu belirli bir artış gösterir ve belli bir süre sonra doyum konsantrasyonuna ulaşır (Şekil 1). Eğer ışınlama kesikli ise ortamdaki ortalama radikal konsantrasyonu sürekli ışınlama değerinden daha düşük bir değer alır (Şekil 2). Eğer sektör (disk) hızlı olarak döndürülürse, karanlık zamanda meydana gelen radikaller, bozunacak yeterli zamanı bulamazlar. Şekil 3'de radikal konsantrasyonun zamanla olan ilişkisi görülmektedir. Belirli bir zaman geçtikten sonra ortalama radikal konsantrasyonu doymuşluk limitini varır ve bu limit ise aynı yeğinlikte ve devamlı bir ışık kaynağının meydana getirdiği konsantrasyondan az olur. Bu metodun ana değişkeni ise, hızlı ve yavaş disk hızlarının meydana getirdiği radikal konsantrasyonu farkıdır. Şekil 4'de disk veya sektör hızının logaritmasının radikal konsantrasyonu ile olan teorik ilişkisi görülmektedir. Hızlı dönen bir disk için radikal konsantrasyonu  $(1/4)^2$  veya devamlı ışınlama için olan değer yarısıdır. Yavaş hızlı dönün bir sektörde ise ışık yeğinliğinin dörtte biri gibi hareket

eder ve bu hesaplamayla da radikal konsantrasyonu devamlı ışınla-  
ma değerinin 0.25'ine eşit olur.

Eğer karanlığın aydınlığa oranı  $r$  ise, hızlı dönüş için  
ortalama radikal konsantrasyonu

$$\frac{1}{(1 + r)^{1/2}} \quad \begin{array}{l} \text{Sürekli ışınlama} \\ \text{değeri} \end{array}$$

Yavaş dönüş için de;

$$\frac{1}{(1 + r)} \quad \begin{array}{l} \text{Sürekli ışınlama} \\ \text{değeri} \end{array} \quad \text{dır.}$$

Kesikli ışınlama teorisi  $M/M_c$  oranının  $\beta$  nın fonksiyonu  
olarak verir. Aynı zamanda  $\beta$ , ışınlama zamanı bağlıdır.

$$\beta = t/t_{1/2}$$

Burada  $t_1$  ışınlama zamanı (disk hızıyla ters orantılı)  
ve  $t_{1/2}$  ise radikalın yarılanma sürecidir. Yarılanma süreci ise,  
elde edilen deneysel eğrinin teorik eğriye yerleştirilmesiyle bu-  
lunur. Bulunan değer kullanılarak hız sabiti hesaplanabilir.

Metil radikalleri için radikal birleşme reaksiyonu hız  
sabitini olarak Shepp (34) değeri kullanılmıştır.

$$\log(k/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ san}^{-1}) = 13,34 - \frac{(0 \pm 700)}{2,303 \text{ RT}} \quad (2.27)$$

## 2.5 Hidrojen Atomu Koparılma Reaksiyonlarının Termodinamiği

Hidrojen koparılma reaksiyonlarının kinetiği ve termodinamiği aşağıdaki reaksiyonun denge hal sabiti ile gösterilir.



Kinetikte, konsantrasyon ile açıklanan denge sabiti hızların oranı ile hesaplanabilir.

$$K_C = k_1/k_2 = \left( \frac{A_{k_1}}{A_{k_2}} \right) e^{-(E_{k_1} - E_{k_2}) / RT} \quad (2.29)$$

Termodinamikte ise, denge halindeki gazların kısmi basınçları aşağıdaki serbest enerji değişimiyle açıklanabilir.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p \quad (2.30)$$

Burada  $K_p$  kısmi basınçla ilgili hız sabitidir.  $K_p$ ,  $K_C$ 'ye aşağıdaki denklemle bağlıdır.

$$K_C = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad (2.31)$$

Yukarıdaki  $n$  = reaksiyon esnasında mal sayısındaki yükselmedir.



reaksiyonunda  $\Delta n = 0$  eşittir. Aynı zamanda

$$K_C = K_p \quad (2.33)$$

ve;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ dir.} \quad (2.34)$$

burada,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  ise entalpi ve entropi deęişmelerini gösterir.

$$K_c = \left( \frac{A_{k1}}{A_{k2}} \right) e^{- (E_{k1} - E_{k2}) / RT} = e^{\Delta S^\circ / R} e^{-\Delta H^\circ / RT} \quad (2.35)$$

$$\Delta H^\circ = E_{k1} - E_{k2} \quad (2.36)$$

ve

$$\Delta S^\circ = R \ln (A_{k1} / A_{k2}) \text{ dir.} \quad (2.37)$$

Aktivasyon enerjileri entalpi değişimi ve A faktörleri ise entropi değişimi cinsinden yukarıdaki gibi açıklanabilir.

Entropi değerleri genel olarak 1 atmosfere tekübel eden standart durumda bulunabilir. A faktörlerinin  $\Delta S^\circ$  ile oranları ise 1 mol  $\text{cm}^{-3}$ 'e tekabül eden durumda incelenebilir. Basınç birimindeki entropi değerleri konsantrasyondaki entropi değerlerine çevrildiğinde 2.38 denklemi elde edilir.

$$S_p^\circ = S_c^\circ + R \ln \left( \frac{P_a}{P_b} \right) \quad (2.38)$$

$R \ln \left( \frac{P_a}{P_b} \right)$  terimi  $P_a = 24420 \text{ Atm}$  (1 mol  $\text{cm}^{-3}$ ) den  $P_b = 1 \text{ Atm}$   $25^\circ\text{C}$  ye kadar olan gaz fazındaki entropi yükselmesidir. Yukarıdaki denklemi,

$$S_p^\circ = S_c^\circ + 84,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (2.39)$$

takip eder.

Hidrojen koparma reaksiyonlarında ise moleküler seviyede sayısal olarak bir değişme olmadığından  $\Delta S_p^\circ = \Delta S_c^\circ$  dir. (2.40) Bu suretle standard durumlardaki fark  $\frac{A_{k1}}{A_{k2}}$ 'ın oranı hesaplanırken göz önüne alınmayabilir.

## BÖLÜM III: DENEYSEL BÖLÜM

### 3.1 Kullanılan Maddeler

Aseton (spektroskopik kalite) Univar firmasından alınmıştır. Sisteme konduktan sonra vakum altında havası boşaltılmıştır. Asetonun depolandığı cam balon, ışıkla fotoliz olmaması için alüminyum kağıt ile kaplanmıştır.

Tetrametil silan (spektroskopik kalite) ise Aldrich firmasından satın alınmıştır.

Metan, Matheson Gas Products lisansı ile Common wealth Industrial Gases firması tarafından ultra saflıkta olanı alınmıştır (En aşağı % 99,97). Metanın saflığının kontrolü gaz kromatografik yöntemle yapılmıştır.

Etan ise, aynı firmadan alınıp saflık kontrolü gaz kromatografik yöntemle bakılmıştır.

### 3.2 Sistem

Bu çalışmada kullanılan vakum sistemi altı ünitenin bir-biriyle ortak bir manifold yardımıyla bağlanmasıyla gerçekleşmiştir. Sistem Şekil 5'de görülmektedir. Her bir sistemin üniteleri aşağıda sıralanmıştır.

1. Reaksiyon hücresi,
2. Dozaj kısmı,
3. Arıtma bölümü,
4. Depolama,
5. Analiz
6. Pompalama.

### 3.3 Reaksiyon Hücresi

Fotoliz reaksiyonları, net hacmi  $190.3 \text{ cm}^3$  olan ve silindirik yapılmış silindirik şeklindeki hücrede gerçekleşmiştir. Hücresinin etrafında fırın vardır. Fırındaki ısıtma, alüminyumdan yapılmış ve içinde resistans olan bir ünite tarafından gerçekleştirilir. Sıcaklık kontrolü ise platin bir sezici kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık ölçümleri CRL 204 analog sıcaklık göstergisi ile okunmuştur. Sıcaklığın reaksiyon hücresi boyunca farkı  $t - 0,5^{\circ}\text{C}$  kadar hassas bir şekilde ölçülmüştür.

Fotoliz esnasında ışık kaynağı olarak Philips CS 200 W/2 kısa ark cıva lambası kullanılmıştır. Işıma  $3000 \text{ A}^{\circ}$  (3000m)

Corning 0-54 nolu filtre ile sınırlandırılmıştır. Işık reaksiyon hücreğine girmeden önce kuvarz mercek tarafından paralel hale getirilmiştir. Reaksiyon hücresi ve optik donatım şekil 6'de gösterilmektedir.

### 3.4 Dozaj Kısmı

Bu kısımda bütün reaktanlar saklanır. Radikal kaynağı depolama balonu, siyah boyayla boyandıktan sonra üstü alüminyum kağıt ile kaplanmıştır. Bu kısımda ayrıca basınç ölçen MKS Baraton marka Capasitor manometresi vardır. Bu manometrenin çalışma aralığı 0-1000 torr ve hassasiyeti - 0,01 mm'den yüksektir.

### 3.5 Arıtma Bölümü

Bu bölümde birbirleriyle seri şekilde bağlı 5 arıtma hücresi bulunur. Sistem, bir ucundan kaba vakuma bir taraftan da yüksek vakuma bağlıdır (Şekil 7).

### 3.6 Depolama Bölümü

Bu bölümde hacimleri bilinen dört adet balon vardır. Reaksiyonda kullanılan referans ve gaz kromatografisinin kalibrasyonunda kullanılan kalibrasyon gazları burafarda depolanır (Şekil 8).

### 3.7 Analiz Bölümü

Fotoliz süresince meydana gelen reaksiyon ürünleri, her deney sonunda alevli ion detektörlü gaz kromatografisi ile belirlendi. Bu amaç için kullanılan cihaz, alevli ionlaşma detektörü kapsıyan, Shimatzu marka gaz kromatografisi idi. Sistemin en büyük özelliği reaksiyon ürünlerinin sıvı azotla dondurularak gaz kromatografisine analiz için taşınmaması olmuştur. Bunun yerine Pelkin Elmen firması tarafından yapılan altı giriş ve çıkışı olan bir vana kullanılmıştır. Bu vana sistemin reaksiyon hücresi ile gaz kromatografisi arasına yerleştirilmiştir. Bağlantılar ise dış çapı 1,68 mm olan paslanmaz çelik borular yardımıyla yapılmıştır. Vananın genel görünümü, giriş ve çıkış yerleri (Şekil 9) gösterilmiştir.

Şekil 9'de görülen 1 nolu çıkış sistemin dışındaki bir vakum kaynağına bakır bir boru ile bağlıdır. Bağlantıda çıkış borusunun dış çapı 6,35 mm paslanmaz çelik olup 10 cm sonra 12,7 mm bakır boruyla irtibatlıdır. Geniş çaplı boru, vakum zamanından tasarruf ve yüksek boşaltma verimi için seçilmiştir. Vananın üç ve dört nolu çıkışlarına reaksiyon ürünlerinin tutulacağı paslanmaz çelikten yapılmış ve iç hacmi  $7 \text{ cm}^3$  olan bir kapan takılmıştır. İki nolu çıkış sisteme dış çapı 6.35 mm olan bir paslanmaz çelik boruyla bağlıdır. Vananın içindeki hacim deney sonuçlarını etkilemeyecek şekilde çok küçük olarak yapılmıştır (mikro düzeyde). Deney sırasında ürün kapanı ve çevresi daima

yüksek vakum altında bırakılmıştır. Fotoliz sonunda ise vakum çıkış musluğu kapatılır ve bir dakika reaksiyon ürünleri ile ürün kapanı arasındaki denge beklenir. Sonra vananın üst kısmı çevrilerek taşıyıcı gaz, giriş kapanının girişine verilerek ürünlerin gaz kromatografisine girmesi sağlanır. Ölçme esnasında alevli ionlaşma detektörü mevcut bulunan ürünlerin ionlaşma potansiyellerine bağıntılı olarak değişik sinyalleri kaydediciye gönderir. Kaydedici ise, bu sinyalleri kontrasyona bağlı olarak tepeler verir. Madde miktarı tepe altında kalan alan ile orantılıdır. Bu çalışmada tepe alanları çoktur ve sivri olduğundan yükseklik ölçümleri madde konsantrasyonu ile orantılı olduğu görülmüştür. Bunun için sisteme belli basınçta kalibrasyon gazı konup meydana gelen tepe yükseklikleri ölçüldü. Netice bu bağlantının doğrusal bir artış olduğunu gösterdi. Ürünlerin nicel miktarları ise gaz kromatografisini o maddeye göre kalibrasyon etmek suretiyle elde edildi. Kalibrasyon için etan ve metan gazlarının heksafloroetan içinde bir karışımı yapıldı. Her bir kalibrasyon için iki örnek hazırlanmıştır. Etanın heksafloro etan içindeki yüzdesi 0.9 ila 2.0 % arasında metanın heksafloro etan içinde yüzdesi ise 2 % civarında tutulmuştur. Sebep olarak da ürünleri daha gerçekçi inceleyebilmek için etan ve metanın reaksiyon ürünleri arasındaki oranı bu mertebede olmasıdır. Elde edilen eğrilerden (yüzde maddenin - yükseklik) bir doğru çizildi ve bu elde edilen doğrunun eğimleri hesaplanarak, tepe altında kalan maddeleri konsantrasyona çevirmeye yarayan katsayı hesap edilmiştir.

Gaz kromotografik analizler esnasında taşıyıcı gaz olarak kuru azot gazı kullanılmıştır. Safılık mertebesi % 99.9 olup, CIG (Common wealth Industrial Gases Ltd) den alınmıştır. Taşıyıcı gaz akımı sistem çıkışında ölçüldü ve ölçüm neticesinde 50 ml/dak olarak sabit tutuldu. Hidrojen alevi elde etmek için hidrojen ve hava akımı aşağıdaki şekilde ayarlanmıştır.

Hidrojen 40 ml/dak

Kuru hava 950ml/dak

Araştırma süresince bir tek kolon kullanılmıştır (Porapak N) Alltech firmasından alınan kolon malzemesi 3 m. uzunluğunda ve dış çapı 3.17 mm olan paslanmaz çelik bir kolona doldurulup, kullanılmıştır.

Deneylerde evvela kolon 24 saat 180°C de ve 50 ml/dak taşıyıcı gaz akımı altında bırakılmıştır.

Deneylerde gaz kromatografisi en optimum şartlara göre ayarlandı. Buna göre:

N<sub>2</sub> akımı : 50 ml/dak

Hava akımı : 950 ml/dak

Hidrojen akımı : 40 ml/dak

Kolon sıcaklığı : 50°C

Detektor sıcaklığı: 100°C

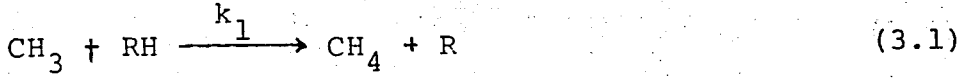
Kaydedici hızı : 2 cm/dak

### 3.8 Deneyin Yapılışı

Deneyin başlamasından evvel  $8 \times 10^{-5}$  veya  $1 \times 10^{-6}$  mm Hg değerinde vakum elde edilir. Çalışma vakumuna erişilince sistem ana üniteden bir muslukla ayrılır ve reaksiyon hücre musluğu kapatılır. Aseton sistemde ölçülmeden evvel bütün ışıklar deney öncesi fotolizi önlemek açısından söndürülmelidir. Sistemin dozaj kısmına belli basınçta aseton konur ve aseton basıncının sabit bir değere varması için bir dakika beklenir. Bir dakikanın sonunda reaksiyon hücre musluğu açılıp (dozaj hattı ile reaksiyon hücresindeki) aseton basıncı  $\pm 0.01$  torr hassaslığında ölçülür. Reaksiyon hücre musluğu kapatılır ve daha evvel sabit bir akım verimine erişen UV lambasının (20 dakika) kapağı kaldırılarak fotoliz başlatılır. Fotoliz başlangıç ve bitiş zamanları elektronik kronometre yardımıyla saptanır. Fotolizin sonunda kapak kapanır ve ürünler analiz için gaz kromatografisine doğrudan gönderilir. Gaz fazı çalışmalarında ürünlerin analizi için doğrudan gaz kromatografisine nakli ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Daha önceki uygulamalarda ürünler önce reaksiyon hücrelerinden alınıp sıvı azot içerisinde dondurulup, oradan gaz kromatografisine aktarılırdı. Tabii bu sisten kondense olan gazlar için geçerlidir. Sıvı azot soğukluğunda kondense olmayan ürünler arasında metan gazı bulunduğundan eski yöntem bu çalışma için geçerli olmayacaktı. Bu tür sistemlerde ürün analizi için yaygın olarak kütle spektroskopisi kullanılmıştır.

### 3.8 Deney Sonuçlarının Hesaplanması

Genelde hidrojen koparılma reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



ve bu denklemin hızı:

$$R_{\text{CH}_4} = k_1 [\text{CH}_3] [\text{RH}] \quad (3.2)$$

Yukarıda  $\text{CH}_3$  ve  $\text{RH}$  tepkenleri ve radikal kaynağı konsantrasyonunu gösterir. Burada denklemin hızını  $\text{CH}_4$ 'e hesaplamada bir zorluk karşımıza çıkmaz. Fakat denklemin hız sabitinin hesap edilmesinde serbest metil radikallerinin konsantrasyonunun bilinmeleri lazımdır. Bu da karşımıza birtakım problemler çıkarır. Metil radikal konsantrasyonu çok küçük olduğundan ( $10^{-6}$  torr civarında) direk olarak ölçümlerden sıhhatli bir netice alınamaz.

Bu zorluğu yenmek için genellikle başka bir metod kullanılır. Bu metoda göre radikal rekombinasyon reaksiyonundan yararlanılır



Bu reaksiyonun hızı:

$$R_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_2 [\text{CH}_3]^2 \quad (3.4)$$

Yukarıdaki iki denklemden hız sabitleri aşağıdaki gibi

hesaplanır:

$$k_1 = \frac{R_{CH_4}}{(CH_3)(RH)} ; \quad k_2^{1/2} = \frac{R_{C_2H_6}^{1/2}}{(CH_3)} \quad (3.5)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{R_{CH_4}}{(CH_3)(RH)}}{\frac{R_{C_2H_6}^{1/2}}{(CH_3)}} = \frac{R_{CH_4}}{R_{C_2H_6}^{1/2}(RH)} \quad (3.6)$$

Eğer bu fotoliz neticesinde metan ve etanın oluşma hızları belirli bir RH konsantrasyonunda bilinirse ve  $k_2$ 'nin değeri literatürden bulunursa kolaylıkla  $k_1$  değeri hesap edilebilir.

## BÖLÜM IV: DENEY SONUÇLARI

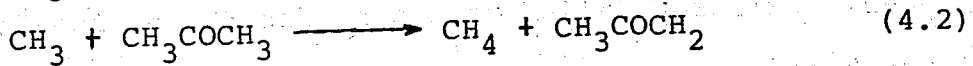
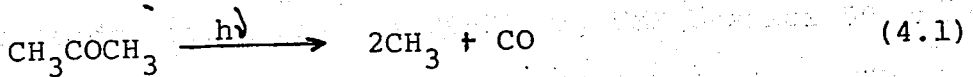
### 4.1 Tepkenlerin Termal Kararlılığı

#### (i) Tetrametil silan

Yapılan ön çalışmalardan tetrametilsilanin 120-250°C arasında termal olarak bir değişime uğramadığı ve analiz sonuçlarında hata doğurabilecek bir ürün vermediği görülmüştür.

#### (ii) Aseton

Asetonon 120-300°C arasında termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür (35, 36). Asetonun fotoliz reaksiyonunda ürünlerin bağlı olduğu mekanizmanın sıcaklıkla değiştiği görülmüş ve 120-250°C arası aşağıdaki mekanizma kabul edilmiştir.



Asetonun bozunma yüzdesi daima % 2'nin altında tutulmaya özen gösterilmiştir. Eğer tutulmasaydı meydana gelen metan, reaksiyon neticesinde oluşandan daha yüksek bir değere sahip olacaktı. Asetonun bozunması düşük seviyede tutularak ikinci bir metan kaynağı ihmal edilebilir bir düzeye indirilmiştir.

#### 4.2 Ön Deneyler

Ön deneyler reaksiyon ürünlerinin yeterince ve ölçülebilir miktarda oluşmasını sağlayacak şartları gerçekleştirmek için yapılmıştır. Aynı zamanda meydana gelen toplam metan miktarı, radikal kaynağından ve TMS'den yaklaşık olarak aynı oluşmalarına dikkat edilmiştir.

Asetonun fotolizi esnasında en ideal aseton basıncı olarak 45-55 mm bulunmuştur. Asetonun fotolizi reaksiyonlarında yaklaşık 50 mm civarı kullanılmıştır. Reaksiyon zamanı da aynı şekilde fotoliz esnasında beş dakika olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise bu müddet sabit tutulup, asetonun bozunması daima % 2'nin altında olacak şekilde tutulmuştur.

Tetrametil silanın aseton ile fotoliz reaksiyonunda düşük derecelerde aseton basıncı 20-25 mm, TMS basıncı 50 mm ve fotoliz süresi ise 25 dakika olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında radikal kaynağının bozunması daima % 2'nin altında tutulmak istendiğinden fotoliz süresi 15 dakikaya kadar düşürülmüştür.

Reaksiyon ürünleri ise alevli iyon detektörlü gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir.

#### 4.3 Deneysel Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada bulunan sonuçları iki grupta toplayabiliriz:

##### (i) Asetonun fotolizi

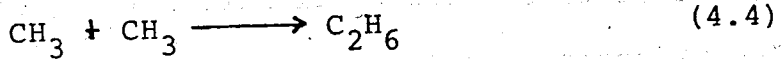
Asetondan hidrojen atomu koparılma reaksiyonunun deneysel sonuçları Tablo 1'de ve Şekil 10'da görülmektedir. Bütün sonuçlar en küçük kareler (least squares) metoduna göre hesaplandığında aşağıdaki Arrhenius parametreleri elde edilir:

$$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = 40.00 \pm 0.22$$

$$E \text{ (kCal mol}^{-1}\text{)} = 9.56 \pm 0.05$$

$$\log (A/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ san}^{-1}) = 11.54 \pm 0.02$$

Yukarıda bulunan Arrhenius parametreleri (124.6 - 249.1)<sup>o</sup>C (297.75 - 522.25 K) arasında elde edilmiştir. Referans reaksiyonu olarak:



kullanılmış olup, bu reaksiyon için  $\log A = 13.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ san}^{-1}$  ve  $E = 0$  kullanılmıştır. Aseton basıncı 20-66 mm arasında değiştirilmiş olup, hız sabitinin radikal kaynağının miktarına bağlı olup olmadığı 45-48 numaralı deneylerden izlenmiştir (Şekil 11).

Metanın oluşum hızının etanın oluşum hızının kareköküne oranının kullanılan asetonun basıncına karşı bir grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilir. Bu lineer ilişki asetonun hız sabitinin basınca tabi olup, olmadığını ortaya çıkartmaktadır (Şekil 11, Tablo 2).

Tablo 2:

$R_M/R_E^{1/2} \times 10^{-6}$  (mol<sup>1/2</sup> cm<sup>-3/2</sup> san<sup>-1/2</sup>)      [Aseton] X 10<sup>-6</sup> (mol cm<sup>-3</sup>)

1.3605	0.7176
2.0691	1.1298
3.1700	1.7463
4.2624	2.3315

Asetondan hidrojen koparılma reaksiyonu için, genel bir hız sabiti ifadesi de aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\log k = (11.54 \pm 0.02) - \frac{40.00 \pm 0.22}{2.303 RT}$$

(ii) Asetonun TMS ile Fotoliz Reaksiyonu

Asetonun TMS ile fotolizi 122.3-249.9°C (325.05 - 523.05

K) arasında incelenmiştir. Reaksoyunda aseton basıncı 20 - 23 mm, TMS ise 25 - 85 mm arasında değiştirilmiştir. Bu sıcaklık ve basınç aralığında elde edilen sonuçlar Tablo 3'de görülmektedir. Bu sonuçların ışığında çizilen log k - 1/T bağıntısı ise Şekil 12'deki gibidir.

Yukarıdaki reaksiyon için Arrhenius parametreleri ise,

$$E = 41.65 \pm 0.51 \text{ (kj mol}^{-1}\text{)}$$

$$\log A = 11.83 \pm 0.06 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ san}^{-1}\text{) dir.}$$

Aynı şekilde referans reaksiyonu için (metil radikal birleşmesi) Shepp (35) değerleri olan  $\log A = 13.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ san}^{-1}$  ve  $E = 0$  kullanılmıştır. TMS'in asetonla fotoliz reaksiyonunda hız sabiti hesabı için de;

$$\log k = (11.83 \pm 0.06) - \frac{41.65 \pm 0.51}{2.303 RT}$$

Arrhenius parametreleri,  $1/T$  ile  $\log k$  arasında çizilen doğrusal bağlantı yardımıyla hesap edilebilir. Bu doğrunun eğimi  $-\frac{(E - E^{1/2})}{2.303 R}$ , ve kesişme noktası ise  $\log (A/A^{1/2})$ 'dir. Burada kullanılan hız sabiti ifadesinin birimleri ise  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ san}^{-1}$  dir.

Hız sabitinin TMS konsantrasyonuna bağlı olmadığı Tablo 3'deki 30-33 nolu deneylerden anlaşılmaktadır.  $R_M/R_E^{1/2}$  ile TMS in konsantrasyonu arasında çizilen grafik Şekil 13'de görülmektedir.

Tablo 4 :  $R_M/R_E^{1/2}$  nin TMS konsantrasyonu ile değişmesi

$R_M/R_E^{1/2} \text{ (mol}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \text{ san}^{-1/2}\text{) } \times 10^{-6}$	$(\text{TMS}) \text{ mol cm}^{-3} \times 10^{-7}$
0.8871	8.674
1.5741	16.167
2.1125	21.512
2.9073	29.716

## BÖLÜM V: DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Tetrametil silandan hidrojen koparılma reaksiyonları  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CD}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  ve  $\text{C}_2\text{F}_5$  radikalleri için literatürde geniş olarak yer almaktadır. Metil radikallerinin TMS üzerindeki hidrojen koparılma reaksiyonları literatürde yapılmış ve birbirinden uzak ve karmaşık neticeler elde edilmiştir. Araştırmacılar arasında Kerr (37), Morris ve Thynne (38), Chaudhry ve Gowenlock (39), Strautz ve Grubu (40) vardır. Çalışmacılar arasında Chaudhry ve Gowenlock'un (39) dışında olanların Arrhenius parametreleri iyi bir uyum içindedir. Ortaklaşa çizilen eğriden elde edilen Arrhenius parametreleri ise  $\log A = 11.22$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{san}^{-1}$ ) ve  $E = 39.92 \text{ kJ mol}^{-1}$  dur. Yukarıda bulunan ortak değere daima şüpheyile bakılmalıdır. En belli başlı sebep olarakda araştırmacıların hız sabitleri hesaplamalarında değişik hücre sıcaklık aralıkları kullanılmalarıdır. Bu da elde edilen sonuçların sıhhat derecesini etkiler. Açıkladığımız sebepten dolayı ortak değer elde etmek için başka ve yenibir yöntem bu çalışmada kullanılmıştır. Yönteme göre en güvenilir yol her bir sonuç grubu için  $\log k$  ile  $1/T$  arasın-

da bir doğru çizilip bu doğrunun eğimi hesap edilmiştir. Ortalama aktivasyon enerjileri de aşağıdaki denklem kullanılarak hesap edilmiştir.

$$E = \frac{(\sum n_i E_i / \sigma_i)}{(\sum n_i / \sigma_i)} \quad (5.1)$$

Burada:

i: Deney seti sayısını,

$n_i$ : Setteki deney sayısını,

$E_i$ : Aktivasyon enerjisini,

$\sigma_i$ : Her bir aktivasyon enerjisine tekabül eden standart sapmayı gösterir.

Bu yöntem yardımıyla hesaplanan ortak aktivasyon enerjisi  $E = 41.46 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler Arrhenius denkleminde konulduğunda frekans faktörü olarak  $\log A = 11.41$  bulunur. Hesaplanan bütün Arrhenius parametreleri, sıcaklık aralıkları ve frekans faktörleri Tablo 5 de görülmektedir. En iyi değer olarak ta 331-526 K sıcaklık aralığında  $\log A = 11.41 \pm 0.30$ ,  $E = 41.46 \pm 0.58$  ve 400 K'da  $k = 5.99$  bulunur.

Tetrametil silan ile  $\text{CD}_3$  arasındaki fotoliz reaksiyonu Kerr (37) ve Bell (41) tarafından incelenmiştir. Her iki çalışmacının da sonuçları birbirleriyle iyi bir uyum içindedir. Birleştirildiklerinde  $\text{CH}_3$ 'de olduğu gibi biraz düşük Arrhenius parametreleri elde edilir :  $\log A = 11.61$  ve  $E = 41.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Eğer  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CD}_3$  radikalleri için ortalama Arrhenius parametreleri karşılaştırılırsa (TMS'den  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CD}_3$  radikalleri ile hidrojen atomu koparma),  $\text{CD}_3$ 'ün  $\text{CH}_3$ 'den biraz daha hızlı yaklaştığını görüyoruz. Buna sebep de  $\text{CD}_3$ 'ün daha yüksek frekans faktörünü ve aktivasyon enerjisine sahip olduğunu görürüz.  $(\log A)_{\text{CD}_3}$

$$(\log A)_{\text{CH}_3} = 11.87 / 11.41 = 1.04.$$

$$\frac{E_{\text{CD}_3}}{E_{\text{CH}_3}} = \frac{41.63}{41.46} = 1.0$$

Bu farklılığın gerçekte var olup olmadığı, ya da deneysel neticelerin bir sonucundan mı kaynaklandığı bir tartışma niteliğindedir. Genellikle  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CD}_3$  radikalleri ile hidrojen atomu koparılma reaksiyonlarında her iki radikalın aynı şekilde hareket etmesi kabul edilmektedir.

Bu çalışmada sıcaklık aralığı mümkün olduğu kadar açık tutulmuştur (395-523 K) Tablo 5. Baktığımızda da göreceğimiz gibi yalnız bu çalışmada karşılaştırmalara bir açıklık kazandırmak bakımından  $\text{CH}_3$  radikal kaynağı olarak aseton kullanılmıştır. Öbür bütün çalışmalarda aseton yerine azometan tercih edilme yoluna gidilmiştir. TMS'den  $\text{CD}_3$  radikalleri ile hidrojen atomu koparılma reaksiyonunun Arrhenius parametrelerine bakarsak  $\log A = 11.87$  ve  $E = 43.89 \text{ kJ mol}^{-1}$  olduğunu görürüz. Çalışmamızda bulduğumuz  $\log A = 11.83$  ve  $44.65 \text{ kJ mol}^{-1}$  ile karşılaştırırsak;

$$\frac{(\log A)_{\text{CD}_3}}{(\log A)_{\text{CH}_3}} = \frac{11.87}{11.83} = 1 \quad ; \quad \frac{E_{\text{CD}_3}}{E_{\text{CH}_3}} = \frac{43.89}{44.65} = 0.98.$$

olduğunu görürüz. Bu karşılaştırmayı yaptığımızda literatürde bulunan değerleri aldığımız zamankinden daha iyi ve sıhhatli değerler verdiğini görürüz.

Tetrametil silanın  $CF_3$  radikalleri ile olan fotoliz reaksiyonları incelendiğinde üç araştırmacının bulduğu Arrhenius parametreleri birbiriyle gayet iyi uyum içinde olduğu görülür (Tablo 6). Kerr (37), Bell ve Zucker (42), Morris ve Tynne (43).  $CF_3$  fotoliz reaksiyonu için en iyi değer olarak  $\log A = 11.89$ ,  $E = 30.47 \text{ kJ mol}^{-1}$  bulunmuştur. Bu değerleri  $CH_3$ 'un en iyi değeri ve bu çalışmadan elde edilen değerle karşılaştırdığımızda,

$$\frac{\log A_{CH_3}}{\log A_{CF_3}} = \frac{11.41}{11.89} = 0.96; \quad \frac{E_{CH_3}}{E_{CF_3}} = \frac{41.46}{30.47} = 1.36$$

$$\frac{\log A_{CH_3}}{\log A_{CF_3}} = \frac{11.83}{11.89} = 0.99; \quad \frac{E_{CH_3}}{E_{CF_3}} = \frac{44.65}{30.47} = 1.47$$

\* (Bu çalışmada elde edilen değerler)

Bulunan deneysey sonuçların sıhhatliliği tetrametil silanla  $CH_2F$ ,  $CHF_2$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2F_5$  radikallerinin ve  $CH_3$  radikallerinin  $M(CH_3)_x$  ile karşılaştırılmasıyla daha açıklığa kavuşturulmak istenmiştir. Kerr (55)  $CH_2F$  ve  $CHF_2$  radikallerinin TMS'le ve başka bir çalışmasıyla da (37)  $C_2F_5 + TMS$  reaksiyonlarındaki Arrhenius parametreleri hesaplanmıştır. Bundan evvel literatürde  $CH_3$  ve  $CF_3$  radikallerinin çeşitli bileşiklerle bulunan Arrhenius parametrele-

rinden elde edilen log A frekans faktörleri  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  radikalleri için yaklaşık olarak aynı bulunmuştur.  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CF}_3$  için elde edilen değerleri ( $A_{\text{CH}_3} = 11.41$ ,  $A_{\text{CF}_3} = 11.89$ ,  $A_{\text{CH}_3}^* = 11.83$ ) Kerr'in (44) bulduğu değerler ile karşılaştırıldığında ( $A_{\text{CH}_2\text{F}} = 11.68$ ,  $A_{\text{CHF}_2} = 11.70$ ) bütün log A bulgularının çok ufak bir aralığa sığdığını görürüz (11.41 - 11.83 aralığında). İkinci ve en önemli Arrhenius parametresi olan aktivasyon enerjilerini karşılaştırırsak, ( $E_{\text{CH}_3} = 41.47$ ,  $E_{\text{CF}_3} = 30.47$ ,  $E_{\text{CH}_2\text{F}} = 50.16$ ,  $E_{\text{CHF}_2} = 42.97$ ,  $E^* = 44.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) literatürden eğilimin  $\text{CF}_3$   $\text{CH}_3$   $\text{CHF}_2$   $\text{CH}_2\text{F}$  olduğunu görürüz. Bizim bulgularımızdan da  $\text{CF}_3$   $\text{CHF}_2$   $\text{CH}_3$   $\text{CH}_2\text{F}$  olduğunu görürüz. Bu karşılaştırmadan doğan sonuçlar hiç de beklenen neticeleri vermemektedir. Bu sapma iki hata kaynağından doğabilir. (i)  $\text{CH}_2\text{F}$  ve  $\text{CHF}_2$  sistemlerinde ürünlerin ayrılması ve analizi  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CF}_3$  sistemlerinkinden daha zor olmasıdır. (ii)  $\text{CH}_2\text{F}$  - TMS ve  $\text{CHF}_2$  - TMS reaksiyonlarının Arrhenius parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan radikal kaynağının ( $\text{CF}_2\text{H}$ ) CO sonucu log A ve aktivasyon enerji değerleri sonucu hassas olmıyan ve hata aralığı büyük olan değerler verir.

Son senelerde Bell (45) TMS -  $\text{C}_2\text{F}_5$  reaksiyonunun Arrhenius parametresini hesaplamıştır.  $\text{C}_2\text{H}_5$  ve  $\text{CF}_3$  radikallerinin TMS'le olan reaksiyonlarında,  $\text{C}_2\text{F}_5$  radikali hidrojen koparmada  $\text{CF}_3$ 'den 2.5 defa daha etkilidir. Sebep olarak da log  $A_{\text{C}_2\text{F}_5}$  in değerinin  $A_{\text{CF}_3}$  den küçük olmasıdır (log  $A_{\text{C}_2\text{F}_5} = 11.83$ , log  $A_{\text{CF}_3} = 11.89$ ). Her iki radikalın aktivasyon enerjileri aşağı yukarı aynı olup, aralarında  $E_{\text{CF}_3} - E_{\text{C}_2\text{F}_5} = 1.21 \text{ kJ mol}^{-1}$  kadar bir fark vardır.

\* Bu çalışma

Metil radikallerinin tetrametil silan ile reaksiyonlarından elde edilen Arrhenius parametreleri,  $CF_3$ 'le beraber  $M(CH_3)_x$  bileşikleri için incelendiğinde Tablo 7 de sıralanan değerler gözümüze çarpar. İlk defa dördüncü grup elementlerinin tetrametillerine baktığımızda Bell, Platt, Sherwood ve Slate'nin (46,47) çalışmalarını buluruz. Bu çalışmalarda  $CD_3$  ve  $CF_3$  radikalleri ile  $M(CH_3)_x$  moleküllerinden hidrojen atomu koparılmıştır. M olarak C, Si, Ge, Sn seçilmiştir. Radikal kaynağı olarak da  $(CD_3)_2CO$  ve  $(CF_3)_2CO$  kullanılmıştır.

Elde edilen neticeler  $CH_3$  ( $CD_3$ ) ve  $CF_3$  radikallerinin aktivitesinin  $Si > Sn > Ge > C$  olduğunu göstermektedir.  $CD_3$  radikalleri için Si den C ye kadar olan aktivite farkı 2 ve  $CF_3$  için ise 3 dür. Bu aktivite sırası Allred Rochow'un (48) merkezi atom için elektronegativite değerleri ile aynı sıraya takip etmektedir. (1.72, 1.74, 2.02, 2.50). Relatif aktivite için  $(k_{CF_3} / k_{CD_3})$  için 40 ile 70 arasında değişmektedir. Ortalama  $A_{CF_3} / A_{CD_3}$  ise yaklaşık bire eşittir ve başlıca nedeni ise  $CD_3$  ve  $CF_3$  radikalleriyle olan reaksiyonlardaki aktivasyon enerji farkından gelmektedir.  $(E_{CD_3} - E_{CF_3}) = 11.70 - 15.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Bell ve arkadaşlarının (47)  $CD_3 + M(CH_3)_x$  serisi için bulunduğu Arrhenius parametreleri Chaudhry ve Gowenlock (39)'un  $CH_3$  radikallerinin grup 4 tetrametil ile olan sonuçlarından farklıdır. Kaynak (39)'den elde edilen aktiflik sırası  $Si > Ge > Sn > C$  şeklindedir. Değerlere bakıldığında yükselen aktivasyon enerjisi daima düşük log A frekans faktörleri vermektedir.

Chaudhry ve Gowenlock'un (39)  $\text{CH}_3 + \text{Si}(\text{CH}_3)_4$  için buldukları Arrhenius eğrisi diğer çalışmacıların sonuçlarından çok yüksektir. Bu nedenle bu çalışmanın Arrhenius parametreleri karşılaştırmaya sokulurken çok dikkat edilmesi lazımdır. Borrell ve Platt (49)'un  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4 + \text{CH}_3$  için Gowenlock (39)'a yakın bir değer bulması da ayrıca dikkate alınması gerekir. Fakat elde edilen parametreler  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 'un 185 nm de fotolizi neticesinde elde edildiğinden oluşan  $\text{CH}_4$  hakiki miktarıyla aynı olmayabilir.

Geri kalan moleküller,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$  ve  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  metil radikallerine karşı aktivitesi aşağıdaki sıradadır. ( $\text{N} > \text{S} > \text{B} > \text{O}$ ). Aynı moleküllerin  $\text{CF}_3$  ile olan reaksiyonunda ise aktivite sırası aynıdır. Yalnız oksijen ve bor eşit aktiviteyi gösterirler. Bütün incelenen bileşiklerin her biri  $\text{CF}_3$  radikalleriyle  $\text{CH}_3$  radikallerinden daha çabuk hidrojen kopartma reaksiyonuna girerler. Grup 4 tetrametilleri ile kıyaslandığında  $k_{\text{CF}_3} / k_{\text{CH}_3}$  40 ila 70 arasında değişir. Yalnız  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  buna uymaz, çünkü çok yüksek bir oran bulunur (270). Frekans faktörleri ( $\log A$ ) çok dar bir aralığa serpilmiştir. Her bir bileşik için  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$  den daha aktif bulunmuştur. Bu bulunan aktiflik  $E_{\text{CH}_3}$  un  $E_{\text{CF}_3}$  dan daha yüksek olmasından ileri gelir.

## KAYNAKLAR

- (1) Kaufman, Ann. Rev. Phys. Chem., 1969, 20, 45.
- (2) M.A. Clyne, Ann. Rep. Prog. Chem., 1968, 65, 89.
- (3) J.A. Kerr and A.C. Llyod, Quarterly Reviews, 1968.
- (4) J.A. Kerr, Ann. Rep. Chem. Soc., 1967, 64, 73.
- (5) A.F. Trotman-Dickenson ve G.S. Milne, "Tables of Bimolecular Gas Reac.", NSRDS-NBS, (9), 1967.
- (6) P.Gray, A.A. Harod ve A. Jones, Chem. Rev., 1971, 71, 247.
- (7) J.A. Kerr ve M.J. Personage, "Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radikals", Butterworths, London, Boston, 1976.
- (8) E. Ratajczak ve J.A. Kerr, "Supplementary Tables of Bimolecular Gas Reactions", University of Wales Institute of Science and Technology, Cardiff, 1969.
- (9) E. Ratajczak ve J.A. Kerr, "Second Supplementary Tables Bimolecular Gas Reactions", The University of Birmingham,

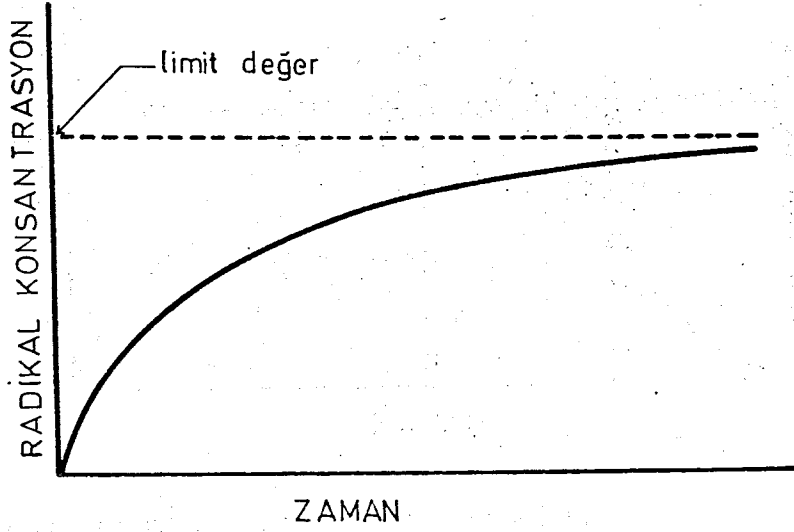
Birmingham, 1972.

- (10) I.M.T. Davidson, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, 1971, 25, 111.
- (11) I.M.T. Davidson, *Specialist Periodical Reports, Chem. Soc., Reaction Kinetics*, 1975, 1, 212.
- (12) M.F.R. Mulcahy ve D.J. Williams, *Aust. J. Chem.*, 1961, 14, 534.
- (13) M.F.R. Mulcahy, D.J. Williams ve J.R. Wilmshurst, *ibid*, 1964, 17, 1329.
- (14) G.O. Pritchard, H.O. Pritchard ve A.F. Trotman-Dickinson, *J. Chem. Soc.*, 1954, (1425).
- (15) D.H. Shaw ve H.O. Pritchard, *Can. J. Chem.*, 1968, 46, 2721.
- (16) C.E. Warin ve R. Pellin, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 2044.
- (17) L.H. Long, *J. Chem. Soc.*, 1956, (3410).
- (18) M. Krech ve S.J. Price, *Can. J. Chem.*, 1967, 45, 157.
- (19) M. Eusuf ve K.J. Laidler, *Can. J. Chem.*, 1964, 42, 1851.
- (20) S.W. Benson, "Foundations of Chemical Kinetics", McGraw Hill, N.Y., 1960.
- (21) R.B. Cundall ve A.S. Davies, *Proc. Roy. Soc., Ser. A.*, 1966, 290, 563.
- (22) T.G. Majury ve E.W.R. Steacie, *Can. J. Chem.*, 1952, 30, 800.
- (23) A.J.C. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 3981.

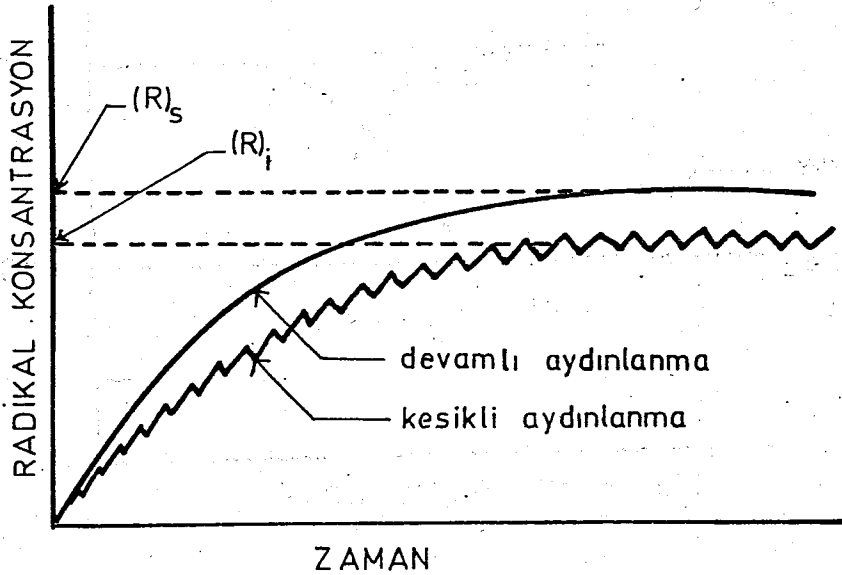
- (24) A.F. Trotman-Dickenson ve E.W.R. Steacie, J. Chem. Phys., 1950, 18, 1097.
- (25) E. Whittle ve E.W.R. Steacie, J. Chem. Phys., 1953, 21, 993.
- (26) P. Gay ve J.C.J. Thynne, Trans. Far. Soc., 1963, 59, 2275.
- (27) R.E. Reppert ve P. Ausloos, J. Phys. Chem., 1963, 66, 2253.
- (28) S. Toby ve J. Nimoy, J. Phys. Chem., 1966, 70, 867.
- (29) R.B. Cundall ve A.S. Davies, Progr. React. Kinet., 1967, 4, 149.
- (30) W.A. Noyes, Jr., G.B. Porter ve J.E. Jolley, Chem., Revs., 1956, 46, 49.
- (31) E. Briers, D.L. Chapman ve E. Walter, J. Chem. Soc., 1926 (502).
- (32) R. Gomer ve G.B. Kishakowsky, J. Chem. Phys., 1951, 19, 85.
- (33) G.B. Kistiakowsky ve E.K. Roberts, 1953, 21, 1637, J. Chem. Phys.
- (34) A. Shepp, J. Chem. Phys., 1956, 24, 939.
- (35) S.W. Benson, "Foundations of Chemical Kinetics", McGraw Hill, N.Y., 1960.
- (36) P. Newitt ve N.L. Arthur, Aust. J. Chem., 1979, 32, 1025.
- (37) J.A. Kerr, A. Stephens ve J.C. Young, Int. J. Chem. Kinet., 1967, 1, 339.

- (38) E.R. Morris ve J.C.T. Thynne, J. Phys. Chem., 1969, 73, 3294.
- (39) A.U. Chaudhry ve B.G. Gowenlock, J. Organometal. Chem., 1969, 16, 221.
- (40) R.E. Berkley, I. Safarik, H.E. Gunning ve O.P. Strausz, J. Phys. Chem., 1973, 77, 1734.
- (41) T.N. Bell ve A.E. Platt. J. Phys. Chem., 1971, 75, 979.
- (42) T.N. Bell ve U.F. Zucher, J. Phys. Chem., 1970, 74, 739.
- (43) E.R. Morris ve J.C.J. Thynne, Trans. Far. Soc., 1970, 66, 183.
- (44) J.A. Kerr ve D.M. Timlin, Int. J. Chem. Kinet., 1971, 3, 69,
- (45) T.N. Bell, Y. Yokata ve A.G. Sherwood, Can. J. Chem., 1976, 54, 2359.
- (46) T.N. Bell ve A.E. Patt, Int. J. Chem. Kinet., 1975, 2, 299.
- (47) T.N. Bell, P. Slate ve A.G. Sherwood, Can. J. Chem., 1974, 52, 1662.
- (48) F. A. Cotton ve G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3<sup>rd</sup> Ed., Inter Science, New York, N.Y., 1972.
- (49) P. Borrell ve A.E. Platt, Trans. Faraday Soc., 1970, 66, 2286.
- (50) J.A. Kerr ve D.M. Timlin, J. Chem. Soc. A., 1969, (1241).
- (51) T.N. Bell ve P.J. Young, Can. J. Chem., 1976, 54, 1617.

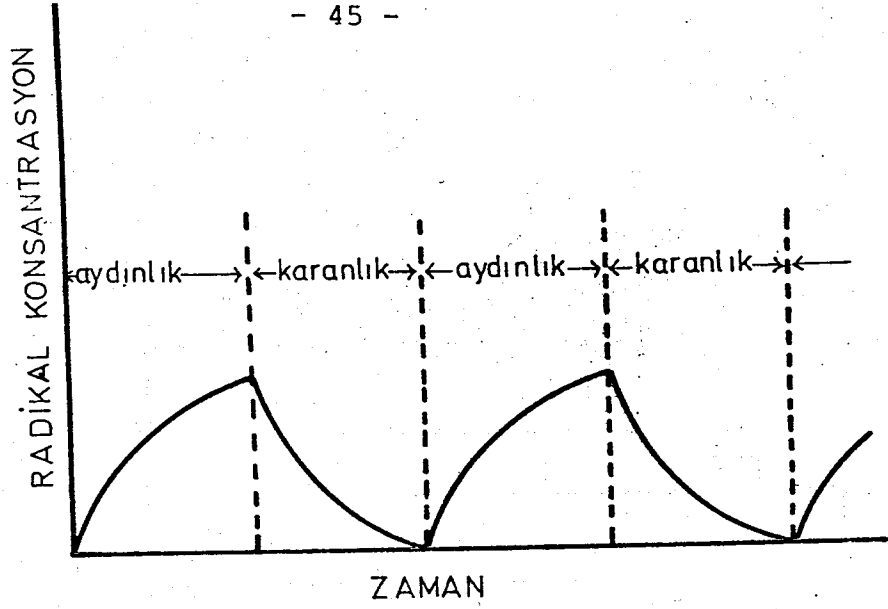
- (52) D.A. Edwards, J.A. Kerr, A.C. Lloyd ve A.F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., 1966, (A621).
- (53) E.R. Morris ve J.C.J. Thyme, Trans. Faraday. Soc., 1968, 64, 3021.
- (54) N.L. Arthur, P. Gray ve A.A. Herod. Can. J. Chem., 1969, 47, 1347.
- (55) N.L. Arthur ve Min-See Lee, Aust. J. Chem., 1976, 29, 1483.
- (56) N.L. Arthur ve K.S. Yeo, Aust. J. Chem., 1972, 25, 803.
- (57) T.N. Bell ve A.E. Platt, Int. J. Chem. Kin., 1971, 3, 307.



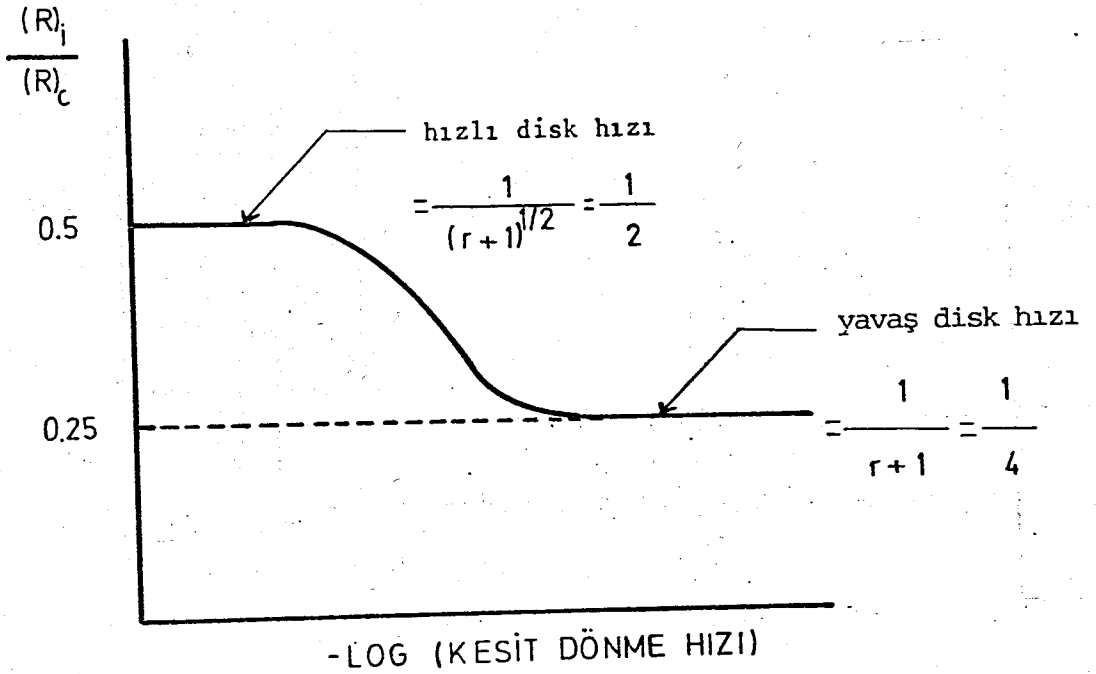
Şekil 1. Devamlı aydınlatmada, radikal konsantrasyonunun zamana karşı artması.



Şekil 2. Kesikli ve devamlı aydınlatmadaki ortalama radikal konsantrasyonları.

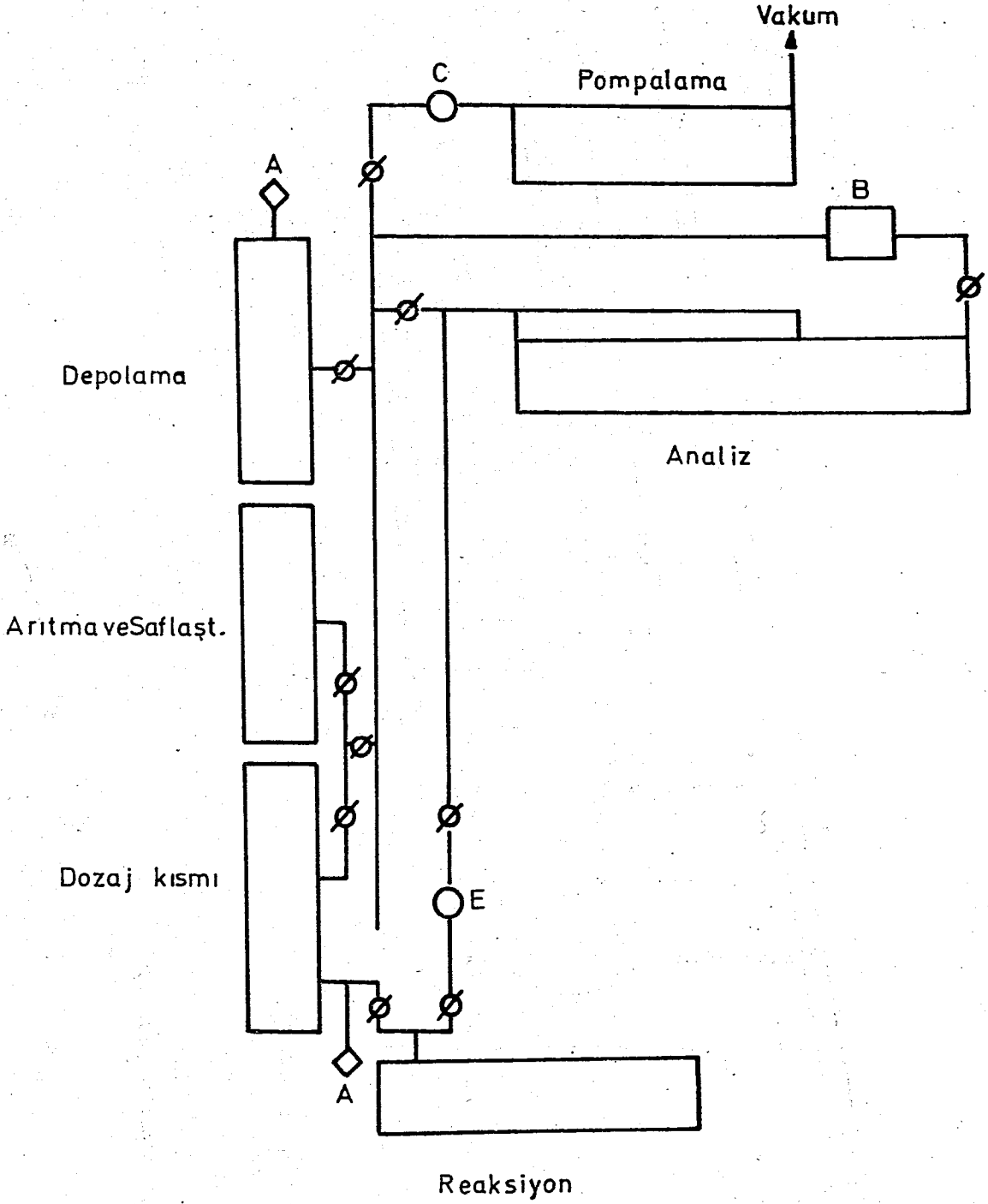


Şekil.3 Radikal konsantrasyonunun zamanla değişmesi.

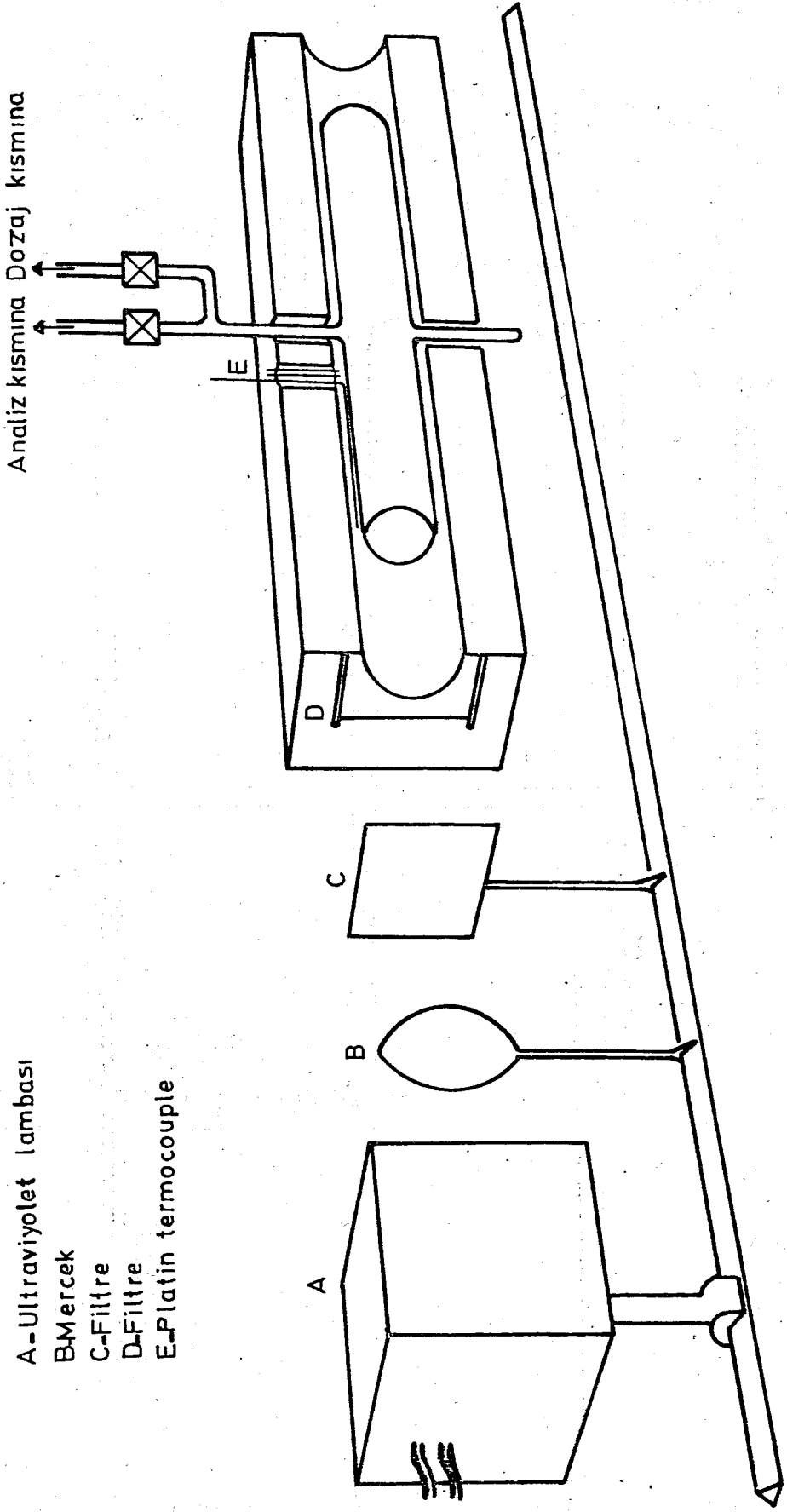


Şekil.4. Disk dönme hızının zamanla değişimi.

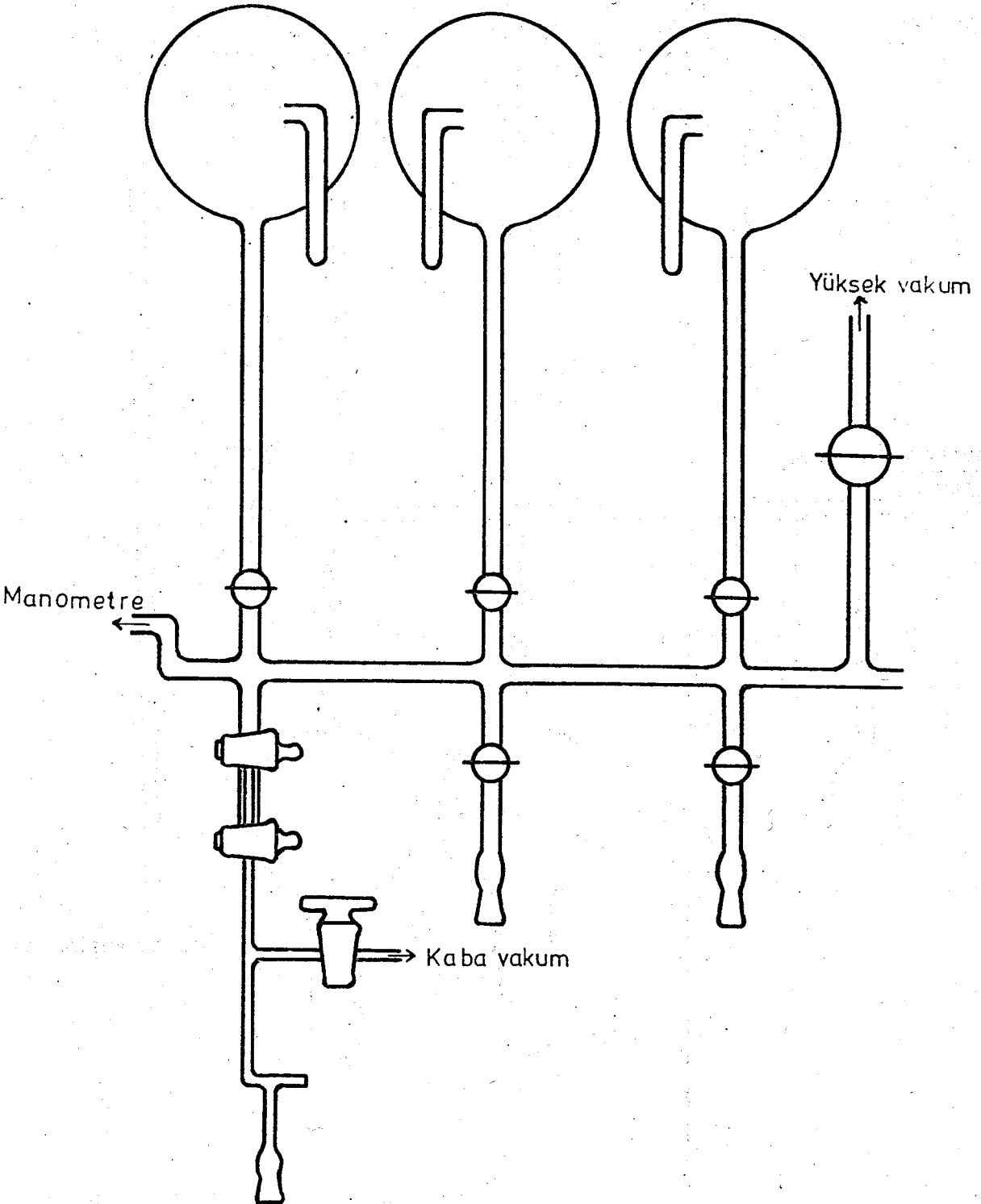
### VAKUM SİSTEMİ



Şekil 5. Sistemin genel görünümü.

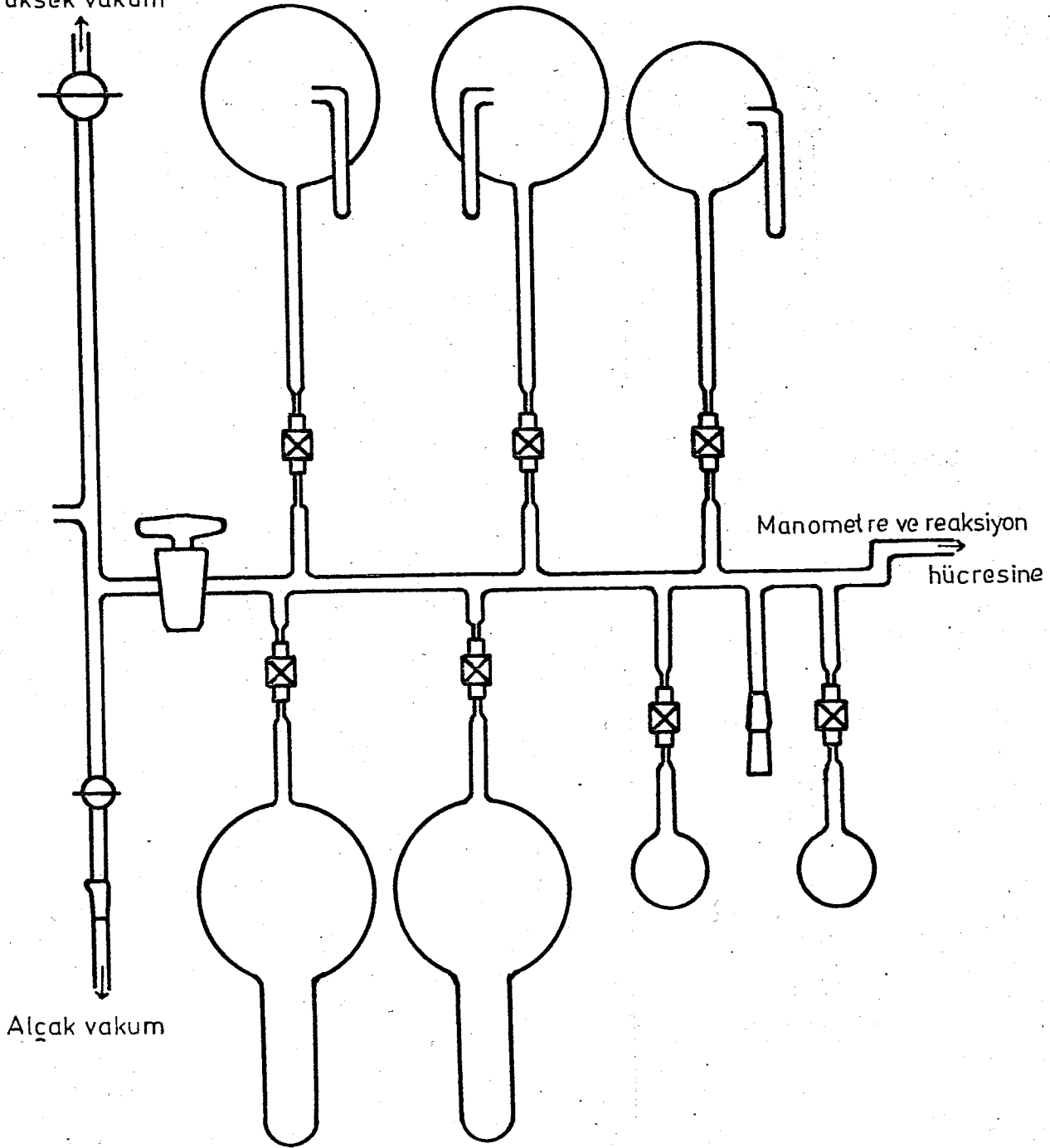


Şekil 6. Reaksiyon hücresi ve optik donanımın genel görünümü.



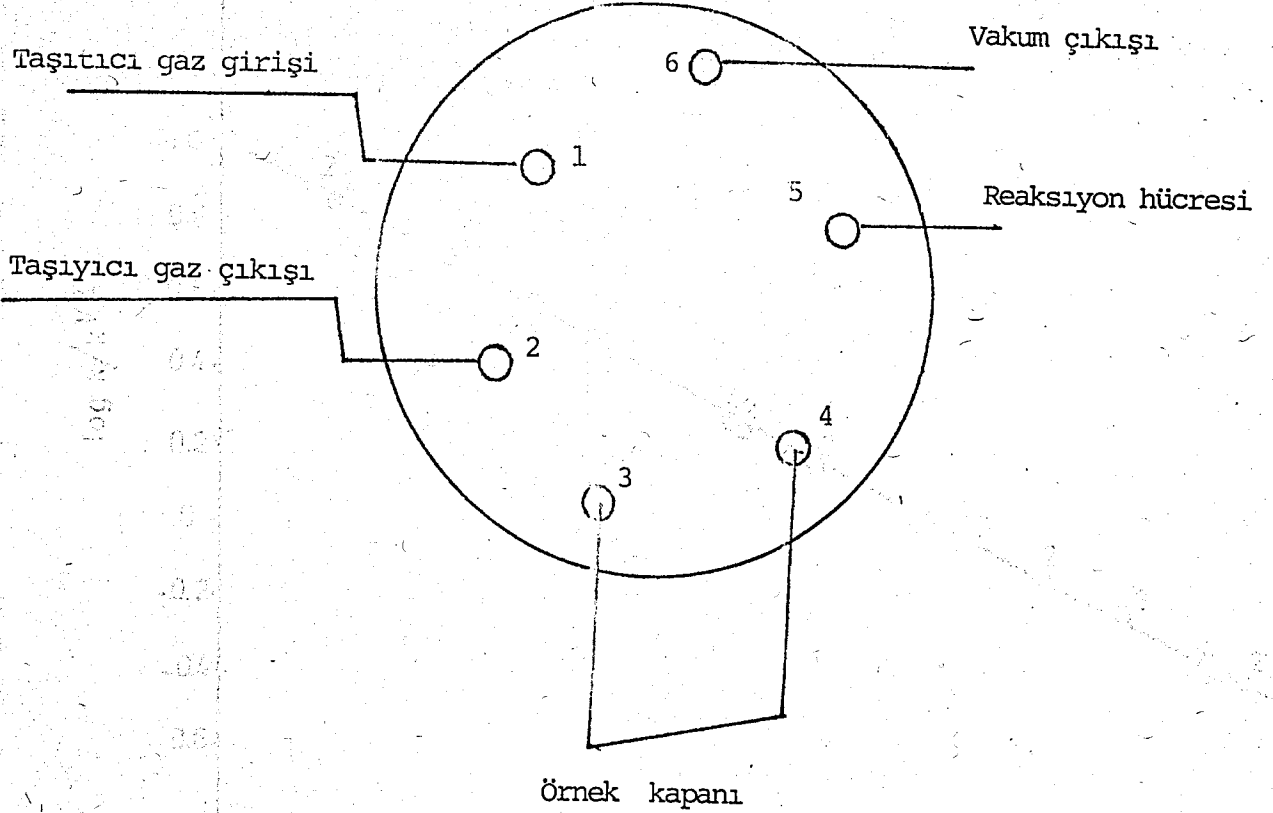
Sekil 7. arıtma bölümü.

Yüksek vakum



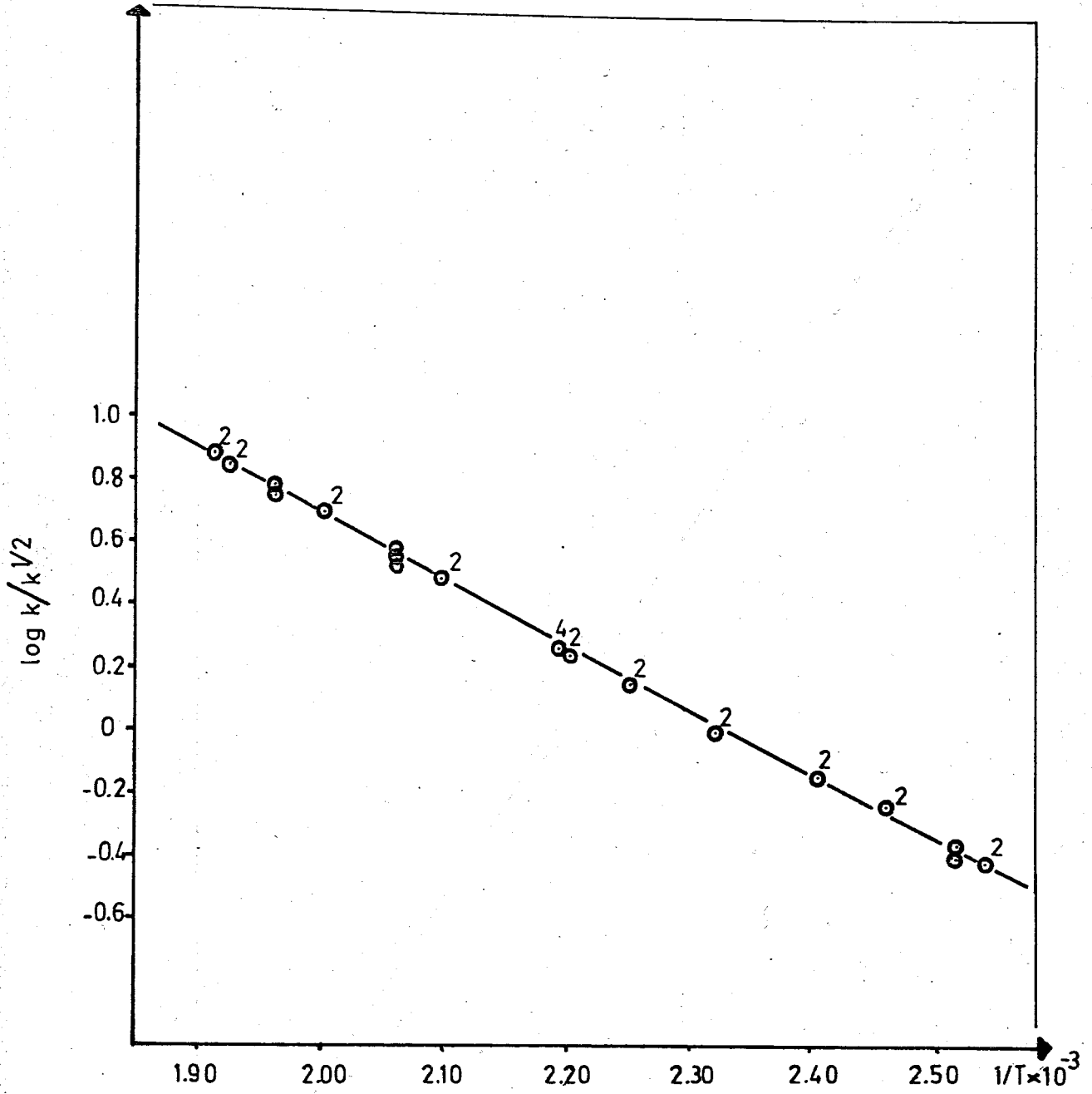
Alçak vakum

Şekil 8. Depolama Bölümü

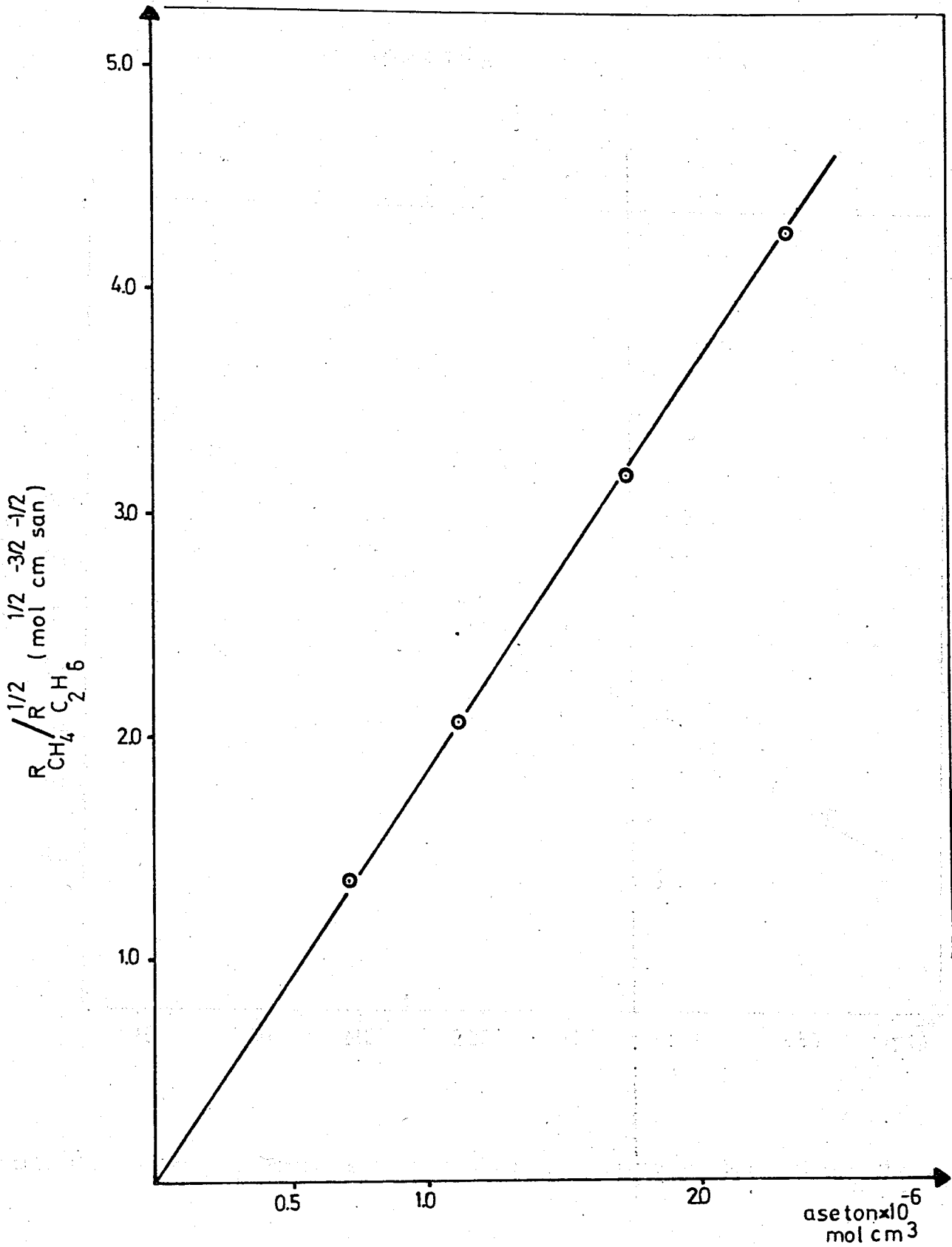


Şekil 9. Aktarıcı vananın ve bağlantılarının görünümü.

### ASETON FOTOLİZ REAKSIYONU

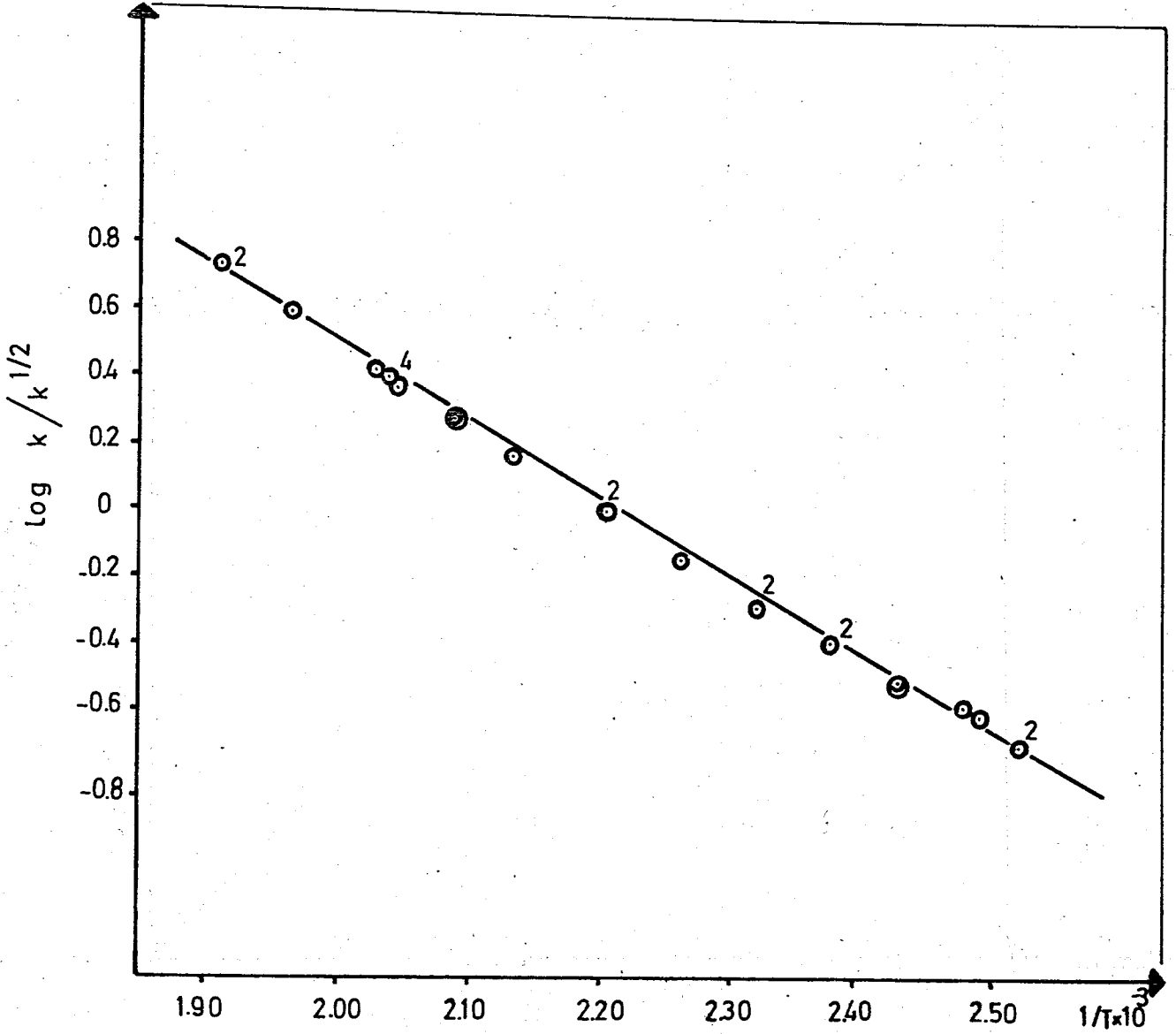


Şekil. 10. Aseton fotolizi deneysel eğrisi.

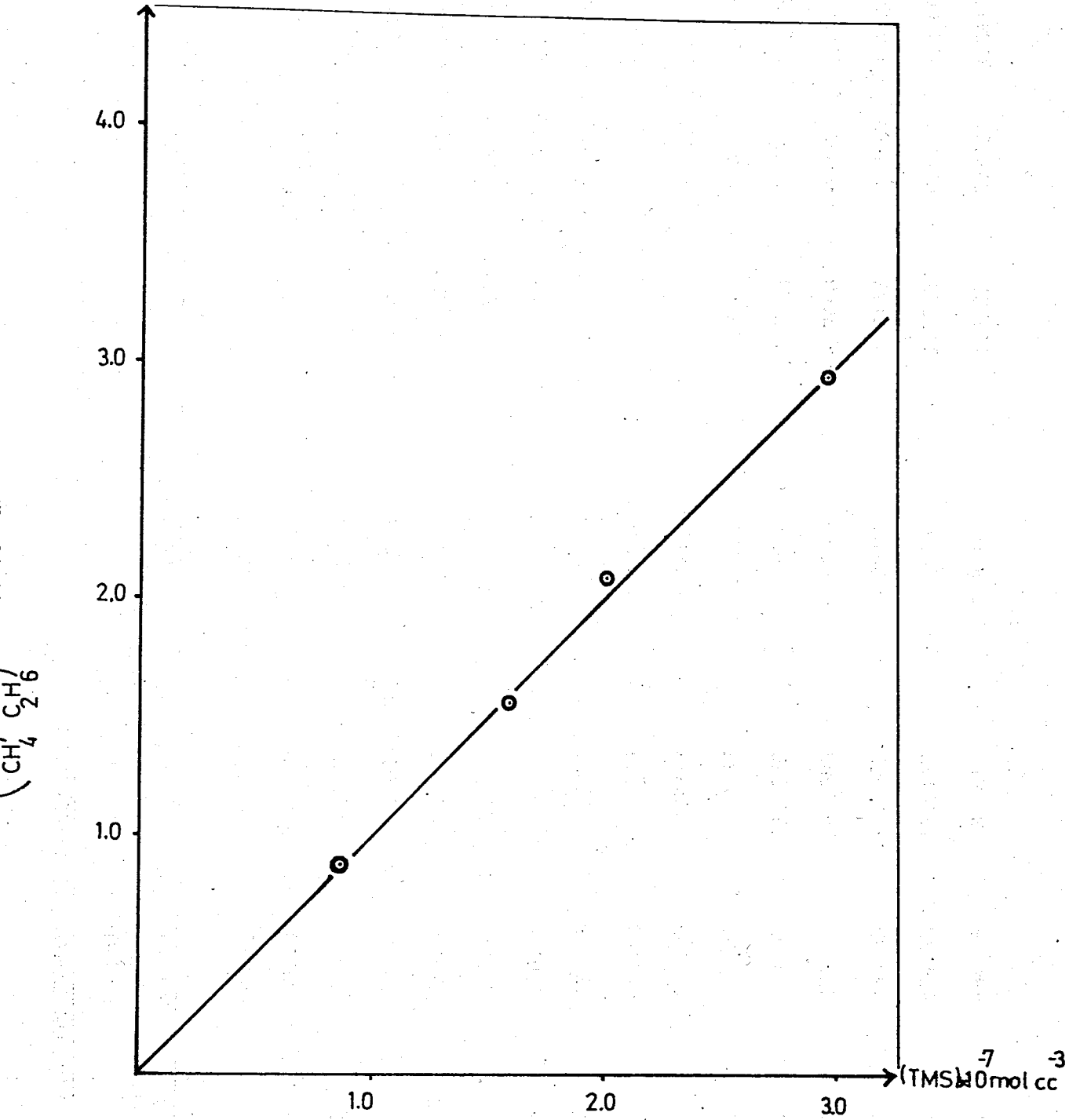


Şekil 11).  $R_{CH_4} / R_{C_2H_6}^{1/2}$  nin aseton konsantrasyonu ile değişimi.

ASETON + TMS



Şekil. 12. Asetonun tetrametilsilan ile fotoliz reaksiyonunun deneysel eğrisi.



ASETON + TMS

Şekil 13.  $R_{CH_4} / R_{C_2H_6}^{1/2}$  nun tetrametilsilan konsantrasyonu ile değişimi.

Tablo 1. ASETON FOTOLİZİ SONUÇLARI

Reaksiyon zamanı (dakika)	Aseton basıncı (mm Hg)	Reaksiyon Hücre Sıcaklığı, K	Metanın Oluşum hızı/10 <sup>-2</sup> mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	Etanın Oluşum hızı/10 <sup>-11</sup> mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	Aseton Konsantrasyonu 10 <sup>-6</sup> mol cm <sup>-3</sup>	Aseton Bozunur- luğu %	Hız sabiti	Log hız sabiti		
23	5	2.5141	45.65	397.75	2.7924	1.3618	1.8404	0.3319	0.411	-0.3860
24	5	2.5122	48.61	398.05	3.1148	1.4507	1.9582	0.3373	0.4176	-0.3792
25	5	2.4507	48.82	408.05	4.3677	1.5786	1.9185	0.4101	0.5730	-0.2418
26	5	2.4507	48.56	408.05	4.3044	1.5413	1.9083	0.4040	0.5746	-0.2407
27	5	2.4030	50.14	416.15	5.3317	1.5371	1.9320	0.4348	0.7039	-0.1525
28	5	2.4030	50.86	416.15	5.5861	1.6139	1.9597	0.4505	0.7084	-0.1497
29	5	2.3248	50.68	430.45	7.3208	1.4642	1.8879	0.5035	1.0134	0.00576
30	5	2.3248	50.17	430.15	7.1878	1.4569	1.8702	0.5024	1.0069	0.00298
31	5	2.2550	51.66	444.05	9.9177	1.3670	1.8633	0.5841	1.4396	0.1582
32	5	2.2520	50.13	444.05	9.2313	1.2803	1.8102	0.5610	1.4252	0.1539
33	5	2.2024	51.15	454.05	11.2637	1.1831	1.8064	0.6154	1.8129	0.2583
34	5	2.2024	50.16	454.05	11.1272	1.1979	1.7714	0.6256	1.8149	0.2589
35	5	2.0971	52.54	476.85	16.3585	0.9059	1.7668	0.7470	3.0763	0.4880
36	5	2.0971	51.02	466.85	15.7085	0.8918	1.7157	0.7437	3.0660	0.4866
37	5	2.0642	52.10	484.45	17.9147	0.8963	1.7245	0.8161	3.4700	0.5403
38	5	2.0642	51.76	484.45	18.9811	0.8316	1.7132	0.8421	3.8419	0.5845

Tablo 1.'in devamı.

Deney No	Reaksiyon zamanı (dakika) $1/T \times 10^{-3}$	Aseton basıncı (mm Hg)	Reaksiyon Hücresi Sıcaklığı K	Metanın Oluşum Hızı $10^{-12}$ mol $cm^{-3} s^{-1}$	Etanın Oluşum Hızı $10^{-11}$ mol $cm^{-3} s^{-1}$	Aseton Konsantrasyonu $10^{-6}$ mol $cm^{-3}$	Aseton Bozunur-luğu & sabiti	Hız sabiti	Log Hız sabiti	
39	5	2.0078	50.33	498.05	20.4750	0.6597	1.6204	0.8965	4.9195	0.6919
40	5	2.0078	52.18	498.05	21.5745	0.6921	1.6800	0.9103	4.8816	0.6886
41	5	1.9629	49.84	509.45	21.0917	0.5448	1.5687	0.9131	5.7604	0.7605
42	5	1.9629	54.52	509.45	24.5394	0.5667	1.7160	0.9514	6.0068	0.7786
43	5	1.9148	64.51	522.25	25.9558	0.4654	1.6737	0.9887	7.1886	0.8566
44	5	1.9170	54.08	521.65	25.1736	0.4462	1.6624	0.9637	7.1687	0.8554
45	5	2.1971	20.37	455.15	3.2914	0.5852	0.7176	0.5630	1.8960	0.2778
46	5	2.1971	32.07	455.15	5.9020	0.8163	1.1298	0.5741	1.8283	0.2620
47	5	2.1971	49.57	455.15	10.7257	1.1448	1.7463	0.6098	1.8152	0.2589
48	5	2.1971	66.18	455.15	15.7765	1.3700	2.3315	0.6249	1.8281	0.2620
49	5	2.0625	51.08	484.85	17.3565	0.8457	1.0983	0.8017	3.5330	0.5481
50	5	2.0625	52.19	484.85	18.4327	0.8494	1.7260	0.8217	3.6642	0.5640
51	5	1.9259	52.98	519.25	24.4543	0.4569	1.6361	0.9592	6.9925	0.8446
52	5	1.9259	51.80	519.25	23.6464	0.4511	1.5975	0.9532	6.9691	0.8483
53	5	2.5377	51.10	394.05	3.0395	1.5273	2.0387	0.3328	0.3815	-0.4185
54	5	2.5377	53.14	394.05	3.1354	1.4730	2.1624	0.3092	0.3778	-0.4227

Tablo 3. ASETON - TETRAMETİLSİLAN SONUÇLARI

Deney No	$1/TX10^{-3}$	Reaksiyon Zamanı (dk)	Aseton Basıncı (mm)	TMS Basıncı (mm)	Reaksiyon Hücre Sıcaklığı (K)	$R_M$ Metan Oluşum Hızı $\text{mol cc}^{-3}\text{dak}^{-1} \times 10^{-12}$	$R_E$ Etan Oluşum Hızı $\text{mol cc}^{-3}\text{dak}^{-1} \times 10^{-12}$	Metanın Asetondan Üretilme Hızı $\text{mol cc}^{-3}\text{dak}^{-1} \times 10^{-12}$	Metanın $X10^{-12}$ TMS Üretilme Hızı $\text{mol cc}^{-3} \text{min}^{-1}$	(A) $X10^{-7}$	(TMS) $X10^{-6}$	% Parçalanma	Hız Sabiti $k/k^{1/2}$	$\log k/k^{1/2}$
9	2.5288	25	22.05	49.03	395.45	1.9365	6.9851	0.9120	1.0246	8.9410	1.9881			
10	2.5288	25	22.75	48.99	395.45	1.9998	7.2153	0.9563	1.0435	9.2248	1.9864	0.1461	0.1950	
11	2.4786	25	22.73	50.22	403.45	2.4192	6.4127	1.1238	1.2954	9.0340	1.9960	0.1510	0.1956	-0.7010
12	2.4885	25	22.65	49.44	401.85	2.2881	6.3163	1.0640	1.2240	9.0380	1.9728	0.1818	0.2563	-0.7087
13	2.4263	25	20.95	50.92	412.15	2.7470	5.9461	1.2558	1.4913	8.1508	1.9811	0.1740	0.2469	-0.5913
14	2.4263	25	23.24	50.11	412.15	3.0142	6.8635	1.4966	1.5176	9.0417	1.9496	0.2080	0.3087	-0.6075
15	2.3778	25	22.20	52.02	420.55	3.6181	5.9938	1.6531	1.9650	8.4646	1.9835	0.2319	0.2971	-0.5105
16	2.3778	25	21.62	51.17	420.55	3.5229	6.0271	1.6144	1.9085	8.2434	1.9510	0.2736	0.4047	-0.5271
17	2.3232	25	22.04	51.17	430.45	4.4744	5.8682	2.0640	2.4104	8.2103	1.9062	0.2708	0.4047	-0.3929
18	2.3232	25	22.35	52.54	430.45	4.5023	5.7950	2.0800	2.4104	8.2103	1.9062	0.3521	0.3984	-0.3996
19	2.2609	25	22.30	54.02	442.35	5.5625	4.7764	2.4765	2.4223	8.3258	1.9572	0.3451	0.5220	-0.2823
20	2.2005	25	21.27	53.83	454.45	6.5642	4.3141	2.7638	3.0859	8.0837	1.9582	0.4261	0.5141	-0.2889
21	2.2005	25	23.78	52.47	454.45	7.0929	4.3141	3.2635	3.8004	7.5050	1.8994	0.5184	0.7211	-0.1420
22	2.1315	25	22.41	54.08	469.15	8.2874	3.1099	3.5244	3.8293	8.3906	1.8514	0.5747	1.0175	0.007521
23	2.0870	25	21.78	54.92	479.15	9.1925	2.3878	3.6370	4.7631	7.6595	1.8484	0.6725	0.9958	-0.001818
24	2.0870	25	22.31	54.83	479.15	9.4432	2.6121	3.8998	5.5555	7.2888	1.8379	0.7502	1.4612	0.1647
25	2.0373	20	22.18	55.21	490.85	10.4009	1.9169	4.1187	5.5434	7.4662	1.8349	0.7720	1.9578	0.2918
26	2.0273	20	22.57	52.61	490.85	10.8088	2.1130	4.4004	6.2822	7.2457	1.8036	0.6920	1.8692	0.2717
27	1.9648	20	22.22	57.39	508.95	12.4896	1.2597	4.5713	6.4084	7.3731	1.7187	0.7547	2.5158	0.4007
28	1.9119	15	20.81	57.94	523.05	12.7207	0.7670	4.1939	7.9184	7.0006	1.8081	0.8289	2.5652	0.4091
29	1.9119	15	22.23	57.19	523.05	13.5245	0.8660	4.7604	8.5268	6.3797	1.7763	0.6445	3.9019	0.5913
30	2.2043	25	21.68	24.24	453.65	5.1615	5.0557	3.1669	8.7641	6.8150	1.7533	0.6943	5.4815	0.7389
31	2.2043	25	23.06	45.74	453.65	6.5815	4.5894	3.2094	8.6740	7.6631	0.8674	0.8926	5.3717	0.7301
32	2.2043	25	22.58	60.86	453.65	7.1645	4.0097	2.9374	8.1509	3.3721	1.6168	0.6106	1.0227	0.009745
33	2.2043	25	22.43	84.07	453.65	7.8437	3.5069	2.7389	4.2301	7.9813	2.1512	0.4998	0.9736	-0.01162
									5.1149	7.9283	2.9716	0.3959	0.9820	-0.00789
													0.9191	-0.03662

Tablo 5. METİL RADİKALLERİNİN TETRAMETİLSİLAN İLE FOTOLİZİNDEN ELDE EDİLEN  
ARRHENIUS PARAMETRELERİ

Reaksiyon	T (K)	Radikal Kaynağı	Log A (A/cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> san <sup>-1</sup> )	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log k(400 K) K/cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> san <sup>-1</sup>	REF
CH <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	370-526	(CH <sub>3</sub> N) <sub>2</sub>	11.53 ± 0.20	43.22 ± 0.41	5.88	38
CH <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	396-476	(CH <sub>3</sub> N) <sub>2</sub>	11.54 ± 0.26	42.72 ± 0.51	5.96	37
CH <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	331-487	(CH <sub>3</sub> N) <sub>2</sub>	11.34 ± 0.09	40.38 ± 0.16	6.06	40
CH <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	373-448	(CH <sub>3</sub> N) <sub>2</sub>	10.99 ± 0.17	27.71 ± 0.58	6.63	39
CH <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	395-523	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	11.83 ± 0.06	44.65 ± 0.51	6.00	(a)
CH <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	336-453	(CH <sub>3</sub> N) <sub>2</sub>	11.92 ± 0.04	44.99 ± 0.53	6.05	(b)

(a) Arıcan H., Doçentlik Tezi, 1982

(b) Evvelki çalışmalar

Tablo 6.  $CD_3, CF_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5$  ve  $C_2F_6$  RADİKALLERİNİN TETRAMETİLSİLAN İLE FOTOLİZİNDEN ELDE EDİLEN ARRHENIUS PARAMETRELERİ

Reaksiyon	T (K)	Radikal Kaynağı	Log A ( $A/cm^3 mol^{-1} san^{-1}$ )	E ( $kJ mol^{-1}$ )	Log k (400 K) ( $K/cm^3 mol^{-1} san^{-1}$ )	RE
$CD_3 + (CH_3)_4Si$	(396-436)	$(CD_3)_2CO$	$11.85 \pm 0.10$	$43.43 \pm 0.21$	6.17	37
En iyi değer	(423-573)	$(CD_3)_2CO$	$11.90 \pm 0.09$	$44.94 \pm 0.20$	6.03	41
En iyi değer	(396-573)		$11.87 \pm 0.32$	$43.89 \pm 0.67$	6.13	
$CF_3 + (CH_3)_4Si$	(330-433)	$(CF_3)_2CO$	$11.88 \pm 0.07$	$30.22 \pm 0.12$	7.93	37
En iyi değer	(345-526)	$CF_3I$	$12.01 \pm 0.10$	$31.81 \pm 0.18$	7.84	41
En iyi değer	(332-478)	$(CF_3)_2CO$	$11.93 \pm 0.08$	$30.72 \pm 0.14$	7.91	
En iyi değer	(330-573)		$11.89 \pm 0.07$	$30.47 \pm 0.14$	7.91	
$CH_2F + (CH_3)_4Si$	(335-443)	$(CH_2F)_2CO$	$11.68 \pm 0.18$	$50.16 \pm 0.45$	5.12	44
En iyi değer	(334-442)	$(CHF_2)_2CO$	$11.70 \pm 0.07$	$42.97 \pm 0.13$	6.08	44
$C_2H_5 + (CH_3)_4Si$	(423-522)	$(C_2H_5)_2CO$	$11.88 \pm 0.15$	$47.82 \pm 0.33$	5.63	37
En iyi değer	(326-427)	$(C_2F_5CO)_2O$	$11.33 \pm 0.03$	$29.26 \pm 0.05$	7.51	45

Tablo 7.  $\text{CH}_3$  VE  $\text{CF}_3$  RADİKALLERİ İLE  $\text{M}(\text{CH}_3)_x$  I REAKSIYONUNUN ARHENIUS PARAMETRELERİ

Substrat	Radikal	$\text{Log A}$ $(\text{A/cm mol}^{-1} \text{san}^{-1})$	$E$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{Log k}$ $(400 \text{ K})$	$A_{\text{CF}_3} / A_{\text{CH}_3}$	$E_{\text{CH}_3} - E_{\text{CF}_3}$	$k_{\text{CF}_3} / k_{\text{CH}_3}$	REF
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3$	11.85	37.08	7.00	1.0	18.41	260	52
	$\text{CH}_3$	11.85	18.64	9.41				53
$\text{O}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3$	11.62	41.76	6.16	1.2	13.42	71	54
	$\text{CF}_3$	11.71	28.34	8.01				54
$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3$	11.62	38.33	6.61	2.7	9.66	49	55
	$\text{CF}_3$	12.05	28.67	8.30				56
$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CD}_3$	11.80	41.34	6.40	0.63	13.80	40	57
	$\text{CF}_3$	11.60	27.54	8.00				57

(a) Bu çalışma

(b) Tablo elde edilen en iyi değerler

Tablo 7.'nin devamı.

Substrat	Radikal	Log A ( $\text{A}/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{san}^{-1}$ )	E ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Log k (400 K)	$A_{\text{CF}_3} / A_{\text{CH}_3}$	$E_{\text{CH}_3} - E_{\text{CF}_3}$	$k_{\text{CF}_3} / k_{\text{CH}_3}$	REF
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CD <sub>3</sub>	12.33	50.20	5.77				50
	CF <sub>3</sub>	12.00	34.99	7.42	0.47	15.21	45	46
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CD <sub>3</sub>	11.87	43.39	6.13				(b)
	CF <sub>3</sub>	11.89	30.47	7.91	1.0	13.42	60	(b)
	CH <sub>3</sub>	11.83	44.65		1.0	14.18		(a)
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CD <sub>3</sub>	11.40	42.34	5.87				47
	CF <sub>3</sub>	11.70	30.81	7.67	2.0	11.54	63	46
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CD <sub>3</sub>	12.16	47.19	5.99				47
	CH <sub>3</sub>	12.00	32.14	7.80	0.69	15.05	65	46.51