

# **MIKROVLNNÁ FOTOCHEMIE**

## **2- a 4-terc-butylofenolů**

---

**Vladimír Círka, Jana Kurfürstová, Jindřich Karban  
a Milan Hájek**



**Ústav chemických procesů  
Akademie věd  
Praha 6 - Suchbát**

# MIKROVLNNÁ FOTOCHEMIE

= kombinace **mikrovlnného** a **UV** záření



$\lambda \approx 12 \text{ cm}$

$E \approx 10^{-5} \text{ eV}$

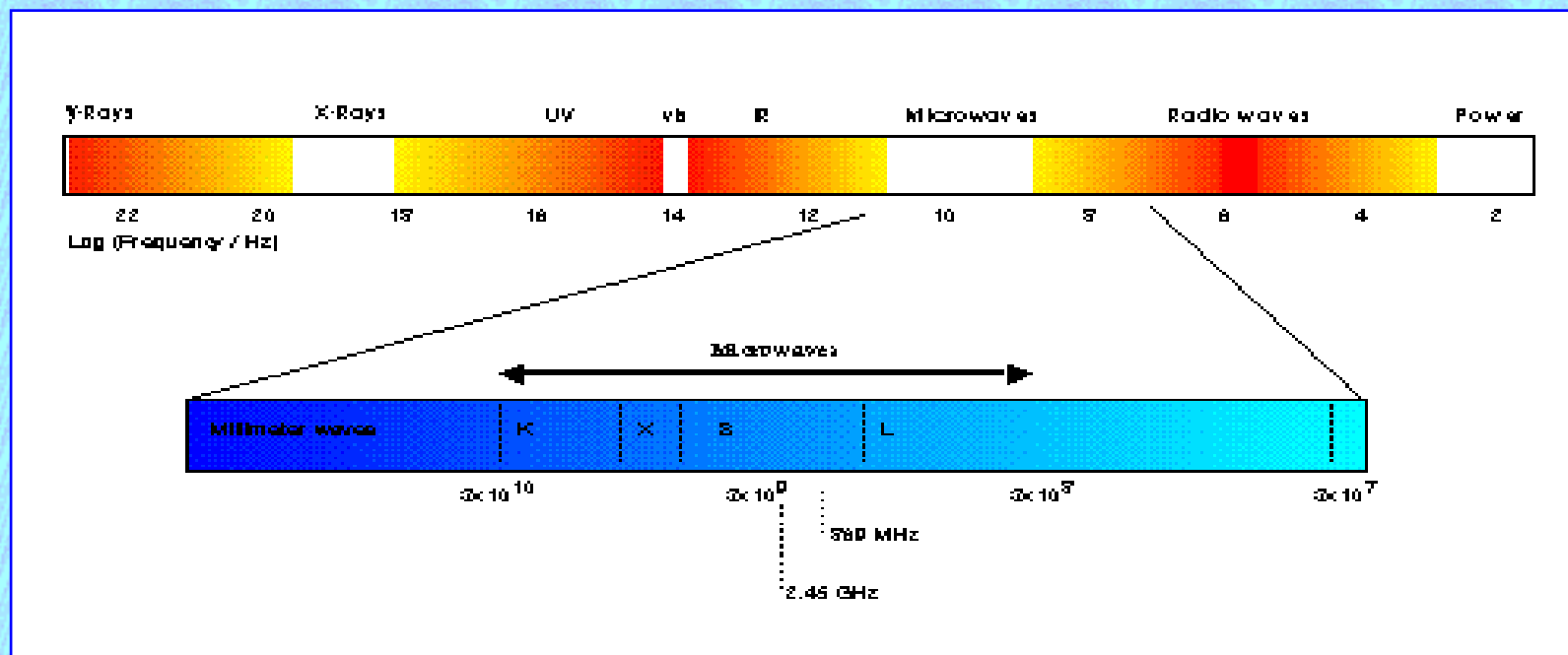
$E \approx 1 \text{ J/mol}$



$\lambda \approx 180 - 400 \text{ nm}$

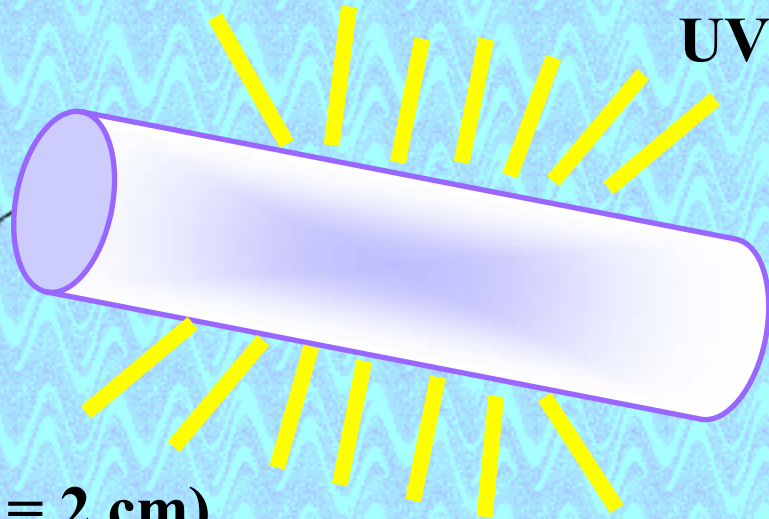
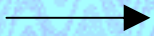
$E \approx 6.9 - 3.1 \text{ eV}$

$E \approx 660 - 300 \text{ kJ/mol}$

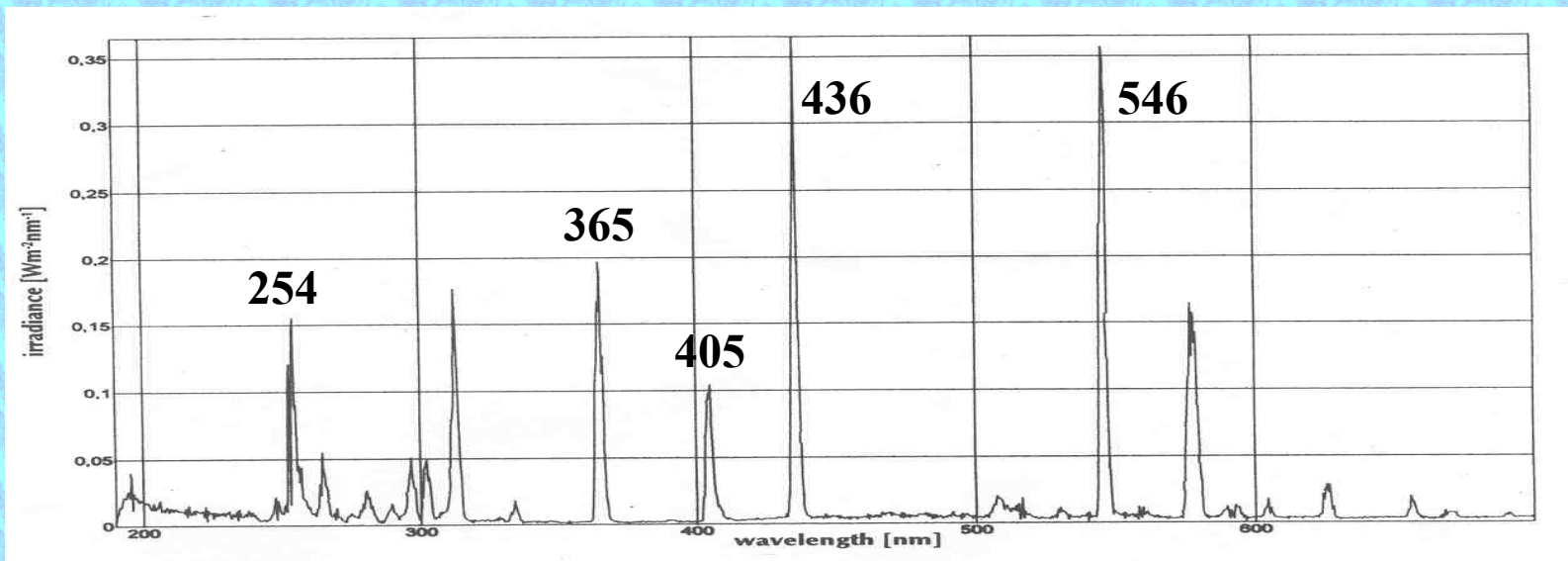


# BEZELEKTRODOVÉ LAMPY

mikrovlny



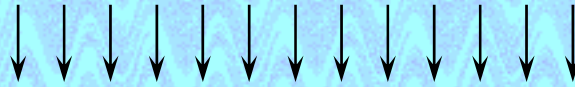
křemenný válec ( $l = 5 \text{ cm}$ ,  $\text{Ø} = 2 \text{ cm}$ ),  
inertní plyn (Ar 5 Torr), rtuť



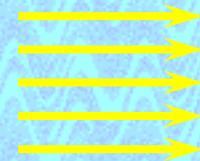
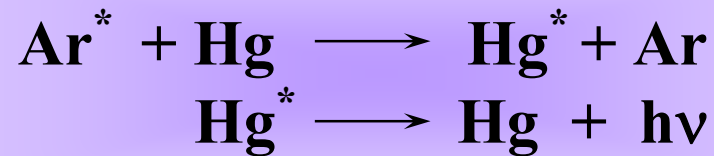
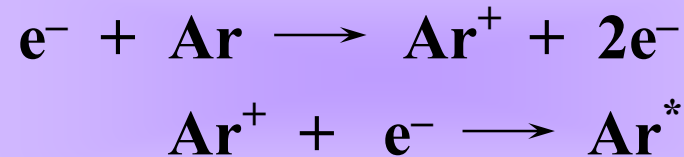


# VZNIK UV ZÁŘENÍ POMOCÍ MIKROVLN

**mikrovlnné záření**



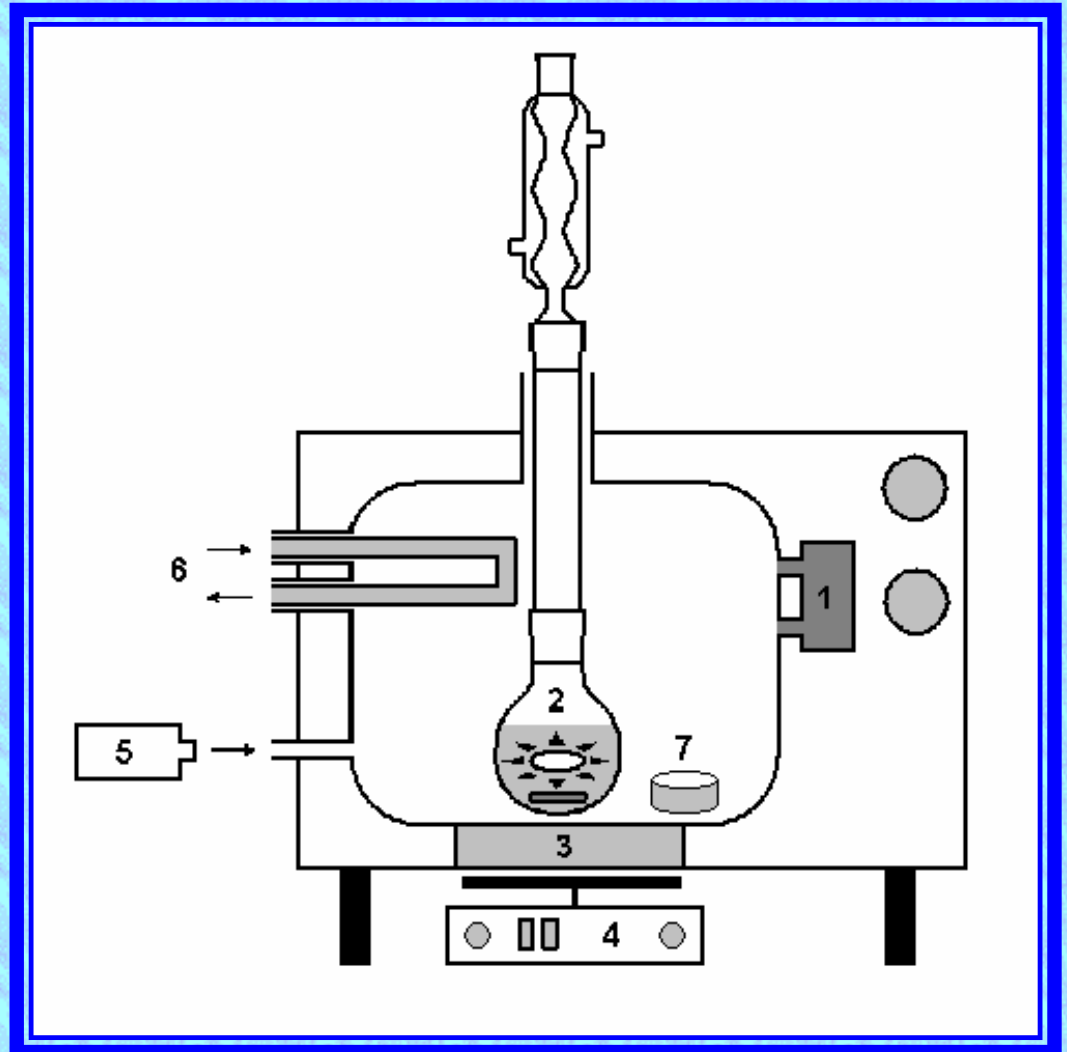
**magnetizovaná  
plazma**



**$h\nu$**

# Mikrovlnný fotochemický reaktor:

- (1) *magnetron,*
- (2) *reakční směs s bezelektrodovou lampou,*
- (3) *hliníková deska,*
- (4) *magnetická míchačka,*
- (5) *IČ pyrometr,*
- (6) *cirkulující voda ve skleněné trubici,*
- (7) *pevný absorber.*

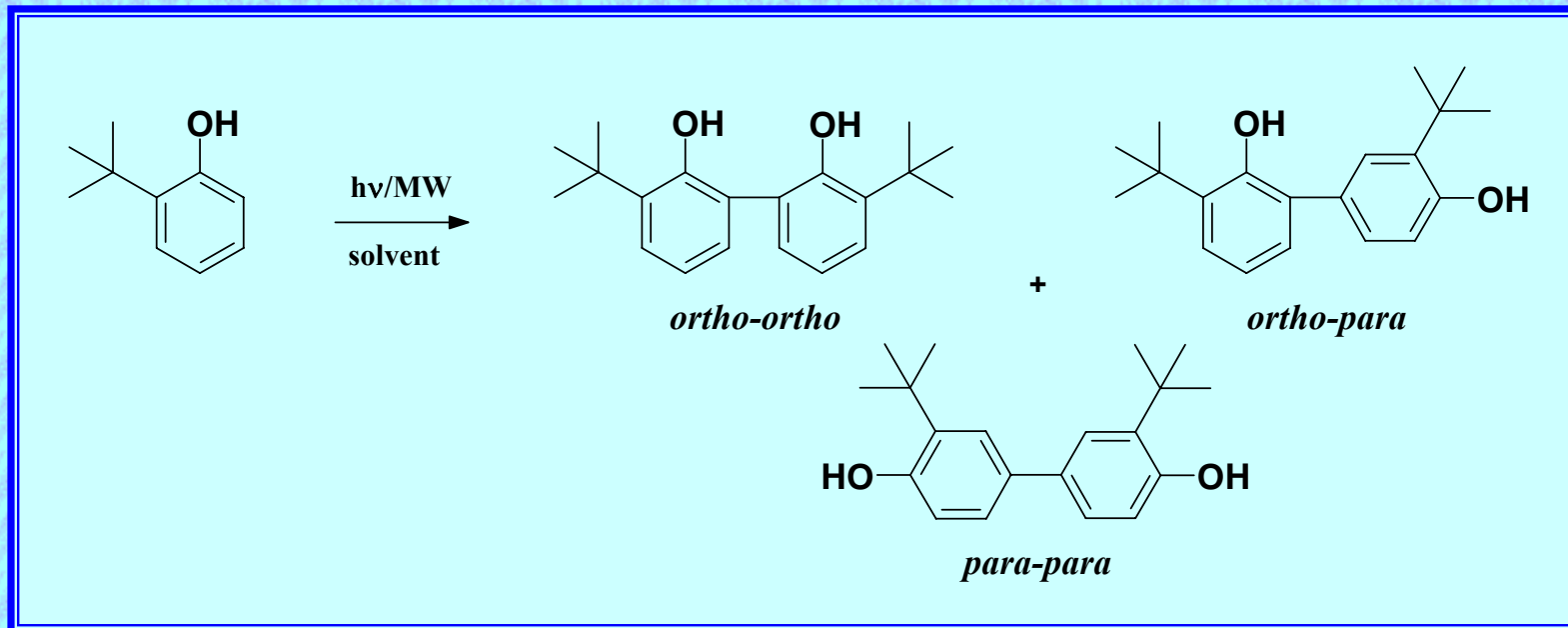


# **Mikrovlnný fotoreaktor**



# Aplikace mikrovlnné fotochemie

## Transformace 2-*terc*-butylfenolu

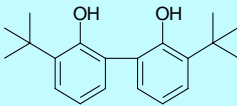
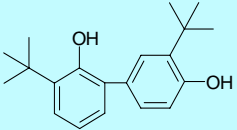
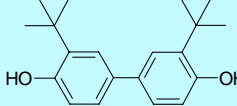


**Vliv: A) polarity rozpouštědla**

**B) typu senzibilátoru**

**C) UV či MW-UV záření**

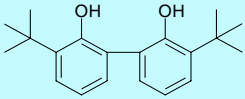
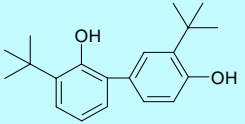
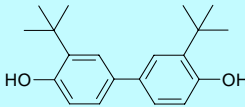
# Přímá fotolýza 2-*tert*-butylfenolu

Solvent	Druh záření	Selektivita reakce [%]			Stupeň přeměny [%]
		 <i>ortho-ortho</i>	 <i>ortho-para</i>	 <i>para-para</i>	
<i>n</i> -Hexan	MW-UV	45	55	0	46
	UV	36	64	0	37
<i>n</i> -Heptan	MW-UV	45	55	0	52
	UV	45	55	0	43
Toluen	MW-UV	44	56	0	23
Acetonitril	MW-UV	0	100	0	10
	UV	0	100	0	7
Methanol	MW-UV	0	0	0	0
	UV	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> COOH	MW-UV	12	73	15	10
Voda	MW-UV	0	62	38	11
	UV	13	69	18	2

c(2TBP) = 0,04 mol l<sup>-1</sup>, t = 2 hod.

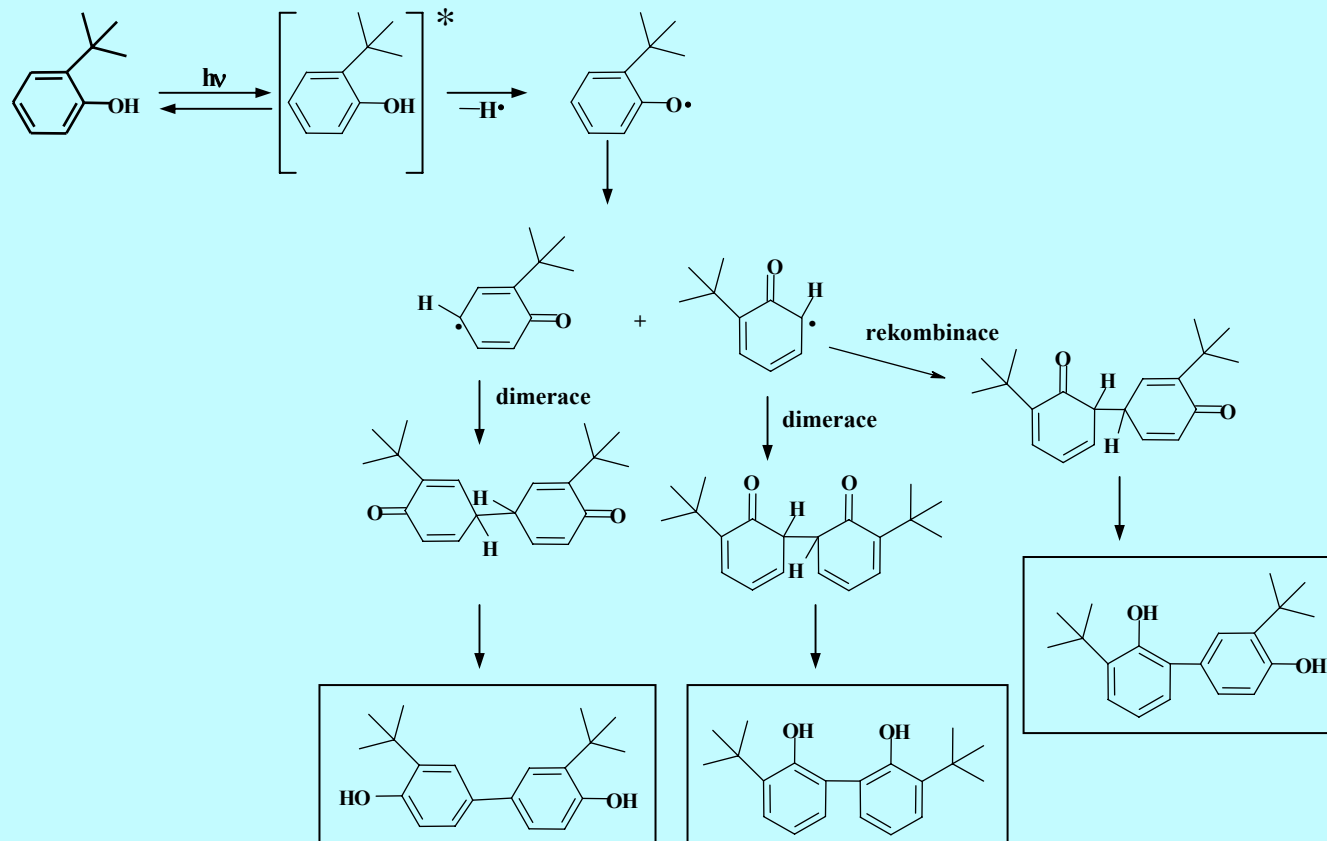


# Senzibilovaná fotolýza 2-*tert*-butylfenolu

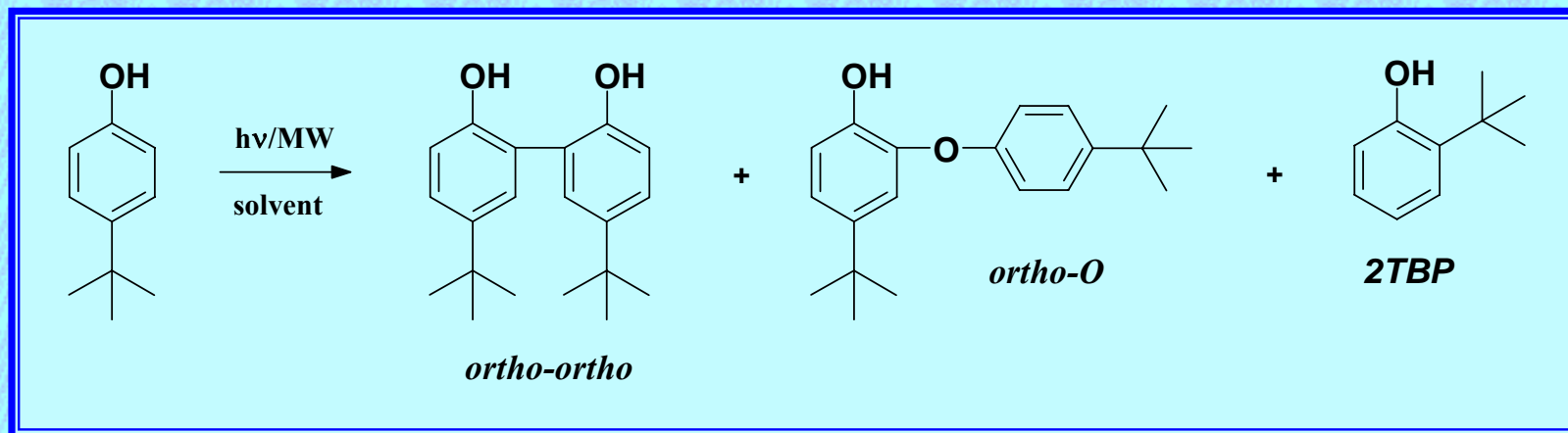
Solvent	Senzibilátor	Druh záření	Selektivita reakce [%]			Stupeň přeměny [%]
			 <i>ortho-ortho</i>	 <i>ortho-para</i>	 <i>para-para</i>	
<i>n</i> -Hexan	Acetofenon	MW-UV	44	56	0	36
		UV	57	43	0	47
	Benzofenon	MW-UV	40	60	0	46
		UV	47	53	0	34
	Akridin	MW-UV	13	87	0	27
		UV	18	82	0	12
	Naftalen	MW-UV	32	68	0	25
		UV	27	73	0	22
	Antracen	MW-UV	38	62	0	27
	Acetonitril	Acetofenon	MW-UV	55	30	15
Akridin		MW-UV	0	46	54	24
		UV	0	45	55	23
Naftalen		MW-UV	0	100	0	5
Antracen	MW-UV	0	100	0	4	

$c(2TBP) = 0,04 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $t = 2 \text{ hod.}$ , reflux, molární poměr 2TBP/senzibilátor = 1:1

# Mechanismus fotolýzy 2-*terc*-butylfenolu



# Transformace 4-*terc*-butylfenolu



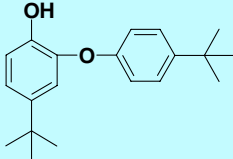
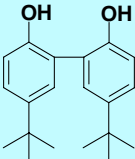
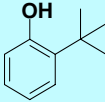
**Vliv: A) polaritu rozpouštědla**

**B) typu senzibilátoru**

**C) UV či MW-UV záření**

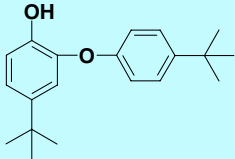
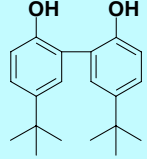
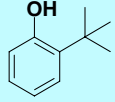


## Přímá fotolýza 4-*tert*-butylfenolu

Solvent	Druh záření	Selektivita reakce [%]			Stupeň přeměny [%]
		 <i>ortho-O</i>	 <i>ortho-ortho</i>	 <i>2TBP</i>	
<i>n</i> -Hexan	MW-UV	22	62	16	20
	UV	27	46	27	18
<i>n</i> -Heptan	MW-UV	58	30	12	36
	UV	58	28	14	29
Toluen	MW-UV	34	60	6	8
Acetonitril	MW-UV	0	100	0	3
	UV	0	100	0	2
Methanol	MW-UV	0	0	0	0

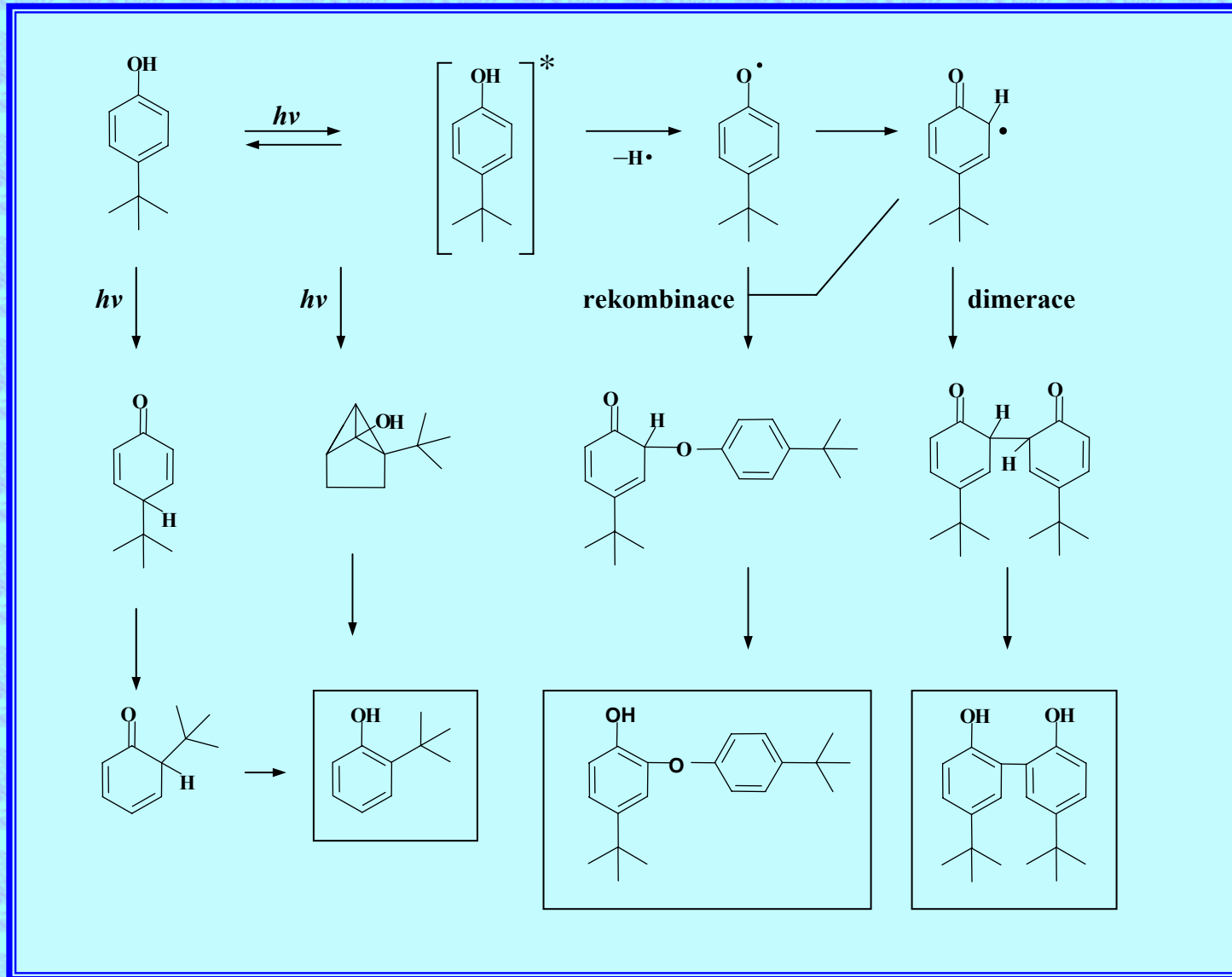
c(4TBP) = 0,04 mol/l, t = 2 hod., reflux

# Senzibilovaná fotolýza 4-*terc*-butylfenolu

Solvent	Senzibilátor	Druh záření	Selektivita reakce [%]					Stupeň přeměny [%]
			 <i>ortho-O</i>	 <i>ortho-ortho</i>	 <i>2TBP</i>	<i>2TBP ortho-ortho</i>	<i>2TBP ortho-para</i>	
<i>n</i> -Hexan	Acetofenon	MW-UV	100	0	0	0	0	26
		UV	100	0	0	0	0	16
	Benzofenon	MW-UV	33	0	51	6	10	48
		UV	34	0	59	0	7	35
	Naftalen	MW-UV	65	0	35	0	0	16
Aceton	Aceton	MW-UV	77	19	4	0	0	20
		UV	55	23	22	0	0	19

$c(4TBP) = 0,04 \text{ mol/l}$ ,  $t = 2 \text{ hod.}$ , reflux, molární poměr 4TBP/senzibilátor = 1:1

# Mechanismus foto-excitace 4-*terc*-butylfenolu





# ZÁVĚRY

**Fotolýza 2TBP a 4TBP je závislá:**

- a) na polaritě rozpouštědla**
- b) na typu senzibilace (singletová vs. tripletová)**
- c) na druhu ozařování (UV vs. MW-UV)**

*Tento projekt je podporován GA ČR (203/02/0879)*